UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

GUSTAVO TARGINO VALENTE

Dinâmica de éxcitons e transporte de cargas em heteroestruturas
orgânicas

São Carlos
2017

GUSTAVO TARGINO VALENTE

Dinâmica de éxcitons e transporte de cargas em heteroestruturas
orgânicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Opção: Física Biomolecular
Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães.

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2017

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

Valente, Gustavo Targino

Dinâmica de éxcitons e transporte de cargas em heteroestruturas orgânicas / Gustavo Targino Valente; orientador Francisco Eduardo Gontijo Guimarães - versão corrigida -- São Carlos, 2017.

110 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada Biomolecular) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. Migração de éxcitons. 2. Dinâmica de cargas. 3. Filmes orgânicos ultrafinos. I. Guimarães, Francisco Eduardo Gontijo, orient. II. Título.

À Josi

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para realização da pesquisa. Processo Fapesp 2013/27047-7.

Agradeço ao Prof. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães pelas orientações e por proporcionar um ambiente de discussão e aprendizado.

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), por toda infraestrutura fornecida para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo, pela notável estrutura de pesquisa e ensino oferecida aos estudantes.

Ao grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do IFSC, por toda infraestrutura fornecida para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Roberto Mendonça Faria, pelas discussões científicas e ensinamentos.

À equipe da biblioteca que desempenha um admirável atendimento.

À equipe da seção gráfica do IFSC, pelo excelente serviço.

À equipe da seção de pós-graduação do IFSC que é sempre prestativa.

Agradeço a todos amigos que promoveram um ambiente aconchegante de aprendizagem em todos aspectos: Idelma Terra, Carla Ferezin, Will Marcondes, Raphael Caface, Nirton Cristi, Jonathas Siqueira, Edna Spada, Fernando da Conceição, Mike Mello, Fernando Tsutae, Simone Reis, Angelo Faceto, Fran Araújo, Fábio Junior, Woner Mion, Otávio Silva, Bruno Ono e Rodrigo Mendes.

Agradeço aos meus pais, Joaquim e Luzia, pelo estímulo ao estudo e todo apoio que foi essencial para realização dessa tese.

Ao Guilherme e a Tatianna, pelo suporte em nossos primeiros anos em São Carlos que foi decisivo para que fixássemos residência aqui. Um agradecimento especial ao Aquiles.

Agradeço profundamente à Josi, sua contribuição foi inestimável! Por fim, agradeço ao Timóteo e ao Planck que tornaram nossas vidas mais alegre.

RESUMO

VALENTE, G. T. **Dinâmica de éxcitons e transporte de cargas em heteroestruturas orgânicas**. 2017. 110 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

A proposta desse estudo é investigar as propriedades de migração do éxciton, transferência de energia e transporte de cargas em heteroestruturas orgânicas ultrafinas compostas pela integração de um polímero semicondutor com moléculas de clorofila. A sintonização dos estados eletrônicos desses materiais torna possível a obtenção de heteroestruturas com modulação energética capazes de aprisionar éxcitons e cargas apresentando potencialidade de aplicação em Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs). Para tal filmes de polifuoreno (PFO) (camada transportadora de carga) totalmente amorfo e filmes de clorofila (camada ativa na forma de poço de potencial) foram preparados utilizando a técnica e automontagem (*LBL*) combinada com *spin-coating*, caracterizados por microscopia confocal por varredura a laser e técnicas espectroscópicas de absorção e emissão. Investigou-se os processos fotofísicos utilizando microscopia confocal e de tempo de vida. Os resultados foram interpretados com base no modelo de transferência de energia de *Förster* combinado com as taxas de *Miller-Abrahams* e com a equação de difusão excitônica. Com essa abordagem, obteve-se uma relação entre a migração do éxciton no PFO e a transferência de energia não radiativa deste polímero para as moléculas de clorofila. Observou-se uma eficiente transferência de energia igual a 94% no regime de filmes ultrafinos. Para compreender os mecanismos de transporte de carga, implementamos e validamos o método de simulação de Monte Carlo para o transporte de carga em sistemas orgânicos desordenados. Com essa abordagem investigou-se a dinâmica das cargas em filmes poliméricos desordenados com e sem a camada de poço de potencial. Propriedades elétricas, tais como, mobilidade elétrica e coeficiente de difusão, foram obtidas e estão de acordo com os reportados na literatura. Obteve-se uma taxa de preenchimento de cargas no poço de potencial igual a 10^{10} buracos/s para campo elétrico de 1 MV/cm e constatou-se que a taxa aumenta com o campo elétrico. Tal abordagem apresenta-se como uma alternativa interessante para auxiliar o planejamento experimental de OLEDs baseados em heteroestruturas orgânicas.

Palavras-chave: Migração de éxcitons. Dinâmica de cargas. Filmes orgânicos ultrafinos.

ABSTRACT

VALENTE, G. T. **Exciton dynamics and charge transport in organic heterostructure.** 2017. 110 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

In this study the exciton migration, energy transfer and charge transport in ultrathin organic heterostructure formed by semiconductor polymer and chlorophyll molecules were investigated. The energetic tuning between these materials promotes organic heterostructures with energetic modulation capable of trapping excitons and charges showing an application potential in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). Amorphous polyfluorenes (PFO) and chlorophyll *a* (chl*a*) were prepared using self-assembly combined with spin-coating methods and characterized by confocal laser scanning microscopy and spectroscopic techniques. Photophysical processes were investigated using confocal and life-time microscopy and the results interpreted from the model of Förster energy combined with the Miller-Abrahams rate as well as the exciton diffusion equation. These results provided a relationship between the exciton migration in the PFO film and the non-radiative energy transfer from polymer to chl*a* molecules. An efficient transfer of energy equal to 94% was observed. Method of the Monte Carlo simulation were implemented to investigate the charge transport in this disordered organic system. Using this method, the charge dynamics with and no potential well layer was studied. Electrical properties obtained, such as electric mobility and diffusion coefficient, are in agreement with literature. It was estimated a charge fill rate in the potential well equal to 10^{10} holes/s for 1 MV/cm and this parameter increases with the electric field. This approach has been shown to be an interesting alternative for the experimental design of OLEDs composed by organic heterostructure.

Keywords: Exciton migration. Charge dynamics. Ultrathin organic films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - (a) Ilustração dos níveis de energia dos polímeros PFO (camada transportadora) e PPV (camada emissiva na forma de poço) que formam a heteroestrutura desse OLED. A ilustração também mostra o confinamento das cargas dentro do poço gerando a emissão de luz. (b) Medidas de corrente (I) pela tensão elétrica (V) para OLED com um poço de potencial com as legendas Ref. correspondendo a um dispositivo de referência (sem o poço potencial), Ref. CI dispositivo com camada injetora de carga e PS (2 bi) dispositivo com um poço potencial formado por duas bamacadas de PPV. (c) Medidas de eletroluminescência pela tensão elétrica. Fonte: (a) Elaborada pelo autor; (b) - (c) Adaptada de HECK. (8)	27
Figura 1.2 - Ilustração da heteroestrutura orgânica formadas por PFO e clorofila que promove o poço de potencial do tipo I e barreira para buracos e barreira para elétrons do tipo II. Fonte: Elaborada pelo autor.	28
Figura 2.1 - Desordem conformacional em uma cadeia de poli(fenileno vinileno) indicada na ilustração em vermelho. Na figura abaixo, os segmentos conjugados promovidos pela quebra da conjugação são ilustrados. Fonte: Adaptada de SCHOLE. (14)	32
Figura 2.2 - Ilustração de uma cadeia polimérica composta por três segmentos conjugados indicados em amarelo. Na ilustração abaixo é apresentada a energia de gap de cada segmento conjugado de forma que segmentos maiores apresentam menores gaps de energia como descrito pela Eq. 2.1. Fonte: Adaptada de VALENTE. (16)	33
Figura 2.3 - Distribuição de estados energéticos descritos pela função gaussiana $G(E)$. A amplitude da distribuição corresponde a $N\sigma\sqrt{2\pi}$ e o desvio padrão σ corresponde a distância em relação ao valor médio μ na qual a $G(E)$ é igual a $1/\sqrt{e}$ da amplitude. Fonte: Elaborada pelo autor.	34
Figura 2.4 – Diagrama energético do estado eletrônico fundamental (S_0) e o primeiro estado eletrônico singleto (S_1) considerando a estrutura vibracional com energia de fônon igual a $h\nu$. Fonte: VALENTE. (16)	35
Figura 2.5 – Fator de <i>Franck-Condon</i> FC em função do nível vibracional m para valores <i>Huang-Rhys</i> iguais a $S = 0$ (círculos), $S = 1,5$ (quadrados), $S = 4,5$ (triângulos) e $S = 9,5$ (diamantes). Fonte: Adaptada de BARFORD. (12)	36
Figura 2.6 – Ilustração do processo de migração do estado excitado devido aos múltiplos processos de homotransferência de energia entre os cromóforos que compõe o material. Fonte: VALENTE. (16)	38
Figura 3.1 - Estrutura química do PFO (a) e da clorofila <i>a</i> (b). Fonte: (a) MOLECULAR (26) ; (b) SIGMA-ALDRICH. (27)	41
Figura 3.2 - Ilustração do processo <i>LBL/spin-coating</i> com o qual é possível obter múltiplas camadas por meio da repetição desses processos. Fonte: Elaborada pelo autor.	42
Figura 3.3 - Representação esquemática do algoritmo. Fonte: Elaborada pelo autor.	45

Figura 4.1- Espectro de absorção para filmes ultrafinos, espessuras em torno de 6 nm, de: (a) PFO amorfo; (b) PFO amorfo contendo 8% de fase β utilizando o solvente tolueno, adaptado de VALENTE. (16) Ambos os filmes foram produzidos pela técnica de <i>spin-coating</i> (3000 rpm, 60 s). Fonte: Elaborada pelo autor.	48
Figura 4.2 - Espectro de absorção do PFO simulado. (a) Comportamento da energia de <i>gap</i> em função do tamanho da conjugação polimérica. (b) Distribuição gaussiana do tamanho da conjugação devido a desordem estrutural gerada pelas quebras das conjugações. (c) Distribuição energética da transição 0-0 para diferentes tamanhos de conjugação, obtida a partir dos resultados de (a) e (b). (d) Fator de Franck-Condon em função do estado vibracional acessado <i>m</i> . (e) Distribuição eletrônica considerando as réplicas de fônons para um tamanho de conjugação igual a 8 meros. (f) Espectro de absorção experimental (linha em azul) e calculado (linha em amarelo) a partir da somatória da distribuição eletrônica para tamanhos de conjugação contidos em (b). Fonte: Elaborada pelo autor.	51
Figura 4.3 - Resultados de microscopia confocal para um filme ultrafino de PFO. (a) Imagem espectral com área de 2048x2048 pixel. (b) À esquerda a intensidade em 426 nm ao longo da linha em branco traçada em (a) e à direita a frequência absoluta da intensidade em 426 nm em toda área da imagem sondada. (c) Luminescência em três pixels destacados por cruzeiros em branco e a luminescência média em toda imagem espectral. A amostra foi excitada em 405 nm utilizando o laser de diodo. Fonte: Elaborada pelo autor.	52
Figura 4.4 - Espectro de absorção de do filme ultrafino de chl _a obtida pela técnica de <i>spin-coating</i> a partir de uma solução de 0,1 g/L em álcool etílico. Fonte: Elaborada pelo autor.	54
Figura 4.5 - Resultados de microscopia confocal para filme de chl _a . (a) Imagem espectral com área de 2048x2048 pixel. (b) À esquerda a intensidade em 679 nm ao longo da linha em branco traçada na imagem espectral e à direita a frequência absoluta da intensidade em 679 nm em toda área da imagem sondada. (c) Luminescência média em toda imagem espectral. A amostra foi excitada em 405 nm utilizando o laser de diodo. Fonte: Elaborada pelo autor.	55
Figura 4.6 - (a) <i>Zoom</i> digital de 1000x na imagem espectral da Figura 4.5(a). (b) Luminescência nos pixels destacados por cruzeiros em brancas em (a). Fonte: Elaborada pelo autor.	56
Figura 4.7 - Absorbância do filme ultrafino de PFO, do filme ultrafino de chl _a e da heteroestrutura PFO/chl _a depositados sobre o substrato de quartzo. Fonte: Elaborada pelo autor.	58
Figura 4.8 - Resultados de microscopia confocal por varredura a laser utilizando laser de excitação de diodo em 405 nm. (a) Imagem espectral da heteroestrutura PFO/chl _a . (b) Imagem espectral no intervalo de 417-592 nm, refere-se a emissão do PFO no sistema PFO/chl _a . (c) Imagem espectral no intervalo 601-688 nm, refere-se a emissão da clorofila no sistema PFO/chl _a . (d) Luminescência média em toda área espectral de (a). Fonte: Elaborada pelo autor.	59
Figura 4.9 - Espectro de absorção do filme de clorofila, de luminescência do PFO e a sobreposição dos espectros evidenciando as condições para transferência de energia ressonante. Fonte: Elaborada pelo autor.	61
Figura 4.10- (a) Ilustração da migração do éxciton através dos estados eletrônicos contidos na DOS gaussiana. As linhas horizontais em preto representam os estados eletrônicos, as setas em	

vermelho indicam o salto do éxciton e a região em amarelo representa os estados eletrônicos finais ocupados pelos éxcitons que são responsáveis pela fotoluminescência. (b) Espectros de absorção e fotoluminescência obtidos experimentalmente para o filme ultrafino de PFO evidência o deslocamento espectral de 228 meV. O espectro de fotoluminescência foi obtido utilizando a técnica LSCM com excitação em 405 nm e ambas medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Fonte: (a) Adaptado de (19) ; (b) elaborada pelo autor.	62
Figura 4.11- (a) Distribuição de estados eletrônicos puros (linha pontilhada) resultante dos estados eletrônicos de Fig. 4.2 (c) juntamente com a aproximação da gaussiana da DOS (linha preta) que descreve precisamente os estados de menor com energia abaixo de 3,3 eV. (b) Coeficiente de absorção experimental do filme ultrafino (2 nm) de chl _a (linha em vermelho) e espectro de fotoluminescência (PL) calculado para quatro estados contidos na DOS com transições 0-0 entre 2,99 e 3,34 eV. Fonte: Elaborada pelo autor.	64
Figura 4.12- Cálculo da taxa de transferência de Förster em função da distância de separação entre cromóforos doador e aceitador de energia para o caso de: homotransferência no PFO (linha em vermelho) e heterotransferência do PFO para chl _a (círculos coloridos) para as situações descritas na Fig. 4.11 (b), estados energéticos puros entre 2,99 e 3,34 eV. O canto superior contém a taxa de Förster para heterotransferência quando a distância entre os cromóforos é igual a 3 nm que é o raio médio típico de transferência de energia entre os cromóforos do PFO. Fonte: Elaborada pelo autor.	65
Figura 4.13- Medidas experimentais do feito de <i>quenching</i> da luminescência do filme de PFO. O espectro hachurado em azul corresponde o luminescência do filme ultrafino do PFO sobre o quartzo e espectro hachurado em vermelho a luminescência da heteroestrutura PFO/clorofila. Fonte: Elaborada pelo autor.	66
Figura 4.14 - (a) Cálculo da densidade de éxciton no filme ultrafino de PFO utilizando a Eq. 4 no estado estacionário. (b) Simulação da distribuição gaussiana para a posição dos éxcitons fotogerados em $x/L_d = 1$ e $x/L_d < 2,5$. Fonte: Elaborada pelo autor.	69
Figura 4.15 - Eficiência de <i>quenching</i> calculada pela Eq. 4.3 em função da espessura L do filme polimérico normalizada pelo raio médio de difusão do éxciton L_d . Fonte: Elaborada pelo autor.	70
Figura 4.16 - Distribuição das intensidades em 426 nm (emissão do PFO) em toda área espectral da Figura 2(a) para o filme ultrafino de PFO sobre o quartzo (em azul), para a heterojunção PFO/clorofila (amarelo) e para o ruído de fundo do microscópio confocal (região hachurada em cinza). Fonte: Elaborada pelo autor.	71
Figura 4.17- (a) Distribuição das intensidades em 662 nm (emissão da clorofila), em toda área espectral da Figura 4.8(c), para diferentes fluências de excitação. (b) Gráfico <i>log-log</i> da intensidade média em toda área espectral da Figura 4.9(a) monitorada em 513 nm (emissão do PFO), em 662 nm (emissão clorofila) e a curva esperada devido a aniquilação do éxciton em função da fluência de excitação. Fonte: Elaborada pelo autor.	73

- Figura 4.18 - Imagens do tempo de vida da fluorescência para (a) filme ultrafino de PFO sobre o quartzo e (b) heteroestrutura PFO/chla. (c) Comparação entre os decaimentos temporais da fluorescência do PFO $\lambda < 500$ nm, para o filme ultrafino de PFO (pontos em preto), na heteroestrutura PFO/chla (pontos em verde) e o ajuste com funções exponenciais (linha em vermelho). Fonte: Elaborada pelo autor. 74
- Figura 4.19 - Ilustração do modelo utilizado para descrever os processos de homo e heterotransferência. (a) Região de dimensão nanométrica, na qual a modelagem se aplica, composta pelo filme polimérico ao lado esquerdo e o filme de chla ao lado direito formando uma interface perfeita indicada pela região em verde. Essa ilustração também contém um porção do filme descrita por um cubo contendo uma esfera que são melhores descritos na ilustração ao lado. (b) Região do filme polimérico delimitado por um cubo de lado igual a $2R_{0,homo}$ contendo em seu centro uma esfera em amarelo demarcada pelo raio de transferência de energia $R_{0,homo}$ que é denominada de esfera de transferência de energia. No centro da esfera encontra-se o cromóforo doador de energia. Fonte: Elaborada pelo autor. 77
- Figura 4.20 - (a) Comportamento de $k_{T,homo}$ (normalizada pelas constantes k_r e $R_{0,homo}$ e um valor arbitrário de r) em função da energia E com a descontinuidade em $E = E_d$ indicada pela linha vertical tracejada. A curva foi simulada para energia térmica à temperatura ambiente em que KT é aproximadamente igual a 26 meV. (b) DOS gaussiana com regiões menor (área tracejada em preto) e maior (área tracejada em azul) que E_d nas quais as equações 4.11 e 4.12 são válidas, respectivamente. Fonte: Elaborada pelo autor. 80
- Figura 4.21 - Função erro (erf) para diferentes valores de energias E_d considerando a DOS gaussiana $g(E)$ composta por $\mu = 3,12$ eV e $\sigma = 90$ meV. Esses valores descrevem a DOS gaussiana aproximada que melhor representa a distribuição energética do PFO como discutido na seção 4.1.4 (ver Figura 4.11(a)). Fonte: Elaborada pelo autor. 81
- Figura 4.22 - Taxa média de homotransferência $kT, homoEd \geq E$ para cromóforos com energias menores que E_d em escala mono-log. O parâmetros utilizados para simular a curva são os apresentados na Tabela 2. Fonte: Elaborada pelo autor. 83
- Figura 4.23- (a) A densidade de probabilidade energética $g(E)$ para os valores da Tabela 2 está apresentada na parte superior e na parte inferior encontra-se taxa média de homotransferência $kT, homoEd < E$ em função da energia do cromóforo doador E_d obtida para a mesma $g(E)$. Ambas figuras estão em escala mono-log. (b) Efeito da temperatura na $kT, homoEd < E$ para temperaturas variando de 75 até 600 K. Fonte: Elaborada pelo autor. 85
- Figura 4.24 - Eficiência da heterotransferência em função da distância em relação a interface aceitadora de energia formada pelas moléculas de chla. A ilustração incluída na figura exibe a interface de chla localizada (em coloração verde) juntamente com as esferas de homotransferência de energia (em amarelo) contendo o cromóforo polimérico em seu centro. As distâncias em relação a interface são: I – 3 nm, II – 10 nm e III – 17 nm. Curva simulada para $E_d = 2,8$ eV, $T = 300$ K, $R_{0,hete} = 12$ nm e os parâmetros do PFO na Tabela 2. Fonte: Elaborada pelo autor. 86

Figura 4.25 - Processos fotofísicos à temperatura ambiente para cromóforos doadores com energia iguais a (a) $E_d = 2,80$ eV, (b) $E_d = 3,12$ eV e (c) $E_d = 3,40$ eV. Fonte: Elaborada pelo autor.....	87
Figura 4.26 - (a) Ilustração dos níveis de energia contidas na DOS_{HOMO} e na DOS_{LUMO} . (b) Linha sólida em azul é a função gaussiana que gerou a DOS_{HOMO} e os pontos são os valores de energia contidas na rede de 100×100 sítios, a figura também mostra a distribuição da DOS_{LUMO} obtida combinando cada valor escolhido aleatoriamente na DOS_{HOMO} com valores contidos na distribuição de energia de <i>gap</i> em (c). Fonte: Elaborada pelo autor.	90
Figura 4.27- (a) e (b) correspondem a uma região da rede 2D de 100×100 sítios (pontos em azul) contendo a trajetória do buraco (linha vermelha) na ausência do campo elétrico e com 1 MV/cm aplicado na direção de x (sentido de x positivo), respectivamente. (c) Histograma em preto corresponde a DOS_{HOMO} , histograma em verde aos estados iniciais ocupados pelos buracos e em laranja a distribuição dos estados ocupados pelos buracos no término da simulação (10^{-7} s), os resultados foram ajustados com funções gaussianas. Todos resultados são para temperatura de 300 K. Fonte: Elaborada pelo autor.....	92
Figura 4.28 - Distribuição dos estados ocupados ao longo do tempo à 300 K para: (a) ausência do campo elétrico e (b) para campo elétrico igual a 1 MV/cm. (c) À esquerda a energia média da distribuição dos estados ocupados no término da simulação (10^{-7} s) em função do campo elétrico e à direita a região de maior energia da DOS_{HOMO} . Os resultados foram ajustados por funções gaussianas e à temperatura ambiente. Fonte: Elaborada pelo autor.	94
Figura 4.29 - (a) Mobilidade eletrônica do buraco em função do tempo para diferentes campo elétricos à 300 K. (b) Mobilidade eletrônica no término da simulação em função do campo elétrico, obtida com o Monte Carlo, e o comportamento de Poole-Frenkel (linha pontilhada). Fonte: Elaborada pelo autor.	95
Figura 4.30 - Coeficiente de difusão em função do campo elétrico obtido com o método de Monte Carlo (circunferências em amarelo e círculos em vermelho) e a mobilidade obtida segundo a relação de Einstein (triângulos em preto). Resultados obtidos à 300 K. Fonte: Elaborada pelo autor.	95
Figura 4.31 - Mobilidade eletrônica do buraco em função da largura da DOS_{HOMO} , resultados obtidos para campo elétrico de 0,5 MV/cm e temperatura de 300 K. Fonte: Elaborada pelo autor.	96
Figura 4.32 - (a) região da rede 2D de 100×100 sítios (pontos em azul) contendo a trajetória de um buraco (linha em vermelho) para campo de 1 MV/cm aplicado em x positivo. (b) região da rede 2D de 100×100 sítios (pontos em azul) com estados de armadilha atuando como poço de potencial de dimensão 10×100 sítios situados no centro da rede (pontos em verde), a linha em vermelho é trajetória de um buraco para campo de 1 MV/cm aplicado em x positivo. Resultados simulados para temperatura de 300 K. Fonte: Elaborada pelo autor.	97
Figura 4.33- Taxa de preenchimento de buracos no poço de potencial em função do campo elétrico. Simulação realizada para a rede 2D de 100×100 sítios contendo a camada de poço de potencial de dimensão 10×100 sítios situados no centro da rede e temperatura de 300 K. Fonte: Elaborada pelo autor.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores utilizados para reproduzir o espectro de absorção experimental do filme de PFO.....	49
Tabela 2 - Valores adotados para simular as curvas das taxas médias e da eficiência de heterotransferência.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Cromóforo quimicamente diferente de D
A*	Cromóforo excitado A excitado
chl a	Clorofila a
D	Cromóforo quimicamente diferente de A
D*	Cromóforo excitado D excitado
DOS	densidade de estados
DOS _{HOMO}	Densidade de estados dos orbitais HOMO
DOS _{LUMO}	Densidade de estados dos orbitais LUMO
FDPE _n	Função de densidade de probabilidade energética
FDPE _s	Função de densidade de probabilidade espacial
FLIM	<i>Fluorescence Lifetime Imaging</i>
GDM	<i>Gaussian disorder model</i>
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OLED	Organic light emitting diode
PDAC	Poli(cloreto de dialildimetilamónio)
PFO	Polifluoreno
PPV	Poli-vinileno fenileno
PSS	Poli(estireno-sulfonato)
P3HT	poli(3-hexiltiofeno)
LBL	Layer-by-Layer
LSCM	<i>Laser Scanning Confocal Microscopy</i>
RGB	<i>Red Green Blue</i>
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Estado singleto excitado
q	Coordenada de configurações
Δ	Deslocamento na coordenada de configurações

LISTA DE SÍMBOLOS

S	siems
cm	centímetro
V	volt
s	segundos
eV	elétron-volt
K	kelvin
A	àmpere
nm	nanômetro
g	gramas
L	litros
rpm	rotações por minuto
meV	milíelétron-volt
μ s	microsegundo
u.a	unidade arbitrária
μ m	micrometro
ps	picosegundo
MV	megavolt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1	Polímeros conjugados: Características gerais e desordem energética	31
2.2	Propriedades de absorção e emissão da radiação	34
2.3	Transferência de energia ressoante e migração do éxciton	36
2.4	Transporte de cargas em semicondutores orgânicos desordenados	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Preparo dos filmes e das heteroestruturas orgânicas	41
3.2	Espectroscopia de absorção	43
3.3	Microscopia confocal de fluorescência por varredura a laser	43
3.4	Método de Monte Carlo	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Migração e transferência de éxcitons na heteroestrutura orgânica	47
4.1.1	Caracterização espectroscópica de filmes ultrafinos de PFO	47
4.1.2	Caracterização espectroscópica de filmes de clorofila	53
4.1.3	Caracterização espectroscópica da heteroestrutura PFO/clorofila	57
4.1.4	Dinâmica e transferência de éxciton na heteroestrutura PFO/chla	60
4.1.5	Sobre a homo e heterotransferência de energia	75
4.1.5.1	Formulação do modelo	76
4.1.5.2	Densidade de probabilidade e taxa média de homotransferência	77
4.1.5.3	Processo de heterotransferência de energia	85
4.2	Simulação do transporte de carga em semicondutores desordenados	88
4.2.1	Construção das distribuições de estados energéticos	88
4.2.2	Transporte de buracos em polímeros conjugados	91
4.2.3	Dinâmica de cargas na presença de estados de armadilhas	96
5	CONCLUSÃO	101
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes de luz mais eficientes, limpas e de baixo custo é crescente a nível mundial. Atualmente encontra-se no mercado a tecnologia composta pelos diodos emissores de luz que apresentam maior durabilidade, economia e menor impacto ambiental do que as lâmpadas incandescentes convencionais. Neste cenário, a eletrônica orgânica, baseada em polímeros semicondutores e moléculas pequenas, apresenta-se como uma alternativa inovadora na produção eficiente de luz através dos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

Quando comparado com outras tecnologias, os OLEDs apresentam algumas vantagens tais como a possibilidade de fabricação em grandes superfícies (via métodos de deposição *roll-to-roll* e impressão), emissão de luz em um vasto ângulo de visão em todas as cores e em alta luminância além de possuírem baixo consumo energético. (1-2) A inclusão de dopantes orgânicos na matriz polimérica pode fornecer emissões de luz branca. (3)

Basicamente, as etapas de funcionamento dos OLEDs baseiam-se em: I) injeção de cargas (elétrons e buracos) pelos eletrodos, com diferentes função trabalho, seguida pelo transporte das cargas no semicondutor orgânico (1), II) formação dos éxcitons (par elétron-buraco) pela recombinação das cargas e na sequência a migração desses éxcitons no material orgânico (1,4) e III) recombinação dos éxcitons gerando luz e propagação da luz pelas camadas dos materiais que compõe o OLED. (4) Cada uma dessas etapas envolvem um conjunto de questões científicas que precisam ser investigadas para o aprimoramento desses dispositivos.

Por exemplo, OLEDs à base de polímeros são formados por filmes poliméricos semicondutores de baixa condutividade ($\sim 10^{-8}$ S/cm) que é resultado das baixas mobilidade ($< 10^{-3}$ cm²/Vs) e densidade ($\sim 10^{13}$ cm⁻³) de carga no volume desse material. Para compensar a baixa condutividade, os OLEDs são compostos por um filme polimérico fino (espessuras típicas 100 nm) depositados entre dois eletrodos: um anodo transparente e de alta função trabalho ($\sim 5,0$ eV), que injeta buracos nos orbitais π , e um catodo metálico de baixa função trabalho ($\sim 2,8$ eV), que injeta elétrons nos orbitais π^* . Consequentemente, elétron e buraco devem se encontrar num mesmo segmento conjugado do filme polimérico para formar um éxciton de Frenkel. Pode-se estimar o raio de captura de Coulomb $r_c = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T)$ para a situação em que a energia potencial elétrica é igual a energia térmica $k_B T$, com e igual a carga do elétron, ϵ_0 a permissividade do vácuo, ϵ constante dielétrica, k_B constante de Boltzmann e T a temperatura. Como $k_B T/e \sim 26$ mV à temperatura ambiente ($T = 300$ K), r_c é

aproximadamente igual a 18 nm para uma permissividade relativa $\varepsilon = 3$. Vale ressaltar que os éxcitons formados por r_c não correspondem aos de Frenkel e serão considerados na sequência somente para exemplificar a baixa formação de éxcitons em OLEDs. Portanto, o volume de interação de todos portadores de cargas em uma concentração de $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, dado pelo volume de interação de Coulomb $(4/3)\pi r_c^3$ vezes a quantidade de portadores no volume, é aproximadamente 10^3 vezes menor que o volume de uma camada ativa típica composta por uma área ativa de $4,5 \text{ mm}^2$ e espessura de 100 nm. Isso reduz consideravelmente a probabilidade de formação dos éxcitons na camada ativa do dispositivo.

Para aumentar a eficiência de formação dos éxcitons, as condições de funcionamento do OLEDs atuais exigem o uso de altas densidades de corrente ($\sim 1 \text{ mA/cm}^2$) e da aplicação de campos elétricos elevados (acima de 10^5 V/cm). Condições estas que podem levar à instabilidade de operação e à degradação do material, promovendo perda de propriedades elétricas e ópticas dos mesmos, afetando o desempenho dos dispositivos em longo prazo.

Algumas estratégias devem ser adotadas para promover altas densidades de cargas no volume da camada emissora de luz que, ao mesmo tempo, visam reduzir valores de corrente e voltagens de funcionamento. Por exemplo, a quantidade de elétrons injetados deve ser o mais próximo possível a de buracos injetados. (1) Nesse caso, a função trabalho dos materiais dos eletrodos Φ deve ser igual a eletroafinidade no material semiconductor (χ_s). A não igualdade dessas duas grandezas produz uma barreira ($\Delta\phi_B = \phi_m - \chi_s$ para catodo metálico e $\Delta\phi_B = \phi_{ITO} - (E_g + \chi_s)$ para o anodo transparente, normalmente de ITO) na interface e a formação de um contato do tipo Schottky. Mesmo com a escolha adequada de eletrodos, ainda existe uma barreira ($0,2 \leq e\Delta\phi_B \leq 0,5 \text{ eV}$) que pode gerar um desequilíbrio na injeção das cargas. Portanto, é essencial estabelecer estratégias e arquiteturas de dispositivo que visem minimizar esse desequilíbrio na injeção, como é o caso da introdução de camadas injetoras que aumentam o campo local através da introdução de dipolos ou acoplam as funções trabalho na interface. (5)

Além disso, a diferença de mobilidade eletrônica entre os elétrons e os buracos nos polímeros semicondutores devem ser compensadas. Nesses materiais, em geral, os elétrons possuem mobilidade eletrônica ($\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) menor que a de buracos ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), o que aumenta a probabilidade de formação dos éxcitons na vizinhança do catodo metálico o qual é responsável pela injeção de elétrons. Como resultado do processo de transferência de energia do estado excitado em semicondutores orgânicos, o éxciton pode migrar pelo material com um raio médio de migração entre 3 - 11 nm aumentando a possibilidade do éxciton encontrar

a interface metálica. (6) Tal característica é indesejável pois sabe-se que processos não-radiativos de transferência de energia ou de carga são extremamente eficazes na inibição dos éxcitons nas proximidades de um eletrodo metálico. (7) Além disso, somente um número limitado de elétrons e buracos formam os éxcitons, ou seja, uma parcela considerável de cargas passam pelo dispositivo sem ocorrer a recombinação. (1)

Nesse contexto, arquiteturas de OLEDs baseadas em heteroestruturas orgânicas contendo modulação energética na forma de poço de potencial (Figura 1.1 (a)) apresentam-se como uma alternativa promissora. (8) A ideia desses dispositivos é garantir que os elétrons e buracos sejam confinados numa estreita camada emissiva na forma de poço de potencial, favorecendo a formação do éxciton e a geração de luz. Estudos realizados por Heck e colaboradores (2015) utilizando OLEDs formados por um polifluoreno (PFO), atuando como camada transportadora de carga, e poli-vinilieno fenileno (PPV), atuando como camada emissiva na forma de poço de potencial, mostrou que as propriedades de transporte de carga são profundamente alteradas nesse dispositivo. (8) Os OLEDs contendo poços de potencial de PPV de espessura de 5 nm (PS-2bi) apresentaram corrente (I) e eletroluminescência (L) variando com tensões elétricas com expoentes maiores que 9 (Figura 1.1 (b)), melhores que os dispositivos convencionais sem poço. Diferentes regimes de corrente são observados nesses dispositivos, quando I varia com V ao expoente igual a um o transporte é do tipo Ôhmico, para I variando com V a segunda potência o transporte é controlado pela carga espacial e I variando com V com expoente maior que dois trata-se do efeito de preenchimento de armadilhas. (4)

Figura 1.1 - (a) Ilustração dos níveis de energia dos polímeros PFO (camada transportadora) e PPV (camada emissiva na forma de poço) que formam a heteroestrutura desse OLED. A ilustração também mostra o confinamento das cargas dentro do poço gerando a emissão de luz. (b) Medidas de corrente (I) pela tensão elétrica (V) para OLED com um poço de potencial com as legendas Ref. correspondendo a um dispositivo de referência (sem o poço potencial), Ref. CI dispositivo com

camada injetora de carga e PS (2 bi) dispositivo com um poço potencial formado por duas bimagadas de PPV. (c) Medidas de eletroluminescência pela tensão elétrica.

Fonte: (a) Elaborada pelo autor; (b) - (c) Adaptada de HECK. (8)

Uma outra alternativa é combinar polímeros semicondutores com moléculas pequenas formando heteroestruturas orgânicas com sintonização energética entre esses materiais. Nesse contexto, moléculas de clorofila apresentam níveis eletrônicos que promovem absorção da luz em diferentes regiões do espectro eletromagnético visível e são caracterizadas por uma luminescência no vermelho entre 650 - 720 nm. Shimatani e colaboradores (2005) constataram que moléculas de clorofila podem ser utilizadas como camada ativa em OLEDs do tipo de uma junção simples, anodo/clorofila/catodo. (9) Os estados eletrônicos da clorofila podem ser combinados com os de polímeros conjugados formando estruturas energética do tipo I e II (Figura 1.2) que são interessantes para se investigar os mecanismos fotofísicos e de transporte de cargas em heteroestruturas orgânicas. OLEDs produzidos com moléculas de clorofila, extraídas de espinafre, dispersas numa matriz polimérica de PPV apresentaram emissões de luz no azul/verde e no vermelho que são atribuídas ao polímero e à clorofila, respectivamente. (10) Além disso, devido à sua emissão na região do vermelho tendendo ao infravermelho, o conhecimento de suas propriedades ópticas pode contribuir para o avanço no desenvolvimento de OLEDs que atuam no infravermelho que visam aplicações na área de sensoriamento óptico.

Figura 1.2 - Ilustração da heteroestrutura orgânica formadas por PFO e clorofila que promove o poço de potencial do tipo I e barreira para buracos e barreira para elétrons do tipo II.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse estudo de doutorado os mecanismos de transferência de energia, migração dos éxcitons e o transporte de cargas em heteroestruturas orgânicas serão enfatizados. O interesse desse estudo é compreender como o processo de migração do éxciton no polímero conjugado se relaciona com a transferência energética em uma interface aceitadora de energia. Além

disso, qual o papel da energia dos cromóforos e como sua distância à interface influencia nesse processo. Outra questão investigada é como o transporte de carga é afetado pela presença dos estados de baixa energia que atuam como poço de potencial promovendo diferentes regimes de corrente.

Para tal, experimentos foram elaborados juntamente com modelagens matemáticas e computacionais específicas para investigar os processos supracitados. A heteroestrutura escolhida como modelo de estudo é composta por uma junção de um filme ultrafino (espessura menor que 10 nm) de PFO e de clorofila *a*. Essa heteroestrutura adequa-se ao conceito de OLEDs contendo poço de potencial. Ambos materiais são solúveis em solventes distintos, o PFO apresenta solubilidade em clorofórmio enquanto a clorofila em álcool etílico, que assegura a formação da heteroestrutura orgânica.

Além disso, heteroestruturas orgânicas com dimensões da ordem do raio médio de migração dos éxcitons no polímero garantem que o processo de transferência de energia na interface de clorofila possa ser detectado e correlacionado com o processo migratório dos éxcitons. Para tal, é importante que o filme polimérico não possua estados energéticos intrínsecos, como os da fase β típicas em polifluorenos (11), que possam aprisionar os éxcitons ou as cargas.

Essa tese de doutorado está organizada da seguinte forma. No Capítulo 2 são apresentadas as características gerais dos polímeros conjugados com ênfase na desordem energética desses materiais, as propriedades de absorção e emissão de luz, as propriedades de transferência de energia e de transporte de carga. O método de preparação dos filmes ultrafinos pela técnica de *Layer-by-Layer* (LBL) combinada com *spin-coating* e o método de Monte Carlo utilizado para investigar o transporte de carga são apresentados no Capítulo 3. Na sequência, o Capítulo 4 está dividido em duas seções, a primeira contém os resultados e a discussão dos processos de migração do éxciton e transferência de energia nas heteroestruturas orgânicas. Essa seção inclui a caracterização espectroscópicas dos filmes ultrafinos de PFO, de clorofila e da heteroestrutura PFO/clorofila nas três primeiras subseções. As duas últimas subseções são destinadas aos processos de transferência de energia na interface e a uma descrição teórica baseada no modelo de Förster e na taxa de Miller-Abrahams considerando a desordem energética e a distribuição espacial dos cromóforos, respectivamente.

Na segunda seção do Capítulo 4, seção 4.2, os resultados e a discussão do transporte de cargas utilizando simulação computacional são apresentados. As duas primeiras subseções contém a implementação e a validação de um algoritmo baseado no método de Monte Carlo

para simular o transporte de buracos em semicondutores orgânicos desordenados. Na última subseção desse capítulo o efeito de estados de armadilhas profundos, que atuam como poço de potencial, no transporte de cargas é apresentado. No capítulo 5, as conclusões do estudo são apresentadas juntamente com algumas perspectivas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros conjugados: Características gerais e desordem energética

Moléculas orgânicas denominadas conjugadas são aquelas que possuem alternância nas ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. Nessas moléculas, a sobreposição envolvendo os orbitais ao longo do eixo-internuclear promove estados ligantes e antiligantes σ e σ^* , respectivamente, onde os elétrons estão fortemente ligados devido a uma maior densidade eletrônica em torno do núcleos promovendo a rigidez da ligação covalente. Por outro lado, a sobreposição dos orbitais p_z perpendicular ao eixo inter-nuclear origina orbitais ligante π e antiligante π^* que correspondem aos orbitais de fronteira da molécula. (12)

Uma classe especial desse sistema conjugado é a dos polímeros conjugados, que são macromoléculas formadas por unidades idênticas (monômeros) que se repetem ao longo da cadeia. Nessas moléculas, o nível ocupado de maior energia nos orbitais π é denominado de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o nível de menor energia desocupado nos orbitais π^* é denominado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é denominada de *gap* de energia (E_g). Transições eletrônicas envolvendo os estados π e π^* podem ser acessadas opticamente na região visível do espectro eletromagnético, que corresponde a energias entre 1,7 a 3,1 eV.

No entanto, as cadeias poliméricas estão sujeitas a torsões e defeitos químicos que interrompem a alternância entre as ligações simples e duplas - efeito também denominado de quebra de conjugação - promovendo a formação de segmentos conjugados de diferentes tamanhos distribuídos ao longo da cadeia polimérica. (13) Em outras palavras, há uma desordem conformacional ao longo da cadeia polimérica. Logo, o modelo físico de um polímero conjugado pode ser descrito por um conjunto de segmentos conjugados de diferentes tamanhos, posições e orientações distribuídos no material. Como exemplo, a Figura 2.1 ilustra uma cadeia polimérica do PPV, indicada em vermelho, sujeita a torções juntamente com os segmentos conjugados presentes na cadeia do polímero. (14)

Figura 2.1 - Desordem conformacional em uma cadeia de poli(fenileno vinileno) indicada na ilustração em vermelho. Na figura abaixo, os segmentos conjugados promovidos pela quebra da conjugação são ilustrados.

Fonte: Adaptada de SCHOLES. (14)

Nesse sistema, o *gap* de energia (E_g) aumenta linearmente com o inverso do tamanho do segmento conjugado ($1/n$) (15) e pode ser descrito por,

$$E_{g(n)} = E_{g(n \rightarrow \infty)} + \frac{\varepsilon_1}{n} \quad (2.1)$$

com n correspondendo ao tamanho do segmento conjugado descrito em unidades de monômeros, $E_{g(n \rightarrow \infty)}$ o *gap* de energia quando n tende ao infinito (limite do polímero infinito) e ε_1 a diferença entre a *gap* de energia do polímero infinito e a de um monômero ($n = 1$), ou seja, $\varepsilon_1 = E_{g(1)} - E_{g(n \rightarrow \infty)}$. A Figura 2.2 ilustra a relação entre tamanho do segmento conjugado e o *gap* de energia. Cada segmento conjugado, caracterizado por um *gap* de energia, atua como uma subunidade da cadeia polimérica denominada de cromóforo que é responsável pela absorção e emissão de luz.

Figura 2.2 - Ilustração de uma cadeia polimérica composta por três segmentos conjugados indicados em amarelo. Na ilustração abaixo é apresentada a energia de gap de cada segmento conjugado de forma que segmentos maiores apresentam menores gaps de energia como descrito pela Eq. 2.1.
Fonte: Adaptada de VALENTE. (16)

A desordem conformacional induz uma desordem energética que é descrita pela densidade de estados eletrônicos (DOS). Um modelo que descreve essa desordem energética em polímeros conjugados é o modelo de desordem gaussiana (GDM, *Gaussian disorder model*) (17), que trata o material como um conjunto de elementos transportadores de éxcitons ou cargas, denominados de sítios - ou de estados energéticos-, que fazem o papel dos cromóforos nesses materiais. Os sítios possuem valores de energia dados por uma distribuição Gaussiana,

$$G(E) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.2)$$

com N correspondendo a densidade de sítios, σ é o desvio padrão da distribuição Gaussiana e E a energia do cromóforo e μ a energia média da distribuição, estados contidos nessa distribuição são localizados. A Figura 2.3 apresenta o comportamento de $G(E)$. Utilizando a DOS gaussiana é possível descrever o transporte de cargas bem como a dinâmica dos éxcitons em materiais semicondutores desordenados. (18-19) Esse modelo será utilizado para interpretação dos resultados apresentados nesse estudo.

Figura 2.3 - Distribuição de estados energéticos descritos pela função gaussiana $G(E)$. A amplitude da distribuição corresponde a $N/\sigma\sqrt{2\pi}$ e o desvio padrão σ corresponde a distância em relação ao valor médio μ na qual a $G(E)$ é igual a $1/\sqrt{e}$ da amplitude.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2 Propriedades de absorção e emissão da radiação

Em moléculas orgânicas as propriedades de absorção da radiação eletromagnética no visível são determinadas pelos elétrons π . Nesse caso, quando um cromóforo absorve um fóton com energia $h\nu$ (h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação) um elétron é promovido dos estados π (estado singlete, S_0) para π^* (estado singlete, S_1) formando uma região de carga positiva, denominada de buraco, nos estados π . Denomina-se esse processo de transição $S_0 - S_1$ ($\pi-\pi^*$) ou simplesmente de excitação ou transição eletrônica. O estado energético da molécula alcançado após a transição eletrônica é conhecido por estado excitado no qual o elétron e o buraco estão ligados por meio da interação de Coulomb formando um par elétron-buraco denominado de éxciton. O processo de excitação eletrônica possui uma taxa (k_A) da ordem de 10^{15} s^{-1} . (12)

No entanto, os níveis eletrônicos estão acoplados ao movimento dos núcleos atômicos que compõe a cadeia polimérica, em outras palavras, há um acoplamento elétron-fônon. (12) Consequentemente cada estado eletrônico, fundamental ou excitado, contém diversos níveis vibracionais que participam do processos de excitação eletrônica como indicado pelo diagrama energético na Figura 2.4. Essa figura ilustra os estados eletrônicos S_0 e S_1 juntamente com os modos vibracionais indicados por i e j , respectivamente, em função da coordenada de configuração (q). Há um deslocamento na coordenada de configuração (Δ) entre os valores mínimos de ambas as transições eletrônicas que indica o grau de alteração configuracional ocorrida durante o processo de excitação eletrônica. Esse deslocamento

também indica o quanto as funções de onda de S_0 e S_1 estão superpostas. Quanto maior for a superposição dessas funções de onda maior será a probabilidade dessa transição ocorrer.

Figura 2.4 – Diagrama energético do estado eletrônico fundamental (S_0) e o primeiro estado eletrônico singlete (S_1) considerando a estrutura vibracional com energia de fônon igual a $h\nu$.
Fonte: VALENTE. (16)

O fator de Franck-Condon (FC) descreve essa superposição e fornece o peso de cada transição eletrônica-vibracional. Na situação em que os modos vibracionais de menor energia ($i = 0$ na Figura 2.3) de S_0 estão ocupados, o fator de Franck-Condon é descrito por,

$$FC = S^m e^{-S} / m! \quad (2.3)$$

com S correspondendo ao parâmetro de *Huang-Rhys* e $m = 0, 1, 2, \dots$ ao nível vibracional do estado eletrônico excitado/fundamental durante o processo de absorção/emissão. (12) O parâmetro S é diretamente proporcional a Δ . Algumas interpretações sobre a transição eletrônica podem ser obtidas a partir S . Por exemplo, se $S = 0$, Δ deve ser zero e FC igual a um para $m = 0$ e, portanto, somente a transição puramente eletrônica (transição $0 - 0$) ocorrerá. Além disso, à medida que S aumenta transições envolvendo os outros estados vibracionais começam a ocorrer e réplicas de fônons passam a ser observadas no espectro de luminescência. A Figura 2.5 apresenta o comportamento de FC em função de m para valores de S entre 0 e 9,5.

Figura 2.5 – Fator de *Franck-Condon* FC em função do nível vibracional m para valores *Huang-Rhys* iguais a $S = 0$ (círculos), $S = 1,5$ (quadrados), $S = 4,5$ (triângulos) e $S = 9,5$ (diamantes).

Fonte: Adaptada de BARFORD. (12)

Logo após a excitação eletrônica, ocorrem processos rápidos de relaxamento energético intermolecular envolvendo os níveis vibracionais moleculares. Este processo ocorre com taxas (k_R) maiores típicas da ordem de 10^{12} s^{-1} . O estado excitado pode retornar ao estado fundamental emitindo um fóton, processo denominado de fotoluminescência ou simplesmente por luminescência, que possui taxa da ordem de 10^9 s^{-1} para estados excitados singletos. (12)

2.3 Transferência de energia ressonante e migração do éxciton

Entre os processos de excitação eletrônica e recombinação radiativa, a energia do estado excitado pode ser transferida entre cromóforos quimicamente idênticos, processo denominado de homotransferência, ou por cromóforos quimicamente distintos que é denominado por heterotransferência. (20) Ambos processos podem ser representados por,

com D e A correspondendo a cromóforos de natureza distintas e o símbolo de asterisco indica o cromóforo que está excitado.

O modelo que descreve a transferência de energia em sistema orgânicos é o de Förster, denominado de Transferência de Energia Ressonante ou de modelo de Förster. (21)

Basicamente, nesse modelo a transferência de energia ocorre de forma não-radiativa pela interação ressonante entre os dipolos de transição eletrônicos dos cromóforos aceitadores e doadores.

Segundo o modelo de Förster a taxa de transferência de energia envolvendo dois cromóforos é descrita por,

$$k_T = \frac{k_r}{R^6} \frac{C \kappa^2}{n^4} \int_0^\infty \sigma(\bar{\nu}) f(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (2.3)$$

a constante adimensional C é igual a $2,8 \times 10^{-25}$, κ^2 um fator de orientação entre os momentos de dipolo de transição eletrônica e é igual $2/3$ para uma orientação aleatória, n o índice de refração do meio, $\bar{\nu}$ o número de onda, $\sigma(\bar{\nu})$ o coeficiente de absorção do material aceitador de energia, $f(\bar{\nu})$ o espectro de luminescência normalizado do doador e R a distância entre os cromóforos doador e aceitador de energia. A integral na Eq. (2.3) diz respeito a sobreposição entre o espectro de absorção e de luminescência do material aceitador e doador de energia, respectivamente, e pode ser determinada experimentalmente. O raio de Förster (R_0), também denominado por raio médio de transferência de energia, é definido por $R_0^6 = \frac{C \kappa^2}{n^4} \int_0^\infty \sigma(\bar{\nu}) f(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}$ e corresponde a uma distância entre os cromóforos na qual a taxa de transferência de energia é igual a taxa de decaimento radiativo, isto é, $k_T = k_r$. De outro modo, a taxa de Förster pode ser escrita em sua forma simplificada pela Eq. (2.4). Uma reflexão sobre o uso da taxa de transferência para heterotransferência entre polímeros semicondutores e moléculas aceitadora de energia é realizada na subseção 4.1.4 do Capítulo 4.

$$k_T = k_r \frac{R_0^6}{R^6} \quad (2.4)$$

Os múltiplos processos de homotransferência energética promovem a migração do éxciton no material orgânico cujo raio médio de migração pode variar entre 3 - 11 nm para polímeros conjugados. (6) A transferência de energia entre os cromóforos ocorre preferencialmente do estado de maior energia para os estados menos energéticos como ilustrado na Figura 2.6 que apresenta os diagramas de energias para diferentes cromóforos. Em polímeros conjugados, essa transferência ocorre dos segmentos conjugados de menor comprimento (mais energéticos) para os segmentos conjugados de maior comprimento (menos energéticos). No término do processo migratório, após o tempo de vida do estado

excitado da ordem de 10^{-9} s, a recombinação do éxciton produz a fotoluminescência com energia $h\nu'$ menor que a energia de excitação $h\nu$.

Figura 2.6 – Ilustração do processo de migração do estado excitado devido aos múltiplos processos de homotransferência de energia entre os cromóforos que compõe o material.

Fonte: VALENTE. (16)

2.4 Transporte de cargas em semicondutores orgânicos desordenados

Em semicondutores orgânicos desordenados, os estados localizados dominam o transporte de carga. (17) Nesses materiais, o mecanismo de salto eletrônico entre dois estados localizados, mediado por processos de transferência de carga, descreve como as cargas são transportadas ao longo do material. Segundo esse mecanismo, a taxa de salto (ou transferência) depende da distância entre as moléculas e da diferença energética dos estados moleculares envolvidos no transporte.

A partir do modelo de GDM é possível abordar o fenômeno de transporte de cargas distribuindo os sítios em uma rede em 2 ou 3 dimensões (2D ou 3D) com uma distância fixa a entre os sítios. O raio médio de transferência de carga entre dois segmentos conjugados vizinhos assume valores típicos de 0,6 nm quando se trata de semicondutores moleculares desordenados. (17)

A taxa de salto k_{ij} , também denominada de taxa de transferência, entre dois sítios i (doador) e j (aceitador) é descrita pela equação de Miller-Abrahams (18, 22),

$$k_{ij} = k_0 \exp\left(-2\frac{r_{ij}}{a}\right) \exp\left(-\left(\frac{\Delta\epsilon_{ij}}{k_B T}\right)\right) \quad \text{para } \Delta\epsilon_{ij} > 0 \quad (2.5)$$

$$k_{ij} = k_0 \exp\left(-2\frac{r_{ij}}{a}\right) \times 1 \quad \text{para } \Delta\epsilon_{ij} \leq 0 \quad (2.6)$$

com k_0 a taxa típica de salto eletrônico da ordem de 10^{12} s^{-1} . (23) O primeiro termo exponencial nas equações acima descreve a probabilidade de transferência de um sítio i para outro j separados por uma distância r_{ij} e α o comprimento de localização da carga no sítio e possui valores da ordem de $1 \text{ \AA}$. (23) O segundo termo exponencial é o fator de Boltzmann que fornece a probabilidade de acessar termicamente um estado aceitador ε_j de maior energia a partir do estado doador ε_i de menor energia, sendo que $\Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$ é a diferença de energia entre os sítios i e j , k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Essa situação requer que estados vibracionais do sítio doador i (no estado ε_i) sejam ocupados por ativação térmica seguido pelo processo de transferência para a molécula j no estado ε_j . No entanto, considera-se que esta probabilidade vale 1 no caso de saltos para estados de menor energia ($\Delta\varepsilon_{ij} < 0$). Nesse caso, se processa primeiramente a transferência de carga da molécula i no estado ε_i para estados vibracionais da molécula j e depois ocorre a relaxação energética rápida para o estado ε_j de menor energia dessa molécula. A transferência é mediada pelos estados vibracionais de cada sítio e deve ser acompanhada pela emissão ou absorção de fônons. Então, nessa abordagem, deve-se assumir que sempre existirá estados vibracionais para mediar a transferência de carga.

A equação na forma apresentada acima descreve somente o efeito da desordem energética do material e da temperatura no transporte de carga. No entanto, a presença de um campo elétrico externo ($\vec{F}$) pode sintonizar os níveis de energia dos sítios por meio da energia potencial elétrica $q(\vec{F} \cdot \vec{r}_{ij})$, com q sendo a carga do elétron (ou buraco) e $\vec{r}_{ij}$ o vetor distância entre os sítios i e j . Esse efeito é modelado inserindo essa energia potencial em $\Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_j - \varepsilon_i - q(\vec{F} \cdot \vec{r}_{ij})$. (24) Esse cenário é válido para um campo elétrico uniforme em toda rede e, portanto, não devem existir efeitos de carga espacial que modificam o campo elétrico interno promovendo regimes de corrente controlada pelas cargas espaciais. Situação que é satisfeita no limite de baixa concentração de cargas na material, por isso, simulações utilizando esse modelo devem ser realizadas considerando um número reduzido de cargas na rede.

O modelo de salto baseado nas taxas de Miller-Abrahams também é apropriado para descrever a migração do éxciton em semicondutores orgânicos desordenados. Para isso, basta considerar a taxa de transferência de Förster descrita pela Eq. (2.4) em vez de $k_0 \exp\left(-2\frac{r_{ij}}{\alpha}\right)$ nas equações 2.5 e 2.6. (25)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos filmes e das heteroestruturas orgânicas

A heteroestrutura orgânica foi produzida utilizando o polímero poli(9,9 dioctilfluoreno) (ADS129BE) (PFO) e moléculas de clorofila *a* (chl*a*) obtidas pela Sigma-Aldrich. A estrutura química desses materiais está apresentada na Figura 3.1.

Figura 3. 1 - Estrutura química do PFO (a) e da clorofila *a* (b).
Fonte: (a) MOLECULAR (26) ; (b) SIGMA-ALDRICH. (27)

Para a produção dos filmes ultrafinos de PFO utilizou-se a técnica de *spin-coating*. Nessa técnica, após o início da rotação do substrato contendo a solução polimérica em sua superfície uma parcela do material é perdida devido a aceleração centrífuga do conjunto substrato/polímero. Uma camada de solução orgânica é formada nessa etapa. Na sequência, conforme o solvente é evaporado enquanto o conjunto substrato/polímero é rotacionado. Como resultado, um filme orgânico é formado sobre o substrato ao término desse processo. (28) Os filmes foram depositados sobre o substrato de quartzo a partir de uma solução de PFO em clorofórmio na concentração de 0,6 g/L com parâmetros de *spin-coating* igual a 3.000 rpm por 60 s. Com essas condições de preparo a espessura do filme de PFO está em torno de 6 nm. (16) Essas amostras foram caracterizadas utilizando técnicas de espectroscopia e microscopia óptica com intuito de avaliar a qualidade de deposição bem como suas propriedades fotofísicas.

Filmes de clorofila *a* foram produzidos utilizando a técnica de fabricação de automontagem (*Layer-by-Layer, LBL*) combinada com *spin-coating*, técnica denominada por *LBL/spin-coating*. Utilizou-se solução de clorofila em etanol na concentração de 0,1 g/l. A técnica *LBL/spin-coating* consiste na deposição de uma camada de um material polieletrólito sobre o substrato de quartzo e após um intervalo de tempo inicia-se o processo de *spin-*

coating. Após a formação do filme, deposita a solução de um outro material polieletrólito ou molécula orgânica de carga oposta ao do primeiro e repete-se o processo, como mostra a ilustração na Figura 3.2. Dessa forma é possível obter diversas camadas de filmes orgânicos.

A sequência de produção das amostras via *LBL/spin-coating* foram:

- 1-Produção de um filme de poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDAC) que é um polieletrólito positivo sobre o quartzo;
- 2- Produção de um filme de poli(estireno-sulfonato) (PSS) que é um polieletrólito negativo sobre a camada de PDAC, utilizou-se essa primeira bicamada de PDAC/PSS para evitar qualquer interação da superfície do substrato com as moléculas de clorofila. Essas duas primeiras camadas são comuns à todas as amostras;
- 3 - Produção de um filme PDAC que é um polieletrólito positivo sobre a bicamada PDAC/PSS, formando a estrutura Quartzo/PDAC/PSS/PDAC;
- 4 – Produção do filme de clorofila sobre a última camada de PDAC, formando a estrutura Quartzo/PDAC/PSS/PDAC/clorofila *a*.

Teste prévios de deposição do filme de clorofila diretamente sobre o quartzo, o PSS e o PDAC foram realizados. Os melhores resultados de formação de filme avaliados por microscopia confocal de varredura a laser e pelas propriedades de absorção óptica foram para o filme de clorofila depositado diretamente sobre o polieletrólito PDAC. Para todas as camadas o tempo de espera na etapa *LBL* foi de um minuto, a velocidade e o tempo de rotação na etapa *spin-coating* foram mantidos constantes em 3000 rpm por 60 s. As soluções poliméricas do PDAC e PSS possuem concentração de 0,5 g/L em água ultra-pura. Com essas configurações obtém-se uma monocamada de clorofila *a* com espessura típica de 2 nm.

Figura 3. 2 - Ilustração do processo *LBL/spin-coating* com o qual é possível obter múltiplas camadas por meio da repetição desses processos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para as heteroestruturas orgânicas de PFO/clorofila *a*, a deposição de cada filme orgânico foi realizada seguindo os procedimentos descritos acima. Porém, para garantir que os processos de transferência de energia possam ser observados, as moléculas de clorofila devem estar próximas o suficiente do filme de PFO. Para isso, PDAC/PSS adotada no filme de clorofila sobre substrato não foi utilizada para confecção das heteroestruturas. Em outras palavras a heteroestrutura orgânica possui a seguinte configuração quartzo/PFO/PDAC/clorofila *a*.

3.2 Espectroscopia de absorção

Utilizou-se a espectroscopia de absorção para caracterizar as propriedades de absorção dos filmes de PFO da clorofila *a* e da heteroestrutura orgânica. O espectrofotômetro da marca Hitachi (modelo U2900), que possui um intervalo de excitação na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) do espectro eletromagnético (190 a 1100 nm) foi utilizado. Basicamente, na espectroscopia de absorção, incide-se uma radiação monocromática (I_0) em um material de espessura L composto por cromóforos - moléculas absorvedoras - de luz e observa-se uma radiação transmitida (I) menos intensa e com mesma frequência da radiação incidente. Essa redução de intensidade deve-se a absorção dos fótons promovendo transições eletrônicas nas moléculas. Nessa técnica varre-se o comprimento de onda da radiação incidente no material e mede-se a intensidade da radiação transmitida e com isso é possível obter a absorbância (Abs) do material por meio da Lei de Beer-Lambert que é expressa por $Abs = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = aL$, a é o coeficiente de absorção do material.

3.3 Microscopia confocal de fluorescência por varredura a laser

A qualidade da deposição dos filmes orgânicos bem como os processos fotofísicos foram avaliados por meio da microscopia confocal de fluorescência por varredura a laser (LSCM) utilizando o microscópio LSM 780 da marca Zeiss. As amostras foram excitadas por um laser de diodo em 405 nm no regime cw (potência de 6 mW) utilizando uma lente objetiva de 20x. Esse microscópio é equipado com 32 detectores que permitem obter uma única imagem na qual cada pixel representa um espectro de emissão dentro da região de detecção, 400 a 700 nm. Dessa forma é possível medir a fotoluminescência por pixel em qualquer região da amostra sondada. Este modo de operação é denominado de modo espectral e as

imagens são denominadas de imagens espectrais. Este microscópio possui uma resolução espacial no plano confocal em torno de 200 nm.

Além do modo de operação espectral também é possível obter imagens a partir do sinal de decaimento da fotoluminescência dos cromóforos em uma área da amostra, neste caso, a técnica é denominada de *FLIM* (*Fluorescence lifetime imaging microscopy*). Nessas medidas utilizou-se o laser diodo (405 nm) pulsado (repetições de 80 MHz) e lente objetiva de 20X. Com a técnica FLIM é possível medir o tempo de decaimento por pixel da área da amostra sondada e com isso investigar alterações no tempo de vida natural do material na presença de cromóforos aceitadores de energia. Toda aquisição dos dados e tratamento da imagem foi realizada com o software *Zen 2010 Light Edition*.

3.4 Método de Monte Carlo

O Método de Monte Carlo corresponde a um método numérico que utiliza amostragens aleatórias, geradas por um computador, para obter valores médios da alguma propriedade de interesse. (29) A vantagem desse método está na possibilidade de acompanhar a evolução passo-passo do sistema. Por exemplo, no caso do transporte de carga, é possível acompanhar a trajetória de uma carga elétrica bem como os estados energéticos ocupados por ela durante esse processo.

Utilizou-se o Monte Carlo baseado no modelo GDM considerando uma rede de 100x100 sítios espaçados por uma distância fica $a = 0,6$ nm e com bordas periódicas em todas as direções. A taxa de transferência de carga do tipo Miller-Abrahams foi utilizada para obter a probabilidade de transferência (P_{ij}) do sítio i para um vizinho j ,

$$P_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sum_{i \neq j} v_{ij}} \quad (3.1)$$

o somatório corresponde a taxa total de transferência para os vizinhos próximos. (18,30) Nesse tipo de abordagem utiliza-se a aproximação de que a presença da carga não altera o nível de energia do sítio ocupado e nem a energia dos sítios vizinhos.

O procedimento atual de simulação consiste em inicialmente escolher aleatoriamente um sítio i da rede e calcular a probabilidade de transferência para os vizinhos próximos ao sítio doador. Considerou-se apenas os sítios vizinhos contidos no raio a . A próxima etapa é a escolha do sítio aceitador de carga que é realizada da seguinte forma. As probabilidades dos vizinhos próximos são somadas formando uma lista (ω), que contem valores de 0 à 1, que é

composta por intervalos de probabilidades, ou seja, $\omega = P_{I1} + P_{I2} + P_{I3} \dots P_{IN}$ com N igual ao número de vizinhos próximos. Cada intervalo de probabilidade em ω está associado a um sítio vizinho ao doador. Na sequência, um número pseudoaleatório uniforme $n_1 \in (0,1]$ é escolhido e verifica-se em qual intervalo de ω o número n_1 está contido. Então, escolhe o sítio correspondente a esse intervalo para ser o sítio aceitador de carga. Após isso, o tempo de permanência (t) no sítio doador é calculado pela expressão,

$$t = \frac{\ln(n_2)}{\sum_{i \neq j} k_{ij}} \quad (3.2)$$

com n_2 igual a um número pseudoaleatório no intervalo $(0,1]$, e a taxa total $\sum_{i \neq j} k_{ij}$. (18,30)

A posição do sítio aceitador e o tempo são armazenados e um passo na simulação é dado, ou seja, considera-se o sítio aceitador ocupado e realiza o procedimento de escolha do próximo sítio aceitador. Com isso é possível obter uma evolução passo-passo da simulação em que o tempo de permanência em cada passo é somado com o tempo anterior gerando um tempo total de simulação. Adotou-se um tempo total de 10^{-7} s para o término da simulação para cada ensaio. Realizou-se 75 ensaios (corridas) considerando somente uma carga na rede por ensaio. Dessa forma é possível conhecer o vetor deslocamento médio, a velocidade média e as distribuições energéticas dos estados ocupados pelas cargas e obter a mobilidade elétrica, o coeficiente de difusão bem como analisar a dinâmica das cargas.

O algoritmo utilizado está esquematizado na Figura 3.3. Toda simulação foi realizada utilizando o *software Wolfram Mathematica 9.0* e seus pacotes de gerador de números pseudoaleatórios.

Figura 3. 3 - Representação esquemática do algoritmo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Migração e transferência de éxcitons na heteroestrutura orgânica

4.1.1 Caracterização espectroscópica de filmes ultrafinos de PFO

Filmes de polifluorenos (PFO) apresentam características ópticas e elétricas, tais como, eficiência quântica emissão em torno de 50% no azul (31-32) e mobilidade de buracos da ordem de 10^{-3} - 10^{-4} cm²/Vs ideais para serem utilizadas como modelo de estudo na forma de camada transportadora de carga e/ou emissiva em OLEDs. (33-34) No entanto, polifluorenos apresentam dois tipos de organização molecular, uma intermolecular (fase nemática e semicristalina) obtida por meio de tratamento térmico (35) e intramolecular (amorfo e fase β) que afetam diretamente as propriedades ópticas e elétricas desses materiais. (31-32,36)

Em relação a organização intramolecular, denominada de fase β , sabe-se que ela é resultado da organização dos monômeros ao longo da cadeia molecular no qual cada monômero está rotacionado em 180° em relação aos monômeros vizinhos. (11) Em geral essa fase é induzida em filmes de PFO amorfo por meio de ciclos de resfriamento/aquecimento entre temperaturas criogênicas e ambiente, tratamento a vapor de tolueno e uso de solventes pobres. (11,35,37,38) Estudos recentes indicam que a fase β também pode ser obtida pela mistura de solvente na solução polimérica. (39-40)

Filmes de PFO amorfo contendo a fase β são caracterizados por um espectro de absorção formado por uma banda larga centrada em aproximadamente 390 nm, atribuída à fase amorfa, e uma banda estreita centrada em 435 nm que é atribuída as moléculas na fase β . (37) Além disso, sabe-se que os estados de baixa energia da fase β , que resultam numa absorção deslocada para o vermelho em relação a fase amorfa, competem com a dinâmica do éxciton na fase amorfa. (16) Nesse sistema, os éxcitons na fase amorfa são capturados eficientemente pelos estados energéticos da fase β . Ou seja, esses estados de baixa energia podem atuar como estados de armadilha de éxciton ou carga afetando a performance dos dispositivos optoeletrônicos. Essa etapa do estudo concentra-se em caracterizar qual a estrutura intramolecular (amorfa ou fase β) que está presente nos filmes de PFO bem como avaliar a qualidade de deposição desse filme utilizando técnicas de espectroscopia óptica e microscopia confocal.

A Figura 4.1 apresenta o espectro de absorção de um filme de PFO (linha em preto) produzido utilizando a técnica de *spin-coating* (parâmetros de 3000 rpm por 60s) a partir de uma solução de 0,6 g/L em clorofórmio. É desejável que o filme de PFO seja ultrafino, ou seja, possua espessura da ordem do raio de migração do éxciton (~10 nm) para que as propriedades fotofísicas na heteroestrutura PFO/clorofila sejam investigadas. Com essa configuração de *spin-coating* e concentração da solução polimérica obtêm-se um filme ultrafino de PFO com espessura em torno de 6,0 nm. (16) Observa-se na figura que a forma de linha do espectro de absorção possui um máximo de absorção em torno de 390 nm demonstrando somente a existência de moléculas na fase amorfa. Para comparação, a figura também apresenta a absorção de um filme de PFO amorfo contendo 8% de fase β (linha em vermelho) induzida pelo uso do solvente tolueno. (16) A estreita banda de absorção em 435 nm é característica das moléculas na fase β .

Figura 4. 1- Espectro de absorção para filmes ultrafinos, espessuras em torno de 6 nm, de: (a) PFO amorfo; (b) PFO amorfo contendo 8% de fase β utilizando o solvente tolueno, adaptado de VALENTE. (16) Ambos os filmes foram produzidos pela técnica de *spin-coating* (3000 rpm, 60 s).
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para compreender as informações contidas no espectro de absorção de polímeros conjugados deve-se considerar que nesses materiais a absorbância é resultado das contribuições das absorções ópticas dos diferentes tamanhos de conjugação bem como de suas réplicas de fônons. Com base nessas características é possível simular o espectro de absorção considerando o modelo de polímero conjugado para um sistema totalmente amorfo (41) como indicam os resultados na Figura 4.2.

Os valores utilizados para reproduzir a absorbância experimental do filme de PFO estão listados na Tabela 1. A Figura 4.2(a) apresenta os valores de energia de *gap* para cada tamanho de conjugação do polímero dada pelo número de meros. Esse comportamento é descrito pela relação empírica $E_{g(n)} = E_{g(n \rightarrow \infty)} + \varepsilon_1/n$, com n correspondendo ao

comprimento da conjugação em unidades de monômeros, $E_{g(n \rightarrow \infty)}$ é a energia de *gap* quando n tende ao infinito e ε_1 a diferença entre a energia de *gap* do polímero infinito e a de um monômero ($n=1$), ou seja, $\varepsilon_1 = E_{g(1)} - E_{g(n \rightarrow \infty)}$. Para cada energia de *gap*, associada a um tamanho de conjugação, utilizou-se uma função gaussiana com desvio padrão de 70 meV. Essa distribuição resulta das contribuições da desordem energética homogênea e não homogênea que promove uma largura de aproximadamente 140 meV que é típica do filme de PFO na temperatura ambiente. (16)

Tabela 1 - Valores utilizados para reproduzir o espectro de absorção experimental do filme de PFO.

Parâmetro		Valor	Referência
$E_{g(n)}$	ε_1	1,70 eV	-
	$E_{(g \rightarrow \infty)}$	2,91 eV	-
Distribuição gaussiana para o tamanho da conjugação	Valor médio	8 meros	-
	Desvio padrão	3 meros	-
Distribuição gaussiana energética	Desvio padrão	70 meV	(16)
Energia fônon		180 meV	
Parâmetro de Huang-Rhys	S	0,6	
	n° de modos vibracionais	7	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo o modelo de polímero conjugado, as cadeias moleculares estão sujeitas a movimento de torções e defeitos químicos que interrompem as conjugações (quebra de conjugação) (13) levando a uma distribuição de tamanhos de conjugação que pode ser descrita por uma função gaussiana como a apresentada na Figura 4.2(b). Essa distribuição fornece o peso estatístico para as intensidades das distribuições energéticas de cada tamanho de conjugação apresentadas na Figura 4.2(c). Esse resultado pode ser interpretado como a forma de linha da transição puramente eletrônica (ou transição 0-0) para cada tamanho de conjugação.

Por outro lado, o peso de cada transição eletrônica envolvendo os níveis vibracionais é dado pelo fator de Franck-Condon (*FC*) que possui o comportamento em função do réplica de fônon m (com $m = 0, 1, 2, 3, \dots$) descrito por $FC = S^m e^{-S} / m!$ com S igual ao parâmetro de Huang-Rhys. O comportamento do fator *FC* em função de m para o parâmetro de Huang-Rhys

$S = 0,6$ está apresentado na Figura 4.2(d). Observa-se que réplicas de fônons acima de 3 possuem baixas intensidades que contribuem pouco com o espectro de absorção e, portanto, podem ser desprezadas. Então, para cada distribuição em (c) 3 réplicas de fônons foram geradas, cada uma formada por uma função gaussiana de mesma largura da transição 0-0, e ponderadas pelo fator FC , como o exemplo da Figura 4.2(e) para o caso de um tamanho de conjugação de 8 meros. Somando todas essas distribuições obtém-se a forma de linha do espectro de absorção do polímero conjugado. A Figura 4.2(f) contém o espectro de absorção simulado a partir dos resultados descritos acima juntamente com a absorbância experimental do PFO, ambos normalizados para serem comparados. Nota-se que a absorbância calculada descreve com razoável precisão o resultado experimental confirmando assim a característica amorfa do PFO observado nesse espectro. Com esse tipo de abordagem também é possível considerar efeitos de orientação do momento de dipolo de transição e do tamanho médio da conjugação polimérica no processo de absorção óptica. (41)

Figura 4.2- Espectro de absorção do PFO simulado. (a) Comportamento da energia de *gap* em função do tamanho da conjugação polimérica. (b) Distribuição gaussiana do tamanho da conjugação devido a desordem estrutural gerada pelas quebras das conjugações. (c) Distribuição energética da transição 0-0 para diferentes tamanhos de conjugação, obtida a partir dos resultados de (a) e (b). (d) Fator de Franck-Condon em função do estado vibracional acessado *m*. (e) Distribuição eletrônica considerando as réplicas de fônons para um tamanho de conjugação igual a 8 meros. (f) Espectro de absorção experimental (linha em azul) e calculado (linha em amarelo) a partir da somatória da distribuição eletrônica para tamanhos de conjugação contidos em (b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para obtermos informações sobre a qualidade do filme ultrafino de PFO, tais como, homogeneidade e recobrimento do substrato, medidas de microscopia confocal de fluorescência por varredura a laser (LSCM) foram realizadas. Com a técnica de microscopia confocal é possível identificar falhas de recobrimento até uma escala de aproximadamente 200 nm correspondente a resolução lateral no plano confocal do microscópio. Além disso, a imagem espectral obtida com essa técnica é composta pela fotoluminescência do filme de PFO contido no plano confocal onde cada pixel da imagem está relacionado a um espectro de fotoluminescência.

Os resultados de microscopia confocal para o filme ultrafino de PFO produzido a partir da solução de 0,6 g/L estão apresentados na Figura 4.3. A área da amostra avaliada possui uma área de 2048x2408 pixel (objetiva de 20x, abertura numérica de 1,4) e utilizou-se um intervalo de varredura de 0,66 μm , tempo de aquisição por pixel de 6,3 μs e escala de 16 bits na qual há 2^{16} tonalidades para cada componente da imagem na composição RGB (vermelho, verde e azul). Utilizou-se o laser de diodo em 405 nm para excitar o filme de PFO próximo em sua região espectral de maior eficiência. Em (a) tem-se a imagem formada pela composição RGB e neste caso a coloração da imagem reflete o peso espectral do PFO na região do azul. Essa figura também contém em (b) os espectros de luminescência obtidos em três pixels distintos da área sondada bem como o espectro de luminescência médio, composto pelos espectros de os pixels da imagem, normalizado pela sua área. Em (c) tem-se o perfil de intensidade em 426 nm (transição 0-0) monitorado ao longo da linha em branco na imagem juntamente com a distribuição de intensidade (em 426 nm) em toda área da imagem (gráfico ao lado direito).

Figura 4.3- Resultados de microscopia confocal para um filme ultrafino de PFO. (a) Imagem espectral com área de 2048x2408 pixel. (b) À esquerda a intensidade em 426 nm ao longo da linha em branco traçada em (a) e à direita a frequência absoluta da intensidade em 426 nm em toda área da imagem sondada. (c) Luminescência em três pixels destacados por cruzes em branco e a luminescência média em toda imagem espectral. A amostra foi excitada em 405 nm utilizando o laser de diodo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O principal resultado extraído da imagem espectral na Figura 4.3(a) é que dentro da resolução confocal de 200 nm defeitos na formação do filme, tais como fissuras, não estão presentes no filme de PFO. O recobrimento total na área sondado da amostra é observado pelo perfil de intensidade do filme de PFO em 426 nm em (b), nota-se que na figura ao lado direito os pixels estão emitindo com uma intensidade média em torno de 4×10^4 u.a e possuem uma distribuição gaussiana de intensidade. A fotoluminescência em três pixels da imagem espectral, denominados pelos números 1, 2 e 3, é apresentada em (c) juntamente com a fotoluminescência média em toda área da imagem (espectro em vermelho). Ambos espectros apresentam transições puramente eletrônica em torno de 426 nm típica de filme de PFO amorfo.

4.1.2 Caracterização espectroscópica de filmes de clorofila

Moléculas de clorofila possuem estados eletrônicos que promovem bandas de absorção em diferentes regiões da luz visível, como por exemplo, a banda de *Soret* que possui eficiente absorção na região azul e as bandas Q com absorções menos intensas entre as regiões verde e vermelha do espectro eletromagnético. A sintonização desses estados eletrônicos com os de polímeros conjugados favorece de transferência de éxcitons/cargas, como será investigado nas próximas seções, que é promissora para futuras aplicações em OLEDs contendo heteroestruturas orgânicas com modulações energéticas capazes de aprisionar éxcitons/cargas. Filmes de clorofila *a* (chl_a) foram produzidos pela técnica de *LBL* combinada com *spin-coating* e caracterizados utilizando espectroscopia de absorção UV-Vis, microscopia confocal de fluorescência por varredura a laser (LSCM) e de tempo de vida (FLIM), os resultados são apresentados nessa seção.

A Figura 4.4 apresenta o espectro de absorção do filme de uma bicamada de clorofila (chl_a) depositado sobre o substrato de quartzo produzido a partir da solução de 0,1 g/L em álcool etílico (parâmetros do *spin-coating* 3000 rpm por 60s). O filme de clorofila foi depositado sobre o polieletrólito positivo poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDAC) que é transparente na região da luz visível apresentando apenas bandas de absorção entre 200 nm e 250 nm (42), essa bicamada será denominada apenas de filme ultrafino de chl_a. O espectro de absorção é caracterizado pela intensa banda de *Soret* com máxima absorbância em 438 nm e pelas bandas Q localizadas entre 480 e 700 nm.

Figura 4. 4 - Espectro de absorção de do filme ultrafino de chla obtida pela técnica de *spin-coating* a partir de uma solução de 0,1 g/L em álcool etílico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

LSCM foi utilizada para investigar a qualidade de recobrimento do filme ultrafino de chla sobre o substrato de quartzo. Os resultados dessa caracterização estão apresentados na Figura 4.5 que contém em (a) a imagem no modo espectral do filme ultrafino de chla, essa imagem é formada por uma área de 2048x2048 pixel (objetiva de 20x com abertura numérica de 1,4) com uma escala de 16 bits por pixel. Intervalo de varredura de 0,66 μm com tempos de aquisição de 6,30 μs foram utilizados nesse experimento. Acompanhando as imagens, são apresentados em (b) a intensidade monitorada em 679 nm ao longo da linha em branco da imagem juntamente com a distribuição de intensidade (679 nm) e em (c) o espectro de luminescência médio em toda área da imagem avaliada. Excitou-se a amostra na banda de *Soret*, em 405 nm, e devido a processos não radiativos internos de relaxamento de múltiplos fônons o estado eletrônico emissivo final alcançado são aqueles de menor energia pertencente a banda Q. Isso confere a imagem espectral uma composição RGB com peso espectral na região vermelha.

Figura 4.5 - Resultados de microscopia confocal para filme de *chl**a*. (a) Imagem espectral com área de 2048x2048 pixel. (b) À esquerda a intensidade em 679 nm ao longo da linha em branco traçada na imagem espectral e à direita a frequência absoluta da intensidade em 679 nm em toda área da imagem sondada. (c) Luminescência média em toda imagem espectral. A amostra foi excitada em 405 nm utilizando o laser de diodo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Similar ao observado para o filme de PFO, a imagem espectral na Figura 4.5(a) revela que dentro da resolução óptica no plano confocal de 200 nm defeitos como fissuras não estão presentes no filme de *chl**a*. Por outro lado, o perfil de intensidade (b) varia entre altas (linha pontilhada amarelo) e baixas intensidades (linha pontilhada em preto) com valores médios de 9×10^3 u.a e 200 u.a, respectivamente. Esse comportamento é melhor visualizado na distribuição de intensidades em 679 nm apresentado na figura ao lado. Nota-se que há duas distribuições de intensidades, a primeira formada por poucos pixels emissores de alta intensidade com valor médio de $9,0 \times 10^3$ u.a e a segunda com pixels emissores de intensidade intermediária com valor médio de $4,5 \times 10^3$ u.a. Além disso, há pixels com intensidade igual ou inferior a 200 u.a que correspondem a cromóforos de baixa intensidade de emissão que não podem ser diferenciados do ruído de fundo do microscópio confocal. A fotoluminescência média proveniente de toda a área sondada, apresentada na Figura 4.5(c), é caracterizada por um máximo de emissão em 679

nm. No entanto, um exame detalhado da fotoluminescência por pixel mostra que existe uma variedade de espectros com diferentes posições emissivas e formas de linhas espectrais como mostra os resultados na Figura 4.6. Essa figura contém em (a) um *zoom* digital de 1000x na região central da imagem espectral da Figura 4.5(a) e em (b) os espectros de luminescência nos pixels indicados nessa imagem.

Figura 4. 6 - (a) *Zoom* digital de 1000x na imagem espectral da Figura 4.5(a). (b) Luminescência nos pixels destacados por cruzes em brancas em (a).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que a imagem é composta por pesos espectrais distintos que conferem a imagem colorações no azul, verde e vermelha, além da região escura correspondente aos pixels de baixa intensidade emissiva que não podem ser diferenciados do ruído do aparelho confocal. Vale ressaltar que o PDAC, utilizado para construir a bicamada de clorofila, não é um polímero luminescente e não absorve no comprimento de onda de excitação adotado nesse experimento, 405 nm. Assim, a imagem espectral é resultado apenas da luminescência das moléculas de clorofila. É interessante observar na Figura 4.6(b) que há espectros com linhas de emissão no verde (513 nm) e no azul (452 nm), região 2 e 3, respectivamente. Esse comportamento pode estar associado a baixa eficiência no processo de relaxação energético da banda de *Soret* para os estados de menor energia da banda Q (região vermelha do

espectro). Sendo assim, a origem da emissão no azul, provavelmente deve-se a éxcitons gerados na banda de *Soret* que são relaxados parcialmente para a banda Q, conferindo assim uma emissão nas regiões em 452 nm e em 675 nm. O mesmo deve ocorrer na região 2, os éxcitons acessam estados de maior energia da banda Q (região verde) levando a emissão em 513 nm e em 675 nm. Ou seja, os estados emissivos tanto da banda de *Soret* quanto os da banda Q devem estar sendo acessados. Porém, a região espectral de maior peso que domina a emissão é a vermelha como mostra a luminescência média na Figura 4.5(c). Essa característica deverá ser investigada em trabalhos futuros.

Além disso, o espectro de fotoluminescência da região 4 contém somente a cauda de menor energia que se inicia a partir de 675 nm. O microscópio confocal é equipado por um conjunto de detectores de alta sensibilidade de GaAsP que possui um intervalo de detecção de 400 nm até 700 nm e, portanto, fotoluminescências fora desse intervalo não são detectadas. Sendo assim, provavelmente as regiões escuras não são provenientes da ausência de material mas sim de um conjunto de moléculas com características emissivas acima de 700 nm que não são detectadas pelo microscópio confocal. Os resultados dos processos fotofísicos na heteroestrutura PFO/chla reforçam a constatação acima.

4.1.3 Caracterização espectroscópica da heteroestrutura PFO/clorofila

Em heteroestrutura orgânicas produzida pela técnica de *LBL* combinada com *spin-coating* a deposição de uma camada orgânica não deve alterar a camada depositada previamente. Esse controle é realizado utilizando materiais solúveis em solventes distintos. Tal condição é satisfeita para a heteroestrutura de PFO e chla investigado nesse estudo, no qual o PFO é solúvel em clorofórmio, o PDAC em água e a clorofila em álcool etílico. Por conveniência a amostra PFO/PDAC/chla será denominada apenas de PFO/chla. Monitorou-se a formação da heteroestrutura PFO/chla utilizando espectroscopia de absorção e os resultados estão apresentados na Figura 4.7. Essa figura contém o espectro de absorção do filme ultrafino de PFO totalmente amorfo (espectro em preto), do filme de chla (espectro em verde) e da heteroestrutura PFO/chla.

A presença da típica banda Q em 670 nm na heteroestrutura PFO/chla revela que o filme de chla foi depositado sobre o filme de PFO. Espera-se um aumento na absorbância do PFO uma vez que há a superposição da absorbância deste polímero com a banda de *Soret* do filme de clorofila, como observa-se para o PFO/chla. Esse resultado é uma primeira evidência de que a deposição do filme de clorofila não alterou o filme de PFO depositado previamente.

Figura 4.7 - Absorvância do filme ultrafino de PFO, do filme ultrafino de chl a e da heteroestrutura PFO/chl a depositados sobre o substrato de quartzo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A qualidade dos filmes na heteroestrutura PFO/chl a foi avaliada utilizando microscopia confocal por varredura a laser e os resultados estão apresentados na Figura 4.8. Utilizou-se uma escala de 16 bits por pixel, intervalo de varredura de 0,66 μm com tempo de aquisição igual a 6,30 μs . A imagem possui uma área de 2048x2048 pixel (objetiva de 20x com abertura numérica de 1,4). Nesse experimento, excitou-se a amostra em 405 nm utilizando um laser de diodo e, portanto, estados eletrônicos do filme de PFO e da clorofila são excitados.

Figura 4.8 - Resultados de microscopia confocal por varredura a laser utilizando laser de excitação de diodo em 405 nm. (a) Imagem espectral da heteroestrutura PFO/chla. (b) Imagem espectral no intervalo de 417-592 nm, refere-se a emissão do PFO no sistema PFO/chla. (c) Imagem espectral no intervalo 601-688 nm, refere-se a emissão da clorofila no sistema PFO/chla. (d) Luminescência média em toda área espectral de (a).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como discutido nas seções anteriores, o filme de PFO possui uma emissão no azul enquanto o filme de clorofila é caracterizado por uma emissão dominante no vermelho. A Figura 4.8(a) é uma composição RGB da imagem espectral composta pela superposição do espectro do PFO e da clorofila, o maior peso espectral do PFO confere a imagem uma coloração azul. Por outro lado, as Figuras 4.8(b) e (c) mostram as imagens formadas somente pela contribuição espectral de cada filme, para o PFO num intervalo de 417-592 nm e para a clorofila com intervalo de 601-688 nm. Ambas as imagens revelam que os filmes que compõe a heteroestrutura PFO/chla não possuem falhas de recobrimento, ou seja, a deposição do filme de clorofila não danificou o filme de PFO depositado previamente. O espectro de luminescência médio em toda área de (a) está apresentado na Figura 4.8(d) e é caracterizado pela luminescência típica do filme de PFO com um máximo de emissão em 426 nm. A região espectral acima de 600 - 680 é caracterizada pela luminescência do filme de clorofila com um máximo em 662 nm como destacado pelo espectro em vermelho que corresponde a um aumento de 10x no intervalo de 600 - 680 nm.

Uma vez que a heteroestrutura PFO/chla possui qualidades de deposição desejáveis, os processos fotofísicos nesse sistema foram investigados utilizando microscopia confocal de onda contínua e resolvida no tempo bem como modelagem matemática da dinâmica dos éxcitons nesse sistema. Tais resultados estão apresentados na próxima subseção.

4.1.4 Dinâmica e transferência de éxciton na heteroestrutura PFO/chla

Éxcitons fotogerados podem ser transferidos ou dissociados por meio de transferência de energia ou carga, respectivamente, em interfaces formadas por heteroestruturas orgânicas ou inorgânicas. O mecanismo responsável por tal efeito depende da combinação da estrutura energética desses materiais. A condição para transferência de carga é que a diferença energética entre a banda de condução do material aceitador de carga e o LUMO do material orgânico deve ser maior que a energia de ligação do éxciton. Por exemplo, processos de transferência de carga são observados em interfaces formadas por nanopartículas semicondutoras/semicondutores orgânicos. (16,43)

Por outro lado, a transferência de energia do éxciton pode ser descrita pelo modelo de Förster (transferência de energia ressonante) como descrito na seção 2.3. Segundo esse modelo a transferência de energia é mediada pela interação ressonante entre os momentos de dipolo de transição eletrônica dos materiais. Uma das características interessantes no modelo de Förster é que a taxa de transferência de energia ressonante é quantificada a partir de resultados experimentais de absorção e luminescência dos cromóforos doadores e aceitadores de energia (21) e é descrita pela equação

$$k_T = k_r \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (4.1)$$

onde R_0 é o raio de Förster que corresponde a uma distância crítica na qual a taxa de decaimento radiativo é igual a taxa de Förster, R é a distância entre os cromóforos doador e aceitador de energia e k_r a taxa de decaimento radiativo do cromóforo doador.

O raio de Förster é descrito por $R_0^6 = \frac{C \kappa^2}{n^4} \int_0^\infty \sigma(\bar{\nu}) f(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}$ com C igual a uma constante adimensional de valor igual a $2,8 \times 10^{-25}$, κ^2 o fator de orientação dos momentos de dipolo de transição eletrônica, n o índice de refração do meio, $\bar{\nu}$ o número de onda, $\sigma(\bar{\nu})$ o coeficiente de absorção do aceitador e $f(\bar{\nu})$ o espectro de luminescência do doador normalizado. O fator κ^2 assume valor igual a $2/3$ para uma distribuição aleatória dos momentos de dipolo de transição eletrônica.

A integral em R_0 reflete a sobreposição entre espectro de luminescência do material doador com o espectro de absorção do material aceitador de energia e é um indicativo de que a transferência de energia ressonante é o mecanismo fotofísico dominante. Qualitativamente, tal característica espectral é observada para a heteroestrutura PFO/chla na Figura 4.9 que contém os espectros de absorção do filme ultrafino de chla (linha preta, material aceitador) e

de fluorescência do filme ultrafino de PFO (linha vermelha, material doador). A sobreposição entre os espectros nessa figura revela que a transferência de energia ressonante dos éxcitons do PFO para a *chl*a atua na heteroestrutura PFO/*chl*a.

Figura 4. 9 - Espectro de absorção do filme de clorofila e de luminescência do PFO, a sobreposição dos espectros evidencia as condições para transferência de energia ressonante.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A fotoluminescência em polímeros conjugados resulta de um conjunto moderado de estados emissivos que pertencem a cauda de menor energia da DOS que são acessados ao término do processo migratório dos éxcitons. (19) A Figura 4.10(a) ilustra a migração do éxciton que ocorre através de saltos entre os estados eletrônicos contidos em uma DOS gaussiana. As setas vermelhas ilustram a migração do éxciton e os estados emissivos estão representados pela região em amarelo. Essa migração produz uma difusão espectral que promove um deslocamento entre os máximos da absorção e da emissão (transição 0-0). Para o filme ultrafino de PFO observa-se uma difusão espectral de 236 meV como indicado na Figura 4.10(b) que contém os espectros de absorção e fotoluminescência normalizados por suas intensidades máximas.

Figura 4. 10 - (a) Ilustração da migração do éxciton através dos estados eletrônicos contidos na DOS gaussiana. As linhas horizontais em preto representam os estados eletrônicos, as setas em vermelho indicam o salto do éxciton e a região em amarelo representa os estados eletrônicos finais ocupados pelos éxcitons que são responsáveis pela fotoluminescência. (b) Espectros de absorção e fotoluminescência obtidos experimentalmente para o filme ultrafino de PFO evidência o deslocamento espectral de 236 meV. O espectro de fotoluminescência foi obtido utilizando a técnica LSCM com excitação em 405 nm e ambas medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

Fonte: (a) Adaptada de LAQUAI et al. (19) ; (b) Elaborada pelo autor.

Neste contexto, a taxa de transferência de Förster do tipo heterotransferência dada pela Eq. 4.1 reflete somente a transferência de energia dos estados emissivos do polímero para os cromóforos aceptadores de energia. Porém, nada impede que dentro do tempo de vida típico do éxciton, da ordem de 10^{-9} s, a transferência energética ocorra em qualquer momento durante o processo migratório do éxciton no filme polimérico. Sendo assim, cada estado energético contido na DOS deve possuir uma taxa de heterotransferência como será discutido a seguir.

Possíveis cenários de heterotransferência entre os filmes ultrafinos de PFO e chla durante a migração do éxciton são concebidos na Figura 4.11 que contém em (a) a distribuição total dos estados puramente eletrônicos obtida pela somatória das distribuições apresentadas na Figura 4.2(c). Acompanhando essa figura tem-se a aproximação de uma DOS gaussiana que descreve precisamente os estados de menor energia e é caracterizada por um desvio padrão $\sigma = 90$ meV que corresponde a uma largura de 180 meV. Nota-se que a difusão espectral observada experimentalmente de 236 meV é cerca de 2,6 vezes maior que σ confirmando que os estados emissivos pertencem a cauda de menor energia da DOS. Na Figura 4.11(b) são apresentados o coeficiente de absorção experimental para um filme ultrafino de chla (2 nm de espessura) e os espectros de fotoluminescência do PFO calculado,

seguindo o procedimento análogo ao descrito na seção 4.1.1, para quatro estados contido na DOS com transições puramente eletrônica (transição 0-0) entre 2,99 e 3,34 eV.

De fato, em filmes poliméricos, tais espectros de luminescência dificilmente são acessados em experimentos de fluorescência resolvida no tempo (femtossegundos) devido ao processo migratório que transporta os éxcitons rapidamente para os estados de menor energia pertencentes a cauda da DOS. Resultados experimentais utilizando essa técnica com filmes de PFO amorfo revelam que diante de excitação em 3,4 eV (estado na região de maior energia da DOS) a fotoluminescência registrada num intervalo de 5,0 ps após excitação resulta dos estados da região de menor energia da DOS. (37) Ou seja, a migração do éxciton dos estados mais energéticos para os de menores energia da DOS devem ocorrer numa escala de tempo inferior ao da resolução temporal que está entre 1,5 – 5,0 ps nesse tipo de experimento. (25, 37) Isso implica que esses processos rápidos de homotransferência de energia devem ocorrer com taxas da ordem ou maiores que 10^{11} s^{-1} . O cálculo da taxa média de homotransferência energética proposto na seção 4.1.5 prevê valores dessa magnitude.

Além disso, em relação a forma de linha espectral, estudos de espectroscopia de molécula isolada em polímeros conjugados revelam uma diversidade de forma linha da fotoluminescência devido a influência das interações das cadeias poliméricas entre si e com o substrato. (44) Porém, constatamos na seção 4.1.1 que a aproximação de que os segmentos conjugados apresentam a mesma forma de linha espectral é aceitável para descrever o espectro de absorção experimental de filmes ultrafinos de PFO. Sendo assim, tal aproximação foi mantida para o cálculo dos espectros de fotoluminescência apresentado na Figura 4.11(b).

Figura 4.11 – (a) Distribuição de estados eletrônicos puros (linha pontilhada) resultante dos estados eletrônicos de Fig. 4.2 (c) juntamente com a aproximação da gaussiana da DOS (linha preta) que descreve precisamente os estados de menor com energia abaixo de 3,3 eV. (b) Coeficiente de absorção experimental do filme ultrafino (2 nm) de chla (linha em vermelho) e espectro de fotoluminescência (PL) calculado para quatro estados contidos na DOS com transições 0-0 entre 2,99 e 3,34 eV.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A taxa de transferência de Förster calculada pela Eq. 4.1 em função da distância de separação entre os cromóforos é apresentada na Figura 4.12 na forma *mono-log*. Nessa figura os círculos coloridos correspondem as taxas k_T de heterotransferência do PFO para chla ($k_{T,hetero}$) para cada situação apresentada na Figura 4.11(b). Essa figura também contém a taxa de homotransferência no PFO ($k_{T,homo}$) indicada pela linha vermelha e calculada para um raio de Förster de $R_{0,homo} = 3$ nm típico de polifluorenos. (25) Os valores obtidos para o raio médio de heterotransferência ($R_{0,hetero}$) são 12,8; 12,4; 12,1, 11,3 nm para os estados com energias de 2,99; 3,12; 3,19 e 3,14 eV, respectivamente. Esses valores são comparáveis com o raio de migração do éxciton no PFO que está em torno de 10 nm. (45)

A figura em destaque no canto superior direito contém $k_{T,hetero}$ para distância $R_{0,homo}$ em função da transição 0-0 dos quatro estados energéticos escolhidos na DOS. Observa-se que as taxas $k_{T,hetero}$ estão deslocadas para maiores valores em relação a homotransferência no PFO. Há uma diferença de duas ordens de grandeza para heterotransferência em relação a homotransferência ($k_{T,hetero} \propto 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e $k_{T,homo} \propto 10^9 \text{ s}^{-1}$) para a distância igual a $R_{0,homo}$ indicada pela linha vertical em amarelo na figura. A probabilidade do processo de heterotransferência ($P_{T,hetero}$) é descrito por $P_{T,hetero} = k_{T,hetero}/k_{total}$ com k_{total} igual ao somatório das taxas de todos os processos fotofísicos envolvidos (homotransferência, relaxamento

vibracional e decaimento radiativo) e, portanto, valores maiores de $k_{T,hetero}$ indicam uma maior probabilidade desse processo ocorrer. Consequentemente, a transferência de energia do PFO para chla deve ser favorecida quando moléculas de chla encontram-se dentro de $R_{0,homo}$ independente de qual estado energético da DOS do PFO o éxciton ocupe. Uma discussão mais detalhada sobre a eficiência dos processos de homotransferência e heterotransferência considerando a dependência espacial e energética do polímero é apresentada na seção 4.1.5.

Para distância $R_{0,homo}$ os valores de $k_{T,hetero}$ para os quatro estados da DOS apresentam um comportamento linear decrescente como indicado no canto superior direito da Figura 4.12. A taxa de heterotransferência para o estado de menor energia em 2,99 eV é aproximadamente duas vezes maior do que para o estado localizado em 3,34 eV. Tal comportamento é resultado do maior acoplamento entre os estados eletrônicos que resulta em uma maior sobreposição espectral entre o coeficiente de absorção do filme de chla e a fotoluminescência do PFO.

Figura 4.12 – Cálculo da taxa de transferência de Förster em função da distância de separação entre cromóforos doador e aceitador de energia para o caso de: homotransferência no PFO (linha em vermelho) e heterotransferência do PFO para chla (círculos coloridos) para as situações descritas na Fig. 4.11 (b), estados energéticos puros entre 2,99 e 3,34 eV. O canto superior contém a taxa de Förster para heterotransferência quando a distância entre os cromóforos é igual a 3 nm que é o raio médio típico de transferência de energia entre os cromóforos do PFO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Monitorou-se o processo de transferência de energia na interface PFO/chla acompanhando a luminescência média em toda área sondada das imagens espectrais para o filme de PFO (Figura 4.3(a), seção 4.1.1) e para a heteroestrutura PFO/chla (Figura 4.8(a), seção 4.1.3), esses resultados são apresentados na Figura 4.13 que destaca a presença da luminescência das moléculas de chla (linha em vermelho escuro) na amostra PFO/chla. As condições experimentais, tais como potencial do laser de excitação e ganho na

fotomultiplicadora foram mantidas as mesmas nesse experimento assegurando que alterações de intensidade na luminescência são apenas resultados de processos fotofísicos presentes na heteroestrutura PFO/chla. Nesse experimento, a excitação utilizando o laser de diodo em 405 nm ocorreu pelo lado da amostra que contém a camada de chla. Consequentemente, espera-se uma atenuação de 0,5% na intensidade do feixe de excitação incidente no filme de PFO devido a absorção da camada ultrafina de chla para $\alpha_{\text{abs}} = 2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ em 405 nm e uma espessura de 2 nm. Essa pequena atenuação na intensidade de excitação não influencia nos resultados apresentados a seguir e será desconsiderada para as próximas análises.

Nota-se que a intensidade de emissão relacionada ao PFO, região espectral abaixo de 600 nm, reduz consideravelmente quando o filme de clorofila está depositado sobre o PFO. Esse efeito é resultado da transferência de energia dos éxcitons presente no PFO para as moléculas de chla, efeito denominado de *quenching* da luminescência. A área integrada da luminescência no intervalo de 417 – 600 nm revela uma eficiência de *quenching* de 94% obtida por $100 \times (1 - I_{\text{PFO/chla}}/I_{\text{PFO}})$, $I_{\text{PFO/chla}}$ e I_{PFO} correspondendo ao espectro de luminescência integrado do PFO na heteroestrutura PFO/chla e no filme ultrafino de PFO, respectivamente.

Figura 4.13 - Medidas experimentais do efeito de *quenching* da luminescência do filme de PFO. O espectro hachurado em azul corresponde o luminescência do filme ultrafino do PFO sobre o quartzo e espectro hachurado em vermelho a luminescência da heteroestrutura PFO/clorofila.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O aspecto de migração dos éxcitons na camada ultrafina de PFO deve ser considerado novamente para o entendimento desse processo fotofísico. A distribuição de éxciton no material polimérico pode ser modelada utilizando a equação de difusão de éxciton em uma dimensão expressa por (6,46),

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial^2 x} + G(x) - k_r N(x,t) \quad (4.2)$$

com $N(x,t)$ correspondendo a densidade de éxciton na posição x no tempo t , D igual ao coeficiente de difusão, $G(x)$ é a taxa de geração de éxciton na posição x e kr a taxa de decaimento radiativo natural do éxciton. O primeiro termo no lado direito descreve o processo de migração de éxciton com $D = L_d^2 kr$, com D correspondendo ao coeficiente de difusão e L_d o raio médio de migração do éxciton; o segundo termo $G(x) = \frac{F_0 \alpha}{\cos(\theta_\lambda)} e^{-\alpha x / \cos(\theta_\lambda)}$ onde F_0 , α e θ_λ são a fluência de excitação, o coeficiente de absorção do PFO e o ângulo de incidência da radiação no filme, respectivamente; o último termo descreve a desativação dos éxcitons por meio de processos radiativos. (46)

A equação nessa forma é válida para condição em que não há efeito de aniquilação de éxciton singleto-singleto que ocorre para fluência de excitação da ordem de 10^{25} fótons/cm²s. A solução da Eq. 4.2 é obtida considerando as condições de contorno $N_{quench} = 0$ e $(\partial N / \partial t)_{noquench} = 0$ para uma interface com e sem *quenching* de luminescência, respectivamente.

A Figura 4.14(a) apresenta o comportamento de $N(x)$ obtido pela solução analítica da Eq. 4.2 na condição de excitação no estado estacionário ($\partial N(x,t) / \partial t = 0$) para valores típicos de $L_d = 10$ nm e $\alpha = 10^5$ cm⁻¹ do PFO em função da posição x normalizada por L_d . Assumiu-se que a interface do filme ultrafino de PFO com o ar (filme de referência) e PFO com a camada aceitadora chla (heteroestrutura) estão em $x/L_d = 0$ e a excitação ocorre no sentido de x positivo. No eixo vertical do gráfico, uma grandeza adimensional foi escrita multiplicando $N(x)$ por $k_r L_d / F_0$. Considerou-se também que o ângulo de incidência da radiação é normal a superfície do filme ($\cos(\theta_\lambda) = 1$). Para as condições experimentais adotada nesse estudo em que $F_0 = 10^{17}$ fótons/cm²s e para $k_r = 10^9$ s⁻¹ estima-se que a concentração de éxciton nas proximidades da interface PFO/ar é da ordem de 10^{13} éxcitons/cm³.

Nota-se que no filme de referência a densidade de éxciton é praticamente constante para valores abaixo da condição de filmes ultrafinos $x/L_d = 1$. É interessante observar que o comprimento de absorção óptica do PFO $1/\alpha = 100$ nm é dez vezes maior que o raio médio de migração do éxciton L_d e, portanto, éxcitons fotogerados em $1/\alpha$ decaem radiativamente antes de encontrarem a interface aceitadora de energia. Para valores de x/L_d acima de 1 a densidade de éxcitons reduz seguindo basicamente o comportamento dado pelo termo exponencial da geração de éxciton $G(x)$.

Na heteroestrutura PFO/chla a camada chla atua como uma interface de *quenching* localizada em $x/L_d = 0$ e para o cálculo de $N(x)$ assumiu-se uma eficiência de transferência de 100% na interface. Como observa-se na Figura 4.14(a) há uma zona de depleção de éxcitons destacada pela região hachurada para condição em que $x < 2,5 L_d$.

Similar ao transporte de cargas, a migração do éxciton em filmes poliméricos é descrita com precisão através do modelo de saltos entre os estados energéticos que caracterizam estes materiais. (19) Esse transporte por saltos aliado a desordem energética típica do polímeros semicondutores desordenados resultam em movimento aleatório do éxciton (*random walk*) em torno da posição na qual o éxciton foi fotogerado. Desse modo, a distribuição da posição que os éxcitons podem ocupar em torno da posição na qual foi fotogerado pode ser descrita por uma função gaussiana com valor médio igual a posição do cromóforo excitado e com desvio padrão igual ao raio médio de migração. A Figura 4.14(b) apresenta duas distribuições gaussianas da posição para éxcitons fotogerados em $x/L_d = 1$ e $x/L_d = 2,5$ indicadas pelas curvas em roxo e verde, respectivamente. Considerou-se o desvio padrão igual a 10 nm que é o raio médio de migração do éxciton no PFO. Em $x/L_d = 1$ a distribuição posicional dos éxcitons alcança a interface de *quenching* promovendo uma zona de depleção de éxcitons.

Por outro lado, para éxcitons fotogerados em $x/L_d = 2,5$ (linha em azul) a distribuição da posição não atinge a interface aceitadora de energia localizada em $x/L_d = 0$ indicando que a probabilidade dos éxcitons encontrarem a interface deve ser mínima. Consequentemente, o comportamento de $N(x)$ para valores de x/L_d acima de 2,5 torna-se similar ao esperado na ausência da interface de chla como descrito para o filme de referência. O efeito de *quenching* da luminescência é acentuado para filmes ultrafinos poliméricos uma vez que a distribuição da posição dos éxcitons fotogerados encontra-se dentro da zona de depleção.

Figura 4. 14 – (a) Cálculo da densidade de éxciton no filme ultrafino de PFO utilizando a Eq. 4.2 no estado estacionário. (b) Simulação da distribuição gaussiana para a posição dos éxcitons fotografados em $x/L_d = 1$ e $x/L_d < 2,5$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da concentração de éxciton ao longo do filme polimérico calculou-se a eficiência de *quenching* (ϕ) em função da espessura L do filme de PFO utilizando a equação,

$$\phi = 1 - \frac{\int_0^L N_{PFO/chla}(x) dx}{\int_0^L N_{PFO}(x) dx} \quad (4.3)$$

com $N_{PFO/chla}(x)$ e $N_{PFO}(x)$ correspondendo a densidade de éxciton para excitação no estado estacionário para a heteroestrutura PFO/chla e o filme de referência de PFO, respectivamente. O comportamento de ϕ em função da espessura do filme polimérico L normalizada por L_d é apresentado na Figura 4.15 com o eixo horizontal na escala *log*. A eficiência de *quenching* se torna menor com o aumento da espessura do filme polímero uma vez que a recombinação dos éxcitons distantes da interface contribui para uma maior luminescência do polímero. Calculou-se uma eficiência de *quenching* de 76% para filme ultrafino de 0,6 nm que está abaixo do observado experimentalmente que é de 94%. Em trabalhos futuros pretende-se aprimorar este modelo estendendo as condições de contorno de *quenching* para valores de $x > 0$ e considerar as taxas de heterotransferência obtidas anteriormente.

Figura 4.15 - Eficiência de *quenching* calculada pela Eq. 4.3 em função da espessura L do filme polimérico normalizada pelo raio médio de difusão do éxciton L_d .

Fonte: Elaborada pelo autor.

É interessante investigar a dinâmica do éxciton no PFO analisando a estatística das intensidades de emissão por pixel em toda área das imagens espectrais sem e com a presença do filme de clorofila. A Figura 4.16 apresenta a frequência absoluta de pixel emitindo numa determinada intensidade em 426 nm (emissão PFO) para o filme de PFO sem (linha em azul) e com o filme de clorofila (linha em amarelo escuro). Essa figura está em escala *log-log* para uma melhor visualização dessas distribuições. Os resultados foram ajustados em primeira aproximação por funções gaussianas (linhas em amarelo, azul, verde e vermelho) para quantificar a área e valor médio de cada distribuição. A figura também contém a distribuição da intensidade do ruído do microscópio confocal (região rachurada em cinza). Vale lembrar que as imagens espectrais são compostas por uma área de 2048x2048 pixel, aproximadamente $4,1 \times 10^6$ pixel, com uma escala de 16 bits, assim, a área de uma distribuição de intensidade reflete a quantidade de pixels emissores contidos nessa distribuição.

O filme ultrafino de PFO é caracterizado por uma única distribuição de intensidade e o ajuste gaussiano revela um valor médio de $3,8 \times 10^4$ u.a e uma área em torno $4,6 \times 10^6$ pixel, próxima do valor esperado de $4,1 \times 10^6$ pixel da imagem espectral. Por outro lado, a emissão do PFO na presença do filme de clorofila, apresentado pela curva em amarelo na Figura 4.16, é caracterizada por três distribuições em regiões de menores intensidades denominadas de 1, 2 e 3 centradas em 70,0 u.a, $1,7 \times 10^2$ u.a e $3,3 \times 10^3$ u.a, respectivamente. Primeiramente, a menor intensidade das distribuições mostra que o efeito de *quenching* da luminescência está presente

em todos os pixels da imagem espectral no sistema PFO/clorofila, confirmando que o filme de clorofila está recobrendo completamente o PFO nessa área sondada.

Os pixels contidos na distribuição 1 correspondem a 8% da área total da imagem espectral e sofrem uma forte redução na intensidade de 540x em relação a intensidade média do filme de PFO sem a camada de clorofila (distribuição em azul). Nota-se que essa distribuição contém baixas intensidades emissivas que estão dentro do ruído elétrico do aparelho, ou seja, pode-se dizer que 8% dos pixels da imagem foram completamente apagados devido ao processo de transferência de éxcitons do PFO para o filme de clorofila. Além disso, a distribuição 2 revela que em 27% da área da imagem há uma redução de intensidade de 220x. Essas duas distribuições mostram que a intensidade de luminescência em mais de 1/3 da imagem espectral é fortemente dissipada, em outras palavras, o *quenching* da fotoluminescência é extremamente eficiente no conjunto molecular (PFO/clorofila) contidos nos pixels dessas duas distribuições. Por fim, a distribuição 3 que corresponde a maior área da imagem, com 65% dos pixels, tem sua intensidade reduzida em 12x. A maior área da distribuição 3 promove um maior peso espectral gerando a redução média na intensidade de 18x.

Figura 4.16 - Distribuição das intensidades em 426 nm (emissão do PFO) em toda área espectral da Figura 2(a) para o filme ultrafino de PFO sobre o quartzo (em azul), para a heterojunção PFO/clorofila (amarelo) e para o ruído de fundo do microscópio confocal (região hachurada em cinza).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em relação à distribuição de intensidade de luminescência do filme de clorofila depositado sobre o PFO a Figura 4.17(a) apresenta a intensidade monitorada em 662 nm obtida em toda área da Figura 4.8(c) para fluências de excitação variando em uma ordem de grandeza, laser de diodo em 405 nm e área no plano confocal de $\pi \times (100 \text{ nm})^2$. Primeiro deve-se considerar que na amostra PFO/chla a emissão proveniente das moléculas é resultado da recombinação dos éxcitons fotogerados diretamente na camada de chla somados com os éxcitons recebidos do PFO. Observa-se na figura que as distribuições são caracterizadas por três regiões, intensidades acima de 10^3 u.a, intensidades entre 10^2 - 10^3 u.a e as menores que 10^2 u.a indistinguíveis do ruído do microscópio confocal (curva hachurada em cinza). Com o aumento da fluência de excitação as distribuições se deslocam para maiores intensidades seguida pela redução da frequência absoluta correspondente ao ruído, ou seja, pixels de baixa intensidade passam a emitir com o aumento da fluência de excitação. Essa análise quantitativa reforça a ideia de que os pixels de baixa intensidade de emissão contém moléculas de clorofila.

Esse comportamento pode ser analisado acompanhando a intensidade média, de toda área espectral, num comprimento de onda específico em função da fluência de excitação. Esses resultados estão apresentados na Figura 4.17(b) que contém em escala *log-log* a intensidade luminescência da heteroestrutura em 662 nm (referente a clorofila) e 546 nm (referente ao PFO) em função da fluência de excitação. As fluências (ϕ) adotadas nesse experimento, valores abaixo de 10^{24} fótons/cm²s, são menores do que a fluência $\phi_0 = 1/\tau\sigma = 1 \times 10^{25}$ fótons/cm²s que ocasiona a re-excitação de uma molécula orgânica de seção de choque típica $\sigma_{\text{choque}} = 10^{-16} \text{ cm}^2$ (0,1nm x 0,1 nm) após o tempo de decaimento natural τ da ordem de 10^{-9} s. Para fluência maiores que 1×10^{25} fótons/cm²s há o efeito de aniquilação de éxcitons ocasionando uma saturação na intensidade como mostra a curva esperada na Figura 4.17(b). Tal comportamento é descrito por $I = B\phi/(1 + \tau\sigma\phi)$ (47) com B igual a uma constante. No regime de fluência adotado nesse estudo não há efeitos de aniquilação do éxciton e, portanto, a intensidade cresce linearmente com a fluência. Isso garante que, nos filmes de clorofila, a quantidade de éxcitons recebidos do PFO (redução de 18x na luminescência) somadas aos éxcitons gerados diretamente na clorofila não são suficientes para promover efeitos de aniquilação dos mesmos.

Figura 4.17- (a) Distribuição das intensidades em 662 nm (emissão da clorofila), em toda área espectral da Figura 4.8(c), para diferentes fluências de excitação. (b) Gráfico *log-log* da intensidade média em toda área espectral da Figura 4.9(a) monitorada em 513 nm (emissão do PFO), em 662 nm (emissão clorofila) e a curva esperada devido a aniquilação do éxciton em função da fluência de excitação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença da heterotransferência energética para o filme de clorofila impõe um canal de processos não radioativos a mais na dinâmica dos éxcitons fotogerados no PFO. Esses processos passam a concorrer com os de homotransferência do PFO e espera-se que o tempo de decaimento do estado excitado neste material seja menor do que seu tempo de decaimento natural sem a presença de transferência de energia para as moléculas de clorofila. A fim de investigar esses mecanismos fotofísicos, medidas de imagem de tempo de vida da fluorescência (FLIM) foram realizadas e estão apresentadas na Figura 4.18 que contém em (a) a imagem FLIM para o filme ultrafino de PFO e em (b) para o PFO/chla. Cada pixel nessas imagens está associado a uma medida de decaimento da fotoluminescência no tempo. Além disso, a imagem também contém uma escala de cor referente ao tempo e cada pixel de coloração vermelha apresenta maior tempo médio de decaimento. As imagens possuem uma área de 512x512 pixel e a região espectral detectada corresponde somente às emissões provenientes do filme de PFO, $\lambda < 490$ nm.

A redução no tempo de decaimento do PFO é melhor visualizada na Figura 4.18(c) que compara os decaimentos temporais médios da fluorescência sobre toda área das imagens FLIM para o filme ultrafino de PFO (pontos em azul) e para PFO/chla (pontos em verde). Esses resultados foram ajustados pela seguinte relação empírica que descreve os processos fotofísicos em filmes orgânicos,

$$\frac{I(t)}{I(0)} = B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.4)$$

essa função é composta por duas exponenciais descritas por um tempo curto τ_1 , um tempo longo τ_2 e as amplitudes B_1 e B_2 . Essa tipo de decaimento temporal é composto por processos não radiativos que dissipam os éxcitons logo após serem gerados e estão associados ao tempo τ_1 , ou seja, possuem altas taxas $1/\tau_1$. Já os éxcitons que não são afetados por esse processo decaem radioativamente posteriormente com tempo de decaimento próximos ao natural (10^{-9} s), nesse caso, com menores taxas $1/\tau_2$. O ajuste do decaimento temporal para o filme ultrafino de PFO indica um tempo de decaimento natural $\tau_2 = 1,5$ ns. Enquanto que na presença do filme de clorofila, o processo não radiativo de transferência de energia para essa camada molecular promove uma redução no tempo médio de decaimento radiativo do PFO para 0,2 ns.

Figura 4.18 - Imagens do tempo de vida da fluorescência para (a) filme ultrafino de PFO sobre o quartzo e (b) heteroestrutura PFO/chl*a*. (c) Comparação entre os decaimentos temporais da fluorescência do PFO $\lambda < 500$ nm, para o filme ultrafino de PFO (pontos em preto), na heteroestrutura PFO/chl*a* (pontos em verde) e o ajuste com funções exponenciais (linha em vermelho).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.5 Sobre a homo e heterotransferência de energia

Os resultados apresentados nas seções anteriores indicam uma eficiência de transferência de éxciton de mais de 90% do filme ultrafino do PFO para as moléculas de chla. Estimou-se que tal processo atinge taxas da ordem 10^{12} s^{-1} e que a energia dos cromóforos doadores de energia devem desempenhar um papel importante nesse processo. Nesse ponto, nosso interesse é identificar se, por exemplo, um cromóforo de alta energia for excitado o processo mais provável será o de homo ou heterotransferência e como a distância da interface aceitadora de energia influencia nesse processo. No entanto, os resultados experimentais refletem o comportamento de um conjunto grande de cromóforos de PFO. Por exemplo, nos dados de maior resolução espacial obtidos com a técnica de microscopia confocal, cada pixel de área de $200 \times 200 \text{ nm}$ (dada pela resolução do aparelho) recoberto com uma camada ultrafina polimérica (6 nm, por exemplo) deve conter mais de um milhão de segmentos conjugados de tamanho médio de 8 meros, considerando a previsão de que cada mero deve ocupar o volume de $0,5 \text{ nm} \times 0,2 \text{ nm} \times 0,2 \text{ nm}$ ($2 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$). (16) Essa quantidade é ainda maior se considerarmos toda a área de uma imagem espectral que contém 2048×2048 pixel. Sendo assim, um aprofundamento experimental sobre os processos de homo e heterotransferência a nível individual dos cromóforos torna-se laborioso.

Por outro lado, um exame baseado no modelo de transferência de energia pode fornecer informações sobre a relação entre a energia e posição de cada cromóforo com os processos fotofísicos supracitados. Essa etapa do estudo concentra-se na modelagem dos processos de homotransferência energética no PFO e de heterotransferência na heteroestrutura orgânica. Tal descrição considerará a desordem energética dos cromóforos poliméricos associada a distribuição espacial dos mesmos com a finalidade de obter uma taxa média de homotransferência no polímero ($\langle k_{T,homo} \rangle$) que depende da energia do cromóforo doador. Na sequência, uma vez que $\langle k_{T,homo} \rangle$ esteja determinada, a eficiência da heterotransferência (Φ_{hete}) para moléculas de chla é obtida por,

$$\Phi_{hetero} = \frac{k_{T,hetero}}{k_{T,hetero} + k_{nr} + k_r + \langle k_{T,homo} \rangle} \quad (4.5)$$

com $k_{nr} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ correspondendo a taxa de decaimento não radiativo e $k_r \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ taxa de decaimento radiativo. Segundo o modelo de Förster, o comportamento da taxa de heterotransferência $k_{T,hetero}$ em função da distância de separação (d) entre um cromóforo de

PFO doador e uma chla aceitadora é expressa por $k_{T,hetero} = (R_{0,hetero}/d)^6$ com $R_{0,hetero}$ já determinado na seção 4.1.4.

4.1.5.1 Formulação do modelo

Algumas considerações e aproximações devem ser adotadas para que os objetivos acima sejam alcançados. Primeiro, consideremos que a região da heteroestrutura a ser explorada possui dimensões nanométricas e que o filme polimérico e a camada aceitadora de energia formam uma interface bem definida, ou seja, não há interpenetração entre os materiais nessa região como ilustrado na Figura 4.19(a). Também é razoável considerar que nesta região do filme não há acúmulo de cromóforos em nenhuma direção, ou seja, os cromóforos devem estar distribuídos uniformemente neste volume. Consequentemente, a distribuição energética dos cromóforos não dependerá da distribuição espacial dos mesmos e com isso as funções de densidade de probabilidades espacial (FDPEs) e energética (FDPEn) são construídas sem dificuldades.

A forma geométrica da porção do filme em questão pode ser descrita por um cubo de dimensões nanométricas onde as FDPEn e FDPEn são uniformes nesse volume. Se nesse volume escolhermos um cromóforo doador de energia e delimitarmos um cubo ainda menor, com este cromóforo localizado em seu centro, também deverá haver uma distribuição uniforme (espacial e energética) de cromóforos neste último cubo. Entende-se por cromóforo doador o cromóforo que está ocupado por um éxciton. A escolha das dimensões desse último cubo deve ser feita de modo a garantir que o primeiro salto de homotransferência entre o cromóforo doador e algum outro cromóforo seja possível de ocorrer. Portanto, é conveniente escolher um cubo com lado igual a $2R_{0,homo}$ com $R_{0,homo}$ sendo o raio de transferência do cromóforo doador. A Figura 4.19(b) ilustra a situação acima. Com base nessa escolha, o $R_{0,homo}$ a partir do cromóforo doador delimita uma esfera indicada em amarelo na figura que vamos denominar de esfera de transferência de energia. Os cromóforos contidos na esfera de transferência de energia são aqueles com maior probabilidade de receber o éxciton, denominados aqui por cromóforos candidatos a aceitar a energia. No decorrer desta seção veremos que tais considerações são satisfatórias para estimar as taxas média de homotransferência e a eficiência da heterotransferência energética nesse sistema.

Figura 4.19 - Ilustração do modelo utilizado para descrever os processos de homo e heterotransferência. (a) Região de dimensão nanométrica, na qual a modelagem se aplicada, composta pelo filme polimérico ao lado esquerdo e o filme de chla ao lado direito formando uma interface perfeita indicada pela região em verde. Essa ilustração também contém um porção do filme descrita por um cubo contendo uma esfera que são melhores descritos na ilustração ao lado. (b) Região do filme polimérico delimitado por um cubo de lado igual a $2R_{0,homo}$ contendo em seu centro uma esfera em amarelo demarcada pelo raio de transferência de energia $R_{0,homo}$ que é denominada de esfera de transferência de energia. No centro da esfera encontra-se o cromóforo doador de energia.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.5.2 Densidade de probabilidade e taxa média de homotransferência

O primeiro passo é determinar as FDPEs e FDPEn. Das premissas acima estas funções de densidade de probabilidade podem ser escritas através do produto de cada uma formando uma função de densidade conjunta. (48) A FDPEs uniforme dos cromóforos contidos no cubo de aresta $2R_{0,homo}$ é o produto das funções marginais de cada variável independente x , y e z ,

$$h(x, y, z) = \frac{1}{(2R_{0,homo})^3} \quad (4.6)$$

onde cada variável independente possui uma função marginal igual a $1/(2R_{0,homo})$.

A função de densidade de probabilidade conjunta $H(r, \phi, \theta)$ para a esfera de transferência de energia, delimitada por $R_{0,homo}$, que encontra-se localizada no centro do cubo é obtida pela transformação das variáveis (x, y, z) para as variáveis em coordenadas esféricas (r, ϕ, θ) respeitando os intervalos $r \in (0, R_{0,homo}]$, $\phi \in [0, \pi]$ e $\theta \in [0, 2\pi]$. Tal transformação é obtida por (48),

$$H(r, \phi, \theta) = |J|h(x, y, z) = r^2 \sin \phi \frac{1}{(2R_{0,homo})^3} \quad (4.7)$$

com $|J|$ correspondendo ao módulo do determinante da matriz jacobiana descrito por,

$$|J| = \det \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \phi} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \phi} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \phi} & \frac{\partial z}{\partial \theta} \end{vmatrix} = r^2 \sin \phi \quad (4.8)$$

para as coordenadas (x, y, z) escritas em termos de (r, ϕ, θ) , ou seja, $x = r \cos \theta \sin \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$ e $z = r \cos \phi$.

A integral em todo espaço amostral $\int_0^{R_{0,homo}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} H(r, \phi, \theta) dr d\phi d\theta$ indica a probabilidade de se encontrar um cromóforo dentro da esfera de transferência de energia. Seu valor corresponde à razão do volume da esfera pelo volume do cubo, ou seja, $(4\pi R_{0,homo}^3/3)/(2R_{0,homo})^3$ que corresponde a $\pi/6 \cong 0,52$. Isso quer dizer que 52% dos cromóforos distribuídos uniformemente no cubo de aresta $2R_{0,homo}$ estarão envolvidos pela esfera de transferência de energia. Considerando a estimativa de que em média cada cromóforo de PFO possui um volume de $16 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ (dimensões de 1 mero igual $2 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ vezes o tamanho médio de 8 meros), há no máximo 338 cromóforos no cubo e consequentemente cerca de 176 desses cromóforos estarão dentro da esfera de transferência de energia.

Sabe-se que a DOS gaussiana $G(E)$ descreve com precisão a distribuição energética no polímero. Essa distribuição considera a densidade de estados N como descrito pela Eq. 2.2 e se relaciona com a FDPEn ($g(E)$) por meio de $G(E) = Ng(E)$ de forma que,

$$g(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (4.9)$$

com σ correspondendo ao desvio padrão, E a energia de cada cromóforo e μ o valor médio da distribuição. A FDPEn escrita nessa forma está normalizada e, portanto, a probabilidade (P) de encontrarmos um cromóforo com energia E considerando todo espaço amostral ($P[-\infty < E < \infty]$) é igual a 1, isto é, $P[-\infty < E < \infty] = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) dE = 1$.

Uma vez que as funções densidades de probabilidade espacial e energética foram determinadas, a função densidade de probabilidade conjunta pode ser expressa por:

$$f(r, \phi, \theta, E) = H(r, \phi, \theta)g(E) = \frac{r^2 \sin \phi}{(2R_{0,homo})^3} \frac{e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E-\mu}{\sigma}\right)^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (4.10)$$

A partir de $f(r, \phi, \theta, E)$ é possível conhecer qual a probabilidade de se encontrar cromóforos em um certo intervalo de energia presente em num determinado volume dentro da esfera de transferência de energia. Por exemplo, a probabilidade de encontrarmos cromóforos com energias $\mu - \sigma < E < \mu + \sigma$ dentro do volume de transferência de energia é aproximadamente igual a 36%. Os cromóforos com energias dentro desse intervalo serão denominados de estados densos. Por outro lado, a probabilidade de encontrarmos cromóforos com energias pertencentes a cauda da DOS, com energias $E > \mu + 2\sigma$ ou $E < \mu - 2\sigma$, é mínima e corresponde a aproximadamente 1%. Esses estados com probabilidade de serem encontrados igual ou menor a 1% serão denominados de rarefeitos. Vale destacar que $f(r, \phi, \theta, E)$ não está normalizada e a constante de normalização deve ser incluída no cálculo da taxa média de homotransferência como será discutido a seguir.

A taxa média de homotransferência ($\langle k_{T,homo} \rangle$) em sua forma mais geral para $f(r, \phi, \theta, E)$ não normalizada é calculada por,

$$\langle k_{T,homo} \rangle = \frac{\int_0^{R_{0,homo}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^\infty k_{T,homo}(r, \phi, \theta, E) f(r, \phi, \theta, E) dr d\phi d\theta dE}{\int_0^{R_{0,homo}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^\infty f(r, \phi, \theta, E) dr d\phi d\theta dE} \quad (4.11)$$

com $k_{T,homo}(r, \phi, \theta, E)$ correspondendo a taxa de homotransferência. A integral no denominador corresponde à constante de normalização de $f(r, \phi, \theta, E)$ e é igual a $\pi/6$ considerando todo espaço amostral no qual o modelo foi construído, $r \in [0, R_{0,homo}]$, $\phi \in [0, \pi]$, $\theta \in [0, 2\pi]$ e $E \in [-\infty, \infty]$. Nas próximas equações essa integral será substituída por esse valor para fins de simplificação. Consideremos a taxa de transferência do tipo Miller-Abrahams (seção 2.4) para o caso de transferência de energia,

$$k_{T,homo}(r, \phi, \theta, E) = k_r \left(\frac{R_{0,homo}}{r} \right)^6 e^{-\frac{E-E_d+|E-E_d|}{2k_B T}} \quad (4.12)$$

com r correspondendo a distância entre os cromóforos, E é a variável energia dos cromóforos aceitadores de energia, E_d a energia do cromóforo doador de energia e $k_B T$ a energia térmica (k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura). Apesar da função de densidade de probabilidade depender das variáveis (r, ϕ, θ) nota-se que $k_{T,homo}$ é simétrica em ϕ e θ dependendo somente da distância r entre os cromóforos.

No entanto, o termo dado por $e^{-\frac{E-E_d+|E-E_d|}{2k_B T}}$ implica que $e^{-\frac{E-E_d+|E-E_d|}{2k_B T}} = 1$ para $E_d \geq E$ (transferência para cromóforos de menor energia) e quando $E_d < E$ (transferência para

cromóforos de maior energia) $e^{-\frac{E-E_d+|E-E_d|}{2k_B T}} = e^{-\frac{E-E_d}{k_B T}}$ que é o termo de Boltzmann. Nesse último caso o termo de Boltzmann é responsável pela ativação térmica da transferência de energia. A Figura 4.20(a) apresenta o comportamento da função $k_{T,homo}$ normalizada por $(k_r)(R_{0,homo}/r)^6$.

A abordagem adotada será analisar separadamente a ocorrência de transferência de energia de um cromóforo com energia E_d para cromóforos com menores ($E_d \geq E$) e maiores ($E_d < E$) energias que E_d . Sendo assim, a taxa média de homotransferência para $E_d \geq E$ e $E_d < E$, respectivamente, podem ser escritas como,

$$\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d \geq E} = \frac{6}{\pi} \int_R^{R_{0,homo}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{E_d} k_{T,homo}(r, \phi, \theta, E) f(r, \phi, \theta, E) dr d\phi d\theta dE \quad (4.13)$$

$$\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d < E} = \frac{6}{\pi} \int_R^{R_{0,homo}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{E_d}^\infty k_{T,homo}(r, \phi, \theta, E) f(r, \phi, \theta, E) dr d\phi d\theta dE \quad (4.14)$$

considerando que o limite inferior da integral em r deve incluir $0 < R < R_{0,homo}$ pois $k_{T,homo} \rightarrow \infty$ quando $r \rightarrow 0$. Além disso, a seleção dos cromóforos com energia abaixo ou acima de E_d é efetuada pelos limites da integral do termo energético. Os limites de $E \in [-\infty, E_d]$ dizem respeito ao caso em que $E_d \geq E$ e $E \in [E_d, \infty]$ para a situação em que $E_d < E$. Os domínios de validade de ambas equações estão ilustrados na Figura 4.20 para uma energia E_d hipotética contida na DOS gaussiana.

Figura 4.20 - (a) Comportamento de $k_{T,homo}$ (normalizada pelas constantes k_r e $R_{0,homo}$ e um valor arbitrário de r) em função da energia E com a descontinuidade em $E = E_d$ indicada pela linha vertical tracejada. A curva foi simulada para energia térmica à temperatura ambiente em que KT é aproximadamente igual a 26 meV. (b) DOS gaussiana com regiões menor (área tracejada em preto) e maior (área tracejada em azul) que E_d nas quais as equações 4.11 e 4.12 são válidas, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado da integral da taxa média de homotransferência para o caso em que $E_d \geq E$ é igual a,

$$\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d \geq E} = k_r \left[\left(\frac{R_{0,homo}}{R} \right)^3 - 1 \right] \left(\frac{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{E_d - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)}{2} \right) \quad (4.15)$$

com $\left[\left(\frac{R_{0,homo}}{R} \right)^3 - 1 \right]$ resultando da integral das variáveis espaciais e $\left(\frac{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{E_d - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)}{2} \right)$ da variável energética com $\operatorname{erf}\left(\frac{E_d - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)$ correspondendo a função erro definida por $\operatorname{erf}\left(\frac{E_d - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{E_d - \mu}{\sqrt{2}\sigma}} g(E) dE$. O comportamento da função erro para diferentes valores de E_d é apresentado na Figura 4.21 assumindo $\mu = 3,12$ eV e $\sigma = 90$ meV dado pela FDPEn gaussiana na Figura 4.11(a) que caracterizam o filme de PFO. Essa função assume valores negativos para $E_d < \mu$ e valores positivos para $E_d > \mu$. A função erro isolada não possui significado físico, porém, o termo $\left(\frac{1 + \operatorname{erf}\left(\frac{E_d - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right)}{2} \right) = \int_{-\infty}^{E_d} g(E) dE$ representa a probabilidade de se encontrar um cromóforo com energia entre $-\infty$ e E_d .

Figura 4.21 - Função erro (erf) para diferentes valores de energias E_d considerando a DOS gaussiana $g(E)$ composta por $\mu = 3,12$ eV e $\sigma = 90$ meV. Esses valores descrevem a DOS gaussiana aproximada que melhor representa a distribuição energética do PFO como discutido na seção 4.1.4 (ver Figura 4.11(a)).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A dependência de $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d \geq E}$ em função das energias E_d dos cromóforos doadores é apresentada na Figura 4.22. Na parte superior da figura a DOS é apresentada. Essa curva foi simulada considerando os parâmetros apresentados na Tabela 2. O desvio padrão e o valor médio para FDPEn já foram estabelecidos na seção 4.1.4. Assumimos $R = 0,34$ nm no limite inferior da integral em r que corresponde a uma esfera com volume igual ao previsto para um cromóforo ($0,16$ nm³). Esse valor será utilizado para simular todas curvas subsequentes. Como esperado, a taxa independe da energia térmica, pois a transferência de éxcitons para os

estados de menores energia não precisa ser ativada termicamente. Consequentemente a exponencial na Eq. 4.10 é uma constante igual a 1 como indicado na Figura 4.20 (a). Observa-se que para cromóforos doadores com energias iguais a média da DOS, energia de 3,12 eV indicada pela linha tracejada em preto na figura, a taxa média de homotransferência é da ordem de 10^{11} s^{-1} que é cerca de duas ordem de grandeza maior que a taxa de decaimento radiativo (10^9 s^{-1}). Consequentemente o éxciton deverá ser transferido para algum cromóforo vizinho contido no volume de transferência de energia promovendo a migração do éxciton.

Tabela 2 - Valores adotados para simular as curvas das taxas médias e da eficiência de heterotransferência.

Parâmetros		Valor
FDPEs gaussiana típica do PFO ($g(E)$)	μ	3,12 eV
	σ	90 meV
Taxa de decaimento radiativo	k_r	10^9 s^{-1}
Raio médio de homotransferência	$R_{0,homo}$	3 nm

Fonte: Elaborada pelo autor

À medida em que a energia dos cromóforos aumenta, a taxa média de homotransferência cresce até atingir um valor constante em torno de $6,85 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ como indica pela linha tracejada em verde na figura. Isto resulta do fato de que esses cromóforos, pertencentes à cauda de maior energia da DOS, possuem uma maior quantidade de cromóforos disponíveis para aceitar o éxciton. Em outras palavras, a densidade de cromóforos com energia menor que E_d é alta e, portanto, a $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d \geq E}$ também é alta. Por outro lado, quando o cromóforo doador pertence a cauda de menor energia da DOS (indicada pela linha tracejada em laranja) a quantidade de cromóforos aceitadores de energia é rarefeito e, portanto, $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d \geq E}$ assume valores inferiores a taxa de decaimento radiativo de 10^9 s^{-1} . Consequentemente, a homotransferência de energia será improvável e o processo de decaimento radiativo será dominante. Isto é, durante o tempo de vida do éxciton, ele praticamente não deverá migrar e ocupará o mesmo cromóforo até seu decaimento radiativo ocorrer.

Figura 4.22 - Taxa média de homotransferência $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d \geq E}$ para cromóforos com energias menores que E_d em escala mono-log. O parâmetros utilizados para simular a curva são os apresentados na Tabela 2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o caso em que $E_d < E$ a taxa média de homotransferência é expressa por,

$$\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d < E} = k_r \left[\left(\frac{R_{0,homo}}{R} \right)^3 - 1 \right] e^{\left(\frac{E_d - \mu + \frac{\sigma^2}{2k_B T}}{k_B T} \right)} \operatorname{erfc} \left(\frac{E_d - \mu + \frac{\sigma^2}{k_B T}}{\sqrt{2}\sigma} \right) \frac{1}{2} \quad (4.16)$$

com erfc correspondendo à função erro complementar que é $\operatorname{erfc}(w) = 1 - \operatorname{erf}(w)$ considerando w igual ao argumento dessa função. O efeito da ocupação térmica dado por $k_B T$ para os estados de maior energia encontra-se na função erro complementar e na exponencial que a antecede.

A Figura 4.23 (a) apresenta o comportamento de $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d < E}$ em função da energia do cromóforo doador para temperatura ambiente (300 K) considerando os parâmetros estabelecidos na Tabela 2. Na parte superior dessa figura a DOS é apresentada novamente para indicar a localização dos estados energéticos nessa distribuição. Nota-se que a taxa média de homotransferência apresenta valores superiores a k_r para estados com energias próximas do centro da DOS como indicado pela linha preta pontilhada na figura. Isso ocorre devido a maior concentração de estados aceitadores dentro do volume de transferência que podem ser acessados termicamente. Consequentemente, o processo de homotransferência predominará em relação ao decaimento radioativo. Por outro lado, os estados de maior e menor energia (indicado pelas linhas pontilhadas em verde e azul, respectivamente)

apresentam $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d < E}$ próximos de k_r , ou seja, o processo de decaimento radiativo competirá com a homotransferência.

Quando um estado doador pertence à cauda de maior energia da DOS os cromóforos aceitadores, ou seja, aqueles com energias acima de E_d são rarefeitos e, portanto, a probabilidade de encontrar um estado aceitador dentro do volume de transferência será pequena. Por exemplo, para $E_d = 3,4$ eV a probabilidade de encontramos um estado com energia maior que 3,4 eV dentro do volume de transferência de energia é de 0,05%. Em contrapartida, se um estado doador pertencente à cauda de menor energia da DOS qualquer estado com energia maior que E_d que esteja dentro do volume de transferência é uma candidato a receber o éxciton. Para uma energia $E_d = 2,8$ eV a probabilidade de encontramos um estado com energia acima desse valor é de aproximadamente 52%. Ou seja, a quantidade de candidatos a aceitar a energia será abundante. No entanto, somente uma parcela desses estados serão de fato aceitadores de energia visto que a transferência ocorrerá somente para aqueles com energias próximas ao do doador tal que a energia térmica seja suficiente para ativar a homotransferência. Nesse caso, a quantidade de estados aceitadores dentro do volume de transferência de energia é controlada pela temperatura.

Consequentemente, para esses cromóforos doadores menos energéticos, a taxa média de homotransferência é afetada pela temperatura como indicada na Figura 4.23(b) que contém $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d < E}$ para temperaturas variando de 75 a 600 K. Observa-se que para $E_d = 2,8$ eV a $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d < E}$ varia duas ordem de grandeza, de 10^8 para 10^{10} s^{-1} , atingindo valores acima de k_r quando a temperatura aumenta de 75 para 600 K. Ou seja, a homotransferência torna-se mais provável quanto maior for a temperatura. Efeito similar, porém menos acentuado, é observado para estados no centro da DOS. Enquanto que para estados doadores de maiores energias a ativação térmica é pouco eficaz uma vez que mesmo com o aumento da temperatura os candidatos aceitadores de energia continuarão sendo rarefeitos.

Figura 4. 23 - (a) A densidade de probabilidade energética $g(E)$ para os valores da Tabela 2 está apresentada na parte superior e na parte inferior encontra-se taxa média de homotransferência $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d < E}$ em função da energia do cromóforo doador E_d obtida para a mesma $g(E)$. Ambas figuras estão em escala mono-log. (b) Efeito da temperatura na $\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d < E}$ para temperaturas variando de 75 até 600 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.5.3 Processo de heterotransferência de energia

Uma vez que a taxa média de homotransferência foi determinada, a eficiência da heterotransferência é obtida utilizando a Eq. 4.3. O processo de relaxamento vibracional possui taxas da ordem de 10^{12} s^{-1} e em geral é dominante sobre todos os outros processos, isto é, ele deverá ocorrer primeiro do que a transferência de energia e do decaimento radiativo. Por isso, torna-se conveniente analisar os processos fotofísicos logo após o relaxamento vibracional ter ocorrido.

A Figura 4.24 apresenta o comportamento de ϕ_{hetero} de um cromóforo doador de baixa energia (2,80 eV) em função da distância deste cromóforo em relação à interface de chl*a* aceitadora de energia. Vamos assumir um raio de heterotransferência fixo de 12 nm independente da energia do cromóforo doador. A ilustração acrescentada nessa figura retrata essa situação na qual a interface de chl*a* está localizada ao lado esquerdo em coloração verde. As esferas em amarelo representando a esfera de homotransferência de energia que contém em seu centro o cromóforo polimérico doador para as seguintes distâncias em relação à

interface: I – 3 nm, II – 10 nm e III – 17 nm. Essa eficiência diz respeito ao cromóforo doador e o sítio da *chl*a mais próximo.

A eficiência da heterotransferência é influenciada pela distância entre o doador e o aceitador de energia. Quando o cromóforo está a uma distância igual a $R_{0,homo} = 3$ nm, situação indicada por I, observa-se uma eficiência máxima de heterotransferência para a interface de *chl*a. Porém, ϕ_{hete} torna-se menor para distâncias maiores de forma que para o limite de filmes ultrafinos (distância igual a 10 nm) esse cromóforo demonstra uma eficiência de 62% (situação I) enquanto que para maiores distâncias a eficiência apresenta valores menores ainda exibindo um valor igual a 6 % para situação III, por exemplo.

Figura 4.24 - Eficiência da heterotransferência em função da distância em relação a interface aceitadora de energia formada pelas moléculas de *chl*a. A ilustração incluída na figura exibe a interface de *chl*a localizada (em coloração verde) juntamente com as esferas de homotransferência de energia (em amarelo) contendo o cromóforo polimérico em seu centro. As distâncias em relação a interface são: I – 3 nm, II – 10 nm e III – 17 nm. Curva simulada para $E_d = 2,8$ eV, $T = 300$ K, $R_{0,hete} = 12$ nm e os parâmetros do PFO na Tabela 2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A origem da dependência de ϕ_{hetero} com a distância está relacionada com a competição entre todos processos fotofísicos presentes que dependem da energia do cromóforo doador. Na Figura 4.25 o comportamento da eficiência desses processos (heterotransferência, homotransferência e decaimento radiativo) em função da distância é exibido para cromóforos doadores com energias iguais a (a) 2,8 eV, (b) 3,12 eV e (c) 3,40 eV que correspondem a estados da cauda de menor, centro e cauda de maior energia da DOS, respectivamente.

Nota-se que para o cromóforo doador com $E_d = 2,8$ eV (Figura 4.25(a)), a redução da eficiência de heterotransferência é acompanhada pelo aumento eficiência do decaimento radiativo e da homotransferência ($E_d < E$) à medida que a distância da interface aumenta. Em outras palavras, estes dois últimos processos começam a competir com a heterotransferência

de energia e tornam-se dominante para distâncias maiores que 12 nm. A partir dessa região, a interface não exerce influência sobre os processos internos de homotransferência e decaimento radiativo do polímero que passam a competir entre si já que ambos processos possuem taxas similares como indicam os resultados da Figuras 4.22 e 4.23.

Por outro lado, para um cromóforo pertencente ao centro da DOS a alta taxa média de homotransferência ($\langle k_{T,homo} \rangle_{E_d \geq E} \cong 10^{11} \text{ s}^{-1}$) implica em uma competição com a heterotransferência nas proximidades da interface, distância em torno de 4,5 nm da interface, com eficiências aproximadamente iguais a 45% como indica na Figura 4.25(b). O processo de homotransferência supera a heterotransferência para distâncias maiores que 4,5 nm e torna-se dominante sobre todos os outros processos. Comportamento similar é observado para um cromóforo com energia pertencente a cauda de maior energia da DOS que apresenta eficiência de 51% e 48% para hetero e homotransferência, respectivamente, a uma distância de 4 nm da interface (Figura 4.25(c)). Esses resultados indicam que para distâncias maiores que 10 nm, os estados doadores com maiores energias preferem realizar o processo de homotransferência ($E_d > E$) para um estado de menor energia do que transferir para a interface de chla. Além disso, mesmo próximo da interface os processos de homo e heterotransferência são praticamente equivalentes e competem entre si.

Figura 4.25 - Processos fotofísicos à temperatura ambiente para cromóforos doadores com energia iguais a (a) $E_d = 2,80 \text{ eV}$, (b) $E_d = 3,12 \text{ eV}$ e (c) $E_d = 3,40 \text{ eV}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Simulação do transporte de carga em semicondutores desordenados

Nessa etapa do estudo implementamos e validamos o método de Monte Carlo para simular o transporte de carga em semicondutores orgânicos desordenados com objetivo de compreender os mecanismos de transporte de cargas nesse material. A validação do método ocorre por meio da comparação entre os valores de mobilidade e de difusão eletrônica simulados com valores experimentais reportados na literatura para polímeros conjugados. Utilizando esse método, os resultados sobre os mecanismos de transporte de carga em heteroestruturas orgânicas contendo estados de armadilha serão apresentados no término dessa seção.

O método de Monte Carlo baseado no modelo GDM é ideal para simular as propriedades elétricas no regime de baixa concentração de carga. Essa condição é semelhante àquelas encontradas em experimentos de medidas de tempo de voo. (18,23) O material polimérico simulado consiste de uma rede 2D contendo 100x100 sítios e os parâmetros contidos nas taxas de transferência de Miller-Abrahams foram os usualmente utilizados para simular transporte de carga em semicondutores orgânicos desordenados, $a = 0,6 \text{ nm}$ $v_0 = 10^{-12} \text{ s}$ e $\alpha = 0,3 \text{ nm}$. (18,23,49)

As energias dos sítios foram distribuídas aleatoriamente na rede de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4 e utilizou condições de contorno periódicas em todas as direções. Foram realizados 75 ensaios (ou corridas) e em cada corrida somente uma carga foi considerada a fim de garantir que o campo elétrico externo seja constante em toda a rede. Adotou-se um tempo máximo de 10^{-7} s para parar a simulação. Optamos por utilizar valores altos de campo elétrico, entre 0,1-1 MV/cm, que corresponde a voltagem entre 1-10 V tipicamente utilizados em OLEDs com espessura de 100 nm. Nessa faixa de campo elétrico propriedades eletrônicas, tais como, a mobilidade elétrica e coeficiente de difusão eletrônico são afetadas e a simulação de Monte Carlo é capaz de descrever tais efeitos, como será apresentado nessa seção.

4.2.1 Construção das distribuições de estados energéticos

Segundo o modelo GDM, o transporte de carga elétrica em um filme de polímero conjugado ocorre por meio dos estados eletrônicos contidos na DOS descrito por uma função do tipo gaussiana. (18,23) Buracos são injetados nos orbitais moleculares HOMO ocupados enquanto os elétrons são injetados nos orbitais moleculares LUMO desocupados. Além disso,

deve-se definir distribuições de estados distintas para buracos (DOS_{HOMO}) e para elétrons (DOS_{LUMO}), responsáveis pelo transporte dessas cargas no polímero, como ilustra a Figura 4.26(a). Como os processos de relaxação energética através de estados vibracionais são eficientes (ocorrem a taxas típicas de transferência entre sítios $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$), é razoável construir a DOS a partir dos estados HOMO e LUMO de cada molécula. Assim, a carga livre associada ao transporte estará em um desses estados moleculares em um dado sítio i antes de se transferir para outros sítios não ocupados. Em simulações de Monte Carlo sobre o transporte de carga, comumente define-se a DOS e a carga associada tal que buracos nos estados HOMO se movem no sentido convencional (na direção do campo) e o elétron nos estados LUMO no sentido oposto.

Nesse modelo as propriedades da DOS, tais como energia média e largura da distribuição, afetam as propriedades de transporte de carga em polímeros. Por exemplo, estudo realizado por Bassler (1993) (18) utilizando o Monte Carlo no transporte de carga em materiais orgânicos mostram que distribuições DOS mais estreitas resultam em menores valores de mobilidade eletrônica. Sendo assim, para reproduzir as diferenças nas mobilidades do buraco e do elétron espera-se que a largura da DOS_{HOMO} seja menor que a DOS_{LUMO} , contribuindo para uma maior mobilidade dos buracos em relação aos elétrons.

Estabelecemos um procedimento para gerar as distribuições de estados eletrônicos que consiste em inicialmente definir a DOS_{HOMO} e a distribuição das energias de *gap*'s do polímero. Ambas distribuições serão utilizadas como distribuições normais de probabilidade e a partir delas valores pseudoaleatórios de energia são escolhidos e distribuídos na rede da simulação. A distribuição da energia de *gap* com aproximação gaussiana foi obtida na seção 4.1.1 tal distribuição é caracterizada por $\mu = 3,12 \text{ eV}$ e $\sigma = 90 \text{ meV}$. Um outro procedimento para gerar essa distribuição é escolher valores de tamanho de conjugação n a partir de $n = n_{\text{médio}} + \sigma_n \zeta$ com ζ igual a um número pseudoaleatório com distribuição normal de probabilidade (gaussiana centrada em 0 e de desvio padrão igual a 1) e σ_n o desvio padrão da distribuição de n . Para cada valor de n obtém um valor de energia de *gap* utilizando a Eq. 2.1, com isso, uma distribuição de energia de *gap* é gerada. Uma distribuição similar é obtida utilizando os parâmetro da Tabela 1 para reproduzir as características energéticas do PFO que possui valores médios de HOMO igual - 5,5 eV e LUMO igual a - 2,5 eV. (50)

Estamos considerando as energias do LUMO (E_{LUMO}) e do HOMO (E_{HOMO}) em relação ao nível de vácuo e, portanto, essas energias possuem valores negativos. Na sequência, cada valor escolhido aleatoriamente na DOS_{HOMO} é combinada com um valor de

energia de *gap*, utilizando a relação $E_{\text{LUMO}} = E_g + E_{\text{HOMO}}$, para obter as energias dos estados LUMO's.

A Figura 4.26(b) apresenta a DOS_{HOMO} construída a partir da energia média $E_0 = -5,50$ eV e $\sigma_{\text{HOMO}} = 52$ meV. Nessa figura, a linha sólida em azul é a função gaussiana dessa DOS_{HOMO} e os pontos correspondem à frequência absoluta das energias distribuídas nos 10.000 sítios distribuídos aleatoriamente na rede (situação de uma rede 2D de 100x100 sítios) utilizando DOS_{HOMO} como uma distribuição de probabilidade. A figura também apresenta a DOS_{LUMO} obtida somando cada energia escolhida na DOS_{HOMO} com uma energia de *gap* contida na distribuição das energias de *gap* apresentada na Figura 4.26(c). Nota-se na Figura 4.26(b) que a DOS_{LUMO} possui maior largura do que a DOS_{HOMO} ao se utilizar esse procedimento. O alargamento não homogêneo produzido pela desordem reduz a densidade de estados entre E e $E+dE$, o que diminui a probabilidade de salto entre sítios reduzindo a mobilidade eletrônica. Utilizando a DOS_{HOMO} e DOS_{LUMO} é possível simular o transporte de buraco e elétron, respectivamente. Por enquanto, para implementação do método de Monte Carlo, somente o transporte de buraco será considerado e os resultados são apresentados na próxima subseção.

Figura 4. 26 - (a) Ilustração dos níveis de energia contidas na DOS_{HOMO} e na DOS_{LUMO} . (b) Linha sólida em azul é a função gaussiana que gerou a DOS_{HOMO} e os pontos são os valores de energia contidas na rede de 100x100 sítios, a figura também mostra a distribuição da DOS_{LUMO} obtida combinando cada valor escolhido aleatoriamente na DOS_{HOMO} com valores contidos na distribuição de energia de *gap* em (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Transporte de buracos em polímeros conjugados

Os resultados da simulação mostram que em baixas temperaturas (~ 1 K) o buraco praticamente não migra pelo material sem o campo elétrico aplicado. Após os primeiros saltos, o buraco já sofre relaxação energética para um sítio de alta energia da cauda da DOS, o que inibe seu processo migratório. Por exemplo, a 5 K o tempo médio calculado para que isso ocorra é de 3×10^{-11} s e, uma vez que a carga se encontra em um estado de alta energia, a taxa total de transferência ($k_T = \sum_j^N k_{ij}$) é extremamente baixa. Consequentemente, o tempo de permanência t nesse sítio é alto, já que t é expresso por $-\ln(n_2)/k_T$, com o número aleatório uniforme $n_2 \in (0,1]$. Desprezando qualquer outro efeito que possa ativar a migração dessa carga ela ficará presa nesse estado energético. Esses estados intrínsecos na cauda da DOS atuam como armadilhas rasas de forma semelhantes a estados de defeitos em semicondutores inorgânicos e são consequências da desordem molecular em semicondutores orgânicos. No estágio atual do presente modelo, a rede simula um material polimérico sem qualquer tipo de defeito extrínseco que possa aprisionar as cargas. Porém os primeiros resultados considerando estados de armadilhas profundas, simulando a região de poço de potencial, intencionalmente na rede 2D são apresentados no término dessa seção.

No entanto, a energia térmica em temperatura ambiente (300 K) é suficiente para ativar o processo migratório do buraco como pode ser observado na Figura 4.27 (a) que apresenta uma região da rede 2D (pontos em azul) contendo a trajetória de um buraco (linha vermelha) sem a presença do campo elétrico. Na simulação Monte Carlo, o buraco realiza uma caminhada aleatória (não há qualquer trajetória preferencial) em torno do seu ponto de origem com probabilidades de saltos entre sítios controlados unicamente pela desordem energética do sistema. Além disso, espera-se que a carga realize 100.000 saltos para um tempo total de 10^{-7} s considerando uma taxa de salto da ordem de 10^{12} s⁻¹. No entanto, a simulação mostra que a carga visita um número médio de sítios igual a 1.250 durante os 10^{-7} s (assumidos na simulação) uma vez que o tempo médio de espera em cada sítio é cerca de 8×10^{-11} s.

A localização na DOS_{HOMO} dos estados alcançados pelos buracos no término da simulação (10^{-7} s) estão apresentados (histograma em laranja) na Figura 4.27(c) que também contém a DOS_{HOMO} (histograma em preto) contida na rede 2D com dimensão de 100x100 sítios bem como as distribuições dos estados iniciais escolhidos aleatoriamente na rede (histograma em verde) para 75 corridas. Os histogramas foram ajustados por funções

gaussianas para evidenciar a forma das distribuições. Como esperado, as distribuições da escolha dos estados iniciais estão em torno do valor médio -5,50 eV da DOS_{HOMO}. Já os estados energéticos alcançados pelos buracos no final da simulação fazem parte da cauda na região de maior energia da DOS_{HOMO} com valor médio em torno de $(-5,37 \pm 0,01)$ eV, como pode ser observado no histograma em laranja da Figura 4.27(c).

O valor médio da distribuição de estados ocupados em 10^{-7} s está deslocado 0,13 eV do valor médio da DOS_{HOMO}, esse valor se aproxima da energia de relaxamento $\langle \varepsilon_{\infty} \rangle = 0,10$ eV descrita por $\langle \varepsilon_{\infty} \rangle = \sigma^2 / k_B T$ para $\sigma = 52$ meV e $k_B T = 26$ meV. (18) Assim, na ausência de campo elétrico o tempo de 10^{-7} s utilizado nas simulações é suficiente para que os estados energéticos se aproximem do estado de equilíbrio. A seguir esses efeitos serão discutidos com mais detalhes.

A influência do campo elétrico no processo migratório do buraco é visualizada na Figura 4.27(b). Neste caso, aplicou-se um alto campo elétrico, 1 MV/cm, na direção x (sentido de x positivo), e nota-se que agora o buraco é transportado eficientemente na direção do campo elétrico.

Figura 4.27- (a) e (b) correspondem a uma região da rede 2D de 100x100 sítios (pontos em azul) contendo a trajetória do buraco (linha vermelha) na ausência do campo elétrico e com 1 MV/cm aplicado na direção de x (sentido de x positivo), respectivamente. (c) Histograma em preto corresponde a DOS_{HOMO}, histograma em verde aos estados iniciais ocupados pelos buracos e em laranja a distribuição dos estados ocupados pelos buracos no término da simulação (10^{-7} s), os resultados foram ajustados com funções gaussianas. Todos resultados são para temperatura de 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A dinâmica das cargas pode ser monitorada através da variação da distribuição dos estados energéticos ocupados ao longo do tempo. Nas Figuras 4.28 (a) e (b) são apresentadas

estas distribuições energéticas para buracos em três tempos: início da simulação tempo igual 0 s (círculos em preto), em torno de 5×10^{-10} s (triângulos em azul) e no final do cálculo em 10^{-7} s (losango em verde) sem a presença do campo elétrico e com a presença do campo elétrico de 1 MV/m, respectivamente. Os resultados foram ajustados com funções gaussianas para evidenciar a forma das distribuições. Em ambos os casos, nota-se que as distribuições dos estados ocupados se deslocam para regiões de maior energia com o passar do tempo, ou seja, os portadores de carga passam a ocupar estados da cauda da DOS_{HOMO} na região de maior energia. Este comportamento também é resultado da difusão espectral devido à forte relaxação energética mediada por fônons.

Sem a presença do campo elétrico não há grandes alterações na forma das distribuições de estados ocupados. No entanto, na presença do campo elétrico (Figura 4.28(b)) além do deslocamento da distribuição nota-se um aumento da largura da distribuição ao longo do tempo. Em 10^{-7} s a largura na meia altura é de 0,16 eV, cerca de 45% maior do que seu valor inicial igual a 0,11 eV. Tal comportamento ocorre devido a uma redistribuição na ocupação de estados energéticos de maior energia na DOS_{HOMO} devido ao campo elétrico. Isso é evidente quando se compara as distribuições no tempo 10^{-7} s sem e com a presença do campo elétrico, gráficos em verde na Figura 4.28(a) e (b). Observa-se um aumento de 36% na largura da distribuição dos estados energéticos ocupados pelo buraco na presença do campo elétrico em relação à condição de campo zero. O campo elétrico produz uma modulação na separação energética entre os estados doadores e aceitadores através de $\varepsilon_j - \varepsilon_i - q\vec{F}\vec{r}_{ij}$ na condição $\varepsilon_j - \varepsilon_i > 0$. Consequentemente, há uma maior probabilidade de as cargas realizarem saltos no sentido do campo e para estados de maior energia.

O efeito do campo elétrico no valor médio da posição das distribuições dos estados energéticos ocupados pelo buraco no término da simulação (10^{-7} s) é apresentado na Figura 4.28(c). Nessa figura, o gráfico à esquerda é a posição energética média das distribuições, obtidas pelo ajuste gaussiano, em função do campo elétrico aplicado e à direita a região de maior energia da DOS_{HOMO} . Pode-se observar que até 0,5 MV/cm a energia média das distribuições não é alterada pelo campo elétrico, estão situadas próximas da energia média na ausência de campo elétrico (-5,37 eV). Porém, acima de 0,5 MV/cm a energia média das distribuições se desloca em direção ao centro da DOS_{HOMO} , para região de menores energias como resultado da redistribuição da ocupação dos estados energéticos de maior energia. Os resultados indicam que para as condições adotadas na simulação o transporte de buracos é conduzido pelos estados energéticos pertencentes à cauda de maior energia da DOS_{HOMO} .

Figura 4.28 - Distribuição dos estados ocupados ao longo do tempo à 300 K para: (a) ausência do campo elétrico e (b) para campo elétrico igual a 1 MV/cm. (c) À esquerda a energia média da distribuição dos estados ocupados no término da simulação (10^{-7} s) em função do campo elétrico e à direita a região de maior energia da DOS_{HOMO} . Os resultados foram ajustados por funções gaussianas e à temperatura ambiente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O efeito do campo elétrico nas propriedades de transporte como a mobilidade de carga é apresentado na Figura 4.29. A parte (a) dessa figura contém um gráfico *log-log* da mobilidade ao longo do tempo para diferentes campos elétricos entre 0,1 e 1 MV/cm, e na parte (b) são apresentados valores da mobilidade (em escala *semi-log*) calculada na condição em que a relaxação espectral foi concluída em função da raiz quadrada do campo elétrico. Nota-se que a mobilidade diminui à medida que o processo de relaxação espectral evolui e tende a saturar para tempos maiores que 8×10^{-8} s (Figura 4.29(a)). Os valores de mobilidade foram obtidos pelo método de Monte Carlo utilizando a relação $\mu = \langle v \rangle / F$, onde $\langle v \rangle$ é a velocidade média na direção de campo elétrico $\vec{F}$.

Mobilidades da ordem de 10^{-4} cm²/V.s foram obtidas com a simulação de Monte Carlo para a faixa de campo elétrico aplicado que está dentro de valores experimentais da ordem de $10^{-3} - 10^{-4}$ cm²/V.s reportados na literatura para a mobilidade de buracos nos polímeros conjugados poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e polifluorenos. (33-34)

Para o intervalo de campo elétrico utilizado espera-se que a mobilidade aumente com o campo elétrico segundo relação de *Poole-Frenkel*, $\mu = \mu_0 e^{\sqrt{E/E_0}}$, com μ_0 sendo a mobilidade à campo elétrico zero, ou seja, $\ln(\mu)$ cresça linearmente com $\sqrt{E}$. Como esperado, os valores de mobilidade simulados por Monte Carlo acompanham o comportamento de *Poole-Frenkel* (Figura 4.29(b)) e do ajuste com a relação de *Poole-Frenkel* (linha preta tracejada) temos que $\mu_0 = (1,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ cm²/Vs e $E_0 = (3 \pm 1)$ MV/cm².

Figura 4. 29 - (a) Mobilidade eletrônica do buraco em função do tempo para diferentes campo elétrico à 300 K. (b) Mobilidade eletrônica no término da simulação em função do campo elétrico, obtida com o Monte Carlo, e o comportamento de *Poole-Frenkel* (linha pontilhada).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Além da mobilidade de carga o coeficiente de difusão também é sensível ao campo elétrico. Os coeficientes de difusão foram calculados pela equação, $D_i = (\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2)/2t$, com $i = x$ (ou y) e $t = 10^{-7}$ s e a Figura 4.30 apresenta o coeficiente de difusão do buraco (em escala logarítmica) na direção x (D_x , circunferências em amarelos), direção na qual aplicou-se o campo elétrico, na direção y (D_y , círculos em vermelho) e o previsto segundo a relação de *Einstein* (triângulos em preto), $D = \mu k_B T/e$. Para este último utilizou-se os valores de mobilidade apresentados na Figura 4.29(b). Em 0,1 MV/cm todos os coeficientes de difusão possuem valores próximos, porém, com o aumento do campo elétrico D_x aumenta drasticamente enquanto D_y e a relação de *Einstein* praticamente não são afetadas pelo campo elétrico. Comportamento similar foi reportado por Baranovskii (2014) (23) que constatou que a relação de *Einstein* é válida somente para campos elétricos baixo de 0,1 MV/cm.

Figura 4.30 - Coeficiente de difusão em função do campo elétrico obtido com o método de Monte Carlo (circunferências em amarelo e círculos em vermelho) e a mobilidade obtida segundo a relação de *Einstein* (triângulos em preto). Resultados obtidos à 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mencionado anteriormente, segundo o modelo GDM, as propriedades de transporte de carga em semicondutores poliméricos são afetadas pelas propriedades da DOS, ou seja, pela energia média e largura da distribuição. O modelo implementado é capaz de reproduzir o comportamento da mobilidade elétrica em função da largura da distribuição da DOS como previsto inicialmente pelo estudo de Monte Carlo realizado por Bäessler (1993). (18) A Figura 4.31 apresenta um gráfico em escala *semi-log* da mobilidade eletrônica, obtida em nosso estudo, em função da largura da DOS (entre 104 - 204 meV) para um campo elétrico de 0,5 MV/cm à temperatura ambiente. Nota-se que a mobilidade eletrônica diminui com o aumento da largura da DOS atingindo a diferença de uma ordem de grandeza quando a largura aumenta de 104 meV para 204 meV.

Figura 4. 31 - Mobilidade eletrônica do buraco em função da largura da DOS_{HOMO}, resultados obtidos para campo elétrico de 0,5 MV/cm e temperatura de 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Dinâmica de cargas na presença de estados de armadilhas

Uma vez que o método de Monte Carlo foi implementado e validado, estados energéticos capazes de aprisionar elétrons e buracos foram adicionadas na rede de simulação para investigar sua influência na dinâmica das cargas bem como nas propriedades eletrônicas. Tais estados energéticos são denominados de estados de armadilha (*trap states*) e podem ser interpretados como uma camada no material que atua como poço de potencial similar a camada de clorofila discutida na seção 4.1.

Inseriu-se no centro da rede 2D uma camada de 10 sítios (espessura de 6 nm $a = 0,6$ nm) atuando como estados de armadilha de carga profunda a fim de simular a camada de poço de potencial. Assumiu-se uma energia de - 4,4 eV para esses sítios. Vale ressaltar que uma

distância de 100 sítios corresponde a 60 nm considerando que distância de separação entre dois sítios, adotada nesse estudo, é igual a 0,6 nm. A Figura 4.32(a) apresenta a trajetória de um buraco (linha em vermelho) numa rede 2D com 100x100 sítios sem a presença do poço de potencial profundo para um campo elétrico de 1 MV/cm aplicado na direção de x positivo e a temperatura ambiente, como discutido anteriormente. Por outro lado, a trajetória do buraco na presença do poço de potencial profundo é apresentada na Figura 4.32(b), a região do poço de potencial (10x100 sítios) corresponde aos pontos em verde e a trajetória do buraco pela linha em vermelho. Observa-se que o buraco migra eficientemente na direção do campo elétrico e após penetrar na região do poço de potencial a carga se localiza na interface entre o poço e a camada de PFO dada pelos sítios acima de $x = 50$ unidades de rede. O campo elétrico de 1 MV/cm não é suficiente para vencer a barreira energética imposta pela diferença de energia entre o poço de potencial e a camada de PFO e consequentemente os estados acessíveis para o buraco nessa interface são apenas os localizados na direção y promovendo uma migração somente nessa direção, como indicado pela linha em vermelho na Figura 4.32(b).

Figura 4.32 - (a) região da rede 2D de 100x100 sítios (pontos em azul) contendo a trajetória de um buraco (linha em vermelho) para campo de 1 MV/cm aplicado em x positivo. (b) região da rede 2D de 100x100 sítios (representado pelos pontos) com estados de armadilha atuando como poço de potencial de dimensão 10x100 sítios situados no centro da rede (pontos em verde), a linha em vermelho é trajetória de um buraco para campo de 1 MV/cm aplicado em x positivo. Resultados simulados para temperatura de 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Obteve-se uma mobilidade eletrônica de $(4,38 \pm 0,02) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ que é duas vezes maior do que na ausência do poço de potencial, $(2,06 \pm 0,07) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Além disso, uma taxa de preenchimento de buracos (k_p) no poço de potencial da ordem de 10^9 buracos/s foi obtida a partir do número de buraco e o tempo médio para as cargas ocuparem o poço de potencial.

A partir dos valores de k_p e da mobilidade elétrica dos elétrons é possível obter informações sobre a dinâmica de preenchimento do poço por ambas as cargas. Por exemplo, para a situação de um polímero semiconductor desordenado de espessura típica de OLEDs igual a 100 nm com o poço de potencial profundo de 10×100 sítios localizado a 24 nm do ânodo (40 sítios para $a = 0,6 \text{ nm}$). Obteve-se uma taxa de preenchimento de buracos (k_b) da ordem de 10^{10} buracos/s. Assumindo que cada sítio pode ser ocupado somente por um buraco, o tempo total para preencher os 1.000 sítios do poço (10×100) é de $0,1 \text{ } \mu\text{s}$. Os elétrons injetado no cátodo a uma distância de 70 nm do poço demoram aproximadamente $700 \text{ } \mu\text{s}$ para encontrarem o poço de potencial assumindo uma mobilidade eletrônica de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Consequentemente, para essa configuração da rede, quando os elétrons encontram o poço de potencial todos sítios estão ocupados por buracos e, portanto, éxcitons devem ser gerados logo após os elétrons penetram essa região aumentando a eficiência de geração dos mesmos. Além disso, no intervalo de tempo de $700 \text{ } \mu\text{s}$ para que os primeiros elétrons alcancem o poço uma quantidade expressiva da ordem da ordem de 10^6 buracos deve ter penetrado no poço de potencial e, portanto, espera-se o efeito de preenchimento de armadilha (*trap filling*) que afeta diretamente as curvas de corrente elétrica pela tensão aplicada.

Como discutido na secção anterior, a mobilidade eletrônica aumenta para campos elétricos maiores (Figura 4.29(b)) e, consequentemente, espera-se um preenchimento de cargas mais eficiente para maiores campos elétricos. O comportamento de k_b em função do campo elétrico está apresentada na Figura 4.33 em escala *mono-log* para a configuração de rede de largura igual a 10 sítios posicionada no centro da rede. Nota-se que k_b aumenta aproximadamente uma ordem de grandeza quando o campo elétrico varia de 0,1 para 1 MV/cm. Por consequência, o controle da taxa de preenchimento do poço por meio do campo elétrico deve ser capaz de modular a formação dos éxcitons e os efeitos de preenchimento de armadilha.

Figura 4.33 - Taxa de preenchimento de buracos no poço de potencial em função do campo elétrico. Simulação realizada para a rede 2D de 100x100 sítios contendo a camada de poço de potencial de dimensão 10x100 sítios situados no centro da rede e temperatura de 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

5 CONCLUSÃO

Neste estudo as propriedades de migração dos éxcitons, transferência de energia e transporte de cargas em uma heteroestrutura orgânica composta por filmes ultrafinos de PFO e de clorofila *a* (PFO/chla) foram investigadas.

Inicialmente realizou-se uma caracterização desses materiais e da heteroestrutura PFO/chla utilizando técnicas de espectroscopia óptica e de microscopia confocal. Filmes ultrafinos de PFO foram preparados com sucesso pela técnica de *spin-coating* e caracterizados utilizando as técnicas de microscopia confocal de varredura a laser e de espectroscopia óptica. Nessa etapa as propriedades de absorção e emissão radiativa indicaram que as moléculas de PFO estão completamente no estado amorfo, ou seja, não há a presença de fase β que pode atuar como estados de armadilha de éxcitons ou de cargas. Os resultados de microscopia confocal revelaram que dentro da resolução óptica de 200 nm os filmes ultrafinos de PFO não apresentaram falhas de recobrimento sobre o substrato de quartzo.

Uma interpretação do espectro de absorção do filme de PFO com base no modelo de polímero conjugado foi realizada. Constatou-se que a absorbância final é resultado da contribuição da absorção óptica dos diferentes tamanhos de conjugação, gerados pela desordem conformacional, e de suas réplicas de fônon. Para a aproximação em que o parâmetro de *Huang-Rhys* não depende do tamanho do segmento conjugado do polímero, o espectro de absorção calculado descreve precisamente o espectro experimental na região de menor energia. A partir dos estados puramente eletrônicos constatou-se que PFO pode ser descrito aproximadamente por uma DOS gaussiana com largura em torno de 180 meV. A eficiente migração do éxciton no PFO promove uma difusão espectral cerca de 2,6 vezes maior do que o desvio padrão da DOS. Essa difusão espectral é suficiente para que os éxcitons alcancem os estados de menor energia da DOS. O conhecimento dessas propriedades demonstrou ser importante para o entendimento da dinâmica do éxciton nas heteroestruturas PFO/chla.

Nos filmes de chla, produzidos pela técnica de *LBL* combinada com *spin-coating* sobre o substrato de quartzo, também verificou-se que falhas de recobrimento como defeitos ou fissuras não estão presentes. No entanto, uma análise detalhada por microscopia confocal revelou que há uma variedade de pixels emitindo em diferentes regiões na região visível do espectro eletromagnético sugerindo que estados eletrônicos entre a banda de *Soret* e a banda Q devem estar sendo acessados pelos éxcitons. Um estudo mais detalhado sobre os

mecanismos físicos que produzem essas emissões deverá ser realizado futuramente. Porém, a região de maior peso espectral que domina a luminescência está acima de 600 nm (região vermelha) que é resultado das transições eletrônicas envolvendo os estados menos energéticos da banda Q.

Utilizando as simples técnicas de fabricação de filmes orgânicos, *spin-coating* e LBL, foi possível produzir heteroestruturas de PFO/chla. A deposição do filme de chla não danificou o filme de PFO depositado previamente sobre o quartzo. Essa heteroestrutura apresentou qualidades de recobrimento ideais para se investigar as propriedades fotofísicas.

As características de absorção e luminescência da chla e do PFO, respectivamente, indicam que o mecanismo de transferência de energia de Förster é o responsável pela transferência dos éxcitons foto gerados no PFO para as moléculas de chla, processo denominado de heterotransferência. No entanto, verificou-se que a heterotransferência de energia para moléculas de chla pode ocorrer em qualquer momento durante o processo migratório do éxciton no filme de PFO. Espera-se um aumento na taxa de heterotransferência conforme o éxciton migra para os estados de menor energia contidos na DOS do polímero. Para uma molécula de chla localizada a uma distância igual a 3 nm que é raio médio de homotransferência no PFO obteve-se uma taxa de heterotransferência da ordem de 10^{11} s^{-1} para possíveis estados contidos na DOS gaussiana no regime de filmes ultrafinos. Esses resultados revelam uma relação entre o processo de migração do éxciton no filme de PFO e a transferência de éxcitons para as moléculas de chla.

Os resultados experimentais indicam uma eficiência de redução da luminescência (*quenching* da luminescência) no PFO acima de 90% devido ao canal de transferência de energia imposto pela presença do filme de chla. Essa característica é importante para OLEDs com camada ativa na forma de poço de potencial, pois assegura que éxcitons formados pela recombinação de cargas nas proximidades do poço sejam transferidos eficientemente para o poço, mantendo-os confinados na camada ativa.

Para uma descrição do processo de *quenching* da luminescência a equação de difusão do éxciton em 1D no estado estacionário foi utilizada considerando as situações com e sem a camada de supressão da luminescência. Com essa abordagem é possível obter a distribuição dos éxcitons ao longo do filme polimérico. Os resultados revelam que há uma região de depleção de éxcitons nas proximidades da interface aceitadora de energia no regime de espessuras de filmes ultrafinos ($< 10 \text{ nm}$). Constatou-se que a origem dessa região de depleção é resultado da migração dos éxcitons que podem alcançar a interface de *quenching*. Consequentemente, há uma alta probabilidade de os éxcitons serem transferidos para a

interface e, portanto, o efeito de *quenching* da luminescência se torna evidente em filmes poliméricos ultrafinos.

A partir das distribuições dos éxcitons obtidos com a equação de difusão calculou-se o comportamento da eficiência de *quenching* com a espessura do filme polimérico. Para filmes com maiores espessuras a eficiência de *quenching* se torna melhor uma vez que a recombinação dos éxcitons no volume do material contribui com a luminescência final. Esses resultados ajudam a esclarecer a diferença entre *quenching* da luminescência e transferência de energia. O primeiro é obtido pelas propriedades luminescente do material e está sujeito aos éxcitons que se recombinam no volume enquanto o segundo depende da sintonização energética entre os cromóforos doador e aceitador de energia. Com esse modelo, calculou-se uma eficiência de *quenching* de 76% para filme ultrafino de PFO (0,6 nm) que se encontra abaixo do observado experimentalmente igual a 94%. Propomos algumas sugestões para aprimorar o modelo de difusão com a finalidade de descrever com maior precisão estes resultados experimentais. As condições de contorno de *quenching* devem ser estendidas para valores de $x > 0$ e as taxas de heterotransferência previstas com o modelo de Förster devem ser utilizadas para determinar a eficiência de transferência energética na interface. Além disso, em estudos futuros pretende-se variar a espessura dos filmes de PFO na heteroestrutura e monitorar a eficiência de *quenching* da luminescência. Esses resultados poderão ser correlacionados com o previsto pelo modelo de difusão excitônica.

O efeito de *quenching* da luminescência no sistema PFO/chla também foi analisada a partir da estatística das intensidades por pixels de toda área espectral sondada. Verificou-se que a luminescência do PFO em mais de 1/3 da imagem é fortemente dissipada pela transferência de éxcitons para o filme de clorofila. Além disso, esses resultados revelaram que a imagem espectral do PFO no sistema PFO/clorofila é composta por três distribuições de intensidades em 426 nm.

Verificou-se que no regime de fluência de excitação do laser adotado, entre 10^{22} - 10^{23} fótons/cm²s, não há efeitos de aniquilação dos éxcitons tanto no PFO quanto no filme de clorofila da heteroestrutura PFO/chla. Isso demonstra que os éxcitons fotogerados no filme de clorofila somados aos éxcitons recebidos do PFO não devem ser suficientes para promover efeitos de aniquilação dos éxcitons no filme ultrafino de chla.

As medidas de imagem de tempo de vida da fluorescência (FLIM) também foram utilizadas para monitorar a transferência de energia na heteroestrutura PFO/chla. Os resultados indicam que o tempo de decaimento radiativo natural do PFO reduz por um fator 7,5 devido a eficiente transferência de energia do PFO para as moléculas de chla. Um estudo

sobre a equação de difusão do éxciton no regime não estacionário pode ser relevante para fornecer uma descrição mais profunda sobre essa dinâmica de estado excitado.

Para uma investigação mais pontual sobre a relação entre a energia de um cromóforo polimérico com os processos de homo e heterotransferência, uma modelagem matemática baseada no modelo de *Förster* e nas taxas de *Miller-Abrahams* foi proposta. Com essa abordagem foi possível obter a taxa média de homotransferência, dentro do volume de transferência de energia, em função da energia do cromóforo doador. A partir desse resultado, a eficiência de heterotransferência de energia pra moléculas de *chl*a em função da energia do cromóforo doador, de sua distância à interface e da temperatura foi obtida.

O processo de transporte de cargas em semicondutores orgânicos desordenados e os efeitos de estados de armadilhas na dinâmica das cargas e nas propriedades elétricas foram investigados utilizando o método de simulação de Monte Carlo. Um procedimento para produzir as DOS dos estados HOMO e LUMO foi proposto com base no modelo de polímero conjugado. Com essa abordagem a DOS_{LUMO} apresenta uma maior largura do que DOS_{HOMO} garantindo que a mobilidade eletrônica dos buracos seja maior do que a dos elétrons como esperado para filme de PFO.

Inicialmente, considerando um sistema orgânico desordenado sem qualquer estado de armadilha de carga, os resultados da simulação foram capazes de reproduzir valores típicos de mobilidade elétrica para o buraco em polímeros conjugados (entre $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Além disso, a simulação possibilitou acompanhar a dinâmica de cargas através das distribuições dos estados ocupados ao longo do tempo. Esses resultados revelaram que os estados energéticos da cauda da DOS participam efetivamente do processo de transporte. O método de simulação empregado também foi capaz reproduzir o efeito da DOS na mobilidade de buracos como indicado por estudo de Monte Carlo reportado na literatura. (18)

Efeitos de estados energéticos do tipo poço de potencial profundo foram inseridos na rede de simulação. Verificou-se que as cargas ficam confinadas dentro do poço mesmo para altos campos elétricos (1 MV/s) e obteve-se uma taxa de preenchimento do poço de 10^{10} buracos/s. Os resultados da simulação também indicam que devido a maior mobilidade dos buracos em relação aos elétrons todos os sítios do poço de potencial devem ser ocupados com buracos antes dos elétrons atingirem o poço. Como consequência, éxcitons devem ser gerados assim que os elétrons penetram no poço de potencial. Observou-se que a taxa de preenchimento de buracos aumenta uma ordem de grandeza quando o campo elétrico varia de 0,1 para 1 MV/cm. Esses resultados indicam que a formação de éxciton e o efeito de

preenchimento de armadilha podem ser controladas pela taxa de preenchimento do poço através do campo elétrico aplicado no dispositivo.

REFERÊNCIAS

- 1 NGYEN, T. P.; DESTRUDEL, P. Electroluminescent devices based on organic materials and conjugated polymers. In: NALWA, H. S.; ROHWERN, L. S. (Ed.). **Handbook of luminescence, display materials, and devices: organic light-emitting diodes**. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2003. p. 2-108.
- 2 WAKIMOTO, T. Practical methods for organic electroluminescence. In: NALWA, H. S.; ROHWERN, L. S. (Ed.). **Handbook of luminescence, display materials, and devices: organic light-emitting diodes**. Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2003. p. 132-194.
- 3 DEUS, J. F. et al. White light emitting devices by doping polyfluorene with two red emitters. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: chemistry**, v. 253, p. 45–51, 2013. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.12.018.
- 4 KALINOWSKI, J. **Organic light-emitting diodes: principles, characteristics, and processes**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- 5 ADACHI, C.; TSUTSUI, T. Molecular LED: design concept of molecular materials for high-performance OLED. In: SHINAR, J. (Ed.). **Organic light-emitting devices: a survey**. New York: Springer - Verlag, 2004. p. 43-65.
- 6 TAMAI, Y. et al. Exciton diffusion in conjugated polymers: from fundamental understanding to improvement in photovoltaic conversion efficiency. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 17, p. 3417–3428, 2015.
- 7 BORGES, C. A. M. et al. Interface effects in ultrathin PPV layers. **Synthetic Metals**, v. 135–136, p. 383–384, 2003. doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00610-0
- 8 HECK, V. C. **Transporte de carga e eletroluminescência em diodos orgânicos emissores de luz contendo poços de potencial**. 2015. 102p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 9 SHIMATANI, K. et al. The electroluminescence spectrum of chlorophyll a. **Chemistry Letters**, v. 34, n. 7, p. 948–949, 2005.
- 10 OHTANI, N.; KITAGAWA, N.; MATSUDA, T. Fabrication of organic light-emitting diodes using photosynthetic pigments extracted from spinach. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 1, p. 1-3, 2011.
- 11 GRELL, M. et al. Interplay of physical structure and photophysics for a liquid crystalline polyfluorene. **Macromolecules**, v. 32, n. 18, p. 5810–5817, 1999.
- 12 BARFORD, W. **Electronic and optical properties of conjugated polymers**. New York: Oxford University Press, 2005.

- 13 HU, D. et al. Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations. **Nature**, v. 405, n. 6790, p. 1030–1033, 2000.
- 14 SCHOLE, G. D.; RUMBLES, G. Excitons in nanoscale systems. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 683–696, 2006.
- 15 SRIWICHITKAMOL, K. et al. Structures, absorption spectra, and electronic properties of polyfluorene and its derivatives: a theoretical study. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 595–608, 2006.
- 16 VALENTE, G. T. **Fotogeração, migração e dissociação do éxciton em filmes de Polifluorenos (amorfo e ordenado) próximos de interface orgânica/inorgânica**. 2013. 113p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 17 BÄSSLER, H.; KÖHLER, A. Charge transport in organic semiconductors. In: METZGER, R. M. (Ed.). **Unimolecular and supramolecular electronics I: chemistry and physics meet at metal-molecule interfaces**. Berlin: Springer, 2012. p. 1–65.
- 18 BÄSSLER, H. Charge transport in disordered organic photoconductors. **Physica Status Solidi (B)**, v. 175, n. 1, p. 15–56, 1993.
- 19 LAQUAI, F. et al. Excitation energy transfer in organic materials: from fundamentals to optoelectronic devices. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 14, p. 1203–1231, 2009.
- 20 LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. New York: Springer, 2006.
- 21 FORSTER, T. 10TH spiess memorial lecture: transfer mechanisms of electronic excitation. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, n. 10, p. 7–17, 1959.
- 22 MILLER, A.; ABRAHAM, E. Impurity conduction at low concentrations. **Physical Review**, v. 120, n. 3, p. 745–755, 1960.
- 23 BARANOVSKII, S. D. Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors. **Physica Status Solidi (B)**, v. 251, n. 3, p. 487–525, 25 mar. 2014.
- 24 COTTAAR, J.; BOBBERT, P. A. Calculating charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers: mean field and beyond. **Physical Review B**, v. 74, n. 11, p. 1–6, 2006.
- 25 MESKERS, S. C. J. et al. Dispersive relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film involving energy transfer: experiment and Monte Carlo simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 38, p. 9139–9149, 2001.
- 26 MOLECULAR STRUCTURE AND TECHNICAL DATA. **Spectra ADS129BE**. Disponível em: <<http://www.adsdyes.com/products/ADS129BE.html>>. Acesso em: 18 dez. 2017.

- 27 SIGMA-ALDRICH. **Product specification number C5753**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/C5/C5753/C5753-BULK____SIGMA____.pdf>. Acesso em: 18 dez. 2017.
- 28 MOKARIAN-TABARI, P. et al. Quantitative evaluation of evaporation rate during spin-coating of polymer blend films: Control of film structure through defined-atmosphere solvent-casting. **European Physical Journal E: soft matter**, v. 33, n. 4, p. 283–9, 2010.
- 29 THOMOPOULOS, N. T. **Essentials of Monte Carlo simulation**: statistical methods for building simulation models. New York: Springer-Verlag, 2013.
- 30 NORIEGA, R.; SALLEO, A. Charge transport theories in organic semiconductors. In: KLAUK, H. (Ed.). **Organic electronics II: more materials and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 67–101.
- 31 ARIU, M. et al. The effect of morphology on the temperature-dependent photoluminescence. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 14, n. 42, p. 9975–9986, 2002.
- 32 PEREVEDENTSEV, A. et al. Spectroscopic properties of poly(9,9-dioctylfluorene) thin films possessing varied fractions of β -phase chain segments: enhanced photoluminescence efficiency via conformation structuring. **Journal of Polymer Science B: polymer physics**, v. 54, n. 19, p. 1995–2006, 2016.
- 33 CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D. C.; ANTONIADIS, H. Dispersive electron transport in an electroluminescent polyfluorene copolymer measured by the current integration time-of-flight method. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 14, p. 2133–2135, 2001.
- 34 CHEN, M. X. et al. Low band gap donor–acceptor–donor polymers for infra-red electroluminescence and transistors. **Synthetic Metals**, v. 146, n. 3, p. 233–236, 2004.
- 35 CHEN, S. H.; SU, A. C.; CHEN, S. A. Noncrystalline phases in poly (9 , 9-di-n-octyl-2 , 7-fluorene). **Journal of Physocal Chemistry B**, v. 109, n. 20, p. 10067–10072, 2005.
- 36 PRINS, P. et al. Enhanced charge-carrier mobility in β -phase polyfluorene. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, v. 74, n. 11, p. 10–12, 2006.
- 37 ARIU, M. et al. Exciton migration in β -phase poly(9,9-dioctylfluorene). **Physical Review B**, v. 67, n. 19, p. 1–11, 2003.
- 38 KAWAMURA, T. et al. Crystalline thin films of beta-phase poly(9,9-dioctylfluorene). **Thin Solid Films**, v. 519, n. 7, p. 2247–2250, 2011.
- 39 BAI, Z. et al. Quantitative study on β -phase heredity based on poly(9,9-dioctylfluorene) from solutions to films and the effect on hole mobility. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 49, p. 27820–27828, 2016.
- 40 ZHANG, Q. et al. An easy approach to control β -phase formation in PFO films for optimized emission properties. **Molecules**, v. 22, n. 2, p. 1–8, 2017.

- 41 FACETO, A. D. **Simulação da dinâmica do estado excitado em semicondutores orgânicos**. 2012. 112p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 42 BORGES, C. A. M. **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**. 2001. 124p. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- 43 HAINS, A. W. et al. Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6689–735, 2010.
- 44 ARAÚJO, F. L. **Estudos das propriedades ópticas e estruturais de polifluorenos por meio de espectroscopia de filmes ultrafinos e de moléculas isoladas**. 2014. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 45 BRUNO, A. et al. Determining the exciton diffusion length in a polyfluorene from ultrafast fluorescence measurements of polymer/fullerene blend films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 39, p. 19832–19838, 2013.
- 46 LUNT, R. R. et al. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 5, p. 1–7, 2009.
- 47 GONZÁLEZ, L. J. B. **Éxcitons em nanocristais de silício**. 2010. 167p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 48 DANTAS, C. A. B. **Probabilidade: um curso introdutório**. 3. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.
- 49 FROST, J. M. et al. Influence of polymer-blend morphology on charge transport and photocurrent generation in donor-acceptor polymer blends. **Nano Letters**, v. 6, n. 8, p. 1674–1681, 2006.
- 50 LIAO, L. S. et al. Electronic structure and energy band gap of poly (9,9-dioctylfluorene) investigated by photoelectron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 24, p. 3582–3584, 2000.