EFEITOS DE INTERFACE SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS

Célio Aécio Medeiros Borges

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos à obtenção do
título de Doutor em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães

São Carlos
28 de Junho de 2005

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**EFEITOS DE INTERFACE SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE
POLÍMEROS CONJUGADOS**

Célio Aécio Medeiros Borges

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos à obtenção do
título de Doutor em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães

**São Carlos
28 de junho de 2005**

COMISSÃO JULGADORA

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Célio Aécio Medeiros Borges, apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, em 18 de julho de 2005.

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães - OrientadorIFSC/USP.
Prof. Dr. Luiz Alberto CuryUFMG.
Prof. Dr. Edilson Sérgio SilveiraUFPR.
Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta.....IFSC.
Prof. Dr. Marcelo Henrique GehlenIQSC.

DEDICATÓRIA

À minha família, Dona Maria e “Seu” Borges e
Dra. Maria Regina.

À minha Esposa Elys Raquel.

AGRADECIMENTOS

O autor expressa sua gratidão às pessoas e às instituições pelo apoio e cooperação recebidos e que contribuíram direta ou indiretamente durante a execução de seu trabalho. Cita:

- O Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães pela magnífica orientação;
- O Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pelas discussões, esclarecimentos e questões pertinentes e ao amigo Professor Helder Nunes da Cunha;

• **Ao Pessoal Técnico do IFSC:**

Ademir Soares – Técnico do Grupo de Polímero;

Carlos A. A. Camargo (Carlinhos) e Técnicos da Oficina Mecânica;

Carlos A. de Souza (Carlão) – Técnico do Grupo de Semicondutores - MBE;

Débora T. Balogh, Dra. Técnica do Grupo de Polímero;

Edivaldo Cardoso – Técnico da oficina de Vidros;

Haroldo Arakaki - Técnico Grupo de Semicondutores MBE;

Isabel R. Constantino - Secretária do Grupo de Semicondutores MBE;

José R. Bertho - Técnico do Grupo de Polímero;

Marcelo de A. P. da Silva, Dr.-Técnico lab. de AFM (Microscopia de força atômica);

Mauro R. Fernandes, Dr. – Técnico do lab. do IQSC;

Níbio J. Mangerona – Técnico do Grupo de Polímero;

Rosângela M. M. de Oliveira – Secretária do Grupo de Polímero;

• **Aos Professores do IFSC:**

Antônio R. Zanatta;

Cleber R. Mendonça;

Francisco E. G. Guimarães (Chico);

Osvaldo Novais de O. Jr (Chu);

Paulo B. Miranda;

• Aos Amigos:

Alexandre Marletta;

Alessandra Riposati Arantes;

Andréa G. Camargo;

Ângelo C. Perinotto;

Antônio Carvalho (Tony);

Clarissa A. Olivatti;

Edivaldo L. Queiroz;

Fabiano Emmanuel Montoro (Sulfite);

Fábio A. Bonk;

Fábio J. da Silva Lopes;

Fernando A. Castro;

Filippe José Pavinatto;

Francisco C. B. Maia (Shikão);

Higor R. Favarim;

Lucas F. Santos;

Luiz Libardi (Tioli);

Maurício Foschini;

Rodrigo F. Biachi;

Silmar A. Travain;

Silvia Cristina Dias Pinto;

Thiago Cazati;

Valtencir Zucolotto. (Xuxa)

Vicente Galber F. Viana;

• Instituição:

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, **FAPESP**, pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

A todos, meus agradecimentos.

EPÍGRAFE

A poesia, a poesia está guardada nas palavras
É tudo que eu sei
Meu fardo é não entender quase tudo
Sobre o nada eu tenho profundidades
Eu não cultivo conexões com o real
Para mim poderoso não é aquele que descobre o ouro
Poderoso pra mim é aquele que descobre as insignificâncias do
mundo e as nossas
Por essa pequena sentença me elogiaram de imbecil
Fiquei emocionado e chorei
Sou fraco para elogios.

(Manoel de Barros, poeta, nasceu em 1916 em Cuiabá MT).

SUMÁRIO

Capítulo	nº da página
SUMÁRIO.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XXI
RESUMO.....	XXII
ABSTRACT	XXIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 PROCESSOS ÓPTICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS: CONSIDERAÇÕES GERAIS	11
2.1.1) <i>Estrutura eletrônica.....</i>	<i>12</i>
2.1.2) <i>Estrutura energética.....</i>	<i>14</i>
2.1.3) <i>Estrutura vibracional</i>	<i>16</i>
2.1.4) <i>Modelo energético de uma molécula conjugada real</i>	<i>17</i>
2.1.5) <i>Processos ópticos em polímeros conjugados</i>	<i>20</i>
2.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DIELÉTRICOS	24
2.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE INTERFEROMETRIA.....	27
2.4 EMISSÃO PRÓXIMA A UMA SUPERFÍCIE REFLETORA	31
2.5 INTERFACES E CAVIDADES ÓPTICAS	32
2.5.1) <i>Efeito de cavidade</i>	<i>33</i>
2.6 INTERFACES E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	36
2.6.1) <i>Transferência de energia próximo da interface metálica</i>	<i>38</i>
2.7 EFEITO DO CAMPO LOCAL NA EMISSÃO INDUZIDO POR PARTÍCULAS METÁLICAS NA INTERFACE.....	42
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	44

3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	44
3.1.1)	<i>Síntese do polímero precursor PTHT.....</i>	44
3.1.2)	<i>Rota não convencional para formação de filmes de PPV.....</i>	47
3.1.3)	<i>PDAC/PSS.....</i>	48
3.1.4)	<i>PAH e PVS.....</i>	49
3.2	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS.....	50
3.2.1)	<i>Limpeza e tratamento dos substratos.....</i>	50
3.2.2)	<i>Tratamento químico do ITO com água-régia.....</i>	52
3.2.3)	<i>Decapagem do ITO.....</i>	52
3.2.4)	<i>Metalização dos substratos.....</i>	54
3.2.5)	<i>Adsorção de filmes por automontagem.....</i>	54
3.2.6)	<i>Estrutura do sistema de amostras estudado.....</i>	56
3.3	INSTRUMENTAÇÃO.....	57
3.3.1)	<i>Absorbância UV-VIS e infravermelho.....</i>	58
3.3.2)	<i>Fotoluminescência (PL).....</i>	58
3.3.3)	<i>Perfilometria.....</i>	58
3.3.4)	<i>Topografia.....</i>	59
3.3.5)	<i>Refletividade e Transmitância.....</i>	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ORGÂNICOS AUTOMONTADOS.....	62
4.1.1)	<i>Filmes espaçadores.....</i>	63
4.1.2)	<i>Filmes do polímero precursor do PPV.....</i>	66
4.2	CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PPV.....	68
4.2.1)	<i>Conversão do polímero precursor em PPV.....</i>	68
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ITO.....	76
4.3.1)	<i>Morfologia da superfície do ITO tratada quimicamente.....</i>	77
4.3.2)	<i>Propriedades elétricas do ITO tratado quimicamente.....</i>	79
4.3.3)	<i>Propriedades ópticas do ITO tratado quimicamente.....</i>	80
4.3.4)	<i>Propriedades ópticas do ITO/espaçador.....</i>	83
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES METÁLICOS.....	85
4.4.1)	<i>Propriedades estruturais dos filmes metálicos.....</i>	85
4.4.2)	<i>Propriedades ópticas dos filmes metálicos.....</i>	88
4.5	<i>PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS INTERFACES METAL/POLÍMERO.....</i>	92

4.5.1)	<i>Luminescência de filmes de PPV adsorvidos sobre metal</i>	92
4.5.2)	<i>Camadas Nanomoleculares no estudo das interfaces metal/polímero</i>	98
4.5.3)	<i>Modelo da luminescência nas proximidades das interfaces metal/polímero</i> .	105
4.6	<i>PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS INTERFACES ITO/POLÍMERO</i>	110
4.7	<i>MICROCAVIDADES PLANARES</i>	117
5	CONCLUSÃO	123
6	APÊNDICES	126
6.1	APÊNDICE A - ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	126
6.2	APÊNDICE B - TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA SEGUNDO O MODELO FÖRSTER	128
6.2.1)	<i>Transferência de energia por troca</i>	129
6.2.2)	<i>Transferência de energia ressonante</i>	130
6.2.3)	<i>Formulação Clássica</i>	130
6.3	APÊNDICE C - FATOR ORIENTACIONAL κ (KAPPA).....	136
6.4	APÊNDICE D – PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DE UMA CAVIDADE	138

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Evolução comparativa no desempenho dos dispositivos inorgânicos (*LED*) e orgânicos (*OLED*) para a geração de luz a partir da década de 1960 até o ano de 2000. ...2
- Figura 2. Esquema de um dispositivo orgânico emissor de luz (*OLED*), formado pela camada ativa, camadas orgânicas transportadoras de elétrons (CTE) e de buracos (CTB), eletrodos injetores de elétrons e buracos em seus extremos..... 3
- Figura 3. Perfil lateral de uma semicavidade formada por uma ultrafina ($\sim 1,5$ nm) camada emissora de luz (ultrafina) próxima de uma única superfície refletora com refletividade $\mathcal{R}$ (metálica ou ITO), separada por uma camada (espaçador) com índice de refração n e inerte opticamente na região de emissão da camada emissora de luz. A figura ilustra os processos fotofísicos de transferência de energia k_T e as múltiplas reflexões no interior da cavidade..... 6
- Figura 4. Tempo de vida de Eu^{3+} em frente a um espelho de *Ag* como uma função da distância a um espelho com espessura de 200 nm. 7
- Figura 5. Dependência do tempo de vida do estado excitado do Európio (Eu^{3+}) com a distância e com a espessura da superfície de *Ag*. As correspondentes espessuras são: a) 200 nm, b) 66,7 nm, c) 46,1 nm, d) 38,4 nm, e), 26,7 nm e f) 13,3 nm..... 8
- Figura 6. (a) Orbitais σ localizados e (b) Orbitais π não localizados de uma molécula conjugada..... 13
- Figura 7. Estrutura de banda dos estados eletrônicos de uma cadeia infinita do PPV. Os níveis D_1 , D_2 , D_3 (D_1^* , D_2^* , D_3^*) e L (L^*) correspondem aos estados não localizados e localizados, respectivamente. 14

Figura 8. Evolução da distância energética dos correspondentes estados <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> em dímeros formados por dois oligotiofenos separados por 3.5 Å em função do número de anéis tiofenos na cadeia.	16
Figura 9. Esquema energético do acoplamento elétron-fônon	17
Figura 10. Quebra de conjugação formando um co-polímero pela formação de defeitos estruturais e de ligações <i>cis</i> na região dos segmentos conjugados.	18
Figura 11. Ilustração do modelo físico envolvendo segmentos conjugados de <i>PPV</i> (estados não localizados dependentes de n) de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados (estados localizados independentes de n).	19
Figura 12. Excitação óptica e a relaxação energética do estado excitado através de processos intramoleculares.	21
Figura 13. Cinética da difusão espectral pela migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica <i>PPV</i>	21
Figura 14. Espectros típicos de absorção (à esquerda) e de emissão (à direita) de em filme de <i>PPV</i> automontado sobre vidro medidos a temperatura 30 K	23
Figura 15. Múltiplas reflexões e transmissões de um raio incidente, de amplitude unitária em um filme fino de espessura d_I para a formação de um padrão de interferência. Cada amplitude é especificada pelos coeficientes de Fresnel e pelo retardamento da fase β . ..	24
Figura 16. O raio que incide no ponto A reflete no meio 0 e refrata no meio 1. Posteriormente este raio refratário reflete no meio 1 e reemerge no ponto C para combinar-se com o raio refletido no ponto A. Este diagrama mostra a diferença de caminho óptico entre estes dois raios: $\Delta = n_1[(AB+BC) - n_0AD]$	25
Figura 17. Interferência construtiva (a) e destrutiva (b) de ondas refletidas nas interfaces (0 1) e (1 2) de um filme com índice de refração intermediário ($n_0 < n_1 < n_2$) com espessura igual a um comprimento de onda.	28
Figura 18. Distribuição padrão de intensidade das franjas de interferência de dois feixes de luz refletidas sobre as interfaces de um filme fino.	29
Figura 19. Emissão de um dipolo oscilante próximo a uma superfície refletora. Interferência dos feixes emitidos diretamente (E_1) e refletido (E_2) dependente da distância d	31
Figura 20. Três situações de cavidades (a) completamente preenchidas por um filme, (b) um filme fino colocado no antinodo, (c) um filme fino colocado no nodo da onda.	33
Figura 21. Diagrama da estrutura de uma cavidade: modelo teórico (a) e arranjo experimental (b).	34

Figura 22. Evolução do fator $C(w)$ da cavidade para comprimentos variando no intervalo $0\text{ nm} < L < 80\text{ nm}$ em um meio com índice de refração $n_L=1,8$ e interfaces com refletividades $R_1=0,9$ e $R_2=0,1$. Para efeito de comparação, o espectro de emissão (PL) do <i>PPV</i> também é mostra para ilustra a região espectral de interesse.	35
Figura 23. Esquema de processos fotofísicos entre doador-aceitador.	39
Figura 24. Eficiência da emissão ($I-E$) em função da distância entre doador e aceitador “ r ”.	41
Figura 25. Ilustração do comportamento do campo eletromagnético (mol/Lizado), da extinção por processos de transferência de energia ($r_o=1\text{ nm}$) e do aumento definido como o produto dos dois efeitos com a distância d de uma molécula a uma partícula metálica de raio de 30 nm.	43
Figura 26. Passos envolvidos na formação do material ativo emissor de luz usado neste trabalho.	46
Figura 27. (A) Rota convencional de síntese do <i>PPV</i> via polieletrólito sulfônico precursor <i>PTHT</i> . (B) Rota alternativa de síntese do copolímero (<i>PPV+PTHT</i>) via reação de substituição do contraíons Cl^- com pelo contraíon DBS incorporado ao monômero precursor. A rota alternativa possibilitou a conversão térmica a mais baixa temperatura, em menos tempo pela eliminação do novo grupo de saída RSO_3^-	48
Figura 28. Moléculas de <i>PDAC</i> e <i>PSS</i> , polication e poliânion, usados na formação de filmes orgânicos automontados.	49
Figura 29. Moléculas de <i>PAH</i> e <i>PVS</i> , polication e poliânion, usados na formação de filmes orgânicos automontados.	49
Figura 30. Diagrama mostra dois locais de aquisição da fotoluminescência. O local da fotoluminescência da referência (parte superior) sem a presença do filme de ITO e o local de fotoluminescência sobre ITO (parte inferior). O detalhe ilustra um substrato de vidro com ITO parcialmente decapado.	53
Figura 31. Ilustração uma seqüência típica de metalizações em lista sobre um mesmo substrato de vidro utilizado neste trabalho com espessuras variando de 10, 20, 40, 70, 100 e 200 nm. No detalhe, uma estrutura multicamadas formadas dos filmes emissor/espaçador/substrato metálico (abaixo) ou vidro (acima).	54
Figura 32. Esquema da construção de multicamadas automontadas por adsorção consecutiva de polieletrólitos aniônico e catiônico.	55
Figura 33. (A e B) Ilustração esquemática do método de automontagem via adsorção eletrostática, indicando as etapas de: 1. deposição de polication, 2) remoção de excessos do substrato contendo uma camada de polication, 3) deposição do poliânion e 4)	

remoção de excessos do substrato contendo camadas alternadas de polycation e poliânion.....	56
Figura 34. Esquema de uma estrutura multicamadas composta por (de baixo para cima): substrato/metal/bicamadas do polímero espaçador/bicamadas do polímero precursor do <i>PPV</i>	57
Figura 35. Diagrama do sistema fotoluminescência para as medidas de emissão pela técnica de detecção com “lock-in”.....	59
Figura 36. Ilustração do sistema AFM para mapeamento de superfícies.....	61
Figura 37. Absorbância de soluções aquosas de <i>PDAC</i> (▲) e de <i>PSS</i> (O). Para efeito de comparação também é mostrada a absorbância da água (- - -).....	63
Figura 38. Evolução da absorbância de um filme multicamadas de <i>PDAC/PSS</i> (a) e <i>PAH/PVS</i> (b). A linha inferior diz respeito à absorbância do substrato puramente. O detalhe mostra um crescimento linear da absorbância em 225 e 240 nm para o <i>PDAC/PSS</i> e o <i>PAH/PVS</i> , respectivamente, em função do número de bicamadas.....	64
Figura 39. Medidas de espessura por <i>AFM</i> de filmes orgânicos formados por bicamadas de <i>PDAC/PSS</i> (1,97 nm/bic) e <i>PAH/PVS</i> (3,20 nm/bic).	65
Figura 40. Evolução do crescimento da absorbância do espaçador sobre quartzo com $A=2$ bicamadas e com $B=20$ bicamadas e após tratamento térmico (tracejado).....	66
Figura 41. Crescimento da absorbância de filmes de <i>PTHT/DBS</i> em função da quantidade de bicamadas <i>PTHT/DBS</i> adsorvidas sobre substrato de vidro. No detalhe, gráfico da intensidade da absorbância em 200 nm em função do número de bicamadas.....	67
Figura 42. Absorbâncias de filmes espaçadores de 2 (<i>A</i>) e 20 (<i>B</i>) bicamadas de <i>PDAC/PSS</i> e as absorbâncias destes mesmos filmes sobre os quais 3 bicamadas de <i>PTHT/DBS</i> formam adicionalmente depositadas (espectros <i>A'</i> e <i>B'</i>).....	67
Figura 43. Dinâmica do processo de conversão à temperatura $T_{\text{conv}}=80^{\circ}\text{C}$ de um filme fino multicamadas da solução precursora <i>PTHT</i> em <i>PPV</i> durante de 180 minutos.	69
Figura 44. Dependência da espessura dos filmes SA de <i>PPV</i> sobre quartzo como função do numero de camadas medidas de <i>PTHT</i> e <i>DBS</i> por <i>AFM</i>	70
Figura 45. Quatro espectros de emissão de um filme de <i>PPV</i> (5K) coletado em pontos diferentes da amostra	71
Figura 46. Evolução da absorbância com as espessuras da camada ativa de <i>PPV</i> em número de bicamadas de pré-polímero <i>PTHT/DBS</i> depositada sobre quartzo (a) e ITO (b) e convertido a 110°C durante 30 minutos com vácuo de 85 mbar ($\sim 63,75$ Torr).....	72

- Figura 47. Intensidade da absorbância de filmes de *PTHT/DBS* (Δ) medida em 200 nm em função do número de camadas e as intensidades da absorbância medida em 441 nm para filmes de *PPV* sobre quartzo (O) e sobre ITO, ($\square$)..... 73
- Figura 48. Evolução da absorbância com o crescimento da espessura da camada ativa de *PPV* (em número de bicamadas de pré-polímero *PTHT/DBS*) depositada sobre quartzo (a) e ITO (b) e convertidas a 110°C durante 30 minutos em atmosfera inerte de hélio..... 74
- Figura 49. Evolução da estrutura vibracional atribuída a carbonila (em 1690 cm^{-1}) nos espectros infravermelhos mol/Lizados em 1518 cm^{-1} de filmes de *PPV* sobre substrato de silício em função do tratamento térmico. (I) Filme convertido a 110°C , (II) Filme convertido a 230°C , ambos a $\sim 63,75\text{ Torr}$ e (III) Filme convertido a 230°C em atmosfera inerte de Hélio. O detalhe mostra a carbonila incorporada durante o tratamento térmico e a conseqüente quebra de conjugação..... 75
- Figura 50. Imagens por *AFM* das superfícies de três amostras de *ITO* de $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ mostrando a textura após ataque químico com água régia diluída durante 5, 50 e 80 minutos com os correspondentes valores de rugosidade 3,2 nm, 9,2 nm e 10,5 nm..... 77
- Figura 51. Espessura do filme de *ITO* em função do tempo de tratamento com água régia diluída..... 78
- Figura 52. Curvas $V \times i$ para duas superfícies com *ITO* tratados durante 5 minutos e 90 minutos..... 79
- Figura 53. Espectros típicos de transmitância T e reflectância R de um filme de *ITO*. A linha tracejada indica o espectro de transmitância (T_v) do vidro. Para efeito de comparação a PL de um filme de *PPV* também é mostrado. A parte superior mostra uma ilustração da estrutura ar/*ITO*/vidro..... 80
- Figura 54. Medidas de reflectância de um único filme de *ITO* feitas durante o tratamento com água régia diluída..... 82
- Figura 55. Reflectância do filme de *ITO* tratado durante (a) 5 minutos e (b) 90 minutos após a deposição de monocamadas de um polímero espaçador inerte opticamente nesta região formado pela díade PDAC/PSS..... 84
- Figura 56. Imagens de superfícies ($1\text{ }\mu\text{m}^2$) de Au com espessura de (a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 40 nm, (d) 70 nm, (e) 100 nm e (f) 200 nm feitas por *AFM*. As rugosidades das superfícies foram estimadas para cada filme..... 86

- Figura 57. Imagens de superfícies ($1 \mu\text{m}^2$) de *Al* com espessura de 10 nm (a), 60 nm (d) e 100 nm (e) feitas por *AFM*. A dispersividade dos raios das partículas metálicas foi estimada para cada imagem. 86
- Figura 58. (a) Rugosidade (*rms*) avaliada das imagens de *AFM* em função da espessura dos filmes de *Au* e *Al*. (b) Correlação entre o raio médio das partículas metálicas e a rugosidade superficial para os filmes de *Al* com espessura variando de 10 a 200 nm. 87
- Figura 59. Espectros de absorção dependentes da espessura dos filmes de ouro com espessuras 10, 20, 40 e 60 nm. A posição do máximo de absorção é indicada por uma seta. 88
- Figura 60. Efeito da espessura dos filmes de ouro sobre a posição das bandas *B1* e *B2* da Figura 59..... 89
- Figura 61. Espectros de absorção dependentes da espessura de filmes de alumínio com espessuras 5, 15, 20 e 25 nm. A posição do máximo de absorção é indicada por uma seta. 90
- Figura 62. Espectros de emissão de filmes de *PPV* com 20 bicamadas (a) e com 5 bicamadas (b) depositados em ambos lados do vidro. O detalhe ilustra o formato da amostra e os 3 pontos (*A*, *B* e *C*) de fotoexcitação: *A* com interface *Polímero*/, *B* com interface *vidro/Polímero*, contendo espelho metálico e *C* com interface *Polímero/(Al 100 nm)*... 93
- Figura 63. Fotoluminescências integradas de filmes de *PPV* de 5 e 20 bicamadas depositados sobre vidro e alumínio fotoexcitados nos pontos *A*, *B* e *C*. 94
- Figura 64. Ilustrações (a) de substrato metalizado frontalmente com ouro e alumínio e (b) de substrato com material precursor do *PPV* adsorvido..... 95
- Figura 65. (a) Espectros de luminescência medidos a 4 K de filmes de *PPV* obtidos a partir da deposição de 20 bicamadas de *PTHT/DBS*. (b) Fator de acoplamento elétron-fônon *S*, dado aproximadamente pela razão $I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$, em função da temperatura para *PPV* de 20 bicamadas preparados sobre superfícies de *Au*, *Al*, quartzo e *ITO*..... 96
- Figura 66. Intensidade integrada da luminescência do *PPV* em função do número de bicamadas de *PTHT/DBS* depositados sobre *Al* ($\odot$) quartzo ($\square$) e *Au* ($\triangle$). As linhas contínuas são guias para os olhos. 97
- Figura 67. Espectros de luminescência (300 K) do *PPV* sobre a superfície de (a) *Al* e (b) *Au* de espessura 100 nm em função da espessura do espaçador. Espectros em vermelhos foram medidos sobre vidro com espaçador e usados como referência..... 100

- Figura 68. Dependência do fator S com a distância da camada de prova de PPV da interface (número de bicamadas do espaçador) para várias espessuras dos filmes de Al. As curvas contínuas são guias para os olhos. 101
- Figura 69. Intensidades das PL's integradas de filmes finos de PPV (~1,5 nm) versus espessura do espaçador sobre filmes metálicos de Al (a) e de Au (b) com espessura de 10, 20, 40, 70, 100 e 200 nm, respectivamente. 101
- Figura 70. Pontos cheios mostram a dependência da razão intensidade integrada $I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}}$ em função da espessura do Al. Sobre o metal existem 10 bicamadas de polímero espaçador. Pontos abertos mostram a dependência do fator de reflexão (R) com a espessura do filme de alumínio. 103
- Figura 71. Simulação da variação dos espectros de emissão do PPV pelo fator de correção da cavidade em função do número de camadas do espaçador. O espectro pontilhado foi utilizado como referência. Foram utilizados os parâmetro $R_1=0,99$ e $R_2=0,01$ para as refletividades, índice de refração do meio $n_s=1,63$ e raio de Förster $r_o=20$ nm. 106
- Figura 72. Simulação da razão $S=I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ entre as intensidades máximas da primeira estrutura vibracional não resolvida em torno 575 nm e da linha de zero fônon em 530 nm. Este parâmetro foi calculado em função da espessura do espaçador para várias espessuras do filme metálico (vários valores do coeficiente de reflexão R_1). O valor de $R_1=0,04$, corresponde à refletividade da superfície de vidro. 107
- Figura 73. Simulações das intensidades integradas (linhas) comparadas com os dados experimental (pontos) dependentes da dimensão da cavidade – distância metal/polímero – e da taxa de reflexão do metal R_1 para cada simulação. Para os dados experimentais este parâmetro está ligado com a espessura do filme metálico. 109
- Figura 74. Ilustração de um substrato de lâmina de vidro com ITO parcialmente decapado. O detalhe evidencia duas regiões do substrato: A parte superior sem ITO e a parte inferior com ITO que correspondem aos locais da fotoluminescência da referência (parte superior) e de fotoluminescência sobre ITO (parte inferior). 111
- Figura 75. Luminescência da camada de prova de PPV (3 bicamadas) adsorvido diretamente sobre superfícies de ITO tratadas com água-régia durante 5, 35, 55, 75 e 95 min. A Reflectância dos correspondentes filmes de ITO são mostrados para comparação. 112
- Figura 76. Razão $I_{\text{ITO}}/I_{\text{vidro}}$ entre a intensidade integrada da emissão do PPV depositado sobre o ITO e a intensidade integrada da emissão do mesmo filme depositado sobre a superfície de vidro em função do tempo de tratamento do ITO em água-régia. Os valores

da reflectância do filme de ITO tomado em 512 nm para os diversos tratamentos são mostrados para comparação.	112
Figura 77. Absorbância do PPV depositados sobre as superfícies do ITO (referente à Figura 75 e à Figura 76). Nestes espectros foram subtraídas as contribuições da refletância do ITO para cada tratamento. O espectro do mesmo filme de PPV depositado sobre vidro é mostrado para efeito de comparação. O detalhe mostra os mesmos espectros não corrigidos.	114
Figura 78: Razões das PLs integradas, I_{ITO} / I_{vidro} , em função da distância entre a camada de prova emissora de luz e a superfície de ITO tratada separadamente em solução ácida por 5 e 90 minutos. As curvas contínuas servem como guia para os olhos para dos dois casos experimentais. As curvas tracejadas foram calculadas a partir do modelo de semicavidade considerando a estrutura ITO/espaçador/PPV.	115
Figura 79. Razão da PL integrada das camadas de prova de filmes ultrafinos de PPV sobre ITO com superfícies tratadas em solução ácida ao longo de 0 até 90 min (à esquerda, símbolo vermelho) e valores de sobreposição entre os espectros de absorção do PPV e do ITO para cada tempo de tratamento (à direita, símbolo preto).	117
Figura 80. Esquema ilustrativo da cavidade formada por um espelho dielétrico (SiO ₂)/(TiO ₂).	118
Figura 81. Comparação entre a transmitância ($T=10^{-A}$, onde A é a absorbância) do espelho dielétrico de (SiO ₂)/(TiO ₂) e o espectro de emissão do PPV.	118
Figura 82. Espectros de luminescência de uma fina camada de prova de PPV para duas estruturas: uma contendo o espelho dielétrico e a outra, tomada como referência, contendo somente o substrato de vidro. A espessura do espaçador é de 30 bicamadas.	119
Figura 83. Luminescência do filme de prova de PPV em função da espessura do espaçador para as duas estruturas depositados sobre (a) o espelho dielétrico e (b) sobre o substrato de vidro.	120
Figura 84. Razão das intensidades integradas da luminescência do filme de prova de PPV medidas sobre o espelho dielétrico e sobre o substrato de vidro em função da espessura do espaçador. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.	120
Figura 85. Dependência angular da emissão do filme de prova posicionado de 30 bicamadas do espelho dielétrico é mostrada na Figura 6. O ângulo zero foi tomado para a incidência mol/L do laser de excitação.	121

Figura 86. Índice de refração do vidro (a) e do ITO (b) como função do comprimento de onda.

A linha tracejada expressa a dependência do índice de refração usando a relação de Cauchy..... 127

Figura 87. Visualização dos ângulos usados para definir a orientação relativa dos momentos de transição do doador e do aceitador (D e A) e o vetor que os separa ($\vec{R}$). O ângulo Φ é o azimuth entre os planos (D,R) e (A,R), i.e., o ângulo entre as projeções dos momentos de transição sobre um plano perpendicular a R..... 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais usados na composição dos filmes poliméricos.	45
Tabela 2. Lista de substratos e metais utilizados.	45
Tabela 3. Componentes químicos utilizados na síntese do precursor <i>PTHT</i>	45
Tabela 4. Componentes e proporções das soluções usadas para limpeza de substrato	51
Tabela 5. Valores otimizados para o crescimento dos filmes <i>PTHT/DBS</i>	57
Tabela 6. Filmes de <i>PPV</i> após conversão térmica a 110°C durante 30 min.	92
Tabela 7. Valores de refletividade utilizadas na simulação.	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>AFM</i>	Microscopia de força atômica (<i>'Atomic Force Microscopy'</i>)
<i>GPBG</i>	Grupo de Polímeros Professor <i>Bernhard Gross</i>
<i>HOMO</i>	Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (<i>'High Occupied Molecular Orbital'</i>).
<i>IFSC</i>	Instituto de Física de São Carlos
k_A	Taxa de transição eletrônica (Absorção).
k_C	'' não radiativa entre sistemas de mesma multiplicidade de "spin".
k_{CIS}	'' não radiativa entre sistemas de multiplicidade de "spin" diferente.
k_F	Taxa de transição radiativa (Fluorescência).
<i>LbL</i>	Camada-por-camada (<i>'Layer by Layer'</i>)
<i>LUMO</i>	Orbital molecular mais baixo não ocupado (<i>'Low Unoccupied Molecular Orbital'</i>).
<i>Milli-Q</i>	Água ultrapura.
n	Comprimento ou tamanho ou grau de conjugado.
<i>OLED</i>	Diodo Orgânico Emissor de Luz (<i>'Organic Light-Emitting Diodes'</i>)
<i>PL</i>	Fotoluminescência (<i>'Photoluminescence'</i>)
<i>PPV</i>	Poli(<i>p</i> -felinelo vinileno).
<i>PTHT</i>	Poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)
r_0	Raio de Förster
S	Fator Huang-Rhys
<i>SA</i>	Automontado (<i>'Self-Assembly'</i>)
<i>UV-Vis</i>	Ultravioleta-Visível

RESUMO

Esta tese de doutorado apresenta os resultados do estudo sistemático das propriedades ópticas das interfaces que aparecem em dispositivos orgânicos atuais emissores de luz ou *OLEDs*. Estamos interessados no entendimento do papel de cada uma das interfaces *metal/polímero* e *ITO/polímero* sobre a emissão da camada orgânica ativa emissora de luz. Para tanto, se fez necessário o domínio de todas as etapas de preparação e caracterização de filmes finos orgânicos, desde a síntese química dos polímeros até a preparação de amostras adequadas que permitissem a realização dos objetivos propostos. Ênfase foi dada aos processos de excitação e de relaxação energética dos portadores de carga (elétrons e buracos) em filmes ultrafinos automontados próximos às interfaces, correlacionando-os direta ou indiretamente com os efeitos de interface. Através do desenvolvimento e domínio de uma nova metodologia de preparação de filmes orgânicos, verificamos que a intensidade da luminescência de um filme de prova ultrafino de *poli(p-fenileno vinileno)* (*PPV*) com espessura em torno de $1,5\text{ nm}$ sofre grandes variações em uma extensa região próxima às interfaces metálicas de *Au*, *Al* e de *ITO* (óxido de índio-estanho). Esta camada de prova foi gradualmente separada da interface variando-se de forma controlada a espessura de um filme polimérico espaçador opticamente inerte. O perfil de intensidade da fotoluminescência nas

proximidades das interfaces foi determinado em função da distância entre as superfícies estudadas (vidro, quartzo, metálica ou *ITO*) e a camada de prova emissora de *PPV*. Duas regiões relacionadas a processos radiativos distintos foram bem estabelecidas para as interfaces metálicas: uma região de extinção, nas proximidades da interface ($< 20\text{ nm}$), onde a luminescência é fortemente suprimida e uma outra de aumento da luminescência entre 20 e 90

nm. A grande variação da intensidade da luminescência observada neste trabalho é explicada considerando efeitos de interferência em uma semicavidade óptica, além dos processos de transferência de energia tipo Förster entre estados do *PPV* e estados de plásmons superficiais no metal. Verificamos que a distribuição espacial da radiação emitida é profundamente alterada por processos não radiativos de transferência de energia e pelas condições impostas pelas interfaces em uma semicavidade óptica. Modificações da superfície de *ITO* foram realizadas pelo tratamento acídico com água-régia suave. Nós observamos que a refletividade do *ITO* é fortemente dependente do tempo do tratamento e da espessura do espaçador. Como nos filmes metálicos, a emissão de um filme de prova de *PPV* sofre alterações nas proximidades da interface contendo *ITO*. Aqui, os parâmetros materiais (índice de difração, reflectância e comprimento de onda da emissão), a estrutura de superfície do *ITO* e os fatores geométricos mostram um papel importante. Cálculos da intensidade da emissão nas proximidades das interfaces descrevem de modo satisfatório os resultados experimentais. Do perfil de intensidade calculado próximo das interfaces, concluímos que a espessura e a posição da camada ativa emissora de luz devem ser otimizadas de modo a coincidir com a região de aumento ou amplificação da luminescência.

Palavras Chave: 1. Efeito de Interface; 2. Propriedades Ópticas; 3. Polímeros Conjugados; 4. Poli(*p*-fenileno vinileno) (*PPV*); 5. Polímero emissor de luz; 6. Fotoluminescência.

ABSTRACT

This PhD thesis is an extensive study of the optical properties of the interfaces of organic light-emitting devices (*OLED's*). In particular, we investigated the influence of interfaces metal/polymer and ITO/polymer on the emission of an active layer in such devices. Therefore, it was necessary to dominate all the processes of fabrication and characterization of the multilayered structures used in the present investigation. We have used a very thin *PPV* probe layer (*1.5 nm*) to map the optical properties very near the metal/organic and the Indium-Tin Oxide (*ITO*)/organic interfaces. A new Spin-Layer-by-Layer method was employed which allowed a control of deposition of layers at the monolayer level. Precise variation of the *metal/PPV* or *ITO/PPV* separation over the entire substrate surface was achieved by the deposition of an organic inert spacer layer. The *ITO* surface modifications were carried out by soft acidic aquaregia treatment. A strong modulation of the probe layer emission was observed near the metal and ITO interfaces. These results are explained by calculations which include competing short range radiationless energy transfer and intensity modulation due effects produced by the optical cavity formed by metal/polymer films/air. At small distances (*<20 nm*) from interface, collective excitations in the metal act as energy acceptors, which open up an efficient nonradiative channel. Here, material parameters (diffraction index, reflectance and emission wavelength, for example), surface treatment and structure as well as geometrical factors may play an important role.

1 INTRODUÇÃO

Dispositivos orgânicos emissores de luz ou *OLEDs* ('*organic light-emitting diodes*') têm se tornado uma importante área de pesquisa em ciência e tecnologia. Os resultados indicam para o surgimento de um novo paradigma tecnológico e mostram que filmes ultrafinos de moléculas orgânicas conjugadas (polímeros e oligômeros) podem realmente ser uma alternativa viável para aplicações em sistemas ópticos e eletrônicos.

As publicações mais recentes fornecem uma visão do revolucionário impacto desta nova tecnologia no mundo contemporâneo após um completo desenvolvimento destes sistemas baseados em orgânicos eletrônicos^[1]. Especialmente na área de emissão de luz, as perspectivas são de que estes dispositivos *OLEDs* sejam usados em vários tipos de aplicações e com vantagens em relação aos sistemas convencionais como por exemplo em telas planas de grandes áreas. Estas telas orgânicas mostram vantagens em relação aos sistemas convencionais pois podem ser flexíveis^[2], leves, eficientes, de baixo custo, planas e de grandes áreas^[3], podendo ser expostas em paredes, dobráveis para serem de bolso^[4]. São fatores importantes para sistemas portáteis como '*Laptops*', *PDA*s e celulares. No entanto,

¹ (a) HUGHES, G.; BRYCEM, M.R. *J. Mater.Chem.*, v.15, p. 94 -107, 2005. (b) FORREST, S.R., *Nature*, v. 428, p.911-918, 2004. (c) MITSCHKE, U.; BAEUERLE, P., *J.Mater.Chem.*, v.10, p.1471-1507, 2000. (d) SHIROTA, Y., *J.Mater.Chem.*, v.10, p.1-25, 2000. (e) FRIEND, R.H. *et al.*, *Nature*, v.397, p.121-128, 1999.

² HEEGER, A.J. *et al.* **Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers**. *Nature*, v.357, p.477-479, 1992.

³ HUSOKAWA, C. *et al.* **Organic multi-color electroluminescence display with fine pixels**. *Synthetic Metals*, v. 91, p.3-7, 1997.

⁴ SERVICE, R.F. **Organic Light Emitters Gain Longevity**. *Science*, v. 273, 878-880, 1996.

apesar das numerosas vantagens, *OLEDs* ainda apresentam vários problemas a serem resolvidos. O maior desafio, atualmente, consiste na necessidade de melhorar o desempenho e durabilidade destes dispositivos orgânicos.

Apesar dos estudos em materiais orgânicos emissores de luz datarem da década de 60 em cristais de antraceno^[5], estes se mostraram pouco atrativos, devido à exigência de alta voltagem (50 – 1000 V) e ao baixo desempenho, em relação à *EL* dos inorgânicos lançados em 1962^[6]. Somente a partir de 1991 é que os dispositivos *EL* orgânicos tiveram um progresso notável com desempenho comparável à *EL* dos inorgânicos.

A Figura 1 mostra a evolução temporal do desempenho luminoso^[7] de dispositivos à base de sólidos moleculares e poliméricos emissores de luz comparado com os valores típicos de *LEDs* inorgânicos^[6]. Para efeito de comparação, o desempenho luminoso de uma lâmpada incandescente de bulbo é em torno de 15 *lumens/Watt*. Esta eficiência não é comparável a outras fontes tal como lâmpada fluorescente (com desempenho luminoso >80 *lumens/Watt*). Como pode ser observado, o desempenho de *LEDs* orgânicos vem crescendo rapidamente na última década, apresentando atualmente valores de eficiência próximos ao da lâmpada incandescente tradicional não filtrada.

Figura 1. Evolução comparativa no desempenho dos dispositivos inorgânicos (*LED*) e orgânicos (*OLED*) para a geração de luz a partir da década de 1960 até o ano de 2000.

⁵ (a) POPE, M. ;Kallmann, H. P. J. Chem. Phys. 38, 2042, 1962. (b) HELFRICH, W.; Schneider, W.G. Phys. Rev. Lett., 14, 229-132, 1965.

⁶ SHEATS, J. R. *et al.* **Organic Electroluminescent Devices**. Science, v. 273, 884-888, 1996.

⁷ A eficiência com que um dispositivo converte energia elétrica em luz é medida pela razão da quantidade de energia que emite pela quantidade de energia que consome (*lumens/Watt*).

Nos últimos anos, o desempenho dos dispositivos *OLEDs* tem melhorado consideravelmente. Esta melhora pode ser atribuída à forte ênfase dada ao desenvolvimento de novos materiais e às propriedades eletrônicas adequadas, bem como às mudanças na estrutura dos dispositivos, com a introdução de camadas específicas responsáveis pelo transporte dos portadores de carga, dos contatos até à camada emissiva. Atualmente, estes dispositivos têm alcançado bons desempenhos: eficiência luminosa externa superior a 200 *lumens/Watt* e eficiência quântica externa $>10\%$ (fótons/elétrons)^[8], excelente luminância ou brilho maior que 1000cd/m^2 , baixa voltagem de operação, $< 10\text{Volts}$ e tempo de vida superior a 10.000 horas.

Quando uma voltagem externa é aplicada aos dois eletrodos, os portadores de carga, *i.e.* elétrons (e^-) do cátodo e buracos (h^+) do ânodo são injetados nas camadas transportadoras *CTE* e *CTB*, respectivamente. Estes portadores movem-se sob a influência do campo elétrico e encontram-se, preferencialmente, na camada emissiva, formando um estado ligado ou éxciton. Estes éxcitons eventualmente são aniquilados com tempo de vida típico por processos radiativos (emissão de luz ou luminescência) e não-radiativos. A luz emitida, eventualmente, pode escapar através do eletrodo transparente sobre o substrato de vidro.

Figura 2. Esquema de um dispositivo orgânico emissor de luz (OLED), formado pela camada ativa, camadas orgânicas transportadoras de elétrons (CTE) e de buracos (CTB), eletrodos injetores de elétrons e buracos em seus extremos.

O eletrodo injetor de buracos (ânodo) é usualmente um material com alta função trabalho (energia necessária para retirar um elétron). Filmes de ITO (óxido de índio-estanho)

⁸ HEEGER, A. J. *et al.* Fundamental research needs in organic electronic materials. Synthetic. Metals, v.1-3, p. 148, 2005.

sobre um substrato de vidro, ambos transparentes a luz visível, são preferencialmente usados como ânodo.

Nos eletrodos injetores de elétrons (cátodos), são usados metais de baixa função trabalho. Estudos demonstram aumento da eficiência dos dispositivos com a diminuição da função trabalho do cátodo^[9,10,11]. No entanto, estes eletrodos têm a concomitante desvantagem de serem altamente reativos.

A introdução das camadas transportadoras de carga nestes dispositivos objetiva: (a) aumentar a injeção destes portadores ao minimizar a altura da barreira Schottky, através de um melhor casamento das funções trabalho do metal com a afinidade eletrônica do semicondutor e (b) equilibrar o transporte de portadores através do dispositivo, devido a grande diferença de mobilidade dos portadores de cargas positivas e negativas. Os materiais orgânicos tendem a possuir baixa afinidade eletrônica (corresponde ao perfil mais baixo da banda de condução ou estado π^*) e por esta razão a maioria dos semicondutores orgânicos exibe propriedades de transporte de buracos^[12] logo, a recombinação elétron-buraco acontece preferencialmente próxima ao contato do eletrodo metálico (cátodo).

O desenvolvimento dos dispositivos de multicamadas evoluiu com o trabalho de *Tang* e *VanSlyke*^[13] em 1987 (*laboratório Kodak*). Este trabalho inovou a estrutura dos dispositivos com a inserção de uma camada transportadora de buracos (CTB) entre o ânodo e a camada emissiva de *Alq₃* [tris(8-hidroquinolina) alumínio], notadamente transportadora majoritária de elétrons. Segundo *Tang*^[4,14], quando elétrons e buracos recombina-se, próximo ao contato eletrodo/orgânico, a emissão produz, tipicamente, menos luz. Deste modo, foi mostrado que uma camada adicionada entre o filme emissor e o eletrodo facilita a recombinação do par elétron/buraco distante do metal.

Adicionalmente, quando a camada ativa emissiva tem um caráter majoritário, no transporte de buracos, como é o caso do *PPV*^[14], os dispositivos apresentam maior desempenho com a inserção de uma camada transportadora de elétrons.

Uma importante contribuição foi introduzida por *Saito* e *Tsutsui*^[15,16]. Eles propuseram uma estrutura com três camadas orgânicas funcionais colocadas entre os eletrodos. A

9 PARKER, I. D. **Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes**. J. Appl. Phys. v. 75, n.3, p.1656-1666, 1994.

10 BRAUN, D; Heeger, A. J. **Visible light emission from semiconducting polymer diodes**. Appl. Phys. Lett. v. 58, p.1982,1991.

11 BRAUN, A. J.; Heeger, A. J.; Kroemer, H. J. Electron. Mater. v.20, p.945, 1991.

12 BERNIUS, M. T. *et al.* Progress with Light-Emitting Polymers. Adv. Mat. v.12, n.23, p. 1737, 2000.

13 TANG, C.W.; VanSlyke, S.A. **Organic electroluminescent diodes**. Appl.Phys. Lett. v.51, p.913, 1987.

14 FRIEND, R.H. *et al.* **Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement**. Appl. Phys Lett. v. 61, n.23, p. 2793-2795, 1992.

característica essencial deste trabalho foi a separação das camadas orgânicas que apresentavam propriedades exclusivas de transporte de cargas e emissão de luz^[17].

No entanto, desde os trabalhos de *Tang* e *VanSlyke*^[13], muito pouca atenção tem sido dada aos processos fotofísicos que atuam nas proximidades da interface entre metal (ou *ITO*) e filme orgânico. O estudo das propriedades ópticas das moléculas orgânicas e da natureza das interações com os eletrodos metálicos é extremamente importante no desempenho dos dispositivos^[1] podendo, de modo decisivo, determinar os parâmetros operacionais e propriedades ópticas otimizadas da camada ativa orgânica emissora de luz^[18].

Um número significativo de processos relacionados às interfaces tem sido descrito na literatura especializada. *Fred Wudl* e colaboradores^[19], como exemplo, referem-se ao fenômeno de transferência de energia e de carga unidirecional que ocorre eficientemente entre moléculas e em filmes orgânicos ultrafinos. Eles observam um decréscimo da eficiência da luminescência com o aumento da espessura da camada orgânica. As pesquisas em dispositivos orgânicos emissores de luz têm demonstrado a necessidade de se usar, de forma controlada, filmes orgânicos cada vez menos espessos, de modo a aumentar a eficiência de emissão dos mesmos^[19,20]. Daí surge o interesse em técnicas de crescimento epitaxial que promovam um controle das propriedades no nível nanométrico e molecular. Uma das técnicas que tem encontrado um grande interesse^[21] é a técnica de preparação de filmes ultrafinos por automontagem (*'Layer-by-Layer'* ou *LbL*) desenvolvida inicialmente por *Decher* e colaboradores^[22].

Existem muitos procedimentos utilizados para aumentar a eficiência dos dispositivos, porém muitos detalhes de mecanismos envolvidos, nestas melhorias, ainda não foram compreendidos. A grande maioria destes estudos discute o aprimoramento do desempenho dos dispositivos, no ponto de vista puramente elétrico dos materiais. Ainda são necessários estudos ópticos que considerem os possíveis efeitos de interface, nos processos fotofísicos

¹⁵ ADACHI, C. *et al.* **Electroluminescence in organic film with three-layer structure.** Jpn.J. Appl. Phys., 28, L269, 1988.

¹⁶ ADACHI, C. *et al.* **Blue light-emitting organic electroluminescent device.** Appl. Phys. Lett. v.56, p.799, 1990.

¹⁷ TANG, C.W. **Two-layer organic photovoltaic cell.** Appl. Phys. Lett. v. 48, 185, 1986.

¹⁸ BLYTH, R. I. R. *et al.* **Photoemission studies of band alignment in oligothiophene/oligophenyl based devices.** Synth. Met. v.121, 1377-1378, 2001.

¹⁹ WANG H. L. *et al.* **Controlled unidirectional energy transfer in luminescent self-assembled conjugated polymer superlattices.** Chem. Phys. Lett. v.315, 173-180, 1999.

²⁰ NARWARK, O. *et al.* **Substituted PV-oligomers in thin films.** Synth. Met. v.121, p. 1375-1376, 2001.

²¹ OSVALDO N. Oliveira Jr. *et al.* **Water at Interfaces and its Influence on the Electrical Properties of Adsorbed Films.** Braz. J. Phys. v.34, no.1, p. 2004

²² DECHER, G. *et al.* **Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces.** Thin Solid Films, v.210, p. 831, 1992.

envolvidos na excitação e na relaxação energética da mesma, bem como os efeitos de parâmetros puramente ópticos (refletividade das interfaces, índice de refração e estrutura dos materiais envolvidos) sobre estes processos.

A Figura 3 ilustra como as propriedades de uma camada emissiva em uma semicavidade podem ser alteradas pela presença de uma interface metálica e o material orgânico. Uma camada espaçadora simula o efeito das camadas transportadoras de carga. Uma superfície metálica pode alterar de duas maneiras o modo como uma molécula excitada pode relaxar sua energia.

Em primeiro lugar, pela modificação das condições de contorno do campo eletromagnético emitido pela molécula, o que pode alterar o tempo de vida ou de decaimento radiativo e a distribuição espacial da radiação emitida. Considerando o efeito de uma superfície metálica refletora, o campo da radiação emitida refletido atua no local do dipolo emissor (μ) e interfere no próprio emissor. Neste caso, as mudanças da amplitude (refletividade $\mathcal{R}$ da interface) e da fase do campo refletido (dependente do caminho óptico nd entre o metal e o dipolo, bem como do comprimento de onda λ da radiação) devem ser considerados.

Figura 3. Perfil lateral de uma semicavidade formada por uma ultrafina ($\sim 1,5 \text{ nm}$) camada emissora de luz (ultrafina) próxima de uma única superfície refletora com refletividade $\mathcal{R}$ (metálica ou ITO), separada por uma camada (espaçador) com índice de refração n e inerte opticamente na região de emissão da camada emissora de luz. A figura ilustra os processos fotofísicos de transferência de energia k_T e as múltiplas reflexões no interior da cavidade.

Este ‘efeito imagem’ induz uma variação do tempo de vida do estado excitado. Se o campo refletido estiver fora de fase com a oscilação do dipolo o tempo de vida diminui e, aumenta se ele estiver em fase. A segunda maneira que uma molécula excitada pode ser influenciada por uma superfície metálica está na perda de energia via transferência não radiativa para a superfície metálica^[23, 24, 25].

Se a separação for pequena, excitações coletivas no metal - plásmons de superfície - podem atuar como aceitadores de energia. A taxa de transferência de energia (k_T , Figura 3) entre o dipolo emissor e plásmons, na interface metálica, depende da distância entre eles. O raio de interação típico deste processo é medido pelo raio de Förster cujos valores típicos são da ordem de 5 a 10 nm. Este processo pode ser visto na Figura 5 pelo acentuado decréscimo do tempo de vida do Európio nas imediações ($d < 10$ nm) da interface metálica. No entanto, este processo e o raio de Förster dependem da estrutura e natureza da interface.

A Figura 4 mostra os resultados de uma experiência que envolve a mudança do tempo de vida do Európio (Eu^{3+}) em função da distância de uma superfície de prata altamente refletora^[26].

Figura 4. Tempo de vida de Eu^{3+} em frente a um espelho de Ag como uma função da distância a um espelho com espessura de 200 nm.

²³ WHITMORE, P. M. *et al.* Mechanisms for electronic energy transfer between molecules and metal surface: A comparison of silver and nickel. J. Chem. Phys. v.77, n.3, p. 1560-1568, 1982.

²⁴ WOKAUM, A. *et al.* Energy transfer in surface enhanced luminescence. J. Chem. Phys. v.79, n.1, p. 509, 1983.

²⁵ AMOS, R. M.; Barnes, W.L. Modification of the spontaneous emission rate of Eu^{3+} ions close to a thin metal mirror. Phys. Review B. 55, 11, 7249-7254, 1997.

Os dados experimentais^[26] comprovam os resultados obtidos em 1974 por Drexhage^[26] e no estudo de Chance, Prock e Silbey^[27] sobre os efeitos de uma interface refletora com a emissão de uma molécula emissora. Observe que os efeitos da interface se estendem por longas extensões (500 nm), bem maiores que as extensões típicas de OLEDs.

A Figura 5 mostra a dependência do tempo de vida do Európio para várias espessuras da prata^[28]. Outro aspecto também importantes que não pode ser negligenciado, é a orientação relativa dos dipolos com respeito à superfície.

Aqui é importante distinguir efeitos da mudança no tempo de vida dos efeitos de cavidade, ou seja, alteração da distribuição da intensidade da radiação no interior do dispositivo^[29].

Figura 5. Dependência do tempo de vida do estado excitado do Európio (Eu^{3+}) com a distância e com a espessura da superfície de Ag. As correspondentes espessuras são: a) 200 nm, b) 66,7 nm, c) 46,1 nm, d) 38,4 nm, e), 26,7 nm e f) 13,3 nm.

²⁶ DREXHAGE, K.H. **Progress in Optics**, ed. 3, E. Wolf, North-Holland, Amsterdam, p.165, 1974.

²⁷ CHANCE, R. R.; PROCK, A.; SILBEY, R. *Adv. Chem. Phys.*, 37, 1, 1978.

²⁸ KUROSAKA, Y. et al. **Improvement of metal-organic interface by insertion of mono-layer size insulating layer in organic EL device**. *Synth. Met.* v.102, p.1101-1102, 1999.

²⁹ TEWS, K.H. **On the variation of luminescence lifetimes. The approximations of the approximative methods**. *Journal of Luminescence*, v. 9, p. 223-239, 1974

Um outro importante aspecto a ser considerado é o efeito da mudança do campo local induzido por partículas metálicas sobre moléculas posicionadas em suas vizinhanças. Este efeito pode ser medido através do grande aumento da intensidade de espalhamento Raman e da luminescência por moléculas posicionadas próximas a superfícies metálicas. Quando nanopartículas ou superfícies rugosas metálicas são iluminadas com luz, plásmons superficiais localizados são induzidos, gerando campos próximos evanescentes de alta intensidade^[30, 31]. Este fenômeno ficou conhecido como aumento do espalhamento Raman induzido pela superfície metálica (*'Surface Enhanced Raman Scattering'* ou *SERS*). Apesar do intenso estudo interdisciplinar gerado pela descoberta, os mecanismos fundamentais responsáveis pelo aumento permanecem controversos^[32,33,34]. Este aumento do campo não está confinado somente à região muito próxima da partícula metálica, mas se estende por uma região de centenas de nanômetros.

Como vimos acima, é importante salientar que efeitos da interface sobre propriedades ópticas não estão localizados ou restritos à região de contato físico entre, por exemplo, o metal e o material orgânico. Aqui devemos falar de uma região de interface cuja extensão e seus efeitos dependem do tipo e do caráter das interações envolvidas e que podem se estender por todo o dispositivo e afetar os seus processos ópticos como um todo.

Deste modo, apesar do enorme progresso obtido, nos últimos anos, com respeito ao desempenho dos dispositivos luminescentes, ainda não estão claros os detalhes dos efeitos das interfaces sobre propriedades ópticas da camada ativa orgânica emissora de luz^[19, 35]. A elucidação e o controle da estrutura molecular e eletrônica das interfaces passam a ser de importância crucial para o entendimento e melhora dos dispositivos. Além disso, existe uma carência muito grande de estudos ópticos dos efeitos das interfaces nas propriedades de emissão das camadas ativas. Soma-se a isso a necessidade de estabelecer parâmetros ópticos específicos que favoreçam a otimização das propriedades destes dispositivos como um todo.

³⁰ FLEISCHMANN, M. *et al.* **Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode.** Chem. Phys. Lett. v.26, p.163, 1974.

³¹ WHITMORE, P. M. *et al.* **Mechanisms for electronic energy transfer between molecules and metal surface: A comparison of silver and nickel.** J. Chem. Phys. v.77, n.3, p. 1560-1568, 1982.

³² AROCA, R. *et al.* **Distance Dependence of SERS Enhancement Factor from Langmuir-Blodgett Monolayers on Metal Island Films: Evidence for the Electromagnetic Mechanism.** v. 2, n. 6, p. 689, 1986.

³³ WOKAUN, A. **Surface enhancement of optical fields Mechanismo and applications.** Molecular physics, v. 56, n. 1, p. 1-33, 1985.

³⁴ MOSKOVITS, M. *et al.* **Surface-enhanced spectroscopy.** Reviews of Modern Physics. v. 57, n. 3, p. 783, 1985.

³⁵ FRIEND, R. H. *et al.* **Electronic excitations in luminescent conjugated polymers.** Sol. St. Comm. v. 102, p. 249, 1997.

Os avanços da pesquisa em orgânicos eletrônicos têm gerado um crescente e vigoroso interesse nesta área de pesquisa uma vez que o impacto deste conhecimento sobre as tecnologias futuras em aplicações eletrônicas indica ser revolucionário.

Muito embora o campo destes orgânicos eletrônicos tenha progredido enormemente nos últimos anos como resultado das atividades de numerosos grupos de pesquisa em todo o mundo, ainda assim são identificadas áreas com real necessidade de atenção que inclui: efeitos de interface (orgânico/metal, orgânico/orgânico e orgânico/dielétrico) e supressão da eletroluminescência pelo efeito de campo elétrico ^[36].

Neste sentido, este estudo trata de uma questão importante que diz respeito a nanosistemas tais como OLEDs que são os efeitos das interfaces sobre as propriedades ópticas da camada ativa emissora de luz, neste caso, de filmes ultrafinos usados como sonda à base do polímero conjugado *PPV*. Este polímero foi utilizado neste estudo pela larga experiência e facilidades na preparação de camada em escala nanométrica obtidas ao longo dos últimos anos no IFSC.

Uma questão que surge é: quais fenômenos contribuem para os efeitos de interface que influenciam as propriedades ópticas de uma camada orgânica ativa (emissora de luz) adsorvida sobre ou próxima da interface e, particularmente, qual a extensão destes efeitos.

No **CAPÍTULO 1** fazemos um breve levantamento histórico dos dispositivos orgânicos emissores de luz (*OLED, organic light-emitting*) apresentando as caracterizações e estrutura dos *OLEDs*. Além disto, também apresentamos o que pretendemos investigar. No **CAPÍTULO 2**, apresentamos os processos ópticos dos filmes poliméricos conjugados. Destacam - se: as características dos filmes de *PPV* utilizado neste trabalho, as considerações gerais sobre interferometria, a emissão próxima a uma superfície refletora, o aumento da luminescência como um efeito de cavidade, os processo de transferência de energia próximo da interface metálica e os efeitos do campo local na emissão induzido por partículas metálicas. Os procedimentos experimentais são apresentados no **CAPÍTULO 3**. Destacam - se: os materiais utilizados e métodos de preparação das amostras, a rota não convencional para formação de filmes de *PPV* e a parte instrumental. Os resultados e discussões são apresentados no **CAPÍTULO 4**. O **CAPÍTULO 5** apresenta as conclusões desta Tese e as perspectivas para trabalhos futuros. Por último, o **CAPÍTULO 6** apresenta a seção de apêndice.

³⁶ Dodabalapur, A., *et al.* **Fundamental research needs in organic electronic materials**. Synth. Metals, v.148, p.1-3, 2005.

2 PROCESSOS ÓPTICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS: Fundamentação Teórica

Este capítulo considera os conceitos existentes sobre propriedades ópticas de interface, filmes finos, microcavidade e transferência de energia. Tem como finalidade fornecer elementos para o entendimento dos eventos experimentais.

2.1 Polímeros Conjugados: considerações gerais

Esta seção pretende conceituar, de uma forma bastante genérica, dos polímeros conjugados emissores de luz em termos das definições básicas, de suas propriedades principais e dos processos fotofísicos envolvidos após uma excitação óptica. Um tratamento mais abrangente e detalhado encontra-se na literatura citada.

2.1.1) Estrutura eletrônica

Polímeros são moléculas longas cuja estrutura é obtida através de processo químico de polimerização de unidades estruturais menores e idênticas chamadas monômeros. Estes compostos orgânicos geralmente formam uma cadeia principal de átomos de carbono unidos por ligações covalentes e eventualmente, ligados aos átomos de carbono, aparecem átomos de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, e halogênios. O tamanho da molécula polimérica é definido pela sua massa molecular ou então pelo número de monômeros que se repetem ao longo da molécula. Esta repetição determina o grau de polimerização (n) da cadeia. Mais precisamente, grau de polimerização é o valor médio do número de monômeros que se repetem na cadeia.

Moléculas orgânicas conjugadas, oligômeros ou polímeros, caracterizam-se pelo fato de que elas contêm alternância entre ligações simples e duplas ao longo da cadeia (*e.g.*, -CH=CH-CH=CH-). Excluindo os elétrons mais internos, que não participam das ligações – elétrons do caroço, podem-se distinguir os chamados elétrons de ligação σ dos elétrons da ligação π ^[37, 38] pelo caráter da ligação química envolvida. Elétrons σ são responsáveis pelo “vigor” das ligações covalentes e são localizados entre dois núcleos adjacentes. Já os elétrons π tendem a formar ligações fracas menos localizadas^[38]. Estas características conferem às moléculas conjugadas propriedades físico-químicas específicas. Polímeros conjugados formam uma classe especial dos compostos orgânicos, visto que eles podem apresentar propriedades semicondutoras de interesse tais como condução elétrica, emissão de luz.

A Figura 6 ilustra um exemplo típico de uma molécula orgânica conjugada, o hidrocarboneto butadieno (C_4H_6), onde as ligações σ (a) unem dois átomos C e um de H através da combinação linear de três orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ^[37]. Estas são chamadas ligações hibridizadas tipo sp^2 . O outro tipo de ligação (b) é formada por uma superposição lateral dos orbitais atômicos $2p_z$ adjacentes e são perpendiculares ao plano da molécula (ligações π na Figura 6b), formando os orbitais moleculares de simetria π . Os elétrons σ formam um arranjo geométrico no plano molecular. Já os elétrons π são responsáveis pela alternância de ligações dupla (curtas) e simples (longas).

³⁷ ALONSO, M.; FINN, E. **Fundamental University Physics: Volume III Quantum and Statistical Physics**. Addison-Wiley Publishing Company. 1968.

³⁸ LU, Y. **Solitons and Polarons in Conducting Polymers**. World Scientific, Singapura, 1987.

Nestes sistemas conjugados os elétrons π são distribuídos (não localizados) sobre toda à extensão do segmento conjugado^[39]. Isto implica em uma alta mobilidade eletrônica^[40].

Figura 6. (a) Orbitais σ localizados e (b) Orbitais π não localizados de uma molécula conjugada.

Sistemas π -conjugados apresentam seus elétrons π não localizados ao longo do segmento conjugado e seus orbitais moleculares se espalham sobre todos os átomos na molécula não podendo ser identificado como uma ligação entre um par de átomos particular (Figura 6b.). Além disto, estes elétrons π introduzem uma certa rigidez à estrutura da molécula fazendo com que todos os átomos de carbono estejam no plano à temperatura de 0 K. Por outro lado, as ligações σ criam um potencial periódico ao longo da cadeia que influencia o movimento dos elétrons π em toda a estrutura conjugada. A ocorrência desta alternância nas ligações é denominada conjugação.

³⁹ HEEGER. A. J. *et al.* Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. Phys. Rev. B. v. 44, n. 16, 1991.

⁴⁰ RAKOVIC, D. *et al.* Theoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene). Physical Review B, v. 41, n.1, p.10744-10746, 1990.

2.1.2) Estrutura energética

Em sólidos, a idéia de estado atômico ou molecular localizado deixa de existir. Os orbitais nos átomos ou moléculas adjacentes passam a interagir tão fortemente que os orbitais do sistema agora composto é descrito como estendido sobre a rede inteira de átomos ao invés de ser localizado sobre um átomo ou molécula específica. Uma consequência é a quebra de degenerescência e a formação de um intervalo contínuo de níveis de energias possíveis formando bandas. Cada banda representa uma enorme quantidade de estados eletrônicos permitidos. Os níveis mais altos ocupados são as bandas de valência, os mais baixos não ocupados, as bandas de condução. Entre estas bandas de energias permitidas existe uma região de energia não acessível aos elétrons, chamada banda proibida, mais conhecida pelo termo inglês ‘*gap*’. Dependendo da ocupação eletrônica e da energia do ‘*gap*’, o sólido é classificado como um isolante, semiconductor ou condutor.

De acordo com o modelo de banda, apenas às interações de primeiros vizinhos são considerados utilizando a aproximação ‘*tight binding*’. De acordo com Brazovskii e colaboradores^[41], a diagonalização da Hamiltoniana para o polímero conjugado PPV resulta na relação de dispersão para a energia E como uma função do momento p .

A correspondente estrutura de bandas é apresentada na Figura 7. Esta estrutura inclui as energias dos estados localizados (L) e as energias dos estados não localizados (D) contendo 8 ramos:

Figura 7. Estrutura de banda dos estados eletrônicos de uma cadeia infinita do PPV. Os níveis D_1 , D_2 , D_3 (D_1^* , D_2^* , D_3^*) e L (L^*) correspondem aos estados não localizados e localizados, respectivamente.

⁴¹ BRAZOVSKII, S. *et al.* **Theory of electronic states and excitations in PPV**. Opt. Mat., v. 9, p.465, 1998.

4 bandas de valência e 4 bandas de condução. As duas estas bandas L e L^* são planas e originam-se do anel Fenil. Todas as outras bandas, D_1 , D_2 e D_1^* , D_2^* , originadas de ambos os anéis e dímero, apresentam dispersão.

As propriedades dos polímeros conjugados estudados neste trabalho envolvem apenas a região energética próxima da lacuna de energia (D_1 , D_1^*). Assim, os elétrons no estado fundamental estão emparelhados nos orbitais moleculares de energia mais baixa, existindo deste modo um orbital molecular mais alto ocupado *HOMO* – (*‘highest occupied molecular orbital’*) na banda de valência ou orbitais π .

De forma equivalente pode-se definir um estado de mais baixa energia não ocupado da banda de condução π^* denominado de *LUMO* – (*‘lowest unoccupied molecular orbital’*). A condução elétrica ou a excitação óptica exigem a transferência de elétrons da banda de valência π para estados na banda de condução relacionados aos orbitais π^* superando uma energia mínima dada pela separação energética entre os estados *HOMO-LUMO*. Os processos fotofísicos, portanto, estão relacionados com todos aqueles processos responsáveis pela desativação deste estado excitado.

A diferença energética entre os estados *HOMO-LUMO* ^{[42][43]} é um parâmetro determinante no controle das propriedades semicondutoras dos sistemas π . A extensão da não localização eletrônica nestes orbitais determina a energia de separação entre os estados *HOMO-LUMO* e, portanto, o valor da energia de transição π - π^* ^[44,45]. Um parâmetro associado indiretamente ao grau de delocalização é o número de repetições monoméricas ao longo da cadeia n e que é chamado de *grau de conjugação*. A Figura 8 exemplifica a evolução da separação energética entre os orbitais *HOMO-LUMO* com o aumento do número de monômeros ou grau de conjugação n para oligotiofenos ^[46].

Em termos gerais, o aumento da energia com o decréscimo do grau de conjugação é devido ao aumento do confinamento eletrônico imposto aos elétrons π .

⁴² HISSLER, M. *et al.* **Linear organic p-conjugated systems featuring the heavy Group 14 and 15 elements.** Coordination Chemistry Reviews, v. 244,p.1-44, 2003.

⁴³ TIAN, B. *et al.* **Optical spectra and structure of oligomeric models of poly(p-phenylenevinylene)** J. Chem. Phys., v. 95, n. 5, 1991.

⁴⁴ HEEGER, A. J. *et al.* **Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene.** Phys. Rev. B. v. 44, n. 16, 1991.

⁴⁵ KLAERNER, G.MILLER, R.D. **Polyfluorene Derivatives: Effective Conjugation Lengths from Well-Defined Oligomers.** Macromolecules, 31, 2007-2009, 1998.

⁴⁶ BREDÁS, J. L. *et al.* **Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport.** PNAS, v. 99, n. 9, 5804-5809, 2002.

Figura 8. Evolução da distância energética dos correspondentes estados *HOMO* e *LUMO* em dímeros formados por dois oligotiofenos separados por 3.5 Å em função do número de anéis tiofenos na cadeia.

2.1.3) Estrutura vibracional

Em polímeros conjugados existe um forte acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais associados ao movimento dos núcleos atômicos ao longo da cadeia. Como resultado, cada estado eletrônico de uma molécula carrega consigo uma multiplicidade de sub-níveis vibracionais, e a energia de uma excitação eletrônica pode ser separada em uma componente eletrônica e uma componente vibracional da forma $\Delta E = \Delta E^{elet} + \Delta E^{vib}$.

Assim, a estrutura energética de um polímero conjugado em questão deve incluir o acoplamento elétron-fônon. O tratamento teórico que aborda o acoplamento elétron-fônon considera a abordagem adotada por Born-Oppenheimer^[47] e exige o conhecimento da superfície de energia potencial do estado fundamental e de uma ou mais superfícies de energia potencial dos estados excitados.

O conceito de diagrama configuracional é útil para o entendimento dos processos de absorção e emissão envolvidos nas transições ópticas de polímeros conjugados. O diagrama da Figura 9 ilustra os níveis de energia de uma macromolécula incluindo os modos vibracionais. Considere dois estados *a* e *b* no diagrama de energia. Na representação de coordenadas normais de configuração (*q*), o diagrama de energia resultante do acoplamento dos estados eletrônicos com movimento vibracional é agora representado pela superposição da energia potencial vibracional aos estados eletrônicos. Em geral, os potenciais e as energias

⁴⁷ BORN, M.; OPPENHEIMER, J.R. *Zur quanten theorie der molekeln* Ann Phys (Leipzig). v. 84, p. 458. 1927.

dos modos vibracionais relacionados ao estado a : $0, 1, \dots$ e ao estado b : $0, 1, \dots$ estão deslocados nas coordenadas de configurações devido as diferentes conformações assumidas pela macromolécula nestes estados. Este deslocamento determina a superposição das funções do estado fundamental e excitado durante a transição óptica e fica evidente na composição da estrutura vibracional nos espectros ópticos, o que pode ser caracterizada pelo fator Huang-Rhys S .

Figura 9. Esquema energético do acoplamento elétron-fônon

2.1.4) Modelo energético de uma molécula conjugada real

O sistema polimérico conjugado tratado neste trabalho pode ser visto como um polímero estatístico composto por partes conjugadas e não conjugadas ao longo da cadeia, como é mostrado esquematicamente na Figura 10^[48].

⁴⁸ SALANECK, W. R. et al. **Thermochromins in poly(3-hexylthiophene) in the solid state: A spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects.** J. Chem. Phys. v.89,n.8, p. 4613-19, 1988.

Figura 10. Quebra de conjugação formando um co-polímero pela formação de defeitos estruturais e de ligações *cis* na região dos segmentos conjugados.

Uma cadeia polimérica real de baixa conjugação (oligômeros) ou uma macromolécula conjugada (polímeros) contém defeitos estruturais incorporados durante o processo de polimerização e conformações assumidas pela cadeia (enovelamento, torções e isomerização *cis-trans*, por exemplo) podem produzir quebra de conjugação gerando uma distribuição de segmentos conjugados ao longo da cadeia. Estes defeitos limitam a delocalização (não localização) do elétron π ao longo da cadeia o que também produz variações energéticas dramáticas.

Como ilustra a Figura 10, os segmentos conjugados representados pelos ‘bastonetes cinza’ são aleatoriamente interrompidos por diversos defeitos estruturais ou ilustrados por segmentos pretos. Podemos, portanto, pensar que as interrupções na conjugação incorporadas aleatoriamente resultam em uma distribuição efetiva de segmentos conjugados separados pelos defeitos^[49] ao longo da cadeia.

A Figura 11 ilustra de forma esquemática o modelo físico de um polímero conjugado real utilizado para descrever, de forma simplificada e em primeira aproximação, as propriedades ópticas dessa classe de materiais.

⁴⁹ MESKERS, S.C.J. *et al.* Dispersive Relaxation Dynamics of Photoexcitations in a Polyfluorene Film Involving Energy Transfer: Experiment and Monte Carlo Simulations. J. Phys. Chem. B, v.105, p.9139-9149, 2001.

Figura 11. Ilustração do modelo físico envolvendo segmentos conjugados de PPV (estados não localizados dependentes de n) de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados (estados localizados independentes de n).

A estrutura energética associada é equivalente à descrição de poços quânticos quase unidimensionais. As linhas pontilhadas nos poços representam os estados eletrônicos associados aos segmentos conjugados. Estados localizados de alta energia, associados à parte não conjugada, separam energeticamente os segmentos conjugados de mais baixa energia.

O material conjugado na forma sólida ou de filme contém uma distribuição de segmentos conjugados da qual pode-se obter valores médios do tamanho de conjugação n_o . A cada segmento conjugado com um tamanho de conjugação específico está associada uma energia. Na forma sólida amorfa, a estrutura energética intrínseca considerada acima sofre outras perturbações como, por exemplo, interações entre as cadeias (formação de excímeros, por exemplo) e interações entre segmentos conjugados dentro da cadeia. O resultado desta perturbação é o alargamento e a indefinição da estrutura energética relativa a todo o material na fase sólida. Como veremos, as propriedades ópticas e os processos fotofísicos são profundamente influenciados pela estrutura energética final, considerando todas as perturbações.

2.1.5) Processos ópticos em polímeros conjugados

No caso de polímeros conjugados, a absorção da luz pela molécula resulta na promoção do elétron de um orbital molecular de mais baixa energia π para um orbital de mais alta energia π^* ou simplesmente uma transição interbanda π - π^* com energia entre 1 a 4 eV (de 1200 a 300nm). Neste trabalho, estamos interessados somente na excitação que preserva a paridade de spin via estados singletos. O excesso de energia de uma molécula excitada pode ser dissipado (relaxação energética) através de processos ou canais de relaxação *intramoleculares* e *intermoleculares*, que são responsáveis pela relaxação da molécula ao estado fundamental. O termo *intramolecular* quer dizer “dentro de um mesmo segmento conjugado” e o termo *intermolecular* quer dizer “entre diferentes segmentos conjugados” no que se refere ao comprimento da conjugação.

Estes processos podem ser radiativos e não-radiativos. A importância relativa de cada processo de relaxação energética depende da estrutura e da vizinhança das moléculas.

A Figura 12 ilustra a excitação óptica e a relaxação energética do estado excitado através de vários processos *intramoleculares*. A transição eletrônica π - π^* resulta na excitação de um elétron para o estado S_1 energeticamente mais alto que o estado fundamental S_0 , através da absorção de um fóton. Processos não radiativos extremamente rápidos (0,1 ps) atuam na relaxação energética dos portadores fotoexcitados para o estado vibracional excitado de mais baixa energia do estado excitado S_1 através da ativação de fônons (*relaxação vibracional*). Este processo é denominado de conversão interna (CI). Um segundo processo não radiativo que compete com a relaxação vibracional é o cruzamento intersistema (CIS - não mostrado na figura) que transfere o portador de carga para estados tripletos excitados de mais baixa energia.

Em polímeros conjugados existe uma probabilidade de 75% dos portadores fotoexcitados relaxarem via estados tripletos^[50]. Após um tempo de vida longo no estado tripleto (da ordem de 1 μ s ou maior), estes portadores relaxam suas energias para o estado S_0 inicial através de processos radiativos (fosforescência) de baixa eficiência e por processos não-radiativos mediados por fônons (CIS).

⁵⁰ FRIEND, R.H. et al. **Electronic excitations in luminescent conjugated polymers**. Solid State communications. V.102, n.2-3, p.249-258, 1997.

Um outro processo muito eficiente de relaxação energética é a migração de energia entre segmentos conjugados (processo não-radiativo entre cadeias) mediante interações dipolo-dipolo do tipo Förster (discutido mais adiante na *seção 2.6*) entre estados ressonantes.

Figura 12. Excitação óptica e a relaxação energética do estado excitado através de processos intramoleculares.

Neste processo de transferência de energia ilustrado na Figura 13^[51,52], a excitação é transferida de um estado excitado em um segmento conjugado de mais alta energia para outro segmento conjugado de menor energia (*i.e.*, mais conjugados).

Figura 13. Cinética da difusão espectral pela migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica PPV.

⁵¹ LIST, E.J.W. *et al.* **Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers.** Chemical Physics Letters, v.325, p.132–138, 2000.

⁵² SON, S. *et al.* **Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene).** Science, v.260, p.376, 1993.

Neste caso, a condição de ressonância é satisfeita pela estrutura vibracional associada a cada estado e ocorre antes do decaimento radiativo ilustrado na Figura 12.

O fenômeno de migração de energia tem sido comparado ao efeito antena^[53]. Este mecanismo de transferência ressonante Förster é não-radiativo rápido (tempos entre 0,1 e 100 ps) se origina da interação dipolo-dipolo entre um segmento conjugado doador e outro aceitador. Como esta interação dipolar depende da posição (*raio de interação* < 10 nm) e orientação relativa dos segmentos conjugados doadores e aceitadores, bem como da superposição entre os estados energéticos dos mesmos, a estrutura molecular é o fator determinante neste tipo de transferência^[53].

O estado final alcançado neste processo de transferência sequencial de energia é de mais baixa energia e, por isso, é chamado muitas vezes de *difusão espectral*. Portanto, a emissão ocorre preferencialmente a partir dos segmentos mais conjugados da cadeia polimérica (*i.e.*, com menor energia), ou seja, com densidade e energia próximas à lacuna energética.

Os outros 25% dos portadores podem relaxar sua energia via processo radiativo (luminescência ou fluorescência) que ocorre a partir do estado singlete excitado de mais baixa energia S_1 . Elétrons e buracos, uma vez alcançado os estados *LUMO-HOMO*, *respectivamente*, podem formar estados ligados ou éxcitons singlete e tripleto e então recombinarem com a emissão de luz. O tempo de vida típico deste estado excitônico é da ordem de 1 ns para polímeros conjugados. Como os níveis eletrônicos em sistemas poliméricos são fortemente acoplados com níveis vibracionais, as transições ópticas passam a ser entre o estado vibracional excitado de mais baixa energia (E_1) e os estados vibracionais do estado fundamental (Figura 12). Isto pode ser explicado pelo fato de que parte da energia eletrônica total pode ser transferida para modos vibracionais durante a emissão devido à mudança conformacional da molécula ao passar da conformação do estado excitado para aquela do estado fundamental. O espectro de emissão é, portanto, composto por uma progressão vibracional com estruturas posicionadas em $E_0 - m\hbar\nu$ ($m=0,1,2,\dots$), onde E_0 é a energia de transição puramente eletrônica ($m=0$) ou linha de zero-fônon. Estruturas energéticas de menor energia são denominadas de réplicas da linha de zero fônon ($m\geq 1$). A intensidade relativa entre elas depende do valor do acoplamento elétron-fônon.

⁵³ GUILLET, J. **Polymer photophysics and photochemistry**. Cambridge University press. Cambridge, 1987.

Na Figura 14 são mostrados os espectros de absorbância e emissão de um filme automontado de *PPV* medidos a 30 K próximo à região da lacuna ('gap') de energia. O espectro de absorção corresponde a transições ópticas entre estados conjugados π - π^* . A forma de linha espectral da absorção do PPV mostra-se pouco resolvida, reflexo da distribuição bastante larga de segmentos conjugados típica de polímeros conjugados e do forte acoplamento elétron-fônon. Ainda assim, o espectro a baixa temperatura evidencia estruturas vibracionais em torno de 530 e 460 nm.

Figura 14. Espectros típicos de absorção (à esquerda) e de emissão (à direita) de em filme de *PPV* automontado sobre vidro medidos a temperatura 30 K .

Devido à seletividade energética promovida pela difusão espectral a emissão é melhor resolvida, como mostra o espectro de luminescência da Figura 14. Este espectro apresenta uma transição de zero-fônon em 527 nm ($\sim 2,35$ eV) deslocada para o vermelho em uma faixa de comprimento de onda mais alto que a absorção devido à diferença de conformação molecular entre o estado excitado e o fundamental (deslocamento Stokes) e também devido à difusão espectral ^[54].

Outros processos não radiativos incluem canais de relaxação vibracionais bastante rápidos (processo multifônon com tempo de transição $\leq 10^{-12}$ s) competem de modo eficiente com os processos radiativos finais ($\sim 10^{-9}$ s) diminuindo a intensidade da luminescência.

⁵⁴ HEUN, S. *et al.* Conformational effects in poly(p-phenylene vinylene)s revealed by low-temperature site-selective fluorescence. I. Phys: Condens Matter.v.5, p.247-260, 1993.

Podem-se ainda citar processos intrínsecos como efeito Auger e extrínsecos como a recombinação mediada por centros supressores de luz.

2.2 Propriedades ópticas de filmes finos dielétricos

Uma camada de algum material é denominada de filme fino para um dado comprimento de onda da radiação eletromagnética quando a espessura deste filme é da ordem daquele comprimento de onda^[55]. Frequentemente são observados efeitos de interferência nestes filmes finos quando suas espessuras são inferiores ao comprimento de onda da luz incidente^[55].

Um estudo mais detalhado do efeito de interferência em filmes finos é tratado nas referências^[55,56,57,58,59]. No entanto, é realizada nesta seção uma breve discussão com o interesse primário de apresentar os resultados essenciais para a análise das medidas de refletância e transmitância realizadas posteriormente sobre um substrato coberto com filmes finos.

Como mostra a Figura 15, assume-se que o filme (*meio 1*) tem fronteiras plano paralelas com separação d_1 'sanduíchada' entre os meios 0 e 2, com correspondentes índices de refração n_0 , n_1 e n_2 .

Figura 15. Múltiplas reflexões e transmissões de um raio incidente, de amplitude unitária em um filme fino de espessura d_1 para a formação de um padrão de interferência. Cada amplitude é especificada pelos coeficientes de Fresnel e pelo retardamento da fase β .

⁵⁵ HECHT, E.; ZAJAC, A. **Optics**. Addison-Wesley Publishing Company, 1979.

⁵⁶ BORN, M.; WOLF, E. **Principles of Optics**. Ed. 6ª. Pergamon Press, 1991.

⁵⁷ FOWLES, G. R. **Introduction to Modern Optics**. 1967.

⁵⁸ JENKINS, R.; WHITE, H. E. **Fundamentals of Optics**. McGraw Hill, 1953.

⁵⁹ REITZ, J.R. *et.al.* **Fundamentos da teoria eletromagnética**, Rio de Janeiro, Campus, 1982.

A idéia consiste em considerar uma onda plana incidente na primeira interface $0|1$ com um ângulo θ_0 em relação a mol/L , que é parcialmente refletida e parcialmente refratada (transmitido) no meio 1 com um ângulo θ_1 em relação a mol/L ; a onda transmitida no meio 1 é parcialmente refletida e parcialmente transmitida na segunda interface $1|2$; esta onda refletida volta à primeira interface ($1|0$), onde é parcialmente refletida e parcialmente transmitida e assim por diante sofre múltiplas reflexões internas. Se os coeficientes de reflexão e transmissão, que dão a fração refletida e transmitida em cada interface $0|1$ ($1|0$) e $1|2$ são r_{01} , t_{01} (r_{10} , t_{10}) e r_{12} , t_{12} , respectivamente, todas as diferentes contribuições das sucessivas ondas planas refletidas na interface $0|1$ ($1|0$) podem ser denotadas pelas amplitudes complexas.

$$E_{1r} = r_{01}E_0, E_{2r} = t_{01}t_{10}r_{12}e^{-i2\beta}E_0, E_{3r} = t_{01}t_{10}r_{10}r_{12}^2e^{-i4\beta}E_0, E_{4r} = t_{01}t_{10}r_{10}^2r_{12}^3e^{-i6\beta}E_0, \dots \quad (1)$$

Estes coeficientes de reflexão e transmissão são escritos em termos dos índices de refração dos meios envolvidos e dos ângulos de incidência e refração em termos das formulas de *Fresnel*^[56] dada a seguir. Neste ponto, β é a mudança de fase que as múltiplas ondas refletidas dentro do filme experimentam ao incidir nas interfaces.

Com base na Figura 16, a diferença de caminho óptico entre dois raios transmitidos adjacentes quaisquer é dada por: $\Delta = n_1[(AB) + (BC) - n_0(AD)]$.

Figura 16. O raio que incide no ponto A reflete no meio 0 e refrata no meio 1. Posteriormente este raio refratário reflete no meio 1 e reemerge no ponto C para combinar-se com o raio refletido no ponto A. Este diagrama mostra a diferença de caminho óptico entre estes dois raios: $\Delta = n_1[(AB) + (BC) - n_0(AD)]$.

A partir de uma manipulação geométrica simples, obtém-se que a diferença de caminho óptico é expressa por $\Delta = 2n_1 d_1 \cos(\theta_1)$. A correspondente diferença de fase entre dois raios sucessivos é dada por $\beta = k\Delta$, onde $k = 2\pi/\lambda$:

$$\beta = 4\pi n_1 d_1 \cos(\theta_1) / \lambda, \quad (2)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz no vácuo.

A soma das contribuições dos campos de cada termo refletido determina o coeficiente de reflexão $r = (E_r/E_0)$ da onda refletida resultante expressa por:

$$r = \frac{r_{01} + r_{12} e^{2i\beta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{2i\beta}} \quad (3)$$

onde foi considerada a relação complexa $(1 + z + z^2 + \dots) = 1/(1 - z)$. Também foi considerado, em concordância com a troca de n_0 por n_1 nas relações de Fresnel^[56] para onda (TE) abaixo explicitada, que: $r_{10} = -r_{01}$ e $t_{01} t_{10} = (1 - r_{01}^2)$

$$r_{01} = \frac{n_0 \cos(\theta_0) - n_1 \cos(\theta_1)}{n_0 \cos(\theta_0) + n_1 \cos(\theta_1)}, \quad (4)$$

$$t_{01} = \frac{2n_1 \cos(\theta_1)}{n_0 \cos(\theta_0) + n_1 \cos(\theta_1)}, \quad (5)$$

com expressões análogas também são obtidas para r_{12} e t_{12} .

De modo semelhante, o cálculo fornece a amplitude transmitida resultante através da interface 1|2 a partir das diferentes contribuições: $E_{1t} = t_{01} t_{12} e^{-i\beta}$, $E_{2t} = t_{01} t_{12} r_{10} r_{12} e^{-i3\beta}$, $E_{3t} = t_{01} t_{12} r_{10}^2 r_{12}^2 e^{-i5\beta}$, ... :

$$t = \frac{t_{01} t_{12} e^{2i\beta}}{1 + t_{01} t_{12} e^{2i\beta}}. \quad (6)$$

Uma vez conhecidos os coeficientes de reflexão r e de transmissão t , o cálculo imediato da refletância $\mathcal{R}=|r|^2$ e da transmitância $\mathcal{T}=|t|^2$ determina que:

$$\mathcal{R} = \frac{r_{01}^2 + r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12} \cos(2\beta)}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12} \cos(2\beta)}, \quad (7)$$

$$\mathcal{T} = \frac{n_2 \cos(\theta_2)}{n_0 \cos(\theta_0)} \cdot \frac{t_{01}^2 t_{12}^2}{1 + r_{01}^2 r_{12}^2 + 2r_{01}r_{12} \cos(2\beta)}, \quad (8)$$

onde na ausência de qualquer absorção, uma avaliação direta dá, como esperado, que: $\mathcal{T} + \mathcal{R} = 1$.

Estas expressões para a reflectância $\mathcal{R}$ e da transmitância $\mathcal{T}$ são as mesmas que aquelas encontradas por Azzam^[60] usando o método matricial para uma estrutura estratificada com várias camadas sobrepostas.

A teoria dos filmes finos é de grande importância na óptica. Juntamente com a teoria de sistemas com múltiplas camadas, é possível se implementar muitas aplicações úteis, tais como divisores de feixe (onde parte deste feixe é refletido e a outra parte é transmitida de acordo com um determinado ângulo de incidência), coberturas anti-refletores (superfícies capazes de minimizarem as reflexões existentes em certos substratos, usados em diversos instrumentos ópticos) e filtros ópticos (filtro passa alta, filtro passa baixa, filtros de corte, para comprimentos de onda, longos ou curtos).

2.3 Considerações gerais sobre interferometria

O entendimento dos princípios do fenômeno de interferência constitui uma ferramenta útil nas medidas espectroscópicas e na explicação de fenômenos que ocorrem durante o tratamento com filmes finos. O fenômeno de interferência é ilustrado resumidamente na Figura 17 que mostra a estrutura e as convenções usadas neste trabalho.

⁶⁰ AZZAM, R.M.A.; BASHARA, N. M. **Ellipsometry and polarized light**, 1977.

O meio onde ocorre a incidência é rotulado por “0”. O filme com espessura d é rotulado por “1” e o meio onde ocorre a transmissão é rotulado pelo “2”. Em ambas ilustrações (a) e (b), a luz incidente é mostrada na parte superior e as reflexões na parte inferior. Em (a) as duas reflexões estão em fase propiciando uma interferência construtiva ($E_1 + E_2$, mostrada a esquerda). Em (b) as duas reflexões estão fora de fase, resultando em uma interferência destrutiva produzindo um padrão de intensidade relativamente fraca.

Em suma, a refletância deve apresentar valores altos em alguns comprimentos de onda e baixo em outros, produzindo um perfil de oscilação com máximos e mínimos sobre o espectro de reflectância dependente do comprimento de onda.

Figura 17. Interferência construtiva (a) e destrutiva (b) de ondas refletidas nas interfaces (0|1) e (1|2) de um filme com índice de refração intermediário ($n_0 < n_1 < n_2$) com espessura igual a um comprimento de onda.

Para efeito de ilustração deste evento, consideremos duas ondas plano-polarizadas $\vec{E}_1$ e $\vec{E}_2$ com módulos $E_1 = E_{01} \cos(k_1 \cdot r - \omega t)$ e $E_2 = E_{02} \cos(k_2 \cdot r - \omega t)$ se propagando na direção $\vec{r}$. O campo elétrico total $\vec{E}$ em $\vec{r}$ é expresso pela superposição dos campos naquele ponto: $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$

A intensidade do campo elétrico resultante $I = \langle S \rangle = |E|^2$ [55] é expressa por

$$I = I_1 + I_2 + I_{12} = E_{01}^2 + E_{02}^2 + E_{01}E_{02} \cos(\beta), \quad (9)$$

aqui, $\beta = \vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}$ é a diferença de fase dos campos $\vec{E}_1$ e $\vec{E}_2$ no ponto $\vec{r}$ com número de onda k_1 e k_2 , respectivamente. I_1 e I_2 representam os módulos dos campos elétricos $\vec{E}_1$ e $\vec{E}_2$ enquanto I_{12} representa o termo de interferência. A diferença de fase, $\beta = k \cdot \Delta r$, surge devido à diferença de caminho óptico $\Delta r = 2n_1d \cos(\theta)$ da radiação incidindo com ângulo θ e com número de onda $k = 2\pi/\lambda$ refletido na primeira (0|1) e na segunda interface (1|2) separadas por uma distância d .

A Figura 18 ilustra a intensidade da onda refletida em função do comprimento de onda expresso pela eq.(9) para valores arbitrários dos campos incidente e refletido. Além disso, incidência foi considerada mol/L à superfície do material refletor (*meio 1*) com índice de refração $n_1 = 1,8$ e espessura $d = 200 \text{ nm}$.

Figura 18. Distribuição padrão de intensidade das franjas de interferência de dois feixes de luz refletidas sobre as interfaces de um filme fino.

O efeito observado é um espectro familiar formado por uma série de máximos e mínimos criados pela interferência das ondas refletidas nas interfaces formadas por um filme fino transparente. Efeito semelhante deverá ser observado para a refletância e transmitância que levam em conta as múltiplas reflexões nas interfaces.

O espectro apresenta oscilações cujos máximos correspondem a interferências construtivas entre a luz refletida na primeira interface (0|1) com a luz refletida em uma segunda interface (1|2). A frequência das oscilações é proporcional à distância (espessura óptica) entre a primeira interface e a segunda interface.

A espessura do filme pode ser estimada considerando o espaçamento entre as sucessivas franjas. Para incidência normal, máximos de interferência ocorrem quando $2nd = m\lambda$ ^[56] onde n é o índice de refração e d a espessura do filme. Aqui, um número inteiro $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ representa a ordem da franja.

Para duas franjas quaisquer de ordem m_1 e m_2 , a condição de máximos em λ_1 e λ_2 correspondentes, espaçados por um número p de franjas exige que:

$$2n_1d = m\lambda_1 \quad (10)$$

$$2n_2d = (m + p)\lambda_2 \quad (11)$$

aqui, n_1 e n_2 são os índices de refração para os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , respectivamente. Combinando estas equações para eliminar m , resulta que:

$$2d(n_2\lambda_1 - n_1\lambda_2) = p\lambda_1\lambda_2 \quad (12)$$

Assumindo que n_1 e n_2 possam ser trocados por um valor médio, $n = 1/2(n_1 + n_2)$, entre as p franjas do intervalo $\Delta\lambda = (\lambda_1 - \lambda_2)$, resulta que a espessura óptica pode ser determinada pela expressão:

$$d = \frac{p}{2n} \frac{(\lambda_2 \cdot \lambda_1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (13)$$

que representa um método não evasivo para medição da espessura de filmes finos. Se depositarmos um filme qualquer sobre outro filme de espessura conhecida, as distâncias entre

as franjas aumentará. Assim, a espessura de um filme qualquer poderá ser determinada se os índices de refração dos dois materiais forem próximos.

Do mesmo modo, a intensidade da radiação variará periodicamente com a espessura d para um dado comprimento de onda. O período de oscilação será $\lambda/2$ para uma incidência mol/L .

2.4 Emissão próxima a uma superfície refletora

Pode-se dizer que vários são os fatores que influenciam a emissão de uma molécula excitada (vista como dipolo oscilante) nas proximidades de uma superfície refletora como um espelho metálico. Deste modo, uma sobreposição de efeitos contribuirá na análise da emissão resultante.

A Figura 19 mostra uma molécula emissora de luz de momento de dipolo μ colocada a uma distância ' d ' de uma superfície refletora. Nesta configuração, parte da radiação emitida se propaga para fora da amostra e outra parte (E_1) se propaga na direção do metal onde sofre reflexão e mudança de fase (E_2). Ao propagar do dipolo emissor até a interface e voltar, a radiação sofre um atraso da ordem de *femtosegundos* ($t=2nd/c$, onde n é o índice de refração e c a velocidade de luz no meio com espessura d). Neste caso, duas situações podem ocorrer.

Figura 19. Emissão de um dipolo oscilante próximo a uma superfície refletora. Interferência dos feixes emitidos diretamente (E_1) e refletido (E_2) dependente da distância d .

Na primeira situação, o dipolo pode sofrer a perturbação do campo oscilante resultante dentro do tempo de decaimento radiativo da ordem de 100 ps , como no caso de um oscilador clássico amortecido, porém forçado por uma radiação de mesma frequência.

Dependendo da fase da radiação incidente, ou seja, da distância entre o dipolo e o metal, o tempo de vida do estado excitado da molécula perturbada pode aumentar ou diminuir ^[61]. Na segunda situação, a radiação refletida sofre interferência com a própria radiação emitida para fora da amostra, porém sem perturbar o dipolo oscilante. Como vimos na seção 2.3, a intensidade da radiação depende da diferença de fase dos dois campos propagantes. As duas situações acima, porém, não podem ser diferenciadas em um experimento de luminescência, pois ambos dependem igualmente do atraso entre os dois feixes propagantes.

A influência de uma superfície refletora (*i.e.*, espelho metálico) sobre o tempo de decaimento τ ^[62] de uma molécula excitada foi observado^[63] como função da distância d_I entre a camada ativa emissora de luz e o espelho metálico (que pode ser um eletrodo no caso dos dispositivos).

2.5 Interfaces e Cavidades ópticas

Dispositivos do tipo *OLEDs* têm uma camada ativa emissora de luz inserida entre eletrodos metálicos paralelos. Considerando-se os efeitos de confinamento do campo emitido pela molécula no interior do dispositivo, a intensidade da emissão pode ser modificada através do controle da espessura da camada ativa do dispositivo^[64]. As mudanças do campo eletromagnético emitido por uma molécula (vista como um dipolo oscilante) impostas pelas condições de contorno nas interfaces do *OLED* pode alterar a taxa de decaimento radiativo e a distribuição espectral ou peso de cada componente espectral que sai desse dispositivo^[65].

O principal efeito de uma microcavidade sobre a emissão espontânea é a redistribuição da densidade de energia dentro do dispositivo, de modo que, apenas certos comprimentos de

⁶¹ KUHN, H. **Interactioun of chromophores in monolayers assemblies**. Pure and Applied Chem. v. 27, p. 421, 1971.

⁶² O tempo necessário para que a quantidade de portadores relaxa 1/e vezes do seu valor inicial.

⁶³ TSUTSUI, T.; ADACHI, C.; SAITO, C. Chem. Phys. Lett. v.182, 2, 143, 1991.

⁶⁴ LIDZEY, D.G. *et al.* **Control of photoluminescence emission from a conjugated polymer using an optimized microcavity structure**. Chem. Phy. Lett., v. 263, p. 655-660, 1996.

⁶⁵ BARNES, W.L **Topical Review. Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode** J.M.Optics, v.45, p.661-699, 1998.

ondas são emitidos^[66]. Estes modos são os que correspondem aos modos permitidos da cavidade. A emissão é suprimida para o emissor cuja transição óptica não é compatível com a condição de ressonância da cavidade^[67].

A emissão em uma cavidade óptica não é determinada apenas pelas características desta microcavidade. Ela depende também da posição da camada ativa dentro da cavidade^[68]. Como ilustrado na Figura 20, o padrão de intensidade do campo elétrico de um dos harmônicos da cavidade. Os dipolos posicionados em um máximo (antinodo) ou em um mínimo (nodo) do campo elétrico pode ter sua emissão aumentada ou suprimida, respectivamente. Uma importante indicação desta alteração pode vir das medidas de fotoluminescência.

Figura 20. Três situações de cavidades (a) completamente preenchidas por um filme, (b) um filme fino colocado no antinodo, (c) um filme fino colocado no nodo da onda.

2.5.1) Efeito de cavidade

Esta seção mostra que a intensidade da luminescência emitida por moléculas pode ser fortemente modificada devido à proximidade de um filme metálico. O efeito de cavidade sobre as propriedades de emissão de moléculas orgânicas em filmes finos pode ser simulado utilizando-se o modelo^[66, 69] de microcavidade ressonante planar com dimensão variável. Este modelo foi modificado de acordo com as necessidades deste trabalho, pois estamos interessados no estudo de cada interface isoladamente.

⁶⁶ DODABALAPUR, D. *et al.* **Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes.** J. Applied Phys. v. 80, n. 12, p. 6954, 1996.

⁶⁷ FRIEND, R. *et al.* **Optical mode structure polymer microcavity.** Synth.Met. v. 76, p. 137, 1996.

⁶⁸ DIRR, S. *et al.* **Organic Electro- and Photoluminescent Microcavity Devices.** Adv. Mat., v.10, n.2, p.167, 1998.

⁶⁹ DEPPE, D. G. *et al.* **Spontaneous emission from planar microstructures.** J. Mod.Opt.v.43, p.325, 1994.

O modelo utiliza a estrutura de semicavidade mostrada na Figura 21. À esquerda desta figura é mostrado plano baixo lateral da amostra formado pelo substrato metalizado, espaçador com largura L e a camada ativa (de prova) ultrafina de PPV. À direita desta figura ilustra um trem de onda emitido pelo dipolo posicionado em uma das interfaces $z=z_2$ com refletividade R_2 . Uma fração desta onda propaga-se para fora da semicavidade. A outra parte propaga-se para dentro da semicavidade, sendo parcialmente refletida na interface “1” posicionada $z_1=0$ de refletividade R_1 . Durante a propagação no caminho de volta, este pacote é parcialmente refletido e parcialmente transmitido na interface “2” e este processo se repete infinitas vezes. O trem de ondas que sai da semicavidade através da interface em $z=z_2$ é mostrado na Figura 21.

Figura 21. Diagrama da estrutura de uma cavidade: modelo teórico (a) e arranjo experimental (b).

A periodicidade do pulso no tempo será de $2nL/c$, onde L é o comprimento da semicavidade, c é a velocidade da luz e n um número inteiro. O campo elétrico total em um ponto fora da semicavidade será escrito como uma função do tempo através da somatória dos pacotes de ondas. A amplitude do campo emitido em $z=z_2$ é dada por:

$$E_{L2}(t) = \tau_2 wp(t) + \tau_2 \rho_1 wp(t - \frac{2z_2}{c}) + \tau_2 (\rho_1 \rho_2) wp(t - \frac{2L}{c}) + \tau_2 \rho_1 (\rho_1 \rho_2) wp(t - \frac{2z_2}{c} - \frac{2L}{c}) + \dots, \quad (14)$$

onde $|\tau_2|^2 = 1 - R_2$, $|\rho_1|^2 = R_1$ e $|\rho_2|^2 = R_2$ são os coeficientes de transmissão e de reflexão.

O espectro de frequência da radiação emitida em z_2 (obtida a partir da transformada de Fourier da expressão acima) é expressa por:

$$E = \frac{\tau_2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} wp(t) \exp(i\omega t) dt + \frac{\tau_2 \rho_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} wp(t - \frac{2z_2}{c}) \exp(i\omega t) dt + \frac{\tau_2 \rho_1 \rho_2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} wp(t - \frac{2L}{c}) \exp(i\omega t) dt + \frac{\tau_2 \rho_1 (\rho_1 \rho_2)}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} wp(t - \frac{2z_2}{c} - \frac{2L}{c}) \exp(i\omega t) dt + \dots \quad (15)$$

Cada integral pode ser trocada por uma transformada de Fourier de $wp(t)$ por meio de uma mudança de variável, e a intensidade espectral é dada por

$$|E_{L_2}(\omega)|^2 = \frac{(1 - R_2)[1 + R_1 + 2\sqrt{R_1} \cdot \cos(\frac{2\omega \cdot z_2}{c})]}{1 + R_1 R_2 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(\frac{2\omega L}{c})} |wp(\omega)|^2 = C(\omega) \cdot |wp(\omega)|^2 \quad (16)$$

O termo $|wp(\omega)|^2$ é o espectro da radiação emitida pelo dipolo na ausência de cavidade. O fator multiplicador $C(\omega)$ é a contribuição espectral de efeito de cavidade e L é a dimensão da cavidade em consideração e corresponde neste trabalho a distância entre a molécula emissora na camada ativa de prova (sonda) e o metal (espelho R_1). Considerando que a espessura do filme de prova é muito pequena, a dimensão da cavidade é definida basicamente pela espessura d de um filme intermediário espaçador de índice de refração n que separa a camada de prova e o metal. Assim, no modelo acima, o caminho óptico percorrido pela luz dentro da cavidade será dado por $L = n_c \cdot d \cdot n_L$, onde n_c é o número de bicamadas do espaçador, d é a espessura por bicamada e n_L é o índice de refração do espaçador

A Figura 22 ilustra a dependência do fator de cavidade $C(\omega)$ em função do comprimento de onda para diferentes valores da espessura do espaçador e considerando os valores da refletividade nas interfaces $R_1=0,9$ e $R_2=0,1$ e o índice de refração da camada espaçadora $n_L=1,8$.

Figura 22. Evolução do fator $C(\omega)$ da cavidade para comprimentos variando no intervalo $0 \text{ nm} < L < 80 \text{ nm}$ em um meio com índice de refração $n_L=1,8$ e interfaces com refletividades $R_1=0,9$ e $R_2=0,1$. Para efeito de comparação, o espectro de emissão (PL) do PPV também é mostrada para ilustrar a região espectral de interesse.

Nesta figura, foi colocado o espectro do *PPV* para mostrar a variação espectral do fator de cavidade $C(\omega)$ na região espectral de interesse. Os valores dos parâmetros utilizados encontram-se na figura. É importante salientar que os valores de $C(\omega)$ são arbitrários e entram como pesos espectrais em cada ponto do espectro emitido pelo filme de prova de *PPV*.

2.6 Interfaces e Transferência de energia

Como vimos neste capítulo para o caso de polímeros conjugados, processos de transferência de energia não radiativos entre segmentos conjugados energeticamente ressonantes atuam eficientemente na relaxação energética dos portadores de carga fora de equilíbrio. Estes estados eletrônicos são colocados em ressonância entre si através do acoplamento com modos vibracionais da cadeia polimérica e que faz a sintonia fina entre os estados. Durante este processo de relaxação energética ultra-rápido, os portadores de carga podem alcançar segmentos com alto grau de conjugação (menor energia) se não houver a intermediação de outros processos não radiativos mais eficientes. Uma vez alcançados os segmentos conjugados longos durante o tempo de vida radiativo, os portadores de carga podem recombinar-se radiativamente, desde que uma série de regras de seleções sejam satisfeitas.

O mesmo processo de transferência de energia pode ocorrer entre estados excitados de uma molécula e possíveis estados ressonantes na interface. Neste trabalho, uma das interfaces estudadas é a metálica. Existe um número considerável de mecanismos através dos quais uma molécula excitada, vista como um dipolo oscilante, pode ser influenciada pela proximidade de um metal.

Como vimos acima, para moléculas localizadas muito longe do metal (da ordem do comprimento de onda de emissão do dipolo, ou $d \sim \lambda$), a molécula excitada será perturbada pelo campo de radiação refletido no metal. Este efeito de carga imagem produz um decréscimo do tempo de vida do estado excitado no caso do campo refletido estar fora de fase com o dipolo oscilante ou o seu aumento no caso de estarem em fase.

No caso de separações menores ($d < \lambda$) entre a molécula e a superfície metálica, outros mecanismos adicionais se tornam importantes^[31, 61]. Excitações coletivas no metal, tais como plásmons de superfície e de volume, excitações de par elétron-buraco, podem atuar como aceitadores no processo ressonante de transferência, desde que energia e momento sejam

conservados. A molécula excitada (doador) pode também transferir energia através do campo próximo local ($d \ll \lambda$) do seu dipolo para o gás de elétrons no metal que pode dissipar a energia para o volume através de vários processos de espalhamento. Este mecanismo é muito eficiente e pode diminuir o tempo de vida de uma molécula excitada em várias ordens de magnitude.

A teoria clássica mais geral e melhor sucedida sobre transferência de energia para superfícies metálicas do ponto de vista macroscópico foi desenvolvida em 1978 por *Chance* e colaboradores^[70]. Esta teoria explora a atuação dos modos dissipativos no metal e a dependência da taxa de transferência com a separação entre molécula e superfície metálica. O modelo trata a molécula como um dipolo pontual localizado sobre um metal de constante dielétrica local $\varepsilon(\omega)$. Dentro do formalismo utilizado, a taxa de decaimento da molécula excitada pode ser separada em uma componente radiativa e outra não-radiativa, a última correspondendo à taxa de transferência para o metal.

As versões clássica e quântica da teoria de transferência de energia de excitação, ambas foram desenvolvidas por Förster, conduzem para o mesmo resultado. Ele publicou a versão quântica em 1948^[71] e a reviu em 1965^[72] enquanto que seu tratamento clássico foi publicado em 1951^[73]. A essência do modelo de Förster é vista de maneira satisfatória no formalismo clássico (**APÊNDICE B – seção 6.2**). Desta maneira, é possível tratar a transferência de energia de um modo relativamente simples tratando o aceitador como um corpo absorvedor no campo do emissor. Este campo pode ser uma onda de luz ou, por exemplo, o campo próximo de um dipolo. O termo “transferência de energia” usualmente é empregado para designar a transferência da energia de excitação eletrônica (*TEE*)^[74]. Em um sentido estrito, o termo também abrange a transferência de energia vibracional –fônons - e relaxações vibracionais seguida de transições não radiativas ou radiativas para um estado eletrônico de mais baixa energia vibracionalmente excitado.

Um importante mecanismo de transferência de energia envolve a condição de ressonância de dipolo-dipolo. Por outro lado, processos de transferência de energia ‘proibidos’ podem resultar a partir de interações de ordem mais alta do tipo dipolo-

⁷⁰ CHANCE, R.R., Prock, A., Silbey, R. **Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces**. Adv. Chem. Phys, 37, 1, 1978

⁷¹ FÖRSTER, Th. Annalen der Physik 2, 55-75, 1948. Tradução em Inglês: **Biological Physics**, p. 148-160, ed. Mielczare

⁷² FÖRSTER, Th. **In Modern Quantum Chemistry. Istanbul Lectures**. Part. III: Action of Light and Organic Crystal (Sinanoglu, O., ed.), p.93-137, Academic Press, Nym 1965.

⁷³ FÖRSTER, Th. Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen. p.67-93, 1951.

⁷⁴ MORT, J. PFISTER, G. **Electronic Properties of Polymers**. ed. John Wiley and Sons. p.170, 1982.

quadrupolo^[75]. No entanto, Förster (1948) desenvolveu uma relação quantitativa expressa em termos de parâmetros experimentalmente observáveis para a taxa de TEE ressonante causada pela interação dipolo-dipolo entre um par de doador-aceitador isolado. É um evento com regime de longo alcance e, nestes casos, apenas as interações Coulombianas são importantes enquanto que os efeitos de troca eletrônica são desprezíveis^[75].

Neste modelo, a taxa de transferência de energia k_T possui uma forte dependência com a distância r entre os sítios doador e aceitador. Para um sistema molecular, a taxa de transferência de energia k_T pode ser avaliada da teoria básica de Förster para um par doador-aceitador separados por uma distância r um do outro:

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \frac{r_o^6}{r^6} \quad (17)$$

Onde τ_D é o tempo de vida do doador no estado excitado na ausência do aceitador, r_o é a distância ou o raio de Förster (veja abaixo). O desenvolvimento para obtenção desta expressão é discutido no **Apêndice B** (seção 6.2.).

2.6.1) *Transferência de energia próximo da interface metálica*

O processo de transferência de energia de excitação interna entre molécula e superfícies metálica depende de uma variedade de interações de origem eletromagnética^[31]. Para os processos de transferência de energia que ocorrem a distâncias muito pequenas (da ordem das distâncias atômicas), uma completa descrição através da mecânica quântica se faz necessária. No entanto, o tratamento clássico (modelo de dipolo) pode descrever quantitativamente, porém aproximada, o fenômeno em uma ampla faixa de distâncias entre molécula-superfície metálica. A simplicidade do modelo clássico e as diferentes abordagens físicas que ele fornece no mecanismo da transferência de energia o tornam atrativo no uso em uma vasta classe de problemas.

⁷⁵GUILLET, J, **Polymer Photophysics and Photochemistry. An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules.** Cambridge University Press. p.20 ,1987.

Figura 23. Esquema de processos fotofísicos entre doador-aceitador.

A Figura 23 mostra o esquema simplificado do diagrama de transferência de energia ressonante entre uma molécula doadora (D) e os níveis do metal aceitador (A). As taxas envolvendo processos radiativos (setas contínuas) e não-radiativos internos (setas tracejada) ao doador e ao aceitador são k_D , k_{Di} e k_A , k_{Ai} , respectivamente. A taxa de transferência de energia entre o doador e aceitador é definida como k_T . A fração de portadores de carga absorvidos e que são transferidos não radiativamente para o aceitador é chamada de eficiência de transferência, E , é definida por:

$$E = \frac{k_T}{k_T + k_D + k_{Di}} \quad (18)$$

Este parâmetro pode ser medido através da eficiência quântica da luminescência na presença (Q_{DA}) e na ausência (Q_D) do aceitador através da relação:

$$E = 1 - \frac{Q_{DA}}{Q_D} \quad (19)$$

onde, $Q_{DA} = \frac{k_D}{k_T + k_D + k_{Di}}$ e $Q_D = \frac{k_D}{k_D + k_{Di}}$

Para um sistema molecular com posicionamento e orientação isotrópicos, a taxa de transferência de energia k_T pode ser avaliada da teoria básica de Förster^[76, 77] para um par doador-aceitador separados por uma distância “ r ” um do outro e vale:

$$k_T = (k_D + k_{Di}) \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 \quad (20)$$

onde $\tau_D = 1/(k_D + k_{Di})$ é o tempo de vida do doador no estado excitado na ausência do aceitador, r_o é a distância ou o raio de Förster, e equivale à distância para a qual a taxa de transferência (ou probabilidade) se iguala à soma de todas as outras taxas responsáveis pela desativação do estado excitado do doador. Em outras palavras, r_o é a distância entre o doador e aceitador para a qual metade da energia de excitação é transferida para o aceitador e outra metade é dissipada por outros processos concorrentes, incluindo a emissão de luz. Utilizando o valor de k_T acima, a eficiência da transferência pode ser escrita em termos de r_o e r através da relação:

$$E = \frac{r_o^6}{r_o^6 + r^6} \quad (21)$$

A eficiência da emissão devido à transferência de energia vale $(1-E)$. A Figura 24 ilustra a dependência da supressão da emissão em função da distância entre doador e aceitador. O modelo de Förster utilizado acima é bastante simplificado tendo em vista a grande variedade de mecanismos através dos quais uma molécula excitada, vista como um dipolo oscilante, pode ser influenciada pela proximidade de um metal. No entanto, ele pode ser um indicativo de que processos não radiativos de transferência de energia de uma molécula excitada para estados de plásmos no metal podem estar contribuindo para a forte supressão da luminescência próxima de filmes metálicos.

Para distâncias menores que o raio de Förster r_o , a molécula excitada perde energia para o metal produzindo uma forte redução da emissão. Este processo não radiativo concorrente é muito eficiente e pode ser explicado pela diminuição do tempo de vida da molécula excitada de várias ordens de magnitude.

⁷⁶ ZHENG, W. et al. **Systematic study of the vibrational properties of poly(phenylene vinylene) and related oligomers**. Phys. Rev. B, v. 50, n.9, p6068-6077, 1994.

⁷⁷ ROTHBERG, L.J. et al. **Photophysics of phenylenevinylene polymers**. Synthetic Metals, v.80, p.41-58, 1996.

Figura 24. Eficiência da emissão ($1-E$) em função da distância entre doador e aceitador “ r ”.

Para distâncias do filme metálico maiores que r_o , a luminescência alcança os valores de intensidade no mesmo sistema molecular preparado sobre superfícies pouco ativas tais como o vidro. Diferentes trabalhos publicados nos anos 70 e 80 mostram a alteração do tempo de vida radiativo em moléculas adsorvidas sobre metais^[32,78].

Uma indicação importante da alteração da taxa de emissão vem da medida do tempo de decaimento da fotoluminescência^[68]. A transferência de energia não radiativa tem sido discutida por vários autores^[79, 80] como sendo um canal de decaimento efetivo para moléculas emissoras localizadas próximas de superfícies metálicas. *Vaubel* e colaboradores^[79] encontraram que a taxa de transferência de energia em um sistema antraceno/alumínio pode ser expressa por $T_{vaubel} \propto d^{-3}$, onde d é a distância entre o emissor e o espelho.

⁷⁸ LUKOSZ, W. *et al.* **Lifetimes and radiation patterns of luminescent centers close to a thin metal film.** Optical Letters, v. 6, n. 5, 251-253, 1981.

⁷⁹ VAUBEL, G. *et al.* Chem. Phys. Letter, v.10, p.334, 1971.

⁸⁰ CHANCE, R.; PROCK, A., Phys. Status Solidi B, v.57, p. 597, 1973.

2.7 Efeito do campo local na emissão induzido por partículas metálicas na interface

A amplificação dos campos produzidos por um dipolo molecular devido a efeitos de imagem não depende da rugosidade da superfície e ocorrem para distâncias muito próximas à superfície. Já plasmons superficiais localizados nas partículas metálicas parecem ser particularmente eficientes na produção de uma forte amplificação dos campos ópticos ressonantes de excitação e da radiação emitida próximos à superfície. Quando nanopartículas ou superfícies rugosas metálicas são iluminadas com luz, plasmons superficiais localizados são excitados, gerando campos próximos evanescentes de alta intensidade. Este aumento do campo não está confinado somente à região muito próxima da partícula metálica, mas se estende por uma região de centenas de nanômetros.

Como a excitação ou absorção de uma molécula luminescente depende da intensidade da radiação luminosa, temos que o aumento do campo produzido pela superfície metálica produzirá um aumento de sua emissão. Para uma molécula luminescente, o aumento da taxa de excitação induzido por estes fortes campos locais e evanescentes compete com o decaimento não radiativo produzido pelos processos de transferência dipolar de energia tipo Förster tratados acima. Isto se deve ao fato dos dois fenômenos ter a mesma origem, ou seja, estados de plasmons superficiais ressonantes com a radiação, seja ela emitida pela molécula ou da luz de excitação. Assim, a grande variação da intensidade da luminescência observada neste trabalho para um filme de prova de *PPV* pode ser entendida como o produto de dois processos: a extinção da luminescência produzida pela transferência não radiativa de energia em uma região muito próxima ao metal e o aumento da luminescência produzida pelo aumento da taxa de excitação pelos fortes campos que se estendem além desse domínio. Pode-se prever pela teoria eletromagnética^[81] que o campo produzido por uma pequena partícula metálica esférica de carga $q=0$ e de raio a quando um campo elétrico incide sobre ela tem uma dependência com a distância d da forma $[a/(a+d)]^{10}$ ^[82]. Sujeito a uma frequência ressonante, um dipolo próximo a esta superfície metálica é severamente perturbado em seus estados energéticos. Como vimos acima, as perdas energéticas produzidas pelos processos dipolares não radiativos possuem uma menor extensão e dependem da distância entre a

⁸¹ JACKSON, D.J. **Classical Electrodynamics**. John Wiley & Sons, 1999.

⁸² COTTON, T. M. *et al.* **Distance dependence of surface-enhanced resonance Raman enhancement in Langmuir-Blodgett dye multilayers**. J.Phys. Chem. pp 6071 – 6073, 1980.

molécula e a superfície metálica como $d^6/(d^6+r_o^6)$. Deste modo, dois processos de mesma natureza eletromagnética influenciam as propriedades de uma molécula posicionada a uma distância d da superfície metálica.

A Figura 25 ilustra o comportamento do campo eletromagnético (mol/Lizado) local amplificado pelas partículas metálicas, da extinção ($I-E$) por processos de transferência de energia ($r_o=1\text{ nm}$) e do produto destes dois efeitos em função da distância d de uma molécula a uma partícula metálica de raio de 30 nm .

Figura 25. Ilustração do comportamento do campo eletromagnético (mol/Lizado), da extinção por processos de transferência de energia ($r_o=1\text{ nm}$) e do aumento definido como o produto dos dois efeitos com a distância d de uma molécula a uma partícula metálica de raio de 30 nm .

Como o aumento do campo eletromagnético próximo e o decaimento não radiativo têm a mesma origem, podemos dizer que o produto dos dois efeitos (curva pontilhada) pode refletir o ganho de intensidade da luminescência próxima ao metal observado neste trabalho.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Esta seção apresenta os materiais, os métodos empregados na limpeza e tratamento dos substratos e preparação das amostras utilizadas neste trabalho.

3.1 Materiais utilizados

A **Tabela 1** lista os compostos químicos usados na formação dos filmes orgânicos utilizados neste trabalho. Na **Tabela 2** são listados os substratos e suas correspondentes origens, além dos metais utilizados.

3.1.1) Síntese do polímero precursor *PTHT*

A Figura 26 mostra as etapas para a obtenção do *PPV* a partir da síntese de polimerização com o monômero precursor até a formação do polímero conjugado emissor de luz (*PPV*) usando o material listado da **Tabela 3**. Os materiais auxiliares na síntese do *PTHT* são: balão de três bocas, agitador magnético, nitrogênio, gelo, balança de precisão, pipeta, pipeta de Pasteur e termômetro.

Tabela 1. Materiais usados na composição dos filmes poliméricos.

Símbolo	Nome por extenso/função/origem	Concentração
<i>PTHT</i>	Poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) /poliânion do precursor do PPV/ *	0,3 mg/ml
<i>DBS</i>	Dodecilbenzeno Sulfonado/ policátion do PTHT/ <i>Aldrich</i>	10^{-2} M
<i>PPV</i>	Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)/camada ativa emissora de luz	-
<i>PDAC</i>	Poli(cloreto de dialildimetil amônia) em água 20% em peso, $M_w \sim 100.000-200.000$ / poliânion do material espaçador 1/ <i>Aldrich</i>	0,5 mg/ml
<i>PSS</i>	Poli(estireno sulfonado) em água 20% em peso/ policátion do material espaçador 1/ <i>Aldrich</i>	0,5 mg/ml
<i>PAH</i>	Poli(alilamina hidrocloreada), $M_w \sim 70.000$ / poliânion do material espaçador 2 / <i>Aldrich</i>	0,5 mg/ml
<i>PVS</i>	Poli(vinil sulfônico) em água 25% em peso/ policátion do material espaçador 2/ <i>Aldrich</i>	0,5 mg/ml

*sintetizado na seção (3.1.1)

Tabela 2. Lista de substratos e metais utilizados.

Material	Origem
Vidro <i>BK7</i>	<i>Delta technologies</i>
Vidro encapado com Óxido de Índio-Estanho (<i>ITO</i>)	<i>Delta technologies</i>
Quartzo	<i>Hereus</i>
Metais (<i>Au, Al</i>)	<i>Balzers</i>

Tabela 3. Componentes químicos utilizados na síntese do precursor *PTHT*.

Produto/Origem	Quantidade
<i>P-xilideno(cloreto de tetrahidrotiofeno)</i> - monômero/ <i>Aldrich</i>	1,0210 g
<i>Metanol</i> / <i>Aldrich</i>	3 x 10 ml
<i>NaOH</i> (0,441 mol/L) / <i>Aldrich</i>	6,90 ml
<i>HCl</i> (0,357 mol/L) / <i>Aldrich</i>	8,70 ml

Figura 26. Passos envolvidos na formação do material ativo emissor de luz usado neste trabalho.

Inicialmente, $1,0210\text{g}$ do monômero *p*-xilideno(cloreto de tetrahidrotiofeno)^[83] (a) é diluído em 10 ml de metanol a 0° em um balão desoxigenado por um fluxo de N_2 . Com uma pipeta de Pasteur, 10 ml de NaOH ($0,441 \text{ mol/L}$) é acrescido gota a gota em um período que durou aproximadamente 15 minutos. Neste momento, ocasionalmente, há a formação de gel. Para evitar isto, se adiciona mais 10 ml de metanol mantendo a mistura sempre sob contínua, porém lenta, agitação com uma pulga e a 0°C na atmosfera nitrogenada. Após 20 minutos a reação de polimerização deve ser interrompida pela adição de $8,7 \text{ ml}$ de ácido HCl ($0,357 \text{ Mol/L}$).

A solução é transferida para uma membrana de diálise ('Cut-off' 10.000 – 12.500) para purificação. Esta é imersa em água ultrapura por 6 dias, trocando-se a água duas vezes ao dia. Após este período se obtém o polímero precursor *PTHT* (b), um polieletrólito em solução aquosa livre de monômeros, Cloreto de Sódio, tetrahidrotiofeno e oligômeros residuais.

A solução aquosa de *PTHT* (b) pode ser mantida a 0°C em um recipiente fechado sob a proteção da luz por 2 a 3 meses sem apresentar degradação visível. O filme do polímero

⁸³ Origem: Aldrich - catálogo nº 37.708-2 ou 53.882-5

precursor é depositado por automontagem *LbL* sobre um substrato (c). A eliminação do chamado grupo de saída (tiofeno) da macromolécula de *PTHT* através de tratamento térmico (d) promove a conversão do polímero precursor no polímero conjugado emissor de luz *PPV* (e).

Recentemente, um procedimento não convencional para o processo de conversão térmica de filmes finos de *PPV* foi desenvolvido no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos por A. Marletta^[84] utilizando-se o contra-íon *DBS*. Este procedimento, discutido a seguir, foi adotado para a formação dos filmes utilizados neste trabalho.

3.1.2) Rota não convencional para formação de filmes de *PPV*

A Figura 27 ilustra duas rotas “A” e “B” de síntese do *PPV*. A rota “A”, mostra um processo convencional para a conversão do filme de *PTHT* em *PPV* com a eliminação do grupo de saída (tiofeno)^[85]. Comumente esta conversão térmica é feita em estufa a vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr), em temperaturas entre 230 e 300 °C, durante tempos superiores a 3 horas. No entanto, o tratamento térmico a altas temperaturas é incompatível com a formação de dispositivos baseados em heteroestruturas (múltiplas camadas) e contatos metálicos, onde materiais com diferentes temperaturas de processamento podem ser empregados.

Nós sintetizamos o *PPV* usando o método alternativo não convencional (*rota B*)^[84] e cuja conversão é feita à baixa temperatura (110°C) por ~10 minutos, resultando em um polímero conjugado com rendimento quântico superior àqueles obtidos convencionalmente. Este método alternativo consiste na troca o contra-íon de cloro (*Cl*) complexado com o grupo sulfônico de saída (tiofeno) da molécula de *PTHT* pelo contra-íon de cadeia longa dodecilbenzeno sulfônico (*DBS*). O resultado é um co-polímero formado por segmentos contendo *PTHT* substituído por *DBS* e *PTHT* com o contra-íon *Cl*. A grande vantagem deste procedimento é que ele permite a conversão térmica do polímero precursor *PTHT* complexado com o *DBS* em *PPV* através da eliminação do grupo de saída sulfônico a temperaturas significativamente baixas. A molécula resultante é um co-polímero com segmentos conjugados de *PPV* e com segmentos não conjugados de *PTHT*, i.e., um co-polímero de bloco *PPV/PTHT*.

⁸⁴ MARLETTA, ALEXANDRE. **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. São Paulo, 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

⁸⁵ BORGES, C.A.M. **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Figura 27. (A) Rota convencional de síntese do *PPV* via polieletrólito sulfônico precursor *PTHT*. (B) Rota alternativa de síntese do copolímero (*PPV+PTHT*) via reação de substituição do contraíons Cl^- com pelo contraíon *DBS* incorporado ao monômero precursor. A rota alternativa possibilitou a conversão térmica a mais baixa temperatura, em menos tempo pela eliminação do novo grupo de saída RSO_3^- .

3.1.3) *PDAC/PSS*

O *PDAC* e o *PSS* com estruturas mostradas na Figura 28, foram os policações e aniônicos (polímeros carregados positivamente e negativamente, respectivamente) usados na formação de filme orgânicos com a função de separar o filme emissor de luz de *PPV* das superfícies do substrato. As propriedades ópticas destes filmes espaçadores foram investigadas por espectroscopia de absorção *UV-Vis*. Na região do espectro *UV-Vis*, este material não apresenta atividade óptica de absorção e emissão na região do *PPV* sendo, portanto, um espaçador adequado.

Figura 28. Moléculas de *PDAC* e *PSS*, policação e poliânion, usados na formação de filmes orgânicos automontados.

A solução diluída de *PDAC* (concentração 0,5 mg/ml) foi obtida a partir da solução original (densidade 1,04g/ml, 20% wt) diluindo 0,480 ml (100 mg) em 200 ml de água ultrapura. O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção da solução de *PSS* (concentração 0,5 mg/ml).

3.1.4) *PAH* e *PVS*

O *PAH* e o *PSS* com estruturas mostradas na Figura 29, também foram usados como polieletrólitos catiônicos e aniônicos, respectivamente, para a formação de filme com a função de separar o filme emissor de luz de *PPV* das superfícies do substrato. As propriedades ópticas destes filmes espaçadores foram investigadas por espectroscopia de absorção *UV-Vis*. Na região do espectro *UV-Vis*, os espectros de absorbância mostraram um forte espaçamento conforme será mostrado na seção (4.1.1) de cinética de crescimento.

Figura 29. Moléculas de *PAH* e *PVS*, policação e poliânion, usados na formação de filmes orgânicos automontados.

A solução diluída de *PAH* (concentração 0,5 mg/ml) foi obtida a partir da solução original (densidade 1,04g/ml, 20% wt) diluindo 0,480 ml (100 mg) em 200 ml de água ultrapura. O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção da solução de *PVS* (concentração 0,5 mg/ml).

3.2 Métodos de preparação dos filmes automontados

Filmes orgânicos ultrafinos ($<100\text{ nm}$) são usados como camada ativa em dispositivo emissores de luz por apresentarem maior eficiência quântica. Levando-se em conta esta tendência atual, utilizamos a técnica de deposição de filmes por automontagem (*LbL*) de modo a estudar o efeito das interfaces sobre as propriedades ópticas em filmes poliméricos ultrafinos emissores de luz. Com esta nova metodologia, podemos depositar, de modo controlado, camadas ultrafinas ($\sim 1\text{ nm}$) sobre diferentes superfícies tais como vidro, quartzo e metal (*Au*, *Al*, *Cr*, *Cu*, *Ag*), bem como, sobre óxidos condutores (*ITO*). Lâminas de vidro e quartzo são suportes comumente usados para montagem de sistemas multicamadas. Neste trabalho foram utilizadas lâminas de vidro (*BK7*) e de quartzo polido comercializadas pela *Schott Glass*^[86]. O motivo da escolha do vidro *BK7* têm duas razões específicas: custo relativamente baixo e propriedades ópticas satisfatórias para o intento, *i.e.*, transmitância interna $\tau_i [10\text{mm}] \geq 0,06$ para comprimentos de ondas acima de 290 nm e, de acordo com dados fornecidos pela indústria^[86], o comprimento de onda de corte é em torno de 320 nm .

3.2.1) Limpeza e tratamento dos substratos

Filmes ultrafinos, quando depositados sobre outro material, passam a incluir efeitos da formação de uma camada de depleção devido à transferência de carga, reações químicas, mudanças conformacionais ou outro tipo de rearranjo da carga e da estrutura eletrônica entre os materiais que constituem a interface. Nestes casos, a interface não pode ser considerada como um simples contato entre a camada orgânica e o substrato (metal ou filme inorgânico condutor). Portanto, entender a natureza das interfaces *substrato/polímero* é de fundamental importância para o estudo das propriedades ópticas ou elétricas dos polímeros conjugados e de seus dispositivos eletrônicos. Desse modo, a limpeza dos substratos é um procedimento realizado de modo rigoroso e criterioso antes da deposição dos filmes poliméricos.

Para a limpeza de lâminas de quartzo e vidro utilizadas como substrato, foi empregado o método *RCA*^[87] de hidrofilição. Este método de tratamento consistiu da utilização de soluções químicas com caráter básico e ácido de composições descritas na **Tabela 4**. Uma

⁸⁶ http://www.schott.com/optics_devices/english/products/flash/abbediagramm_flash.html. Acesso: 01/12/2004.

⁸⁷ KERN, W. **Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide**, *Semiconductor International*, v. 94, 1984.

limpeza prévia dos substratos deve ser realizada com água e detergente esfregando-os suavemente com uma esponja macia, e após a lavagem, devem ser imersos em acetona *P.A.* aquecida ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) durante 10 a 15 minutos.

A limpeza pelo método *RCA* deve ser realizado em uma capela usando-se luvas e as soluções manipuladas com o devido cuidado. Inicialmente, as lâminas são imersas na solução básica ainda fria e aquecidas até 80°C sem, no entanto, exceder 85°C , permanecendo durante 15 minutos. Após este tempo, as lâminas são exaustivamente lavadas com água ultrapura e em seguida imersas na solução ácida previamente aquecida a 80°C . Após um período de 15 minutos as lâminas devem ser retiradas e exaustivamente enxaguadas com a água ultrapura novamente.

Tabela 4. Componentes e proporções das soluções usadas para limpeza de substrato

Solução	Componentes			Proporção
	I	II	III	
<i>Básica</i>	H_2O (ultrapura)	H_2O_2	NH_4OH	5:1:1
<i>Ácida</i>	H_2O (ultrapura)	H_2O_2	HCl	6:1:1

Este procedimento atribui condições favoráveis de hidrofilição às superfícies das lâminas para a deposição da monocamada pelo método *LbL*. Finalmente as lâminas são secas com um fluxo de nitrogênio. A água ultrapura usada em todos os experimentos foi obtida através do ‘*Nanopure Infinity- Ultrapure Water System*’ da *Barnstead* com resistividade de $18,3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

Para os substratos de vidro com *ITO*, foi utilizado o método de limpeza proposto por *Kim* e colaboradores^[88] no estudo da influência dos tratamentos químicos dos substratos sobre a eficiência de *OLEDs* de *PPV*. Nesse método, os substratos são limpos no ultra-som por 15 min em solução de *água-régia* diluída, e, posteriormente, lavadas em abundância com água ultrapura. Segundo os resultados obtidos por *Kim*^[88], essa limpeza aumenta a rugosidade da superfície do *ITO*, o que favorece a aderência e contato dos filmes de *PPV* sobre esse óxido e, conseqüentemente, a eficiência dos seus *OLEDs*.

⁸⁸ KIM J.S., et al. **Indium-tin oxide treatments for single-and double layer polymeric lightemittingdiodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance.** J. Appl. Phys. v. 84, n.12, p. 6859, 1998.

A solução diluída de *água-régia*^[89] foi preparada adicionando-se HNO_3 em HCl muito lentamente na proporção de 1:3. Este procedimento deve ser realizado em uma capela e procedendo cuidadosamente durante o manuseio dos componentes, preferencialmente usando luvas como proteção. Após 15 minutos, dilui-se o conteúdo $HNO_3:HCl$ em 20 partes de água ultrapura.

3.2.2) Tratamento químico do ITO com água-régia

Nos dispositivos *OLEDs*, o *ITO* é tipicamente o eletrodo (ânodo) mais amplamente usado, seja pela disponibilidade, tratabilidade ou pelas qualidades optoeletrônicas do óxido, tais como baixa resistividade (em torno de $20\Omega/\square$) e boa transparência na região do visível ($\sim 80\%$). Neste trabalho, nós investigamos o papel das interfaces formadas pelo *ITO* e filme orgânico. Estamos interessados, em particular, no efeito da estrutura (morfologia) das superfícies do *ITO* modificadas pelo tratamento químico com uma solução diluída de *água-régia*.

Os substratos foram submetidos a diferentes tempos de tratamento nesta solução variando entre 5 e 90 minutos à temperatura ambiente. Em seguida eles foram abundantemente lavados com água ultrapura e secados com fluxo de N_2 .

As propriedades da superfície do *ITO* (rugosidade, morfologia e espessura) dependentes com o tempo de tratamento foram investigadas por microscopia de força atômica (*AFM*) e por medidas ópticas de absorção e reflexão. Além disto, foram automontados filmes orgânicos sobre estas superfícies tratadas e as propriedades ópticas dependentes do tempo de tratamento e da espessura dos filmes orgânicos depositados também foram investigados. Para determinar as espessuras dos filmes de *ITO* utilizou-se a técnica de *perfilometria e interferometria*.

3.2.3) Decapagem do ITO

A decapagem do *ITO* sobre vidro é um processo de corrosão do material pela reação química do zinco com ácido clorídrico (HCl) resultando na formação de sais de estanho e índio que são solúveis e facilmente removíveis com água. A metodologia utiliza uma suspensão de zinco diluído em água. Esta suspensão é espalhada sobre a superfície do *ITO* não protegido (a outra parte do substrato é protegida com uma fita adesiva). Após 15 minutos,

⁸⁹ Composição e proporção da solução de água-régia diluída: (1:3:20) de $HNO_3:HCl:H_2O$:

estando esta superfície seca, o substrato é imerso em uma solução aquosa de HCl 1 Mol/L por 30 segundos. A reação do zinco e com o HCl corrói a superfície do ITO não protegida. Com o auxílio de um bastão com algodão (“cotonete”) remove-se o ITO com facilidade.

O substrato deve ser lavado exaustivamente com água ultrapura (*Mili-Q*) corrente, posteriormente, submerso em acetona *P.A.* e submetido ao ultra-som para remoção da cola do adesivo. Após a lavagem com água ultrapura as lâminas são secas em nitrogênio. Como resultado, uma superfície do substrato contém uma região coberta com ITO e outra região decapada expondo a superfície do vidro.

A Figura 30 ilustra a superfície do substrato $ITO/vidro$ parcialmente decapado. O objetivo da decapagem foi obter em um mesmo substrato uma estrutura em que os filmes estivessem automontados sobre um mesmo substrato com e sem ITO . As propriedades ópticas do filme automontado na parte contendo apenas o vidro foram tomadas como referência pois a interface de vidro mostra-se inerte como será visto no capítulo de resultados.

Figura 30. Diagrama mostra dois locais de aquisição da fotoluminescência. O local da fotoluminescência da referência (parte superior) sem a presença do filme de ITO e o local de fotoluminescência sobre ITO (parte inferior). O detalhe ilustra um substrato de vidro com ITO parcialmente decapado.

Deste modo, as medidas de fotoluminescência integrada sobre o ITO (I_{ito}) serão feitas em comparação com a superfície de vidro de tomada como referência (I_{ref}). Portanto, a dependência da razão I_{ito}/I_{ref} com a distância entre o polímero emissor de luz e o ITO foi investigada para a mesma estrutura de multicamadas analisada. A utilização desta razão I_{ito}/I_{ref} neste trabalho se deve à eliminação de efeitos de excitação, como, por exemplo, eventuais mudanças da absorção com a espessura do espaçador.

3.2.4) Metalização dos substratos

Filmes metálicos (*Au*, *Al*) foram depositados sobre substratos de vidro. A deposição metálica é feita em uma metalizadora *BALTEC* por evaporação a partir de uma resistência aquecida (cadinho de tungstênio) sob uma pressão em torno de $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ a taxa de crescimento em torno de $0,50 \text{ nm/s}$. Estes substratos foram protegidos por máscaras de modo que a evaporação forme faixas metalizadas ($2 \times 10 \text{ mm}^2$) espaçadas de 3 mm . A Figura 31 ilustra uma seqüência típica de metalizações em lista sobre um mesmo substrato de vidro com espessuras variando de 10 a 200 nm . Como na superfície de *ITO*, utilizamos cada superfície exposta de vidro nas vizinhanças das superfícies metalizadas como referência para as medidas ópticas. Assim, as medidas de fotoluminescência integrada sobre o metal (I_{metal}) serão feitas em comparação com a superfície de vidro de tomada como referência (I_{ref}) para a mesma estrutura de multicamadas analisada. A dependência da razão $I_{\text{metal}}/I_{\text{ref}}$ será analisada com a distância entre o polímero emissor de luz e o metal.

Figura 31. Ilustração uma seqüência típica de metalizações em lista sobre um mesmo substrato de vidro utilizado neste trabalho com espessuras variando de 10 , 20 , 40 , 70 , 100 e 200 nm . No detalhe, uma estrutura multicamadas formadas dos filmes emissor/espaçador/substrato metálico (abaixo) ou vidro (acima).

3.2.5) Adsorção de filmes por automontagem

Decher e colaboradores^[22] desenvolveram um método para automontagem de camada-por-camada (*LbL*, ‘*Layer by Layer*’) bastante versátil e foi aplicado aos polieletrólitos^[22] e

polímeros conjugados^[90] para a fabricação de películas finas e multicamadas. Este método consiste da adsorção alternada de camadas catiônicas e aniônicas de polímeros sobre um substrato tratado previamente. O termo automontagem (*'self assembly'*) pode ser entendido como *a formação autônoma de componentes em estruturas em forma de blocos sem a intervenção humana*. Este método é baseado no processo de adsorção física em que moléculas de polieletrólitos de cargas opostas são adsorvidas em uma superfície de carga oposta devido à atração eletrostática.

A Figura 32 ilustra a formação de um filme de multicamadas sobre o substrato tratado (hidrofilizado) a partir da sua imersão em uma solução catiônica formando uma primeira monocamada. Grupos iônicos mantêm-se expostos invertendo o sinal da carga na superfície – *passo A*. Esta superfície é então imersa em uma solução aniônica. Novamente, uma camada é adsorvida mas agora a superfície carregada é restaurada - *passo B*. Da repetição de ambos os passos (*A, B, ...*) obtém-se multicamadas ultrafinas de moléculas dos polieletrólitos precursoras adsorvidas alternadamente sobre um substrato.

Figura 32. Esquema da construção de multicamadas automontadas por adsorção consecutiva de polieletrólitos aniônico e catiônico.

Neste trabalho, nós implementamos uma nova metodologia como uma alternativa para produzir filmes automontados *LbL*. No procedimento convencional, após a adsorção de cada camada, o excesso de material era removido por um banho em água ultrapura e a superfície era secada por um fluxo de nitrogênio (N_2) direcionado sobre o substrato. Com esta nova abordagem, o banho em água e fluxo de N_2 foi substituído pela rotação da amostra após cada

⁹⁰ FERREIRA, M; RUBNER, M. F. **Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 1. Layer-by-Layer Manipulation of Conjugated Polyions.** *Macromolecules*, v. 28, p.7107 (1995).

imersão do substrato o que otimizou o tempo e a qualidade (homogeneidade) das amostras. Este novo procedimento é ilustrado na Figura 33.

Figura 33. (A e B) Ilustração esquemática do método de automontagem via adsorção eletrostática, indicando as etapas de: 1. deposição de policação, 2) remoção de excessos do substrato contendo uma camada de policação, 3) deposição do poliânion e 4) remoção de excessos do substrato contendo camadas alternadas de policação e poliânion.

O substrato é imerso na solução catiônica (1) durante um período de tempo. Após a retirada, o excesso é removido com o giro (~ 40 Hz) da amostra com um rotor caseiro (2), uma camada de policações é adsorvida a superfície do substrato. Este mesmo procedimento é repetido com a imersão (3) do substrato na solução aniônica obtendo-se uma bicamada de polieletrólitos de cargas opostas. Após a retirada, o excesso é removido com o giro da amostra com um rotor caseiro (4). Este procedimento cíclico se repete n vezes para a adsorção de n bicamadas.

3.2.6) Estrutura do sistema de amostras estudado

O perfil dos sistemas estudados neste trabalho apresenta as seguintes características (Figura 34). Após o tratamento de limpeza dos substratos, estes são parcialmente metalizados. Em seguida, os filmes orgânicos (espaçador e posteriormente, o polímero precursor do PPV – PTHT/DBS) são automontados pelo método *LbL* sobre o substrato. O filme multicamadas é em seguida tratado termicamente em uma estufa a 110 °C durante *30 minutos* sob vácuo de *65*

Torr para a conversão do precursor *PTHT* em filme do polímero conjugado *PPV* formando finalmente a estrutura: substrato/espaçador/PPV.

Figura 34. Esquema de uma estrutura multicamadas composta por (de baixo para cima): substrato/metal/bicamadas do polímero espaçador/bicamadas do polímero precursor do *PPV*.

Para a formação dos filmes *LbL* de *PPV* a partir do polímero precursor, o substrato foi imerso alternadamente nas soluções aquosas de *PTHT* (*polication*) e de *DBS* (*ânion*). A **Tabela 5** mostra os valores otimizados dos parâmetros de crescimento (concentração e tempo de imersão) do filme a partir das soluções de *PTHT* e de *DBS*.

Tabela 5. Valores otimizados para o crescimento dos filmes *PTHT/DBS*.

Solução aquosa	Concentração	tempo de imersão (s)
<i>PTHT</i>	0,3mg/ml diluído água	10
<i>DBS</i>	10^{-2} Mol/L	30

3.3 Instrumentação

As propriedades e características dos materiais usados no desenvolvimento deste trabalho foram avaliadas nas suas propriedades ópticas e estruturas com ênfase na uniformidade, espessura de filmes, linearidades da adsorção camada-por-camada, morfologia de superfície dos filmes orgânicos e metálicos, usando as seguintes ferramentas de análise de materiais.

3.3.1) Absorbância UV-VIS e infravermelho

Os filmes multicamadas foram caracterizados usando um espectrofotômetro *Hitachi Modelo U-2001*, do Grupo de Polímeros do *IFSC*, para monitorar o crescimento dos filmes e determinar os espectros de absorbância característicos dos filmes no intervalo de comprimento de onda entre *190 a 1100 nm* em temperatura e atmosfera ambientes.

As medidas de absorção na região do infravermelho foram realizadas no Grupo de Biofísica do *IFSC* usando-se um espectrômetro *FTIR Nicolet 560*, no intervalo entre *1300 a 2000 cm⁻¹* em temperatura e atmosfera ambientes para monitorar a incorporação de carbonila durante o processo de conversão térmica do polímero precursor no polímero conjugado emissor de luz, o poli(*p*-fenileno vinileno) o *PPV*.

3.3.2) Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência foram utilizadas para avaliar a dependência da emissão de luz dos filmes ultrafinos de *PPV*, referidos como camada de prova, com as interfaces. O aparato usado para estas medidas é formado por uma fonte de excitação, monocromador, detector de luz (*TFM* - Tubo Fotomultiplicador Hamamatsu alimentado por uma fonte de tensão) e 'lock-in'. Detalhes da montagem são mostrados na Figura 35. Para os espectros de fotoluminescência, o polímero foi excitado em *441 nm* com *Laser He-Cd* ($\sim 5 \text{ mW/cm}^2$) modulada por um 'chopper' (*Scientific Instruments – Mod SC3*) em uma frequência de *40 Hz*. Os espectros de fotoluminescência foram obtidos usando uma fotomultiplicadora acoplada a um monocromador *0,5 m (Spex500)* utilizando detecção 'lock-in'. As amostras foram alocadas em um criostato de circuito fechado de hélio a uma pressão atmosférica de $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$.

3.3.3) Perfilometria

Os filmes orgânicos multicamadas automontadas sobre vidro e os filmes de *ITO* foram medidos usando um perfilômetro *TALYSTEP Modelo Taylor-Hobson*. A perfilometria é uma técnica baseada em uma medida mecânica de contado em que uma agulha com ponta de diamante percorre uma linha sobre um degrau para obter a altura deste. Quanto se trata do filme polimérico orgânico, este degrau é obtido através de um corte com um bisturi sobre a

superfície do filme formando um sulco. Para as medidas de espessura dos filmes de *ITO*, a decapagem de parte do filme forma um degrau entre o substrato e o filme.

Figura 35. Diagrama do sistema fotoluminescência para as medidas de emissão pela técnica de detecção com “lock-in”.

3.3.4) Topografia

Neste trabalho, a *microscopia de força atômica* ou *AFM*^[91] foi uma ferramenta utilizada para avaliar a morfologia (*rugosidade*) nas superfícies das amostras, a cinética de crescimento e espessura dos filmes orgânicos. Um *microscópio de força atômica* pode ser usado nos modos *contato*, *intermitente* ou no modo *não contato* para se obter imagens topográficas de uma superfície. As imagens dos filmes orgânicos foram obtidas no modo de operação intermitente. As medidas de espessura dos filmes orgânicos foram feitas através da avaliação da profundidade do sulco feito sobre o filme com um corte usando-se a ponta de

⁹¹ Atomic Force Microscopy. Modelo: Multimode Nanoscope III – Digital Instruments Nanoscope.

prova do *AFM* sobre a superfície do filme. Detalhes são obtidos da Tese de Doutorado de Marcelo A. P. da Silva^[92].

Diferentes ferramentas matemáticas podem ser usadas para avaliar a rugosidade de uma superfície. Tipicamente, os parâmetros usados para medir a rugosidade são o desvio padrão médio (*'RMS - root mean square'*), a densidade espectral de potência DEP (*'PSD - power spectral density'*) e a autocovariância.

- a) *RMS* – este parâmetro é o mais simples das três ferramentas acima para avaliar a rugosidade de uma superfície e calcula o desvio padrão da altura descrevendo a distribuição de alturas em torno de um valor médio. É usado para avaliar superfícies que tem uma distribuição de altura do tipo Gaussiana ou próxima desta.
- b) *DEP* ou *PSD* - descreve a distribuição da variância de um processo aleatório no domínio da frequência. É definida pela transformada de Fourier no espaço de frequência. É usado para caracterizar superfícies que tem uma variação periódica da altura.
- c) *Autocovariância* – é a inversa da transformada de Fourier do produto da transformada de Fourier pelo complexo conjugado. É usado para medir comprimentos em uma imagem tal como o espaçamento atômico.

Neste trabalho, nós usamos as imagens obtidas por *AFM* e a rugosidade foi avaliada pelo parâmetro '*rms*' descrito acima usando o 'programa computacional' fornecido pelo equipamento de *AFM*.

Em microscopia de força atômica (*AFM*), as imagens são obtidas pela varredura da superfície por uma ponta de prova usando uma balança piezoelétrica (Figura 36). A medida é monitorada usando-se um sistema ótico de detecção da reflexão do feixe de luz (laser) refletido na parte traseira do '*cantilever*'. Quando o '*cantilever*' é desviado, o ângulo do feixe refletido muda e o ponto de incidência do feixe sobre diferentes partes do fotodetector. As medidas das deflexões são usadas para gerar um mapa da topologia da superfície.

⁹² SILVA, Marcelo de Assumpção Pereira da. **Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica**. Tese de Doutorado apresentada ao FCM-IFSC/IQSC/EESC-USP em 16.03.2001.

Figura 36. Ilustração do sistema AFM para mapeamento de superfícies.

3.3.5) Refletividade e Transmitância

Neste estudo, as transmitâncias ($\mathfrak{T}$) e a refletância ($\mathfrak{R}$) de um filme de *ITO* sobre vidro foram investigadas usando-se um espectrofotômetro *UV-VIS-NIR*, modelo Varian Cary 5G do Instituto de Química de São Carlos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho. Ele é subdividido em duas partes gerais: A caracterização, Propriedades Ópticas dos filmes orgânicos e metálicos utilizados.

Neste trabalho, foram estudadas as seguintes propriedades: a) Influência da estrutura da interface nos estados energéticos e processos de recombinação radiativa e não-radiativa do PPV; b) Processos de transferência de energia da molécula excitada para a interface; c) Efeito do aumento da luminescência induzido pela amplificação dos campos da radiação de excitação por nanoestruturas metálicas ou por efeito de cavidade nas propriedades de emissão.

4.1 *Caracterização dos filmes orgânicos automontados*

A caracterização do crescimento dos filmes orgânicos automontados é apresentada nesta seção. Este estudo foi realizado através das medidas de absorbância na região *UV – Visível*,

bem como de espessura por microscopia de força atômica (*AFM, atomic force microscopy*) e por perfilometria. Os filmes orgânicos foram crescidos por adsorção camada-por-camada (*LbL*).

4.1.1) Filmes espaçadores

A utilização deste tipo de filme orgânico denominado de ‘espaçador’ teve como propósito separar a camada de prova emissora de luz de *PPV* das superfícies metálicas de forma gradual e controlada ao nível de monocamada. Para este fim, foram examinados os polieletrólitos *PDAC/PSS* e *PAH/PVS* como candidatos à formação das camadas espaçadoras.

Inicialmente, foram feitas medidas de absorvância *UV-Vis* em soluções aquosas de *PDAC* e de *PSS* como mostra a Figura 37. Ambas as soluções apresentam-se incolor. Para o *PDAC*, não foi observada absorvância ou emissão na faixa de comprimento de onda entre 190 e 500 nm. Já a solução de *PSS* apresenta um único pico de absorção em torno de 225 nm, atribuído a transições entre estados localizados de alta energia relacionados com o anel aromático presente na estrutura do *PSS*.

Figura 37. Absorvância de soluções aquosas de *PDAC* (▲) e de *PSS* (○). Para efeito de comparação também é mostrada a absorvância da água (- - -).

O crescimento de um filme espaçador formado pela díade *PDAC/PSS* com 50 bicamadas sobre substrato de quartzo foi acompanhado através das medidas de absorvância na região *UV-Vis* após a adsorção de cada camada. Do mesmo modo, filmes do espaçador formado pela díade *PAH/PVS* foram estudados.

A Figura 38 mostra a evolução da absorvância dos filmes a cada bicamada de *PDAC/PSS* (a) e de *PAH/PVS* (b) depositada sobre quartzo. O detalhe da figura também mostra que existe uma correspondência linear entre o número de bicamadas depositadas e a absorvância dos filmes o que indica a deposição da mesma quantidade de material na deposição de cada bicamada.

Para acompanhar o crescimento por bicamada adsorvida sobre o substrato, medidas de espessura foram realizadas por *AFM* em cada série de filmes *PDAC/PSS* e *PAH/PVS*. A Figura 39 mostra que existe uma correspondência linear entre a quantidade de bicamada depositada e a espessura da camada. Da dependência linear de crescimento da espessura com a quantidade de bicamada depositada pode-se determinar uma espessura média de *1,97 nm* por bicamada para o filme formado pela díade *PDAC/PSS* e de *3,20 nm* por bicamada para o filme formado pela díade *PAH/PVS*.

Figura 38. Evolução da absorvância de um filme multicamadas de *PDAC/PSS* (a) e *PAH/PVS* (b). A linha inferior diz respeito à absorvância do substrato puramente. O detalhe mostra um crescimento linear da absorvância em 225 e 240 nm para o *PDAC/PSS* e o *PAH/PVS*, respectivamente, em função do número de bicamadas.

Os filmes ópticos a partir da díade de *PDAC/PS* da díade de *PAH/PVS* não apresentaram atividade óptica na região de emissão do PPV (entre 500 a 700 nm), no entanto, os filmes orgânicos de *PDAC/PSS* se mostraram mais apropriados para utilização como camada espaçadora que os filmes orgânicos de *PAH/PVS* uma vez que este apresenta espalhamento de luz da região de interesse (400 – 700 nm) como pode ser visto na Figura 38b

A integridade do filme espaçador antes e após o tratamento térmico será investigada a seguir. Esta investigação é necessária uma vez que este filme (espaçador) também será submetido ao processo de tratamento térmico junto com precursor durante o processo de conversão em *PPV*.

Figura 39. Medidas de espessura por *AFM* de filmes orgânicos formados por bicamadas de *PDAC/PSS* (1,97 nm/bic) e *PAH/PVS* (3,20 nm/bic).

A Figura 40 mostra as medidas de absorvância de dois filmes com 2 (A) e 20 (B) bicamadas de *PDAC/PSS*, antes (linhas tracejadas) e após (símbolos) o tratamento térmico (110°C durante 30 min). A sobreposição dos espectros de absorvância em ambos os casos indica que a integridade estrutural e química do filme é preservada, dentro da sensibilidade da medida de absorvância, independentemente da espessura. Traços de água, que eventualmente poderiam estar presente no filme mais espesso (Figura 37 em torno de 200 nm), não foram detectados neste experimento.

Figura 40. Evolução do crescimento da absorvância do espaçador sobre quartzo com $A=2$ bicamadas e com $B=20$ bicamadas e após tratamento térmico (tracejado).

4.1.2) Filmes do polímero precursor do PPV

O crescimento de um filme do polímero precursor do PPV formado pela díade PTHT/DBS também foi acompanhado do mesmo modo que para o espaçador.

A Figura 41 mostra espectros de absorvância para cada bicamada formada pela díade PTHT/DBS nas concentrações iniciais de $(1,6 \text{ mg/ml})$ e (10^{-2} Mol/L) , respectivamente. O precursor PTHT foi diluído em água na proporção de $1:3$. O filme (incolor e homogêneo) apresenta picos de absorção em torno de 200 nm e 230 nm atribuídos a transições entre estados localizados de alta energia envolvendo anéis aromáticos no PTHT e no DBS.

O detalhe desta figura mostra a dependência da intensidade da absorvância em $\lambda=200 \text{ nm}$ em função do número de bicamadas. O crescimento linear da absorvância nos permite deduzir que uma mesma quantidade de material foi depositada após adsorção de cada bicamada para os dois materiais.

Como estamos interessados em crescer uma fina camada (sonda) de PPV sobre o polímero espaçador, é também interessante verificar se a adsorção do polímero precursor do PPV sobre o espaçador apresenta alguma dependência com a sua espessura. Experimentos realizados em nossos laboratórios mostram que a rugosidade dos filmes LbL aumenta com a deposição das bicamadas^[21]. Desta forma, estes autores concluem que a área superficial é aumentada com o número de camadas, o que resultaria em uma maior quantidade de material durante a adsorção molecular.

Figura 41. Crescimento da absorvância de filmes de *PTHT/DBS* em função da quantidade de bicamadas *PTHT/DBS* adsorvidas sobre substrato de vidro. No detalhe, gráfico da intensidade da absorvância em 200 nm em função do número de bicamadas.

A Figura 42 compara as absorvâncias de filmes espaçadores de 2 (*A*) e 20 (*B*) bicamadas de *PDAC/PSS* e as absorvâncias destes mesmos filmes sobre os quais 3 bicamadas de *PTHT/DBS* formam adicionalmente depositados (espectros *A'* e *B'*).

Figura 42. Absorvâncias de filmes espaçadores de 2 (*A*) e 20 (*B*) bicamadas de *PDAC/PSS* e as absorvâncias destes mesmos filmes sobre os quais 3 bicamadas de *PTHT/DBS* formam adicionalmente depositadas (espectros *A'* e *B'*).

Observamos que a variação percentual da absorbância (de $A \rightarrow A'$ e $B \rightarrow B'$ em 200 nm) após a deposição do filme precursor foi de 143 e 112% para os filmes espaçadores de 2 e de 20 bicamadas, respectivamente. Este resultado foi verificado por várias vezes durante a realização do trabalho.

Os experimentos da Figura 42 revelam que, para os materiais utilizados neste trabalho, a adsorção do material precursor não aumenta com o aumento da espessura do espaçador. Os resultados sugerem, porém, uma pequena redução da deposição do material precursor sobre o filme do espaçador mais espesso. Este resultado será relevante para as discussões da seção 4.5.3).

4.2 Caracterização de filmes de PPV

Vamos utilizar filmes automontados de *PPV* no estudo das interfaces. Por isso, é importante caracterizar previamente os filmes de *PPV* pois estes atuarão como sonda para estudar efeitos de interfaces do tipo *metais/polímero* e *ITO/polímero*. Portanto, esperamos que estes filmes apresentem boa qualidade óptica (livre de efeitos espúrios que mascarem alguma influência da interface, boa resolução das linhas espectrais de emissão, homogeneidade, livre de defeitos e centros não radiativos) e uniformidade na espessura em escala nanométrica sobre grande superfície.

4.2.1) Conversão do polímero precursor em PPV

Tratar termicamente o polímero precursor do *PPV* significa mantê-lo a uma dada temperatura em um meio adequado e por um tempo suficiente para que ocorram as transformações (eliminação do grupo de saída) de modo a adquirir as propriedades desejadas do polímero conjugado *PPV*. O tratamento térmico ou processo de conversão é a etapa final da confecção do polímero conjugado *PPV*.

O processo de conversão a baixa temperatura (80°C) foi acompanhado por medidas de absorbância no *UV-Visível* ao se fazer espectros com intervalos de 2 minutos durante 180 minutos conforme mostra a Figura 43. A banda em torno de 200 nm decai monotonicamente ao mesmo tempo em que há um crescimento da banda conjugada do *PPV* entre 300 e 500 nm . Esta banda aumenta em intensidade e se desloca para o vermelho com o tempo de conversão. Estas características indicam a formação e o aumento do tamanho de conjugação do *PPV*.

O processo satura em torno de *90 minutos* para conversão térmica à temperatura de 80°C . Acima desta temperatura o processo de conversão e saturação acontece de forma mais imediata. Este processo de conversão rápida utilizando *DBS* foi estudado em detalhes em tese de doutoramento do *IFSC* por Marletta^[84, 93].

O “grau” ou tamanho de conjugação n , que será designado em número de unidades do monômero do *PPV* (anel benzeno mais o grupo vinila) varia de acordo com o tratamento térmico e com a concentração de *DBS*^[85].

Figura 43. Dinâmica do processo de conversão à temperatura $T_{\text{conv}}=80^{\circ}\text{C}$ de um filme fino multicamadas da solução precursora *PTHT* em *PPV* durante de 180 minutos.

A Figura 44 apresenta a espessura por *AFM* dos filmes de *PPV* após conversão e mostra claramente que estas espessuras variam linearmente com o número de camadas adsorvidas, confirmando os resultados previstos pelas medidas de absorvância (Figura 41). A natureza

⁹³ MARLETTA A, et al. **Rapid Conversion of Poly(p-phenylenevinylene) films at low temperature.** *Advanced Material. Cond. Mater.*, v.12, 69-74, 2000.

linear do crescimento da espessura com o número de camadas adsorvidas corroboram os trabalhos previamente publicados para *PPV* utilizando outros polieletrólitos^[90, 94, 95].

Deste resultado, a espessura média de $0,42 \text{ nm}$ por camada foi obtida para o *PPV* conforme parâmetros de ajuste linear mostrados na figura. As barras de erro foram avaliadas a partir da rugosidade superficial para cada amostra, avaliada em $0,42 \text{ nm}$.

Em suma, entendemos que com o método de deposição *LbL* é concretamente possível a formação de filmes orgânicos de *PPV* com controle de espessura por camada depositada da ordem de 1 nanômetro.

Figura 44. Dependência da espessura dos filmes SA de *PPV* sobre quartzo como função do número de camadas medidas de *PTHHT* e *DBS* por *AFM*.

Já a homogeneidade dos filmes *LbL* de *PPV* sobre pontos aleatórios da superfície do substrato de vidro pode ser demonstrada através de medidas de fotoluminescência. A Figura 45 mostra quatro espectros de fotoluminescência (*PL*) obtidos aleatoriamente de um filme automontado de *PPV*. A reprodutibilidade destas medidas garante a confiabilidade do método *LbL* e a qualidade óptica medida pela alta resolução das estruturas vibracionais dos espectros sobre os substratos estudados neste trabalho. Pode-se observar que o *PPV* preparado pelo

⁹⁴ PANKOVE, J.I. **Optical processes in semiconductors**. N.Y. Dover Publications, 1971.

⁹⁵ MITSUYOSHI, O; YOCHINO, K. **Heterostructure electroluminescent diodes prepared from self-assembly multilayers of poly(p-phenylene vinylene) and sulfonated polyaniline**. J. Applied Phys. v. 34, p. 260-263, 1995.

método *LbL*, dentro da maioria dos polímeros conjugados, é o que apresenta uma melhor resolução espectral das estruturas vibracionais ^[96].

Esta etapa de conversão térmica está mol/Lmente associada à incorporação de impurezas tendo como consequência a quebra de conjugação que se manifesta através da baixa qualidade óptica dos filmes. Isto tem enorme influência sobre as propriedades eletrônicas e ópticas de polímeros conjugados, uma vez que a “*não localização*” eletrônica é fortemente dependente do grau de conjugação da cadeia do polímero.

Figura 45. Quatro espectros de emissão de um filme de *PPV* (5K) coletado em pontos diferentes da amostra

O objetivo dos experimentos que se seguem é investigar a influência do processo de conversão nas propriedades ópticas dos filmes de *PPV* depositados sobre substratos de vidro e de *ITO*. A evidência da interdifusão de impurezas nas camadas ativas de dispositivos oriundas da interface *ITO/polímero* é relatado na literatura ^[97].

Nos nossos experimentos, filmes orgânicos com espessuras variadas foram depositados sobre *quartzo* e *ITO*, usando procedimentos de deposição idênticos e convertidos a 110 °C durante 30 minutos em estufa à pressão de em torno de 63,75 Torr.

⁹⁶ PICHLER, K. *et al.* **Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene).** Phys. Condens. Matter. v.5, n. 20, p.7155-7172, 1993.

⁹⁷ BIANCHI, R.F. *et al.* **Characterization of indium-tin-oxide films treated by different procedures: effect of treatment time in aqua regia solution.** Materials Science and Engineering C, V.24, p.595-599, 2004.

A Figura 46(a e b) dá um exemplo de como o procedimento de conversão e diferentes substratos podem alterar as propriedades ópticas do *PPV* quando as espessuras desses filmes se tornam pequenas. Estas figuras mostram espectros de absorbância na região *UV-Vis* em função do número de bicamadas de *PTHT/DBS* depositados sobre substratos de quartzo. O crescimento da absorbância se deve ao aumento da espessura. Porém, observa-se um deslocamento espectral para altas energias à medida que a espessura do *PPV* diminui para os dois casos.

Figura 46. Evolução da absorbância com as espessuras da camada ativa de *PPV* em número de bicamadas de pré-polímero *PTHT/DBS* depositada sobre quartzo (a) e ITO (b) e convertido a 110 °C durante 30 minutos com vácuo de 85 mbar (~ 63,75 Torr).

Similar dependência com a espessura também foi observada por Hong^[98]. Segundo Hong, “uma condição necessária para tais observações é que a espessura por bicamada não deve exceder 15Å”.

A Figura 46 ainda mostra que o *PPV* depositado sobre quartzo recupera suas características de alta conjugação com aproximadamente ~8 camadas ou 4 nm, enquanto que o *PPV* sobre ITO precisa de aproximadamente 32 camadas ou 16 nm.

⁹⁸ HONG, H. *et al.* **Blue luminescence induced by confinement in self-assembled films.** Supramolecular Science, v.4, p. 67-73, 1997.

A intensidade da absorbância não tem o mesmo crescimento linear daquele esperado para os filmes *LbL* apresentados até este ponto (Figura 41 e Figura 44), conforme mostra a Figura 47. Esta figura compara as intensidades da absorbância medida em 441 nm (comprimento de onda de excitação do *laser* de *He-Cd*) para filmes convertidos de *PPV* sobre quartzo e *ITO*, bem como, a intensidade da absorbância de filmes de *PTHT/DBS* medida em 200 nm, em função do número de camadas.

Figura 47. Intensidade da absorbância de filmes de *PTHT/DBS* (Δ) medida em 200 nm em função do número de camadas e as intensidades da absorbância medida em 441 nm para filmes de *PPV* sobre quartzo (O) e sobre *ITO*, ($\square$).

Os resultados acima podem indicar uma mudança conformacional do *PPV* ou uma diminuição da conjugação efetiva devido à desordem molecular próximo as interfaces ou um confinamento quântico dos portadores de carga, conforme a literatura^[99,100,101]. Estas modificações nos estados energéticos do *PPV* próximo às interfaces também podem ser produzidas pela quebra de conjugação devido à incorporação de carbonila (oxidação) através da interface externa em contato com a atmosfera durante o processo de conversão térmica do

⁹⁹ FURAKAWA, M. *et al.* Time-Resolved excitonic luminescence processes in poly(phenylenevinylene). J. Phys. Soc. Japan, v.58, n. 8, p. 2976-2987, 1989.

¹⁰⁰ CHANG, R. *et al.* Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. Chem. Phys. Let. 317, p.142-152, 2000.

¹⁰¹ WONG, K. S. *et al.* Correlation Between Conjugation Length And Nonradiative Relaxation Rate In Poly(Para-Phenylene Vinylene) - A Picosecond Photoluminescence Study. J. Phys. C.- Solid State Phys, v. 20, n.11, p.L187-L194, 1987

precursor do *PPV*. Esta hipótese foi verificada ao se fazer o tratamento térmico dos mesmos filmes, em atmosfera controlada inerte, e ao comparar com o tratamento dos filmes usualmente convertidos a baixa pressão.

Surpreendentemente, os filmes de *PPV* convertidos em *atmosfera inerte* ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos , encapsuladas com hélio) não apresentaram dependência da posição dos espectros de absorção com a espessura conforme mostra a Figura 48. Isto sugere que a interface atmosfera/polímero durante o tratamento térmico determina, de modo decisivo, a qualidade dos filmes ultrafinos de *PPV*. Em particular, estes filmes ultrafinos serão utilizados como sonda na investigação dos efeitos de interface sobre as propriedades ópticas dos filmes variando a distância entre o filme orgânico e substrato. Também se nota o aparecimento de uma estrutura por volta de 500 nm (seta) em todos os espectros de absorção dos filmes convertidos em ambiente inerte de hélio. Esta estrutura está presente em todas as amostras de *PPV* de alta qualidade^[96].

Figura 48. Evolução da absorbância com o crescimento da espessura da camada ativa de *PPV* (em número de bicamadas de pré-polímero *PTHT/DBS*) depositada sobre quartzo (a) e ITO (b) e convertidas a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos em atmosfera inerte de hélio.

O efeito da atmosfera inerte sobre propriedades ópticas dos filmes ultrafinos foi investigado na Figura 49. A parte superior da figura mostra os espectros infravermelhos (*FTIR*) de dois filmes de *PPV* convertidos a 110°C e a 230°C à pressão de $\sim 63,75\text{ Torr}$. O

modo vibracional em 1690 cm^{-1} atribuído^[102] a carbonila (-C=O) é predominante nestes dois espectros, sendo mais expressivo para o filme convertido à temperatura de 230°C , indicando uma maior presença da carbonila.

A parte inferior da figura mostra o espectro *FTIR* de um filme de *PPV* convertido em ambiente inerte a temperaturas altas (230°C). Com efeito, o modo vibracional em 1690 cm^{-1} foi significativamente reduzido tornando-se quase imperceptível. Isto mostra que o controle da atmosfera durante o processo de conversão destes filmes orgânicos apresenta enorme influência sobre as suas propriedades ópticas uma vez que a incorporação de carbonila pode alterar o tamanho de conjugação do *PPV* em filmes extremamente finos.

Figura 49. Evolução da estrutura vibracional atribuída a carbonila (em 1690 cm^{-1}) nos espectros infravermelhos mol/Lizados em 1518 cm^{-1} de filmes de *PPV* sobre substrato de silício em função do tratamento térmico. (I) Filme convertido a 110°C , (II) Filme convertido a 230°C , ambos a $\sim 63,75\text{ Torr}$ e (III) Filme convertido a 230°C em atmosfera inerte de Hélio. O detalhe mostra a carbonila incorporada durante o tratamento térmico e a conseqüente quebra de conjugação.

As outras duas explicações para as modificações dos espectros de absorvância envolvendo confinamento quântico e mudança de conformação, e que foram consideradas na

¹⁰² WANG, H.L. et al. **Controlled unidirectional energy transfer in luminescent self-assembled conjugated polymer superlattices**. Chemical Physics Letters. v. 315, p.173-180, 1999.

literatura, não puderam ser confirmadas nos experimentos acima envolvendo atmosfera inerte, para os quais os efeitos da incorporação da carbonila foram apreciavelmente reduzidos.

Para minimizarmos os efeitos produzidos na interface polímero/atmosfera durante o processo de conversão adotamos doravante a conversão em atmosfera inerte. Para isto foi adotado o procedimento de encapsulamento das amostras em ampolas que são inicialmente evacuadas, preenchidas com gás hélio e lacradas.

4.3 Caracterização dos filmes de ITO

Por apresentar alta eficiência como eletrodo injetor de buracos, o *ITO* tem sido utilizado como contato ânodo em dispositivos orgânicos emissores de luz do tipo *OLED*^[103]. As propriedades ópticas e elétricas do *ITO* são altamente dependentes da sua composição, espessura, de parâmetros e técnicas de deposição. A forte correlação entre o desempenho dos *OLED*'s e o tipo de tratamento que se dá à superfície dos filmes de *ITO* utilizado como ânodo tem sido mostrado previamente^[88,104]. Entre os vários tipos de tratamentos, o ataque químico^[88] e físico^[104,105] têm sido amplamente usados com o propósito de mudar as propriedades de superfície do filme de *ITO*. Estes tratamentos geralmente produzem um desgaste da superfície por remoção física ou corrosão química. Além disto, parâmetros como função trabalho e a rugosidade da superfície do *ITO* são alterados pelo efeito do tratamento e têm um efeito crucial na injeção de carga na camada ativa do *OLED*. A melhora do desempenho destes dispositivos é entendida como resultado do aumento da eficiência da injeção de carga^[88,106,107] após o tratamento. No entanto, ainda não está estabelecido o efeito das propriedades ópticas do *ITO* tratado quimicamente nas propriedades da camada ativa e dos dispositivos^[88].

Relatamos nesta seção a investigação das propriedades de reflectância e transmitância óptica de filmes de *ITO* e as conseqüentes modificações destas propriedades ópticas em

¹⁰³ TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. **Organic electroluminescent diodes**. Appl. Phys. Lett. v.51, p. 913, 1987.

¹⁰⁴ WU, C.C. *et al.* **Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices**. Appl. Phys. Lett., v.70, n. 11, p.1348, 1997

¹⁰⁵ LEE, K. H., *et al.* **Mechanism for the increase of indium-tin-oxide work function by O₂ inductively coupled plasma treatment**. J. Appl. Phys., v. 95, n.2, p.586-590, 2004.

¹⁰⁶ PARKER, I.D. **Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes**. J. Appl. Phys., v.75, p. 1656, 1994.

¹⁰⁷ LI, F., *et al.* **Effects of aquaregia treatment of indium-tin-oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes**. Appl. Phys. Lett., v.70, n. 20, p.2741, 1997.

função do tratamento aplicado a estes filmes com solução acídica de água régia diluída. Neste momento estamos basicamente interessados no estudo da influência da interface *ITO*/polímero e relatamos as influências do tratamento químico da superfície sobre as suas propriedades ópticas do *ITO* e também sobre as propriedades ópticas de filmes de polímeros automontados sobre o *ITO*.

4.3.1) Morfologia da superfície do *ITO* tratada quimicamente

Um filme de *ITO* sobre vidro foi tratado à temperatura ambiente com água-régia diluída^[108] utilizando o procedimento de tratamento químico descrito na seção (3.2.2). É importante que o *ITO* tenha sido previamente submetido a uma limpeza por imersão em acetona *P.A.* sob agitação ultra-som durante 30 min para retirada de eventuais impurezas orgânicas. O procedimento de ataque químico consistiu na imersão do substrato na solução de água-régia durante um tempo de 90 min, retirando-se o substrato para medidas de reflectância. Após cada retirada do substrato da água régia, tomou-se o devido cuidado de enxaguá-lo exaustivamente com água Mili-Q e secá-lo com fluxo de nitrogênio.

A análise da textura ou da morfologia da superfície de amostras de *ITO* tratadas com água régia foi realizada e parâmetros de rugosidade foram obtidos através das imagens de *AFM*. Três amostras de filmes de *ITO* sobre vidro foram tratadas com a água régia diluída durante 5, 50 e 80 min. As imagens mostradas na Figura 50 retratam as superfícies com área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ destes filmes de *ITO* feitas por *AFM* no modo intermitente.

Figura 50. Imagens por *AFM* das superfícies de três amostras de *ITO* de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ mostrando a textura após ataque químico com água régia diluída durante 5, 50 e 80 minutos com os correspondentes valores de rugosidade 3,2 nm, 9,2 nm e 10,5 nm.

¹⁰⁸ $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:3:20)

Fica evidente nestas imagens a formação de estruturas granulares (ilhas) sobre as superfícies das amostras de *ITO* cujo tamanho de grãos varia com a duração do tratamento. Com estas imagens, foi possível avaliar a dependência da rugosidade das superfícies do *ITO* com o tempo de tratamento. A rugosidade aumentou de 3,2 até 10,5 nm para tratamentos de 0 a 80 minutos de duração.

As medidas de espessura dos filmes de *ITO* foram realizadas por perfilometria e os resultados da Figura 51 mostram a dependência da espessura (a altura do degrau) com o tempo de tratamento em água régia diluída. Resultados semelhantes foram obtidos por Bianchi *et al*^[97]. Pode-se dizer que o ataque químico por 65 minutos produz um desgaste de aproximadamente 50 % na espessura da amostra (espessura inicial de 120 nm).

Figura 51. Espessura do filme de *ITO* em função do tempo de tratamento com água régia diluída.

Deve-se, no entanto, notar que para este tempo de tratamento a mais alta rugosidade obtida (valor em *rms* de 10,5 nm) não superou 20% da espessura do filme de *ITO*. Com isto, podemos inferir que foi mantida a integridade do filme de *ITO* no seu volume e mantidas as propriedades de volume usualmente chamadas propriedades de volume. O mesmo efeito é observado nos diversos tratamentos apresentados na literatura^[104] e que apenas as propriedades de superfície dos filmes de *ITO* são alterados, permanecendo as propriedades de volume sem alteração. No entanto, a espessura do filme de *ITO* é um parâmetro determinante no perfil da reflectância deste filme, como será mostrado mais adiante.

4.3.2) Propriedades elétricas do ITO tratado quimicamente

Medidas da resistência de folha para o *ITO* em função do ataque químico podem revelar dados importantes das propriedades de volume deste material. A resistência de camada da amostra de *ITO*, determinada a partir da inclinação da curva de voltagem (V) versus corrente (i), foi obtida através de técnica de medida elétrica de quatro pontas. Esse método é simples e comumente utilizado, sendo indicado para medidas de resistividade média de materiais homogêneos.

A Figura 52 mostra as curvas de Voltagem (V) versus corrente (i) para dois filmes de *ITO* tratados por 5 e 90 minutos em solução ácida de água régia.

Figura 52. Curvas $V \times i$ para duas superfícies com *ITO* tratados durante 5 minutos e 90 minutos.

Uma maior inclinação da curva foi observada para a amostra com maior tempo de tratamento em solução ácida. Conforme prevê o método de medida de quatro pontas o aumento da resistência de folha para o filme tratado por longo tempo - cor vermelha - evidencia uma redução do parâmetro geométrico de espessura do filme dielétrico condutor. Deste modo, a resistência de folha do filme de *ITO* é praticamente dobrada de 5,9 para 11,5 $\Omega/\square$ quando o tempo de ataque químico da sua superfície é alterado de 5 para 90 min. O valor de resistência de 11,5 $\Omega/\square$ após o longo ataque químico ainda está dentro dos valores

praticados na literatura em *OLEDs*^[109]. Pode-se inferir, portanto, que a camada de *ITO* ainda preserva sua integridade física após os longos tempos de tratamento utilizados neste trabalho.

4.3.3) Propriedades ópticas do *ITO* tratado quimicamente

A Figura 53 mostra espectros de transmitância $\mathfrak{T}$ e de reflectância $\mathfrak{R}$ de um filme de *ITO* ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$) não tratado sobre vidro, *i.e.*, como fornecido pelo fabricante (*Delta Technologies*), no intervalo de comprimento de onda λ entre 280-1500 nm.

Figura 53. Espectros típicos de transmitância T e reflectância R de um filme de *ITO*. A linha tracejada indica o espectro de transmitância (T_v) do vidro. Para efeito de comparação a PL de um filme de *PPV* também é mostrado. A parte superior mostra uma ilustração da estrutura ar/*ITO*/vidro.

Para este filme, a janela óptica no intervalo de comprimento de onda entre 360-800 nm determina uma transmitância que oscila em torno do valor médio de 80 %. Neste mesmo intervalo, a refletância também apresentou variações em torno do valor 20 %. Estes máximos

¹⁰⁹ LI, F. *et al.* Effects of aquaregia treatment of indium–tin–oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett. v.70, n. 20, p. 2741, 1997.

e mínimos são atribuídos ao fenômeno de interferência. A reflectância do filme de *ITO* sobre vidro entre 360-800 nm (curva em vermelho) foi simulada para uma estrutura ar/*ITO*/vidro. O Cálculo envolveu o efeito de interferência da luz refletida na primeira interface ar/*ITO* com a luz refletida na segunda interface *ITO*/vidro (ilustração inserida na Figura 51). Neste cálculo, o único parâmetro de ajuste de valor não conhecido foi a espessura do filme de *ITO*, avaliada em $d=162\text{ nm}$. Este valor corresponde àquele determinado por perfilometria é também obtido por Bianchi^[97] com esta mesma técnica. Os valores dos índices de refração dos materiais envolvidos na região espectral considerada estão listados no **Apêndice A** (seção 6.1).

Por outro lado, a expressiva redução da transmitância ($<360\text{ nm}$) é atribuída à transição óptica entre estados semicondutores do *ITO* com energia superior à lacuna de energia proibida^[110, 111, 112]. Nesta região, a absorção do substrato de vidro também altera a transmitância reduzindo-a drasticamente em torno de 320 nm. Para efeito de comparação, a transmitância óptica do vidro (sem a camada de *ITO*), indica pela linha tracejada, supera 90% para $\lambda >340\text{ nm}$.

Acima de 800 nm, a reflectância do *ITO* apresenta um aumento monotônico com uma concomitante redução da transmitância motivada pelas transições entre estados de plásmons devido ao elevado número de elétrons livres neste material ($\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$)^[88,111]. A discrepância na reflectância para comprimentos de onda acima de 750 nm entre a simulação e o espectro experimental é justificada pela absorção do *ITO* devido a estes estados de plásmons^[113] e que não foi considerada nos cálculos.

Na região da emissão do *PPV* (espectro contínuo na Figura 53) a reflectância variou de 23% em 480 nm a 8% em 600 nm para este filme de *ITO*. Para dispositivos emissores de luz que utilizam o *ITO* como ânodo transparente, esta variação da reflectância no visível é substancialmente elevada e pode afetar de modo significativo o desempenho dos dispositivos que utilizam filmes finos orgânicos como camada ativa emissora de luz. Esta hipótese será verificada mais adiante ainda nesta seção.

O comportamento da reflectância é fortemente influenciado pela dependência do índice de refração complexo com o comprimento de onda:

¹¹⁰ KIM, H. *et al.* **Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices.** J. Applied Phys. v.86, n. 11, p.6451-6461, 1999.

¹¹¹ HAMBERG, I; GRANQVIST, G.W.J. **Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows.** Appl. Phys, v.60, n. 11, p.R123, 1986.

¹¹² YU, Z.H. *et al.* Appl. Phys Lett., v.78, p.2595, 2001.

¹¹³ BREWER, S. H. *et al.* **Indium thin oxide plasma frequency dependence on sheet resistance and surface adlayers determined by reflectance FTIR Spectroscopy.** J.Phys. Chem. B. 2002.

$$\tilde{n} = n(\lambda) + i \cdot k(\lambda) \quad (22)$$

onde n é a parte real e k é a parte imaginária (coeficiente de extinção) do índice de refração. Para o *ITO*, toda a região entre 360-700 nm é ausente de absorção^[114] e, por conseguinte, $k(\lambda)=0$ neste intervalo de comprimento de onda. A boa concordância entre os valores da refletância calculados e medidos comprova esta afirmação.

A Figura 54 mostra curvas típicas de reflectância do filme de *ITO* para vários tempos de tratamento em água régia. Hamberg e colaboradores^[111] também observaram esta evolução da refletância com a variação da dopagem de estanho sobre o óxido de índio.

Figura 54. Medidas de reflectância de um único filme de *ITO* feitas durante o tratamento com água régia diluída.

Com o aumento do tempo de exposição do *ITO* à solução de água régia, observa-se um deslocamento das franjas de interferência para o azul deste modo, variando a posição do mínimo em relação ao espectro de emissão da camada ativa de *PPV*. Este deslocamento é consistente com o decréscimo da espessura do filme de *ITO* com o tratamento químico e previsto pelos fundamentos de interferometria apresentados na seção 2.3.

¹¹⁴ BENDER, H. *et al.* Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers. Thin Solid Film. v. 326, p. 72-77, 1998.

Como será discutida a seguir, a variação do espectro de reflectância do *ITO* tem uma forte influência sobre as propriedades ópticas da camada ativa depositada sobre ele. Por este motivo, é razoável afirmar que, além da função trabalho do eletrodo, o estudo do seu comportamento óptico abre perspectiva no sentido de que poderá aumentar o desempenho dos dispositivos através do controle espectral desta reflectância. Isto é um resultado surpreendente no sentido de que, além das propriedades elétricas, as propriedades ópticas do eletrodo podem ser um parâmetro determinante no desempenho destes dispositivos.

4.3.4) *Propriedades ópticas do ITO/espaçador*

Os efeitos da deposição de filmes orgânicos sobre o espectro de reflectância do *ITO* são investigados a seguir. Este experimento simula diretamente as modificações na refletividade das interfaces produzidas pela introdução das camadas transportadoras de elétrons e buracos em OLEDs. Para tanto, camadas inertes da díade *PDAC/PSS* foram adsorvidas sobre dois filmes de *ITO* utilizando o método de deposição *LbL*. O primeiro *ITO* foi tratado por 5 minutos e o segundo por 90 minutos em água régia diluída. No primeiro caso, praticamente não há remoção de material e portanto, a refletividade do *ITO* não foi alterada. Este procedimento apenas remove impurezas da superfície. No segundo caso, há efetivamente um desbaste do *ITO* e um deslocamento das franjas de interferência para o azul como foi visto anteriormente na Figura 54.

Os efeitos destas camadas espaçadoras de *PDAC/PSS* inertes sobre os espectros de reflectância do *ITO* são mostrados na Figura 55a para a amostra com tratamento químico de 5 min em solução de água-régia.

Pode-se observar que a banda de reflexão próxima de 400 nm se desloca para o vermelho com o aumento da espessura da camada espaçadora. Como o *ITO* e o polímero espaçador apresentam índices de refração próximos ($n \sim 1,8$), podemos inferir que este efeito de deslocamento espectral é atribuído a um aumento efetivo da espessura de uma cavidade tipo *Fabry-Perot* formada pela estrutura *vidro/ITO/espaçador/ar*. Com o deslocamento para o vermelho, a reflectância deste sistema diminui indicando possível perda de coerência por múltiplas reflexões do feixe de luz devido às irregularidades da camada do filme de espaçador. No entanto, um ponto importante é o aumento da superposição destes espectros com a emissão da camada ativa de *PPV*. Isto deve alterar, como veremos adiante, as propriedades ópticas desta camada.

Figura 55. Reflectância do filme de *ITO* tratado durante (a) 5 minutos e (b) 90 minutos após a deposição de monocamadas de um polímero espaçador inerte opticamente nesta região formado pela díade PDAC/PSS.

Na Figura 55b, os mesmos resultados foram observados para o filme de *ITO* tratado em solução ácida de água-régia durante 90 minutos. Porém, a variação da refletividade da estrutura é mais acentuada neste caso para região de emissão do polímero emissor *PPV*. A camada espaçadora varia de 0 a 20 camadas (36 nm), sendo que esta espessura final do espaçador corresponde às espessuras típicas das camadas transportadoras de carga e deve notadamente ser considerada na elaboração de dispositivos eletroluminescentes tipo *OLEDs*.

A Figura 55(a e b) mostra ainda que, quando o material orgânico é retirado (com solução básica formada por $H_2O:NH_4OH:H_2O_2$ na proporção de 5:1:1), o espectro de reflectância do *ITO* retorna para sua posição inicialmente medida antes da deposição.

4.4 Caracterização dos filmes metálicos

Interfaces do tipo metal/(polímero orgânico) são de grande interesse devido às aplicações que incluem *OLED*, células fotovoltaicas, entre outras. No caso dos *OLEDs*, metais de baixa função trabalho são usados como eletrodo cátodo, e o entendimento da natureza da interface é extremamente importante pois elétrons são injetados através destes eletrodos para a camada orgânica. Sobre este aspecto, muitos trabalhos tem sido realizados para o entendimento e otimização das propriedades elétricas dos dispositivos. Por outro lado, as mudanças das propriedades ópticas da camada ativa (emissora de luz) nas proximidades de superfícies metálicas têm sido pouco investigadas sob a perspectiva de otimização de parâmetros ópticos.

4.4.1) *Propriedades estruturais dos filmes metálicos*

Neste trabalho, filmes metálicos de ouro e alumínio com espessura variando de 10 a 200 nm foram preparados por evaporação em alto-vácuo (10^{-6} mbar) sobre substrato de vidro. A caracterização da estrutura superficial do metal foi feita por microscopia de força atômica (*AFM*) e as propriedades ópticas do mesmo foram avaliadas por medidas de absorbância.

Imagens feitas de *AFM* de superfícies ($1 \mu m^2$) de ouro e de alumínio evaporados sobre vidro à temperatura ambiente são mostradas na Figura 56 e na Figura 57, respectivamente. Estas imagens revelam que estes filmes são compostos de estruturas na forma esferoidal cujos tamanhos aumentam com a espessura dos mesmos.

Estas esferas cobrem homogeneamente estas superfícies metálicas, mesmo para filmes de 10 nm. A distribuição de raios das partículas metálicas (dispersividade) foi estimada para as imagens feitas sobre os filmes de alumínio (Figura 57). Observa-se que o raio médio e a largura desta distribuição (associada com a desordem) aumentam com a espessura dos filmes de *Al*.

Figura 56. Imagens de superfícies ($1 \mu\text{m}^2$) de Au com espessura de (a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 40 nm, (d) 70 nm, (e) 100 nm e (f) 200 nm feitas por *AFM*. As rugosidades das superfícies foram estimadas para cada filme.

Figura 57. Imagens de superfícies ($1 \mu\text{m}^2$) de Al com espessura de 10 nm (a), 60 nm (d) e 100 nm (e) feitas por *AFM*. A dispersividade dos raios das partículas metálicas foi estimada para cada imagem.

As Figura 58a compara os valores rms para os filmes de Al e Au em função da espessura das amostras. Pode-se ver que os filmes de alumínio são muito mais rugosos que os filme de Au . Além disso, a dependência linear entre raio-médio e os valores rms vista na Figura 58b mostra uma correlação entre a rugosidade e o tamanho dos esferóides de Al .

Figura 58. (a) Rugosidade (rms) avaliada das imagens de AFM em função da espessura dos filmes de Au e Al . (b) Correlação entre o raio médio das partículas metálicas e a rugosidade superficial para os filmes de Al com espessura variando de 10 a 200 nm.

A determinação das propriedades estruturais da superfície de filmes metálicos é de grande importância, já que todo o processo de injeção de portadores em dispositivos luminescentes é feito através desta superfície. Além disso, superfícies consistindo de partículas metálicas têm um papel crucial no aumento do campo eletromagnético próximo produzido por plásmons superficiais. As dimensões estruturais destas partículas metálicas impõem, por sua vez, uma forte influência na estrutura energética dos plásmons. Assim, todos estes parâmetros devem ser determinados para se precisar o efeito das superfícies metálicas sobre as propriedades radiativas e não radiativas de polímeros depositados sobre filmes metálicos.

4.4.2) Propriedades ópticas dos filmes metálicos

Nesta seção, relatamos a caracterização óptica de filmes de *ouro* e *alumínio* depositados por evaporação sobre o substrato de vidro, para os quais as propriedades estruturais foram descritas na seção (4.4.1).

Medidas de absorbância de filmes metálicos ultrafinos podem dar informação dos estados energéticos e mudanças na refletância dos filmes metálicos utilizados neste trabalho. Uma sequência de deposição metálica por evaporação a frio produziu quatro filmes ouro de espessura variável.

Os espectros de absorbância destes filmes de ouro são mostrados na Figura 59 para espessuras variando de 10 a 60 nm. Espessuras maiores dos filmes de ouro ficam impraticáveis devido ao aumento da luz refletida e espalhada do feixe incidente, o que apenas produz um deslocamento de todo o espectro para maiores valores de absorbância. Para efeito de comparação, a figura também mostra os espectros de absorção e de emissão de um filme de *PPV* (linhas tracejadas).

Figura 59. Espectros de absorção dependentes da espessura dos filmes de ouro com espessuras 10, 20, 40 e 60 nm. A posição do máximo de absorção é indicada por uma seta.

Duas regiões espectrais com estruturas distintas podem ser observadas. Abaixo de 530 nm, o espectro é dominado pelas estruturas da banda 2 associadas a transições eletrônicas da camada $d^{[115]}$ no Au. O posicionamento destas estruturas se mostra independentes da espessura e, conseqüentemente, da morfologia do metal. Porém, o principal efeito da espessura do filme de ouro pode ser observado para a banda 1 acima de 530 nm. Esta banda corresponde à contribuição dos elétrons livres (plásmons) para a refletividade do metal^[115].

O deslocamento desta banda para o vermelho é consistente com efeitos de confinamento eletrônico já que o tamanho dos esferóides aumenta com a espessura. O comprimento de onda de ressonância, correspondente ao máximo da intensidade da estrutura de plásmons, foi determinado nos espectros de absorbância. Ao contrário das estruturas da banda 2, a posição da banda 1 no comprimento de onda de ressonância aumenta com a espessura dos filmes (Figura 60), conforme foi verificado por *Weimer* e colaboradores^[116]. O alargamento da banda 1 se deve ao aumento da largura da distribuição de tamanhos das esferas de Au para filmes mais espessos.

No caso do Au, o canto da banda de absorbância e a emissão do *PPV* se posicionam dentro da janela formada entre as duas *bandas 1* e *2* (área tracejada na Figura 59). Assim, estados eletrônicos do *PPV* associados a segmentos conjugados não emissivos (segmentos pequenos) estão em ressonância com estados da *banda 2* do Au.

Figura 60. Efeito da espessura dos filmes de ouro sobre a posição das bandas *B1* e *B2* da Figura 59

¹¹⁵ GUPTA, R. *et al.* **Preparation and characterization of surface plasmon resonance tunable gold and silver films.** J. Appl. Phys. V. 92, n. 9, 2002.

¹¹⁶ WEIMER, W.A. **Tunable surface plasmon resonance silver films.** Appl. Phys. Lett. v. 79, n.19, 2001.

Já os estados emissivos (segmentos longos) estão a princípio fora de ressonância com as bandas 1 e 2 na posição da linha de fônon zero em 510 nm para os filmes menos espessos. Isto não é verdade para filmes mais espessos de *Au*, devido ao pronunciado alargamento dos estados associados a plásmons. Esta sobreposição entre estados de plásmons no metal com estados emissivos do polímero é essencial para a ocorrência de processos de transferência de energia entre os dois materiais observados neste trabalho.

Uma análise similar àquela dos filmes de ouro descrita acima também foi realizada para os filmes de alumínio depositados por evaporação sobre substratos de vidro idênticos. Neste caso as espessuras consideradas variaram de 5 a 25 nm.

Os espectros de absorbância destes filmes de alumínio são mostrados na Figura 61. Para efeito de comparação, a figura também mostra os espectros de absorção e de emissão de um filme de *PPV* (linhas tracejadas).

Figura 61. Espectros de absorção dependentes da espessura de filmes de alumínio com espessuras 5, 15, 20 e 25 nm. A posição do máximo de absorção é indicada por uma seta.

Observa-se que, neste intervalo, o espectro de absorbância do *Al* é menos resolvido que o espectro de absorbância do *Au*. Resultados similares também foram obtidos por Aroca e colaboradores^[117]. Este maior alargamento dos espectros de absorbância dos filmes de *Al*, em relação aos filmes de *Au*, está em concordância com o maior alargamento da distribuição de tamanhos das nanopartículas (esferoidais), observado sobre os filmes de *Al* nas imagens obtidas por *AFM* (seção 4.4.1). Mesmo assim, ainda é possível observar um deslocamento para o vermelho (Banda 1) em função do aumento da espessura do filme.

Do deslocamento espectral infere-se que as estruturas dominantes (banda 1) estão associadas ao espalhamento originado nas oscilações coletivas de plásmons de superfície, excitados pela radiação eletromagnética incidente. Como nos filmes de ouro, isto pode ser inferido pelo aumento expressivo da intensidade, na região de grandes comprimentos de onda, para valores crescentes da espessura dos filmes de *Al*. Estes resultados mostram que a contribuição para a reflectância varia apreciavelmente na região dos estados conjugados do *PPV*, bem como na região de emissão.

Do ponto de vista prático, a caracterização óptica e morfológica dos filmes metálicos evaporados sobre substratos de vidro traz informações úteis para análise posterior das propriedades ópticas de filmes ultrafinos de *PPV* formando interface com os metais *Al* e *Au*. Uma análise da faixa de comprimento de onda de plásmons de superfície mostra claramente que ela pode variar dentro do espectro eletromagnético visível e infravermelho. Como uma consequência desta ressonância, o espectro de absorção e o espalhamento são consideravelmente modificados^[115]. O conhecimento das propriedades ópticas destes filmes é importante na otimização da eficiência luminosa emitida por *OLEDs*. Por exemplo, a refletividade dos filmes metálicos depende tanto de sua espessura quanto de sua resposta dielétrica com o comprimento de onda da radiação incidente. Elétrons e íons livres dentro do metal podem ser pensados como um plasma que oscila com uma frequência própria ω_p , a frequência de plasma, e que têm uma grande influência na dispersão dielétrica^[118].

¹¹⁷ AROCA, R.F. *et al.* **Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Perylene Tetracarboxylic Derivatives with Varying Alkyl Chain Length: Film Packing and Surface-Enhanced Fluorescence Studies**. Langmuir, v. 17, p. 2958-2964, 2001

¹¹⁸ HECHT, E.; ZAJAC, A. **Optics**. Addison-Wesley Publishing Company, 1979.

4.5 Propriedades ópticas das interfaces Metal/Polímero

Nesta *seção*, estamos interessados em investigar os efeitos das interfaces metálicas (*Au* e *Al*) sobre as propriedades ópticas de filmes de *PPV*. Mostramos na *seção* (3.2.5), o crescimento de filmes orgânicos homogêneos sobre grandes áreas do substrato e com espessura controlada em escala de nanômetro. Isto nos permite estudar as propriedades ópticas destes filmes orgânicos nas proximidades das interfaces *metal/polímero*.

4.5.1) Luminescência de filmes de *PPV* adsorvidos sobre metal

Inicialmente, filmes de *PPV* foram automontados diretamente sobre superfície metálica de *Al*. A motivação deste experimento foi observar a dependência dos efeitos da interface *PPV/Metal* com a espessura do filme emissor e comparar com os mesmos filmes depositados sobre vidro. Sendo que para nós, esta última interface *PPV/vidro* ou mesmo *PPV/quartzo* é a referência. Além disso, os filmes de *PPV* foram obtidos pelo processo de conversão a baixa temperatura em ambiente inerte.

Com este propósito, dois filmes de *PPV* de 5 e 20 bicamadas (amostras *I* e *II* na **Tabela 6**) foram depositados sobre substratos de vidro que tiveram uma das faces metalizadas com *Al* de espessura *100 nm*. Estes filmes de *PPV* foram depositados sobre ambas as faces do substrato. O experimento é ilustrado no diagrama inserido na Figura 62a. As medidas de fotoluminescência foram realizadas sob três pontos de excitação *A*, *B*, *C*. O ponto *A* (tomado como referência) excita o *PPV* sobre ambas as faces do vidro. O ponto *B* excita somente o *PPV* depositado sobre vidro, porém atrás do metal depositado na superfície oposta; Por último, o Ponto *C* que excita o *PPV* depositado diretamente sobre *Al*;

A Figura 62a mostra as medidas de fotoluminescência (*PL*) da amostra *I*. No ponto *A*, os dois filmes de *PPV* depositados em ambas as faces do substrato são fotoexcitados. Desprezando as reflexões nas superfícies do vidro (para a incidência $\theta \sim 4^\circ$), a intensidade da luminescência medida no ponto *A* corresponde à emissão de aproximadamente 40 bicamadas.

Tabela 6. Filmes de *PPV* após conversão térmica a 110°C durante 30 min.

Amostra	Espessura do filme de <i>PPV</i> depositado sobre <i>100 nm</i> de <i>Al</i> .
<i>I</i>	20 bicamadas de <i>PTHT/DBS</i>
<i>II</i>	5 bicamadas de <i>PTHT/DBS</i>

Nos pontos *B* (*PPV* sobre vidro, mas com o metal na outra face) e *C* (*PPV* sobre metal), o filme de *PPV* é duplamente fotoexcitado, já que o filme de alumínio de 100 nm reflete praticamente 99 % da luz incidente da excitação (442 nm). Muito embora tenha havido uma pequena perda de intensidade da excitação no caminho óptico através do vidro, considerou-se neste experimento que todos os pontos do *PPV* tenham sido fotoexcitados de maneira semelhante. Desta forma, era de se esperar que as luminescências fossem iguais para os três casos.

Figura 62. Espectros de emissão de filmes de *PPV* com 20 bicamadas (a) e com 5 bicamadas (b) depositados em ambos lados do vidro. O detalhe ilustra o formato da amostra e os 3 pontos (*A*, *B* e *C*) de fotoexcitação: *A* com interface Polímero/, *B* com interface vidro/Polímero, contendo espelho metálico e *C* com interface Polímero/(Al 100 nm).

Isto é observado para os casos *A* e *B*, ou seja, intensidade da luminescência é praticamente igual à emissão de 40 bicamadas de *PPV*. A pequena diferença entre eles corresponde praticamente às perdas por reflexão de 8% nas interfaces do vidro. Já a luminescência no ponto *C* de fotoexcitação do filme de *PPV* é 2,8 vezes maior que a luminescência do ponto *A* (referência) o que pode ser atribuído a dois efeitos: (i) devido a reflexões no metal e (ii) devido a efeitos de interface sobre as propriedades ópticas do material emissor. Isto será tratado mais adiante.

A Figura 62b mostra o mesmo experimento feito para um filme de *PPV* de 5 bicamadas (filme II). Neste caso, pode-se observar a mesma variação de intensidade

observada para o filme de 20 nm ao se considerar as excitações nos pontos A e B. A diferença mais marcante pode ser vista para a excitação do filme de 5 nm no ponto C. Neste caso, a intensidade da luminescência é menor que os outros dois casos.

O histograma da Figura 63 compara esta sequência de medidas para os filmes *I* e filmes *II* mostradas nas Figura 62(a e b).

Figura 63. Fotoluminescências integradas de filmes de *PPV* de 5 e 20 bicamadas depositados sobre vidro e alumínio fotoexcitados nos pontos A, B e C.

O que se deve notar destes resultados iniciais sobre efeitos de interface é uma sensível redução da fotoluminescência do filme de *PPV* (5 bicamadas) depositado diretamente sobre o metal (ponto de excitação C). Processo inverso ao aumento que aconteceu com a luminescência do filme de *PPV* de 20 bicamadas depositado sobre alumínio, ou seja, a emissão do filme com 5 bicamadas com interface *metal(Al)/PPV* foi atenuada.

O experimento a seguir compara as luminescências de filmes de *PPV* de diferentes espessuras depositados sobre filmes metálicos de *Au* e *Al*, com espessura de 500 nm, evaporados em faixas lado-a-lado sobre uma mesma superfície de quartzo conforme ilustra a Figura 64.

Figura 64. Ilustrações (a) de substrato metalizado frontalmente com ouro e alumínio e (b) de substrato com material precursor do *PPV* adsorvido.

Posteriormente, filmes do polímero precursor do *PPV* foram automontados pelo método de multicamadas SA sobre estas diferentes superfícies e convertidos termicamente (a 110°C sob atmosfera inerte) contendo as interfaces *PPV/quartzo* (*referência*), *PPV/ouro* e *PPV/Alumínio*.

A Figura 65a compara as fotoluminescências medidas a 4 K de filmes de *PPV* (20 bicamadas de *PTHT/DBS*) sobre as diferentes interfaces. Em relação à superfície de quartzo usada como referência, a emissão do *PPV* sobre o *Al* é expressivamente mais intensa (7 vezes). Já para os filmes contendo interface com ouro (*PPV/Au*) houve a supressão da emissão, ou seja, 2,4 vezes menor que aquela medida sobre a superfície de quartzo.

Os espectros de *PPV* não apresentam deslocamento espectral mesmo para espessuras pequenas, sugerindo que o decaimento radiativo do estado excitado continua ocorrendo nos segmentos de alto grau de conjugação.

Outro aspecto importante pode ser visto através do acoplamento elétron-fônon nos espectros de luminescência. Espectros de emissão do *PPV* são compostos por estruturas vibracionais, que correspondem a réplicas de fônons de diferentes modos vibracionais originados em segmentos conjugados de *PPV*. O acoplamento elétron-fônon caracterizado pelo fator Huang-Rhys S é um parâmetro sensível às mudanças do tamanho de conjugação impostas por algum tipo de desordem molecular^[85]. Este parâmetro pode ser descrito em uma primeira aproximação pela razão $I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ entre as intensidades máximas da primeira estrutura vibracional não resolvida em torno 575 nm e da linha de zero fônon em 530 nm (ver Figura 28a).

A Figura 65b mostra a dependência da razão $I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ com a temperatura da amostra para filmes de *PPV* preparados sobre superfícies de quartzo, *Al* e *Au*. A figura também compara estes valores com o mesmo filme de *PPV* depositado sobre substrato de

ITO. Vemos que $I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ tem quase a mesma dependência com a temperatura para todas as amostras. Isto é explicado pela diminuição do grau de conjugação do *PPV* com o aumento da desordem térmica^[85]. Na comparação fica evidente que o Fator *S* é diferente para as quatro superfícies. Os valores de *S* são sempre menores para filmes de *PPV* sobre os metais *Al* e *Au* do que para os mesmos filmes preparados sobre substratos de quartzo e *ITO*.

Figura 65. (a) Espectros de luminescência medidos a 4 K de filmes de PPV obtidos a partir da deposição de 20 bicamadas de PTHT/DBS. (b) Fator de acoplamento elétron-fônon *S*, dado aproximadamente pela razão $I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$, em função da temperatura para PPV de 20 bicamadas preparados sobre superfícies de Au, Al, quartzo e ITO.

A influência da interface sobre as propriedades luminescentes de filmes ultrafinos de *PPV* de diferentes espessuras pode ser melhor comparada na Figura 66. Esta figura mostra a variação da intensidade integrada da luminescência do *PPV* depositado sobre superfícies metálicas de *Au* e *Al*, bem como sobre superfícies de quartzo em função do número de bicamadas dos precursores *PTHT/DBS*. Neste experimento, foi usada a mesma configuração mostrada na Figura 64. Os filmes foram convertidos ao mesmo tempo e a 110 °C em atmosfera inerte. Pode-se observar que a intensidade da luminescência aumenta de forma coerente com a espessura dos filmes. Este aumento é mais expressivo para filmes mais espessos de *PPV* sobre a interface de alumínio. No entanto, a emissão do filme de *PPV* menos

espesso (< 12 bicamadas) sobre o alumínio foi significativamente suprimida em relação ao filmes de *PPV* sobre quartzo. A grande diferença observada para as três interfaces não pode ser explicada simplesmente por valores distintos da absorbância para cada superfície, pois as mesmas condições de deposição do *PPV* e tratamento térmico foram mantidas constantes para cada espessura de filme utilizada.

Figura 66. Intensidade integrada da luminescência do *PPV* em função do número de bicamadas de *PTHT/DBS* depositados sobre Al (○) quartzo (□) e Au (△). As linhas contínuas são guias para os olhos.

Pode-se concluir dos resultados acima que o tipo de interface tem uma grande influência nos processos radiativos em filmes poliméricos. Recentemente, um número significativo de novos efeitos ópticos relacionados às interfaces tem sido descrito na literatura especializada. *Fred Wudl* e colaboradores^[19] descrevem o fenômeno de transferência de energia e de carga unidirecional em filmes ultrafinos. Eles observam um decréscimo da eficiência da luminescência com o aumento da espessura da camada orgânica. Este efeito tem sido explicado pela formação de excitações coletivas relacionadas com processos não radiativos. Estes processos resultam do aumento da interação entre cadeias em camadas mais espessas.

4.5.2) Camadas Nanomoleculares no estudo das interfaces metal/polímero

Na presente seção é apresentado com mais detalhe o estudo sobre a influência das interfaces nas propriedades ópticas dos polímeros emissores de luz. Para se obter resultados mais confiáveis, a metodologia de trabalho e o direcionamento foram modificados em relação ao que foi descrito anteriormente. Na preparação de filmes automontados foi introduzida uma nova metodologia no processo de secagem após a deposição de cada camada. A lavagem intermediária e a secagem com fluxo de nitrogênio gasoso após cada camada foi substituída pela rotação rápida do substrato ($\sim 40\text{ Hz}$), o que proporcionou filmes mais homogêneos e uma melhora na isotropia molecular ao longo da superfície do substrato.

Na metodologia anterior adotamos a variação controlada da espessura dos filmes *LbL* de *PPV* para estudar suas propriedades ópticas nas proximidades das interfaces. Este procedimento se tornou inconveniente porque efeitos de interface poderiam ser mascarados por propriedades acumulativas de volume a medida que a espessura dos filmes de *PPV* era variada. Um exemplo é o aumento da luminescência com o aumento da espessura dos filmes.

Para minimizar os efeitos acumulativos de volume adotamos uma nova metodologia a partir desta seção: fixamos a espessura do filme de *PPV* em três bicamadas do filme precursor de *PTHT/DBS* ($\sim 1,5\text{ nm}$) e variamos a sua distância da interface através de camadas espessadoras de um outro material polimérico opticamente inerte. Este filme de *PPV* de dimensões nanométricas, que atua como sonda nas proximidades das interfaces, é chamado aqui de camada de prova. Nestas circunstâncias, tornou-se patente e necessário obter filmes de boa qualidade, tanto do polímero espaçador como do polímero sonda emissor, com controle preciso do crescimento e da espessura, o que foi obtido através técnica *LbL*.

Além disso, foi demonstrado que os filmes metálicos evaporados neste trabalho apresentam estruturas de forma esferoidal cujo tamanho depende da espessura e do material utilizado. Filmes de *PPV* sobre estas superfícies metálicas apresentam propriedades de emissão próximas às interfaces que dependem das dimensões e da natureza destas estruturas metálicas. Para estudar estes efeitos de forma sistemática foram preparadas máscaras especiais de forma a obter filmes metálicos de diferentes espessuras sobre um mesmo substrato de vidro.

Filmes metálicos com espessuras de *10, 20, 40, 70, 100 e 200 nm* foram depositados sobre substratos de vidro conforme a ilustrado na *seção experimental (3.2.4)* (Figura 31 e Figura 34). Sobre estes substratos foram depositadas por *SA* bicamadas espaçadoras à base de polieletrólitos opticamente inertes (*PDAC/PSS*) de espessuras variáveis. Três bicamadas de

PTHT/DBS do material precursor do *PPV* foram depositadas sobre o filme espaçador. Após tratamento térmico a 110°C , o precursor *PTHT/DBS* é convertido em *PPV* em ampolas lacradas contendo atmosfera inerte. As propriedades ópticas do *PPV* sobre os filmes metálicos são sempre comparadas com as propriedades do *PPV* depositado sobre vidro (referência) nas vizinhanças do metal. Deste modo, a razão $I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}}$ entre as intensidades integradas da fotoluminescência de um filme sonda de *PPV* de 3 bicamadas medida sobre os filmes metálicos e sobre o substrato de vidro foi usada como parâmetro neste estudo. A razão $I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}}$ é um parâmetro absoluto e livre das flutuações experimentais (por exemplo, não homogeneidade na espessura dos filmes), que geralmente ocorrem quando preparamos filmes sobre grandes áreas. Além disso, cada medida da luminescência sobre o metal está associada com a medida sobre o vidro. Tomou-se o cuidado de tomar as duas medidas o mais próximo possível uma da outra.

Os filmes foram depositados intencionalmente sobre as duas faces do substrato de modo a compensar efeito de reflexão da luz de excitação sobre os filmes metálicos. Ao se medir a luminescência sobre o vidro, estamos medindo também aquela emitida do outro lado do substrato de vidro. É importante salientar que as taxas de deposição do espaçador e precursor do *PPV* são as mesmas para as superfícies metálicas e para o vidro.

Medidas de luminescência em função do número de camadas do espaçador e da espessura do filme metálico foram feitas para filmes de *Au* e *Al*. A Figura 67(a e b) mostra os espectros de luminescência medidos à temperatura ambiente para filmes de *PPV* de diferentes espessuras depositados sobre filmes *Al* e *Au* de 100 nm . As partes (a) e (b) desta figura também mostram os espectros de emissão do *PPV* sobre vidro para efeito de comparação. Pode-se ver que a intensidade da luminescência sobre uma grande variação com a espessura do espaçador para as duas superfícies metálicas quando comparadas com a emissão medidas sobre o vidro.

Não obstante a forte variação da intensidade da emissão, pode-se ver que a posição espectral não é alterada com a variação da distância do filme de prova de *PPV* da interface metálica. A posição espectral em polímeros altamente conjugados é pouco sensível a alterações estruturais que produzam modificações na distribuição de tamanhos dos segmentos conjugados. Já o acoplamento elétron-fônon caracterizado pelo fator Huang-Rhys “*S*” é um parâmetro sensível às mudanças do tamanho de conjugação impostas por algum tipo desordem molecular.

Na Figura 67 pode-se notar que existe uma grande variação de *S* com a espessura do espaçador, o que será tratado mais adiante.

A dependência do fator de acoplamento S com a distância da camada de prova de *PPV* à interface (número de bicamadas do espaçador) é mostrada na Figura 68 para várias espessuras dos filmes de *Al*. As duas figuras também mostram para efeito de comparação os fatores S avaliados nos espectros de *PPV* sobre o substrato de vidro.

Para a superfície de vidro, o fator S aumenta linearmente com a distância do filme de prova de *PPV* da interface. Para a interface de *Al*, S tem a mesma dependência com a espessura do espaçador para filmes metálicos entre 20 e 100 nm, ou seja, este parâmetro tem um mínimo por volta de 7 bicamadas (~13 nm) e aumenta de modo não linear para maiores valores da distância do *PPV* da interface.

Figura 67. Espectros de luminescência (300 K) do *PPV* sobre a superfície de (a) *Al* e (b) *Au* de espessura 100 nm em função da espessura do espaçador. Espectros em vermelhos foram medidos sobre vidro com espaçador e usados como referência.

Para o filme de *Al* de 10 nm, os valores de S se aproximam daqueles medidos para a superfície de vidro. No caso da superfície de *Au*, o fator S tem um mínimo por volta de 14 bicamadas (42 nm) e independe da espessura deste metal. O comportamento do fator S poderia estar associado com um possível aumento da desordem molecular na camada de prova do *PPV* com o aumento da espessura do espaçador. Porém, as simulações feitas a seguir sugerem que o aumento de S com a espessura pode estar associado a efeitos de interferência em uma cavidade óptica.

Figura 68. Dependência do fator S com a distância da camada de prova de PPV da interface (número de bicamadas do espaçador) para várias espessuras dos filmes de Al. As curvas contínuas são guias para os olhos.

A Figura 69 compara a razão $I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}}$ em função do número de bicamadas do espaçador para filmes de Al (a) e Au (b) com espessuras de 10, 20, 40, 70, 100 e 200 nm.

Figura 69. Intensidades das PL's integradas de filmes finos de PPV (~1,5 nm) versus espessura do espaçador sobre filmes metálicos de Al (a) e de Au (b) com espessura de 10, 20, 40, 70, 100 e 200 nm, respectivamente.

A espessura do espaçador foi determinada por medidas de perfilometria usando *AFM* e *Talystep* e vale aproximadamente *1,90 nm* por bicamada.

A intensidade média da luminescência ao longo de todo o substrato de vidro é mostrada para efeito de comparação para os dois casos. Como a intensidade da luminescência não varia para todas amostras, o seu valor médio foi mol/Lizado para o valor 1 na Figura 68. Pode-se observar que a intensidade da luminescência sobre os dois filmes de *Al* e *Au* possui praticamente o mesmo comportamento com a variação do espaçador. A intensidade da luminescência sobre o metal é menor que aquela sobre vidro ($I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}} < 1$) nas proximidades do metal. Esta região é denominada de “*região de extinção*” da luminescência.

Existe também uma “*região de aumento*” da luminescência para a qual a emissão do *PPV* sobre os filme metálicos é maior que a emissão do filme de *PPV* medida sobre o vidro ($I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}} > 1$). Sobre o filme metálico de ouro, a intensidade da emissão da camada de prova supera a intensidade da emissão sobre o vidro a partir de uma espessura de 12 bicamadas ($\sim 23 \text{ nm}$) e aumenta consideravelmente em relação à luminescência sobre o vidro para maiores espessuras do espaçador igualmente para todas as espessuras do filme de ouro. Esta espessura não é bem definida para a amostra contendo alumínio na interface. Muito provavelmente isto esteja relacionado com a grande variação dos tamanhos médios das estruturas esferoidais sobre a superfície do *Al*. Em uma dada espessura, a razão $I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}}$ atinge um valor máximo. Acima deste valor a razão torna a decresce novamente.

Para a superfície de *Au*, a região de extinção ocorre abaixo de 10 bicamadas do espaçador ($\sim 19 \text{ nm}$) enquanto que para a superfície de *Al*, a região de extinção ocorre em torno de 6 bicamadas ($\sim 11 \text{ nm}$). Nesta região, a extinção da emissão dos filmes de *PPV* sobre os filmes metálicos é de aproximadamente 20 vezes para o *Au* e 6 vezes para o *Al*. Na região de aumento da luminescência, o aumento depende da espessura do metal utilizado na interface e é maior para filmes metálicos mais espessos. O aumento é máximo para espessuras do espaçador por volta de 20 bicamadas (38 nm) para o *Au* e de 16 bicamadas (32 nm) para o *Al*. Para os filmes metálicos de 200 nm, a emissão sobre o *Au* (*Al*) é 9 vezes (5,5 vezes) maior que a emissão do filme de *PPV* sobre o vidro. A partir deste ponto de máximo, a emissão decresce sobre os dois metais em estudos.

O aumento da luminescência, com a espessura do espaçador, pode estar associado a outros fatores, tais como, aumento da rugosidade e, conseqüentemente, da área de adsorção sobre o filme do espaçador. Os experimentos revelam que este aumento da absorbância não está relacionado com o espaçador, que não absorve nesta região espectral, e também com o aumento da taxa de deposição do precursor do *PPV* (ver seção 4.1.1). Esta hipótese não foi

verificada, pois a luminescência sobre o vidro, considerado como referência, não variou com a espessura do espaçador (Figura 69).

Poder-se-ia pensar que este aumento expressivo de intensidade com a variação da espessura dos metais seria devido exclusivamente ao aumento da refletância do metal o que causaria uma segunda excitação dos filmes de *PPV* quando o laser de excitação é refletido na interface metálica. Entretanto, como mostra a Figura 70, a refletância R do alumínio aumenta apenas 1,33 vezes quando a sua espessura varia de 10 a 100 nm, saturando para grandes valores de espessuras do filme metálico.

Figura 70. Pontos cheios mostram a dependência da razão intensidade integrada $I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}}$ em função da espessura do Al. Sobre o metal existem 10 bicamadas de polímero espaçador. Pontos abertos mostram a dependência do fator de reflexão (R) com a espessura do filme de alumínio.

Este aumento é inconsistente com a expressiva variação da luminescência do filme de prova de *PPV* posicionado a 10 bicamadas do espaçador da interface (*ver figura*). Curiosamente, a intensidade da luminescência continua a crescer indiferente à saturação da refletância que acontece prematuramente em torno de 50 nm de espessura do *Al*.

Medidas de espalhamento Raman e luminescência revelam que o campo local da radiação emitida por uma molécula é modificado quando esta é posicionada nas proximidades de uma superfície metálica ^[24,117]. O fenômeno é muito acentuado nas proximidades das saliências de uma superfície metálica real que é rugosa na sua maioria, consistindo-se de nanopartículas metálicas discretas e esféricas.

Medidas Raman em moléculas orgânicas próximas a eletrodos de prata^[24] revelam que a seção de choque de espalhamento dessas moléculas aumentava várias ordens de magnitude em relação à seção de choque medida para a mesma molécula em solução. Este fenômeno ficou conhecido como aumento do espalhamento Raman induzido pela superfície (do inglês, *SERS*).

As modificações do campo local estão relacionadas com a forma da partícula, com a carga imagem e com ressonâncias de plasmons superficiais que geram campos evanescentes intensos induzidos pela radiação de excitação (no espalhamento Raman) ou pela radiação emitida (na luminescência) ^[24]. Como a intensidade de emissão de uma molécula luminescente depende da intensidade da radiação luminosa de excitação (seja ela da excitação ou da própria emissão), é de se esperar que o aumento do campo local produzido pela estrutura superficial do metal produza um aumento na emissão da molécula nas suas proximidades.

Vimos acima que a intensidade da luminescência de um filme de prova ultrafino de *PPV* sofre grandes variações em uma extensa região (*da ordem de 150 nm*) nas proximidades de interfaces metálicas obtidas a partir da evaporação a frio de *Au* e *Al*. Estes filmes metálicos apresentam estruturas superficiais esferoidais bastante peculiares. Já para superfícies lisas de vidro, a intensidade da emissão não sofre variações apreciáveis com a variação da espessura do espaçador.

Por outro lado, a contribuição de campos intensos se estendem em torno de uma dezena de nanômetros da estrutura metálica (Figura 26). Nesta região, no entanto, observamos uma forte supressão da luminescência para as duas interfaces de *Au* e *Al* estudadas. Este resultado sugere que processos não radiativos por transferência de energia para o metal compete eficientemente com o aumento da taxa de excitação produzida pelos campos locais intensos nesta região. Assim, grande parte dos portadores de carga excitados são transferidos eficientemente para estados de plasmons no metal muito antes do tempo de vida radiativo do estado excitado. Deste modo, o aumento da luminescência observado no presente trabalho para distâncias maiores que *23 nm* não seriam explicados por efeito de campos locais intensos. Estas hipóteses serão confirmadas na seção que se segue.

4.5.3) Modelo da luminescência nas proximidades das interfaces metal/polímero

Dispositivos luminescentes à base de semicondutores orgânicos possuem dimensões total da ordem de 120 nm . A dependência da intensidade da emissão observada para o *PPV* pode comprometer ou beneficiar o desempenho destes dispositivos se o filme emissor de luz estiver dentro da região de extinção ou de aumento da luminescência, respectivamente.

Além da forte variação da intensidade da luminescência do filme de prova de *PPV*, a forma espectral da emissão pode revelar alguma influência da interface metálica que pode ser medida através da alteração controlada da espessura do espaçador e do filme metálico. O uso de modelos adequados que simulem o perfil de intensidade e as formas espectrais nas proximidades das interfaces seria de grande interesse e valia para a otimização dos dispositivos. Sendo assim, acreditamos que a simulação apresentada a seguir pode vir a contribuir para um melhor entendimento e possível avanço neste campo de atividade da nanotecnologia.

Nesta seção, nós calculamos o perfil de intensidade da luminescência e a forma de linha esperada de emissão de um dipolo oscilante localizado nas proximidades de uma superfície metálica. A região de aumento da luminescência e as mudanças na forma de linha espectral são explicadas por efeitos de cavidade óptica utilizando o modelo descrito na *seção (2.5.1)*. A região de supressão da luminescência foi computada fenomenologicamente através de um termo de transferência de energia tipo Förster descrito na *seção (2.6)*.

Os cálculos foram feitos através do programa MATLAB 6.1 (**Apêndice D - seção 6.4**). A estrutura da *semicavidade* considerada (Figura 22) consiste de uma superfície metálica de refletividade R_1 , um espaçador de índice de refração n_s com espessura d variável, uma camada emissora ultrafina ($\sim 1,5\text{ nm}$) e o ar. A refletividade da interface *polímero/ar* é R_2 . Foram utilizados vários valores de R_1 para simular a sua variação com a espessura do filme metálico. O índice de refração do espaçador n_s foi assumido igual ao do *PPV* ^[119] e possui variação desprezível com o comprimento de onda na região de emissão do *PPV*. Os valores destes coeficientes utilizados nos cálculos estão listados na

Tabela 7 abaixo. No modelo foi considerada a mudança de fase na interface metal/polímero de modo que o comprimento efetivo da cavidade é dado por ^[120,121]

¹¹⁹ Polymer Data Handbook. Oxford University Press, Inc, 1999.

¹²⁰ DEPPE, D.G. *et al.* **Spontaneous emission from planar microstructures**. J. Mod. Opt. v.43, n. 325, 1994.

¹²¹ DODABALAPUR, D. *et al.*; Rothberg, L.J.; Jordan, R.H.; Miller, T.M.N.; Slusher, R.E. e Julia M. Philips. **Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes**. J. Appl.Phys. v.80, n. 12, 1996.

$$L = n_s d + \arctan(2n_s k_m / (n_s^2 - n_m^2 - k_m^2))$$

onde n_m e k_m são os índices de refração e coeficiente de extinção do metal dependentes do comprimento de onda cujos valores são mostrados no *Apêndice A - seção 6.1.*

Tabela 7. Valores de refletividade utilizadas na simulação.

R_1	R_2	n_s
0,99; 0,68;0,35;0,04	0.01	1,63

O espectro de referência (pontilhado) é corrigido pelo fator $C(w)$ da semicavidade. A Figura 71 simula a variação da intensidade espectral em função do número de bicamadas do espaçador sobre um filme metálico de refletividade $R_1=0,99$ (espessura de 100 nm).

Figura 71. Simulação da variação dos espectros de emissão do *PPV* pelo fator de correção da cavidade em função do número de camadas do espaçador. O espectro pontilhado foi utilizado como referência. Foram utilizados os parâmetro $R_1=0,99$ e $R_2=0,01$ para as refletividades, índice de refração do meio $n_s=1,63$ e raio de Förster $r_o=20\text{ nm}$.

O raio de Förster $r_o=20\text{ nm}$ pôde ser avaliado no cálculo. O espectro de emissão do *PPV* tomado como referência é colocado para efeito de comparação (pontilhado). Observa-se

que a variação da intensidade espectral tem o mesmo comportamento daquele medido experimentalmente mostrado na Figura 67(b) para o ouro.

É importante salientar que o modelo inclui as perdas por transferência de energia quando o filme de prova está próximo do metal. Neste caso, a intensidade espectral é menor que aquela da referência. A intensidade espectral aumenta à medida que o filme de prova se afasta do metal, tem um valor máximo e depois decai para grandes distâncias do metal.

A simulação mostra também que a forma de linha espectral é modificada com o aumento da distância “ d ” entre a camada de prova e o metal. O detalhe da Figura 71 mostra os espectros calculados mol/Lizados no máximo da linha de zero-fônon. É visível uma forte alteração do peso da estrutura vibracional na região espectral de baixa energia com a variação da espessura do espaçador, ou seja, o fator $S = I_{<0,1>} / I_{<0,0>}$ aumenta continuamente com d .

As alterações na forma espectral foram computadas através do parâmetro $S = I_{<0,1>} / I_{<0,0>}$ para vários valores de refletividade do filme metálico de Au como mostrado na Figura 72.

Figura 72. Simulação da razão $S = I_{<0,1>} / I_{<0,0>}$ entre as intensidades máximas da primeira estrutura vibracional não resolvida em torno 575 nm e da linha de zero fônon em 530 nm. Este parâmetro foi calculado em função da espessura do espaçador para várias espessuras do filme metálico (vários valores do coeficiente de reflexão R_1). O valor de $R_1=0,04$, corresponde à refletividade da superfície de vidro.

Vemos que S tem a mesma dependência que aquela apresentada na Figura 68 para o Al ou seja, este parâmetro aumenta com a distância entre o filme de prova de PPV e o metal.

O valor de $R_I=0,04$, corresponde à refletividade da superfície de vidro. Vê-se que, para este caso, S também varia linearmente com a espessura. Além disso, S varia muito pouco com a refletividade do metal (espessura do metal) no intervalo $0,35 < R < 0,99$ (Figura 72). Este comportamento também foi observado para o caso da superfície de Al na Figura 72. Portanto, podemos concluir que as mudanças na forma espectral observadas experimentalmente neste trabalho estão relacionadas com efeitos de cavidade de acordo com a simulação e não com variações do acoplamento elétron-fônon causado por desordem induzida pelas interfaces, por exemplo.

Um modo de verificar a eficácia do modelo utilizado nesta seção é calcular o perfil de intensidade da luminescência emitida pela camada de prova em função da sua distância da interface metálica de Au . Utilizamos este tipo de filme metálico de Au nos cálculos por este apresentar o mesmo comportamento para o aumento da luminescência para espessuras do espaçador entre 0 e 18 *bicamadas* (região de supressão na Figura 69b) para todos os filmes de Au utilizados. Este comportamento universal é uma indicação que um único processo de transferência de energia está atuando na região de supressão da luminescência.

A Figura 73 compara a luminescência integrada da emissão medida e calculada de uma camada de prova de PPV ($\sim 1,5$ nm) espaçada da superfície de Au por um espaçador transparente como função da espessura deste espaçador. Esta luminescência sai da cavidade pela interface polímero/ar (*interface 2*). Nas medidas experimentais foram considerados filmes metálicos de ouro com espessuras de 100, 70, 40, 20 e 10 nm que correspondem aos dados experimentais de refletividade de filmes de ouro de 0,99; 0,50; 0,25 e 0,1, respectivamente. As espessuras do espaçador foram variadas entre 0 e 80 *bicamadas*, ou seja, entre 0 e 160 nm.

A concordância entre os perfis das intensidades calculadas (I/I_o) e medidas experimentalmente ($I_{\text{metal}}/I_{\text{vidro}}$) sugere que o modelo utilizado é satisfatório para descrever as propriedades de emissão de um dipolo localizado em uma das bordas de uma *semicavidade óptica*. É importante salientar que, a menos do raio de Förster r_o , nenhum outro parâmetro foi ajustado nos cálculos do perfil de intensidade da Figura 73. Nesse modelo, a luminescência sofre influência de efeitos de interferência construtivo e destrutivo produzidos pela *semicavidade* e de eficientes processos de transferência de energia não radiativos tipo Förster em uma região próxima à interface metálica ($d < 20$ nm). I_o e I_{vidro} são as intensidades integradas dos espectros usados como referência.

Figura 73. Simulações das intensidades integradas (linhas) comparadas com os dados experimental (pontos) dependentes da dimensão da cavidade – distância metal/polímero – e da taxa de reflexão do metal R1 para cada simulação. Para os dados experimentais este parâmetro está ligado com a espessura do filme metálico.

No caso do efeito de interferência, o ponto de mínimo de intensidade da luminescência (máxima interferência destrutiva) deve ocorrer para uma espessura da camada espaçadora ' d ' igual a $\lambda_{\text{médio}}/4$, ou seja, à quarta parte do comprimento de onda médio do espectro de emissão (média dos comprimentos de onda ponderada pelos valores das intensidades). Como no caso do PPV, $\lambda_{\text{médio}} = 537 \text{ nm}$, a distância para que ocorra interferência destrutiva é 134 nm . Esta distância corresponde exatamente ao valor observado experimentalmente e indicado na Figura 73 pela seta. Este resultado vem a corroborar com a hipótese da modulação da intensidade da luminescência nas proximidades de superfícies metálicas por efeito de cavidade.

O uso de um único processo para a descrição da transferência de energia para a região de supressão (proporcional a $[1 + (r_o/r)^6]^{-1}$) reforça a aplicabilidade do modelo para o caso do ouro. O valor encontrado para o raio de Förster $r_o = 20 \text{ nm}$ está dentro dos valores esperados para o caso de uma transição por dipolo elétrico próximo de uma interface metálica ^[61].

Pode-se observar também na Figura 73 que as intensidades calculadas e medidas para cada tipo de metal não concordam em seus valores máximos. As intensidades medidas experimentalmente são 1,5 vezes maiores que as calculadas. Isto sugere que outros fenômenos estão atuando de forma a aumentar a eficiência de emissão do dipolo emissor na *semicavidade*. Nos experimentos de luminescência realizados neste trabalho não é possível distinguir entre efeitos de cavidades (interferência pura) e efeitos de mudança no tempo de vida de emissão de um oscilador forçado pela própria radiação. Deste modo, é possível que alterações no tempo de vida induzidas pelo campo da radiação da cavidade estejam ocorrendo e superpondo ao efeito de cavidade, de modo a produzir os valores de intensidade de emissão compatíveis com o experimento. Trabalhos realizados com complexos de Európio^[26] próximos a interfaces de prata determinaram oscilações de 20% no tempo de vida deste material em torno do seu tempo de vida natural.

A Figura 73 também mostra uma estrutura típica de um dispositivo *OLED*. Entre um eletrodo e outro, encontra-se a heteroestrutura de material orgânico (espessura da ordem de *120 nm*) com propriedades e funções específicas, formadas pelas camadas transportadoras de carga e pelo material ativo. Do perfil de intensidade mostrado nessa figura, concluímos que a espessura e a posição da camada ativa emissora de luz devem ser otimizadas de modo a coincidir com a região de aumento ou amplificação da luminescência entre 20 nm e 90 nm. Assim, a camada transportadora passa ter mais uma função. Além das propriedades de transporte e de acoplamento elétrico com a interface, ela passa atuar como camada espaçadora inerte. De acordo com nossos experimentos, ela deve incluir, além das propriedades de transporte, propriedades ópticas (índice de refração, transparência, etc) e dimensões otimizadas de modo a minimizar perdas por transferência de energia e otimizem a cavidade para que o dispositivo tenha máxima eficiência.

4.6 *Propriedades ópticas das interfaces ITO/polímero*

Foram investigados os efeitos da interface contendo o eletrodo de *ITO* sobre as propriedades ópticas de uma camada de prova ultrafina do polímero ativo emissor de luz *PPV*. Como na seção anterior, estamos interessados na dependência da emissão da camada de prova de *PPV* com a distância entre o polímero emissor e a superfície de *ITO*, após sofrer modificações através do tratamento em solução acídica de água régia diluída. O efeito deste tratamento nas propriedades ópticas do *ITO* foi demonstrado na seção 4.3.3. Multicamadas do

polímero inerte opticamente (*PDAC/PSS*) foram primeiramente automontadas sobre a superfície de *ITO* modificada e, posteriormente, a camada de prova foi adsorvida sobre o espaçador. Parte do *ITO* sobre a superfície do vidro foi parcialmente removido⁽¹²²⁾ conforme ilustrado na Figura 74. Deste modo, a estrutura a ser estudada foi simultaneamente automontada parte sobre o vidro e parte sobre o *ITO*. A emissão do filme sobre vidro foi tomada como o sinal de referência.

Figura 74. Ilustração de um substrato de lâmina de vidro com *ITO* parcialmente decapado. O detalhe evidencia duas regiões do substrato: A parte superior sem *ITO* e a parte inferior com *ITO* que correspondem aos locais da fotoluminescência da referência (parte superior) e de fotoluminescência sobre *ITO* (parte inferior).

A Figura 75 mostra a evolução dos espectros de luminescência da camada de prova de *PPV* (3 bicamadas) adsorvido diretamente sobre superfícies de *ITO* (sem espaçador) tratadas com água-régia durante 5, 35, 55, 75 e 95 min. Observe que a intensidade da emissão do *PPV* aumenta com o aumento do tempo de tratamento. Um outro aspecto importante é o decréscimo do parâmetro $S = I_{<0,1>} / I_{<0,0>}$ com o aumento do tempo de tratamento. Isto poderia indicar que os filmes de *PPV* depositados sobre superfícies com menor tempo de tratamento estariam mais desordenados. A figura também mostra a refletância dos correspondentes filmes de *ITO*. Como vimos na seção 4.3.3, o deslocamento espectral da refletância para o azul está associado com a redução da espessura do filme de *ITO* com o tempo de tratamento.

¹²² A remoção do *ITO* sobre vidro foi feita com óxido de zinco diluído em água e posterior remoção com *HCl* diluído em água (1:5). O óxido de zinco é espalhado localmente com um pincel fino e em seguida removido com *HCl*. A passagem do algodão com *HCl* sobre a superfície com zinco promove a retirada de ambos, o zinco junto com o *ITO*, deixando a superfície de vidro livre.

Figura 75. Luminescência da camada de prova de *PPV* (3 bicamadas) adsorvido diretamente sobre superfícies de *ITO* tratadas com água-régia durante 5, 35, 55, 75 e 95 min. A Reflectância dos correspondentes filmes de *ITO* são mostrados para comparação.

Na Figura 76 é mostrada a razão I_{ITO}/I_{vidro} entre a intensidade integrada da emissão do *PPV* depositado sobre o *ITO* e a intensidade integrada da emissão do mesmo filme depositado sobre a superfície de vidro tomada como referência para os vários tempos de tratamento (Figura 75).

Figura 76. Razão I_{ITO}/I_{vidro} entre a intensidade integrada da emissão do *PPV* depositado sobre o *ITO* e a intensidade integrada da emissão do mesmo filme depositado sobre a superfície de vidro em função do tempo de tratamento do *ITO* em água-régia. Os valores da reflectância do filme de *ITO* tomado em 512 nm para os diversos tratamentos são mostrados para comparação.

A razão I_{ITO}/I_{vidro} aumenta linearmente com o tempo de tratamento. Observa-se que a razão I_{ITO}/I_{vidro} aumenta 2,3 vezes no intervalo de tempos de tratamento considerado. Porém, a figura mostra que, para todos os casos, a intensidade da emissão do *PPV* depositado diretamente sobre a superfície de *ITO* é menor que a do *PPV* sobre vidro ($I_{ITO}/I_{vidro} < 1$). Estes resultados sugerem que o *ITO* e o tratamento com água-régia estão interferindo nas propriedades de emissão da camada de prova ultrafina. A Figura 76 também mostra a variação do valor da refletância do filme de *ITO* tomado em 512 nm (posição da linha de zero-fônon do *PPV*) para os diversos tratamentos. Isto pode indicar que o aumento da intensidade do *PPV* com o tempo de tratamento pode estar associado com a variação da refletância na região espectral da emissão. Porém, uma relação direta entre o aumento na intensidade da fotoluminescência e a diminuição da sobreposição espectral com o tratamento da superfície de *ITO* ainda não pode ser estabelecida como um efeito puramente óptico. Esta hipótese deverá ser verificada abaixo.

O aumento da luminescência da camada de prova poderia estar associado com a mudança da molécula de *PPV* induzidas por alguma propriedade da superfície do *ITO*, como por exemplo, aumento da taxa de deposição (espessura do filme) no processo *LbL*, mudança de conformação do *PPV*, etc. Estes efeitos podem ser inferidos através de medidas de absorbância.

Na Figura 77 são apresentados os espectros de absorbância do *PPV* depositados sobre as superfícies do *ITO* referentes à Figura 75 e à Figura 76. Nestes espectros foram subtraídas as contribuições da refletância do *ITO* para cada tratamento. Os espectros não corrigidos são mostrados no detalhe da figura. O espectro do mesmo filme de *PPV* depositado sobre o vidro é também mostrado na Figura 77 para efeito de comparação. Podemos observar que a absorbância do *PPV* varia muito pouco no comprimento de onda de excitação (441 nm), Isto é uma evidência que exclui a hipótese de aumento da luminescência correlacionada com efeitos de excitação produzidos, por exemplo, com o aumento da espessura dos filmes do *Ito* induzidos pelas diferentes superfícies estudadas. No entanto, a forma espectral da absorbância é nitidamente alterada na região espectral de maior energia entre 390 e 450 nm. Mudanças na distribuição de tamanhos dos segmentos conjugados do *PPV* poderiam explicar este resultado. Isto quer dizer que filmes de *PPV* sobre a superfície tratada por menor tempo teriam uma distribuição de tamanhos de segmentos deslocada para menores tamanhos de conjugação (alta energia). Esta hipótese é corroborada pela variação do parâmetro $S = I_{<0,1>} / I_{<0,0>}$ com o tempo de tratamento na Figura 75 e que poderia estar associada à desordem desses filmes.

Figura 77. Absorbância do PPV depositados sobre as superfícies do ITO (referente à Figura 75 e à Figura 76). Nestes espectros foram subtraídas as contribuições da refletância do ITO para cada tratamento. O espectro do mesmo filme de PPV depositado sobre vidro é mostrado para efeito de comparação. O detalhe mostra os mesmos espectros não corrigidos.

As medidas de emissão integrada do PPV sobre ITO (I_{ITO}) foram feitas em comparação com a emissão integrada do PPV sobre vidro (I_{vidro}). Portanto, a dependência da razão I_{ITO}/I_{vidro} com a distância entre a camada de prova e o ITO foi investigada como foi feita para a mesma estrutura de semicavidade sobre filmes metálicos. A utilização desta razão I_{ito}/I_{ref} neste trabalho se deve à eliminação de efeitos de excitação (por exemplo, mudanças na absorção com a espessura do espaçador) nos dois filmes.

A Figura 78 mostra as dependências das razões das PLs integradas, I_{ITO}/I_{vidro} , com a distância entre a camada de prova emissora de luz e a superfície de ITO tratada separadamente em solução ácida por 5 e 90 minutos. Ressalta-se que as deposições dos filmes sobre estas duas superfícies foram feitas simultaneamente e sob condições idênticas para cada espessura do espaçador.

Como foi também observado para o caso das superfícies metálicas, a razão I_{ITO}/I_{vidro} da luminescência integrada cresce com o aumento da espessura do espaçador e atinge um valor máximo em torno de 30-40 nm e depois decai para maiores espessuras.

Figura 78: Razões das PLs integradas, I_{ITO}/I_{vidro} , em função da distância entre a camada de prova emissora de luz e a superfície de *ITO* tratada separadamente em solução ácida por 5 e 90 minutos. As curvas contínuas servem como guia para os olhos para dos dois casos experimentais. As curvas tracejadas foram calculadas a partir do modelo de semicavidade considerando a estrutura *ITO*/espaçador/*PPV*.

Este comportamento é semelhante para as duas superfícies de *ITO* estudadas e sugere que efeitos de interferência e transferência de energia em uma semicavidade podem estar associados com o fenômeno. Como foi observada anteriormente na Figura 76, a intensidade da luminescência da camada de prova preparada sobre a superfície de *ITO* tratada por 90 minutos é sempre maior que aquela depositada sobre o *ITO* tratado por 5 minutos. A intensidade da luminescência sobre a superfície do *ITO* tratado por 90 minutos é praticamente a mesma que a luminescência sobre a superfície de vidro para a região próxima à interface. Para maiores espessuras do espaçador, a luminescência do *PPV* é sempre maior que a luminescência do filme de *PPV* sobre o vidro ($I_{metal}/I_{vidro} > 1$). Já para a superfície de *ITO* tratada por 5 min, a intensidade da luminescência é em média 2,4 vezes menor que aquela sobre vidro nessas regiões.

Como fizemos para o caso das interfaces metálica, computamos o perfil de intensidade da luminescência de um dipolo oscilante localizado nas proximidades de uma superfície de *ITO*. No presente cálculo, foi considerada a variação da reflectância do *ITO* com o aumento

espessura da camada do espaçador *PDAC/PSS* conforme foi observado na *seção 4.3.4* referente às propriedades ópticas do *ITO/espaçador*. A refletância do sistema *ITO/espaçador*, calculada para espessuras da camada *PDAC/PSS* variando entre 0 e 60 nm, é mostrada na Figura 79(a e b) para os dois caso do *ITO* tratado por 5 e 90 minutos, respectivamente. O índice de refração para o *PDAC/PSS* é $n=1,63$ e para o *ITO* foram considerados os valores dependentes do comprimento de onda tabelados no **Apêndice A** (*seção 6.1*). A Figura 79 também mostra o espectro de emissão do *PPV* para efeito de comparação. Observa-se que a refletância do sistema *ITO/espaçador* se desloca para grandes comprimentos de onda à medida que a espessura do espaçador aumenta conforme foi demonstrado anteriormente. Além disso, os valores da refletância sofrem uma grande variação na região espectral do *PPV*.

Os valores calculados da razão I_{ITO} / I_{vidro} em função da espessura do espaçador para os dois caso do *ITO* tratados por 5 e 90 minutos são mostrado na Figura 78 (*linhas tracejadas*). Neste cálculo foi utilizado o mesmo procedimento feito para o caso da interface metálica e foi considerada a variação da refletância da interface *ITO/espaçador* conforme mostram as Figura 79(a e b). Já o termo de transferência de energia não foi levado em consideração na simulação por não se conhecer o tipo de processo, ou seja a sua dependência funcional com a distância entre a camada emissora de prova e a interface de *ITO*. Assim, não é de se esperar uma região de supressão da luminescência próxima à interface para os valores calculados da razão I_{ITO} / I_{vidro} tal como foi observado para a interface *metal/polímero*. No entanto, pode-se distinguir dependências distintas da intensidade da luminescência com a espessura do espaçador para os dois casos do *ITO* tratado por 5 e 90 minutos. Para espessuras de espaçador maiores que 40 nm, razão I_{ITO} / I_{vidro} para o *ITO* tratado por 90 min é em média 1,4 vezes maior que aquela para o *ITO* tratado por 5 min. Nestes dois casos, a intensidade da emissão da camada de prova de *PPV* sobre a superfície de *ITO* é maior do que a intensidade do mesmo *PPV* depositado sobre a superfície de vidro.

Não estão ainda completamente claros os fatores relacionados à interface *ITO/polímero* que contribuem de forma expressiva para as mudanças observadas nas propriedades ópticas do polímero emissor nesta seção, como por exemplo, a supressão e a modulação da luminescência por efeito de interferência. Apesar dos valores calculados da razão I_{ITO} / I_{vidro} não descreverem os resultados experimentais de modo satisfatório, podemos inferir que a diferença de intensidade para a emissão da camada ativa, para os dois casos tratados na Figura 78, pode estar associada aos valores distintos assumidos pela refletância na região espectral do *PPV*. Já o decréscimo dos valores da razão I_{ITO} / I_{vidro} para o caso experimental próximo da

interface *ITO/polímero* pode estar associado a processos de transferência de energia da camada de prova emissora para estados de plásmons do *ITO*.

Figura 79. Razão da PL integrada das camadas de prova de filmes ultrafinos de *PPV* sobre *ITO* com superfícies tratadas em solução ácida ao longo de 0 até 90 min (à esquerda, símbolo vermelho) e valores de sobreposição entre os espectros de absorção do *PPV* e do *ITO* para cada tempo de tratamento (à direita, símbolo preto).

4.7 Microcavidades Planares

Na seção anterior demonstramos que filmes poliméricos emissores de luz sofre efeitos de transferência de energia e de interferência nas proximidades de uma superfície metálica. Os efeitos de interferência são gerados pela cavidade formada pela superfície metálica, espaçador, pela camada de prova de *PPV* e o ar. Os processos de transferência de energia, que dão origem a uma região de supressão nas proximidades do metal, ocorriam através de estados de plásmons no metal ressonantes com estados do *PPV*. Para estudar melhor estes processos, fizemos a troca do filme metálico por um filme dielétrico igualmente refletor que não possui, a princípio, estados de plásmons. Além disso, estávamos interessados em eliminar a reflexão da luz de excitação, que poderia, deste modo, estar alterando as propriedades emissivas da cavidade. Portanto, as *semicavidades* estudadas foram compostas por uma

estrutura de multicamadas superpostas (Figura 80) composta por uma camada de prova ultrafina de *PPV*, separada do filme dielétrico (10 bicamadas de $(\text{SiO}_2)/(\text{TiO}_2)$) por camadas do espaçador inerte *PDAC/PSS*.

Figura 80. Esquema ilustrativo da cavidade formada por um espelho dielétrico $(\text{SiO}_2)/(\text{TiO}_2)$.

A Figura 81 compara o espectro de absorbância do espelho dielétrico de $(\text{SiO}_2)/(\text{TiO}_2)$ com o espectro de emissão do *PPV*. Pode se ver que o espelho foi projetado de maneira a refletir totalmente em toda a região espectral de emissão do *PPV* e deixar passar quase que integralmente a luz de excitação de um laser de *He-Cd* em 441 nm , deste modo, diminuindo a sua reabsorção no *PPV* através de sua reflexão.

Figura 81. Comparação entre a transmitância ($T=10^{-A}$, onde A é a absorbância) do espelho dielétrico de $(\text{SiO}_2)/(\text{TiO}_2)$ e o espectro de emissão do *PPV*.

A Figura 82 compara espectros de luminescência de uma fina camada de prova de *PPV* para duas estruturas: uma contendo o espelho dielétrico e uma outra, tomada como referência, contendo somente o substrato de vidro. A espessura do espaçador utilizada foi de 30 bicamadas de *PDAC/PSS*. Observa-se que a emissão da estrutura contendo o espelho dielétrico é muito mais intensa (7 vezes) do que aquela emitida pela amostra de referência preparada sobre vidro. Soma-se a isso a acentuada mudança na forma espectral da emissão do *PPV* da amostra contendo o espelho dielétrico. Isto se deve à redistribuição da densidade de estados de fótons produzidos pela *semicavidade* contendo o espelho, gerando a amplificação dos modos de cavidade para alguns comprimentos de onda. Como o laser não é refletido pelo espelho, o aumento da intensidade se deve ao aumento da eficiência quântica em cada modo em especial.

Geralmente, os espectros de luminescência em semicondutores orgânicos luminescentes são largos ($\sim 120\text{ nm}$) devido à desordem intrínseca e ao forte acoplamento dos estados eletrônicos com estados vibracionais. A luminescência emitida pela cavidade consiste de vários modos que dependem da estrutura do espelho dielétrico, da espessura da camada espaçadora e da orientação da cavidade. Quando comparado à amostra de *PPV* sobre vidro, a introdução da cavidade produz um significativo aumento na intensidade de emissão, enquanto que a largura dos picos de luminescência é reduzida para 20 nm .

Figura 82. Espectros de luminescência de uma fina camada de prova de *PPV* para duas estruturas: uma contendo o espelho dielétrico e a outra, tomada como referência, contendo somente o substrato de vidro. A espessura do espaçador é de 30 bicamadas.

A Figura 83 compara a luminescência do filme de prova de *PPV* em função da espessura do espaçador para as duas estruturas depositadas sobre (a) o espelho dielétrico e (b) sobre o substrato de vidro. Como era de se esperar, a forma e a intensidade espectral da emissão das amostras contendo o espelho dielétrico depende de modo acentuado da espessura do espaçador. Esta variação não é observada para amostra contendo filmes depositados sobre vidro. É interessante comparar a razão das intensidades integradas das luminescências dos filmes de prova de *PPV* para as duas estruturas formadas pela deposição sobre (a) o espelho dielétrico e (b) sobre o substrato de vidro em função da espessura do espaçador (Figura 84).

Figura 83. Luminescência do filme de prova de *PPV* em função da espessura do espaçador para as duas estruturas depositados sobre (a) o espelho dielétrico e (b) sobre o substrato de vidro.

Figura 84. Razão das intensidades integradas da luminescência do filme de prova de *PPV* medidas sobre o espelho dielétrico e sobre o substrato de vidro em função da espessura do espaçador. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

Ao contrário dos resultados obtidos para os filmes depositados sobre metal, a intensidade da emissão sobre o dielétrico é sempre maior ou igual à intensidade sobre o vidro para todas as espessuras de espaçador estudadas.

Este resultado mostra que não existe uma região tipicamente de supressão ou de transferência de energia onde ($I_{\text{Dielétrico}}/I_{\text{Vidro}} < 1$) próxima à interface com o dielétrico para a qual os portadores fotoexcitados do filme de prova do *PPV* relaxariam não radiativamente.

A dependência angular da emissão do filme de prova posicionado de 30 bicamadas do espelho dielétrico é mostrada na Figura 85. O ângulo zero foi tomado para a incidência *mol/L* do laser de excitação. O efeito sobre a forma de linha e sua intensidade é muito pronunciado para a amostra contendo o espelho dielétrico, o que demonstra a forte redistribuição dos modos com o ângulo de emissão com a direção de observação.

Figura 85. Dependência angular da emissão do filme de prova posicionado de 30 bicamadas do espelho dielétrico é mostrada na Figura 6. O ângulo zero foi tomado para a incidência *mol/L* do laser de excitação.

Em suma, a presente atividade demonstrou os efeitos de microcavidade sobre as propriedades de emissão espontânea. O objetivo foi mostrar que uma superfície refletora não

condutora não apresentaria transferência de energia, ou seja, a existência de uma região escura próxima do dielétrico. Além disso, o trabalho demonstra que é possível modificar os espectros de emissão através de uma redistribuição das densidades de estados de fótons dentro da cavidade de modo que somente alguns comprimentos de onda sejam emitidos em uma dada direção.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas das interfaces que aparecem nos dispositivos orgânicos emissores de luz atuais. Em especial, foram investigados os efeitos de interfaces que aparecem nestes dispositivos formadas por filmes metálicos de *Au* e *Al* e por filmes do óxido condutor transparente, *ITO*, nas propriedades de emissão de filmes ultrafinos de poli(*p*-fenileno vinileno) (*PPV*). Ênfase foi dada aos processos de excitação e de relaxação energética dos portadores de carga em filmes ultrafinos automontados de *PPV* próximos às interfaces, correlacionando-os direta ou indiretamente com os efeitos de interface.

Uma etapa deste trabalho foi dedicada à otimização os processos de preparação dos filmes automontados e à conversão térmica desses filmes em *PPV*. Medidas ópticas dos filmes de espessura variável de *PPV* depositados sobre diferentes interfaces metálicas deram indícios de expressivas modificações na absorbância e, principalmente, nos espectros de fotoluminescência em comparação com os mesmos filmes de *PPV* automontados sobre superfícies inertes de vidro ou quartzo. Como não foi observada modificação espectral apreciável nestes dois últimos casos, filmes de *PPV* depositados sobre estas superfícies foram utilizadas como padrão. Não obstante, quando metais são evaporados sobre os substratos vidros e sobre eles são depositados filmes de *PPV*, formando a interface metais/polímero, as propriedades ópticas do *PPV* foram significativamente modificadas.

Um novo método para deposição de filmes por automontagem com secagem por rotação foi desenvolvido neste trabalho. Isto permitiu a deposição de filmes com qualidade óptica e uniformidade na espessura em escala nanométrica sobre uma grande superfície.

Nós usamos uma camada de prova muito fina de *PPV* (1,5 nm) para mapear o perfil de emissão nas proximidades interfaces compostas pelas estruturas metal/(filme orgânico) e do óxido de índio-estanho (ITO)/(filme orgânico). A variação precisa da separação entre a superfície do metal ou do *ITO* e a camada de prova de *PPV* foi conseguida pela deposição de uma camada orgânica opticamente inerte de um material espaçador. Desta maneira, foram eliminados problemas como a sobreposição de efeitos de volume sobre os efeitos de interface para diferentes espessuras dos filmes de *PPV*.

Superfícies metálicas obtidas por evaporação apresentam estruturas superficiais em forma esferoidal cujo tamanho depende da espessura e do material utilizado. Como os processos fotofísicos próximos às interfaces dependem das dimensões destas estruturas metálicas, foram preparadas máscaras especiais de forma a obter filmes metálicos de diferentes espessuras sobre um único substrato. Desta forma, foi possível estudar a influência da estrutura superficial dos filmes metálicos nas propriedades ópticas do polímero *PPV* usado como sonda emissora de luz.

Através da nova metodologia e dos procedimentos descritos acima, verificamos que a intensidade da luminescência de filme de prova ultrafino de *PPV* sofre grandes variações em uma extensa região (espessuras do espaçador da ordem de 150 nm) próxima às interfaces metálicas de *Au* e *Al*. Já para superfícies lisas de vidro utilizadas como padrão de comparação, a intensidade da emissão não sofreu variações apreciáveis.

A intensidade da luminescência da camada de prova sobre os dois filmes de *Al* e *Au* possui praticamente o mesmo comportamento para as diferentes espessuras do espaçador e do filme metálico. Existe uma região de extinção da emissão do *PPV* abaixo de 10 bicamadas (~20 nm) do espaçador. Nesta região, a extinção da emissão sobre o filme metálico é de aproximadamente 20 vezes para o *Au* e 6 vezes para o *Al*. Existe também uma região de aumento da luminescência (entre 20 e 90 nm) na qual a emissão do *PPV* sobre o filme metálico é maior que a emissão observada para o filme de *PPV* sobre o vidro. Para espessuras do espaçador maiores que 90 nm, a intensidade da luminescência volta a decair. Além da forte variação da intensidade da luminescência do *PPV*, a forma espectral da emissão também sofreu modificações.

Cálculos foram feitos para determinar o perfil de intensidade da luminescência e a forma de linha esperada de emissão de uma molécula considerada como um dipolo oscilante

localizado nas proximidades de uma superfície metálica. A grande variação da intensidade da luminescência e as mudanças na forma de linha espectral nas proximidades das interfaces são explicadas por efeitos de interferência em uma cavidade óptica e por processos de transferência de energia tipo Förster entre estados do *PPV* e estados de plásmons superficiais no metal.

Modificações da superfície de *ITO* foram realizadas pelo tratamento ácido com água-régia suave. Nós observamos que a refletividade do *ITO* é fortemente dependente do tempo do tratamento e da espessura do espaçador. Como nos filmes metálicos, a emissão de uma camada de prova de *PPV* sofre alterações nas proximidades da interface contendo *ITO*. Porém, a origem dos efeitos relacionados à interface *ITO*/polímero que contribuem de forma expressiva para as mudanças observadas nas propriedades ópticas do polímero emissor ainda não foi completamente esclarecida. Aqui, os parâmetros dos materiais (índice de difração, reflectância e comprimento de onda da emissão), a estrutura de superfície do *ITO* e os fatores geométricos da interface mostram um papel importante.

Do perfil de intensidade calculado próximo das interfaces, concluímos que a espessura e a posição da camada ativa emissora de luz devem ser otimizadas de modo a coincidir com a região de aumento ou amplificação da luminescência posicionada a uma distância entre 20 nm e 90 nm das interfaces. Assim, as camadas transportadoras de carga passam a ter outras funções além daquelas de transporte já estabelecidas. De acordo com nossos experimentos, elas devem incluir também propriedades ópticas (índice de refração, transparência, etc) e dimensões otimizadas de modo a minimizar perdas por transferência de energia e otimizem a cavidade para que o dispositivo tenha máxima eficiência. O uso de modelos adequados que simulem as propriedades de emissão próximas às interfaces é de grande interesse para a otimização dos dispositivos. Sendo assim, acreditamos que a simulação apresentada neste trabalho pode vir a contribuir para um melhor entendimento e possível avanço neste campo de atividade.

6 APÊNDICES

6.1 APÊNDICE A - Índice de Refração

Em geral, para comprimento de onda afastado da banda de absorção do meio, a dependência do índice de refração com o comprimento de onda, neste caso, é descrita pela *relação empírica de Cauchy*^[123,124] que determina o valor $n(\lambda)$ na região do visível pela expressão:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (23)$$

onde A , B e C são constantes que são características de cada meio ou substância.

Para a simulação da reflectância os parâmetros de Cauchy foram avaliados considerando as características de cada meio. A curva de dispersão foi ajustada aos valores experimentais dos índices de refração do vidro⁽¹²⁵⁾ tabelado pelo fabricante e do *ITO*^[126] obtido na literatura.

¹²³ JENKINS, F.A.; White, H.E. **Fundamentals of Optics**. Ed.2ª, NewYork, 1953.

¹²⁴ BORN, M.; Wolf, E. **Principles of Optics**. Ed. 6ª.1980.

¹²⁵ www.schott.com/optics_devices/english/products/flash/abbediagramm_flash.html. Acesso:01/12/04.

¹²⁶ EL RHALEB, H. *et al.* Applied Surface Science, v. 201, p.138-145, 2002.

Na Figura 86a, o comportamento do índice de refração do vidro (pontos) no intervalo de 200–852 nm pode ser adequadamente ajustado (por interpolação) usando considerando os seguintes valores para os coeficientes de Cauchy:

$$A = 1,500; B = 0,058 \text{ e } C = -0,001.$$

A Figura 86b mostra a dependência do índice de refração com o comprimento de onda usando a expressão de Cauchy, levando em conta os parâmetros obtidos por *El Rhalab*^[126]:

$$A = 1,709; B = 0,058 \text{ e } C = -0,001.$$

Estes valores não são absolutos uma vez que o índice de refração do ITO, e por conseguinte a refletância e a transmitância, variam sistematicamente com concentração de oxigênio durante o processo de formação do filme como observado por *Bender*^[127]. Outros valores de índice de refração são observados por *Kim*^[128].

Figura 86. Índice de refração do vidro (a) e do ITO (b) como função do comprimento de onda. A linha tracejada expressa a dependência do índice de refração usando a relação de Cauchy.

¹²⁷ BENDER, H. *et al.* Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers. *Thin Solid Film*. v. 326, p. 72-77, 1998.

¹²⁸ KIM, H. *et al.* Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. *J. Applied Phys.* v.86, n. 11, p.6451-6461, 1999.

6.2 APÊNDICE B - Transferência de energia segundo o modelo Förster

Esta seção apresenta uma revisão bibliográfica referente à transferência de energia de excitação (*TEE*) segundo o modelo Förster. Este tema de fundamental importância será suporte para análises dos resultados e elaboração da tese.

O termo '*transferência de energia*' usualmente é empregado para designar a transferência da energia de excitação eletrônica (*TEE*)^[129]. Em um sentido estrito, o termo também abrange a transferência de energia vibracional –fônons - e relaxações vibracionais seguida de transições não radiativas ou radiativas para um estado eletrônico de mais baixa energia vibracionalmente excitado.

Existem as variantes clássica e quântica da teoria de transferência de energia de excitação que conduzem para o mesmo resultado da taxa de transferência. Ambas foram desenvolvidas por Förster. Ele publicou a versão quântica em 1948^[130] e a reviu em 1965^[131] enquanto que seu tratamento clássico foi publicado em 1951^[132]. Esta seção faz uma revisão bibliográfica e apresenta uma versão clássica e uma breve explanação do desenvolvimento mecânico-quântico de Förster.

A transferência de energia ressonante é uma forma de transferência de energia que acontece sem a emissão de fótons, *i.e.*, não radiativamente. Um quantum de energia pode ser absorvido por um sítio atômico ou sistema molecular nomeado cromóforos.

A transferência de energia é definida como a doação da energia de excitação de um sistema doador para outro sistema aceitador. Enquanto que a transferência de energia vibracional ou rotacional pode ser entendida em termos da transferência de momento. Uma das formas gerais de transferência de energia eletrônica pode ser representada pela equação

¹²⁹ MORT, J. Pfister, G. **Electronic Properties of Polymers**, ed. John Wiley and Sons. p.170, 1982.

¹³⁰ FÖRSTER, Th. *Annalen der Physik* 2, 55-75, 1948. Tradução em Inglês: *Biological Physics*, p. 148-160, ed. Mielczarek, E.V., Greenbaum, E., Knox, R.S. American Institute of Physics, NY, 1993.

¹³¹ FÖRSTER, Th. **In Modern Quantum Chemistry. Istanbul Lectures. Part. III: Action of Light and Organic Crystal**. (Sinanoglu, O., ed.), p.93-137, Academic Press, Nym 1965.

¹³² FÖRSTER, Th. *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen. p.67-93, 1951.

onde D pode representar uma molécula ou cromóforo doador e A uma molécula ou cromóforo aceitador. Esta equação assume que em algum instante de tempo inicial, a excitação eletrônica (*) pode estar associada com D e em algum tempo depois ela estar associada com A .

O processo de transferência de energia (TEE) pode envolver dois passos intermediados com um fóton que é conhecido como uma transferência radiativa ou então pode ser um processo não radiativo de um único passo. Além destes dois processos, um outro terceiro envolvendo a TEE , resulta na conversão de calor.

A transferência radiativa trivial consiste na emissão de um quantum de luz por um doador – átomo ou molécula – seguido da reabsorção por um aceitador. Este processo que pode ser representado pela equação:

Por outro lado, a transferência não radiativa de energia eletrônica envolve a desativação do estado excitado do doador do doador através da excitação simultânea de um aceitador, sem que haja a emissão de um fóton. Dependendo da natureza da interação envolvida entre doador e aceitador mecanismos diferentes tem sido sugeridos para explicar o fenômeno de transferência não radiativa da energia.

6.2.1) *Transferência de energia por troca*

Um mecanismo de TEE não radiativa envolve a troca da excitação eletrônica quando o doador e o aceitador estão próximos o suficiente para que haja a sobreposição de suas nuvens eletrônicas. Na região de sobreposição os elétrons são indistinguíveis e um elétron excitado em D pode também está em A . Desde que a densidade da nuvem eletrônica cai rapidamente à medida que a separação entre D e A aumenta, a interação de ‘troca’, assim chamada, é uma interação de curto alcance. Neste modelo, *Dexter* (1953) desenvolve uma expressão de taxa para a transferência de energia cujo mecanismo dominante incluem os efeitos de interações de ordem mais alta como dipolo-quadrupolo, quadrupolo-dipolo, quadrupolo-quadrupolo^[133].

¹³³ DOW, J.D. **Resonance Energy Transfer in Condensed Media from a Many-Particle Viewpoint**. Phys. Rev. v.174, p.962-976, 1968.

6.2.2) Transferência de energia ressonante

Um importante mecanismo de transferência de energia envolve a condição de ressonância de dipolo-dipolo. Por outro lado, processos de transferência de energia ‘proibidos’ podem resultar a partir de interações de ordem mais alta do tipo dipolo-quadrupolo^[134]. No entanto, Förster (1948) desenvolveu uma relação quantitativa expressa em termos de parâmetros experimentalmente observáveis para a taxa de TEE ressonante causada pela interação dipolo-dipolo entre um par de doador-aceitador isolado. É um evento com regime de longo alcance e, nestes casos, apenas as interações Coulombianas são importantes enquanto que os efeitos de troca eletrônica são desprezíveis^[134].

6.2.3) Formulação Clássica

De um ponto de vista clássico, Förster considera uma carga elétrica e , com massa m , oscilando em torno de uma posição de equilíbrio com frequência ν_o , relacionada com uma constante de mola k e frequência angular ω_o , dada por

$$\nu_o = \frac{\omega_o}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (24)$$

O oscilador é forçado a oscilar devido a presença de um campo elétrico externo

$$\vec{E} = E_{ox} \cos(\omega t) \hat{x} \quad (25)$$

onde $\vec{E}$ é o campo elétrico de frequência angular ω oscilando no tempo t , $\hat{x}$ representa um vetor unitário ao longo de uma direção arbitrária e E_{ox} é a amplitude do campo elétrico na direção do eixo x . A equação de movimento para este sistema oscilante, assumindo a força $F = qE - kx$ é dada pela expressão:

$$m \frac{d^2}{dt^2} x = -m\omega_o^2 x + eE_{ox} \cos(\omega t), \quad (26)$$

¹³⁴ GUILLET, J. **Polymer Photophysics and Photochemistry. An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules.** Cambridge University Press. p.20 ,1987.

onde x é o deslocamento do oscilador, $q=e$ é carga do elétron e m é a massa do oscilador. A solução desta equação, para o caso onde o deslocamento inicial e a velocidade inicial são zero, é:

$$x = A(\cos(\omega t) - \cos(\omega_o t)) = -2A \sin\left(\frac{\omega - \omega_o}{2} t\right) \cdot \sin\left(\frac{\omega + \omega_o}{2} t\right), \quad (27)$$

$$\text{com } A = \frac{eE_{ox}}{m(\omega^2 - \omega_o^2)}.$$

Para a situação de ressonância, $\omega \sim \omega_o$, resulta que:

$$\sin\left(\frac{\omega - \omega_o}{2} t\right) \approx \frac{\omega - \omega_o}{2} t \quad \text{e} \quad \sin\left(\frac{\omega + \omega_o}{2} t\right) = \sin(\omega_o t) \quad (28)$$

Deste modo, a equação para o deslocamento elétrico assume a forma após o desenvolvimento em série de potência

$$x \approx -\frac{eE_{ox}}{2m\omega_o} t \sin(\omega_o t) \quad (29)$$

Esta equação inclui a faixa de frequências em torno de ω_o e colapsa para frequências além do primeiro máximo e do mínimo do fator $\sin[(\omega\omega_o)t/2]$. Portanto, a faixa de frequências para as quais a eq.(27) pode ser aplicada corresponde aproximadamente com

$$\omega_o - \frac{\pi}{t} < \omega < \omega_o + \frac{\pi}{t} \therefore \Delta\omega = \frac{2\pi}{t} \quad (30)$$

A amplitude E_{ox} da componente do campo elétrico ao longo do dipolo aceitador – alinhado com a direção x produzido por um dipolo doador é ^[137]:

$$E_{ox} = \frac{\kappa e a}{n^2 r^3} \quad (31)$$

onde r é a distância entre ambos os dipolos, e é a carga do elétron, a é a amplitude do oscilador, n é o índice de refração do meio em que os dipolos estão embebidos. κ é o fator orientacional que dá a dependência da interação entre os dois dipolos sobre suas orientações relativa. Este fator é definido por (ver Apêndice 6.3):

$$\kappa = \cos(\phi_{DA}) - 3\cos(\phi_D)\cos(\phi_A) \quad (32)$$

onde ϕ_{DA} é o ângulo entre os vetores momento de transição de D e A, ϕ_D e ϕ_A são os ângulos entre estes vetores e o vetor que separa doador de aceitador. O valor médio de uma distribuição direcional aleatória para um sistema isotrópico é de $2/3$ ^[132,135].

A energia potencial de um oscilador é dada por:

$$W = \frac{1}{2} kx^2 \quad (33)$$

Quando $\omega_0 t$ é um múltiplo de $\pi/2$ - e a energia cinética é zero - a energia potencial torna-se:

$$W = \frac{1}{2} \frac{e^2 E_{ox}^2}{4m} t^2 \quad (34)$$

Förster trata a molécula como um dipolo oscilante. O ponto de partida é que se um dipolo elétrico orientado ao longo de uma direção x tem a mesma frequência de um campo elétrico externo que oscila senoidalmente ao longo da mesma direção.

Por ressonância, a energia absorvida pelo aceitador, W_a , é obtida pela substituição da eq. (31) na eq. (34):

$$W_a = \frac{\kappa^2 e^4 a^2}{8n^4 m r^6} t^2 \quad (35)$$

A energia absorvida pode ser comparada à energia do dipolo doador, W_d , que tem amplitude a , massa m , e constante de mola K e de frequência $\nu = \omega/2\pi$. A energia do dipolo doador é, portanto,

$$W_d = \frac{1}{2} k a^2 = \frac{m}{2} \omega^2 a^2 \quad (36)$$

A substituição de a^2 da eq.(36) na eq. (35), resulta na expressão:

¹³⁵ DALA, R.E. Eisenger, J. Blumbrg, W.E. Biophysical J. p.161-194, v.26, 1979

$$W_a = \frac{\kappa^2 e^4}{4n^4 m^2 \omega^2 r^6} W_d \cdot t^2 \quad (37)$$

Até o momento foi considerada a existência de um único par de dipolos doador e aceitador em ressonância. Porém, doador e aceitador consistem de uma distribuição de osciladores com diferentes forças de oscilador $f_e^{(D)}(\omega)$ para a emissão do doador e $f_a^{(A)}(\omega)$ para a absorção do aceitador com frequências dentro de uma certa região.

Apenas uma fração de dipolos aceitadores – com frequências entre $\omega + d\omega$ – podem absorver a energia dos dipolos doadores que tenham suas frequências dentro desta faixa em torno de ω . Isto é, aquela fração de dipolos aceitadores que está em ressonância com a fração de dipolos doadores $f_e^{(D)}(\omega)\Delta\omega$ (onde $\Delta\omega = 2\pi/t$ é o intervalo de frequências circular ressonante).

Como resultado da interação ressonante dipolo-dipolo, a energia total absorvida pelo aceitador é obtida pela multiplicação do lado direito eq.(37) por ambas as frações de dipolo aceitador e dipolo doador, $f_a^{(A)}(\omega)d\omega$ e $f_e^{(D)}(\omega)2\pi/t$, com frequências entre $\omega + d\omega$ e integrando sobre todas as frequências ω :

$$W_a = \frac{2\pi\kappa^2 e^4}{4n^4 m^2 r^6} W_d \cdot t \int_0^\infty f_e^{(D)}(\omega) f_a^{(A)}(\omega) \frac{d\omega}{\omega^2} \quad (38)$$

A taxa de variação da energia no tempo é a potência transferida do doador para o aceitador que é definida pela derivada temporal da energia:

$$-\frac{dW_a}{dt} = \frac{dW_d}{dt} = \frac{2\pi\kappa^2 e^4}{4n^4 m^2 r^6} W_d \cdot \int_0^\infty f_e^{(D)}(\omega) f_a^{(A)}(\omega) \frac{d\omega}{\omega^2} \quad (39)$$

Esta potência pode ser escrita em termos da taxa de transferência, k_T , que corresponde ao número médio de transferências por unidade de tempo para um emissor reexcitado permanentemente:

$$\frac{d}{dt} W_d = \kappa_T W_d \quad (40)$$

Comparando as eqs. (39) e (40), segue que a equação de taxa k_T , após mudança de frequência, $\omega = 2\pi\nu$, assume a forma:

$$k_T = \frac{\kappa^2 e^4}{16\pi^4 m^2 r^6} \cdot \int_0^\infty f_e^{(D)}(\nu) f_a^{(A)}(\nu) \frac{d\nu}{\nu^2}, \quad (41)$$

onde as forças de oscilador $f_e^{(D)}(\omega)$ e $f_a^{(A)}(\omega)$ estão relacionadas com as propriedades espectrais do doador (D) e do aceitador (A). A força de oscilador do (D) é proporcional ao espectro de emissão do doador, $f_e^{(D)} \propto f_D$, enquanto que a força de oscilador do (A) é proporcional ao coeficiente de extinção mol/L do aceitador, $f_a^{(A)} \propto \epsilon_A(\nu)$ de acordo com as expressões^[131,132,136]:

$$f_a^{(A)}(\nu) = \frac{3000n(\ln 10)mc}{\pi N_{AV} e^2} \epsilon_A(\nu) \quad (42)$$

$$f_e^{(D)}(\nu) = \frac{3mc^2 Q_D}{8\pi^2 n e^2 \tau_D} \frac{f_D(\nu)}{\nu^2} \quad (43)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, N_{AV} é o número de Avogadro, τ e Q_D são, respectivamente, o tempo de vida e a eficiência quântica do doador na ausência de aceitador. Sendo que, $f_D(\nu)$ está mol/Lizado sobre a escala de frequência: $\int f_D(\nu) d\nu = 1$.

Após as substituições das eqs. (42) e (43) na eq. (41), obtém-se a conhecida equação de Förster para a taxa de transferência de energia de um doador para um aceitador:

$$k_T = \frac{9000n(\ln 10)\kappa^2 Q_D J}{128\pi^5 n^4 N_{AV} \tau_D r^6}, \quad (44)$$

onde J é a integral de sobreposição:

$$J = c^4 \int_0^\infty \frac{f_D(\nu) \epsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \approx c^4 \sum_{\nu_1}^{\nu_2} f_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{\Delta\nu}{\nu^4}, \quad (45)$$

¹³⁶ MEER, B. W.V.Der. *et al.* **Resonance energy transfer: Theory and data.** p.42, 1994.

que após transformação usando a forma de número de ondas $\tilde{\nu} = \nu / c$:

$$J = \int_0^{\infty} \frac{f_D(\tilde{\nu}) \epsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \approx \sum_{\nu_1}^{\nu_2} f_D(\tilde{\nu}) \epsilon_A(\tilde{\nu}) \frac{\Delta \tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \quad (46)$$

Da eq. (44) define-se o raio de Förster como a distância r_o em que a taxa de transferência e os decaimentos radiativos mais não radiativo do doador são igualmente prováveis:

$$r_o^6 = \frac{9000n(\ln 10)\kappa^2 Q_D J}{128\pi^5 n^4 N_{AV}} \quad (47)$$

Finalmente, uma forma simplificada da taxa Förster de transferência de energia de um doador para um aceitador pode ser expressa como:

$$k_T = \frac{1}{\tau_D} \frac{r_o^6}{r^6} \quad (48)$$

Observa-se, desta equação, que a taxa k_T possui uma forte dependência com a distância r ‘intersítio’ doador e aceitador.

6.3 APÊNDICE C - Fator orientacional κ (kappa)

O fator orientacional κ está associado com a interação dipolo-dipolo entre doador e aceitador. Neste caso, o fator orientacional é calculado de acordo com o momento de transição do estado excitado. O propósito deste apêndice é estabelecer o desenvolvimento da expressão para κ

A energia da interação dipolo-dipolo é dada pela expressão por^[137]

$$U = \frac{C}{r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r})), \quad (49)$$

aqui, $\vec{\mu}_1 = |\vec{\mu}_1| \hat{d}$ e $\vec{\mu}_2 = |\vec{\mu}_2| \hat{a}$, onde os versores $\hat{d}$ e $\hat{a}$ dão as dos correspondentes momento de dipolo. Deste modo, a energia de interação dipolo-dipolo reduz a expressão:

$$U = \frac{C}{r^3} \mu_1 \mu_2 [\hat{d} \cdot \hat{a} - 3(\hat{d} \cdot \hat{r})(\hat{a} \cdot \hat{r})], \quad (50)$$

ou simplesmente:

$$U = \frac{C}{r^3} \mu_1 \mu_2 \kappa, \quad (51)$$

onde se deduz fator orientacional de dipolo κ escrito como:

$$\kappa = [\hat{d} \cdot \hat{a} - 3(\hat{d} \cdot \hat{r})(\hat{a} \cdot \hat{r})]. \quad (52)$$

¹³⁷ REITZ, J.R, MILFORD, F. J. **Fundations of Electromagnetic Theory**. Ed. Addison-Wisley, 1960.

A Figura 87 ilustra os versores momento de dipolo $\hat{d}$ e $\hat{a}$, o vetor $\vec{R}$ que liga D (doador)-A(aceitador) e os ângulos entre eles.

Figura 87. Visualização dos ângulos usados para definir a orientação relativa dos momentos de transição do doador e do aceitador (D e A) e o vetor que os separa ($\vec{R}$). O ângulo Φ é o azimute entre os planos (D,R) e (A,R), i.e., o ângulo entre as projeções dos momentos de transição sobre um plano perpendicular a R.

Deste modo, κ assume a forma dada pela expressão

$$\kappa^2 = (\cos \phi_{DA} - 3 \cos \phi_D \cos \phi_A)^2 \quad (53)$$

Como o termo denota, este fator orientacional expressa a dependência da interação dipolo-dipolo com a orientação relativa entre ambos.

6.4 APÊNDICE D – Programa para simulação de uma cavidade

%Calculo da integrada da fotoluminescência de um filme fino emissor de luz em uma cavidade.

```
espectro=load('e:/pl/E02AL200.dat'); %Carrega arquivo experimental da PL E02AL200.dat
xdata=espectro(:,1)./10;           %Armazena no Vetor xdata a primeira coluna
ydata=espectro(:,2);               % Armazena no Vetor ydata a segunda coluna
espectro=load('e:/pl/nm1.dat');    % Carrega arquivo índice de refração do metal
nm1=espectro(:,1);                 % Armazena no Vetor a primeira coluna"
espectro=load('e:/pl/km1.dat');    % Carrega arquivo conf, extinção do metal
km1=espectro(:,1);                 % Armazena no Vetor x a primeira coluna
% ** Definição de Constantes*****
L0=538.77;                         % L0="CENTRO DE MASSA" ESPECTRAL=5388 ou Vlr médio da
%pos.espectral levando em conta o peso da intensidade cm=Soma(xi*yi)/soma(yi);
d=1.97;                            % d=Espessura de cada camada (PDAC/PSS)
ns=1.65;                            % ns=nppv Índice de refração do PPV
r0=20;                             % r0=Raio de Forster
% Ref.: Phys. Optical Constants of the Noble Metals. Rev B, v.6, n.12, 1972.
R1a=0.99    % Reflexão do metal a
R1b=0.68;   % Reflexão do metal b
R1c=0.35;   % Reflexão do metal c
R1d=0.04;   % Reflexão do metal d
R2=0.001;   % Reflexão do metal na interface polímero/ar
for i=1:110;
    FI(i) = atan((2.*ns.*km1(i))./(ns.^2-nm1(i).^2-km1(i).^2));
End
%** SEÇÃO 1: Início *****
for Nc=0:1:90;    %Nc = NUMERO DE CAMADAS DO ESPAÇADOR PDAC/PSS5
    for i=1:110;
        %FI = atan((2.*ns.*km1(i))./(ns.^2-nm1(i).^2-km1(i).^2));
```

$L = N_c \cdot d \cdot n_s + \text{abs}((F_i(i)/(4 \cdot \pi)) \cdot x_{\text{data}}(i));$ % $L = L_0/4.8 = 112\text{nm}$, DIMENSAO DA CAVIDADE

$L1 = L;$ % $z1 = L1$, POSIÇÃO DO DIPOLO, $L_0/2$ ou $L_0/4$

$r = N_c \cdot d \cdot n_s;$ % $z1 = r;$

% E = TERMO DE SUPRESSÃO

$E = r.^6 ./ (r.^6 + r_0.^6);$

$\text{inta}(N_c+1)=0;$ % $\text{intb}(N_c+1)=0;$ % $\text{intc}(N_c+1)=0;$ % $\text{intd}(N_c+1)=0;$ % $\text{intydata}(N_c+1)=0;$

% -----

$y2a = ((1-R_2) \cdot [(1+R1a+2 \cdot \sqrt{R1a} \cdot \cos(12.56 \cdot z1/x_{\text{data}}))]/[(1+R1a \cdot R_2 - 2 \cdot \sqrt{R1a \cdot R_2} \cdot \cos(12.56 \cdot (z1)/x_{\text{data}}))]);$

$y2a = E \cdot y2a \cdot y_{\text{data}};$ % "INCLUI O TERMO DE SUPRESSÃO: E"

$y2b = ((1-R_2) \cdot [(1+R1b+2 \cdot \sqrt{R1b} \cdot \cos(12.56 \cdot z1/x_{\text{data}}))]/[(1+R1b \cdot R_2 - 2 \cdot \sqrt{R1b \cdot R_2} \cdot \cos(12.56 \cdot (z1)/x_{\text{data}}))]);$

$y2b = E \cdot y2b \cdot y_{\text{data}};$ % "INCLUI O TERMO DE SUPRESSÃO "

$y2c = ((1-R_2) \cdot [(1+R1c+2 \cdot \sqrt{R1c} \cdot \cos(12.56 \cdot z1/x_{\text{data}}))]/[(1+R1c \cdot R_2 - 2 \cdot \sqrt{R1c \cdot R_2} \cdot \cos(12.56 \cdot (z1)/x_{\text{data}}))]);$

$y2c = E \cdot y2c \cdot y_{\text{data}};$

$y2d = ((1-R_2) \cdot [(1+R1d+2 \cdot \sqrt{R1d} \cdot \cos(12.56 \cdot z1/x_{\text{data}}))]/[(1+R1d \cdot R_2 - 2 \cdot \sqrt{R1d \cdot R_2} \cdot \cos(12.56 \cdot (z1)/x_{\text{data}}))]);$

$y2d = E \cdot y2d \cdot y_{\text{data}};$

% PARA A MATRIXa -a informação a ser armazenada na 'i-esima' linha da matrix(i,Nc).

$\text{matrixa}(i,N_c+1)=y2a(i);$ % $\text{matrixb}(i,N_c+1)=y2b(i);$ % $\text{matrixc}(i,N_c+1)=y2c(i);$

$\text{matrixd}(i,N_c+1)=y2d(i);$

% $\text{matrixa}(i,N_c) = ((1-R_2) \cdot ((1+R1a+2 \cdot \sqrt{R1a} \cdot \cos(12.56 \cdot z1/x_{\text{data}}(i))))/((1+R1a \cdot R_2 - 2 \cdot \sqrt{R1a \cdot R_2} \cdot \cos(12.56 \cdot (z1)/x_{\text{data}}(i)))) \cdot y_{\text{data}}(i);$

% $\text{matrixb}(i,N_c) = ((1-R_2) \cdot ((1+R1b+2 \cdot \sqrt{R1b} \cdot \cos(12.56 \cdot z1/x_{\text{data}}(i))))/((1+R1b \cdot R_2 - 2 \cdot \sqrt{R1b \cdot R_2} \cdot \cos(12.56 \cdot (z1)/x_{\text{data}}(i)))) \cdot y_{\text{data}}(i);$

% $\text{matrixc}(i,N_c) = ((1-R_2) \cdot ((1+R1c+2 \cdot \sqrt{R1c} \cdot \cos(12.56 \cdot z1/x_{\text{data}}(i))))/((1+R1c \cdot R_2 - 2 \cdot \sqrt{R1c \cdot R_2} \cdot \cos(12.56 \cdot (z1)/x_{\text{data}}(i)))) \cdot y_{\text{data}}(i);$

% $\text{matrixd}(i,N_c) = ((1-R_2) \cdot ((1+R1d+2 \cdot \sqrt{R1d} \cdot \cos(12.56 \cdot z1/x_{\text{data}}(i))))/((1+R1d \cdot R_2 - 2 \cdot \sqrt{R1d \cdot R_2} \cdot \cos(12.56 \cdot (z1)/x_{\text{data}}(i)))) \cdot y_{\text{data}}(i);$

% Estas matrizes são as PL p/ um determinado $R1a$ variando $z1$ -----

% Cada elemento de uma coluna é o ponto experimental multiplicado pelo fator $y2a$

% Cada coluna eh uma PL modificada por $y2a$

```

% I N T E G R A L de uma PL em x-----
inta(Nc+1)=(inta(Nc+1) + (xdata(i+1)- xdata(i)).*(((y2a(i+1)+y2a(i))./2))));
intb(Nc+1)=(intb(Nc+1) + (xdata(i+1)- xdata(i)).*(((y2b(i+1)+y2b(i))./2))));
intc(Nc+1)=(intc(Nc+1) + (xdata(i+1)- xdata(i)).*(((y2c(i+1)+y2c(i))./2))));
intd(Nc+1)=(intd(Nc+1) + (xdata(i+1)- xdata(i)).*(((y2d(i+1)+y2d(i))./2))));
intydata(Nc+1)=intydata(Nc+1) + (xdata(i+1)- xdata(i)).*(((ydata(i+1)+ydata(i))./2)));
% MOL/LIZAÇÃO das Intensidades Integradas
inta(Nc+1)=inta(Nc+1)./intydata(Nc+1);  intb(Nc+1)=intb(Nc+1)./intydata(Nc+1);
intc(Nc+1)=intc(Nc+1)./intydata(Nc+1);  intd(Nc+1)=intd(Nc+1)./intydata(Nc+1);
intref(Nc+1)=1;
end
y2a'
end
% ** S E Ç A O  2:  F I G U R A S  *****
figure(1)
plot(xdata(1:110),  ydata(1:110),'k .',xdata(1:110),matrixa(1:110, 1),'bo-',xdata(1:110), ...
,matrixa(1:110, 8),'yo',xdata(1:110),matrixa(1:110,16),'k-',xdata(1:110),matrixa(1:110,24),...
'c-',xdata(1:110),matrixa(1:110,32),'c-',xdata(1:110),matrixa(1:110,40), 'g-',xdata(1:110),...
matrixa(1:110,48),'g-',xdata(1:110),matrixa(1:110,54),'m-',xdata(1:110),matrixa(1:110,64),...
'm-',xdata(1:110),matrixa(1:110,72),'r-v',xdata(1:110),matrixa(1:110,80),'k-p')
%plot(xdata(1:110),matrixa);
title('FORMA DE Linha x Dimensao da Cavidade. PARA R1a=0,99')
xlabel('Comprimento de onda(nm)'); ylabel('PL (u.a.)')
figure(2)
plot(xdata(1:110),ydata(1:110),'k.',xdata(1:110),matrixb(1:110,1),xdata(1:110),...
matrixb(1:110,7),xdata(1:110),matrixb(1:110,12),xdata(1:110),matrixb(1:110,15),...
xdata(1:110),matrixb(1:110,18),xdata(1:110),matrixb(1:110,20),xdata(1:110),...
matrixb(1:110,22),xdata(1:110),matrixb(1:110,26), xdata(1:110),matrixb(1:110,50))
%plot(xdata(1:110),matrixb);
title('FORMA DE LinHA x Dimensao da Cavidade. PARA R1b=0,68')
xlabel('Comprimento de onda(nm)'); ylabel('PL (u.a.)')
figure(3)
plot(xdata(1:110), ydata(1:110),'k.-',xdata(1:110),matrixc(1:110,1),xdata(1:110),
matrixc(1:110,7),xdata(1:110),matrixc(1:110,12),xdata(1:110),matrixc(1:110,15),...
```

```

xdata(1:110),matrixc(1:110,18),xdata(1:110),matrixc(1:110,20),xdata(1:110),...
matrixc(1:110,22),xdata(1:110),matrixc(1:110,26), xdata(1:110),matrixc(1:110,50))
%plot(xdata(1:110),matrixc);
title('FORMA DE LinHA x Dimensao da Cavidade. PARA R1c=0,35')
xlabel('Comprimento de onda(nm)');ylabel('PL (u.a.)')
figure(4)
plot(xdata(1:110), ydata(1:110),'k-'.xdata(1:110),matrixd(1:110,1),xdata(1:110),
matrixd(1:110,7),xdata(1:110),matrixd(1:110,12),xdata(1:110),matrixd(1:110,15),...
xdata(1:110),matrixd(1:110,18),xdata(1:110),matrixd(1:110,20),xdata(1:110),...
matrixd(1:110,22),xdata(1:110),matrixd(1:110,26), xdata(1:110),matrixd(1:110,50))
%plot(xdata(1:110),matrixd);
title('FORMA DE LinHA x Dimensao da Cavidade. PARA R1d=0,04')
xlabel('Comprimento de onda(nm)');ylabel('PL (u.a.)')
figure (6)
plot(xdata(1:110), nm1(1:110))
% ** C A L C U L O   D A   C A V I D A D E *****
for Bicamadas=0:Nc;
    Cavidade(Bicamadas+1)=Bicamadas.*d; %.*ns; d=espessura/bicamada
end
figure (7)
plot(Cavidade(1:Nc),inta(1:Nc),Cavidade(1:Nc),intb(1:Nc),Cavidade(1:Nc),intc(1:Nc),...
Cavidade(1:Nc),intd(1:Nc),Cavidade(1:Nc),intref(1:Nc),'k-')
%title('Integrada das PLs x Taxas de Reflexao dos Espelhos')
xlabel('Cavidade (nm)');ylabel('PL integrada (u.a.)')
text(0,-0.45,'Fig 5. PLs Integradas dependentes da taxa de Reflexao dos Espelhos');
axis([0 200 0 5])
% ** SECÇÃO 3: S A L V A A R Q U I V O S *****
% VETOR LAMBDA comprimento de onda
Lambda=[480:2:700]; Lambda = Lambda'; %Transpor Matriz Lambda
z1a=[Lambda(1:110,1),matriza(1:110,1),matriza(1:110,7),matriza(1:110,12),matriza(1:110,1
5),matriza(1:110,18),matriza(1:110,20),matriza(1:110,22),matriza(1:110,25),...
matriza(1:110,28),matriza(1:110,30),matriza(1:110,35)];
za=z1a'; %* [ za=transposta de z1a]*
fid = fopen('SimulaPLR1a.dat','w'); % abre arquivo c/nome: SimulaPLR1a.dat

```

```

fprintf(fid,'%5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f\r\n',za);
% arq. tem %12 colunas, espaçadas de 5 espaços, f:formato fixo dos numeros, rotulado: za
fclose(fid);    % fecha arquivo

z1b=[Lambda(1:110,1),matrixb(1:110,1),matrixb(1:110,7),matrixb(1:110,12),...
matrixb(1:110,15),matrixb(1:110,18),matrixb(1:110,20),matrixb(1:110,22),...
matrixb(1:110,25),matrixb(1:110,28), matrixb(1:110,30),matrixb(1:110,35)];

zb=z1b'; % [ zb eh a transposta de z1b]

fid = fopen('SimulaPLR1b.dat','w');
fprintf(fid,'%5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f\r\n',zb);
fclose(fid);

z1c=[Lambda(1:110,1),matrixc(1:110,1),matrixc(1:110,7),matrixc(1:110,12),...
matrixc(1:110,15),matrixc(1:110,18),matrixc(1:110,20),matrixc(1:110,22),...
matrixc(1:110,25),matrixc(1:110,28),matrixc(1:110,30),matrixc(1:110,35)];

zc=z1c'; % *** [ zc eh a transposta de z1c]

fid = fopen('SimulaPLR1c.dat','w');
fprintf(fid,'%5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f\r\n',zc);
fclose(fid);

z1d=[Lambda(1:110,1),matrixd(1:110,1),matrixd(1:110,7),matrixd(1:110,12),...
matrixd(1:110,15),matrixd(1:110,18),matrixd(1:110,20),matrixd(1:110,22),...
matrixd(1:110,25),matrixd(1:110,28), matrixd(1:110,30),matrixd(1:110,35)];

zd=z1d'; % ***** [ zd eh a transposta de z1d]*

fid = fopen('SimulaPLR1d.dat','w');
fprintf(fid,'%5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f %5f\r\n',zd);
fclose(fid);

% TRANSPONDO LINHA x COLUMA das Matrices que armazenam as integrais:
inta=inta';    intb=intb';    intc=intc';    intd=intd';    intref=intref';
% z2=[Cavidade(1:Nc),inta(1:Nc),intb(1:Nc),intc(1:Nc),intd(1:Nc),intref(1:Nc)];
% z=z2'; % [***** z eh a tranposta de zz: z = zz']*****
% fid = fopen('PLCAVIDADEintegradasz.dat','w');
% fprintf(fid,'%5e %5e %5e %5e %5e %5e\r\n',z);
% fclose(fid);

```