

Karolline Aparecida de Souza Araújo

**Estudo de propriedades ópticas de  
filmes finos de polímeros conjugados e  
bicamada polimérica**

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cury

Co-orientador: Prof. Paulo Sérgio Soares Guimarães

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Minas Gerais  
para a obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.

Belo Horizonte, Março de 2013.

## **Agradecimentos**

---

Primeiramente a Deus, por ter me abençoado e ter permitido que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais Fátima e Luis, por terem acreditado em mim e não ter poupados esforços para que eu pudesse estudar. Em particular, agradeço a minha querida mãe pela sua amizade e alegria, sempre comemorando minhas vitórias!

Ao meu esposo Fernando, pelo amor, carinho e companheirismo. Sem você ao meu lado de nada adiantaria ter chegado até aqui.

Ao meu queridíssimo orientador Luiz Cury, pelos seus ensinamentos e esforços para que tudo seguisse o melhor caminho possível. Muito obrigada pelos "puxões de orelha" e por me encorajar diante às dificuldades da vida acadêmica! Com você ao meu lado, sei que o sucesso é um fato mais que esperado!

Ao meu co-orientador Paulo Sérgio, por ter sempre me apoiado e mostrado que a vida nos presenteia com pessoas inesquecíveis como você! Obrigada pelas conversas e pelos muitos incentivos!

Ao Marcelo Valadares por ter ensinado o funcionamento básico e fundamental do laboratório. Muito obrigada também pela sua pré-orientação, afinal, ela nos deu uma semente que gerou um bom artigo!

Às minhas amigas Daniele, Bárbara (Costa e Rosa!) e Helena pela linda amizade que foi construída ao longo dos anos! Em especial, agradeço à Daniele e Bárbara Costa pelo grande carinho, vocês são um tesouro na minha vida!

Aos meus professores pelos excelentes cursos ministrados. Em particular, sou muito grata ao meu professor predileto Mário Sérgio Mazzoni. Mário, suas aulas são espetaculares! No quesito docência e saber científico, você é o meu referencial!

Ao Departamento de Física, desde a chefia, coordenação da pós-graduação, ao secretariado e até a nossa bibliotecária carinhosa e adorada por todos, Shirley.

Às Profas. Dra. L. Akcelrud e Dra. Hállen D. R. Calado por nos fornecer os materiais para estudo.

Às instituições de fomento CNPq, CAPES, FAPEMIG, INEO e INCT de Nanodispositivos Semicondutores - DISSE por tornarem as pesquisas uma realidade possível no Brasil.

# Índice

---

<b>Resumo</b> .....	1
<b>Asbtract</b> .....	2
<b>Capítulo 1 : Introdução</b> .....	3
<b>Capítulo 2 : Teoria dos Polímeros</b>	
2.1 - Polímeros conjugados .....	6
2.2 - Modelo teórico para os sistemas- $\pi$ conjugados .....	10
2.3 - Processos ópticos intramoleculares .....	11
2.4 - Processos ópticos intermoleculares .....	14
2.5 - Espectros de fotoluminescência e absorção óptica .....	21
2.6 - Fluorescência resolvida no tempo .....	23
2.7 - Diagrama de cromaticidade .....	24
<b>Capítulo 3 : Técnicas Experimentais e Caracterização dos Filmes Poliméricos</b>	
3.1 - Preparação dos filmes finos .....	27
3.2 - Aparato Experimental .....	29
3.3 - Discussão dos Resultados .....	33
3.4 – Conclusão .....	57
<b>Referências</b> .....	60

## **Anexo: Artigo Publicado**

K.A.S. Araujo *et al.*, *Organic Electronics*, 13 (2012) 2843–2849.

## Resumo

---

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas de filmes finos dos polímeros poly(n-vinylcarbazole) (PVK) e poly(3-octadecylthiophene) (PODT) e uma bicamada seqüencial PVK / PODT depositados em substratos de vidro. A caracterização óptica das amostras foi feita através das técnicas de absorção óptica e de fotoluminescência. Utilizamos diferentes geometrias de coleta de emissão nas medidas de fotoluminescência, as quais foram realizadas em diversas temperaturas com as amostras sendo resfriadas com He líquido em um criostato de imersão. Além disso, foram feitas medidas de fluorescência resolvida no tempo, de espessura e do índice de refração dos filmes finos.

Os espectros de emissão do polímero PVK colocam em evidência uma banda vermelha bem estruturada cuja intensidade aumenta com a diminuição de temperatura quando a amostra é excitada com um laser contínuo (CW) na linha 375 nm. Esta banda vermelha é atribuída à emissão de estados agregados do PVK que atuam como estados armadilha para o tripleto monomérico (banda azul) do polímero. Entretanto, estes estados de armadilha podem ser evitados quando a excitação do filme PVK é feita por uma linha de laser 355 nm pulsado com uma taxa de repetição de 10 Hz. Na bicamada PVK / PODT podemos observar uma clara competição entre os processos de transferência de energia do tripleto monomérico do PVK (doador) para o PODT (aceitador), ou para seus próprios estados agregados, dependendo da temperatura do sistema.

## Abstract

---

In this work, we studied optical properties of thin films of poly(*n*-vinylcarbazole) (PVK) and poly(3-octadecylthiophene) (PODT) conjugated polymers, as well as a PVK / PODT sequential bilayer deposited on glass substrates. The optical characterization of the samples was done using absorption and photoluminescence techniques. We employed different geometries of collection in the photoluminescence measurements, which were made as a function of temperature, with the samples being cooled inside a liquid He immersion cryostat. Time resolved fluorescence technique was also used to characterize the samples. The respective thicknesses and refractive indexes of our thin films were measured by ellipsometry.

The PVK emission spectra at different temperatures put in evidence a well-structured red band whose intensity increases with decreasing temperature when the sample is excited by a continuous 375 nm laser line. This red band is assigned to the emission from PVK aggregate states which act as trap states for the monomeric PVK triplet (blue band). At the same low temperatures, these trap states can be avoided when the excitation of the PVK film is made by a 355 nm pulsed laser line with 10 Hz repetition rate. For the PVK / PODT bilayer we observe a clear competition process between exciton energy transfer (EET) from PVK (donor) to PODT (acceptor), or to its own aggregate states, depending on temperature.