

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Juliana Eccher

**CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS COMO
SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS PARA APLICAÇÕES
ELETRÔNICAS**

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina para a
obtenção do Grau de Doutora em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth
Bechtold.

Florianópolis

2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Eccher, Juliana

Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos
para aplicações eletrônicas / Juliana Eccher ; orientador,
Ivan Helmuth Bechtold - Florianópolis, SC, 2014.
250 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Cristais Líquidos. 3. Semicondutores
Orgânicos. 4. Eletrônica Orgânica. 5. Dispositivos Eletrônicos
e Optoeletrônicos. I. Bechtold, Ivan Helmuth. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

Juliana Echer

**CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS COMO
SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS PARA APLICAÇÕES
ELETRÔNICAS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Física” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 29 de Agosto de 2014.

Prof. Luis Guilherme de Carvalho Rego, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Ivan Helmuth
Bechtold, Dr.
Orientador
UFSC

Prof. Roberto Mendonça
Faria, Dr.
USP

Profa. Paula Cristina
Rodrigues, Dra.
UTFPR

Prof. Hugo Alejandro Gallardo
Olmedo, Dr.
UFSC

Prof. Alexandre da Cas Viegas,
Dr.
UFSC

Profa. Françoise Toledo Reis,
Dra.
UFSC

Dedico esta tese de doutorado ao
grande amor da minha vida, Tiago.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que Ele tem me proporcionado. Pelos momentos de alegria e de aprendizado, os quais são indispensáveis para uma vida plena. Agradeço pelo Seu amor, infinita bondade e compaixão, e por iluminar sempre os meus passos.

Agradeço especialmente ao meu orientador, o Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold, pela amizade e ensinamentos compartilhados, pela confiança e motivação ao longo destes anos, por todas as oportunidades concedidas, as quais foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho bem como para a minha formação acadêmica. Ficam os mais sinceros votos para que continue a inspirar muitos outros...

Aos integrantes do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) da UFSC. A todos que fazem e já fizeram parte deste grupo, obrigada pela boa convivência, pelos momentos de distração e de discussão. Todos sempre serão lembrados com muito carinho. Em especial, a Gi pela amizade desde a graduação e a Lisa, que apesar de ser recém chegada no grupo contribuiu muito para a finalização deste trabalho, desde a sua amizade e generosidade até as valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo e a todos os integrantes do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos do Departamento de Química da UFSC, pela parceria profissional e pelo ambiente sempre alegre no Bloco da Colina. Especialmente a Marlizinha, pela amizade e pelos bons momentos durante estes anos de convivência!

Ao Dr. Harald Bock, pela síntese química dos compostos estudados nesta tese.

Ao Dr. Wojciech Pisula e a Zajączkowski Wojciech do Instituto Max-Planck da cidade de Mainz, Alemanha, pela realização das medidas de raio-x com incidência rasante.

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria e a todo o Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos, pela disponibilização da infraestrutura e valiosas contribuições a este trabalho. Especialmente ao Douglas, Alexandre, Washington, Paula e Edna, por toda a ajuda no laboratório e pela boa acolhida durante o tempo em São Carlos. Vocês tornaram o trabalho muito mais divertido!

Ao Prof. Dr. Heinz von Seggern, da Universidade Técnica de Darmstadt, na Alemanha, pela sua orientação durante a realização do estágio sanduíche e principalmente pela intensidade na discussão dos resultados, a qual foi essencial para o amadurecimento deste trabalho. A todos os alunos do grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Heinz von Seggern, pela ajuda na realização das medidas e pelos bons tempos em Darmstadt! A Emanuelle Reis Simas e Lucas Fugikawa Santos pela amizade e pelos ótimos dias em Darmstadt...foram meses inesquecíveis junto de pessoas muito especiais!

Ao Prof. Dr. Gregório Couto Faria, pelas inúmeras e essenciais contribuições a este trabalho. Pela disponibilidade e comprometimento, sem os quais este trabalho não seria possível.

Obrigada a todos os professores membros da banca por terem aceito o convite e pelas contribuições feitas a este trabalho.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da UFSC que participaram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho. À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Física, especialmente ao Antônio sempre muito prestativo e eficiente.

Ao CNPq, ao Programa Ciência sem Fronteiras, a CAPES e ao INCT/INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica) pelo apoio financeiro.

Por último e mais importante, agradeço imensamente os meus familiares e amigos, pelo apoio, incentivo e compreensão durante esta longa, árdua e prazerosa jornada. Agradeço profundamente ao meu noivo Tiago, pelo amor, amizade, companheirismo, confiança, e por tudo que temos vivido durante estes anos. Pelo aprendizado diário, pela vontade de crescer e ser cada dia melhor. A esta pessoa tão incrível eu dedico este trabalho e mais esta etapa alcançada! Obrigada por tudo! Não seria verdade não agradecer a minha fiel e doce “escudeira” Pankeka! Um ser tão amável e amigo, pelo qual eu tenho muito amor e aprendo constantemente muitas lições!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

Os cristais líquidos (CLs) têm sido reconhecidos recentemente como promissores semicondutores para aplicações na área de eletrônica orgânica. O presente trabalho apresenta a proposta de caracterizar e investigar a potencialidade de novos materiais orgânicos com propriedades líquido-cristalinas para aplicações em dispositivos eletrônicos. Moléculas discóticas constituídas de um centro rígido aromático e cadeias laterais flexíveis vêm sendo amplamente estudadas e aplicadas em dispositivos orgânicos tais como os diodos emissores de luz (OLEDs), os transistores de efeito de campo (OFETs) e os fotovoltaicos. Os CLs aliam a organização molecular dos sistemas cristalinos, necessária ao trânsito das cargas, à fluidez de um líquido, facilitando o processamento do material. Eles podem ser processados tanto a partir de solução quanto por evaporação térmica. A principal vantagem na utilização destes materiais é a possibilidade de modificar e controlar a orientação molecular através de estímulos externos, como por exemplo, pela ação de temperatura, aplicação de campos elétrico ou magnético e através de tratamentos de superfície. Com isso pode-se otimizar as suas propriedades ópticas e elétricas.

Os CLs discóticos estudados neste trabalho são derivados do centro aromático perileno. Os materiais com o centro perileno vêm sendo empregados como semicondutores tipo-n e têm apresentado elevada mobilidade de carga quando aplicados em dispositivos. Neste trabalho as propriedades mesomórficas, fotofísicas, eletroquímicas e elétricas dos compostos foram investigadas. O comportamento termotrópico dos compostos foi analisado por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raio-x (DRX). As propriedades fotofísicas foram investigadas através de espectroscopia UV-Vis e espectroscopia de fluorescência. A caracterização morfológica dos filmes finos produzidos pela técnica de spin-coating e evaporação térmica foi realizada usando um microscópio de força atômica (AFM). Os níveis de energia LUMO dos compostos foram estimados através da técnica de voltametria cíclica. As propriedades fotofísicas em função da temperatura mostraram uma significativa supressão da fotoluminescência na mesofase colunar causada pela forte agregação molecular do empacotamento π -stacking.

As propriedades elétricas foram investigadas através da deposição dos filmes em uma típica estrutura de diodo, ITO/PEDOT:PSS/CL/Ca/Al. A mobilidade de carga foi estudada através da aplicação de um modelo teórico às curvas experimentais de densidade de corrente em função da voltagem aplicada (J/V) e comparada com a mobilidade eletrônica obtida através das técnicas de tempo de voo (TOF) e Foto-CELIV. O alinhamento homeotrópico induzido por tratamento térmico para o composto com o centro perileno diimida resultou em propriedades elétricas aprimoradas, onde foi observado um ganho de quatro ordens de grandeza para a densidade de corrente e cinco ordens de grandeza para a mobilidade. O filme fino produzido pelo processo de evaporação térmica deste composto também apresentou propriedades elétricas notáveis na estrutura de diodo, sendo superior ao desempenho do filme produzido por spin-coating antes do alinhamento. A mobilidade para o filme evaporado foi medida através da estrutura de um transistor e mostrou boa concordância com a mobilidade obtida a partir do modelo aplicado às curvas J/V . A mobilidade para o filme evaporado foi superior a mobilidade encontrada para o filme spin-coating antes do alinhamento, mas inferior a mobilidade exibida pelo filme spin-coating alinhado homeotropicamente na estrutura de diodo. Os dispositivos produzidos a partir da combinação dos dois CLs, em heterojunções de bicamada e de volume, apresentaram um melhor desempenho do que os dispositivos fabricados para os compostos individualmente.

Palavras Chave: Cristal Líquido, Semicondutor Orgânico, Eletrônica Orgânica.

ABSTRACT

Liquid crystals (LCs) have been recently recognized as promising semiconductors for applications in the field of organic electronics. This work presents a proposal to characterize and investigate the potential application of new organic materials with liquid-crystalline properties in electronic devices. Discotic molecules comprising a rigid aromatic core and flexible side chains have been widely studied and applied to organic devices such as light emitting diodes (OLEDs), field effect transistors (OFETs) and photovoltaics. LCs combine the molecular organization of the crystalline systems necessary to the transit of the charge and the fluidity of a liquid, facilitating processing of the material. They can be processed either from solution or by thermal evaporation. The main advantage of using these materials is the possibility of modifying and controlling the molecular orientation by external stimuli, for example, by the action of temperature, applying electric or magnetic fields and through surface treatments. Being possible to optimize their optical and electrical properties.

The discotic LCs studied in this work are derivatives of the perylene aromatic core. Materials with perylene core have been used as n-type semiconductors and have shown high mobility of charge when applied to devices. In this work the mesomorphic, photophysical, electrochemical and electrical properties of the compounds were investigated. The thermotropic behavior of the compounds was analyzed by optical polarized light microscopy (MOLP), differential scanning calorimetry (DSC) and x-ray diffraction (XRD). The photophysical properties were investigated by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Morphological characterization of the thin films produced by the technique of spin-coating and thermal evaporation was performed using an atomic force microscope (AFM). The LUMO energy levels of the compounds were estimated using the technique of cyclic voltammetry. The photophysical properties as a function of temperature showed a significant suppression of photoluminescence in the columnar mesophase due to the molecular aggregates caused by the strong π -stacking interactions. The electrical properties were investigated by depositing the films in a typical diode structure, ITO/PEDOT:PSS/CL/Ca/Al. The charge mobility was investigated by

applying a theoretical model to experimental curves of the current density as a function of applied voltage (J/V) and compared with the electron mobility obtained by the techniques of time of flight (TOF) and Photo-CELIV. The homeotropic alignment induced by annealing for the compound perylene diimide resulted in improved electrical properties, where a gain of four orders of magnitude for the current density and five orders of magnitude in the mobility was observed. The thin film produced by thermal evaporation process of this compound also showed remarkable electrical properties in a diode structure. It was superior to the performance of the film produced by spin-coating before alignment. Mobility for the evaporated film was measured in a transistor structure and showed good agreement with the mobility obtained from the model applied to curves J/V . The mobility for the evaporated film was higher than the mobility for the spin-coating before alignment, but it was lower than the mobility exhibited by the spin-coating film after annealing in a diode structure. The devices produced from the combination of the two LCs in bilayer and bulk heterojunctions showed better performance than devices manufactured for the compounds individually.

Keywords: Liquid Crystal, Organic Semiconductor, Organic Electronics.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Primeiros CLs para os quais a condução eletrônica foi descoberta: **a)** cristal líquido discótico - hexapentiloxitriifenileno (HPT) e **b)** cristal líquido esmétrico - 2- fenilbenzotiazol.....42
- Figura 2.** **a)** Ilustração do sistema π -eletrônico conjugado para a estrutura do trans-poliacetileno, mostrando a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia principal; **b)** Ilustração da hibridização sp^2 para a molécula de eteno: a sobreposição dos orbitais π de dois átomos de carbono consecutivos leva a um orbital com a nuvem eletrônica deslocalizada, permitindo um caminho para os portadores se deslocarem ao longo da cadeia e **c)** níveis de energia dos orbitais moleculares σ e π , onde a excitação eletrônica mais baixa de uma molécula orgânica conjugada ocorre entre o orbital ligante π e o orbital antiligante π^* 47
- Figura 3.** Representação esquemática do arranjo molecular durante as transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido (esmétrica e nemática) e líquido isotrópico em função da temperatura.....50
- Figura 4.** Representação esquemática da anisometria molecular em CLs termotrópicos **a)** calamíticos (moléculas em forma de bastão) e **b)** discóticos (moléculas em forma de disco).....52
- Figura 5.** Representação esquemática das mesofases calamíticas, onde as moléculas estão orientadas segundo a direção dada pelo diretor \mathbf{n} : **a)** mesofase nemática (N), **b)** mesofase nemática quirál (N^*), **c)** mesofase emética A (SmA), **d)** mesofase esmétrica B (SmB) e **e)** mesofase esmétrica C (SmC).....53
- Figura 6.** Ilustração esquemática da orientação molecular das fases esmétricas em relação à superfície: **a)** alinhamento homeotrópico e **b)** alinhamento planar para possível aplicação em transistor e diodo, respectivamente. As setas indicam a direção de transporte dos portadores de carga ao longo das camadas esmétricas. S = source, D = drain e G = gate são os eletrodos do transistor.....55

Figura 7. Representação esquemática das mesofases discóticas: **a)** Mesofase nemática discótica (N_D) e **b)** Mesofase colunar (Col).....56

Figura 8. Representação esquemática das mesofases colunares: **a)** retangular (Col_r), **b)** oblíqua (Col_{ob}) e **c)** hexagonal (Col_h).....57

Figura 9. Representação esquemática da migração de carga na mesofase colunar hexagonal.....59

Figura 10. Ilustração esquemática das orientações **a)** edge-on (alinhamento planar) e **b)** face-on (alinhamento homeotrópico) das moléculas discóticas em relação à superfície para possíveis aplicações em estruturas de transistor e diodo, respectivamente, onde S = source, G = gate e D = drain, são os contatos elétricos da estrutura de transistor.....61

Figura 11. Crescimento de uma bicamada (formada por dois CLs colunares) orientada homeotropicamente por tratamento térmico dos materiais depositados. As setas indicam o sentido de diminuição da temperatura. Figura adaptada extraída da referência 60.....64

Figura 12. Texturas ópticas exibidas por um cristal líquido colunar hexagonal observado entre os polarizadores cruzados de um microscópio óptico de transmissão. Domínios característicos do **a)** alinhamento planar degenerado e **b)** do alinhamento homeotrópico (com domínios de crescimento dendrítico) obtidos após o resfriamento da amostra a partir da fase isotrópica. Texturas retiradas da literatura.....65

Figura 13. **a)** Densidade de estados LUMO (linha sólida) e estados ocupados (linha pontilhada) para um semiconductor líquido-cristalino desordenado. **b)** As linhas horizontais indicam os níveis de energia de moléculas individuais em um conjunto de moléculas desordenadas. A sequência das setas mostra um caminho arbitrário para um elétron através do conjunto molecular. O hopping para um estado de energia maior requer energia de ativação sendo menos provável do que o hopping para um estado de energia menor. Figura extraída da referência 13.....69

Figura 14. **a)** Representação esquemática da estrutura mais simples de um OLED. **b)** Diagrama dos níveis de energia deste OLED sob polarização direta, mostrando os níveis de energia HOMO e LUMO do material orgânico intercalado entre um ânodo e um cátodo de funções trabalho $\Phi_{\text{ânodo}}$ e $\Phi_{\text{cátodo}}$, respectivamente. Os níveis de energia estão inclinados devido ao campo interno (built-in field). Um fóton de energia $\approx E_{\text{ex}}$ é emitido a partir do OLED.....78

Figura 15. Representação esquemática do estado fundamental singlete (S_0), primeiro estado excitado singlete (S_1) e estado tripleto (T_1). A transição S_0 para S_1 é permitida e a transição T_1 para S_0 é proibida por multiplicidade de spin.....79

Figura 16. Representação da curva I/V característica da retificação de um diodo na polarização direta e reversa.....81

Figura 17. Representação esquemática de um OLED de dupla camada, consistindo de dois CLs colunares, um doador e um aceitador de elétrons.....82

Figura 18. Representação esquemática **a)** de um FET com geometria bottom-gate, top-contact, ilustrando o circuito de funcionamento de um dispositivo tipo-p e **b)** de um FET com geometria bottom-gate bottom-contact. S e D são os eletrodos source e drain, W e L são a largura e o comprimento do canal do transistor, V_g e V_d são as tensões no gate e no drain, respectivamente, e I_d é a corrente entre os contatos source e drain.....83

Figura 19. Representação esquemática das curvas características de um FET: **a)** curva output $I_d \times V_d$ e **b)** curva transfer $I_d \times V_g$85

Figura 20. **a)** Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico de heterojunção de bicamada e **b)** o diagrama de energia deste tipo de dispositivo.....89

Figura 21. Estrutura dos compostos líquido-cristalinos derivados do centro perileno: **a)** 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido,

denominado de **H1** e **b)** benzo[ghi]perileno-diimida-diéster, denominado de **H4**.....92

Figura 22. Representação esquemática de **a)** uma amostra de CL entre os polarizadores cruzados de **b)** um microscópio óptico de luz polarizada.....95

Figura 23. Representação esquemática da perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg (à direita) relacionadas aos picos do padrão de difração de raio-x da mesofase Col_h (à esquerda).....97

Figura 24. a) Diagrama esquemático da configuração experimental de GIWAXS, onde α_i é o ângulo incidente, α_f é o ângulo de espalhamento, ψ é o ângulo de espalhamento no plano, Φ é o ângulo de rotação da amostra, k_i é o feixe incidente e k_f é o feixe refletido; **b)** Padrões de GIWAXS esperados para as reflexões (100) e (001) nos casos de uma mesofase colunar hexagonal não-orientada, com orientação edge-on (alinhamento planar) e homeotropicamente alinhada (orientação face-on). O vetor de espalhamento, q , está limitado a valores positivos.....100

Figura 25. Características J/V em um gráfico duplo logarítmico para um caso ideal. Quatro regimes podem ser identificados: o regime ôhmico, o regime SCLC-limitado por armadilhas (SCLC-trap limited), o regime no qual todas as armadilhas estão preenchidas (V_{TFL} -trap fill limit) e o regime SCLC livre de armadilhas (SCLC-trap free).....110

Figura 26. a) Componentes real e imaginária da impedância em função da frequência angular ω e **b)** espectro de impedância no plano complexo de um RC paralelo.....116

Figura 27. Representação esquemática de um experimento de TOF (à esquerda) e o gráfico de fotocorrente em função do tempo para o caso ideal (**a)** e para o caso real (**b)**, onde a intersecção entre o platô e a extensão da queda da fotocorrente fornece o tempo de trânsito (à direita).....119

Figura 28. Ilustração esquemática do método de Photo-CELIV, mostrando o pulso do laser e a curva de tensão aplicada com os seus tempos característicos (superior, curva triangular preta). $V_{máx}$ é a máxima tensão aplicada. Resposta da corrente para o caso ideal antes da incidência do laser (superior, curva retangular azul) e para o caso ideal após a incidência do laser (inferior, curva sólida azul) com a determinação do $\tau_{máx}$, e o caso no qual uma fração das cargas é extraída na segunda rampa (inferior, curva tracejada azul). Na parte superior à direita um esquema do dispositivo utilizado.....123

Figura 29. Substrato com o padrão de ITO utilizado para a preparação dos diodos (à esquerda) e porta-amostra utilizado para medir os diodos com capacidade para oito diodos (à direita). Em destaque, duas amostras prontas para a realização das medidas.....126

Figura 30. Estrutura dos dispositivos fabricados.....128

Figura 31. Termogramas dos compostos H1(superior) e H4 (inferior) obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min. Texturas ópticas observadas para o composto H1 (**a**) em 120 °C e na (**b**) temperatura ambiente e para o composto H4 (**c**) em 120 °C e na (**d**) temperatura ambiente. As imagens foram capturadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico durante o resfriamento a partir da fase isotrópica. A espessura da camada de CL (observada entre duas lâminas de vidro) é da ordem de micrometros (μm). Ampliação de 100 \times130

Figura 32. Curvas de TGA para os compostos H1 e H4.....132

Figura 33. Difractogramas obtidos para os compostos **a**) H1 e **b**) H4 na temperatura da mesofase em 120 °C. Os índices de Miller indicados nos gráficos correspondem a uma rede de simetria hexagonal.....134

Figura 34. Difractogramas obtidos para os compostos **a**) H1 e **b**) H4 com a dependência da temperatura.....136

Figura 35. Espectros de absorvância e fotoluminescência (PL) para os compostos **a)** H1 e **b)** H4, obtidos em clorofórmio e no estado sólido à temperatura ambiente. Para as medidas em CHCl₃, soluções diluídas de $1,52 \times 10^{-5}$ e $1,23 \times 10^{-6}$ mol/L para os compostos H1 e H4 foram utilizadas, respectivamente.....138

Figura 36. Espectros de **(a)** absorção e **(c)** fotoluminescência do composto H4 obtidos durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente para a fase isotrópica. Gráficos da **(b)** absorção e **(d)** fotoluminescência no comprimento de onda de máxima intensidade em função da temperatura.....143

Figura 37. Espectros de **(a)** absorção e **(c)** fotoluminescência do composto H1 obtidos durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente para a fase isotrópica. Gráficos da **(b)** absorção e **(d)** fotoluminescência no comprimento de onda de máxima intensidade em função da temperatura.....146

Figura 38. Imagens de AFM dos filmes spin-coating dos compostos H1 e H4 variando a concentração. Imagens obtidas para os filmes dos compostos H1**(a-c)** e H4 **(d-f)** para as concentrações de 15, 30 e 50 mg/ml. As imagens em **(g)** e **(h)** foram obtidas após o annealing dos filmes de H1 e H4 para a concentração de 30 mg/ml, respectivamente, a partir da fase isotrópica. O tamanho das imagens é de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$149

Figura 39. Imagens de MQLP obtidas para os filmes finos dos compostos H1 e H4. **(a, d)** À temperatura ambiente antes da realização do annealing. **(b, e)** Em 120 °C na fase Col_h após o lento resfriamento a partir da fase isotrópica e **(c, f)** na temperatura ambiente após o resfriamento a partir da fase isotrópica. Na imagem em **(b)** o círculo vermelho destaca a simetria sêxtupla da textura característica da fase colunar hexagonal. Ampliação de 100×.....151

Figura 40. Voltamogramas obtidos para o compostos H1 e H4, em solução e em filme, respectivamente, em relação ao par redox F_c/F_c^+ , com uma velocidade de varredura de 100 mV/s.....153

Figura 41. Representação esquemática do diagrama de energia correspondente aos dispositivos fabricados, indicando os níveis de energia HOMO e LUMO dos compostos H1 e H4. Estrutura dos dispositivos: ITO/PEDOT:PSS/CL/Ca/Al. E_g = Energia do band gap e Φ = Função Trabalho.....155

Figura 42. Alinhamento homeotrópico induzido para o filme do composto H4. **a)** Região do filme embaixo do metal (temperatura ambiente); **b)** Interface entre filme embaixo do metal – filme livre de metal (temperatura ambiente); **c)** Após 1 h em 120 °C embaixo do metal; **d)** Detalhe do domínio hexagonal (120 °C); **e)** Após 3 h embaixo do metal em 120 °C e **f)** interface entre filme embaixo do metal – filme livre de metal (temperatura ambiente).....158

Figura 43. Alinhamento homeotrópico induzido para o filme do composto H4 confinado entre dois eletrodos. **a)** Representação esquemática da organização das moléculas durante o annealing em 120 °C; **b)** Imagem óptica da região do filme embaixo da camada metálica em 120 °C, ilustrando a mudança de orientação dos domínios colunares com a ocorrência do alinhamento homeotrópico.....159

Figura 44. Medidas de GIWAXS realizadas à temperatura ambiente na estrutura do dispositivo para as regiões do filme do composto H4: **a)** livre da camada metálica, com a reflexão (001) paralela ao substrato e **b)** embaixo da camada metálica, com a reflexão (001) perpendicular ao substrato.....161

Figura 45. **a)** Ampliação da medida de GIWAXS realizada na região do filme livre da camada metálica, indicando o aparecimento da reflexão (100) e as reflexões de ordem superior (200) e (210) referentes à ordem hexagonal. **b)** Padrão de difração de raio-x esperado para os diferentes picos de Bragg ((100), (110), (200), (210), (300) e (310)) de uma mesofase Col_h exibindo orientação edge-on. A Figura 45 (b) foi adaptada a partir da referência 62.....162

Figura 46. Caracterização elétrica do filme fino produzido por spin-coating do composto H4 em uma estrutura de diodo. **(a)** Densidade de

corrente (esquerda) e luminância (direita) em função da tensão aplicada. **(b)**, **(c)** e **(d)** mostram os gráficos log-log das curvas J/V para o dispositivo antes, durante (120 °C por 1 h) e após (120 °C por 3 h) a realização do annealing, respectivamente. As linhas sólidas indicam o ajuste no regime SCLC trap-limited. Círculos, quadrados e triângulos representam as etapas antes, durante e após o annealing do dispositivo, respectivamente.....164

Figura 47. Mobilidade em função da voltagem $\mu(V)$ para o dispositivo antes, durante e após o annealing. A mobilidade foi obtida a partir dos valores de μ_0 e γ apresentados na Tabela 8, usando a equação 9 para o campo elétrico corrigido.....167

Figura 48. a) Espectro de eletroluminescência do dispositivo do composto H4 em 15 V obtido após o alinhamento homeotrópico do filme do CL e **b)** gráfico da eficiência da corrente em função da densidade de corrente.....169

Figura 49. Curvas de Foto-CELIV para o dispositivo do composto H4 alinhado homeotropicamente. **a)** Resposta da corrente para a amostra iluminada (curva vermelha) e para a amostra no escuro (curva preta) para 600 Hz e **b)** resposta da corrente para diferentes frequências medidas.....172

Figura 50. a) Curva de Foto-CELIV referente ao dispositivo do composto H4 alinhado homeotropicamente obtida para a frequência de 5 kHz; **b)** deconvolução e ajuste da curva de CELIV para 5 kHz, mostrando a existência de dois processos de extração na escala de tempo da medida.....174

Figura 51. Caracterização elétrica do filme espesso produzido por spin-coating do composto H4 na estrutura de diodo. Densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada para o dispositivo **a)** antes e **b)** após o annealing. **(c)** Gráfico log-log de J/V para o dispositivo após a realização do annealing (17 h em 130 °C). A linha sólida vermelha representa o ajuste no regime SCLC trap-limited. **d)** Mobilidade em função da voltagem $\mu(V)$ no regime SCLC trap-limited para o dispositivo após o annealing.....177

Figura 52. Transientes de TOF para o dispositivo do filme espesso de H4 obtidos para várias voltagens aplicadas antes do annealing.....181

Figura 53. Transientes de TOF para o dispositivo do filme espesso de H4 obtidos para 10 V em escala duplo-logarítmica **a)** antes e **b)** após o annealing. Os gráficos inseridos em cada caso mostram os transientes de corrente em escala linear.....183

Figura 54. Espectros de absorbância e fotoluminescência para os filmes finos de H4 produzidos por spin-coating e por evaporação térmica.....185

Figura 55. Imagens de AFM do filme evaporado do composto H4. O tamanho das imagens é de **a)** $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ e **b)** $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$186

Figura 56. Imagens de MOLP para o filme evaporado de H4 depositado na estrutura de diodo. As imagens foram obtidas à temperatura ambiente e mostram a região do filme embaixo da camada metálica: **a)** antes do annealing; **b)** após o annealing em $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas; **c)** e **d)** foram obtidas após o lento resfriamento a partir da fase isotrópica.....187

Figura 57. Medidas de GIWAXS realizadas à temperatura ambiente após o annealing do filme evaporado de H4 depositado na estrutura de diodo. **a)** Região do filme fora e **b)** embaixo da camada metálica.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 58. Caracterização elétrica do filme produzido por evaporação térmica do composto H4 na estrutura de diodo. **a)** Densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada para o dispositivo antes e após o annealing. **b)** Gráfico log-log de J/V para o dispositivo antes e **c)** após a realização do annealing (4 h em $120\text{ }^\circ\text{C}$), onde a linha sólida vermelha representa o ajuste no regime SCLC trap-limited. **d)** Mobilidade em função da voltagem $\mu(V)$ no regime SCLC trap-limited para o dispositivo antes e após o annealing.....191

Figura 59. Espectros de eletroluminescência para os dispositivos do composto H4 depositado por spin-coating (curva preta) e por

evaporação térmica (curva verde), obtidos em 15 e 25 V, respectivamente.....195

Figura 60. a) Estrutura do transistor fornecido pelo Instituto Fraunhofer na configuração bottom-gate bottom-contact para o filme de H4 evaporado. b) Imagem do eletrodo de ouro interdigitado obtida com um microscópio óptico. A largura do canal do transistor é $W = 10 \text{ nm}$ e o comprimento do canal é $L = 20 \text{ }\mu\text{m}$196

Figura 61. Características output (a, c) e curvas transfer (b, d) obtidas à temperatura ambiente para o transistor do filme de H4 evaporado antes e após o annealing (120 °C durante 4 horas), respectivamente.....197

Figura 62. Imagens de MOLP para o filme do composto H1 depositado na estrutura de diodo. As imagens em (a) e (b) foram obtidas à temperatura ambiente após o annealing em 130 °C por 3 horas e mostram as regiões do filme na interface filme livre-metal e embaixo da camada metálica, respectivamente. A imagem em (c) foi obtida antes do annealing e mostra a região do filme na interface filme livre-metal. A imagem em (d) foi obtida após o lento resfriamento a partir da fase isotrópica e mostra a região do filme embaixo da camada metálica após o annealing.....200

Figura 63. Caracterização elétrica do dispositivo fabricado para o composto H1. a) Densidade de corrente e luminância em função da voltagem aplicada para o dispositivo. b) Gráfico log-log de J/V , onde a linha sólida vermelha representa o ajuste no regime SCLC trap-limited. c) Mobilidade em função da voltagem $\mu(V)$ no regime SCLC trap-limited.....202

Figura 64. a) Espectro de eletroluminescência do dispositivo do composto H1 em 15 V e b) gráfico da eficiência da corrente em função da densidade de corrente.....205

Figura 65. Espectros de a) absorvância e b) fotoluminescência obtidos a partir dos filmes da bicamada e das misturas (25:75, 40:60, 50:50 e 60:40) para os compostos H1 e H4.....208

Figura 66. **a)** Filme fino da bicamada produzido por spin-coating através da deposição sequencial dos compostos H1 e H4 exposto à luz UV, mostrando uma fluorescência laranja (à esquerda) e **b)** imagem de AFM obtida para a superfície do filme da bicamada (à direita). O tamanho da imagem é de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$211

Figura 67. Imagens de MOLP obtidas à temperatura ambiente para os filmes da bicamada e das misturas depositados na estrutura de diodo após o annealing até a fase isotrópica. Imagem para o filme da **(a)** bicamada e da **(b)** mistura 50:50, mostrando a região de interface do filme livre de metal e do filme embaixo da camada metálica; As imagens em **(c)** e **(d)** mostram a região do filme da mistura 25:75 embaixo do metal e foram obtidas com os polarizadores cruzados e levemente descruzados, respectivamente; As imagens em **(e)** e **(f)** são referentes a região dos filmes das misturas 40:60 e 60:40 embaixo do metal e na interface do filme livre de metal e embaixo da camada metálica, respectivamente.....213

Figura 68. Densidade de corrente e luminância em função da voltagem aplicada para os dispositivos referentes **a)** à estrutura da bicamada e às misturas formadas a partir das proporções de H1:H4: **b)** 25:75, **c)** 40:60, **d)** 50:50 e **e)** 60:40.....215

Figura 69. Gráficos log-log de J/V , onde a linha sólida vermelha representa o ajuste teórico no regime SCLC trap-limited para os dispositivos referentes **a)** à estrutura da bicamada e às misturas formadas a partir das proporções de H1:H4: **b)** 25:75, **c)** 40:60, **d)** 50:50, **e)** 60:40.....217

Figura 70. Gráfico da mobilidade em função da voltagem $\mu(V)$ no regime SCLC trap-limited para os dispositivos fabricados para a estrutura da bicamada e para as misturas formadas a partir dos compostos H1 e H4.....219

Figura 71. **a)** Espectros de eletroluminescência e **b)** gráfico da eficiência da corrente em função da densidade de corrente obtidos a

partir dos dispositivos fabricados para a estrutura da bicamada e para as misturas produzidas a partir dos compostos H1 e H4.....221

Figura 72. **a)** Componentes reais da impedância e da **b)** capacitância para os dispositivos referentes aos compostos H1, H4 spin-coating e H4 evaporado. **c)** Componentes reais da impedância e da **d)** capacitância para os dispositivos referentes à bicamada e às misturas. As medidas AC apresentadas foram realizadas à temperatura ambiente para $V_{DC} = 0,0 \text{ V}$ e $V_{AC} = 0,5 \text{ V}$224

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mobilidade de buracos e elétrons em vários CLs calamíticos determinadas pelo método de Time-of-Flight (TOF).....	74
Tabela 2. Mobilidade de buracos e elétrons em vários CLs discóticos.....	75
Tabela 3. Temperaturas de transição (°C), variações de entalpia (kJ/mol) e temperaturas de decomposição (°C) dos compostos H1 e H4.....	131
Tabela 4. Dados obtidos a partir das medidas de DRX para os compostos H1 e H4 na mesofase Col _h em 120 °C.....	135
Tabela 5. Dados de absorção e emissão em solução e filme fino para os compostos H1 e H4.....	142
Tabela 6. Rugosidade média de superfície (RMS) e espessura para os filmes spin-coating dos compostos H1 e H4, para as concentrações de 15, 30 e 50 mg/ml.....	150
Tabela 7. Dados de Voltametria Cíclica para os compostos H1 e H4.....	154
Tabela 8. Valores obtidos para μ_0 e γ a partir do ajuste*	166
Tabela 9. Valores de mobilidade obtidos a partir da equação 29 para diferentes frequências ($\lambda = 480$ nm).....	173
Tabela 10. Valores de mobilidade obtidos para o composto H4 a partir dos diferentes métodos utilizados.....	198
Tabela 11. Dados de absorção, fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) para os filmes das estruturas de bicamada e das misturas, formadas a partir dos compostos H1 e H4.....	210

Tabela 12. Valores obtidos para μ_0 e γ a partir do ajuste teórico.....218

Tabela 13. Desempenho dos dispositivos fabricados para a estrutura da bicamada e para as misturas formadas a partir dos compostos H1 e H4.....223

Tabela 14. Dados obtidos a partir da caracterização AC para os dispositivos fabricados.....226

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CLs = Cristais líquidos

OLED = Diodo orgânico emissor de luz (Organic Light Emitting Diode)

OFET = Transistor orgânico de efeito de campo (Organic Field Effect Transistor)

OSC = Célula solar orgânica (Organic Solar Cell)

CLTs = Cristais líquidos termotrópicos

CLLs = Cristais líquidos liotrópicos

Cr = Fase cristalina

I = Líquido isotrópico

N = Mesofase nemática

N* = Mesofase nemática quiral

Sm = Mesofase esmética

SmA = Mesofase esmética A

SmB = Mesofase esmética B

SmC = Mesofase esmética C

SmB_{hex} = Mesofase esmética B hexática

SmF = Mesofase esmética F

SmB_{Cr} = Mesofase esmética B cristal

SmE = Mesofase esmética E

SmG = Mesofase esmética G

N_D = Mesofase nemática discótica

Col = Mesofase colunar

Col_r = Mesofase colunar retangular

Col_h = Mesofase colunar hexagonal

Col_{ob} = Mesofase colunar oblíqua

Col_{cub} = Mesofase colunar cúbica

Col_p = Mesofase colunar plástica

E_g = Energia da banda proibida (band gap óptico)

HOMO = Orbital molecular mais alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO = Orbital molecular mais baixo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

μ = Mobilidade dos portadores de carga

μ_e = Mobilidade de elétrons

μ_h = Mobilidade de buracos

MOLP = Microscopia óptica de luz polarizada

DSC = Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry)

TGA = Análises Termogravimétricas

DRX = Difração de raio-x

AFM = Microscópio de força atômica

GIWAXS = Espalhamento de raio-x em alto ângulo com incidência rasante (Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering)

GIXD = Difração de raio-x com incidência rasante (Grazing Incidence X-Ray Diffraction)

q_y = Direção paralela ao substrato

q_z = Direção perpendicular ao substrato

VC = Voltametria Cíclica

TBAPF₆ = Tetrabutilamônio hexafluorofosfato

E_{ox} = Potencial de oxidação

E_{red} = Potencial de redução

PEDOT:PSS = Poli(3-4-etilenodioxítiofeno)/poli(estireno sulfonado)

ITO = Óxido de estanho e índio (Indium Tin Oxide)

Φ = Função trabalho

E_{ex} = Energia do fóton emitido

E_{BE} = Energia de ligação do éxciton

PL = Fotoluminescência

Φ_{FL} = Rendimento quântico da fluorescência

EL = Eletroluminescência

I_d = Corrente no eletrodo do dreno (drain)

V_g = Voltagem aplicada no eletrodo da porta (gate)

V_d = Voltagem aplicada no eletrodo do dreno (drain)

V_{th} = Voltagem limiar (Threshold Voltage)

L = Comprimento do canal do transistor

W = Largura do canal do transistor

C = Capacitância

J = Densidade de Corrente

V = Voltagem

E = Intensidade do campo elétrico

e = Carga elementar do elétron

SCLC = Corrente limitada por carga espacial (Space Charge Limited Current)

ϵ = Constante dielétrica

ϵ_0 = Permissividade elétrica do vácuo

ρ = Densidade de carga

DOS = Densidade de estados

K = Constante de Boltzmann

T = Temperatura

γ = Coeficiente de Poole-Frenkel

μ_0 = Mobilidade para o campo elétrico nulo

V_Q = Voltagem de transição entre o regime ôhmico e o regime SCLC

x = Posição

Z = Impedância

f = Frequência

ω = Frequência angular

τ_0 = Tempo de relaxação dielétrica

R = Resistência

σ_{DC} = Condutividade no regime de corrente contínua obtida a partir das medidas AC

TOF = Tempo de Voo (Time of Flight)

τ_T = Tempo de trânsito

CELIV = Corrente de extração pelo aumento linear da tensão (Current Extraction Linear Increasing Voltage)

$\tau_{máx}$ = Tempo para a corrente máxima de extração

$j(0)$ = Corrente de deslocamento capacitiva

Δj = Transiente de corrente

V_{TFL} = Regime de condução para os estados de armadilhas preenchidas (Trap Filled Limit)

$\sigma_{J/V}$ = Condutividade obtida a partir do regime de condução ôhmica das curvas de densidade de corrente em função da voltagem aplicada

λ = Comprimento de onda

d = Espessura do filme orgânico

PDI = Perileno diimida

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	39
1.1 Introdução.....	39
1.2 Objetivos Gerais.....	43
1.2.1 Objetivos Específicos.....	43
CAPÍTULO 2	45
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	45
2.1 Semicondutores Orgânicos.....	45
2.2 Cristais Líquidos.....	49
2.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos.....	51
2.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos.....	53
2.2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos.....	55
2.3 Cristais Líquidos como Semicondutores.....	58
2.3.1 Semicondutores Orgânicos com Estrutura Discótica.....	58
2.4 Transporte dos Portadores de Carga em Semicondutores Líquido-Cristalinos.....	66
2.4.1 Condução Eletrônica e Iônica.....	66
2.4.2 Modelos para o Transporte de Carga Eletrônico.....	68
2.4.3 Cristais Líquidos Promissores para Aplicações em Eletrônica Orgânica.....	73
2.5 Dispositivos Eletrônicos e Optoeletrônicos.....	76
2.5.1 Diodos Emissores de Luz Orgânicos (Organic Light Emitting Diodes-OLEDs).....	77
2.5.2 Transistores de Efeito de Campo Orgânicos (Organic Field Effect Transistors-OFETs).....	83
2.5.3 Células Solares Orgânicas (Organic Solar Cells-OSCs).....	88
CAPÍTULO 3	91
MATERIAIS ESTUDADOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	91
3.1 Materiais.....	91
3.2 Caracterização Mesomórfica dos Cristais Líquidos.....	93
3.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	94
3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	95
3.2.3 Difração de Raio-X em Cristais Líquidos (DRX).....	96
3.2.4 Difração de Raio-X em Cristais Líquidos Discóticos.....	97

3.2.5	Preparação das Amostras para as Medidas de DRX com Variação de Temperatura	98
3.3	Difração de Raio-X em Alto Ângulo com Incidência Rasante (Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering - GIWAXS).....	98
3.4	Medidas de Absorbância e Fluorescência.....	101
3.5	Medidas de Microscopia de Força Atômica – AFM.....	102
3.6	Caracterização Eletroquímica – Voltametria Cíclica.....	103
3.7	Caracterização Elétrica.....	105
3.7.1	Medidas de Corrente em função da Tensão (Caracterização DC)	106
3.7.2	Espectroscopia de Impedância (AC).....	112
3.8	Tempo de Voo (Time of Flight - TOF).....	117
3.9	Extração da Corrente pelo Aumento Linear da Tensão (Current Extraction by Linear Increasing Voltage-CELIV).....	122
3.10	Preparação das Amostras para a Caracterização Elétrica.....	125
3.10.1	Limpeza dos Substratos	125
3.10.2	Caracterização DC dos Compostos Líquido-Cristalinos: Deposição dos Filmes e Preparação dos Dispositivos	127
3.10.3	Caracterização AC dos Compostos Líquido-Cristalinos.....	128
	CAPÍTULO 4.....	129
	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	129
4.1	Propriedades Líquido-Cristalinas: MOLP, DSC, TGA e DRX.....	129
4.2	Propriedades Fotofísicas.....	137
4.2.1	Absorção e Emissão em Função da Temperatura para os Filmes Finos.....	142
4.3	Morfologia dos Filmes Finos.....	147
4.4	Caracterização Eletroquímica – VC.....	152
4.5	Caracterização Elétrica - DC.....	155
4.5.1	Filme Fino Produzido por Spin-Coating para o Composto H4 – Alinhamento Homeotrópico, Medidas de Raio-X com Incidência Rasante e Medidas J/V.....	156
4.5.2	Filme Fino Produzido por Spin-Coating para o Composto H4 - Medidas de Foto-CELIV.....	170
4.5.3	Filme Espesso Produzido por Spin-Coating para o Composto H4 - Medidas J/V e Medidas de TOF.....	176
4.5.4	Filme Fino Produzido por Evaporação Térmica do Composto H4 Aplicado na Estrutura de Diodo.....	184

4.5.5 Filme Fino Produzido por Evaporação Térmica do Composto H4 Aplicado na Estrutura de Transistor.....	195
4.5.6 Filme Fino do Composto H1 – MOLP e Medidas J/V.....	199
4.5.7 Heterojunções de Bicamada e de Volume a partir dos Compostos H1 e H4	206
4.6 Caracterização Elétrica – AC.....	223
CAPÍTULO 5.....	227
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	227
CAPÍTULO 6.....	231
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	231
CAPÍTULO 7.....	249
ANEXOS.....	249
Anexo 7.1: Artigo Científico Publicado.....	249
Anexo 7.2: Modelo Teórico para as Curvas J/V.....	250

CAPÍTULO 1

Neste capítulo é abordada a motivação em estudar compostos líquido-cristalinos como semicondutores orgânicos para aplicações no campo da eletrônica orgânica. Os objetivos gerais e específicos desta tese são apresentados no final deste capítulo.

1.1 Introdução

A eletrônica orgânica tem progredido rapidamente nos últimos anos com dispositivos como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - Organic Light Emitting Diodes) entrando no mercado, e com a realização de protótipos eficientes de transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs - Organic Field Effect Transistors), células solares (OSCs – Organic Solar Cells) e sensores.¹ Displays para smartphones, células solares portáteis e telas de televisão curvadas são apenas alguns exemplos da crescente presença da eletrônica orgânica em nossas vidas. Os OLEDs de matriz ativa já invadiram o mercado de TVs e inclusive celulares com telas flexíveis. A LG lançou recentemente no Brasil uma TV com tela de tecnologia OLED, curvada, de 55 polegadas e 4 milímetros de espessura. A LG também lançou um smartphone com tela de OLED, curvada e flexível, com 6 polegadas e 8 milímetros de espessura. Além disso, os OLEDs têm recebido crescente atenção no mercado de iluminação.² Os OFETs tornaram-se altamente promissores para aplicações em papel eletrônico, sensores, etiquetas de identificação de frequência de rádio e telas de matriz ativa. O desempenho dos OFETs já supera os dispositivos de silício amorfo ($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), apresentando mobilidades de $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para filmes finos orgânicos, e de até $\sim 15\text{-}40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para monocristais orgânicos.^{3,4} OSCs com alta eficiência de conversão foram recentemente obtidas⁵ e o desenvolvimento recente em dispositivos estiráveis amplia a gama de aplicações destes materiais.⁶

Embora as moléculas e polímeros semicondutores orgânicos ainda não possam competir com os semicondutores inorgânicos, como o silício e o germânio, em termos de transporte de cargas e desenvolvimento industrial, eles oferecem excelentes vantagens tecnológicas quando comparados a estes semicondutores tradicionais. O interesse em eletrônica orgânica provém principalmente da

possibilidade de produzir dispositivos flexíveis, com grandes áreas ativas, baixo custo de produção e baixo peso. Além disso, o interesse nos semicondutores orgânicos é impulsionado pela premissa de facilidade de processamento, através de métodos como deposição por solução, evaporação térmica e impressão.¹ A versatilidade dos processos de síntese e a compatibilidade com uma vasta gama de substratos tais como os vidros transparentes e os materiais poliméricos flexíveis, também tornam estes materiais muito atrativos para aplicações tecnológicas.

A tecnologia baseada nos semicondutores inorgânicos, apesar de possuir os processos de obtenção e purificação do silício bem conhecidos e largamente utilizados na produção de componentes eletrônicos, apresenta algumas limitações. Sejam elas relacionadas às propriedades de armazenamento de dados ou ao exaustivo processo de purificação, o qual eleva o custo dos produtos finais. A busca por dispositivos optoeletrônicos que operem com baixo consumo de energia, com baixo custo de produção e alta eficiência, tem impulsionado muitas pesquisas na área da eletrônica orgânica. Embora grandes avanços tenham sido feitos nesta área, o uso de moléculas orgânicas na fabricação dos dispositivos também ainda apresenta limitações, principalmente derivadas de problemas de estabilidade, os quais estão sendo superados pela busca e concepção de novos materiais e também por melhorias relacionadas à arquitetura dos dispositivos.

Os semicondutores orgânicos geralmente são divididos em duas classes: os materiais com baixo peso molecular, conhecidos como moléculas pequenas, e os polímeros conjugados. Enquanto as propriedades fundamentais de ambas as classes são essencialmente as mesmas, uma diferença entre estes materiais reside na forma como eles são processados para formar filmes finos. Enquanto as moléculas pequenas são usualmente depositadas por evaporação a vácuo, os polímeros conjugados são processados a partir de solução, por exemplo, por spin-coating ou técnicas de impressão. Os polímeros não podem ser termicamente evaporados devido à decomposição durante o processo, resultado do seu peso molecular elevado. As duas classes de materiais têm em comum o fato de que a maioria das suas propriedades, tais como energia de ionização, afinidade eletrônica, energia do band gap, solubilidade e estabilidade em atmosfera ambiente, podem ser amplamente ajustadas alterando a composição química da molécula.⁷

Além dos polímeros conjugados e das moléculas pequenas, recentemente os cristais líquidos (CLs) têm atraído muita atenção da comunidade científica como um promissor semiconductor molecular auto-organizado. O seu potencial de aplicação em eletrônica orgânica inclui OFETs, OLEDs, OSCs, etc.⁶ Elevadas mobilidades para os portadores de carga, a partir de $1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para semicondutores líquido-cristalinos tipo-p, até $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para semicondutores líquido-cristalinos tipo-n, têm sido encontradas.¹ Existem alguns reviews recentes na literatura⁸⁻¹³ discutindo as vantagens de aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Em todos os casos a mobilidade dos portadores de carga é fortemente dependente do grau de ordenamento molecular, o qual depende do tipo de molécula e das interações intermoleculares. Nestes reviews, além dos aspectos específicos dos CLs para uso potencial em dispositivos optoeletrônicos, também são discutidos os progressos e a necessidade de desenvolvimento de novos CLs promissores, bem como, uma atenção especial é voltada às técnicas de alinhamento que melhoram o desempenho dos dispositivos. Dependendo da aplicação desejada (diodo ou transistor), o ordenamento molecular mais adequado pode ser obtido.

A molécula de um CL consiste de um núcleo rígido com sistema π -eletrônico conjugado e cadeias alquílicas em posições periféricas. Enquanto o sistema π -eletrônico conjugado é responsável pela condução das cargas, as partes flexíveis da molécula são fundamentais para a obtenção de filmes finos de grandes áreas com alinhamento uniforme das moléculas, além de atuarem como camada isolante em torno do centro rígido. A grande vantagem destes sistemas é que eles aliam a organização molecular dos sistemas cristalinos, necessária ao trânsito das cargas, à fluidez de um líquido, facilitando o processamento do material. Outra característica importante dos CLs é a resposta à estímulos externos, sendo possível modificar seu empacotamento e organização molecular por ação de temperatura, tratamentos de superfície, efeitos de campo elétrico ou campo magnético, ou até por efeito de luz.^{8,14,15} Estas características são refletidas nas suas propriedades de transporte de carga, e influenciam, portanto, nas suas propriedades elétricas.

A descoberta de condução eletrônica em CLs foi estabelecida em 1993 em um CL discótico, hexapentiloxitriifenileno (HPT).¹⁶ Pouco

tempo depois, em 1995, a condução eletrônica foi descoberta em um CL calamítico derivado do centro 2-fenilbenzotiazol (7O-PBT-S12).¹⁷ A Figura 1 mostra as estruturas químicas destes materiais. Em 1994, Adam e colaboradores¹⁸ obtiveram um elevado valor para a mobilidade de buracos ($0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) de um CL discótico derivado do trifenileno. Este fato motivou uma enorme atividade de pesquisa voltada para o entendimento do transporte de carga em mesofases discóticas. Desde então, a condução eletrônica tem sido investigada em alguns tipos de CLs colunares^{19,20} e esméticos,²¹⁻²⁶ os quais serão devidamente definidos mais adiante.

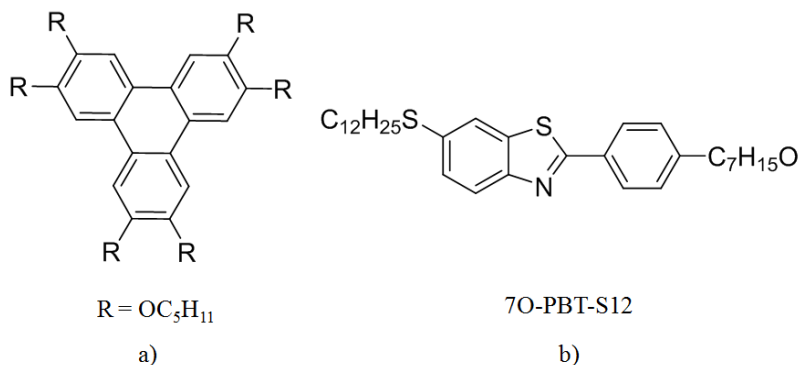


Figura 1. Primeiros CLs para os quais a condução eletrônica foi descoberta: **a)** cristal líquido discótico - hexapentiloxitriphenileno (HPT) e **b)** cristal líquido esmético - 2- fenilbenzotiazol.

Para a aplicação de CLs em dispositivos eletrônicos, eles precisam apresentar, principalmente, elevada mobilidade dos portadores de carga e uma ampla faixa de temperatura para as suas fases, incluindo a temperatura ambiente. Os semicondutores líquido-cristalinos vêm se mostrando muito promissores para aplicações em eletrônica orgânica devido, principalmente, às características de fácil processamento e à propriedade de auto-cura (self-healing), isto é, a habilidade da fase de reparar espontaneamente defeitos estruturais que possam surgir, os quais atuam como armadilhas para os portadores de carga.²⁷ Uma das principais vantagens dos CLs é que eles podem ser processados por solução, assim como os polímeros, ou podem ser preparados em filmes finos por deposição a vácuo, como a maioria das moléculas pequenas.

Os CLs luminescentes são de particular interesse para atuarem como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, pois através da organização molecular é possível modificar e controlar as suas propriedades eletro-ópticas. Os CLs discóticos derivados do centro perileno,²⁸ exibindo fases colunares, têm sido empregados com sucesso em OLEDs.²⁹⁻³¹ Estas fases apresentam tipicamente elevadas mobilidades dos portadores de carga, podendo chegar a $0,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.^{32,33}

1.2 Objetivos Gerais

A potencialidade dos CLs como semicondutor orgânico vem sendo intensamente investigada, contribuindo para novas aplicações no ramo da eletrônica orgânica. Assim, o tema deste trabalho é bastante atual e de suma relevância tecnológica. Dentro deste cenário bastante promissor, o principal objetivo deste trabalho é caracterizar e avaliar o potencial de aplicação de novos CLs colunares, contendo o centro aromático perileno, como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Caracterização das propriedades mesomórficas dos compostos líquido-cristalinos através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e difração de raio-x;
- Estudo das propriedades fotofísicas, através de espectroscopia de absorvância UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência, em solução e no estado sólido. Para os filmes finos também realizar medidas de absorção e fluorescência em função da temperatura;
- Determinação dos níveis de energia HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) através de medidas de voltametria cíclica, juntamente com a energia do band gap óptico obtido a partir da medida de absorvância em filme;
- Investigação dos parâmetros adequados para a obtenção de filmes finos uniformes a partir dos processos de deposição por

solução, usando spin-coating, e/ou por evaporação térmica. Após a produção dos filmes, os aspectos morfológicos como rugosidade média de superfície e espessura podem ser analisados com um microscópio de força atômica;

- Investigação da influência de tratamentos térmicos nas propriedades de organização e empacotamento molecular dos filmes finos dos compostos líquido-cristalinos. A eficiência destes tratamentos pode, em um primeiro momento, ser verificada pelas observações feitas através do microscópio óptico de luz polarizada;
- Aplicação dos filmes finos em estruturas de dispositivo (diodo e transistor) e caracterização elétrica dos novos materiais. No caso dos diodos serão realizadas medidas de densidade de corrente em função da voltagem aplicada (J/V) e espectroscopia de impedância para verificar o efeito do ordenamento das mesofases colunares nas propriedades condutoras.
- Caracterização J/V dos dispositivos, a fim de determinar as propriedades de condução através do uso de modelos teóricos existentes na literatura. Comparar os resultados de mobilidade obtidos pela aplicação do modelo teórico às curvas experimentais J/V com os resultados obtidos através de medidas de mobilidade de carga usando as técnicas de TOF (Time-of-Flight) e Foto-CELIV (Current Extraction by Linear Increasing Voltage).
- Produzir dispositivos de heterojunções de bicamada e de volume a partir de diferentes combinações dos compostos H1 (perileno tetraéster) e H4 (benzo[ghi]perileno-diimida-diéster). Os filmes formados a partir das misturas podem ser submetidos ao processo de tratamento térmico para verificar a ocorrência da orientação face-on das moléculas nestas estruturas.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo destaca as propriedades dos CLs como semicondutores orgânicos e apresenta uma introdução sobre as principais classes existentes destes materiais e os principais tipos de mesofases exibidas por eles. No final deste capítulo é feita uma breve abordagem sobre os aspectos gerais de dispositivos eletrônicos, tais como os OLEDs, OFETs e OSCs.

2.1 Semicondutores Orgânicos

Desde a primeira publicação citando o termo semicondutor orgânico, em 1954, escrita por Inokuchi,³⁴ as pesquisas nesta área têm apresentado grandes avanços. O balanço entre maior mobilidade de carga, estabilidade e processabilidade é um dos grandes desafios no desenvolvimento destes materiais.

Para ser promissor como um semicondutor, um material orgânico deve possuir um sistema π -eletrônico conjugado com grande deslocalização da nuvem eletrônica, pois o comportamento dos seus orbitais moleculares deve ser parecido com o comportamento das bandas eletrônicas de um semicondutor inorgânico. Em uma molécula orgânica, o átomo de carbono é a principal unidade constituinte. O estado fundamental eletrônico do carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$, com quatro elétrons de valência. Os orbitais de valência se hibridizam podendo levar a três diferentes estados de hibridização: sp^3 , sp^2 ou sp . Nos polímeros saturados, os elétrons de valência dos átomos de carbono da cadeia principal são hibridizados na configuração sp^3 , onde os quatro elétrons de valência de cada átomo de carbono formam ligações covalentes simples com os átomos vizinhos. Estas ligações são denominadas como ligações sigmas σ . Como resultado, os orbitais eletrônicos são totalmente saturados. A diferença de energia entre as ligações ligante σ e antiligante σ^* é grande, assim estes materiais são tipicamente isolantes, transparentes na região visível do espectro eletromagnético e formam o que usualmente chamamos de “plásticos”.³⁵

Já os materiais conjugados são caracterizados por uma alternância

de ligações duplas e simples entre os átomos de carbono da cadeia principal. Essa configuração decorre da hibridização sp^2 , onde três dos elétrons de valência ocupam orbitais moleculares ligantes σ , que cada átomo de carbono forma com os seus vizinhos, e o quarto elétron de valência ocupa um orbital p_z com a nuvem eletrônica deslocalizada. Estes orbitais p_z se sobrepõem em um plano perpendicular ao plano que contém as ligações σ , dando origem as ligações π (Figura 2a). Estas ligações dão origem aos orbitais moleculares ligante π e antiligante π^* . As bandas π podem estar semi-preenchidas (características de material metálico) ou completamente preenchidas (características de material semiconductor). A diferença de energia entre os orbitais ligante π e antiligante π^* , conhecidos como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), respectivamente, é menor do que entre os orbitais ligante σ e antiligante σ^* . Enquanto as ligações σ levam em conta a rigidez do material, as ligações π são responsáveis pelas propriedades ópticas e elétricas. Os níveis de energia HOMO e LUMO são análogos à banda de valência e à banda de condução, respectivamente, de um semiconductor inorgânico.³⁶ Uma das formas de determinar experimentalmente estes níveis de energia é através da técnica de Voltametria Cíclica (VC).

A absorção de um fóton de energia apropriada pode promover um dos elétrons π para o orbital antiligante π^* (Figura 2b). As excitações eletrônicas mais baixas das moléculas conjugadas são as transições π - π^* , com um gap de energia (energia da banda proibida do material, $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$) tipicamente entre 1,5–3,0 eV, levando estes materiais a absorver e emitir luz no espectro visível. A energia do band gap dos semicondutores orgânicos pode ser controlada pelo grau de conjugação em uma molécula. Além disso, a Química oferece uma ampla gama de possibilidades para ajustar as propriedades optoeletrônicas destes materiais.

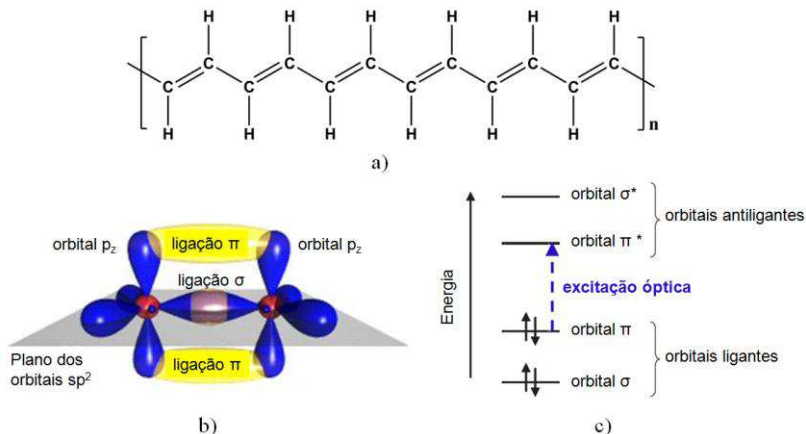


Figura 2. a) Ilustração do sistema π -eletrônico conjugado para a estrutura do trans-poliacetileno, mostrando a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia principal; b) Ilustração da hibridização sp^2 para a molécula de eteno: a sobreposição dos orbitais π de dois átomos de carbono consecutivos leva a um orbital com a nuvem eletrônica deslocalizada, permitindo um caminho para os portadores se deslocarem ao longo da cadeia e c) níveis de energia dos orbitais moleculares σ e π , onde a excitação eletrônica mais baixa de uma molécula orgânica conjugada ocorre entre o orbital ligante π e o orbital antiligante π^* .

No que diz respeito ao transporte dos portadores de carga, em contraste com os semicondutores inorgânicos, a estrutura de estado sólido dos materiais orgânicos se baseia em interações fracas, principalmente de van der Waals e interações dipolo-dipolo entre as moléculas vizinhas. Para os semicondutores inorgânicos, as funções de onda eletrônicas são deslocalizadas por todo o semicondutor, resultando em bandas de valência e de condução energeticamente quase contínuas de até 8 eV, permitindo o transporte por bandas. Para os semicondutores orgânicos, entretanto, a deslocalização da função de onda eletrônica é fraca, resultando em uma divisão dos níveis HOMO/LUMO em bandas energeticamente estreitas da ordem de 100 meV.³⁷ Como os elétrons π são deslocalizados em relação aos elétrons σ , eles possuem maior mobilidade para se mover ao longo da cadeia conjugada.

Em um semicondutor orgânico, os buracos (isto é, a ausência de elétrons a partir do nível de energia HOMO) e os elétrons são transportados através dos níveis de energia HOMO e LUMO, respectivamente. A condução de carga é um processo intermolecular no qual os elétrons π podem saltar de sítio para sítio entre os átomos de carbono, com uma baixa barreira de energia potencial em comparação ao potencial de ionização.

Os semicondutores orgânicos são classificados de acordo com o tipo de portador de carga majoritário: se os buracos são os portadores de carga majoritários, o semicondutor é dito tipo-p; já se os elétrons são os portadores de carga majoritários, o semicondutor é dito tipo-n.³⁸ Os semicondutores orgânicos tipo-p possuem baixo potencial de ionização e, portanto, podem facilmente doar elétrons, sendo denotados como doadores de elétrons. Os semicondutores orgânicos tipo-n possuem alta afinidade eletrônica e podem facilmente aceitar elétrons, sendo denotados como aceitadores de elétrons. Atualmente, existem poucos semicondutores orgânicos tipo-n sendo estudados. Em geral, a maioria dos semicondutores orgânicos estudada apresenta condução tipo-p. Existem mais impurezas moleculares que podem atuar como estados de armadilha (como aceitadores de elétrons) para os elétrons do que para os buracos. Os semicondutores orgânicos tipo-n geralmente são instáveis às condições ambientes e podem reagir rapidamente com o oxigênio e a água. Assim, o estudo de semicondutores tipo-n requer uma pureza muito alta para o material. Os materiais tipo-n com mobilidade eletrônica mais elevada atualmente são os derivados do fulereno (C_{60}) e os derivados do perileno diimida (PDI).^{4,27,39}

A eficiência do transporte de carga nos semicondutores orgânicos é quantificada pela mobilidade dos portadores de carga, a qual representa o desempenho dos dispositivos. A mobilidade dos portadores de carga (μ) reflete a velocidade dos buracos/elétrons sob a aplicação de um campo elétrico. Na busca por elevadas mobilidades, a falta de um entendimento completo do mecanismo de transporte de carga em semicondutores orgânicos, implica em uma importante limitação. Modelos de transporte⁴⁰ têm sido propostos em dois regimes extremos dependendo do grau de ordem dos materiais: um transporte por bandas, o qual aconteceria em monocristais altamente purificados, e um regime por hopping, no qual o portador salta a partir de um sítio localizado para o próximo, ocorrendo para materiais poliméricos e amorfos. Contudo,

semicondutores monocristalinos são afetados pela desordem dinâmica causada pelos movimentos nucleares, enquanto os semicondutores poliméricos de elevadas mobilidades apresentam grandes domínios cristalinos, o que faz com que eles nem apresentem um mecanismo de bandas idealizado nem um modelo polarônico aplicável.⁴¹ Independente do tipo de transporte considerado, a magnitude do acoplamento eletrônico, o qual expressa a facilidade de transferência de uma carga entre duas moléculas adjacentes, desempenha um papel fundamental no entendimento das propriedades de transporte de carga.⁴⁰ O acoplamento eletrônico é altamente sensível às posições relativas das unidades que interagem, portanto, a eficiência do transporte de carga está fortemente relacionada à extensão da ordem molecular no volume do material. No entanto, a organização supramolecular pode comprometer a processabilidade do material. Assim, enquanto as moléculas perfeitamente ordenadas encontradas nos monocristais têm demonstrado expressivas mobilidades, estes materiais são frágeis, quebradiços e difíceis de serem processados. Ao contrário, os semicondutores poliméricos processados por solução apresentam os requisitos de fabricação de baixo custo eletrônico, mas a mobilidade é baixa devido à desordem molecular. Uma situação intermediária pode ser encontrada no uso de CLs, materiais “moles” auto-organizados, caracterizados por um dinamismo o qual facilita o processamento dos materiais, enquanto mantém a ordem supramolecular significativa, podendo ainda suprimir a formação de defeitos.¹

2.2 Cristais Líquidos

Sólidos cristalinos são materiais que apresentam ordenamento tridimensional de seus átomos ou moléculas. Eles exibem ordem de longo alcance translacional, orientacional e rotacional, constituindo uma rede cristalina, na qual os átomos ou moléculas estão arranjados rigidamente em torno de uma posição fixa e estão próximos uns dos outros. Os sólidos são frequentemente anisotrópicos, isto é, as suas propriedades variam conforme a direção na qual são analisadas. Já nos líquidos, as moléculas constituintes estão distribuídas aleatoriamente em um volume qualquer, ou seja, elas não exibem ordem posicional de longo alcance, orientacional e rotacional em nenhuma direção do

espaço. Assim, eles são isotrópicos, e as suas propriedades não dependem da direção de análise.

Os CLs são caracterizados por apresentarem um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem posicional e orientacional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem posicional de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases.⁴² O grau de desordem aumenta com o aumento da temperatura. A Figura 3 ilustra as possíveis mesofases líquido-cristalinas presentes entre o estado sólido cristalino e o estado líquido isotrópico para as moléculas de um CL exibindo a forma de bastão. As mesofases esméticas e nemáticas serão descritas a seguir.

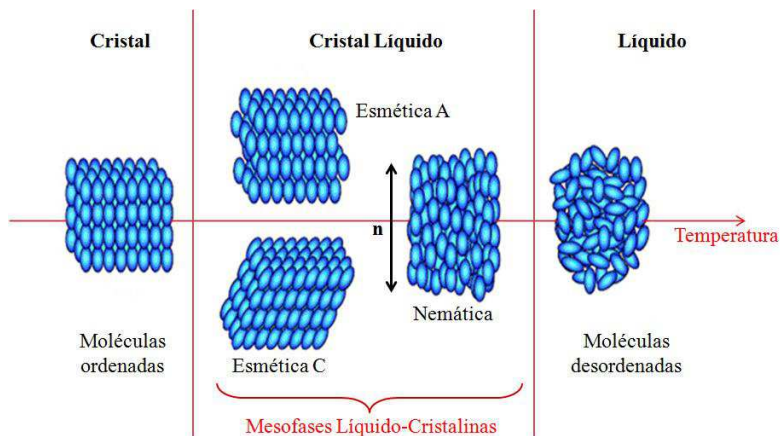


Figura 3. Representação esquemática do arranjo molecular durante as transições de fase entre as fases cristal, cristal líquido (esmética e nemática) e líquido isotrópico em função da temperatura.

Por definição, as moléculas que apresentam propriedades líquido-cristalinas são denominadas **mesógenos**, enquanto que as fases existentes entre a sólida e a líquida são designadas por **mesofases**. As interações supramoleculares tais como as forças de van der Waals, interações dipolares ou quadrupolares, interações de transferência de carga e ligações de hidrogênio, desempenham um papel crucial na formação dos CLs e na determinação das mesofases.⁴³

As mesofases líquido-cristalinas compartilham algumas das propriedades dos líquidos isotrópicos, como fluidez, e algumas das

propriedades dos sólidos cristalinos, apresentando anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Os CLs são classificados em mesofases essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento. Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade.⁴⁴ Dependendo da estrutura molecular o sistema pode passar por uma ou mais fases intermediárias antes de chegar à fase líquida isotrópica (I) durante o seu aquecimento, como pode ser visto na Figura 3.

A combinação de ordem e fluidez resulta em diversas mesofases com propriedades para inúmeras aplicações. Recentemente, aplicações biomédicas, tais como em guias de droga, ligações de proteínas e na detecção de micróbios, têm sido demonstradas. Na ciência dos materiais, embora os CLs ofereçam diversas aplicações como em sensores de temperatura (termômetros médicos), solventes em reações químicas, em cromatografia, em espectroscopia, em holografia, etc, eles são principalmente conhecidos por sua exploração extensiva em dispositivos eletro-ópticos de visualização, tais como relógios, calculadoras, telefones, câmeras, computadores portáteis, televisores de tela plana, etc.^{43,45}

De acordo com os parâmetros físicos mais relevantes nas transições de fase os CLs são divididos em duas classes: os **termotrópicos** (CLTs) e os **liotrópicos** (CLLs). Nos CLTs as transições de fase a partir do estado sólido cristalino (Cr) para o estado líquido-cristalino e a partir do estado líquido-cristalino para o estado líquido isotrópico, ocorrem por ação da temperatura. Neste caso, as fases existentes entre a sólida e a líquida são denominadas mesofases termotrópicas. As mesofases liotrópicas se formam na presença de um solvente adequado. Enquanto os CLTs apresentam a molécula como unidade fundamental para a ocorrência de uma mesofase, os CLLs possuem agregados de moléculas anfífilas como geradoras de mesomorfismo e são encontrados abundantemente em sistemas biológicos.⁴⁴ A classe de CLLs não será discutida neste trabalho, visto que todos os compostos investigados são CLTs.

2.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Para os CLTs, o comportamento mesomórfico pode ser observado durante o processo de fusão do estado sólido cristalino ou mesmo durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico. Esta é a classe dos CLs que impulsionou as aplicações tecnológicas destes materiais.

Os CLTs são necessariamente constituídos por compostos orgânicos cujas moléculas apresentam anisometria de forma (alongadas, achatadas, etc...). De acordo com a forma estrutural das moléculas que constituem os CLTs, eles foram durante muitos anos classificados em **calamíticos** e **discóticos**. Os CLs calamíticos são formados por moléculas orgânicas que exibem um formato alongado, semelhante a um bastão, onde um dos eixos moleculares é significativamente maior do que os outros dois (Figura 4a). Os CLs discóticos são formados por moléculas orgânicas que exibem um formato achatado, na forma de disco, onde dois dos eixos moleculares são muito maiores do que o outro, com a parte central das moléculas possuindo rigidez (Figura 4b).

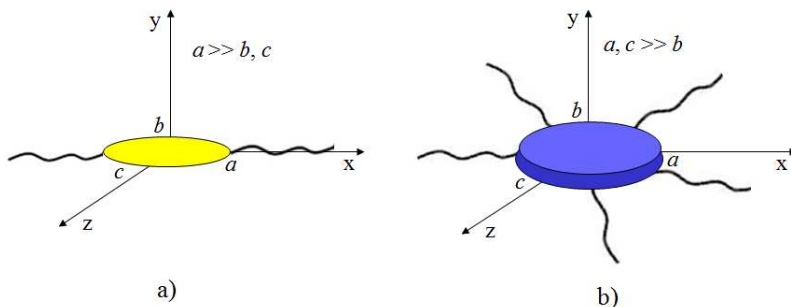


Figura 4. Representação esquemática da anisometria molecular em CLs termotrópicos **a)** calamíticos (moléculas em forma de bastão) e **b)** discóticos (moléculas em forma de disco).

Esta classificação (calamítico e discótico) abrange quase todos os compostos que apresentam comportamento líquido-cristalino. Contudo, nos últimos anos uma nova classe de CLTs com formas não convencionais⁴⁶ vem sendo estudada. Tais compostos podem apresentar as mais variadas formas: cones, anéis, centros curvados ou com formato de banana, etc.

2.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Além da sua importância quanto aos aspectos de pesquisa básica em Física e em Química, os CLTs calamíticos possuem grande importância tecnológica.

De acordo com as suas propriedades estruturais e ordem molecular, as mesofases exibidas pelos CLTs calamíticos, segundo a nomenclatura original proposta por Friedel em 1922,^{47,48} foram classificadas como: **nemáticas**, **colestéricas** e **esméticas**. A Figura 5 apresenta a organização molecular exibida por alguns tipos de fases calamíticas. A ordem orientacional em todos os casos é definida pela direção preferencial dada pelo diretor \mathbf{n} .

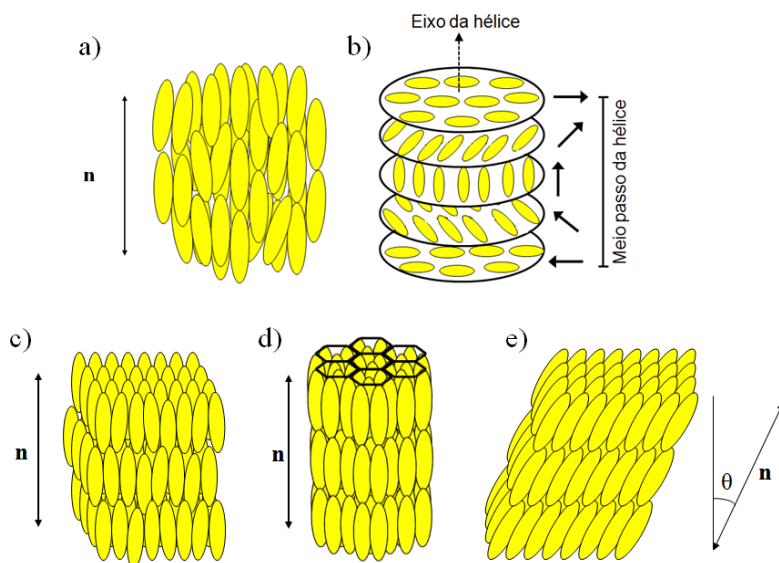


Figura 5. Representação esquemática das mesofases calamíticas, onde as moléculas estão orientadas segundo a direção dada pelo diretor \mathbf{n} : **a)** mesofase nemática (N), **b)** mesofase nemática quiral (N^*), **c)** mesofase emética A (SmA), **d)** mesofase esmética B (SmB) e **e)** mesofase esmética C (SmC).

Na mesofase **nemática** (N) (Figura 5a) as moléculas apresentam apenas ordem orientacional, estando orientadas, em média, paralelas ao diretor **n**. Esta mesofase apresenta fluidez semelhante ao estado líquido isotrópico (I). A fase N é a fase utilizada na grande maioria dos displays de CL desenvolvidos ao longo das últimas décadas. Na mesofase **colestérica**, também conhecida como mesofase nemática quiral (N^{*}) (Figura 5b), o diretor descreve uma rotação em forma de hélice.

Nas mesofases **esméticas** (Sm) as moléculas encontram-se arranjadas em camadas, paralelas entre si, apresentando ordem orientacional bem definida e ordem posicional em pelo menos uma direção. Devido às diferentes direções de orientação e ordem posicional no interior das camadas, existem vários tipos de mesofases esméticas, as quais são nomeadas desde a letra A até a letra K.⁴⁸⁻⁵⁰ Embora existam diversos tipos de mesofases esméticas, os tipos mais comumente observados são as mesofases esmética A (SmA), esmética B (SmB) e esmética C (SmC). Na mesofase **SmA** (Figura 5c) as moléculas estão orientadas com seus longos eixos moleculares perpendiculares aos planos das camadas e não possuem ordem posicional no interior da camada. Na mesofase **SmB** (Figura 5d) as moléculas apresentam ordem posicional hexagonal no interior das camadas. Na mesofase **SmC** (Figura 5e), a qual exibe estrutura semelhante à mesofase SmA, as moléculas apresentam um ângulo de inclinação θ em relação à normal das camadas.

As bem conhecidas fases esméticas A e C não apresentam ordem no interior das camadas, entretanto, várias outras fases esméticas (B, E, F, G, H, I, J e K) exibem ordem de longo alcance no interior das camadas. Estas fases têm uma forte melhoria no ordenamento dos centros aromáticos conjugados e são muito atraentes como semicondutores orgânicos. Dependendo da ordem existente nas camadas, estas fases esméticas são ditas “fases hexáticas” (hex) ou “cristais desordenados”.

Nas fases esméticas as moléculas podem adotar duas orientações características em relação à superfície. As moléculas podem estar alinhadas com os seus longos eixos moleculares perpendiculares à superfície (alinhamento homeotrópico), enquanto as camadas esméticas estão arranjadas paralelas ao substrato (Figura 6a). Neste caso, a condução eletrônica ocorre paralela à superfície e, portanto, esta configuração é desejada para aplicação em transistores. No segundo

caso, as moléculas estão alinhadas com os longos eixos moleculares paralelos à superfície (alinhamento planar), enquanto as camadas esmécticas estão perpendiculares à ela (Figura 6b). O transporte de cargas ocorre ao longo destas camadas e esta configuração é desejada para aplicação em estruturas de diodo.

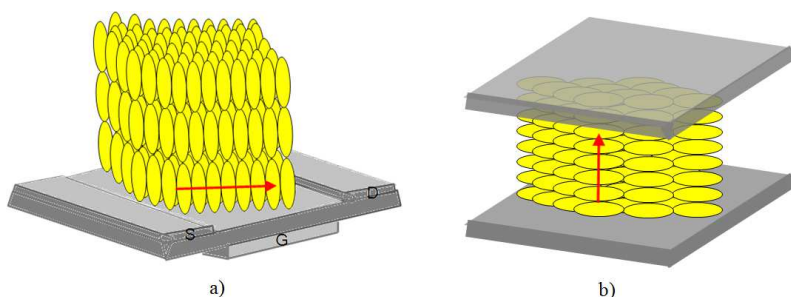


Figura 6. Ilustração esquemática da orientação molecular das fases esmécticas em relação à superfície: **a)** alinhamento homeotrópico e **b)** alinhamento planar para possível aplicação em transistor e diodo, respectivamente. As setas indicam a direção de transporte dos portadores de carga ao longo das camadas esmécticas. S = source, D = drain e G = gate são os eletrodos do transistor.

As fases esmécticas mais ordenadas, tais como a fase SmE, vêm sendo bastante exploradas em OFETs devido ao bom desempenho apresentado.⁵¹ Devido a dificuldade em se obter o alinhamento planar para estas fases, elas são geralmente empregadas em estruturas de transistor, com a condução ocorrendo no plano do substrato.

2.2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

A descoberta dos CLTs discóticos está associada ao trabalho de Chandrasekhar publicado em 1977.⁵² Assim como os CLTs calamíticos, os CLTs discóticos também apresentam em sua estrutura um núcleo rígido central ligado a grupos flexíveis. A diferença é que a anisometria geométrica das moléculas assemelha-se a de um disco ao invés de um bastão.

O arranjo estrutural das moléculas discóticas permite que os CLTs discóticos apresentem dois tipos principais de mesofase: a mesofase **nemática discótica** e a mesofase **colunar**.^{49,53}

Na mesofase **nemática discótica** (N_D) as moléculas possuem ordem orientacional, mas não apresentam ordem posicional de longo alcance, estando alinhadas em média, paralelas entre si. A direção de \mathbf{n} se dá ao longo do eixo molecular mais curto (Figura 7a).

Nas mesofases **colunares** (Col) as moléculas em forma de disco se empilham umas sobre as outras formando superestruturas colunares (ordem posicional unidimensional), ao longo das quais a sobreposição dos orbitais π entre as moléculas adjacentes favorece a migração unidimensional dos portadores de carga. As colunas se organizam formando redes bidimensionais (Figura 7b), onde o eixo colunar pode ser perpendicular ou inclinado em relação ao plano dos discos. Dependendo do grau de ordem existente no interior das colunas, as mesofases colunares podem ser ditas: ordenadas, quando os discos estão em média equidistantes, ou desordenadas, quando houver ausência de uma periodicidade no empacotamento intracolunar. A ordem periódica ou aperiódica dos discos no interior das colunas é determinada pela extensão da sobreposição π - π ao longo da coluna.

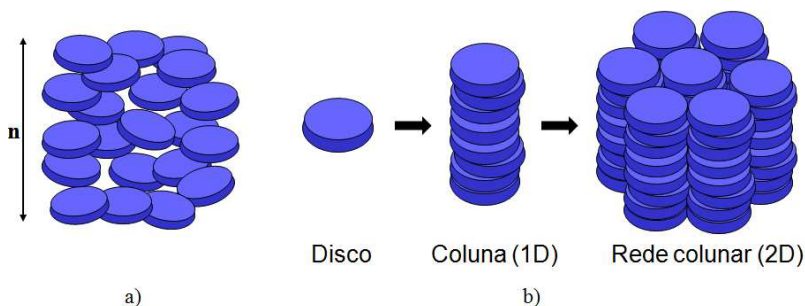


Figura 7. Representação esquemática das mesofases discóticas: **a)** Mesofase nemática discótica (N_D) e **b)** Mesofase colunar (Col).

Diferentes organizações colunares são possíveis levando-se em conta a ordem existente entre as colunas. Dependendo da ordem no empacotamento intercolunar e da simetria da rede bidimensional, as mesofases colunares podem ser classificadas em retangulares (Col_r), hexagonais (Col_h), oblíquas (Col_{ob}), cúbicas (Col_{cub}), etc.^{43,49,53} A Figura

8 mostra uma representação do empacotamento molecular nas mesofases Col_r , Col_{ob} e Col_h .

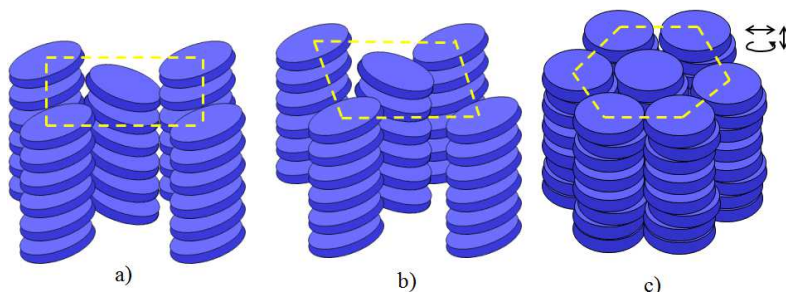


Figura 8. Representação esquemática das mesofases colunares: **a)** retangular (Col_r), **b)** oblíqua (Col_{ob}) e **c)** hexagonal (Col_h).

Para as fases colunares Col_r e Col_{ob} as moléculas discóticas são inclinadas dentro das colunas, conforme a figura acima. Transições de fase entre diferentes fases colunares são possíveis. Estas transições são acompanhadas por flutuações estruturais, tais como, a inclinação dos discos, deslocamentos laterais e a rotação em torno do eixo colunar. Apesar disso, a maioria das moléculas em forma de disco exibe apenas um tipo de mesofase. Poucos exemplos de CLs discóticos que apresentam polimorfismo são conhecidos, sendo que a fase colunar hexagonal (Col_h) é a mais comum entre a variedade de fases colunares apresentadas por moléculas discóticas. Na fase Col_h as colunas moleculares estão dispostas em uma rede hexagonal. Nesta fase as desordens estruturais tais como o arranjo não paralelo dos discos, os deslocamentos laterais e longitudinais e a rotação em torno do eixo colunar podem ocorrer. Enquanto que na mesofase colunar plástica, denotada como Col_p , as flutuações das moléculas são mais restritas. Esta fase é caracterizada pela ordem posicional tridimensional em uma rede hexagonal, na qual os discos dentro das colunas apresentam apenas liberdade rotacional em torno do eixo colunar.⁴³

Os CLTs discóticos têm atraído o interesse de muitos pesquisadores devido as suas propriedades de transporte de carga e condutividade elétrica unidimensional. Estes materiais vêm

apresentando notáveis resultados em dispositivos fotovoltaicos e eletroluminescentes.

2.3 Cristais Líquidos como Semicondutores

Os CLs, principalmente os CLs discóticos, vêm sendo reconhecidos recentemente como promissores semicondutores orgânicos auto-organizados. As propriedades de auto-organização, formando superestruturas colunares altamente ordenadas com transporte unidimensional dos portadores de carga e elevadas mobilidades, assim também como o longo comprimento de difusão para o éxciton, fazem com que estes materiais sejam cada vez mais estudados para aplicações tecnológicas. O grande desafio em relação a estes materiais é controlar o ordenamento molecular desejado em relação à superfície para maximizar as propriedades ópticas e de transporte de carga, produzindo dispositivos mais eficientes.

2.3.1 Semicondutores Orgânicos com Estrutura Discótica

A maioria dos CLs discóticos forma mesofases colunares devido às intensas interações π - π entre os núcleos aromáticos e à segregação de fase entre os centros rígidos, usualmente planos, e as cadeias laterais flexíveis. A separação entre duas moléculas adjacentes em uma coluna é definida como distância intracolunar, e geralmente é da ordem de 3,5 Å, de modo que há uma considerável sobreposição dos orbitais π . Como longas cadeias alifáticas flexíveis circundam o núcleo, a distância intercolunar é usualmente da ordem de 20-40 Å, dependendo do comprimento da cadeia lateral. As cadeias laterais preenchem homogeneamente o espaço entre os núcleos rígidos das colunas, contribuindo para a ordem “liquid-like” destes materiais. As interações entre as moléculas vizinhas dentro de uma mesma coluna são mais fortes do que as interações entre as colunas adjacentes.

A Figura 9 ilustra o arranjo hexagonal da fase colunar de um CL discótico, indicando as distâncias inter e intracolunar características destes sistemas, bem como as suas propriedades como semicondutor, onde o transporte das cargas ocorre ao longo das colunas, sendo quase unidimensional.

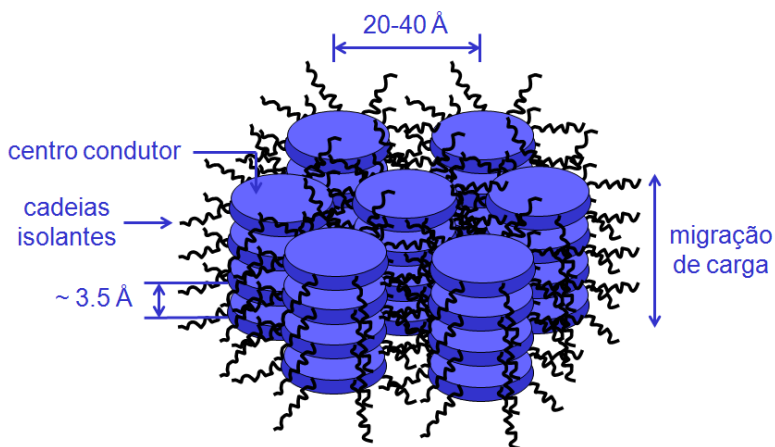


Figura 9. Representação esquemática da migração de carga na mesofase colunar hexagonal.

Devido à estrutura característica destes materiais (centro condutor circundado por cadeias isolantes), a condução eletrônica é altamente anisotrópica. A condutividade ao longo das colunas nas mesofases colunares tem sido relatada como sendo várias ordens de grandeza maior do que na direção perpendicular às colunas. Assim, as colunas podem ser descritas como “fios moleculares”.⁴³

A orientação molecular local e a separação intermolecular dos centros aromáticos vizinhos no interior das colunas têm uma importante influência no transporte de carga. A mobilidade dos portadores de carga é fortemente dependente da perfeição da ordem intracolunar. Além do empacotamento das moléculas discóticas no interior das colunas, o tamanho do centro rígido aromático também desempenha um papel importante na mobilidade dos portadores de carga, devido a forte influência na área de sobreposição dos orbitais π . Uma grande área de sobreposição dos orbitais π leva a fases colunares mais estáveis e com elevado transporte de carga ao longo das colunas. CLs discóticos com grandes núcleos aromáticos policíclicos têm emergido como promissores materiais de elevada mobilidade de carga, como, por exemplo, o hexabenzocoroneno, o qual apresenta uma mobilidade de 0,3

cm^2/Vs nas fases líquido-cristalinas e que aumenta para $1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ após a cristalização.¹

Variações no tamanho e na simetria do núcleo exercem uma influência fundamental sobre as propriedades térmicas e de empacotamento das moléculas. Em geral, as interações do tipo π -stacking tornam-se mais dominantes para núcleos maiores.¹¹ A natureza dos grupos conectores entre o núcleo conjugado e as cadeias laterais flexíveis também pode exercer influência. Se o oxigênio é usado como átomo conector, a mobilidade resultante é mais baixa do que com acoplamento direto (por exemplo, através de uma unidade de metileno CH_2) ou através de um átomo de enxofre. Esta diminuição na condutividade é atribuída ao fato de o átomo de oxigênio ser menos volumoso, o que resulta em uma maior desordem intracolunar, prejudicial ao transporte de carga.^{54,55} O centro aromático, o tamanho do centro, a natureza das cadeias, ou os grupos conectores entre o centro aromático e as cadeias periféricas flexíveis têm sido sistematicamente variados em uma tentativa de estabelecer princípios de design claros para a obtenção de semicondutores colunares de alto desempenho.

A razão da dificuldade na obtenção de mobilidades superiores a $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nos CLs pode ser encontrada na flutuação das moléculas no interior das colunas, a qual confere aos CLs a interessante propriedade de auto-reparo, mas também é responsável por um certo dinamismo intracolunar, reduzindo a mobilidade de carga no volume. Uma das estratégias para melhorar a mobilidade em mesofases discóticas tem sido o aprimoramento da ordem molecular no interior das colunas, bloqueando a translação e rotação das moléculas através de grupos volumosos ou introduzindo grupos capazes de estabelecer fortes interações direcionais.¹

A mobilidade dos portadores de carga é um dos parâmetros mais importantes na determinação do desempenho do dispositivo. A mobilidade eletrônica não depende apenas das propriedades eletrônicas intrínsecas dos materiais, mas também da ordem macroscópica das moléculas em filmes finos e espessos. Um controle preciso dos centros aromáticos das moléculas em relação ao substrato é fundamental para maximizar o transporte de carga na direção desejada, sendo que a orientação das moléculas determinará a direção de migração das cargas. Para alcançar elevadas mobilidades nas mesofases colunares é de suma importância controlar a estrutura e a organização do material

semicondutor discótico em filmes finos. Dependendo da aplicação desejada, o ordenamento molecular mais adequado pode ser obtido. No caso dos CLs colunares, as colunas podem se arranjar de duas maneiras específicas em relação à superfície: as moléculas podem adotar uma orientação edge-on ou alinhamento planar (Figura 10a), no qual o plano molecular está perpendicular à superfície, permitindo um transporte de cargas paralelo à superfície. Esta orientação das moléculas é desejada para ser utilizada em OFETs, com as colunas alinhadas ao longo do canal do transistor, ligando a fonte e o dreno; ou os discos podem se organizar com o plano molecular paralelo à superfície, resultando em uma orientação face-on ou alinhamento homeotrópico (Figura 10b). Esta orientação permite o transporte de carga perpendicular à superfície, sendo adequada para dispositivos com estrutura de diodo, como OLEDs e OSCs e medidas de mobilidade, como no caso da técnica de Tempo de Voo (TOF), a qual será descrita mais adiante.

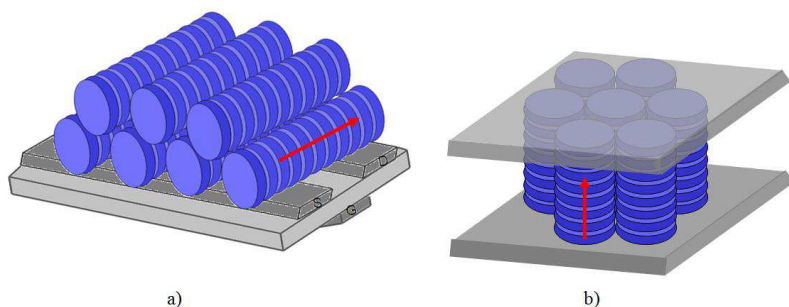


Figura 10. Ilustração esquemática das orientações **a)** edge-on (alinhamento planar) e **b)** face-on (alinhamento homeotrópico) das moléculas discóticas em relação à superfície para possíveis aplicações em estruturas de transistor e diodo, respectivamente, onde S = source, G = gate e D = drain, são os contatos elétricos da estrutura de transistor.

O alinhamento planar (orientação edge-on), no qual as colunas encontram-se orientadas paralelas à superfície, pode ser de dois tipos: alinhamento planar degenerado ou alinhamento planar uniaxial. No caso do alinhamento planar degenerado, as colunas estão paralelas à superfície, mas com uma orientação aleatória dos eixos colunares. Este

alinhamento planar degenerado tem sido observado para muitos CLs discóticos após a deposição destes materiais em filmes finos, seja por spin-coating ou por evaporação térmica. Tal alinhamento não fornece a condição ótima para a aplicação destes materiais como transportadores de carga. Já no alinhamento planar uniaxial, as colunas estão paralelas ao substrato e com os longos eixos colunares orientados na mesma direção. Este alinhamento é obviamente preferível para aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como os transistores de efeito de campo.⁵⁴

O alinhamento uniaxial pode ser obtido em filmes Langmuir-Blodgett (LB). As moléculas discóticas se orientam edge-on na interface ar-água se elas ostentarem grupos hidrofílicos nas cadeias laterais. A fim de melhorar a organização das moléculas nos filmes LB, o substrato pode ser funcionalizado com poli(etileno imina), o qual atua como um ponto de ancoramento para a deposição da primeira camada. Outra forma de atingir o alinhamento uniaxial das colunas é o uso de uma camada de alinhamento que beneficie o crescimento epitaxial. Wittman e Smith⁵⁶ obtiveram o alinhamento uniaxial através do uso de uma camada de alinhamento de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) pré-orientada por fricção. Juntamente com outros cientistas, W. Pisula desenvolveu uma técnica que também é capaz de promover o alinhamento uniaxial das moléculas discóticas. A técnica, chamada de zone-casting,¹¹ é baseada na deposição do CL a partir de uma solução sobre um substrato em movimento.

O alinhamento homeotrópico dos CLs discóticos geralmente pode ser obtido durante a transição para a mesofase colunar a partir do lento resfriamento do estado líquido isotrópico. Tipicamente este processo ocorre durante o annealing na transição isotrópico-mesofase, onde a viscosidade da mesofase é baixa. A temperatura do annealing térmico necessária para induzir o alinhamento homeotrópico é específica para cada material e varia consideravelmente. A cinética do annealing também pode controlar a competição entre o alinhamento planar e homeotrópico.⁵⁴

O alinhamento homeotrópico com o CL discótico confinado entre dois substratos sólidos tem sido relatado para diferentes moléculas discóticas, sendo independente do tamanho do centro aromático e da espessura do filme líquido-cristalino. Diferenças essenciais entre o alinhamento usando um ou dois substratos sólidos têm sido observadas. Apenas poucos exemplos de alinhamento homeotrópico em um

substrato sólido têm sido descritos com sucesso, sendo que neste caso, o alinhamento das moléculas discóticas foi fortemente dependente da espessura do filme.⁵⁴ Para CLs discóticos derivados do trifenileno, a orientação homeotrópica foi atingida pela deposição de uma solução diluída de MoS₂ (dissulfeto de molibdênio) sobre uma superfície de ouro.⁵⁷ Neste caso, a principal força motriz para a organização face-on é a interação entre as moléculas discóticas e a superfície.

De acordo com alguns relatos da literatura, a orientação face-on dos discos é mais favorável na interface CL-substrato, enquanto que a orientação edge-on prevalece na interface CL-ar. A interface CL-ar favorece fortemente o alinhamento edge-on, uma vez que os centros moleculares aromáticos preferem interagir uns com os outros, tendendo a evitar a exposição ao ar ou ao vácuo. Em termos de energia de ancoramento, a orientação planar representa a configuração de menor energia. Os “ingredientes moleculares” que levam à orientação face-on espontânea das moléculas discóticas entre dois substratos sólidos não são claramente identificados.

Ao se alterar a natureza química do núcleo aromático e/ou das cadeias laterais, é possível modificar a afinidade de superfície das moléculas. Em alguns casos, os centros aromáticos foram substituídos por cadeias laterais com heteroátomos, os quais melhoraram a afinidade das moléculas com as superfícies. A introdução de cadeias fluoradas na periferia de moléculas de trifenileno também induziu o alinhamento homeotrópico do CL confinado entre duas superfícies sólidas. Kato⁵⁸ e Nolte⁵⁹ defendem que o alinhamento homeotrópico é de fato induzido por interações específicas molécula-superfície, tais como, ligação de hidrogênio.

O alinhamento homeotrópico também pode ocorrer para pares de diferentes CLs colunares que apresentam solubilidade antagônica e temperaturas de transição de fase ajustadas. Heterojunções de bicamada orientadas homeotropicamente (Figura 11), formadas de dois CLs colunares hexagonais, sendo um doador e um aceitador de elétrons, têm sido recentemente obtidas por tratamento térmico sequencial dos materiais depositados.^{60,61} Em adição, o alinhamento homeotrópico também pode ocorrer para blendas miscíveis de diferentes moléculas discóticas.

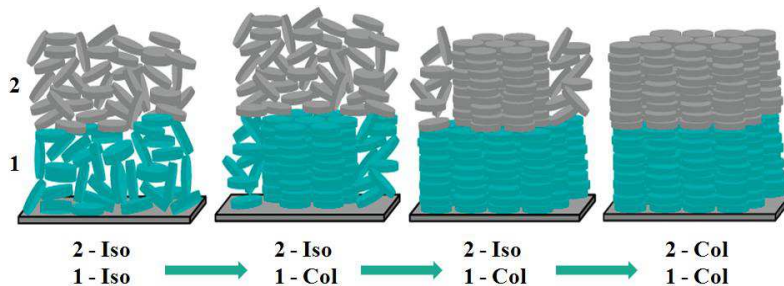


Figura 11. Crescimento de uma bicamada (formada por dois CLs colunares) orientada homeotropicamente por tratamento térmico dos materiais depositados. As setas indicam o sentido de diminuição da temperatura. Figura adaptada extraída da referência 60.

A Figura 12 apresenta as texturas ópticas típicas de uma mesofase colunar hexagonal com orientação planar degenerada (Figura 12a) e orientação homeotrópica (Figura 12b), quando observadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico de luz polarizada (MOLP). Amostras alinhadas homeotropicamente não apresentam birrefringência entre os polarizadores cruzados, uma vez que o eixo óptico do CL coincide com a direção de propagação da luz.^{11,15,54} A Figura 12 (b) apresenta uma mesofase colunar hexagonal com orientação face-on, na qual os domínios escuros de crescimento dendrítico, são característicos do alinhamento homeotrópico após o resfriamento do CL a partir do estado isotrópico.

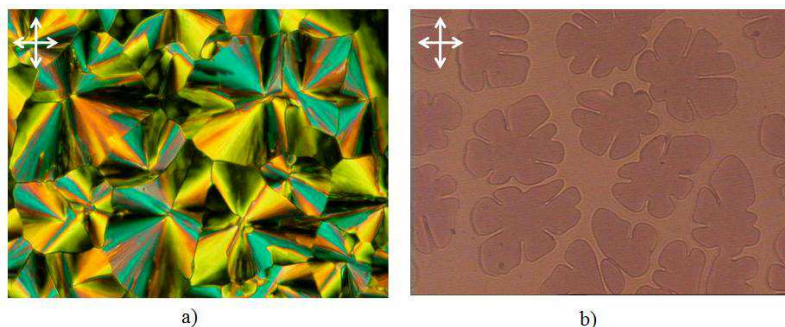


Figura 12. Texturas ópticas exibidas por um cristal líquido colunar hexagonal observado entre os polarizadores cruzados de um microscópio óptico de transmissão. Domínios característicos do **a)** alinhamento planar degenerado e **b)** do alinhamento homeotrópico (com domínios de crescimento dendrítico) obtidos após o resfriamento da amostra a partir da fase isotrópica. Texturas retiradas da literatura.

Embora existam diferentes métodos de alinhamento, tais como, tratamentos de superfícies, tratamentos térmicos e tratamentos mecânicos (incluindo cisalhamento e modificação estrutural), além da aplicação de campos elétrico e magnético, capazes de induzir o alinhamento planar ou homeotrópico das mesofases discóticas colunares, os mecanismos detalhados para se alcançar estes alinhamentos ainda não são bem entendidos. O controle da orientação das colunas tem sido obtido com sucesso em muitos casos através de diferentes métodos físicos, mas os procedimentos mais eficazes variam de material para material. Neste cenário, o alinhamento controlado das colunas representa o maior desafio para a aplicação prática de CLs colunares com elevadas mobilidades de carga em dispositivos optoeletrônicos.^{62,63} É importante ainda ressaltar que os diferentes métodos de alinhamento induzem uma mudança na direção de orientação dos domínios colunares sem que seja necessário a ocorrência de uma transição de fase.

2.4 Transporte dos Portadores de Carga em Semicondutores Líquido-Cristalinos

2.4.1 Condução Eletrônica e Iônica

Em semicondutores orgânicos, as impurezas químicas com níveis de energia entre os níveis HOMO e LUMO do material orgânico, atuam como estados de armadilha para os buracos e elétrons. O tempo para os portadores de carga armadilhados serem liberados determina se os estados de armadilha são rasos ou profundos, dependendo se o tempo para a liberação dos portadores armadilhados for menor ou maior, respectivamente, do que o tempo de trânsito dos portadores. Os estados de armadilha rasos reduzem a mobilidade de acordo com o formalismo de Hoesterey-Letson baseado no modelo de múltiplas armadilhas (Multiple Traps), como é relatado para o monocristal de antraceno.⁶⁴ Por outro lado, uma vez que os portadores são armadilhados em estados profundos e não são liberados a partir destes estados no mesmo intervalo de tempo do tempo de trânsito, estes portadores armadilhados afetam as propriedades do transporte de carga no volume e na interface, gerando o efeito de carga espacial. Para CLs esméticos contaminados o efeito das impurezas no transporte de carga segue o formalismo de múltiplas armadilhas independentemente das mesofases.⁶⁵

A condução elétrica nos CLs foi descrita como sendo iônica por um longo período de tempo e foi facilmente aceita devido a fluidez dos materiais líquido-cristalinos ser semelhante a dos líquidos. A razão pela qual a condução iônica é geralmente observada nos CLs é associada com a natureza específica da mesofase. As longas cadeias flexíveis suprimem a tendência para a cristalização fornecendo ao material a oportunidade de formar uma mesofase. O aparecimento de fluidez nos CLs não varia somente de material para material, mas também entre as mesofases de um mesmo material. A fluidez é mais presente em mesofases menos ordenadas, tais como as mesofases nemática, SmA e SmC de CLs calamíticos. As fases mais ordenadas como as colunares e esméticas B, E, F e G são menos fluidas, sendo mais semelhantes aos sólidos.

Nas mesofases colunares e esméticas, as cadeias flexíveis separadas a partir dos centros rígidos em um nível microscópico, se agregam para formar as regiões fluidas, onde os íons podem se mover

facilmente devido a baixa viscosidade. Enquanto que as cargas eletrônicas são transportadas através de uma região mais rígida, formada pelos centros π -conjugados. As energias de ativação de mobilidade iônica nos CLs são tipicamente de 0,3-0,5 eV, as quais coincidem com a energia de ativação de viscosidade para os hidrocarbonetos. Se assim for, pode-se pensar que existem dois canais de condução distintos para o transporte na mesofase em sua natureza intrínseca, um para os íons e um para as cargas eletrônicas.

Deve-se notar que os íons responsáveis pela condução iônica não são sempre os íons dissociados a partir de impurezas iônicas, mas podem também ser moléculas neutras de uma impureza ionizada aprisionando uma carga e/ou gerados por fotoionização. As moléculas de impurezas neutras tornam-se eletricamente ativas e causam estados de armadilha para os elétrons ou buracos nas mesofases. Portanto, as moléculas ionizadas ocasionalmente migram para o canal de condução, região mais fluida, e começam a viajar como íons. Tanto a condução eletrônica como a condução iônica são observadas na mesofase simultaneamente quando o CL está contaminado com traços de impurezas químicas de alguns poucos ppm. Quando o CL está contaminado com mais do que isso, por exemplo, algumas dezenas de ppm, a condução iônica torna-se dominante, “camuflando” a condução eletrônica.²⁷ A condução eletrônica é extremamente sensível às impurezas químicas, sendo que alguns ppm, são suficientes para limitá-la. Normalmente não importa quão rigoroso é o processo de purificação do material, sempre existem algumas impurezas iônicas.²¹ Sob um campo elétrico aplicado estes íons migram para os eletrodos correspondentes e contribuem para a corrente. É preciso prestar atenção para decifrar a contribuição da condutividade iônica se a condutividade global da amostra é pequena.

Os experimentos de TOF (Time-of-Flight) em sistemas discóticos⁶⁶ e esméticos⁶⁷ permitem distinguir a fotocorrente de transiente eletrônico da fotocorrente de transiente iônico, uma vez que esta última aparece em um intervalo de tempo mais lento, devido a menor mobilidade dos íons. Entretanto, uma mobilidade menor do que 10^{-4} cm²/Vs, por exemplo, pode ser geralmente observada tanto para condução eletrônica quanto iônica. A dependência da mobilidade com a temperatura é geralmente uma forma válida de distinguir entre estes

mecanismos de condução, mas não é decisiva. De acordo com os dados experimentais acumulados atualmente, a mobilidade eletrônica para sistemas líquido-cristalinos não depende da temperatura no intervalo de temperatura de uma dada mesofase, enquanto que a mobilidade iônica depende da temperatura devido a dependência da viscosidade com a temperatura.^{68,69}

O mecanismo de transporte de carga nos CLs ainda não é bem entendido e nenhuma teoria global que descreva as características de transporte destes sistemas está atualmente disponível. Mas, de acordo com os fatos experimentais acumulados, o transporte de carga nas mesofases ocorre através de um mecanismo de hopping entre moléculas vizinhas dentro de uma distribuição gaussiana estreita da densidade de estados, de largura comparável a kT , onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Devido a esta distribuição da densidade de estados ser tão estreita ($\sim 40\text{-}60$ meV), a dependência da mobilidade eletrônica com o campo elétrico e a temperatura, dentro de um intervalo de temperatura que corresponde a cada mesofase, é fraca e pode ser difícil de ser detectada.

2.4.2 Modelos para o Transporte de Carga Eletrônico

Vários modelos têm sido propostos para explicar as propriedades de transporte de carga nas mesofases líquido-cristalinas. Alguns destes modelos serão brevemente discutidos^{70,71}. Os modelos teóricos para o transporte de carga em CLs está intimamente relacionado ao usado em polímeros amorfos e moléculas pequenas.

Os CLs são relativamente desordenados comparados aos cristais moleculares, portanto descrever o transporte dos portadores de carga por um mecanismo de bandas em CLs pode ser impróprio. Já é bem aceito na literatura que em agregados moleculares orgânicos, uma mobilidade < 1 cm²/V.s implica que a condução é governada por um mecanismo de hopping ativado termicamente a partir de um estado localizado para outro, mais do que a condução por bandas através de um estado estendido.⁷²

O transporte dos portadores de carga via hopping ocorre dentro de uma distribuição de sítios desordenados energeticamente e posicionalmente (Figura 13). O hopping ocorre através das interações π - π entre os sítios, os quais podem ser estados de armadilhas, moléculas

individuais, várias unidades de repetição de uma cadeia polimérica ou mesmo segmentos da cadeia deslocalizados na cadeia principal de polímeros com elevada mobilidade.

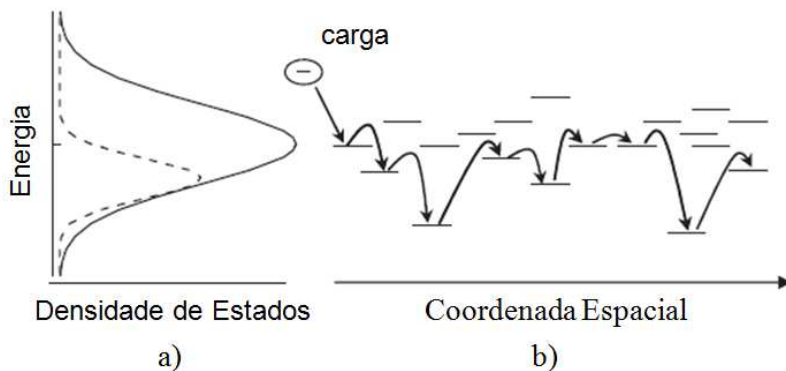


Figura 13. a) Densidade de estados LUMO (linha sólida) e estados ocupados (linha pontilhada) para um semiconductor líquido-cristalino desordenado. b) As linhas horizontais indicam os níveis de energia de moléculas individuais em um conjunto de moléculas desordenadas. A sequência das setas mostra um caminho arbitrário para um elétron através do conjunto molecular. O hopping para um estado de energia maior requer energia de ativação sendo menos provável do que o hopping para um estado de energia menor. Figura extraída da referência 13.

No transporte via hopping a probabilidade de um portador se mover de um sítio para outro é dada pela taxa de hopping de acordo com Miller-Abrahams.⁷³ A taxa de hopping varia com a temperatura e é fortemente dependente da força de acoplamento eletrônico entre os orbitais HOMO (LUMO) de duas moléculas envolvidas na transferência de buracos (elétrons). Este parâmetro molecular mostra uma exponencial decrescente com a distância intermolecular e é fortemente afetado pela translação e rotação de moléculas individuais.¹³

Um dos formalismos muito utilizado para descrever o transporte de carga em semicondutores orgânicos desordenados é o Modelo da Desordem Gaussiana proposto por Bäessler e colaboradores,⁷³ onde a distribuição dos sítios de energia é descrita por uma Gaussiana de

largura σ , na qual σ é referida como o parâmetro de desordem energética.

Modelos empíricos baseados na desordem, como por exemplo o modelo a partir das simulações de Monte Carlo do transporte de carga proposto por Bässler,⁷⁴ descreve a mobilidade como uma função da temperatura e do campo elétrico levando em conta a desordem posicional e eletrônica. A densidade eletrônica de estados, descrita por uma distribuição Gaussiana, é alargada pela desordem, sendo que a largura da Gaussiana depende das variações na conformação local da molécula, defeitos estruturais, desordem dipolar devido a orientação aleatória dos grupos polares, etc. Elevadas temperaturas beneficiam o transporte de carga fornecendo a energia necessária para os portadores vencerem as barreiras por hopping entre os estados vizinhos, criados pela desordem energética. A desordem posicional é causada pelas variações nas posições relativas e orientações das moléculas e resulta em uma distribuição dos acoplamentos eletrônicos dentro do material.

O transporte de carga em CLs também tem sido analisado usando a teoria do Pólaron, segundo Holstein.⁷⁵ Este modelo leva em conta a distorção causada pela presença de uma carga ao seu ambiente (a rede é polarizada em torno da carga) como uma redução efetiva do potencial da carga e a formação de uma barreira para alcançar o próximo sítio disponível. A teoria do Pólaron requer um forte acoplamento elétron-fônon e relaciona a energia de ativação da mobilidade com a energia de ligação do pólaron.⁷⁶ O modelo polarônico também tem sido combinado com a natureza desordenada das posições e energias dos sítios no trabalho de Parris e colaboradores.⁷⁷

Para os CLs, existem várias mesofases que correspondem a diferentes ordens posicionais e orientacionais das moléculas. Para uma dada classe de CLs contendo o mesmo centro molecular, o aumento da mobilidade é favorecido pelo aumento da ordem molecular na mesofase. Para as mesofases esméticas, a mobilidade aumenta de acordo com o nível de ordem molecular dentro da camada esmética como segue, SmA, SmC < SmB_{hex}, SmF < SmB_{cr}, SmE, SmG. A mobilidade dificilmente depende da orientação do eixo molecular, isto é, se é perpendicular ou inclinado em relação à camada. Para estas fases esméticas, mobilidades típicas de cada fase são da ordem de 10^{-4} cm²/Vs para as fases SmA e SmC, da ordem de 10^{-3} cm²/Vs para as fases SmB_{hex} e SmF e da ordem de 10^{-2} cm²/Vs para as fases SmB_{cr}, SmE e SmG. Para as mesofases

colunares, assim como no caso das mesofases esmétricas, a mobilidade também é favorecida com o aumento da ordem molecular (inter e intracolunar). A mobilidade é da ordem de 10^{-3} cm^2/Vs em uma fase colunar ordenada, da ordem de 10^{-2} cm^2/Vs em uma fase colunar plástica e da ordem de 10^{-2} cm^2/Vs ou maior, em uma fase colunar helicoidal.^{27,48} No entanto, a mobilidade não é completamente definida pela distância intracolunar, uma vez que esta distância entre os discos é quase sempre a mesma independente da fase colunar, isto é, de 3,5 Å. Portanto, é muito provável que a desordem do alinhamento molecular ao longo das colunas, a qual resulta a partir dos movimentos translacionais das moléculas, tem papel fundamental nas propriedades de transporte de carga das fases colunares, conforme foi discutido por Arikainen.⁷⁸

O transporte de carga é unidimensional em semicondutores orgânicos colunares e os resultados obtidos através de modelagem numérica têm fornecido informações valiosas a respeito dos parâmetros estruturais que limitam o transporte de carga nestes materiais.

Os materiais que exibem orientação molecular geralmente apresentam defeitos estruturais, tais como deslocamentos (defeito na ordem posicional) e contornos heterogêneos, a menos que eles sejam totalmente uniformes como no caso dos monocristais em materiais cristalinos. Por exemplo, materiais policristalinos têm contornos de grão em adição aos defeitos estruturais tais como deslocamentos de grão, onde as impurezas químicas adquiridas durante a síntese são geralmente acumuladas e/ou existem impurezas adsorvidas, tais como oxigênio e água. Estes defeitos estruturais causam estados de armadilhas rasas ou profundas para os portadores de carga, prejudicando as propriedades de transporte.

Em mesofases líquido-cristalinas, também existem contornos de domínios em amostras de polidomínios, em adição aos domínios de disclinação (defeitos em relação ao vetor de orientação). Para as fases colunares de CLs discóticos existem poucos relatos sobre as consequências dos defeitos estruturais no transporte de carga. Provavelmente, os defeitos estruturais em uma fase colunar, podem afetar seriamente as propriedades de transporte, uma vez que os portadores de carga têm que passar ao longo de uma coluna sem desviar para as colunas adjacentes. Simulações de transporte de carga têm destacado o papel que os defeitos estruturais desenvolvem em diminuir

o transporte de carga em CLs discóticos colunares. A mobilidade pode aumentar algumas ordens de grandeza quando os defeitos estruturais podem ser reparados, por exemplo através de annealing térmico, pela dinâmica da rede.¹³ A ordem molecular afeta a taxa de hopping e a mobilidade aumenta quando a ordem molecular aumenta nos CLs colunares.

A taxa de hopping em agregados moleculares, a partir de uma molécula para outra, é determinada pelo acoplamento eletrônico entre os orbitais das moléculas envolvidas, pela energia de reorganização e pela distribuição energética de cada molécula. A força do acoplamento eletrônico é governada pela sobreposição espacial dos orbitais moleculares, a qual é determinada pelas configurações relativas das moléculas no espaço e pela distância intermolecular. A energia de reorganização e a distribuição energética de cada molécula dependem da estrutura molecular. Assim, espera-se que as propriedades de transporte de carga nas mesofases também apresentem dependência com a estrutura molecular. No entanto, existem poucos resultados experimentais relacionando o transporte de carga nas mesofases com a estrutura química das moléculas líquido-cristalinas. Em geral, o que se observa é que quanto maior o sistema π -conjugado do centro molecular, maior a mobilidade obtida nas mesofases devido ao aumento da área de sobreposição dos orbitais moleculares.

Levando em conta o alinhamento molecular termicamente flutuante na mesofase, o modelo da desordem Gaussiana ajusta com sucesso a descrição do transporte de carga nas mesofases discóticas e esmétricas.^{79,80} Simulações de Monte Carlo deste modelo reproduzem bem as propriedades de transporte de carga nas mesofases, onde a mobilidade independe da temperatura e do campo elétrico nas temperaturas acima da temperatura ambiente, quando um valor de σ entre 40-60 meV é considerado para a largura da Gaussiana da distribuição de estados localizados. Por outro lado, em temperaturas abaixo da temperatura ambiente, a mobilidade depende da temperatura e do campo elétrico, de acordo com o comportamento Poole-Frenkel. Este comportamento foi demonstrado para derivados do tertiofeno (exibe fase esmétrica),⁸¹ o qual apresenta um intervalo de temperatura para a mesofase a partir de 0 até 100 °C. Aplicações do modelo de desordem para estes dados experimentais forneceram um pequeno valor de σ de 40 meV, o qual concorda com o valor obtido a partir das simulações de

Monte Carlo para o intervalo de temperatura onde a mobilidade é independente da temperatura e do campo elétrico.⁸⁰ O modelo da desordem para as fases colunares de CLs discóticos fornece um valor similar de σ , de várias dezenas de meV, como encontrado para as mesofases esmélicas.⁷⁹ Por fim, as propriedades de transporte de carga nos CLs podem ser entendidas no âmbito do Modelo da Desordem Gaussiana.

De fato, os dados para a mobilidade em vários CLs são ainda muito limitados. Um acúmulo de dados experimentais a respeito da mobilidade em diversas classes de CLs é necessário para se estabelecer relações concretas com os efeitos dos parâmetros estruturais, tais como a estrutura química, os defeitos estruturais, a estrutura das mesofases, e a dependência com o campo elétrico e a temperatura.

2.4.3 Cristais Líquidos Promissores para Aplicações em Eletrônica Orgânica

Para muitos diferentes tipos de CLs esmélicos e colunares elevadas mobilidades de carga, variando de 10^{-4} cm²/Vs até ~ 1 cm²/Vs, já têm sido relatadas. A maioria destes materiais é derivada dos centros aromáticos trifenileno, ftalocianina, porfirina, perileno e hexabenzocoronenos para CLs discóticos, e bifenilos, fenilbenzotiazóis, fenilnaftalenos, benzotienobenzotiofenos, tertiofenos e quatertiofenos para CLs calamíticos. As mobilidades de elétrons e buracos de vários CLs esmélicos e discóticos relatados acima estão resumidas nas tabelas 1 e 2, respectivamente, para as diferentes mesofases exibidas por estes materiais. Os valores de mobilidade foram obtidos através da referência 27.

Tabela 1. Mobilidade de buracos e elétrons em vários CLs calamíticos determinadas pelo método de Time-of-Flight (TOF).

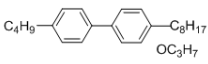
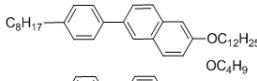
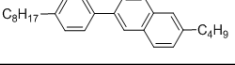
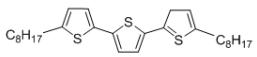
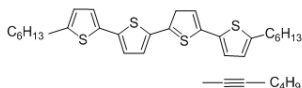
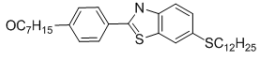
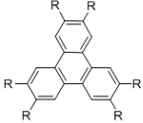
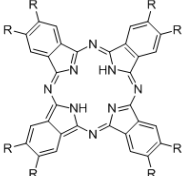
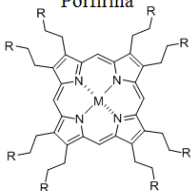
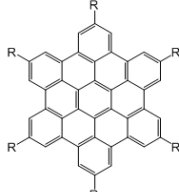
Materiais	μ_{buraco} (cm ² /Vs)	$\mu_{elétron}$ (cm ² /Vs)	Método
Bifenilo 	$6,0 \times 10^{-3}$ (SmB)	———	TOF
	$3,0 \times 10^{-3}$ (SmB)	———	
	$1,0 \times 10^{-3}$ (SmE)	———	
2-Fenilnaftaleno 	$2,5 \times 10^{-4}$ (SmA)	$2,5 \times 10^{-4}$ (SmA)	TOF
	$1,7 \times 10^{-3}$ (SmB)	$1,6 \times 10^{-3}$ (SmB)	
	$1,0 \times 10^{-2}$ (SmE)	$1,0 \times 10^{-2}$ (SmE)	
	$8,0 \times 10^{-4}$ (SmA)	———	TOF
	$8,0 \times 10^{-3}$ (SmB)	———	
	$4,7 \times 10^{-2}$ (SmE)	———	
Tertiofeno 	$8,0 \times 10^{-3}$ (SmC)	$5,0 \times 10^{-3}$ (SmC)	TOF
	$3,1 \times 10^{-3}$ (SmF)	$2,5 \times 10^{-3}$ (SmF)	
	$2,4 \times 10^{-2}$ (SmG)	$2,4 \times 10^{-2}$ (SmG)	
Quatertiofeno 	$6,0 \times 10^{-2}$ (SmG)	———	TOF
	0.1 (SmG)	———	
2-Fenilbenzotiazol 	$1,0 \times 10^{-4}$ (SmA)	$1,0 \times 10^{-4}$ (SmA)	TOF

Tabela 2. Mobilidade de buracos e elétrons em vários CLs discóticos.

Materiais	R	μ_{buraco} (cm^2/Vs)	$\mu_{el\u00e9tron}$ (cm^2/Vs)	M\u00e9todo
 Trifenileno	C_4H_9	$2,5 \times 10^{-2}$ (Col_{hp})	$2,5 \times 10^{-2}$ (Col_{hp})	TOF
	C_5H_{11}	$1,9 \times 10^{-2}$ (Col_{ho})	$1,7 \times 10^{-2}$ (Col_{ho})	
	C_6H_{13}	$4,0 \times 10^{-4}$ (Col_{ho})	$4,0 \times 10^{-4}$ (Col_{ho})	
	SC_6H_{13}	0,08 (helicoidal)	0,08 (helicoidal)	
 Ftalocianina	C_8H_{17}	0,1 (Col_h)	0,2 (Col_h)	TOF
		0,2 (Col_r)	0,3 (Col_r)	
 Porfirina	OC_9H_{19} M=Zn	$1,0 \times 10^{-2}$ (Col)	$8,0 \times 10^{-3}$ (Col)	TOF
 Hexabenzocoroneno	$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	$3,8 \times 10^{-2}$ (Col_h)	$8,0 \times 10^{-1}$ (Cr)	*PR-TRMC
	hexa-fenil- $\text{OC}_{12}\text{H}_{13}$	$3,5 \times 10^{-1}$ (Col_h)		

*PR-TRMC (Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity) \u00e9 um m\u00e9todo utilizado para se obter a mobilidade dos CLs para os quais o alinhamento homeotr\u00f3pico \u00e9 dif\u00edcil de ser obtido. Esta mobilidade indica a soma das mobilidades dos portadores positivos e negativos. A mobilidade extra\u00edda atrav\u00e9s desta t\u00e9cnica n\u00e3o \u00e9 sempre a mesma mobilidade extra\u00edda no volume do material (TOF). Maiores informa\u00e7\u00f5es a respeito desta t\u00e9cnica podem ser encontradas nas refer\u00eancias 54 e 27.

O transporte de ambos os portadores de carga, buracos e el\u00e9trons, no mesmo CL \u00e9 geralmente observado nas mesofases de materiais

altamente purificados. Se o material é capaz de transportar tanto buracos quanto elétrons, diz-se que ele apresenta um comportamento ambipolar, como pode ser observado para muitos dos CLs nas tabelas 1 e 2. O transporte ambipolar dos portadores de carga é relatado em monocristais de vários materiais, tais como o naftaleno e o antraceno. Provavelmente, este tipo de transporte é observado em monocristais devido à natureza do empacotamento compacto das moléculas em um cristal, o qual não permite a difusão das moléculas de oxigênio no volume, uma vez que as moléculas de oxigênio podem atuar como estados de armadilha para os elétrons. É plausível que o transporte ambipolar, geralmente observado nas mesofases de CLs esméticos e discóticos extensivamente purificados, é devido à mesma razão apresentada para os monocristais. Isto é uma das características únicas do transporte de carga nas mesofases.

Para aplicações em dispositivos os materiais semicondutores orgânicos precisam satisfazer vários requisitos, por exemplo, exibir elevada mobilidade de carga, níveis de energia HOMO e LUMO apropriados em relação aos materiais dos eletrodos e longa estabilidade em relação às condições ambiente. Além disso, um amplo intervalo de temperatura para a mesofase é necessário, incluindo a temperatura ambiente.

As mesofases de CLs calamíticos têm sido investigadas durante a maior parte do século. Estas mesofases são bem estudadas e compreendidas, e suas aplicações já são bem estabelecidas. Entretanto, as mesofases de CLs formadas por moléculas discóticas só foram conhecidas por um pouco mais de 30 anos e são muito menos compreendidas. Existem ainda aspectos que não são entendidos completamente (especialmente em termos de sua dinâmica interna e como isso varia de sistema para sistema e de fase para fase), e as aplicações estão apenas começando a ser desenvolvidas, desde de que novos CLs discóticos estão sendo descobertos todo o tempo.^{8,12}

2.5 Dispositivos Eletrônicos e Optoeletrônicos

Nas últimas três décadas o desenvolvimento de semicondutores orgânicos é fortemente voltado para a tecnologia. As inúmeras aplicações são principalmente baseadas nos dois dispositivos gerais, o diodo e o transistor. O campo de pesquisa da eletrônica orgânica se

expandiu enormemente desde a primeira demonstração de um diodo emissor de luz orgânico (OLED) e se diversificou em células solares, lasers de estado sólido, eletrônica plástica, etc. As células solares orgânicas (OSCs) oferecem a perspectiva animadora de uma fonte renovável e limpa de energia, produzindo células solares de grandes áreas; os lasers orgânicos são fontes potenciais compactas de luz coerente sintonizável; os transistores de efeito de campo (OFETs) plásticos estão sendo estudados pelo baixo custo, flexibilidade ou aplicações eletrônicas descartáveis. Enquanto algumas aplicações continuam a ser uma perspectiva distante, outras têm sido comercialmente realizadas. O uso de OLEDs em displays de pequenas áreas, como em telefones móveis, está aumentando consideravelmente. Os televisores com tela à base da tecnologia OLED já fazem frente as telas de LCD. Os OLEDs oferecem as vantagens de amplos ângulos de visão, alta eficiência, alto contraste, níveis de cinza mais escuros e tempo de resposta mais rápido comparado ao LCD. Além disso, é crescente a pesquisa de OLEDs no campo da iluminação, principalmente para a emissão de luz branca usando eletroluminescência orgânica.¹⁰

Após a síntese, a investigação da organização supramolecular e o processamento, o material (CL esmético ou discótico) promissor pode ser testado como um componente ativo em um dispositivo eletrônico orgânico, como OLED, OSC e OFET, afim de avaliar o seu desempenho.

2.5.1 Diodos Emissores de Luz Orgânicos (Organic Light Emitting Diodes-OLEDs)

A Figura 14 (a) mostra uma representação da estrutura mais simples de um diodo emissor de luz orgânico (OLED). Nesta estrutura, um filme fino de um material orgânico emissor de luz é intercalado entre um ânodo transparente e um cátodo metálico, os quais apresentam diferentes funções trabalho (Φ). A emissão de luz ocorre devido à aplicação de uma tensão no modo de polarização direta. Um diagrama dos níveis de energia do dispositivo é apresentado na Figura 14 (b), o qual mostra o campo interno (em inglês, built-in field) através da camada orgânica. Este campo surge a partir da diferença entre as

funções trabalho dos dois eletrodos. Os elétrons são injetados a partir do cátodo para dentro do LUMO das moléculas orgânicas na interface. Similarmente, os buracos são injetados a partir do ânodo para dentro do HOMO das moléculas. Os portadores de carga injetados são guiados através do filme orgânico sob um campo elétrico aplicado e se deslocam de molécula para molécula por um mecanismo de hopping ativado termicamente, em uma taxa dependente da força de acoplamento eletrônico entre o HOMO (LUMO) de moléculas adjacentes. Os níveis de energia HOMO e LUMO do material orgânico devem combinar bem com as funções trabalho do ânodo e do cátodo, respectivamente, de forma a minimizar as barreiras de injeção para os portadores de carga e permitir que os elétrons e buracos se recombinem na camada emissora.⁹

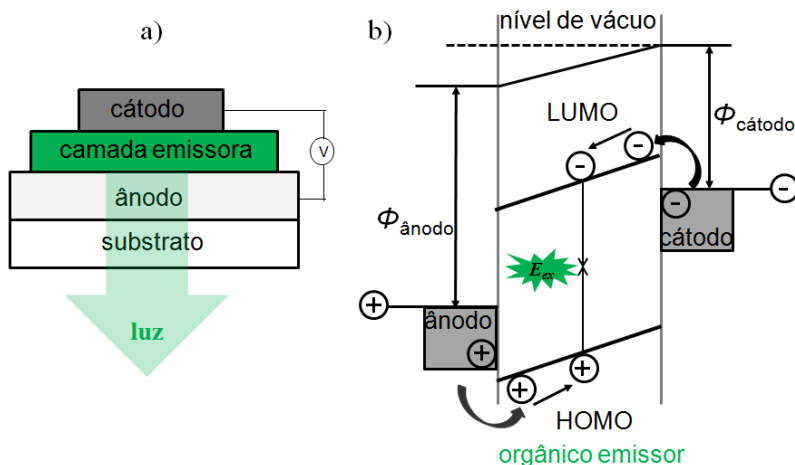


Figura 14. a) Representação esquemática da estrutura mais simples de um OLED. b) Diagrama dos níveis de energia deste OLED sob polarização direta, mostrando os níveis de energia HOMO e LUMO do material orgânico intercalado entre um ânodo e um cátodo de funções trabalho $\phi_{\text{ânodo}}$ e $\phi_{\text{cátodo}}$, respectivamente. Os níveis de energia estão inclinados devido ao campo interno (built-in field). Um fóton de energia $\approx E_{\text{ex}}$ é emitido a partir do OLED.

A atração coulombiana entre um elétron e um buraco resulta na formação de um éxciton, normalmente localizado na mesma molécula. Após a recombinação, devido à instabilidade energética o éxciton decai radiativamente emitindo luz. O fenômeno pelo qual a emissão de luz é

gerada pela excitação elétrica é conhecido como eletroluminescência (EL). Os éxcitons são pares elétron-buraco ligados, neutros, com a energia dada por:

$$E_{ex} = E_{HOMO} - E_{LUMO} - E_{BE}, \quad (1)$$

onde E_{BE} é a energia de ligação do éxciton. Os materiais orgânicos têm grandes energias de ligação, de cerca de 0,5 eV, porque eles são altamente localizados. O éxciton recombina com a emissão de um fóton de energia $\approx E_{ex}$.²⁷ Um número balanceado de elétrons e buracos é necessário para uma formação eficiente do éxciton. Assim é importante existir um balanço na injeção de elétrons e buracos. A mobilidade para os dois tipos de portadores de carga deveria ser alta para que o efeito de carga espacial não impeça significativamente a injeção de cargas. No caso de um OLED de apenas uma camada, o material orgânico emissor deve ser capaz de transportar eficientemente os dois tipos de portadores de carga injetados pelos eletrodos, de forma a favorecer que a recombinação ocorra no centro da camada emissora.

Em um OLED o éxciton é formado a partir de duas cargas independentes, de spin $\pm 1/2$, formando um estado singleto excitado com um número quântico de spin total $S = 0$ ou um estado tripleto com $S = 1$, como mostra a Figura 15. O estado fundamental é um estado singleto com o nível HOMO contendo dois elétrons de spins opostos.

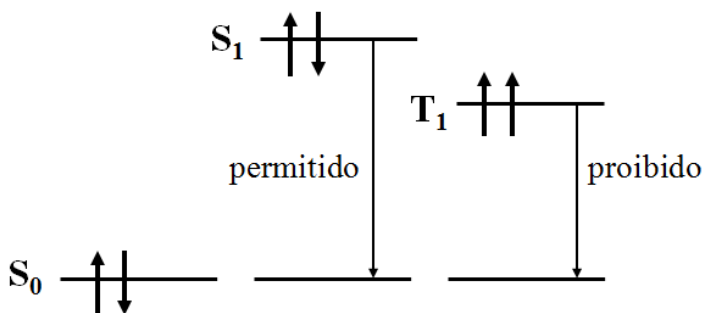


Figura 15. Representação esquemática do estado fundamental singleto (S_0), primeiro estado excitado singleto (S_1) e estado tripleto (T_1). A transição S_0 para S_1 é permitida e a transição T_1 para S_0 é proibida por multiplicidade de spin.

A emissão radiativa de spin permitido (fluorescência) pode ocorrer apenas a partir de estados singletos. Éxcitons tripletos podem produzir luz por fosforescência, processo radiativo proibido por multiplicidade de spin.²⁷ Os processos proibidos por multiplicidade de spin (fosforescência) são mais lentos (ms) do que os processos de fluorescência (ns), e portanto, as moléculas nos estados eletrônicos excitados são mais suscetíveis aos processos de decaimento não radiativos, como através de colisões com impurezas como o oxigênio molecular.

A cor da luz emitida pode ser ajustada a partir do azul para o vermelho pela modificação do E_{HOMO} e E_{LUMO} através da síntese/arquitetura química. A luz emitida passa através do eletrodo semitransparente do dispositivo, como mostra a Figura 14 (a). O óxido de estanho e índio (ITO) é geralmente usado como ânodo transparente. De acordo com a literatura a função trabalho do ITO pode variar de 4,5 a 5,0 eV,³⁰ o qual apresenta uma grande barreira de energia para a injeção de buracos para a maioria dos materiais orgânicos. O polímero condutor poli(3-4-etilenodioxitiofeno)/poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS), o qual tem uma função trabalho que varia aproximadamente de 4,8 a 5,2 eV,⁷ é geralmente inserido entre o ânodo e o filme orgânico emissor para melhorar a injeção de buracos. Metais com baixa função trabalho, como o cálcio (Ca) ou magnésio (Mg), são geralmente usados como cátodo para minimizar a barreira para injeção de elétrons. Entretanto, estes metais são instáveis às condições ambientes e devem ser protegidos com um metal inerte, tal como alumínio (Al) ou prata (Ag).

Um diodo é um dispositivo que permite a passagem da corrente muito mais fácil em um sentido do que no outro, sendo um dispositivo retificador de corrente. A Figura 16 apresenta a curva de corrente em função da tensão aplicada característica do comportamento de um diodo nos modos de polarização direta, no qual o pólo positivo é aplicado no ânodo e o pólo negativo é aplicado no cátodo, e reverso, quando o inverso ocorre. A retificação ocorre uma vez que as barreiras de injeção para os portadores de carga são desbalanceadas. Na polarização reversa as barreiras de injeção para elétrons e buracos são grandes, logo a corrente é baixa. Na polarização direta as barreiras de injeção para elétrons e buracos são baixas e a corrente elétrica é alta.

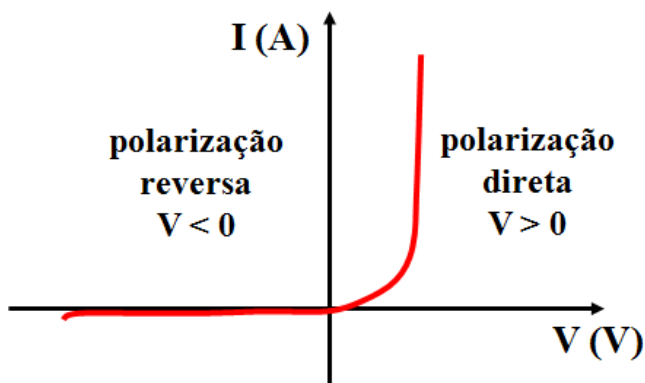


Figura 16. Representação da curva I/V característica da retificação de um diodo na polarização direta e reversa.

Dispositivos mais sofisticados têm múltiplas camadas orgânicas com o material luminescente intercalado entre camadas transportadoras/injetoras de buracos e elétrons. Camadas bloqueadoras de buracos/elétrons no cátodo/ânodo podem ser introduzidas para confinar os portadores na camada de emissão. Elevadas mobilidades dos portadores de carga e o balanço entre a injeção de buracos e de elétrons são muito importantes para a implementação bem sucedida destes dispositivos. Para mobilidades desbalanceadas, a posição da zona de recombinação do éxciton se move para o ânodo ($\mu_e \gg \mu_h$) ou para o cátodo ($\mu_h \gg \mu_e$).

O processo de evaporação térmica em alto vácuo é o método padrão para depositar filmes finos de moléculas pequenas, as quais são, na sua maior parte, insolúveis. Neste caso, dispositivos de múltiplas camadas podem ser construídos usando múltiplas fontes de evaporação. Filmes finos poliméricos são usualmente depositados por solução, através de spin-coating ou drop casting, por exemplo, então que solventes imiscíveis são necessários para evitar a mistura dos materiais em dispositivos de múltiplas camadas.

Exemplos de CLs discóticos incorporados com sucesso como camadas transportadoras em OLEDs têm sido relatados.²⁹⁻³¹ A Figura 17 ilustra um arranjo colunar ideal em uma configuração de OLED de dupla camada constituída de um CL discótico doador e um CL discótico

aceitador de elétrons. Após a injeção dos elétrons para o LUMO do material aceitador e dos buracos para o HOMO do material doador, os portadores de carga sob a aplicação de um campo elétrico externo são dirigidos até a interface entre as duas camadas, onde há a formação e recombinação do éxciton com emissão de luz.

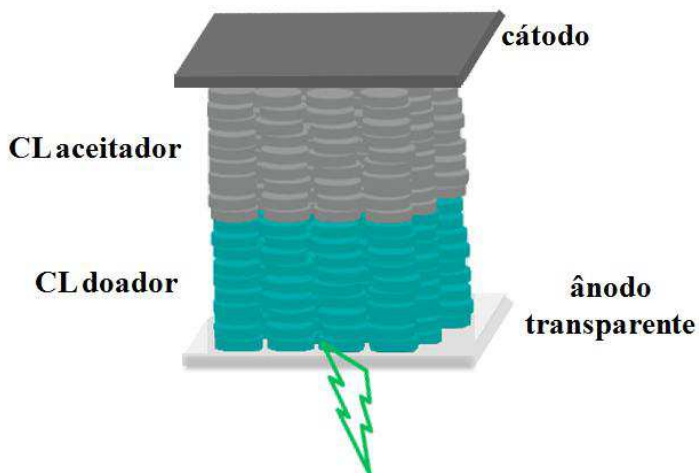


Figura 17. Representação esquemática de um OLED de dupla camada, consistindo de dois CLs colunares, um doador e um aceitador de elétrons.

Os OLEDs de dupla camada são uma alternativa interessante para alguns sistemas. Por exemplo, a maioria dos dispositivos orgânicos emissores de luz vermelha são baseados nos complexos de terra rara e polímeros conjugados amorfos, os quais apresentam problemas de estabilidade e dificuldades na purificação. Os grupos de Bock e Destruel, pioneiros no desenvolvimento de OLEDs baseados em materiais colunares discóticos, observaram um desempenho estável com eletroluminescência vermelha para um OLED de dupla camada com uma configuração sanduíche.^{29,30} Neste caso, um CL colunar com o centro trifenileno foi usado como material transportador de buracos e um CL colunar com o centro perileno foi usado como material transportador de elétrons.

Neste trabalho, propomos a utilização de dois CLs colunares, sendo um doador e o outro aceitador de elétrons, para a preparação de

um dispositivo por heterojunção de bicamada, conforme a estrutura apresentada na Figura 17.

2.5.2 Transistores de Efeito de Campo Orgânicos (Organic Field Effect Transistors-OFETs)

Os transistores são dispositivos usados para amplificar e chavear sinais eletrônicos. Em um transistor de efeito de campo orgânico (OFET), um material dielétrico é colocado entre o eletrodo de porta (gate) e o filme fino de um material semicondutor orgânico. Os eletrodos fonte (source) e dreno (drain) são separados por um canal semicondutor de comprimento L e largura W . A Figura 18 apresenta estruturas típicas de OFETs. Nestas estruturas, o substrato pode ser vidro, silício, substrato flexível, etc.

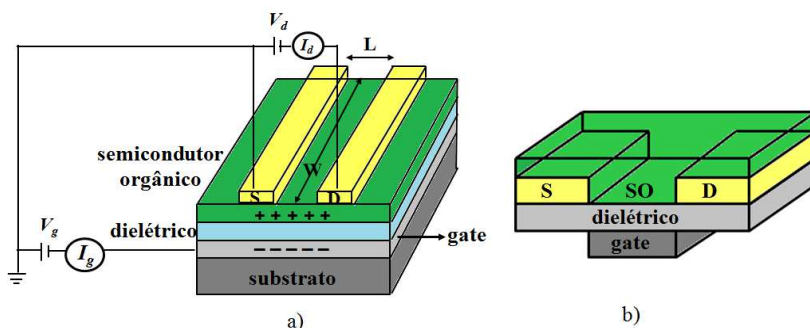


Figura 18. Representação esquemática **a)** de um FET com geometria bottom-gate, top-contact, ilustrando o circuito de funcionamento de um dispositivo tipo-p e **b)** de um FET com geometria bottom-gate bottom-contact. S e D são os eletrodos source e drain, W e L são a largura e o comprimento do canal do transistor, V_g e V_d são as tensões no gate e no drain, respectivamente, e I_d é a corrente entre os contatos source e drain.

A tensão aplicada ao eletrodo do gate V_g controla a corrente I_d entre os eletrodos source e drain.³⁸ Na ausência de tensão aplicada no contato gate, a condutância do filme semicondutor é extremamente baixa e o dispositivo está no estado “off”. A aplicação de V_g dá origem a um campo elétrico através do dielétrico, o qual induz portadores de

carga no filme semiconductor. A densidade de portadores acumulados na interface semiconductor-dielétrico pode ser ajustada pela V_g . Estes portadores podem fluir entre os contatos source e drain mediante a tensão V_d aplicada entre estes dois eletrodos, isto é, o transistor está agora no estado “on”. De forma simplificada, nos OFETs os portadores majoritários de carga movem-se a partir do contato source para o contato drain devido ao campo elétrico gerado pela tensão V_d . O controle do movimento dos portadores no canal é feito pelo campo elétrico gerado pela tensão V_g aplicada entre os contatos gate e source. Por isso, o nome efeito de campo.⁸² Dependendo da natureza do semiconductor e dos eletrodos usados, o canal formado pode ser do tipo-n, no qual os elétrons são os portadores de carga majoritários, ou do tipo-p, onde os buracos são os portadores de carga majoritários.

A Figura 18 (a) mostra o circuito utilizado para testar o OFET, no qual o eletrodo source está aterrado. Uma corrente de buracos é medida no contato drain quando uma V_g negativa é aplicada. Uma corrente de elétrons é medida no eletrodo drain quando uma V_g positiva é aplicada. A tensão V_g deve ser maior do que um valor limite V_{th} (threshold voltage), antes de a corrente fluir, uma vez que os contatos podem não ser ôhmicos e as armadilhas para os portadores de carga devem ser inicialmente preenchidas. Em transistores reais, portadores de carga podem já existir dentro do canal do transistor em $V_g = 0$ devido à presença de impurezas químicas, por exemplo. Assim, uma V_g de sinal oposto é necessária para “esvaziar” o canal. Por outro lado, a presença de estados de armadilha requer que certa quantidade de portadores de carga seja acumulada no canal com o objetivo de preencher as armadilhas antes que os portadores livres estejam disponíveis para o transporte. Estes efeitos são levados em conta pela introdução de uma tensão V_{th} que corrige a tensão V_g aplicada.

Existem diferentes arquiteturas possíveis para a fabricação dos OFETs. A estrutura na Figura 18 (a) é um exemplo da configuração bottom-gate, top-contact, na qual os eletrodos source e drain são depositados sobre o filme fino semiconductor. Na Figura 18 (b) os contatos source e drain são depositados entre a camada dielétrica e o filme semiconductor, dando origem à configuração bottom-gate, bottom-contact.⁷

Desde que um FET é um dispositivo contendo três eletrodos, existem duas diferentes formas de caracterizar seu desempenho. Em

uma delas, pode-se manter V_g fixa e variar V_d , criando as características de saída (output characteristic) do dispositivo. Neste caso tem-se um gráfico de I_d em função de V_d para diferentes valores de V_g . Na outra curva característica do FET, chamada curva de transferência (transfer characteristic), V_d é mantida fixa e V_g varia. Estas curvas características do comportamento de um FET estão apresentadas na Figura 19. Na curva de output do FET (Figura 19a) duas regiões podem ser identificadas: a região linear, na qual I_d aumenta aproximadamente de forma linear para baixos valores de V_d , quando $V_d \ll (V_g - V_{th})$, e a região de saturação, quando $(V_g - V_{th}) < V_d$ e I_d atinge um valor de saturação.

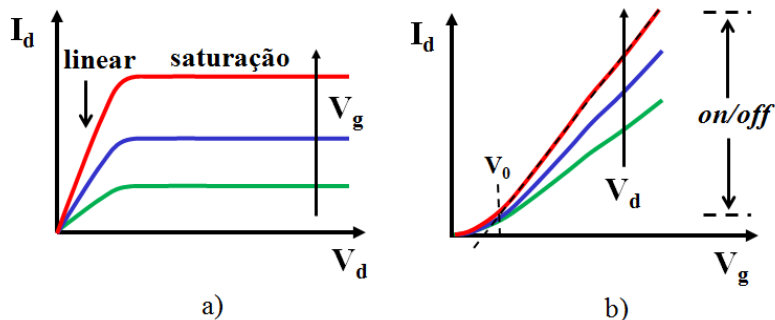


Figura 19. Representação esquemática das curvas características de um FET: **a)** curva output $I_d \times V_d$ e **b)** curva transfer $I_d \times V_g$.

O valor da corrente de saturação aumenta rapidamente com o aumento de V_g . A Figura 19 (b) mostra a tensão de operação do dispositivo, V_0 , para a qual a corrente começa a aumentar rapidamente (em uma dada V_d) quando o transistor se torna condutor. A razão on/off para o transistor pode ser calculada para uma certa V_d usando a razão do valor de I_d em V_g máxima com o valor de I_d para a tensão de operação do dispositivo. A corrente I_d nos regimes linear e de saturação pode ser descrita em função de V_g , V_d e V_{th} através das equações:

$$I_d = \frac{CW}{2L} \mu [2(V_g - V_{th})V_d - V_d^2], \quad V_d < (V_g - V_{th}), \text{ regime linear} \quad (2)$$

$$I_d = \frac{CW}{2L} \mu (V_g - V_{th})^2, V_d > (V_g - V_{th}), \text{regime de satura\c{c}\~{a}o} \quad (3)$$

onde W é a largura do canal, L é o comprimento do canal, C é a capacitância por unidade de área do gate dielétrico e μ é a mobilidade dos portadores de carga.

O desempenho de um FET é medido pela mobilidade dos portadores de carga no semiconductor e pela razão I_d (on)/ I_d (off). É comum atribuir a mobilidade no regime de saturaçãoo como a mobilidade do FET. No regime de saturaçãoo a mobilidade é obtida a partir da inclinaçãoo do gráfico de $\sqrt{I_d}$ em funçãoo de V_g em um V_d fixo (valor grande). A Física mais detalhada para a interpretaçãoo das curvas características do OFET e fenômenos existentes nos regimes linear e de saturaçãoo pode ser encontrada na referênciãoo 38.

É desejável maximizar a magnitude da mobilidade do FET e minimizar a tensãoo de operaçãoo e o consumo de energia do dispositivo. Altos valores de mobilidade ($> 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e razões on/off $> 10^6$ são desejáveis para aplicaçãooes prátiãooes destes dispositivos em circuitos. No entanto, assim como elevadas mobilidades, a injeçãoo dos portadores de carga no material orgânico também é de grande importânciãoo. Nos FETs utilizando semiconductor orgânico como camada ativa, os portadores de carga responsáveis pela corrente no canal do transistor são injetados a partir de um dos eletrodos. A injeçãoo de buracos ocorre no orbital HOMO do material orgânico a partir de um ânodo, tal como o ouro, por exemplo. A injeçãoo de elétrons ocorre no LUMO do semiconductor orgânico e requer um cátodo com baixa funçãoo trabalho, como o cálcio, por exemplo.

As propriedades dos CLs, em combinaçãoo com a sua habilidade de fornecer um transporte de carga anisotrópico ao longo do canal, torna estes materiais promissores para aplicaçãooes em OFETs.¹³ As dificuldades existentes na aplicaçãoo de CLs discótiãooes colunares em dispositivos OFETs estão principalmente relacionadas à obtençãoo de um alinhamento macroscópico uniforme e à ordem no canal do transistor em dispositivos processados por soluçãoo. O transporte no plano é necessário entre os contatos source e drain para os OFETs, assim as colunas devem adotar a orientaçãoo edge-on em relaçãoo à superfície, como foi ilustrado na Figura 10 (a). A técnica de zone-casting foi empregada para promover o alinhamento homogêneo em um filme de

um CL discótico derivado do hexabenzocoroneno, produzindo um dos melhores desempenhos de fases colunares em dispositivos OFET com uma mobilidade de buracos de $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.⁸³ Para outro CL discótico derivado do hexabenzocoroneno com um centro não planar, o alinhamento homogêneo foi obtido pela deposição do material a partir de solução (spin-casting) sobre uma superfície de SiO_2 modificada. A mobilidade obtida para o OFET foi de $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,⁸⁴ sugerindo que a não planaridade das moléculas pode melhorar a mobilidade, uma vez que, as superfícies π das moléculas contorcidas podem se aproximar umas das outras e se arranjar de diferentes formas. Ainda, filmes alinhados de derivados do hexabenzocoroneno, usando camadas de PTFE pré-orientadas, forneceram um dispositivo com mobilidade de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ao longo da direção de alinhamento. Os valores correspondentes para os filmes não alinhados do mesmo material foram duas ordens de magnitude menor.⁵⁴

No entanto, as mesofases esmétricas, principalmente as mais compactas como a esmétrica E, apresentam melhor desempenho como camadas ativas em OFETs (ver Figura 6), devido ao forte empacotamento molecular e melhor ordenamento das camadas ao longo do canal do transistor, do que os sistemas discóticos.^{85,86} Recentemente alguns materiais esmétricos têm apresentado valores extremamente altos para a mobilidade em OFETs. Um composto contendo o centro benzotienobenzotiofeno exibiu a mesofase esmétrica A e uma mobilidade acima de $0,86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em um dispositivo OFET.⁸⁷ Compostos similares apresentando o mesmo centro mas com cadeias alquílicas de diferentes tamanhos apresentaram mobilidades tão alta quanto $2,75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$,⁸⁸ sendo que a mobilidade aumentou com o comprimento das cadeias. Esta mobilidade extremamente alta foi atribuída à excelente sobreposição molecular resultante a partir da estrutura cristalina monoclinica herringbone. A homogeneidade de filmes finos de materiais com o benzotienobenzotiofeno como centro foi aprimorada pelo spin-coating do material na fase líquido-cristalina, resultando em mobilidades de até $3,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.⁸⁹ Diante destes valores de mobilidade, pode-se concluir que a aplicação de materiais líquido-cristalinos auto-organizados à eletrônica orgânica está em contínuo amadurecendo.

2.5.3 Células Solares Orgânicas (Organic Solar Cells-OSCs)

A função das células solares orgânicas (OSCs) é converter a luz solar em energia elétrica. Pode-se pensar que estes dispositivos são de certa forma, o oposto dos OLEDs. Enquanto nos OLEDs, os buracos e elétrons se recombinam para formar o éxciton e gerar a emissão de luz, nas OSCs a absorção da luz resulta na criação de buracos e elétrons formando o éxciton, o qual será dissociado para a geração de corrente elétrica.¹²

Em um material orgânico a absorção da luz de energia maior do que a energia do band gap promove um elétron a partir do nível de energia HOMO para o nível de energia LUMO, criando um par elétron-buraco ligado (éxciton). A ionização do éxciton é principalmente atingida em uma interface entre um material doador de elétrons e um material aceitador de elétrons.²⁷ Após ser criado, o éxciton se difunde até esta interface onde é separado em um buraco e um elétron, os quais são coletados nos eletrodos do ânodo e do cátodo, respectivamente, gerando a corrente elétrica.⁵⁴ Os portadores dissociados migram para os eletrodos externos devido ao campo elétrico interno introduzido pelos eletrodos dissimilares (com diferentes funções trabalho).¹³ A Figura 20 (a) mostra um dispositivo fotovoltaico de bicamada contendo um material doador de elétrons e um material aceitador de elétrons, intercalados entre dois eletrodos dissimilares, onde um deles é transparente para transmitir a luz incidente. O diagrama de energia para este dispositivo é mostrado na Figura 20 (b). O material doador possui um baixo potencial de ionização, enquanto o material aceitador de elétrons possui alta afinidade eletrônica.

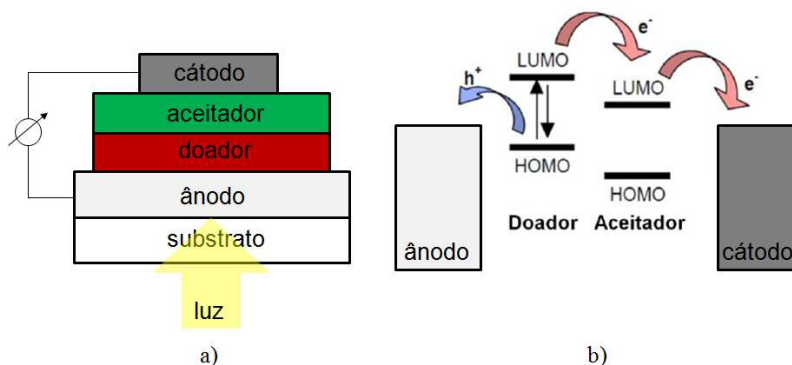


Figura 20. a) Representação esquemática de um dispositivo fotovoltaico de heterojunção de bicamada e b) o diagrama de energia deste tipo de dispositivo.

Existem muitas barreiras que podem afetar a eficiência de um dispositivo fotovoltaico orgânico. Em um primeiro momento, o efeito fotovoltaico necessita de uma eficiente absorção da luz solar. Se o coeficiente de absorção do material orgânico é muito baixo, filmes relativamente espessos (centenas de nanômetros) são necessários para a total absorção da luz. O comprimento de difusão do éxciton também desempenha um papel muito importante na eficiência do dispositivo. O comprimento de difusão do éxciton antes da recombinação é da ordem de 10-20 nm, assim somente éxcitons gerados em torno desta distância a partir da interface são ionizados. Heterointerfaces têm sido frequentemente utilizadas para maximizar a separação das cargas. Além dos processos de absorção da luz solar e difusão do éxciton, os processos de dissociação do éxciton em portadores livres, o transporte de carga e a coleta destes portadores nos respectivos eletrodos também precisam ser altamente eficientes.

Os dispositivos de heterojunção podem ser do tipo bicamada, conforme visto na Figura 20 (a). A eficiência deste tipo de estrutura é limitada pela área de contato relativamente pequena entra as camadas doadora e aceitadora de elétrons. Uma alternativa para maximizar a área de contato entre as duas camadas, são os dispositivos baseados na heterojunção de volume (bulk), onde são formadas blendas dos materiais doadores e aceitadores. Neste dispositivo as moléculas doadoras e

aceitadoras de elétrons estão misturadas, e a dissociação ocorre no contato entre as moléculas dos dois materiais.¹³

O comprimento de difusão do éxciton é um parâmetro crítico no desempenho da célula solar orgânica. Neste contexto, os CLs discóticos que combinam grandes comprimentos de difusão do éxciton, da ordem de 50-100 nm,⁵⁴ e elevadas mobilidades dos portadores de carga, parecem ser os materiais ideais para este tipo de dispositivo.⁹⁰ Os dispositivos fotovoltaicos baseados em CLs colunares vêm sendo descritos usando centros do trifenileno, da ftalocianina ou da porfirina, como camadas transportadoras de buracos, mas os melhores resultados têm sido obtidos para fases colunares de CLs discóticos com o centro hexabenzocoroneno.¹² Schmidt-Mende e colaboradores²⁴ relataram o primeiro passo de significativa relevância no uso de fases colunares em dispositivos fotovoltaicos. Eles usaram um CL discótico derivado do hexa-peri-hexabenzocoroneno como camada doadora de elétrons em combinação com um corante a base de perileno aceitador de elétrons, para produzir filmes finos com segregação vertical dos dois materiais e com grande área de superfície interfacial. Quando estes filmes foram incorporados na estrutura de diodo, o dispositivo apresentou eficiência quântica externa de 34% próximo de 490 nm. Uma eficiência quântica externa recorde de 39% em um comprimento de onda de 400 nm foi obtida para uma heterojunção de volume de um CL discótico também derivado do hexa-peri-hexabenzocoroneno, o qual apresentou uma fase colunar bem ordenada, com o PC₆₁BM ([6,6]-fenil C61 ácido butírico éster metílico).⁹¹ Schmidtke e colaboradores⁹² investigaram o papel da morfologia em um dispositivo fotovoltaico contendo dois CLs discóticos colunares. Foram preparadas blendas do composto à base de hexabenzocoroneno, atuando como material doador, com o composto derivado do perileno tetracarbondiimida, atuando como material aceitador de elétrons. A eficiência quântica externa obtida foi de 29,5% em 460 nm.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS ESTUDADOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as estruturas químicas dos compostos líquido-cristalinos investigados e as principais técnicas experimentais utilizadas para caracterizá-los.

3.1 Materiais

Os CLs investigados neste trabalho são CLs discóticos derivados do centro aromático perileno. Estes compostos são inéditos e obtidos a partir de uma colaboração bem estabelecida com o grupo de pesquisa do Dr. Harald Bock, o qual possui vasta experiência na síntese orgânica de materiais com propriedades líquido-cristalinas. O grupo do Dr. Harald Bock do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CNRS, Universidade de Bordeaux na França, é especialista na síntese de moléculas discóticas desenhadas para exibir mesofases colunares com propriedades para aplicações em eletrônica orgânica. A partir desta colaboração, iniciamos em 2010 os estudos referentes a dois dos seus compostos discóticos luminescentes. A Figura 21 apresenta as estruturas químicas destes compostos. O composto nomeado neste trabalho de **H1** é baseado no centro 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido (Figura 21a), enquanto o composto nomeado de **H4** é baseado no centro benzo[ghi]perileno-diimida-diéster (PDI) (Figura 21b). As denominações H1 e H4 foram atribuídas aos compostos estudados como forma de simplificar a nomenclatura dos mesmos.^{1*}

*Na denominação H1 e H4 utilizada para as moléculas investigadas, a letra H refere-se ao Dr. Harald Bock, responsável pela síntese química dos compostos, e a numeração 1 e 4 é a numeração utilizada para estas moléculas nos respectivos artigos contendo as sínteses dos mesmos.

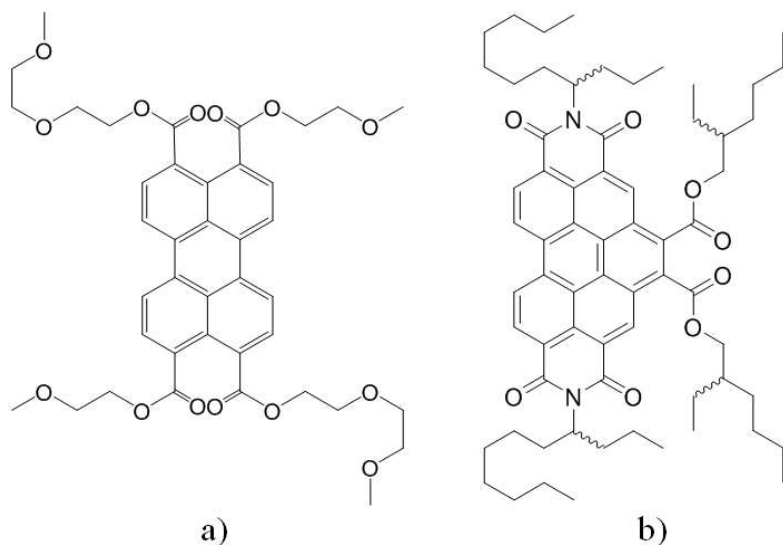


Figura 21. Estrutura dos compostos líquido-cristalinos derivados do centro perileno: **a)** 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido, denominado de **H1** e **b)** benzo[ghi]perileno-diimida-diéster, denominado de **H4**.

As sínteses químicas dos compostos H1 e H4 podem ser encontradas nas referências ⁶⁰ e ⁶¹, respectivamente. Ambos os compostos apresentam a mesofase colunar hexagonal em um amplo intervalo de temperatura e, inclusive, à temperatura ambiente. Materiais com propriedades líquido-cristalinas à temperatura ambiente são atrativos para aplicações práticas. Estes materiais podem ser processados a partir de solução ou por evaporação térmica. Eles exibem solubilidade antagônica, sendo que para produzir os filmes finos por spin-coating, o material H1 foi solubilizado em clorofórmio, enquanto que o composto H4 foi solubilizado em n-heptano. Esta solubilidade específica permite o processamento sequencial dos materiais por spin-coating e, portanto, a formação de uma heterojunção de bicamada, de acordo com a Figura 11. Estes materiais também podem ser misturados em um solvente comum para formar as heterojunções de volume (heterojunção bulk). Para a formação das misturas o clorofórmio foi utilizado como solvente.

O transporte de buracos é facilmente observado em vários

materiais orgânicos, enquanto que o transporte de elétrons é limitado a poucas classes de materiais. Os materiais derivados do centro perileno são uma importante classe de semicondutores tipo-n. Enquanto a maioria dos perilenos diimida é insolúvel, os perilenos tetraéster relatados são altamente solúveis, mas eles possuem menor afinidade eletrônica do que os PDI. Neste trabalho, os dois compostos derivados do centro perileno (H1-perileno tetraéster e H4-perileno diimida diéster) são semicondutores tipo-n com boa solubilidade e boas propriedades aceitadoras de elétrons devido à introdução dos grupos imida e éster na molécula de perileno.

Apesar de os semicondutores tipo-n se mostrarem instáveis à presença de moléculas de oxigênio, as quais têm uma grande afinidade eletrônica e podem atuar como estados de armadilha para os elétrons, os materiais derivados do centro perileno diimida têm apresentado elevadas mobilidades de carga ($\sim 1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).^{33,54,93}

É importante advertir que os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), na maioria dos casos, são poluentes orgânicos prejudiciais ao meio ambiente, e além disso, eles são capazes de reagir com o DNA tornando-se carcinogênicos. Assim, é essencial conhecer a respeito da toxicidade dos materiais utilizados, bem como a forma mais adequada de utilizá-los.⁹⁴

3.2 Caracterização Mesomórfica dos Cristais Líquidos

O comportamento mesomórfico dos materiais líquido-cristalinos é frequentemente investigado através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC – do inglês Differential Scanning Calorimetry) e difração de raio-x (DRX). A técnica de MOLP é utilizada para a identificação das mesofases através das texturas características exibidas pelas mesmas. Para o estudo das transições de fase a técnica de DSC é usada. Esta técnica fornece as temperaturas de transição de fase e as variações de entalpia relacionadas com cada transição, durante ambos os processos de aquecimento e resfriamento da amostra. A identificação das mesofases por meio apenas da técnica de MOLP, muitas vezes não é clara, desde que texturas semelhantes podem ser exibidas por diferentes mesofases. Assim, a fim de identificar o tipo de mesofase, a DRX é

amplamente empregada. Esta técnica fornece informações detalhadas sobre a organização molecular dentro de uma dada mesofase em certa temperatura.

As técnicas utilizadas para a caracterização mesomórfica dos CLs são descritas a seguir.

3.2.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A técnica de MOLP é essencial para a identificação das mesofases. Esta técnica está fundamentada no fato de que materiais anisotrópicos, como os sólidos cristalinos e os CLs, apresentam a propriedade de alterar o plano de polarização da luz que os atravessa. Esta propriedade física é conhecida como birrefringência ou anisotropia óptica. Devido a esta propriedade quando uma fina camada de CL (com espessura na ordem de micrômetros) é observada entre os polarizadores cruzados de um microscópio óptico de luz polarizada, ocorre uma defasagem nas componentes do campo elétrico da luz, formando uma imagem denominada de textura (Figura 22a). O reconhecimento das mesofases é baseado na observação das texturas ópticas exibidas pela amostra em comparação com as texturas existentes na literatura. Em uma textura podem existir regiões claras e escuras. Quando a amostra está no estado líquido isotrópico, ou quando o CL está alinhado com o eixo óptico na direção de propagação da luz, a luz polarizada é totalmente extinguida no analisador e o campo de visão é escuro. Neste segundo caso, a mesofase apresenta alinhamento homeotrópico.

Neste trabalho, as texturas das mesofases foram obtidas usando um microscópio óptico modelo Olympus BX 50 (Figura 22b). Para o estudo das transições de fase em função da temperatura o microscópio é equipado com um estágio de aquecimento modelo Mettler Toledo FP-82 com controle de temperatura de 0,1 °C de precisão. Uma pequena quantidade de CL é colocada entre uma lâmina de vidro e uma lamínula. A amostra é então colocada no estágio de aquecimento que está acoplado sobre a platina giratória do microscópio óptico. Uma câmera CCD modelo Olympus U-CMAD-2 está acoplada ao microscópio permitindo a aquisição das texturas exibidas pela amostra em função da temperatura.

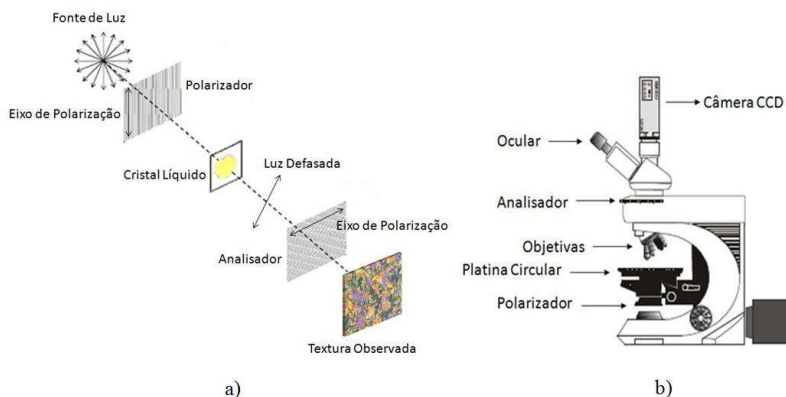


Figura 22. Representação esquemática de **a)** uma amostra de CL entre os polarizadores cruzados de **b)** um microscópio óptico de luz polarizada.

3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é a técnica utilizada para confirmar a temperatura de transição das fases exibidas pelos CLs. Esta técnica mede a diferença de energia absorvida ou liberada por uma amostra durante uma transição de fase em relação a um material de referência submetido às mesmas condições. A amostra a ser investigada e a amostra de referência são submetidas a taxas de temperatura idênticas. O equipamento possui um forno no qual a temperatura é variada e controlada por meio de resistências com uma taxa de aquecimento ou resfriamento pré-determinada. A amostra e a referência são colocadas em cadinhos e inseridas dentro do forno. Os valores das temperaturas da amostra e da referência são detectados por meio de sensores localizados abaixo dos cadinhos.

A diferença de temperatura entre a amostra e a referência permanece constante variando apenas durante uma transição de fase. Quando a amostra funde, por exemplo, do estado sólido cristalino para o estado líquido-cristalino, energia é fornecida para a amostra. Esta energia é medida pelo instrumento e convertida para um valor de variação de entalpia. Essa diferença no fluxo de calor pode ser referente a transições endotérmicas (recebe energia) ou exotérmicas (liberação de

energia). O resultado é uma curva conhecida como termograma, onde o eixo x é referente à temperatura e o eixo y se refere ao fluxo de calor no sistema.

As temperaturas de transição e as entalpias associadas foram determinadas através dos experimentos de DSC usando um equipamento TA módulo Q2000. A leitura dos dados é feita e registrada por um computador interligado ao calorímetro. O intervalo limite de temperatura deste equipamento encontra-se de -90 °C a +580 °C. O alumínio foi o material utilizado como referência. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com um Shimadzu Thermogravimetric Analyzer TGA-50.

Para os ciclos de aquecimento e resfriamento uma taxa de 10 °C/min com um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min foram utilizados.

3.2.3 Difração de Raio-X em Cristais Líquidos (DRX)

A DRX é uma das principais técnicas de caracterização dos CLs, pois fornece informações a respeito da organização molecular das mesofases contribuindo para a identificação das mesmas. O espaçamento medido (d) é obtido pela aplicação da lei de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$) ao ângulo de difração θ para o qual o pico é observado, onde λ é o comprimento de onda de raio-x e n é um número inteiro de comprimentos de onda.

Um espectro de DRX para os CLs geralmente pode ser dividido em reflexões de Bragg na região de baixo ângulo ($2\theta \sim 3^\circ$) e reflexões na região de alto ângulo ($2\theta \sim 20^\circ$ - 25°). O aparecimento de um pico estreito ou largo nestas regiões fornece uma indicação qualitativa do grau de ordem presente nas mesofases. As posições dos picos de difração na região de baixo ângulo estão reciprocamente relacionadas às distâncias entre os planos moleculares, como por exemplo, ao espaçamento entre as camadas das mesofases esmélicas. A razão entre as posições do primeiro pico em relação aos demais picos na região de baixo ângulo revela a organização de longo alcance das mesofases. Razões que fornecem números inteiros, 1, 2, 3,... indicam uma mesofase esmélica (organização em camadas - rede unidimensional); razões de 1, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{7}$, 3,... indicam uma mesofase hexagonal (por exemplo, fases colunares discóticas – rede bidimensional) e razões de 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, 2, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, 3,... indicam uma fase cúbica (rede

tridimensional).⁹⁵ Quanto maior a intensidade dos picos difratados e quanto maior o número de picos secundários é indicativo de uma fase mais organizada, na qual a ordem se propaga para distâncias maiores. Picos largos na região de alto ângulo estão relacionados às distâncias laterais entre as moléculas nas camadas esmécticas ou às distâncias entre colunas vizinhas nas mesofases colunares.

3.2.4 Difração de Raio-X em Cristais Líquidos Discóticos

Para a mesofase Col_h as reflexões (100), (110), (200) etc, na região de baixo ângulo estão relacionadas com a periodicidade de longo alcance da estrutura hexagonal. A partir dos picos observados nesta região é possível obter a distância intercolunar (parâmetro de rede a) utilizando a seguinte relação:⁹⁶ $a = 2/n\sqrt{3} (d_{100} + \sqrt{3} d_{110} + 2 d_{200} + \dots)$, onde n é o número de picos de Bragg, pois há casos em que determinadas reflexões não aparecem no difratograma. Para as mesofases colunares hexagonais é típica a visualização de apenas um pico de Bragg (100) bem definido e de alta intensidade na região de baixo ângulo, o qual está associado ao diâmetro molecular. A Figura 23 mostra o parâmetro de rede a e as distâncias associadas às reflexões de Bragg (100), (110) e (200) para um CL discótico hexagonal.

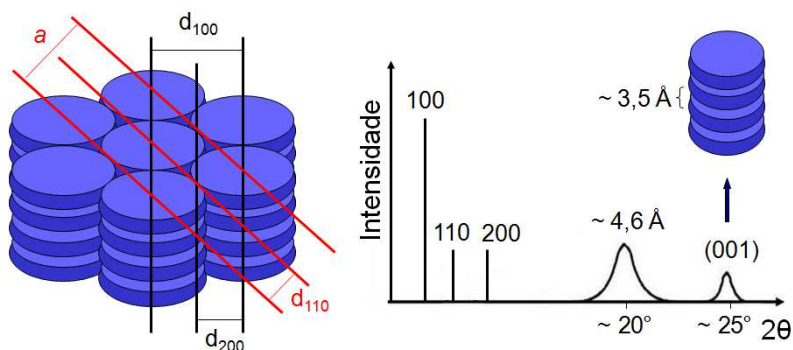


Figura 23. Representação esquemática da perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg (à direita) relacionadas aos picos do padrão de difração de raio-x da mesofase Col_h (à esquerda).

Para as mesofases colunares hexagonais desordenadas um pico largo aparece na região de alto ângulo ($2\theta \sim 20^\circ$) relacionado às distâncias laterais de curto alcance entre as moléculas de colunas vizinhas. Estas correlações correspondem a uma distância lateral média de aproximadamente $4,6 \text{ \AA}$ referente à ordem liquid-like entre as cadeias periféricas. Para as mesofases colunares hexagonais ordenadas um segundo pico largo (001), relativamente mais estreito, também é observado na região de alto ângulo ($2\theta \sim 25^\circ$). Este pico está relacionado com as distâncias entre as moléculas discóticas de uma mesma coluna (distância intracolunar), indicando a existência de ordem posicional de curto alcance no interior das colunas. Estas correlações correspondem a uma distância média entre os discos de aproximadamente $3,5 \text{ \AA}$.^{55,96}

3.2.5 Preparação das Amostras para as Medidas de DRX com Variação de Temperatura

As medidas de DRX foram realizadas com o difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical) usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com uma potência aplicada de $1,2 \text{ kVA}$. As varreduras foram feitas de modo contínuo a partir de 2° até 30° (ângulo 2θ) e os feixes difratados foram coletados com o detector "X'Celerator". Este equipamento pertence ao Departamento de Física da UFSC, sendo multiusuário.

As amostras foram preparadas aquecendo-se certa quantidade do composto sobre uma lâmina de vidro até o composto atingir a fase isotrópica. Esta etapa é realizada utilizando o estágio de aquecimento Mettler Toledo FP 82. Em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente resultando em um filme de aproximadamente 1 mm de espessura. A amostra foi então colocada na câmara do difratômetro sobre uma unidade de controle de temperatura TCU2000 (Anton Paar). A amostra foi novamente aquecida até o estado líquido isotrópico e os padrões de difração foram coletados durante o resfriamento da amostra para temperaturas pré-programadas acima e abaixo das temperaturas de transições de fase obtidas por MOLP e DSC.

3.3 Difração de Raio-X em Alto Ângulo com Incidência Rasante (Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering - GIWAXS)

A técnica de Espalhamento de Raio-X em Alto Ângulo com Incidência Rasante, mais conhecida como GIWAXS, do inglês Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering, corresponde a um método de difração de raio-x, o qual devido à geometria da medida é perfeitamente adaptado para investigar o grau de cristalinidade em filmes finos e em superfícies estruturadas. Os materiais comumente investigados são sistemas que incluem polímeros conjugados, copolímeros em bloco, lipídios, materiais magnéticos ou materiais semicondutores em uma ampla variedade de aplicações.

A geometria da medida de GIWAXS é esquematicamente mostrada na Figura 24 (a), onde o espalhamento difuso a partir da amostra é coletado com um detector de área. O feixe de raio-x com comprimento de onda λ colide sobre a superfície da amostra com um ângulo de incidência fixo α_i . O feixe espalhado é descrito pelo ângulo de espalhamento α_f e pelo ângulo de espalhamento horizontal ψ . O vetor de espalhamento, q , pode ser definido no detector ao longo de duas componentes, q_y e q_z , para as direções paralela e perpendicular à superfície da amostra, respectivamente (desprezando a pequena dependência de q_x).

Outra denotação deste método, a qual atende a descrição física como difração, é a Difração de Raio-x com Incidência Rasante, GIXD, do inglês Grazing Incidence X-Ray Diffraction. Em GIXD, as varreduras tipicamente com alta resolução são realizadas empregando detectores pontuais ou de linha. Entretanto, em comparação com a difração de raio-x convencional, na investigação de filmes finos (ultra finos) o feixe de raio-x incidente interage somente com um volume muito limitado da amostra. Deste modo, um ângulo de incidência muito pequeno permite um caminho de penetração suficientemente longo dentro do material e, conseqüentemente, a coleta de informações a partir de dentro do filme fino com alta significância estatística. Já em GIWAXS, a fim de se obter os tamanhos das estruturas cristalinas em filmes finos, as medidas de espalhamento de raio-x em grandes ângulos são necessárias devido à condição de Bragg.⁹⁷

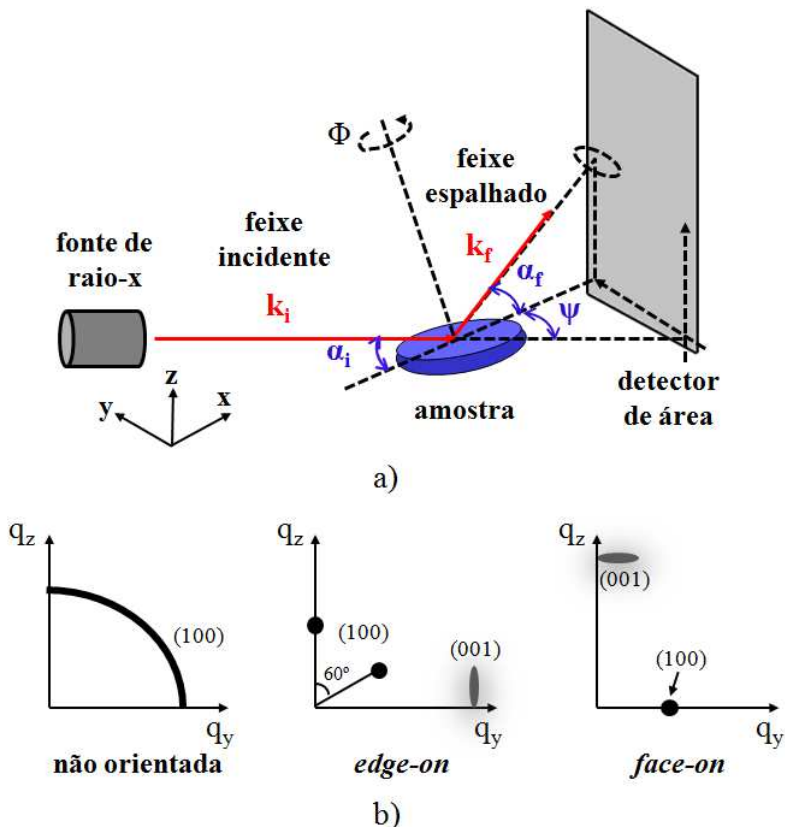


Figura 24. a) Diagrama esquemático da configuração experimental de GIWAXS, onde α_i é o ângulo incidente, α_f é o ângulo de espalhamento, ψ é o ângulo de espalhamento no plano, Φ é o ângulo de rotação da amostra, k_i é o feixe incidente e k_f é o feixe refletido; b) Padrões de GIWAXS esperados para as reflexões (100) e (001) nos casos de uma mesofase colunar hexagonal não-orientada, com orientação edge-on (alinhamento planar) e homeotropicamente alinhada (orientação face-on). O vetor de espalhamento, q , está limitado a valores positivos.

Em relação aos CLs discóticos, GIWAXS é uma técnica muito poderosa e utilizada para se obter informações a respeito da orientação dos domínios colunares em relação à superfície. Geralmente esta técnica é utilizada em adição a microscopia óptica de luz polarizada para

investigar se as moléculas adotam a orientação edge-on ou face-on em relação ao substrato na mesofase colunar. As investigações através de GIWAXS também permitem a distinção entre um alinhamento planar degenerado (orientação edge-on não unidirecional) e uma amostra completamente não-orientada. No caso do alinhamento planar degenerado, as colunas estão orientadas em média paralelas à superfície, mas arranjadas aleatoriamente em todas as direções no plano. Em uma mesofase colunar não-orientada, a média orientacional dos domínios colunares em todas as direções do espaço, dá origem a um anel uniforme como padrão da medida de GIWAXS. A Figura 24 (b) mostra os padrões de GIWAXS em função das componentes horizontal, q_y , e vertical, q_z , esperados para as reflexões (100) e (001) referentes à ordem hexagonal intercolunar e ao π -stacking intracolunar, respectivamente, nos casos de uma amostra não-orientada, uma amostra com a orientação edge-on e uma amostra alinhada homeotropicamente (orientação face-on).⁶² É interessante ratificar que o aparecimento mais forte da reflexão (001) na direção horizontal indica que o π -stacking ocorre em média paralelo à superfície, com os domínios colunares orientados na configuração edge-on. Enquanto que o aparecimento mais forte desta reflexão na direção vertical indica que o π -stacking ocorre perpendicular ao substrato, com as colunas orientadas na configuração face-on.

Em GIWAXS, as propriedades superficiais e de volume podem ser analisadas separadamente mudando o ângulo de incidência. Nesta tese, os padrões de difração foram gravados em um intervalo de 2θ a partir de 1 até 32° e são apresentados como uma função do vetor de espalhamento. A energia do feixe de raio-x foi de 8,1 keV, correspondendo ao comprimento de onda de 0,154 nm. O tamanho do feixe de raio-x foi de 0,5 mm×0,5 mm e a área da amostra exposta ao feixe incidente foi de 0,5 mm×15 mm. As medidas de GIWAXS foram realizadas no Instituto Max-Planck para Pesquisa em Polímeros, na cidade de Mainz, Alemanha, devido à colaboração existente com o Dr. Wojciech Pisula. As medidas foram feitas nas mesmas amostras correspondentes aos dispositivos, na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Ca/Al.

3.4 Medidas de Absorbância e Fluorescência

Um espectrofotômetro Spectro Vision Double Beam modelo DB-1880S foi utilizado para se obter os espectros de absorção em solução. Os espectros de fluorescência em solução foram obtidos com um espectrofotômetro OceanOptics USB4000. Os rendimentos quânticos relativos da fluorescência foram determinados em relação ao padrão de fluorescência cumarina 6 (eficiência quântica de 0,8 em etanol).⁹⁸

As medidas de absorção e fluorescência no estado sólido (filmes finos) foram coletadas com o espectrofotômetro OceanOptics USB4000. Estas medidas foram realizadas nos filmes produzidos por spin-coating (em 2000 rpm por 30 s) sobre substrato de vidro, usando uma concentração de 50 mg/ml em clorofórmio e em n-heptano para os compostos H1 e H4, respectivamente. Para determinar a absorção e a fluorescência em função da temperatura, os filmes foram colocados sobre o estágio de aquecimento Mettler Toledo FP-82 com controle preciso da temperatura. Para as medidas de absorção, os filmes foram excitados através da lâmpada do equipamento Ocean Optics com emissão branca e duas fibras ópticas de 600 μm de diâmetro foram utilizadas para incidir a luz branca e capturar a luz transmitida, respectivamente. Para as medidas de fotoluminescência em função da temperatura os filmes foram iluminados com uma lâmpada UV ($\lambda_{\text{longo}} = 365 \text{ nm}$) e a intensidade da radiação emitida foi capturada com uma fibra óptica (600 μm) localizada próxima ao filme. A posição angular foi escolhida de forma a evitar a incidência direta e a reflexão especular (a partir das lâminas de vidro) da lâmpada.

3.5 Medidas de Microscopia de Força Atômica – AFM

As medidas de AFM foram realizadas nos filmes spin-coating dos compostos H1 e H4 para as concentrações de 15, 30 e 50 mg/ml em clorofórmio e n-heptano, respectivamente. O microscópio de força atômica utilizado é um modelo Easy Scan da Nanosurf. As medidas foram obtidas no modo tapping com uma taxa de varredura de 1,0 Hz e 512×512 linhas. Para obter a espessura dos filmes, parte dos mesmos foi removida fazendo-se um risco com uma agulha para criar um degrau entre o filme e o substrato.

3.6 Caracterização Eletroquímica – Voltametria Cíclica

A Voltametria Cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica que tem sido amplamente empregada para investigar o comportamento redox e estimar os níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais orgânicos.⁹⁹⁻

¹⁰¹ Estes parâmetros são utilizados para construir o diagrama de energia dos dispositivos orgânicos e são importantes para desenvolver e compreender o desempenho destes dispositivos.

As células eletroquímicas utilizadas em VC são tipicamente compostas de três eletrodos e uma solução eletrolítica contendo o solvente, o analito (amostra foco da análise) e o eletrólito suporte. O eletrodo de trabalho é o eletrodo em cuja superfície ocorrem as reações de interesse (oxidação e/ou redução) envolvendo o analito. Esses eletrodos são compostos de materiais inertes a reação redox, como carbono, platina, ouro e mercúrio. O eletrodo de referência é utilizado para sustentar um potencial constante na célula eletroquímica. Os principais eletrodos de referência são o de hidrogênio (NHE do inglês Normal Hydrogen Electrode), o de calomelano (SCE do inglês Saturated Calomel Electrode) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O ferroceno é frequentemente usado na literatura como padrão interno. Os voltamogramas adquiridos para o composto investigado são calibrados em função do par redox obtido para o ferroceno em relação ao eletrodo de referência utilizado. É preciso ser cuidadoso, pois parece não haver consenso na literatura sobre os fatores de conversão corretos entre diferentes eletrodos de referência. O eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo é utilizado para completar o circuito elétrico. Geralmente um fio de platina é utilizado como contra-eletrodo. Alguns dos solventes mais usados em eletroquímica são a água, acetonitrila, diclorometano ou clorofórmio, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Cada solvente tem uma janela de potencial que indica em quais potenciais o solvente oxida e reduz, ou seja, em qual intervalo de potencial se pode trabalhar sem comprometer o experimento. Geralmente um derivado do cátion tetralquilamônio é usado como eletrólito suporte para melhorar a condutividade da solução eletrolítica. Dentre estes sais, o hexafluorofosfato e o tetrafluoroborato são os mais utilizados.

Na técnica de VC aplica-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência enquanto a corrente entre

o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar é monitorada. O potencial do eletrodo de trabalho varia linearmente no tempo, partindo de um potencial onde nenhuma reação ocorre no eletrodo, e deslocando-se para potenciais onde a oxidação ou redução do composto sobre estudo ocorre. A curva de corrente em função do potencial aplicado é chamada de voltamograma.

As reações eletroquímicas ocorrem nos orbitais HOMO e LUMO dos materiais orgânicos, sendo que a oxidação está relacionada ao HOMO, enquanto o LUMO é particularmente importante quando a redução está envolvida.⁹⁹⁻¹⁰¹ Por exemplo, para examinar uma reação de redução o potencial inicial que é aplicado tem que ser suficientemente positivo, a redução ainda não ocorre e nenhum fluxo de corrente é observado no início da medida. Então o potencial é varrido em direção a potenciais mais negativos (reduzindo) com uma taxa constante (V/s). No potencial no qual a energia dos elétrons no eletrodo é maior do que a energia dos elétrons no LUMO do composto, o composto ganha elétrons e reduz. A redução ocorre e uma resposta na corrente é observada. No caso do processo de oxidação pode-se pensar que nenhuma carga será removida do composto até a voltagem aplicada não alcançar um valor de potencial que corresponda ao nível de energia HOMO do composto. Sendo possível a oxidação e a redução no mesmo sistema (sistema reversível), a diferença entre os dois potenciais, de redução e de oxidação, deve corresponder ao valor de energia da banda proibida e pode ser comparado com o gap óptico. Geralmente o band gap eletroquímico é ligeiramente maior do que o band gap óptico devido à barreira interfacial para a injeção de carga entre o analito e o eletrodo de trabalho.¹⁰¹⁻¹⁰³ Em alguns casos, somente o processo de oxidação ou de redução é observado para o material na janela de potencial da medida. Nestes casos, é comum a utilização do valor do HOMO ou do LUMO determinado através das medidas de VC, juntamente com o gap óptico obtido através da medida de absorbância, para estimar o outro nível energético.

Os níveis de energia LUMO dos compostos líquido-cristalinos estudados neste trabalho foram obtidos através de medidas de VC realizadas em solução e em filme (dependendo do caso mais apropriado). As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos a partir de uma solução de 10^{-3} mol.dm⁻³ dos compostos em acetonitrila, contendo 0,1 mol.dm⁻³ de tetrabutylamônio

hexafluorofosfato (TBAPF₆) como eletrólito suporte. A janela de potencial para o solvente acetonitrila está compreendida entre +3,0 V e -3,5 V em relação ao ferroceno como potencial padrão e o eletrodo de platina como eletrodo de trabalho. O eletrodo de platina (Pt) foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de Pt utilizado como contra-eletrodo, e os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Ag⁺/AgCl. Os potenciais foram calibrados em relação ao par redox ferroceno/ferrocênio (F_c/F_c⁺), usado como padrão interno. Antes do início das medidas a célula eletroquímica foi desoxigenada através da purga com gás nitrogênio (N₂).

Vários métodos para obter os níveis de energia HOMO e LUMO a partir dos potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}), respectivamente, têm sido propostos na literatura.^{30,99,100,103} Neste trabalho, em cada medida os potenciais para oxidação e redução foram determinados para o ferroceno como referência e o valor médio foi calculado. Os valores para os níveis de energia LUMO (E_{LUMO}) foram obtidos usando a relação E_{LUMO} = -4,8-E_{red}, onde E_{red} é o valor médio levando-se em conta o primeiro potencial de redução observado para cada composto, seguindo os procedimentos descritos na literatura.³⁰ Já é bem conhecido que o potencial do par (F_c/F_c⁺) em relação ao nível de vácuo é de -4,8 eV.^{30,104,105}

As medidas de VC para os compostos discóticos investigados nesta tese foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, no Grupo de Polímeros Bernhard Gross. O equipamento utilizado foi um potenciostato EGΣG Instruments VersaStat II, modelo 283.

3.7 Caracterização Elétrica

Muitos esforços têm sido realizados com o objetivo de entender os mecanismos de condução e os fenômenos de interfaces em sistemas sólidos desordenados e dispositivos eletrônicos. Uma das medidas mais importantes neste sentido é a medida de corrente elétrica em função da tensão aplicada (I/V), onde um dos focos principais consiste na determinação da mobilidade dos portadores de carga do semicondutor orgânico.

Nesta seção, além da técnica I/V, também serão abordadas as técnicas de caracterização AC e as técnicas de Tempo de Voo (Time-of-Flight-TOF) e Foto-CELIV (Current Extraction Linear Increasing Voltage). As duas últimas foram utilizadas para extrair a mobilidade dos portadores de carga dos CLs discóticos estudados. Em todos os casos as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.7.1 Medidas de Corrente em Função da Tensão (Caracterização DC)

Uma das técnicas mais usadas na caracterização DC de dispositivos eletrônicos é a medida de corrente em função da tensão aplicada (I/V). Esta medida consiste em aplicar uma tensão DC (V) entre os eletrodos do dispositivo e medir a corrente (I) através do mesmo após o equilíbrio ser atingido. Através da análise da curva I/V de um dispositivo é possível conhecer a região de operação do dispositivo e encontrar a dependência da corrente com o potencial aplicado, a qual permite modelar o dispositivo e inferir sobre os mecanismos de injeção e transporte de carga na camada ativa. O comportamento da curva I/V não depende apenas do material que preenche o volume do dispositivo, os eletrodos também desempenham um papel importante no comportamento elétrico dos dispositivos.

Diversos modelos têm sido propostos com o intuito de estudar os fenômenos relacionados com a injeção e o transporte dos portadores de carga. De uma forma geral, estes modelos são baseados em situações nas quais a corrente é limitada pelo transporte através do volume, pela injeção através dos contatos, ou por ambos simultaneamente. Em relação aos processos de injeção, dois fenômenos importantes podem acontecer: a injeção térmica e o efeito de tunelamento. Ambos estes processos estão relacionados com a barreira de potencial formada na junção metal-semicondutor, conhecida como barreira Schottky. Esta barreira resulta a partir da diferença entre a função trabalho do metal e os níveis HOMO/LUMO do semicondutor.

A injeção térmica tem origem no efeito termiônico descrito pelo modelo de Richardson em 1901. Este modelo leva em conta que um elétron no metal é injetado no material quando ele possui uma energia térmica suficiente para sobrepor a barreira de potencial proveniente da superposição do potencial de carga imagem e do potencial definido pela

tensão externa aplicada. O efeito de tunelamento é relacionado com o efeito túnel quântico, onde a função de onda de uma carga específica tem uma probabilidade diferente de zero de atravessar à barreira potencial. Neste caso, quanto maior a energia do portador de carga, maior é a probabilidade de tunelamento. A corrente de injeção é a soma das duas contribuições.¹⁰⁶

A condutividade elétrica (σ) e a mobilidade dos portadores de carga (μ) estão relacionadas pela seguinte equação:

$$\sigma = ne\mu \quad (4)$$

onde n é a concentração dos portadores de carga e e é a carga elementar do elétron ($e = 1,602 \times 10^{-19}$ C). No caso mais simples, quando o número de portadores de carga e o campo elétrico local não mudam com o tempo, a corrente é dada por:

$$J = \sigma E = ne\mu E \quad (5)$$

com σ sendo dado pela equação 4, J é a densidade de corrente (corrente dividida pela área ativa A do dispositivo) que atravessa a amostra e E é a intensidade do campo elétrico aplicado na amostra. Neste caso, a condutividade é dada apenas pela densidade de portadores livres intrínsecos que devem existir em equilíbrio térmico. A mobilidade dos portadores é independente do campo elétrico, a condutividade σ é constante (proporcional à inclinação da curva I/V) e a corrente é diretamente proporcional à tensão aplicada. Consequentemente, a corrente apresenta uma dependência linear com a tensão, e diz-se que o dispositivo apresenta comportamento ôhmico.

Se o material sob investigação está compreendido entre dois eletrodos planos e os contatos forem injetores, para uma baixa tensão aplicada, a concentração dos portadores de carga injetados para dentro do material é usualmente baixa e não afeta significativamente o campo elétrico, o qual é assumido ser constante através de toda a amostra. Neste caso, a densidade de corrente é expressa pela equação 5, conforme visto anteriormente. Quando o potencial aplicado aumenta, a concentração dos portadores de carga injetados para dentro da amostra a partir dos eletrodos é suficientemente alta, de tal forma que eles podem

modular o campo elétrico através da amostra por meio da equação de Poisson:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad \rho = ne \quad (6)$$

onde ρ é a densidade de carga, ε é a constante dielétrica do material e ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$). Assumindo contatos ôhmicos, os quais não apresentam barreira de potencial para a injeção e atuam como uma fonte infinita de portadores de carga, e fazendo-se uso da equação de Poisson, a equação 5 pode ser reescrita para um material livre de armadilhas através da equação de Mott-Gurney:¹⁰⁷

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (7)$$

onde V é a tensão aplicada e d é a espessura da amostra. Para contatos injetores, devido à inabilidade do sólido de transportar todas as cargas injetadas, um acúmulo de cargas pode ocorrer, limitando a corrente conduzida. Este efeito é amplamente conhecido como corrente limitada por carga espacial (SCLC, inglês Space-Charge Limited Current).¹⁰⁸

Nos dispositivos reais, é comum a presença de estados de armadilha nos filmes finos dos semicondutores orgânicos. Conforme os portadores de carga são armadilhados nestes estados, eles não vão contribuir para o transporte e influenciam outros portadores de carga pela atração coulombiana. Assim, a presença de estados de armadilha pode diminuir a corrente de condução SCLC por várias ordens de magnitude. A corrente no regime SCLC passa a ser controlada por armadilhas e este regime é conhecido como regime SCLC-limitado por armadilhas (SCLC-trap limited). Tecnicamente, os estados de armadilha de mais baixa energia são conhecidos como “armadilhas rasas”, enquanto os estados de armadilha de mais alta energia são conhecidos como “armadilhas profundas”, sendo que estes estados de energia (raso ou profundo) são definidos em relação ao nível de Fermi do material.²⁷

Para um dielétrico possuindo armadilhas rasas, a mobilidade passa a ser modulada por um fator θ , o qual leva em conta a possível redução dos portadores de carga livres devido à presença de armadilhas, sendo definido pela razão entre a densidade dos portadores de carga

livres pela densidade total de portadores de carga (livres e armadilhados) no filme do material. Este fator θ aparece na equação de Mott-Gurney modificada,¹⁰⁷ para o caso do regime SCLC com armadilhas rasas:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (8)$$

Esta expressão é derivada para materiais nos quais a mobilidade é independente do campo elétrico.

Conforme as armadilhas são preenchidas, a corrente se aproxima de um regime chamado trap-filled (armadilhas preenchidas). Em uma certa tensão V_{TFL} (TFL: Trap Fill Limit), mais portadores de carga são injetados do que estados de armadilha livres estão disponíveis. Assim, aumentando a tensão acima de V_{TFL} todos os estados de armadilha são preenchidos e a corrente passa a ser SCLC-livre de armadilhas (SCLC-trap free).

A Figura 25 ilustra o comportamento ideal para uma curva J/V em escala log-log de um sistema orgânico, onde pelo menos quatro regimes podem ser encontrados: a primeira região mostra um comportamento ôhmico, no qual a corrente é proporcional ao campo elétrico; o segundo regime é o regime SCLC-limitado por armadilhas, já discutido; a terceira região representa o regime onde todas as armadilhas estão preenchidas (trap filled) e finalmente o quarto regime é o regime SCLC-livre de armadilhas (trap-free). Na maioria dos casos o regime SCLC-livre de armadilhas é muito difícil de ser atingido devido à alta concentração de estados de armadilha no semiconductor orgânico.

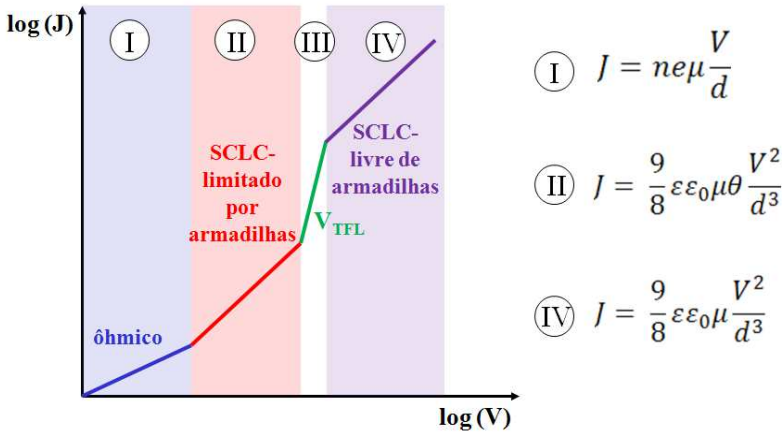


Figura 25. Características J/V em um gráfico duplo logarítmico para um caso ideal. Quatro regimes podem ser identificados: o regime ôhmico, o regime SCLC-limitado por armadilhas (SCLC-trap limited), o regime no qual todas as armadilhas estão preenchidas (V_{TFL} -trap fill limit) e o regime SCLC livre de armadilhas (SCLC-trap free).

A fim de modelar o transporte de carga observado experimentalmente no regime SCLC trap-limited, o transporte de carga será descrito por um mecanismo de condução via hopping através de uma densidade de estados (DOS) originalmente descrita por Bäessler.⁷³ Bäessler assume que o movimento dos portadores de carga em um sólido desordenado pode ser descrito por uma mobilidade de carga dependente do campo elétrico em uma temperatura constante dentro de uma DOS Gaussiana de acordo com a relação:

$$\mu = \mu_0^* e^{-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2} e^{\gamma\sqrt{E}} = \mu_0(T) e^{\gamma\sqrt{E}} \quad (9)$$

onde μ_0 é a mobilidade dos portadores de carga no campo elétrico zero, σ é a largura da DOS Gaussiana, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, E é o campo elétrico e γ remete ao coeficiente de Poole-Frenkel, o qual representa a assimetria dos poços potenciais gerados pelo campo elétrico.

No caso das nossas curvas experimentais J/V uma dependência quadrática da densidade de corrente com a tensão não foi observada,

portanto, não é possível utilizar a lei de Mott-Gurney para descrever os nossos resultados e obter a mobilidade dos portadores de carga no regime SCLC. Assim, a densidade de corrente no regime SCLC-limitado por armadilhas pode ser derivada substituindo a equação da mobilidade dependente do campo (equação 9) na equação da corrente (equação 5):

$$J = n(x, T) e \mu_0 e^{\gamma \sqrt{E(x)}} E(x) \quad (10)$$

Utilizando a equação de Poisson (equação 6) junto com a condição de contorno $E(0) = 0$, a equação 10 resulta na equação diferencial:

$$\frac{J}{\varepsilon \varepsilon_0 \mu_0} dx = E(x) e^{\gamma \sqrt{E(x)}} dE(x) \quad (11)$$

O lado direito da equação 11 é uma integral tabelada,

$$\int E(x) e^{\gamma \sqrt{E(x)}} dE(x) = \frac{2e^{\gamma \sqrt{E}} \left(\gamma^3 E^{\frac{3}{2}} - 3\gamma^2 E + 6\gamma \sqrt{E} - 6 \right)}{\gamma^4}.$$

Resolvendo a equação 11, obtém-se à seguinte relação entre a posição x e a intensidade do campo elétrico E :

$$x = 2 \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{J} \mu_0 \frac{1}{\gamma^4} e^{\gamma \sqrt{E}} \left(\gamma^3 E^{\frac{3}{2}} - 3\gamma^2 E + 6\gamma \sqrt{E} - 6 \right) \quad (12)$$

A relação final J/V é obtida integrando o campo elétrico em relação a x , a qual pode ser resolvida através da integração por partes

$$V = \int_0^d E(x) dx = Ex|_0^d - \int_0^{E_d} x(E) dE \quad (13)$$

Esta integral e, portanto, a equação final, foram obtidas utilizando o programa Mathematica 9.0, o qual forneceu:

$$\int x(E)dE = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\mu_0}{J\gamma^4} e^{\gamma\sqrt{E}} \left(2\gamma^2 E^2 + \frac{120}{\gamma^2} - 14\gamma E^{3/2} - \frac{120E^{1/2}}{\gamma} + 54E \right)$$

onde E_d é o campo elétrico no contra eletrodo, o qual pode ser calculado determinando as raízes da equação 12 para $x = d$, onde d é a espessura da amostra. Na equação final 13 os parâmetros livres são μ_0 e γ . Os valores de μ_0 e γ podem ser extraídos a partir do ajuste das curvas teóricas às curvas J/V experimentais, utilizando a equação 13, e posteriormente utilizados na equação 9 para se obter a mobilidade dos portadores de carga em diferentes campos elétricos. É importante mencionar que no nosso caso o campo elétrico na equação 9 é o campo elétrico corrigido, considerando que o campo varia ao longo da espessura da amostra, de acordo com a equação 12.

Este modelo é um modelo mais simplista, já que nenhuma função de distribuição é usada para descrever os estados de densidade de carga e os estados de armadilha. A densidade de corrente foi obtida em função do potencial aplicado, considerando a variação do campo elétrico com a posição x , sendo coerente com o que de fato ocorre na prática.

O modelo foi desenvolvido em colaboração com o Prof. Dr. Gregório Couto Faria, do Instituto de Física de São Carlos da USP e com o Prof. Dr. Heinz von Seggern, da Universidade Técnica de Darmstadt, em Darmstadt, na Alemanha durante o período de realização do doutorado sanduíche.

3.7.2 Espectroscopia de Impedância (AC)

A espectroscopia de impedância em corrente alternada é uma técnica de grande utilidade no estudo do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos. De maneira geral, esta técnica consiste em medir a resposta elétrica de um material entre dois eletrodos sob a aplicação de um campo elétrico oscilante no tempo.¹⁰⁹

Através de um analisador de impedância aplica-se uma diferença de potencial $V(t)$ que varia harmonicamente no tempo com frequência definida (ω) e amplitude V_0 , conforme a equação (14):

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (14)$$

Quando uma tensão alternada é aplicada no material, a resposta elétrica dele também será oscilatória, mas defasada em relação ao potencial aplicado. Esta diferença de fase está relacionada com a dificuldade que os portadores de carga apresentam ao se deslocar no interior do material devido à oscilação do campo. De forma geral, pode-se ter movimento de elétrons, buracos, íons e correntes de polarização e despolarização devido ao movimento de dipolos elétricos moleculares. A corrente $I(t)$ e a defasagem θ podem ser expressas da forma:

$$I(t) = I_0(\omega) e^{i(\omega t - \theta(\omega))} \quad (15)$$

A impedância pode ser entendida como a resistência enfrentada por um sinal elétrico alternado ao atravessar o sistema, além de representar a dissipação de energia relacionada à resistividade do meio. A impedância complexa $Z^*(\omega)$ da amostra, em sua forma polar, é definida como:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0(\omega) e^{i(\omega t - \theta(\omega))}} = Z_0(\omega) e^{i\theta(\omega)} \quad (16)$$

Nesta equação $Z_0(\omega)$ é o módulo e $\theta(\omega)$ é a fase. A impedância complexa pode ser representada em termos das suas componentes real $Z'(\omega)$ e imaginária $Z''(\omega)$ através da relação:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + i Z''(\omega) \quad (17)$$

onde Z' e Z'' são dependentes da frequência e relacionadas com a magnitude da impedância complexa Z^* através da relação: $|Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$.

A espectroscopia de impedância convencional consiste na medida de Z^* sobre uma ampla faixa de frequências (f , expressa em Hertz). A frequência angular ω está relacionada com a frequência f da seguinte forma: $\omega = 2\pi f$. O espectro resultante Z^* vs f composto de Z' vs f e Z''

vs f revela os principais processos de relaxação dielétrica presentes no material sob investigação. Os processos de transporte eletrônico, iônico, injeção de portadores de carga e diferenças nas fases estruturais do material podem ser estudados através desta técnica.¹¹⁰

As medidas de impedância podem fornecer grandezas, tais como, a condutividade $\sigma^*(\omega)$ e a constante dielétrica $\varepsilon^*(\omega)$ complexas, as quais são imprescindíveis no modelamento do comportamento elétrico dos dispositivos. Analogamente ao caso DC, a condutividade σ^* da amostra pode ser obtida usando-se a relação:

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \frac{d}{A} \quad (18)$$

onde d é a espessura da amostra e A é a área dos eletrodos. Escrevendo em termos das componentes real σ' e imaginária σ'' , tem-se:

$$\sigma^* = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{d}{A} - i \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{d}{A} \quad (19)$$

Para o caso particular de $\omega \rightarrow 0$, $\sigma'(0)$ fornece o valor da condutividade DC do material, o qual pode ser comparado com o valor obtido a partir das medidas I/V.

A condutividade DC (σ_{DC}) da amostra também pode ser obtida através do valor estimado para a resistência elétrica R da amostra, a partir da curva Z'' vs Z' . Quando Z'' em baixas frequências é nulo, pode-se obter a condutividade utilizando a equação:

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{R} \frac{d}{A} \quad (20)$$

Para auxiliar na análise ou interpretação dos resultados obtidos através da espectroscopia de impedância alguns modelos de circuito equivalente são utilizados. Estes modelos são baseados na associação de elementos de circuito como, por exemplo, resistores e capacitores. Os resistores representam a resistividade dos materiais e de interfaces entre materiais distintos, podendo explicar a corrente de condução devida ao movimento de cargas (elétrons, buracos e íons). Os capacitores estão geralmente associados ao armazenamento de cargas que ocorre nas

interfaces de materiais distintos e a corrente de deslocamento atribuída ao movimento de dipolos.

O circuito RC paralelo (um resistor e um capacitor ligados em paralelo) é comumente empregado na análise de espectros de impedância, pois é comum atribuir uma capacitância geométrica C e uma resistência volumétrica R a amostras colocadas entre eletrodos em uma célula de medição.¹¹⁰ A impedância equivalente para um circuito RC paralelo pode ser escrita como:

$$Z^*_{eq} = \frac{R}{1 + iwRC} \quad (21)$$

Separando as componentes real e imaginária da impedância complexa:

$$Z^*_{eq} = \frac{R}{1 + w^2R^2C^2} - i \frac{wR^2C}{1 + w^2R^2C^2} \quad (22)$$

Comparando a equação (22) com a equação (17), as expressões para as componentes real e imaginária são:

$$Z' = \text{Re}[Z^*] = \frac{R}{1 + w^2R^2C^2} \quad (23)$$

$$Z'' = \text{Im}[Z^*] = - \frac{wR^2C}{1 + w^2R^2C^2} \quad (24)$$

De modo geral, a componente real da impedância (equação 23) está associada à resistência ao movimento de cargas que estão em fase com o campo elétrico, enquanto a componente imaginária (equação 24) está associada com a corrente fora de fase, gerada tanto por portadores que não acompanham a oscilação do campo devido à estrutura do material, quanto por moléculas polarizadas cujos dipolos estão sob influência do campo, mas não acompanham o mesmo.

Analisando as equações acima em função de w é interessante notar que:

- No limite $w \rightarrow 0$, $Z' \rightarrow R$. Neste caso, apenas os efeitos resistivos aparecem, portanto, trata-se do regime DC e R é denominada

a resistência da amostra. Já, $Z'' \rightarrow 0$, pois se não há oscilação do campo, não há corrente fora de fase;

- No limite $w \rightarrow \infty$, $Z' \rightarrow 0$. Como o campo oscila muito rápido os portadores não se deslocam por distâncias consideráveis, sendo como se não sentissem a resistência imposta pela rede, e $Z'' \rightarrow 0$, pois nesta situação os elementos responsáveis pelos efeitos capacitivos entram em curto circuito.

A Figura 26 mostra o gráfico Z' e Z'' vs w e o espectro de impedância no plano complexo, Z'' vs Z' , conhecido como diagrama de Nyquist, para o circuito RC paralelo.

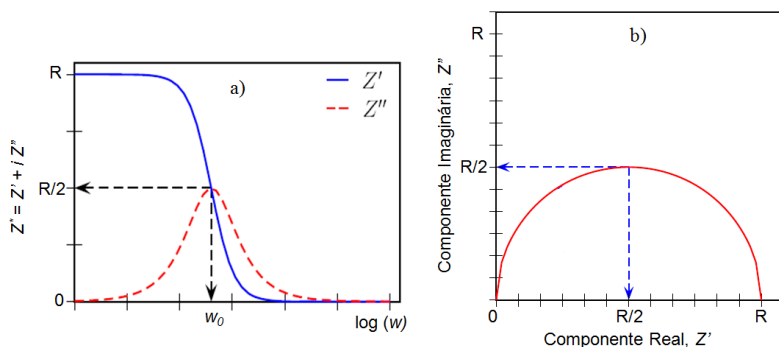


Figura 26. a) Componentes real e imaginária da impedância em função da frequência angular w e b) espectro de impedância no plano complexo de um RC paralelo.

Eliminando a frequência w nas equações (23) e (24), tem-se a equação (25):

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2, \quad (25)$$

a qual descreve um círculo de raio $\frac{R}{2}$, centrado em $Z' = \frac{R}{2}$ e $Z'' = 0$ (Figura 26 b). Neste diagrama a região próxima de $Z' = Z'' = 0$ refere-se a altas frequências e quanto mais afastado desta região menor é a frequência associada. Na Figura 26 (a) o ponto de intersecção entre as componentes real e imaginária da impedância complexa é conhecido como frequência crítica (w_0). Neste ponto $|Z'| = |Z''|$ e w_0 pode ser

escrito como $w_0 = 1/RC$. Usando a relação $w_0 = 2\pi f_0$ pode-se definir o tempo de relaxação dielétrica do material:

$$\tau_0 = 2\pi RC \quad (26)$$

O tempo de relaxação de um material revela quão rápido as cargas espaciais se deslocam para obter uma nova configuração de equilíbrio, ou seja, de menor energia potencial.

O semicírculo, proposto pelo modelo do circuito RC paralelo, caracteriza a existência de um único tempo de relaxação,¹¹⁰ porém é comum encontrar vários tempos de relaxação nas medidas de impedância dos materiais. Diferentes frequências críticas podem ser associadas a movimentos de diferentes tipos de dipolos no interior do material. A capacidade de separar as contribuições de processos distintos, se seus tempos de relaxação forem diferentes, é uma das principais vantagens da espectroscopia de impedância.

Em uma situação mais real, deve-se levar em conta a resistência de contato dos eletrodos utilizados na construção da amostra. Para tal, considera-se um resistor em série com uma associação de um resistor com capacitor em paralelo, e usando o resultado obtido na equação (22), a impedância complexa deste circuito será dada por:

$$Z^*_{eq} = R_c + \frac{R}{1 + w^2 R^2 C^2} - i \frac{wR^2 C}{1 + w^2 R^2 C^2}, \quad (27)$$

onde R e C são a resistência e a capacitância da amostra, respectivamente, e R_c representa a resistência de contato com o eletrodo transparente.

A resistência de contato R_c pode ser obtida diretamente do resultado experimental, sendo o valor de $Z'(f)$ para altas frequências obtido da curva $Z' vs f$. No regime de baixas frequências o valor de $Z'(f)$ tende a $(R_c + R)$. Como normalmente $R_c \ll R$, o valor obtido é o de R com boa aproximação.

3.8 Tempo de Voo (Time of Flight - TOF)

A técnica de Tempo de Voo (Time of Flight - TOF) é um dos métodos mais convencionais para se determinar diretamente a mobilidade dos portadores de carga e estudar o transporte de carga em materiais com longos tempos de relaxação dielétrica, tais como os materiais orgânicos. Essencialmente, o conjunto da amostra forma um capacitor de placas paralelas de capacitância C . Nesta técnica o material em estudo é colocado entre dois eletrodos planos, sendo pelo menos um deles semitransparente. Uma fina camada de portadores de carga é gerada próxima à superfície do eletrodo semitransparente, usando um pulso de laser de curta duração com o comprimento de onda selecionado para ser fortemente absorvido pela amostra. Os portadores de carga opticamente gerados são guiados através do material sob a aplicação de um potencial DC entre os eletrodos. Sob a influência do campo elétrico aplicado os pares elétron-buraco gerados separam-se entre si, e de acordo com a polaridade dos eletrodos, ou os elétrons ou os buracos são extraídos pelo eletrodo oposto, enquanto o outro portador combina rapidamente com as cargas presentes no eletrodo iluminado. Os portadores de carga que atravessam a amostra para o eletrodo oposto induzem uma voltagem através do resistor de carga R no circuito externo e esta é monitorada usando um osciloscópio. A Figura 27 mostra a configuração experimental típica para a medida de TOF.

Quando os portadores de carga atingem o eletrodo oposto, um tempo de trânsito é medido, a partir do qual é possível extrair o tempo de trânsito médio (τ_T) e a mobilidade efetiva dos portadores de carga (μ). A relação entre μ e τ_T é dada pela seguinte equação:

$$\mu = \frac{d^2}{\tau_T V} \quad (28)$$

onde d é a espessura da amostra e V é o potencial DC aplicado. Se a velocidade do pacote ao atravessar a amostra é constante, um platô na corrente é observado para tempos abaixo do tempo de trânsito. Quando os portadores de carga atingem o eletrodo oposto, eles se encontram com os portadores opostamente carregados e se recombinaem, de modo que a corrente cai rapidamente para zero. Isto leva a um ponto de inflexão bem definido, a partir do qual se obtém o tempo de trânsito do pacote, como pode ser visto na Figura 27.

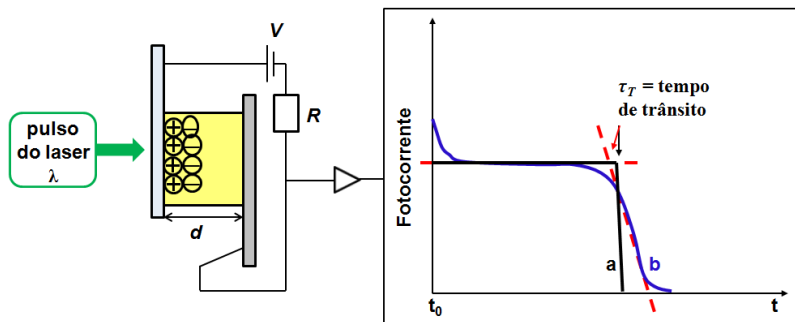


Figura 27. Representação esquemática de um experimento de TOF (à esquerda) e o gráfico de fotocorrente em função do tempo para o caso ideal (a) e para o caso real (b), onde a intersecção entre o platô e a extensão da queda da fotocorrente fornece o tempo de trânsito (à direita).

A forma do transiente de fotocorrente resultante determinará a natureza do transporte dos portadores. Em um caso ideal, no qual os portadores se propagam com velocidade constante no volume do semiconductor, a fotocorrente deveria mostrar uma forma retangular (caso a da Figura 27). Entretanto, na prática, materiais semicondutores orgânicos não exibem tal transiente retangular ideal e a resposta da fotocorrente é da forma representada pelo caso b da Figura 27, onde o pico inicial que precede o platô é devido às contra-cargas sendo coletadas no eletrodo iluminado. Os casos (a e b da Figura 27) para os quais se observa um platô característico de corrente constante ($\frac{dI}{dt} = 0$) seguido de uma queda acentuada na corrente, são considerados como transientes não dispersivos (mobilidade média constante). A forma do sinal de fotocorrente revela informações importantes em relação à desordem do sistema e a sua influência no transporte dos portadores de carga. Se os portadores de carga não se movem com uma velocidade constante através da amostra, um platô de corrente constante não será observado na fotocorrente. Neste caso, a distribuição de carga no interior da amostra amplia sucessivamente conforme os portadores mais rápidos se movem deixando os portadores mais lentos para trás, e o transporte é dito dispersivo. Neste caso, o τ_T pode ser determinado graficando a variação da fotocorrente em função do tempo em uma

escala duplo-logarítmica. O ponto de inflexão observado no gráfico log-log corresponde ao tempo de trânsito dos portadores no caso do transporte dispersivo. O τ_T é medido pela intersecção das assíntotas antes e depois deste ponto de inflexão.

Embora esta técnica venha sendo aplicada com sucesso a uma ampla gama de sólidos cristalinos e amorfos, ela também apresenta algumas limitações. Primeiramente, o tempo de relaxação dielétrica do material τ_0 , definido anteriormente, deve ser maior do que o tempo de delay entre a aplicação da tensão e o pulso de luz, de forma a impedir a redistribuição do campo elétrico. Portanto, à temperatura ambiente, uma condutividade de volume relativamente alta ($\sigma \approx 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) e um curto τ_0 indicam violação do método de TOF. Outra importante limitação desta técnica é que o τ_0 deve ser maior do que o tempo de trânsito (τ_T). Se esta condição é violada, o número de portadores em equilíbrio é suficiente para uma significativa redistribuição do campo elétrico dentro de tempos menores do que o tempo de trânsito. A carga fotogerada, q , também deve ser mantida significativamente menor do que a carga armazenada no capacitor (CV) a fim de evitar os efeitos de carga espacial. A última restrição é a respeito da espessura do filme do material orgânico. O comprimento de onda da luz incidente a partir do laser deve ser selecionado de tal modo que permita que a luz seja absorvida em uma espessura δ , conhecida como profundidade de absorção, muito menor do que a espessura da amostra ($\delta \ll d$). Isto garante que a maioria dos portadores de carga são gerados próximos à superfície do eletrodo semitransparente e migram através da amostra livremente. Amostras submicrométricas devem ser evitadas. A espessura necessária δ para se obter o máximo de absorção e a criação da fina camada de portadores de carga pode ser obtida através da lei de Beer-Lambert. Posteriormente, a espessura da camada orgânica d deve ser muito maior do que δ , tipicamente $d = 10\delta$, para garantir que os portadores fotogerados possam atravessar toda a amostra e o tempo de trânsito seja obtido. Quanto maior for o coeficiente de absorção do material, menores serão as espessuras δ e d necessárias.

Para estudar o transporte de carga nos CLs discóticos e esméticos a técnica de TOF é a mais amplamente utilizada. A desvantagem desta técnica é que o alinhamento homeotrópico, no caso dos materiais colunares, e o alinhamento planar, para os materiais esméticos, são extremamente necessários. Qualquer defeito no caminho tem um forte

efeito sobre a mobilidade. Se o material não é muito puro e a fase colunar não está bem alinhada, a determinação precisa do tempo de trânsito pode ser bastante complexa. Além disso, para alguns centros interessantes que formam fases colunares, como o benzocoroneno e o perileno, o alinhamento homeotrópico pode ser muito difícil de ser obtido. Apesar de serem fotocondutores, estes materiais geralmente não apresentam transientes claros nos experimentos de TOF.^{33,111} Devido a estes obstáculos, alguns valores de mobilidade relatados na literatura podem diferir amplamente para um mesmo composto.²⁷

As principais vantagens do método de TOF consistem em amostras relativamente simples (compostas por uma única camada orgânica) e a princípio, tanto a mobilidade de elétrons quanto a mobilidade de buracos pode ser obtida independentemente. Normalmente, para investigar a mobilidade de elétrons e de buracos de um mesmo material orgânico, faz-se necessário construir amostras com eletrodos bloqueantes, por exemplo, Al/Semicondutor Orgânico/Al ou celas com ITO. Uma das desvantagens desta técnica é a respeito da espessura necessária para a camada orgânica ($d > 1 \mu\text{m}$). Esta espessura é muito maior do que em filmes finos de dispositivos OLEDs, por exemplo, o que gera a discussão sobre se os resultados obtidos por TOF também são razoáveis para os filmes finos, uma vez que o empacotamento molecular, a morfologia e os efeitos de interface podem variar com a espessura. Apesar disso, é muito comum empregar os valores de mobilidade obtidos a partir de filmes espessos para o estudo e caracterização de filmes finos. Contudo, tal procedimento pode induzir a erros de interpretação. Uma alternativa para se medir a mobilidade dos portadores de carga em filmes finos é através do transistor de efeito de campo (FET). Mas, neste caso, na melhor das hipóteses se esperaria um acordo entre as medidas de TOF e FET para um semicondutor puramente isotrópico, desde que as direções nas quais o transporte de carga ocorre nestes dois métodos são ortogonais. Em TOF a mobilidade é medida normal ao plano do substrato e em FETs ela é paralela ao substrato.

Nesse sentido, uma medida de mobilidade de carga em amostras de filmes finos e que fornece a mobilidade na direção perpendicular aos eletrodos vem sendo realizada através da técnica conhecida como

CELIV (Current Extraction by Linear Increasing Voltage). Esta técnica foi introduzida por Juska.¹¹²

3.9 Extração da Corrente pelo Aumento Linear da Tensão (Current Extraction by Linear Increasing Voltage-CELIV)

A técnica CELIV (do inglês, Current Extraction by Linear Increasing Voltage) é uma variante da técnica de Tempo de Voo. Um dos diferenciais da técnica de CELIV em relação à técnica de TOF é que no caso de CELIV a amostra pode ser fina e assim a medida pode ser realizada na própria estrutura do dispositivo.

Na técnica de Foto-CELIV um pulso de laser ultracurto, (nanossegundos de duração) com comprimento de onda na banda de absorção do material, incide e penetra através do volume da amostra, a partir do eletrodo semitransparente, e é refletido pelo eletrodo metálico oposto, gerando portadores de carga distribuídos uniformemente ao longo de todo o volume da amostra. Uma rampa de tensão linear com inclinação A (volts/tempo) e tempo de aplicação τ_{rampa} , é aplicada aos eletrodos com um tempo de delay, τ_{delay} , em relação ao pulso do laser. Os fotoportadores são extraídos da amostra pela aplicação do campo elétrico e o transiente de corrente Δj é registrado como a diferença entre duas varreduras de tensão sucessivas. A Figura 28 apresenta a amostra utilizada, o mecanismo de operação da técnica de CELIV, ilustrando a rampa de tensão aplicada, e os tempos característicos envolvidos na medida, bem como a resposta da corrente antes (superior) e após (inferior) a incidência do pulso do laser na amostra.

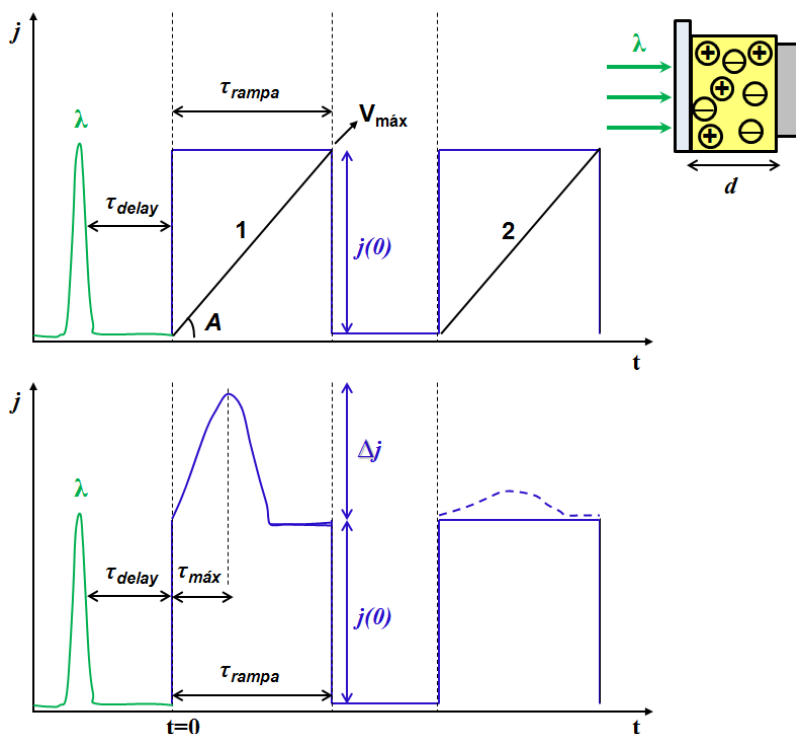


Figura 28. Ilustração esquemática do método de Photo-CELIV, mostrando o pulso do laser e a curva de tensão aplicada com os seus tempos característicos (superior, curva triangular preta). $V_{\text{máx}}$ é a máxima tensão aplicada. Resposta da corrente para o caso ideal antes da incidência do laser (superior, curva retangular azul) e para o caso ideal após a incidência do laser (inferior, curva sólida azul) com a determinação do $\tau_{\text{máx}}$, e o caso no qual uma fração das cargas é extraída na segunda rampa (inferior, curva tracejada azul). Na parte superior à direita um esquema do dispositivo utilizado.

Na medida de CELIV antes da incidência com o laser, deve-se observar uma corrente estacionária, típica da corrente de deslocamento capacitiva $j(0)$. Através desta medida no escuro (sem a iluminação com o laser) pode-se verificar a respeito do funcionamento da técnica, já que para um potencial externo aplicado variando linearmente no tempo, uma

corrente constante deve ser gerada. Ainda, se uma corrente constante é observada isto indica que não há injeção de carga pelos eletrodos, visto que esta é a condição desejada para CELIV. Uma tensão negativa (V_{offset}) é aplicada para compensar o potencial interno ($V_{\text{built-in}}$) no dispositivo, gerado pela diferença entre a função trabalho dos eletrodos utilizados. Após a incidência com o laser, se toda a carga opticamente gerada for extraída pela aplicação da primeira rampa de tensão, a medida devido à aplicação da segunda rampa deve apresentar uma corrente constante (corrente de deslocamento do capacitor). Caso uma corrente diferente do valor constante seja observada após a aplicação da segunda rampa, significa que após a primeira extração restou uma fração das cargas geradas, conforme mostra a curva tracejada na parte inferior da Figura 28.

Para a técnica de CELIV o tempo de trânsito é definido como o tempo necessário para um portador de carga gerado próximo à interface iluminada ser extraído pelo eletrodo oposto. Este tempo, $\tau_{\text{máx}}$, é o tempo no qual ocorre o máximo de corrente. O valor da mobilidade pode ser obtido pela relação:¹¹²

$$\mu = \frac{2d^2}{3A\tau_{\text{máx}}^2 \left(1 + 0.36 \frac{\Delta j}{j(0)}\right)} \quad (29)$$

onde d é a espessura do filme orgânico. Usando a equação 29, a redistribuição do campo elétrico durante a extração de carga é considerada, a qual permite medidas de mobilidade em amostras condutivas com uma concentração de portadores relativamente alta.¹¹³

Embora a técnica de CELIV tenha surgido como uma técnica muito poderosa na determinação da mobilidade, ela apresenta algumas limitações que serão mencionadas. Inicialmente, a equação 29 usada para calcular a mobilidade de carga foi derivada em condições ideais, as quais dificilmente são encontradas em dispositivos reais. A mais crítica delas é assumir que o sistema apresenta uma densidade homogênea de cargas em equilíbrio, quando na maioria dos casos, dispositivos reais exibem uma distribuição não homogênea e de não equilíbrio das cargas, com os buracos mais próximos do ânodo e os elétrons mais próximos do cátodo. O método de CELIV também pode falhar nas medidas de altas mobilidades. Se o tempo de relaxação das cargas for menor do que o

tempo de extração $\tau_{\text{máx}}$ das cargas, o sinal correspondente a corrente de extração pode não ser observado. Outro ponto fraco da medida de CELIV é o fato de esta técnica não permitir nenhuma distinção a respeito da polaridade do portador extraído (elétron ou buraco). A princípio, apenas os portadores majoritários (mais rápidos) podem ser estudados.

3.10 Preparação das Amostras para a Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica dos compostos líquido-cristalinos derivados do centro perileno foi principalmente realizada na Universidade Técnica de Darmstadt, em Darmstadt, Alemanha, durante a realização do estágio sanduíche sob a supervisão do Prof. Dr. Heinz von Seggern. Estudos preliminares foram desenvolvidos no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, no Grupo de Polímeros Bernhard Gross, devido à colaboração com o Prof. Dr. Gregório Couto Faria.

3.10.1 Limpeza dos Substratos

As lâminas de vidro recobertas com um filme fino de ITO (óxido de estanho e índio), posteriormente modelado por fotolitografia, foram utilizadas como substrato, onde o ITO é utilizado como ânodo condutor semitransparente com uma resistência elétrica de $15 \Omega/\square$ e 120 nm de espessura. Para a construção do diagrama de energia dos dispositivos fabricados o valor comumente citado de $4,8 \text{ eV}^{30,93}$ para a função trabalho do ITO foi utilizado. Um esboço do substrato com o padrão de ITO é mostrado na Figura 29 (esquerda). Usando essa arquitetura, quatro diodos podem ser implementados por lâmina e dezesseis diodos podem ser produzidos para cada experimento, sendo que as medidas foram realizadas para cada dois conjuntos de amostras (oito diodos), conforme a capacidade do porta-amostra utilizado (Figura 29 à direita).

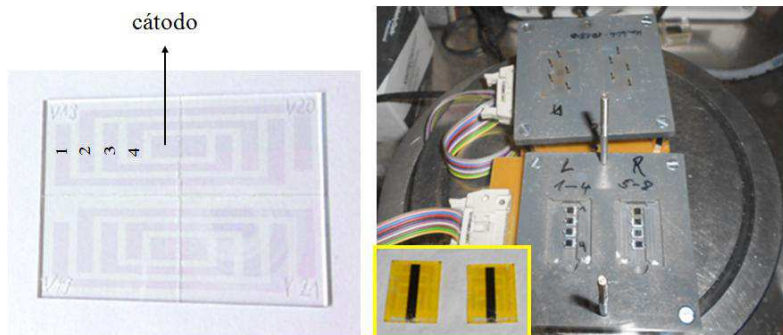


Figura 29. Substrato com o padrão de ITO utilizado para a preparação dos diodos (à esquerda) e porta-amostra utilizado para medir os diodos com capacidade para oito diodos (à direita). Em destaque, duas amostras prontas para a realização das medidas.

A etapa de limpeza dos substratos é muito importante para a boa qualidade do dispositivo, pois impurezas como resíduos orgânicos/inorgânicos podem gerar defeitos durante a formação dos filmes, podendo alterar as propriedades físico-químicas do material orgânico/contato. O procedimento utilizado para a limpeza dos substratos é descrito a seguir: inicialmente cada substrato foi lavado individualmente com água e a secagem foi feita com N_2 . Após este procedimento os substratos foram colocados no ultrassom em uma solução com Deconex 5% à 60 °C por 15 minutos. Os substratos foram novamente lavados com água e secos com N_2 . Posteriormente, eles foram colocados no ultrassom em acetona por 15 minutos, à temperatura ambiente. Os substratos foram enxaguados com água e novamente secos com N_2 . Na última etapa da limpeza, os substratos foram colocados no ultrassom em isopropanol por 15 minutos. Após a etapa com isopropanol, a última lavagem com água e secagem com N_2 foi realizada. Após a limpeza, os substratos foram expostos à luz ultravioleta (UV) em atmosfera ambiente durante 15 minutos. Este processo é conhecido como tratamento UV-Ozônio e é usado com a finalidade de melhorar a molhabilidade do filme de PEDOT:PSS sobre o ITO, resultando em um filme mais uniforme. O polímero condutor [poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estirenosulfonado)] (PEDOT:PSS) foi utilizado como camada injetora de buracos. A solução de PEDOT:PSS dispersa em água foi adquirida da H. C. Starck, com condutividade de 1-

10 S.cm^{-1} , tendo como objetivo melhorar o contato ITO/material orgânico. Para a função trabalho do PEDOT:PSS assumiu-se o valor de $5,2 \text{ eV}$.^{7,93}

3.10.2 Caracterização DC dos Compostos Líquido-Cristalinos: Deposição dos Filmes e Preparação dos Dispositivos

Para a realização das medidas de corrente em função da tensão aplicada para os compostos derivados do perileno, os dispositivos foram preparados conforme o procedimento descrito abaixo.

Logo após a limpeza dos substratos, uma camada fina do PEDOT:PSS foi depositada por spin-coating em 3000 rpm durante 30 s, seguido por um annealing em $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. A espessura da camada de PEDOT:PSS foi de 45 nm.

As soluções individuais contendo os compostos H1 e H4 (50 mg/ml) e também as soluções com os dois materiais misturados em diferentes proporções (neste caso, o clorofórmio foi o solvente utilizado), foram depositadas por spin-coating em 2000 rpm durante 30 s. Para os filmes finos referentes ao composto H1, após a deposição da solução por spin-coating o annealing térmico foi realizado em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Para o composto H4 o annealing foi feito em $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos, a fim de evaporar o solvente residual utilizado no preparo das respectivas soluções. O composto H4 também foi depositado por evaporação térmica em alto vácuo (10^{-7} mbar) com uma taxa de deposição de 2 \AA/s . A espessura dos filmes foi obtida com um perfilômetro modelo Dektak 8000.

Todas as etapas, desde o preparo das soluções para os compostos H1 e H4, assim como a produção dos filmes por spin-coating e o subsequente annealing, foram realizadas no interior de uma glove Box MBraun com atmosfera controlada de N_2 .

Os contatos metálicos foram obtidos por uma deposição sequencial a vácuo (4×10^{-7} mbar) de cálcio (50 nm) e alumínio (100 nm) com uma taxa de deposição de 2 \AA/s . A área ativa dos diodos foi de 10 mm^2 . De acordo com a literatura os valores utilizados para as funções trabalho dos metais Ca e Al foram de $2,9$ ³⁰ e $4,3 \text{ eV}$,^{30,114} respectivamente. A Figura 30 ilustra a arquitetura dos dispositivos fabricados.

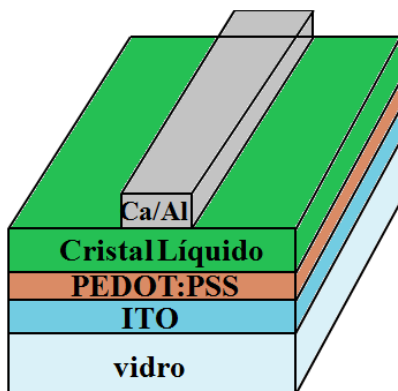


Figura 29. Estrutura dos dispositivos fabricados.

As curvas J/V foram medidas à temperatura ambiente (25 °C) usando um HP Semiconductor Parameter Analyzer (modelo 4145A). Todas as medidas foram realizadas no sistema de medidas disponível no interior de uma glove box Inertec. O brilho (luminância) emitido pelos dispositivos foi obtido com um equipamento Minolta CS-100.

3.10.3 Caracterização AC dos Compostos Líquido-Cristalinos

As medidas de impedância e capacitância para os derivados do perileno foram realizadas na estrutura dos dispositivos fabricados conforme apresentado na Figura 30. As medidas de capacitância AC foram realizadas para determinar a constante dielétrica dos filmes líquido-cristalinos, usando um Impedance/Gain-Phase Analyzer (SI 1260) no intervalo de frequência de 0,1-10⁶ Hz.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões referentes à caracterização mesomórfica, fotofísica, morfológica, eletroquímica e elétrica dos compostos líquido-cristalinos contendo o centro aromático perileno.

4.1 Propriedades Líquido-Cristalinas: MOLP, DSC, TGA e DRX.

O comportamento mesomórfico dos compostos baseados no centro perileno, nomeados de H1 e H4, foi estudado através das técnicas de MOLP, DSC, TGA e DRX.

A Figura 31 mostra os termogramas obtidos para os compostos H1 e H4 durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, e as imagens obtidas por MOLP na mesofase colunar hexagonal e na temperatura ambiente. Para o termograma do composto H1 (Figura 31 superior) a primeira transição observada durante o aquecimento em $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ é característica de uma transição vítrea, enquanto que a segunda transição centrada em $154,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ representa a transição da mesofase colunar hexagonal para o estado líquido isotrópico. Durante o processo de resfriamento, a transição da fase isotrópica para a mesofase colunar foi observada em $148,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida da transição vítrea em $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O termograma associado ao composto H4 (Figura 31 inferior) mostra um único pico endotérmico durante o ciclo de aquecimento em $153,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, o qual representa a transição da mesofase colunar hexagonal (Col_h) para a fase isotrópica (I). Durante o ciclo de resfriamento a transição do estado líquido isotrópico para o estado líquido-cristalino foi observada em $148,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. O pico correspondente à transição Col_h -I do composto H4 é mais estreito do que o pico associado a esta transição para o composto H1, podendo indicar uma mesofase Col_h mais ordenada para o composto H4.

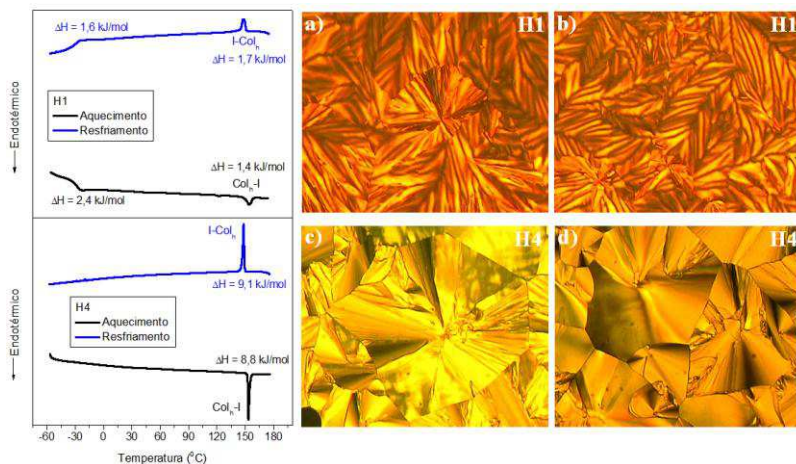


Figura 31. Termogramas dos compostos H1(superior) e H4 (inferior) obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min. Texturas ópticas observadas para o composto H1 (a) em 120 °C e na (b) temperatura ambiente e para o composto H4 (c) em 120 °C e na (d) temperatura ambiente. As imagens foram capturadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico durante o resfriamento a partir da fase isotrópica. A espessura da camada de CL (observada entre duas lâminas de vidro) é da ordem de micrometros (μm). Ampliação de 100 \times .

Os termogramas obtidos para os dois compostos indicam que a mesofase Col_h é preservada até a temperatura ambiente, sendo que nenhuma transição associada à cristalização foi observada. Nestes termogramas a área dos picos refere-se à energia envolvida nas transições. Para a aquisição dos termogramas uma taxa de 10 °C/min foi utilizada.

Para os compostos H1 e H4, texturas do tipo leque focal cônica (do inglês, focal conic fan), típicas da mesofase Col_h (Figura 31 a-d) foram observadas por MOLP entre os polarizadores cruzados em função da temperatura. Estas texturas são muito similares às descritas na literatura para materiais derivados do centro perileno.¹¹⁵ As imagens foram obtidas após o resfriamento do CL a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente com um taxa de 10 °C/min. As Figuras 31 (a) e (c) mostram a textura característica da mesofase Col_h em 120 °C, as quais são similares às imagens das Figuras 31 (b) e (d) obtidas à temperatura

ambiente, confirmando que a estrutura colunar hexagonal é preservada até a temperatura ambiente.

A maioria dos compostos derivados do centro perileno forma CLs somente em temperaturas muito elevadas (acima de 200 °C) e alguns deles formam fases líquido-cristalinas com estreita faixa de temperatura. Para os compostos H1 e H4 nenhuma outra transição de fase foi detectada até -50 °C, indicando que a mesofase Col_h é estável em um amplo intervalo de temperatura, incluindo a temperatura ambiente, sendo estes compostos favoráveis para aplicações práticas.

A estabilidade térmica dos compostos foi avaliada através das análises termogravimétricas (TGA) sob uma atmosfera de nitrogênio. As curvas de TGA (Figura 32) obtidas para os compostos H1 e H4 mostram alta estabilidade, com temperaturas de decomposição acima de 350 °C. Os dados obtidos a partir das análises térmicas estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Temperaturas de transição (°C), variações de entalpia (kJ/mol) e temperaturas de decomposição (°C) dos compostos H1 e H4.

Composto	Transição	T (ΔH)		T _{decomposição}
		Aquecimento	Resfriamento	
H1	Col _h - I	154,7 (1,4)	148,7 (1,7)	380
H4	Col _h - I	153,4 (8,8)	148,2 (9,1)	398

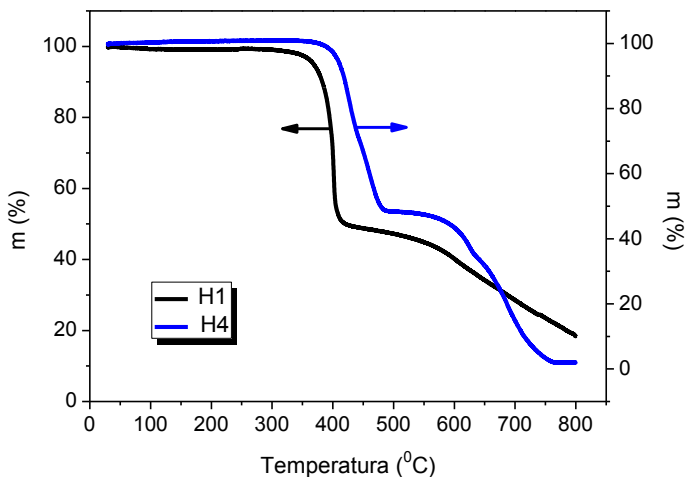


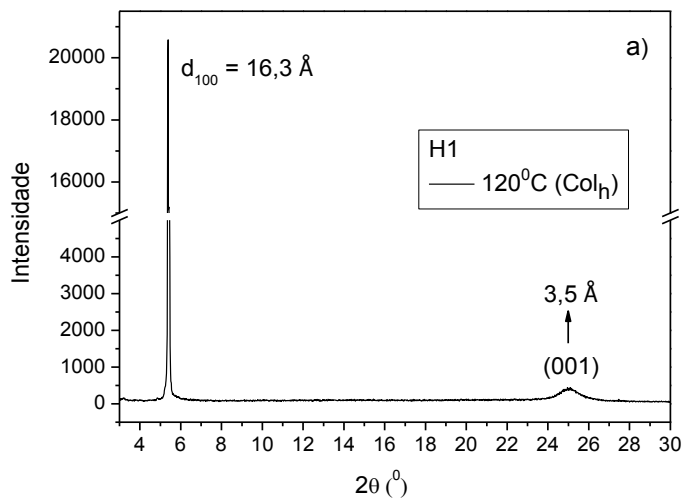
Figura 32. Curvas de TGA para os compostos H1 e H4.

Para confirmar a estrutura hexagonal da mesofase colunar apresentada pelos compostos H1 e H4, as medidas de DRX foram realizadas com variação de temperatura.

A Figura 33 apresenta os difratogramas obtidos para os compostos H1 e H4 em 120 °C.

O difratograma obtido para o composto H1 (Figura 33a) apresentou apenas um pico intenso e estreito na região de baixo ângulo, em $2\theta = 5,4^\circ$, o qual corresponde ao espaçamento $d_{100} = 16,3 \text{ \AA}$. Este espaçamento fornece a medida do diâmetro molecular, o qual pode ser obtido pela aplicação da lei de Bragg ao ângulo de difração θ . Existem relatos na literatura onde o aparecimento de um único pico na região de baixo ângulo foi atribuído à fase colunar hexagonal.^{116,117} A constante de rede, $a = 18,8 \text{ \AA}$, foi calculada a partir da posição do primeiro máximo observado, de acordo com a equação $a = (2/3^{1/2})d_{100}$, vista na seção 3.2.4. A presença de um pico largo (001) na região de alto ângulo, em torno de $2\theta = 25,1^\circ$, forneceu a distância intracolunar de $3,5 \text{ \AA}$. O aparecimento desta reflexão sugere a existência de uma correlação

posicional de curto alcance entre as moléculas no interior das colunas e, portanto, uma mesofase colunar ordenada.



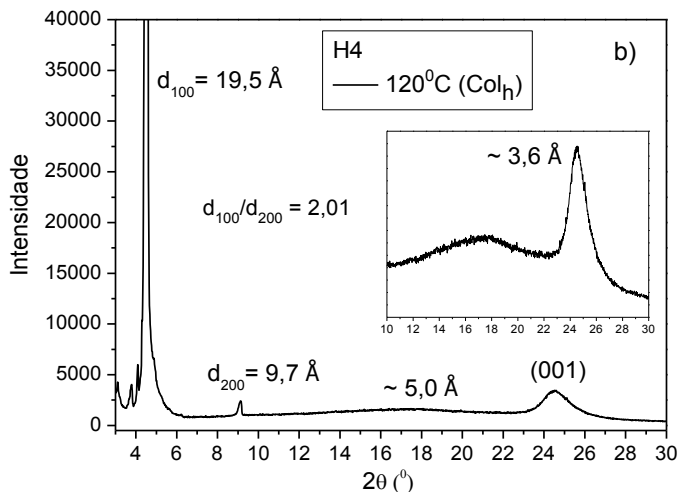


Figura 33. Difratogramas obtidos para os compostos a) H1 e b) H4 na temperatura da mesofase em 120 °C. Os índices de Miller indicados nos gráficos correspondem a uma rede de simetria hexagonal.

Para o difratograma do composto H4 (Figura 33b) dois picos foram observados na região de baixo ângulo. O primeiro pico, mais intenso e bem definido, foi observado em torno de $2\theta = 4,5^\circ$, o qual corresponde ao diâmetro molecular medido $d_{100} = 19,5 \text{ \AA}$. A reflexão de ordem secundária, de intensidade mais baixa, apareceu em $2\theta = 9,1^\circ$ e está relacionada a reflexão de Bragg $d_{200} = 9,7 \text{ \AA}$. A razão entre as posições destes dois picos $d_{100} / d_{200} = 2,01$ obedece à relação 1:2, característica do arranjo hexagonal entre as colunas, de acordo com o que foi descrito na seção 3.2.3. A simetria hexagonal também é confirmada pela presença de um fraco pico (210), o qual fornece a relação $1:\sqrt{7}$, e foi previamente observado em uma medida de mais alta resolução realizada à temperatura ambiente, conforme publicado na referência 61 para este mesmo composto. Além disso, a simetria hexagonal pode ser diretamente observada no crescimento de domínios homeotrópicos, com a forma de hexágonos, durante o processo de alinhamento dos filmes, como será visto mais adiante. A partir dos picos (100) e (200) foi possível obter o parâmetro de rede usando a equação, a

$= (1/3^{1/2})(d_{100} + 2 d_{200})$, a partir da qual $a = 22,4 \text{ \AA}$. Na região de alto ângulo (em destaque na Figura 33b), o pico largo centrado em torno de $2\theta = 17,7^\circ$ corresponde a ordem liquid-like entre as cadeias laterais. A posição deste pico forneceu $5,0 \text{ \AA}$ como a distância média lateral entre as colunas vizinhas. O segundo pico (001) observado na região de alto ângulo, relativamente mais estreito do que o primeiro, apareceu em $2\theta = 24,6^\circ$ e está relacionado com a distância média entre os discos de uma mesma coluna, conforme também foi observado para o composto H1. O aparecimento deste pico indica periodicidade no empacotamento intracolunar, sendo consistente com as interações π -stacking entre as moléculas vizinhas. Este pico é especialmente importante em termos da condução eletrônica, desde que fortes interações π - π são necessárias para uma eficiente sobreposição dos orbitais, levando a um eficiente transporte dos portadores de carga ao longo das colunas. Para o composto H4 estas correlações corresponderam a uma distância média entre os discos de aproximadamente $3,6 \text{ \AA}$.

Os resultados de DRX mostram que a fase Col_h presente no composto H4 é mais ordenada do que a fase Col_h do composto H1. Os valores observados a partir das medidas de DRX para os compostos H1 e H4 estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Dados obtidos a partir das medidas de DRX para os compostos H1 e H4 na mesofase Col_h em 120°C .

Composto	Mesofase	$d_{\text{observado}} (\text{\AA})$	$a (\text{\AA})$
H1	$\text{Col}_h - 120^\circ\text{C}$	$d_{100} = 16,3$ $\sim 3,5$	18,8
H4	$\text{Col}_h - 120^\circ\text{C}$	$d_{100} = 19,5$ $d_{200} = 9,7$ $\sim 5,0$ $\sim 3,6$	22,4

Para confirmar os resultados obtidos através das análises de DSC, os quais sugerem que a organização colunar hexagonal da mesofase é preservada até a temperatura ambiente para os dois compostos, a Figura 34 mostra os difratogramas coletados durante o processo de resfriamento a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente.

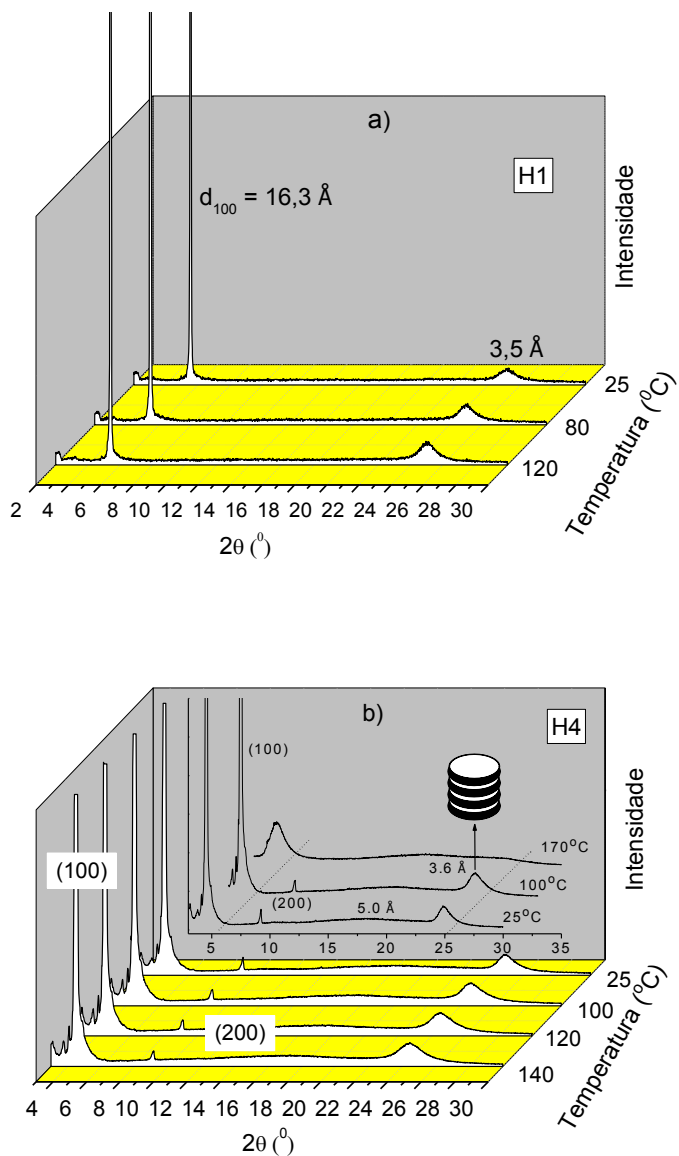


Figura 34. Difratoigramas obtidos para os compostos **a)** H1 e **b)** H4 com a dependência da temperatura.

Os espectros indicam que em ambos os casos os espaçamentos intercolunares não são afetados com a variação da temperatura. A ausência de novos picos na região de alto ângulo, especialmente para 25 °C, corrobora com os resultados obtidos através das análises de DSC e MOLP, no sentido de que para os dois compostos a cristalização não foi observada.

O diagrama inserido na Figura 34 (b) mostra os padrões de difração de raio-x para o composto H4 na fase isotrópica (170 °C) e na mesofase. O espectro em 170 °C mostra claramente que a ordem colunar hexagonal é perdida na fase isotrópica, devido a ausência dos picos nas regiões de baixo e alto ângulo, indicando a falta de ordem posicional e translacional das moléculas no estado líquido isotrópico.

4.2 Propriedades Fotofísicas

A Figura 35 apresenta os espectros de absorvância e fotoluminescência (PL) obtidos em clorofórmio (CHCl_3) e no estado sólido (filmes finos) para os compostos H1 (Figura 35a) e H4 (Figura 35b) à temperatura ambiente.

Os compostos H1 e H4, ambos derivados do centro perileno, apresentam espectros de absorção e emissão em clorofórmio bastante similares. Os espectros obtidos em solução mostram forte absorção na região de 375-500 nm do espectro visível, enquanto a emissão está compreendida na região de 450-600 nm, abrangendo as regiões a partir do azul ao verde. As estruturas vibracionais bem definidas vistas nos espectros de absorção e emissão em solução para os compostos H1 e H4 são características do centro perileno e bem conhecidas na literatura.¹¹⁸⁻¹²¹ O espectro de emissão é tipicamente uma imagem especular do espectro de absorção devido às transições entre o estado fundamental (S_0) e os níveis vibracionais do primeiro estado excitado (S_1). Esta similaridade ocorre porque a excitação eletrônica não altera muito a geometria nuclear e os espaçamentos dos níveis de energia vibracionais do estado excitado são similares àqueles do estado fundamental.¹²² O deslocamento de Stokes foi de 20 e 10 nm para os compostos H1 e H4, respectivamente.

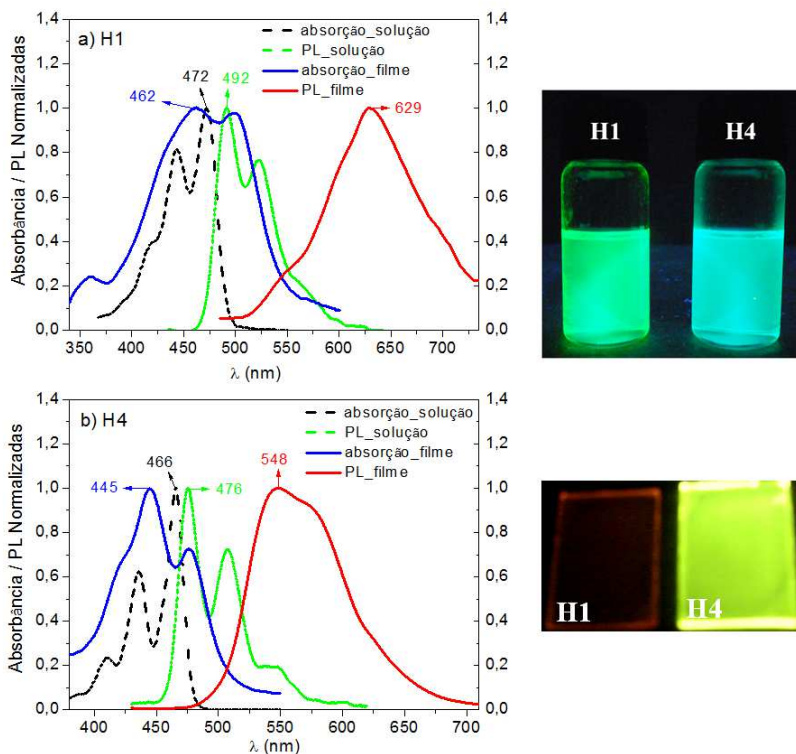


Figura 35. Espectros de absorvância e fotoluminescência (PL) para os compostos **a)** H1 e **b)** H4, obtidos em clorofórmio e no estado sólido à temperatura ambiente. Para as medidas em CHCl_3 , soluções diluídas de $1,52 \times 10^{-5}$ e $1,23 \times 10^{-6}$ mol/l para os compostos H1 e H4 foram utilizadas, respectivamente.

Os espectros de absorção dos compostos H1 e H4 em solução apresentaram três bandas de absorção características do centro perileno. Estas bandas foram observadas em 425, 444 e 472 nm para o composto H1 e em 410, 436 e 466 nm para o composto H4. A intensidade máxima de absorção em cada caso foi obtida em 472 e 466 nm, respectivamente. Os espectros de fluorescência em solução mostraram duas bandas bem definidas em 492 e 522 nm com um ombro de emissão em torno de 555 nm para o composto H1 e dois picos de emissão em 476 e 507 nm com um ombro de emissão em 548 nm para o composto H4. As intensidades

máximas de emissão foram observadas em 492 e 476 nm para os compostos H1 e H4, respectivamente. O rendimento quântico da fluorescência (Φ_{FL}), obtido a partir da integração dos espectros de emissão, foi de 64% para o composto H1 e de 55% para o composto H4, usando cumarina 6 como referência ($\Phi_{FL} = 80\%$ em etanol). Os espectros de fluorescência em solução para os compostos H1 e H4 foram obtidos a partir da excitação no comprimento de onda de 444 nm.

Os espectros de absorção dos compostos H1 e H4 nos filmes produzidos por spin-coating diferem entre si e são diferentes dos espectros de absorção obtidos em solução. No entanto, tanto para o composto H1 quanto para o composto H4, as bandas de absorção em filme apresentam um deslocamento para a região do vermelho (red-shift) em relação às bandas de absorção em solução. Este red-shift das bandas de absorção resulta a partir de conformações mais planares das cadeias alifáticas, devido ao π -stacking no estado sólido.^{27,114} O espectro de absorção em filme para o composto H1 apresentou uma banda de absorção adicional, em 362 nm, em relação ao espectro obtido em solução. A banda de absorção de baixa intensidade em 362 nm pode ser atribuída à transição eletrônica S_0 - S_2 , a qual resulta da polarização ao longo do eixo molecular mais curto da molécula de perileno e pode ser responsável pela absorção de dois fótons, como observado para algumas moléculas derivadas deste centro aromático.¹²³ O espectro de absorção do filme do composto H1 exibiu ainda um ombro em torno de 433 nm e duas fortes bandas de absorção em 462 e 500 nm. As bandas de absorção observadas para o composto H1 em filme podem ser correlacionadas com as bandas obtidas em solução, considerando-se o red-shift de 8, 18 e 28 nm, respectivamente. As bandas de absorção em 422, 445 e 477 nm observadas para o composto H4 em filme também concordam com as bandas observadas em solução, mas com diferenças nas intensidades e um red-shift de 12, 9 e 11 nm, respectivamente. A ordem de intensidade para as duas transições vibrônicas correspondentes às bandas principais de absorção está invertida em comparação ao espectro obtido em solução.

Os deslocamentos espectrais observados em consequência da agregação das moléculas estão relacionados com a distância e a orientação das transições de momento de dipolo entre os cromóforos, e muitas vezes, são explicados pela teoria de acoplamento do éxciton.¹²⁴

Dependendo se as transições de dipolo envolvidas estão ou não orientadas em paralelo, um deslocamento espectral para a região do vermelho ou do azul é esperado (de acordo com o ângulo entre o vetor centro-a-centro e as transições de momento de dipolo dos cromóforos adjacentes), ou bandas de absorção com red- e blue-shift são esperadas simultaneamente.¹¹⁹ Contudo, considerando a dependência da taxa de acoplamento do éxciton com o inverso ao cubo da distância intermolecular¹²⁴ e a grande distância intermolecular nas duas dimensões ($\sim 2,0$ e $\sim 0,35$ nm, respectivamente), o deslocamento espectral resultante a partir da interação intermolecular nas duas direções pode ser desprezado. Portanto, o deslocamento espectral é principalmente gerado a partir do π - π *stacking* entre os centros de perileno vizinhos no empacotamento colunar. Para um CL possuindo o centro perileno diimida, o deslocamento espectral das bandas de absorção em filme foi atribuído à existência de uma significativa rotação entre as transições dos momentos de dipolo de moléculas adjacentes dentro de uma coluna.¹²⁵ Por outro lado, agregados em filme, os quais exibem um blue-shift para o máximo da banda de absorção são convencionalmente referidos como agregados-H (moléculas empacotadas em uma configuração de “escada” não inclinada ou levemente inclinada).²⁷ Sabe-se que a formação dos agregados-H pode diminuir a eficiência quântica da fotoluminescência. Uma estratégia para melhorar a eficiência da PL é diminuir a energia de acoplamento excitônico aumentando a separação intermolecular, por exemplo. Por outro lado, boas propriedades de transporte de carga requerem pequenas separações intermoleculares, podendo ser incompatível com a alta eficiência quântica da PL devido à agregação. Este é um dos obstáculos na aplicação de CLs discóticos em OLEDs, onde a auto-organização colunar que favorece o transporte de carga pode resultar em uma baixa eficiência de emissão por causa da agregação molecular.²⁷

As soluções dos compostos H1 e H4 em clorofórmio mostram uma fluorescência verde e azul-esverdeada, respectivamente, sob a luz UV (ver Figura 35, parte superior à direita), enquanto os filmes finos destes compostos exibem fluorescência laranja e verde-amarela (ver Figura 35, parte inferior à direita), respectivamente, sob a luz UV. Os espectros de fluorescência em filme para os compostos H1 e H4 foram obtidos a partir da excitação no comprimento de onda de máxima absorção, em 462 e 445 nm, respectivamente. Os espectros de

fluorescência dos filmes finos dos dois compostos apresentaram um pico largo em vez da estrutura vibrônica fina bem definida apresentada pelos espectros de fluorescência em solução. As regiões de emissão dos filmes dos compostos H1 e H4 foram observadas nos intervalos de 500-750 e 500-675 nm, respectivamente. O máximo de emissão para o filme do composto H1 foi observado em 629 nm com ombros de emissão em 544, 602 e 700 nm. Para o filme do composto H4 a intensidade máxima de emissão foi obtida em 548 nm com ombros de emissão em 575 e 625 nm. Os máximos de fluorescência dos filmes mostram notáveis deslocamentos para a região do vermelho (137 e 72 nm para os compostos H1 e H4, respectivamente) comparados com os máximos observados em solução. A perda da estrutura fina e o grande deslocamento da cor emitida são típicos para a fluorescência resultante a partir de excímeros (dímero excitado).^{114,119,120} De acordo com a discussão anterior sobre os espectros de absorção em filme, os compostos H1 e H4 formam agregados estáveis, devido ao π -stacking das moléculas, no estado sólido. Os excímeros são formados quando um monômero nos agregados estáveis é eletronicamente excitado devido à absorção de um fóton e reage com um monômero não excitado. Quando o excímero retorna para o estado fundamental, a emissão ocorre para um comprimento de onda maior (menor energia) do que o comprimento de onda da emissão do monômero excitado. De acordo com Stevens e Ban, o red-shift da fluorescência pode ser explicado por duas contribuições:¹²⁰ o nível de energia do estado fundamental dos dois monômeros aumenta com a diminuição da distância entre as duas moléculas de monômero e a formação de um dímero excitado resulta em uma diminuição da energia do estado excitado. Ambos estes efeitos causam um red-shift da fluorescência.

Os máximos de emissão para os filmes também são influenciados pela ordem no filme. Assim, para as medidas em filme o comprimento das cadeias alquílicas conectadas aos cromóforos do perileno influenciam no máximo de emissão observado. As emissões de comprimento de onda mais curto e mais longo podem ser atribuídas à radiação a partir de éxcitons livres e armadilhados, respectivamente. Para os perilenos monoimidados diésteres do trabalho de Yang,¹¹⁹ o aumento do comprimento das cadeias alquílicas diminuiu a ordem nos filmes, verificada pelos experimentos de raio-x. Isto implicou em um

aumento dos contornos de grão e energia mais baixa de emissão para os éxcitons armadilhados, com um red-shift para o máximo de fluorescência.

A energia do band gap (E_g) óptico dos materiais foi determinada a partir dos espectros de absorção em filme para os compostos H1 e H4, usando o comprimento de onda resultante da intersecção entre a linha tangente a borda das bandas de absorção de menor energia (500 e 477 nm, respectivamente), as quais correspondem às transições $\pi-\pi^*$, com a linha base dos espectros. Seguindo o procedimento descrito na referência,¹⁰⁰ para os comprimentos de onda de 548 e 504 nm, os valores de energia para o band gap óptico dos compostos H1 e H4 foram de 2,26 e 2,46 eV, respectivamente.

Os dados obtidos a partir das medidas de absorção e emissão em solução e em filme para os compostos H1 e H4 estão resumidos na Tabela 5. Os espectros de emissão em filme para os compostos H1 e H4 foram obtidos a partir da excitação no comprimento de onda de máxima absorção.

Tabela 5. Dados de absorção e emissão em solução e filme fino para os compostos H1 e H4.

	Absorção $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)		PL $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)		Φ_{FL}^b	E_g (eV) ^c
	solução ^a	filme	solução ^a	filme		
H1	472	462	492	629	0,64	2,26
H4	466	445	476	548	0,55	2,46

^aCHCl₃. ^bRelativo à cumarina 6 ($\Phi_{\text{FL}} = 0,8$ em etanol). ^cDeterminado a partir dos espectros de absorção dos filmes.

A absorção e a fluorescência dos filmes finos dos compostos H1 e H4 também foram investigadas em função da temperatura.

4.2.1 Absorção e Emissão em Função da Temperatura para os Filmes Finos

Vários espectros foram obtidos nas fases Col_h e isotrópica durante os processos de aquecimento e resfriamento dos filmes finos dos compostos H1 e H4. Como em todos os casos o mesmo comportamento foi observado em ambos os processos, apenas os espectros referentes ao processo de aquecimento dos filmes serão apresentados.

A Figura 36 apresenta os espectros de absorção e fotoluminescência em função da temperatura obtidos para o composto H4. Os espectros foram obtidos a partir da temperatura ambiente até temperaturas acima da transição para a fase isotrópica.

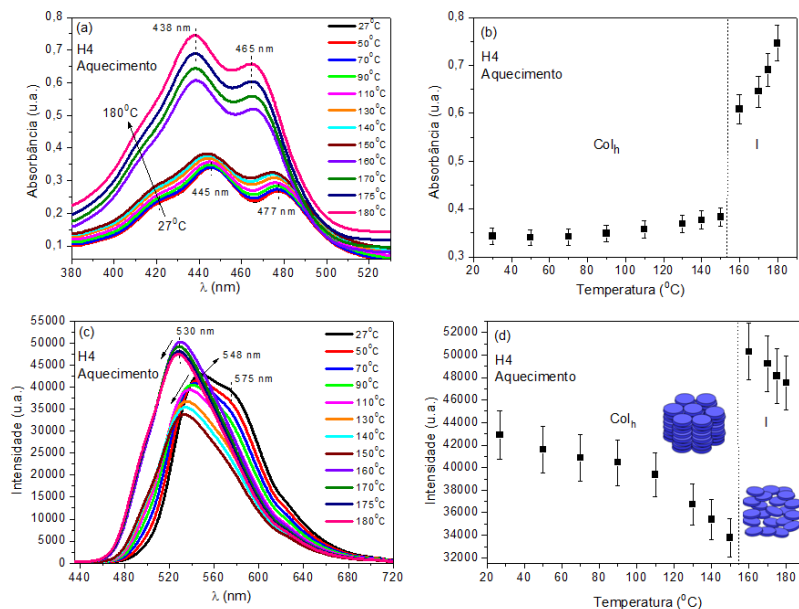


Figura 36. Espectros de (a) absorção e (c) fotoluminescência do composto H4 obtidos durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente para a fase isotrópica. Gráficos da (b) absorção e (d) fotoluminescência no comprimento de onda de máxima intensidade em função da temperatura.

Os espectros de absorção em função da temperatura (Figura 36a) mostram um aumento gradual da intensidade de absorção com o aumento da temperatura através da fase Col_h até 150 °C. Na transição Col_h -I (em torno de 153 °C), uma descontinuidade pode ser observada. Conforme a temperatura aumenta a banda de absorção em torno de 422 nm torna-se menos evidente, praticamente desaparecendo acima da transição Col_h -I. Um deslocamento para a região do azul dos dois picos

principais de absorção, a partir de 445 e 477 nm para 438 e 465 nm, respectivamente, também é observado no intervalo de temperatura analisado. Estes resultados são uma evidência da formação de agregados devido às fortes interações intermoleculares na mesofase.¹²⁶ Schmidtke e colaboradores⁹² já mencionaram que derivados do perileno diimida apresentam forte agregação no estado sólido, levando a espectros de absorção dependentes dos deslocamentos transversais e longitudinais entre as moléculas. A Figura 36 (b) mostra o gráfico da absorbância no comprimento de onda de máxima intensidade em função da temperatura, evidenciando o forte aumento da absorção na transição Col_h-I. O fato de a intensidade de absorção ser menor na fase colunar hexagonal do que na fase isotrópica está provavelmente relacionado às mudanças nas propriedades do meio devido à transição de fase Col_h-I (mudança de um meio anisotrópico birrefringente para um meio isotrópico). Além disso, o perfil das duas bandas principais de absorção praticamente não muda. Isto significa que as propriedades eletrônicas (transições vibrônicas) características do cromóforo não são alteradas, reforçando que a variação na intensidade de absorção na transição Col_h-I é principalmente atribuída a mudanças ópticas no meio.

A Figura 36 (c) mostra os espectros de fotoluminescência coletados em diferentes temperaturas. No intervalo da mesofase Col_h (de 27 °C à 150 °C) é possível observar a redução da intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Este mesmo comportamento foi encontrado no estudo dos espectros de emissão dependentes da temperatura para CLs colunares derivados do centro trifeniltriazina.¹²⁷ Isto é esperado para os semicondutores orgânicos devido à grande quantidade de agregados “self-quenching” e também devido ao aumento da probabilidade dos processos de decaimento não radiativos com o aumento da temperatura.¹²⁰ Entretanto, em torno da transição Col_h-I, um significativo aumento na intensidade de emissão foi obtido (Figura 36d). Este resultado é muito interessante e a emissão mais baixa na fase Col_h pode ser interpretada como uma supressão devido à formação dos agregados π -stacking, os quais não estão presentes na fase isotrópica, caracterizada pela desordem molecular. O aumento na intensidade de emissão e o deslocamento para a região do azul observados na fase isotrópica podem ser resultantes a partir das moléculas isoladas excitadas. Na fase isotrópica, sem o arranjo colunar, o éxciton decai radiativamente sem difusão ao longo da coluna. Além disso,

quando a molécula está isolada, o orbital π é localizado, dando origem à emissão de luz com energia maior. De acordo com o nosso conhecimento, esta é a primeira vez que o efeito da supressão da fotoluminescência em uma fase Col_h foi tão claramente observado. Similar aos espectros de absorção, com o aumento da temperatura o pico de máxima emissão apresenta um deslocamento para o azul, a partir de 548 para 530 nm, e o ombro de emissão em torno de 575 nm torna-se menos evidente, desaparecendo após a transição Col_h-I. Um ombro de emissão em torno de 625 nm também pode ser observado. O mesmo comportamento fotofísico foi observado durante o processo de resfriamento a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente, confirmando a reversibilidade das interações de agregação molecular com a temperatura.

A Figura 37 apresenta os espectros de absorção e fotoluminescência em função da temperatura obtidos para o composto H1. Os espectros foram coletados a partir da temperatura ambiente até temperaturas acima da transição para a fase isotrópica.

A intensidade de absorção praticamente não muda com o aumento da temperatura (Figura 37a) através da fase Col_h até 150 °C para o composto H1. Similar ao comportamento obtido para o composto H4, uma descontinuidade é observada na transição para a fase isotrópica, onde um significativo aumento da absorção ocorre. Conforme citado anteriormente, a absorção mais intensa na fase isotrópica do que na fase colunar pode estar associada com as mudanças nas propriedades do meio devido à transição de fase. O espectro de absorção na fase isotrópica apresenta um pequeno blue-shift em relação ao espectro de absorção na fase colunar. As bandas principais de absorção na fase colunar em 462 e 500 nm, apresentam um blue-shift na fase isotrópica para 455 e 479 nm, respectivamente, devido aos agregados π -stacking existentes na fase colunar. A Figura 37 (b) mostra o gráfico da absorbância no comprimento de onda de máxima intensidade em função da temperatura, onde é possível observar o forte aumento da intensidade de absorção na fase isotrópica.

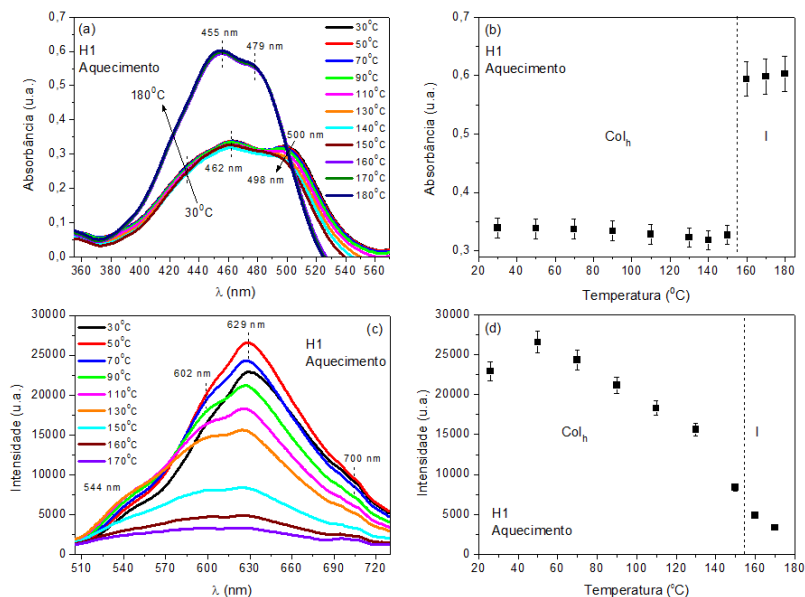


Figura 37. Espectros de (a) absorção e (c) fotoluminescência do composto H1 obtidos durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente para a fase isotrópica. Gráficos da (b) absorção e (d) fotoluminescência no comprimento de onda de máxima intensidade em função da temperatura.

Os espectros de fotoluminescência em função do aumento da temperatura são mostrados na Figura 37 (c). Para o composto H1 a intensidade de emissão diminui linearmente com o aumento da temperatura ao longo de todo o intervalo de temperatura analisado. Este comportamento é devido ao aumento dos processos de decaimento não radiativo ativados termicamente, os quais são dominantes para o caso do composto H1, sugerindo que as interações intermoleculares são mais fortes para o composto H4 do que para o composto H1. O perfil do espectro de emissão em função da temperatura não apresenta mudanças significativas a partir da temperatura ambiente até 170 °C. O ombro de emissão em torno de 602 nm fica mais evidente com o aumento da temperatura e apresenta a mesma intensidade de emissão observada para o pico em 629 nm na fase isotrópica. A Figura 37 (d) apresenta o gráfico da intensidade de emissão para o comprimento de onda de máxima

intensidade em função da temperatura. Este gráfico mostra claramente a diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura durante todo o processo de aquecimento.

O composto H1 apresentou o mesmo perfil para os espectros de absorção e emissão durante o processo de resfriamento a partir da fase isotrópica para a fase Col_h, sendo que neste caso, a intensidade de emissão aumentou com a diminuição da temperatura.

4.3 Morfologia dos Filmes Finos

A morfologia e a espessura dos filmes finos produzidos por spin-coating (2000 rpm por 30 s) sobre substrato de vidro para os compostos H1 e H4 foram estudadas através das medidas realizadas com um microscópio de força atômica (AFM). Os filmes finos foram preparados para as concentrações de 15, 30 e 50 mg/ml em clorofórmio e n-heptano, para os compostos H1 e H4, respectivamente.

A Figura 38 apresenta as imagens de AFM dos filmes finos dos compostos H1 (a-c) e H4 (d-f) para as diferentes concentrações investigadas. As imagens de AFM em uma perspectiva 3D mostram uma cobertura homogênea das superfícies para as imagens de 10 μ m \times 10 μ m referentes aos compostos H1 e H4. A partir das medidas de AFM, a rugosidade média de superfície (RMS) e a espessura dos filmes foram determinadas. Os valores obtidos para estes parâmetros estão resumidos na Tabela 6. A partir da tabela pode-se observar que a rugosidade média de superfície e a espessura dos filmes aumentam com o aumento da concentração das soluções.

Aplicações eletrônicas requerem filmes uniformes com baixas rugosidades de superfície. Considerando os valores de rugosidade (< 2 nm) obtidos para os filmes finos dos compostos H1 e H4, pode-se dizer que estas superfícies são consideradas adequadas para aplicações tecnológicas. Os aspectos morfológicos para as superfícies dos filmes de H1 e H4 indicam superfícies amorfas. Para as mesmas condições experimentais, o composto H4 apresenta filmes mais espessos com uma rugosidade média de superfície ligeiramente maior do que os filmes do composto H1. A espessura dos filmes foi determinada a partir do perfil do degrau feito nos filmes por meio de um risco com uma agulha.

Os filmes dos dois compostos para a concentração de 30 mg/ml foram aquecidos até a fase isotrópica e em seguida resfriados lentamente até a temperatura ambiente. As imagens de AFM após o resfriamento dos filmes são mostradas nas Figuras 38 (g) e (h) para os filmes finos de H1 e H4, respectivamente. As imagens mostram que o processo de annealing resulta em um aumento da rugosidade dos filmes finos, sendo que a superfície do filme de H4 é consideravelmente mais rugosa do que a superfície do filme de H1 após o annealing. A imagem de AFM para o filme do composto H4 após o annealing (Figura 38h), mostra uma rugosidade média de superfície > 20 nm, com alguns picos salientes centenas de nanômetros a partir da superfície.

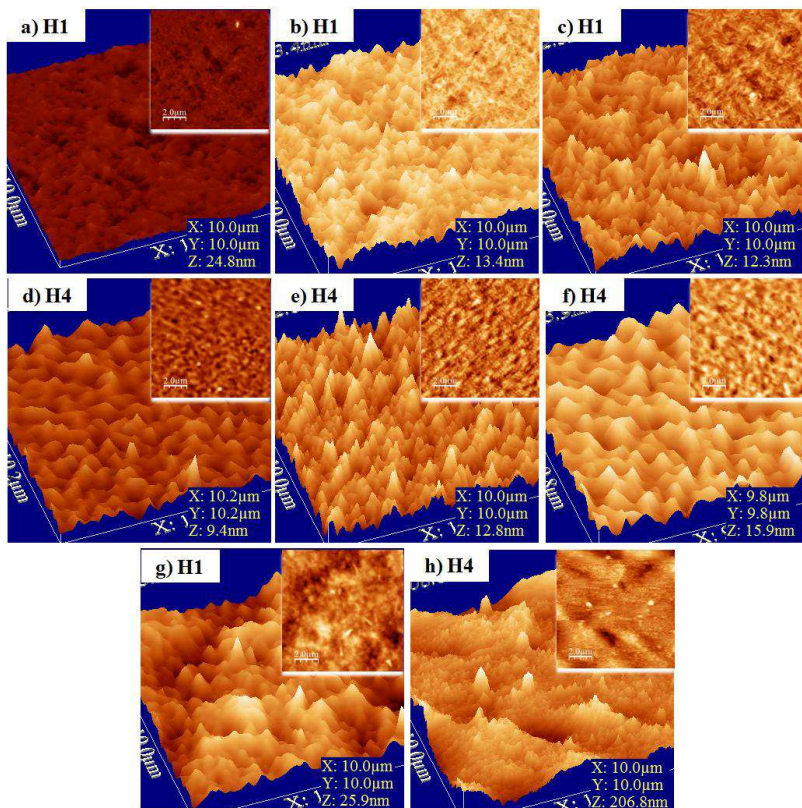


Figura 38. Imagens de AFM dos filmes spin-coating dos compostos H1 e H4 variando a concentração. Imagens obtidas para os filmes dos compostos H1 (a-c) e H4 (d-f) para as concentrações de 15, 30 e 50 mg/ml. As imagens em (g) e (h) foram obtidas após o annealing dos filmes de H1 e H4 para a concentração de 30 mg/ml, respectivamente, a partir da fase isotrópica. O tamanho das imagens é de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$.

Na imagem de AFM em uma perspectiva planar do filme de H1 após o annealing (Figura 38g), uma textura policristalina é aparente na superfície do filme, com a presença de alguns domínios alongados.

Tabela 6. Rugosidade média de superfície (RMS) e espessura para os filmes spin-coating dos compostos H1 e H4, para as concentrações de 15, 30 e 50 mg/ml.

Filme Fino	Concentração (mg/ml)	Rugosidade Média (nm)	Espessura (nm)
H1 antes de aquecer	15	0,8	60
	30	1,1	90
	50	1,3	120
H4 antes de aquecer	15	0,8	50
	30	1,6	100
	50	1,9	200
H1 após aquecer	30	3,5	-
H4 após aquecer	30	21,2	-

A Figura 39 apresenta as imagens de microscopia óptica de luz polarizada, obtidas para os filmes spin-coating dos compostos H1 e H4 antes, durante e após a realização do annealing até a fase isotrópica. Os compostos H1 e H4 foram depositados por spin-coating sobre substrato de vidro.

As imagens nas Figuras 39 (a) e (d) mostram as texturas ópticas com domínios birrefringentes característicos da fase colunar para os compostos H1 e H4, respectivamente, à temperatura ambiente. Os filmes foram aquecidos até a fase isotrópica e, em seguida, foram lentamente resfriados até a temperatura ambiente. Na Figura 39 as imagens em (b) e (e) foram obtidas em 120 °C na fase Col_h durante o resfriamento dos filmes dos compostos H1 e H4, respectivamente. As texturas ópticas exibidas pelos compostos H1 e H4 em 120 °C mostram domínios birrefringentes finos em forma de samambaia (fern-like)¹²⁸ com simetria sêxtupla (sixfold symmetry) que emergem para uma textura dendrítica (Figura 39c, f) obtida pelo resfriamento da amostra a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente. A simetria sêxtupla (em destaque na Figura 39b) observada na textura óptica é gerada pelo arranjo hexagonal da fase colunar.

Uma competição entre o alinhamento planar (edge-on) e homeotrópico (face-on) da mesofase colunar é observado quando a amostra é resfriada até a temperatura ambiente. Inicialmente, a textura altamente birrefringente indica que as colunas estão predominantemente paralelas à superfície.¹²⁹ Posteriormente, o aparecimento da textura

dendrítica escura no MOLP (Figura 39c, f), é característico do alinhamento homeotrópico, com as colunas orientadas perpendiculares à superfície. Amostras alinhadas homeotropicamente não apresentam birrefringência entre os polarizadores cruzados, pois neste caso, o eixo óptico coincide com o eixo das colunas. Para as imagens dos compostos H1 e H4 obtidas durante o resfriamento, os polarizadores foram levemente descruzados para melhor visualização das regiões de alinhamento.

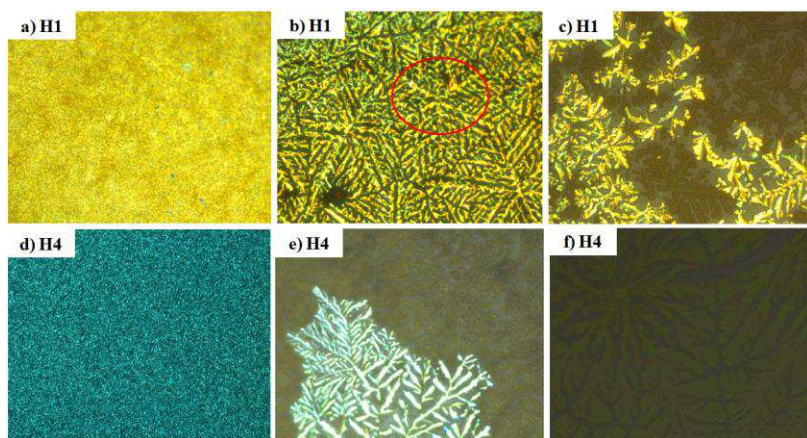


Figura 39. Imagens de MOLP obtidas para os filmes finos dos compostos H1 e H4. **(a, d)** À temperatura ambiente antes da realização do annealing. **(b, e)** Em 120 °C na fase Col_h após o lento resfriamento a partir da fase isotrópica e **(c, f)** na temperatura ambiente após o resfriamento a partir da fase isotrópica. Na imagem em (b) o círculo vermelho destaca a simetria sêxtupla da textura característica da fase colunar hexagonal. Ampliação de 100×.

De acordo com o que foi discutido no Capítulo 2, a orientação edge-on é favorecida na interface CL-ar, enquanto a orientação face-on é favorecida quando o CL está confinado entre duas superfícies sólidas. Em filmes finos de CL depositado sobre um substrato, as cadeias alquílicas tendem a se orientar em direção ao ar para reduzir a energia de superfície, induzindo a ordem edge-on para as moléculas discóticas a partir da interface CL-ar em direção à interface CL-substrato. Contudo,

é interessante observar que o alinhamento homeotrópico dos filmes de H1 e H4 foi induzido pelo annealing a partir da fase isotrópica sem o confinamento destes materiais entre duas superfícies sólidas. As observações de MOLP após o annealing dos filmes indicam que as transições começam a partir da interface CL-substrato com o ancoramento face-on (promovido pelo substrato de vidro) das moléculas discóticas que atuam nesta interface.

4.4 Caracterização Eletroquímica - VC

A Figura 40 apresenta os voltamogramas cíclicos para os compostos H1 e H4 obtidos em solução e em filme, respectivamente.

Os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Ag^+/AgCl e calibrados em relação ao par redox F_c/F_c^+ , usado como padrão interno ($E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0,072 \text{ V vs } \text{Ag}^+/\text{AgCl}$). Para o composto H1 as medidas foram realizadas em solução, com o material dissolvido em acetonitrila (solvente utilizado para a solução eletrolítica). Para o composto H4, o qual não é solúvel em acetonitrila, as medidas de VC foram realizadas em filme. O filme foi produzido por casting a partir de uma solução do composto H4 em n-heptano e depositado sobre o eletrodo de platina (Pt).

Na Figura 40 o voltamograma referente ao composto H1 apresenta somente um processo de oxi-redução com um potencial de pico em $-1,56 \text{ V}$ (vs F_c/F_c^+). A partir das medidas de VC realizadas em filme para o composto H4 é possível perceber dois processos de oxi-redução com potenciais de pico em $-1,21$ e $-1,32 \text{ V}$ (vs F_c/F_c^+). Nenhum processo de oxidação foi observado na janela de potencial do solvente acetonitrila para ambos os compostos H1 e H4 realizando varreduras no sentido dos potenciais positivos. Dessa forma, apenas o nível de energia LUMO destes materiais pode ser determinado através das medidas de VC.

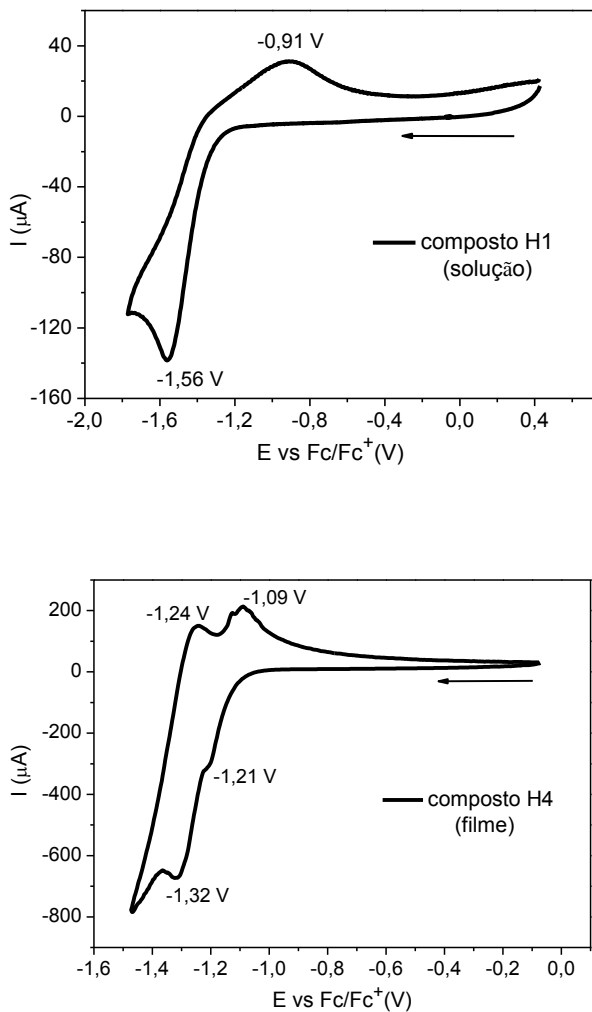


Figura 40. Voltamogramas obtidos para os compostos H1 e H4, em solução e em filme, respectivamente, em relação ao par redox Fc/Fc^+ , com uma velocidade de varredura de 100 mV/s .

O valor do nível de energia LUMO (E_{LUMO}) para cada composto foi determinado a partir do primeiro potencial de redução observado, usando a relação $E_{\text{LUMO}} = -4,8 - E_{\text{red}}$. Para o composto H1, $E_{\text{red}} = -1,24$ V é o valor médio entre $-1,56$ e $-0,91$ V. Para o composto H4, $E_{\text{red}} = -1,15$ V é o valor médio entre $-1,21$ e $-1,09$ V. Assim, os níveis de energia LUMO dos compostos H1 e H4 são de $-3,56$ e $-3,65$ eV, respectivamente. Estes valores foram estimados seguindo o procedimento descrito na referência 30. A partir dos valores obtidos para o LUMO dos compostos H1 e H4 e com os valores do band gap óptico, $2,26$ e $2,46$ eV, respectivamente, estimados através dos espectros de absorção, foi possível obter os valores dos níveis de energia HOMO. Os valores encontrados para os níveis de energia HOMO dos compostos H1 e H4 foram $-5,82$ e $-6,11$ eV, respectivamente. Os potenciais de redução, os níveis de energia HOMO e LUMO e o band gap óptico dos compostos H1 e H4 estão listados na Tabela 7. Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos através de medidas de VC para derivados do centro perileno.^{30,115,118,119}

Pode-se dizer que os níveis de energia HOMO e LUMO dos compostos H1 e H4 são bastante similares, sendo que o composto H4 reduz mais facilmente em comparação ao composto H1.

Tabela 7. Dados de Voltametria Cíclica para os compostos H1 e H4.

	E_{red} (vs A_g^+/A_gCl)	E_{red} (vs F_c/F_c^+)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_{gap} (eV)
H1	-1,49 V	-1,56 V	-5,82 V	-3,56 V	2,26
H4	-1,14 V	-1,21 V	-6,11 V	-3,65 V	2,46

Através dos resultados obtidos para os níveis de energia HOMO e LUMO dos compostos H1 e H4 foi possível construir o diagrama de energia para os dispositivos fabricados. A Figura 41 apresenta um diagrama de energia esquemático para os dispositivos produzidos neste trabalho de acordo com a estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Ca/Al.

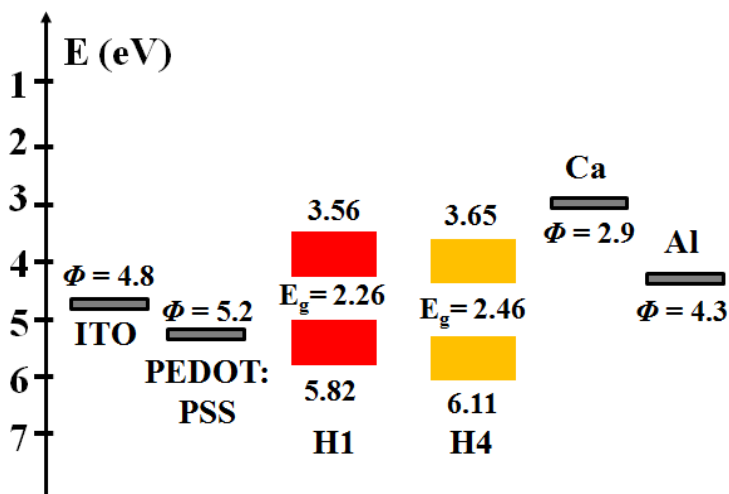


Figura 41. Representação esquemática do diagrama de energia correspondente aos dispositivos fabricados, indicando os níveis de energia HOMO e LUMO dos compostos H1 e H4. Estrutura dos dispositivos: ITO/PEDOT:PSS/CL/Ca/Al. E_g = energia do band gap e Φ = função trabalho.

4.5 Caracterização Elétrica - DC

As propriedades elétricas dos compostos H1 e H4 foram investigadas separadamente e, posteriormente, foram produzidas heterojunções de bicamada e de volume. A estrutura utilizada para os dispositivos em todos os casos foi a seguinte: ITO/PEDOT:PSS(45nm)/CL/Ca(50nm)/Al(100nm). A espessura do filme fino líquido-cristalino para cada dispositivo foi determinada a partir de um perfilômetro Dektak 8000. Para a concentração de 50 mg/ml, a espessura dos filmes de H1 e H4 foi de 200 e 300 nm, respectivamente. Os dispositivos foram fabricados de acordo com o procedimento descrito na seção 3.10.2 e as medidas elétricas foram realizadas à temperatura ambiente e em uma atmosfera de N_2 controlada.

Os resultados serão apresentados como densidade de corrente (J) e luminância (L) em função da voltagem aplicada (V), onde a densidade

de corrente J é dada pela razão entre a corrente medida e a área ativa ($1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$) do dispositivo.

4.5.1 Filme Fino Produzido por Spin-Coating para o Composto H4 – Alinhamento Homeotrópico, Medidas de Raio-X com Incidência Rasante e Medidas J/V

O alinhamento homeotrópico (orientação face-on) das moléculas discóticas usualmente ocorre durante o lento resfriamento a partir da fase isotrópica na transição para a fase líquido-cristalina. No entanto, para o composto H4 na estrutura do dispositivo, o alinhamento homeotrópico foi induzido seguindo um procedimento descrito previamente na literatura,⁶³ onde as amostras são mantidas em uma temperatura abaixo da temperatura de transição para a fase isotrópica por algumas horas.

O composto H4 foi depositado por spin-coating seguido da metalização dos eletrodos em uma típica estrutura de diodo, ITO/PEDOT:PSS/H4(300 nm)/Ca/Al. O alinhamento homeotrópico foi obtido através do tratamento térmico do dispositivo em 120 °C por três horas sob uma atmosfera inerte. Isto permitiu realizar a caracterização elétrica no mesmo dispositivo, antes, durante e após a realização do tratamento térmico, a fim de correlacionar as mudanças nas propriedades elétricas com a reorientação das moléculas.

A Figura 42 apresenta a sequência de imagens ópticas obtidas através de MOLP no modo de reflexão durante o processo de alinhamento homeotrópico induzido no filme de H4. A observação das amostras foi realizada pelo lado do eletrodo de ITO. No esquema inserido nas Figuras 42 (a) e (b), a tira cinza ilustra a camada metálica evaporada, Ca/Al, enquanto o círculo amarelo indica a região do filme sob observação no microscópio óptico. As Figuras 42 (a), (b) e (c) foram obtidas com os polarizadores cruzados, enquanto que nas Figuras 42 (d), (e) e (f) os polarizadores foram levemente descruzados para melhor visualização do alinhamento. A Figura 42 (a) mostra os domínios birrefringentes do filme fino do composto H4 na região embaixo da camada metálica. A Figura 42 (b) mostra a interface entre a região do filme embaixo do metal e a região do filme livre de metal. As imagens em 42 (a) e (b) foram adquiridas antes do início do tratamento térmico, na temperatura ambiente (25 °C). A Figura 42 (c) mostra que

após uma hora em 120 °C, o crescimento dos domínios hexagonais não-birrefringentes tem ocorrido embaixo da camada metálica, indicando a formação do alinhamento homeotrópico. Vale lembrar que amostras alinhadas homeotropicamente não apresentam birrefringência no MOLP com os polarizadores cruzados, pois, neste caso, o eixo óptico do CL coincide com a direção de propagação da luz que será extinta no analisador.⁵⁴ A Figura 42 (d) apresenta em detalhe a forma hexagonal do domínio. A forma hexagonal dos domínios confirma que a transição orientacional está ocorrendo na fase Col_h, e não em uma transição para a fase isotrópica, onde domínios circulares seriam observados. A Figura 42 (e) mostra que após três horas em 120 °C o filme tornou-se homeotropicamente alinhado embaixo da camada metálica, onde se pode ver a ausência de birrefringência. É importante ressaltar que o alinhamento homeotrópico é preservado mesmo após o resfriamento até a temperatura ambiente, como mostra a Figura 42 (f) obtida a 25 °C, onde apenas a região do filme livre da camada metálica apresenta os domínios birrefringentes. Interessantemente, o alinhamento homeotrópico ocorreu apenas na região do filme embaixo da camada metálica, indicando que a transição orientacional requer forte confinamento do CL entre duas superfícies sólidas.

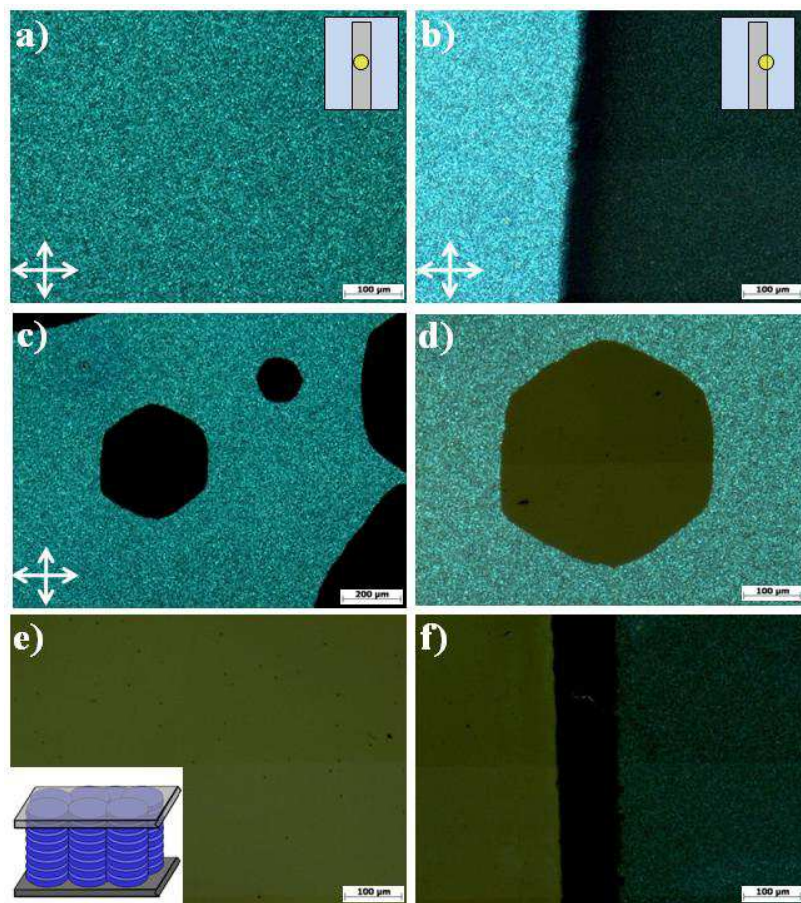


Figura 42. Alinhamento homeotrópico induzido para o filme do composto H4. **a)** Região do filme embaixo do metal (temperatura ambiente); **b)** Interface entre filme embaixo do metal – filme livre de metal (temperatura ambiente); **c)** Após 1 h em 120 °C embaixo do metal; **d)** Detalhe do domínio hexagonal (120 °C); **e)** Após 3 h embaixo do metal em 120 °C e **f)** interface entre filme embaixo do metal – filme livre de metal (temperatura ambiente).

De acordo com a referência 63, o processo de alinhamento homeotrópico através de tratamento térmico usando uma temperatura inferior à temperatura de transição CoH_I , consiste no fato de que para

tal temperatura, a diminuição da viscosidade da mesofase em relação à temperatura ambiente, permite que reorganizações internas ocorram dentro da mesofase Col_h , levando a uma mudança na orientação dos domínios colunares. Na temperatura de 120 °C a mesofase é fluida o suficiente para permitir a movimentação e reorganização das moléculas. Após a orientação homeotrópica ter sido completamente promovida e cineticamente estabilizada, o resfriamento até a temperatura ambiente leva a um aumento da viscosidade da mesofase, a qual é alta o suficiente para “congelar” o sistema no alinhamento homeotrópico. Assim, a orientação do CL pode ser ajustada sem que ocorra qualquer transição de fase.

A Figura 43 ilustra o possível mecanismo responsável pela indução do alinhamento homeotrópico no filme do composto H4 e a transição orientacional dos domínios colunares na região embaixo da camada metálica durante o processo de annealing em 120 °C.

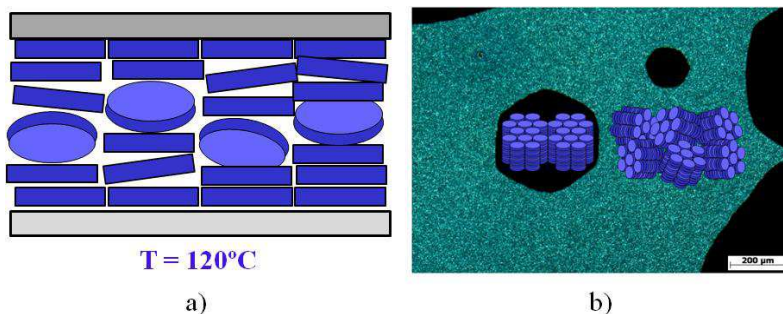


Figura 43. Alinhamento homeotrópico induzido para o filme do composto H4 confinado entre dois eletrodos. **a)** Representação esquemática da organização das moléculas durante o annealing em 120 °C; **b)** Imagem óptica da região do filme embaixo da camada metálica em 120 °C, ilustrando a mudança de orientação dos domínios colunares com a ocorrência do alinhamento homeotrópico.

Durante o annealing em 120 °C, o alinhamento homeotrópico ocorre primeiro para as moléculas em contato com a superfície dos eletrodos, as quais vão atuar como sítios de nucleação para as demais moléculas discóticas. Devido ao confinamento, os efeitos de superfície

induzem a orientação face-on, a qual se estende por toda a amostra (Figura 43a). A Figura 43 (b) mostra a região do filme embaixo da camada metálica durante a ocorrência do alinhamento homeotrópico em 120 °C após uma hora. A região birrefringente indica que os domínios colunares estão predominantemente orientados paralelos à superfície, enquanto que as regiões escuras, com forma hexagonal, indicam que os domínios colunares estão orientados perpendicularmente aos eletrodos.

Adicionalmente, a presença dos grupos polares imida e éster na molécula do composto H4, pode explicar a afinidade para o ancoramento molecular face-on em relação à superfície. Estes grupos contribuem para a redução da tensão de superfície entre a interface das moléculas discóticas e o substrato.¹⁵

Para investigar e confirmar a respeito da orientação dos domínios colunares em relação à superfície dos eletrodos, as medidas de difração de raio-x em alto ângulo com incidência rasante, GIWAXS, foram realizadas nas regiões do filme embaixo e fora da camada metálica à temperatura ambiente. A Figura 44 apresenta os resultados de GIWAXS obtidos para o filme do composto H4 na estrutura do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/H4/Ca/Al.

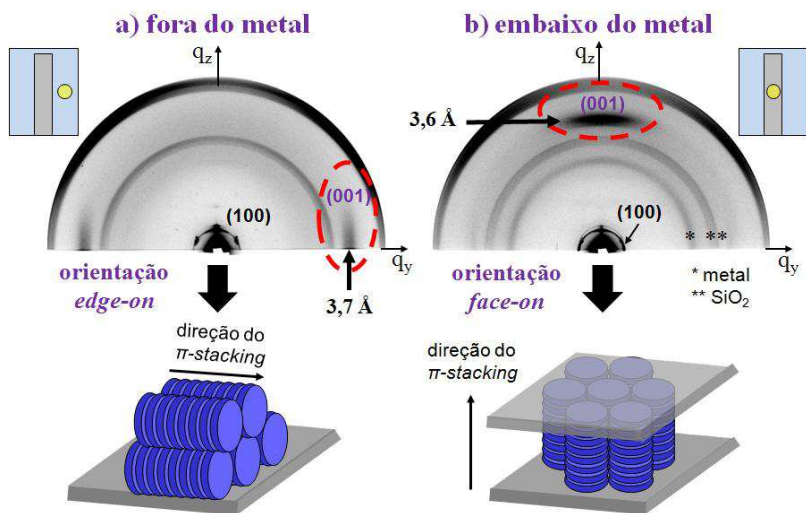


Figura 44. Medidas de GIWAXS realizadas à temperatura ambiente na estrutura do dispositivo para as regiões do filme do composto H4: **a)** livre da camada metálica, com a reflexão (001) paralela ao substrato e **b)** embaixo da camada metálica, com a reflexão (001) perpendicular ao substrato.

Os padrões de GIWAXS obtidos para as duas regiões do filme indicam claramente a presença do pico correspondente à reflexão (100), o qual está relacionado ao tamanho da molécula. Conforme é esperado para o alinhamento homeotrópico, no padrão de GIWAXS obtido na região embaixo do metal (Figura 44b), a reflexão (100) encontra-se ao longo do eixo q_y (ver Figura 24b). Na medida de GIWAXS realizada na região do filme livre da camada metálica, o aparecimento da reflexão (001) mais forte na direção horizontal (Figura 44a) demonstra que as colunas estão preferencialmente orientadas paralelas ao substrato, ao longo do eixo q_y , adotando a orientação edge-on (alinhamento planar). Neste caso, a distância do π -stacking foi de 3,7 Å.

A Figura 44 (b) mostra o padrão de GIWAXS obtido para a região do filme embaixo da camada metálica, no qual a reflexão (001) é mais forte na direção vertical, ou seja, a reflexão correspondente ao π -stacking está orientada 90° em relação ao eixo q_y . Isto indica que os domínios colunares estão orientados ao longo do eixo q_z perpendicular à

superfície (orientação face-on), confirmando a ocorrência do alinhamento homeotrópico na região de confinamento do CL. No caso do alinhamento homeotrópico, a distância do π -stacking foi de 3,6 Å, a qual é ligeiramente menor do que a distância obtida para a orientação edge-on.

Devido a textura mosaica birrefringente (Figura 42a) exibida pelo filme fino do CL antes do tratamento térmico, o padrão correspondente a uma amostra não-orientada (anel uniforme) poderia ser esperado para a medida de GIWAXS realizada na região do filme livre do metal. Entretanto, os experimentos de GIWAXS nesta região da amostra revelaram uma orientação edge-on bem definida, como pode ser observado melhor na Figura 45. Ampliando a medida de GIWAXS realizada na região do filme fora do metal (Figura 44a), é possível perceber que além da reflexão (100), as reflexões de ordem superior (200) e (210) também foram observadas, sendo consistentes com a estrutura de uma rede hexagonal. A Figura 45 (b) mostra o padrão de difração de raio-x esperado para os diferentes picos de Bragg ((100), (110), (200), (210), (300), (310)) de um CL discótico na mesofase colunar hexagonal exibindo orientação edge-on.⁶² Neste arranjo edge-on das moléculas discóticas, os domínios colunares estão aleatoriamente orientados no plano da amostra.

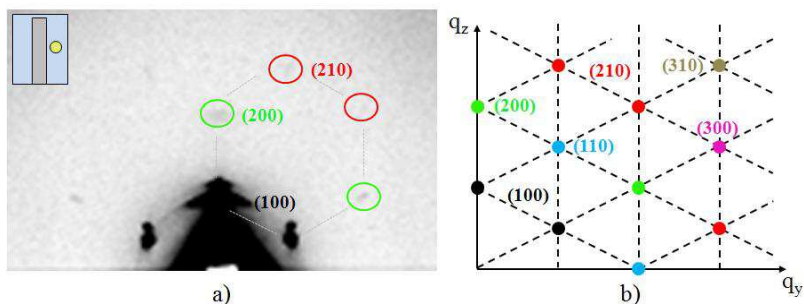


Figura 45. a) Ampliação da medida de GIWAXS realizada na região do filme livre da camada metálica, indicando o aparecimento da reflexão (100) e as reflexões de ordem superior (200) e (210) referentes à ordem hexagonal. b) Padrão de difração de raio-x esperado para os diferentes picos de Bragg ((100), (110), (200), (210), (300) e (310)) de uma mesofase Col_h exibindo orientação edge-on. A Figura 45 (b) foi adaptada a partir da referência 62.

O sinal adicional, o qual corresponde a um anel largo e uniforme, observado para a medida de GIWAXS realizada na região fora do metal (Figura 44a), resulta a partir do óxido de silício do substrato de vidro. Esta evidência já tem sido confirmada por medidas de GIWAXS em um substrato de vidro.⁹⁷ Na medida de GIWAXS realizada na região embaixo do metal (Figura 44a), além do anel isotrópico devido ao óxido de silício, pode-se observar outra reflexão larga e uniforme, a qual provavelmente deve-se à camada metálica.

Estes resultados de GIWAXS foram muito importantes no sentido de que eles são completamente consistentes com as observações feitas através do microscópio óptico.

A Figura 46 (a) mostra as curvas de densidade de corrente e luminância em função da voltagem aplicada, J/V e L/V respectivamente, para o dispositivo do composto H4 antes, durante e após a realização do annealing em 120 °C por três horas. Somente um baixo grau de retificação na curva J/V e uma muito baixa intensidade da eletroluminescência foram observados para o dispositivo do composto H4 antes do annealing. Levando em conta o diagrama de energia da nossa amostra, um maior grau de retificação era esperado em relação ao observado experimentalmente. As características ôhmicas (inclinação igual a 1 no gráfico log-log) observadas para pequenas tensões geralmente requerem uma densidade de carga líquida diferente de zero no volume da amostra. Isto pode ser atingido ou pela excitação térmica de elétrons a partir do HOMO para o LUMO ou por transferência de carga por dopagem. A corrente medida na região ôhmica antes do annealing pode sugerir que o semiconductor contém cargas extrínsecas provavelmente devido à dopagem química por íons halogênios ou resíduos metálicos provenientes da síntese.¹³⁰

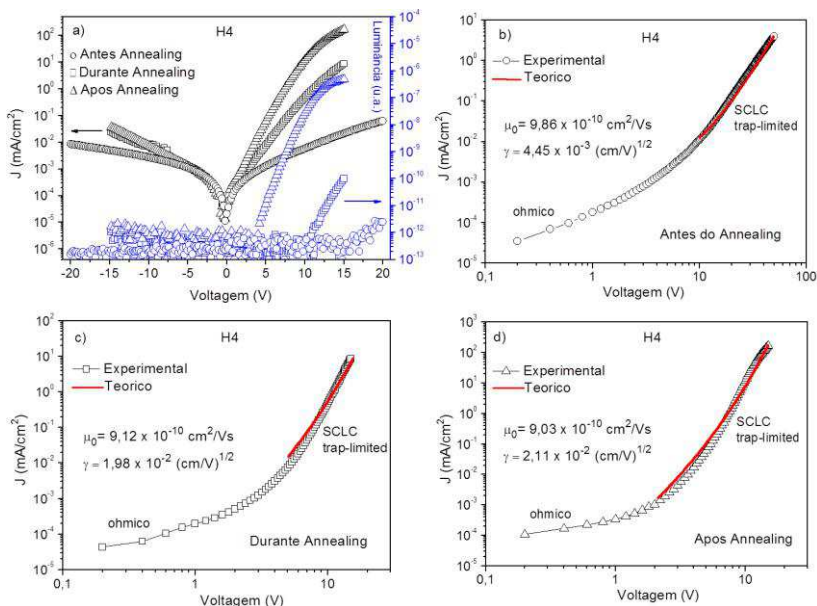


Figura 46. Caracterização elétrica do filme fino produzido por spin-coating do composto H4 em uma estrutura de diodo. **(a)** Densidade de corrente (esquerda) e luminância (direita) em função da tensão aplicada. **(b)**, **(c)** e **(d)** mostram os gráficos log-log das curvas J/V para o dispositivo antes, durante (120 °C por 1 h) e após (120 °C por 3 h) a realização do annealing, respectivamente. As linhas sólidas indicam o ajuste no regime SCLC trap-limited. Círculos, quadrados e triângulos representam as etapas antes, durante e após o annealing do dispositivo, respectivamente.

Como pode ser visto a partir da Figura 46 (a) o annealing introduz um maior grau de retificação em comparação à medida J/V realizada antes do annealing, aproximando a resposta J/V ao comportamento típico de um diodo. A densidade de corrente para os três casos praticamente não muda no regime ôhmico, mas aumenta aproximadamente quatro ordens de magnitude em +15 V para o dispositivo após o annealing. Este forte aumento na retificação é certamente relacionado com o alinhamento homeotrópico das colunas, o qual proporciona uma melhor sobreposição dos orbitais- π e, com isso, um transporte de carga mais eficiente ao longo das colunas bem alinhadas. Além disso, o alinhamento homeotrópico organiza as

moléculas nas interfaces com os eletrodos, maximizando a área de contato entre eles e melhorando os processos de injeção de carga, principalmente na interface CL-ânodo. A combinação de processos de transporte e injeção de carga mais eficientes reflete em um processo de recombinação de carga otimizado, sendo que a intensidade da eletroluminescência aumentou drasticamente após a obtenção do alinhamento homeotrópico (Figura 46a). O alto grau de retificação e a melhora da resposta J/V para o composto H4 derivado do centro perileno diimida, ilustram os benefícios da ordem colunar e do alinhamento macroscopicamente anisotrópico da mesofase para o aprimoramento das propriedades elétricas.

Os gráficos log-log de J/V para as diferentes etapas do annealing são mostrados nas Figuras 46 (b), (c) e (d). Em baixas voltagens, todas as três curvas seguem um comportamento ôhmico, apresentando dependência linear da densidade de corrente com a tensão aplicada, $J \propto V^n$ com $n \approx 1$. Em voltagens maiores, a injeção dos portadores de carga a partir dos eletrodos torna-se dominante e os típicos efeitos de carga espacial são observados. As inclinações medidas no regime SCLC para as curvas log-log, $n = 2,9, 6,8$ e $7,9$ para os casos antes, durante e após o annealing, respectivamente, indicam a existência de uma densidade de estados (DOS), a qual é alterada pelo annealing. No caso do regime SCLC livre de armadilhas uma inclinação de $n = 2$ é esperada, e a lei de Mott-Gurney pode ser utilizada para modelar as curvas experimentais J/V e extrair a mobilidade dos portadores de carga. Entretanto, este não foi o comportamento observado para as curvas experimentais J/V do dispositivo referente ao composto H4. A fim de modelar o transporte de carga no regime SCLC trap-limited e obter a mobilidade dos portadores de carga neste regime de condução, os ajustes teóricos das curvas experimentais log-log de J/V foram realizados de acordo com o modelo proposto no Capítulo 3, utilizando a equação 13. Os ajustes teóricos utilizando a equação 13 foram realizados através do programa Mathematica 9.0 (ver anexo no Capítulo 7). No caso do composto H4, para a integração da equação 13, utilizou-se $\varepsilon = 3,0$ (obtido a partir das medidas de capacitância AC) e a espessura da camada orgânica $d = 300$ nm. Deste modo, ajustando as curvas experimentais J/V no regime SCLC trap-limited, os valores de μ_0 e γ foram extraídos para cada etapa do processo de annealing. Para o ajuste das correntes SCLC, a

contribuição da corrente ôhmica foi subtraída a partir da extrapolação linear.

Os ajustes para cada etapa do annealing (antes, durante e após) são mostrados nas Figuras 46 (b), (c) e (d). O intervalo de voltagem para o ajuste foi determinado a partir da região logo acima do ponto de inflexão (kink) observado nas curvas log-log de J/V , até a máxima voltagem aplicada, de modo a não violar a região de validade da equação 9. A partir dos pontos de inflexão nos gráficos pode-se determinar a voltagem limiar (V_D) entre o regime ôhmico e o regime SCLC trap-limited, sendo aproximadamente em +9,8 V, +3,2 V e +2,0 V para os casos antes do alinhamento, parcialmente alinhado e após o alinhamento do filme, respectivamente. Os ajustes obtidos para o regime SCLC trap-limited mostraram bom acordo com os dados experimentais. Os dados extraídos a partir dos ajustes, como μ_0 e γ , estão listados na Tabela 8.

A partir da tabela pode-se observar que o coeficiente de Poole-Frenkel, γ , aumenta com o annealing, revelando que o transporte via hopping é facilitado para a amostra completamente alinhada em relação às amostras parcialmente e não alinhadas.

Tabela 8. Valores obtidos para μ_0 e γ a partir do ajuste*.

Parâmetro	Antes annealing	Durante annealing	Após annealing
μ_0 (cm ² /Vs)	$9,86 \times 10^{-10}$	$9,12 \times 10^{-10}$	$9,03 \times 10^{-10}$
γ (cm/V) ^{1/2}	$4,45 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$2,11 \times 10^{-2}$
μ em +15 V (cm ² /Vs)	$8,8 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-3}$

* Usando os parâmetros obtidos a partir do ajuste, a mobilidade foi calculada usando a equação 9 para o campo elétrico corrigido. O valor da mobilidade em +15 V está apresentado na tabela.

Devido ao annealing, um significativo aumento de cinco ordens de grandeza é observado para a mobilidade dos portadores de carga no regime SCLC trap-limited em comparação à mobilidade obtida antes do annealing em 15 V. A Tabela 8 mostra os valores de mobilidade obtidos para cada etapa do annealing para o campo elétrico corrigido relacionado à voltagem de +15 V. A Figura 47 mostra o gráfico das mobilidades no regime SCLC trap-limited em função da voltagem para

o dispositivo antes, durante e após a realização do annealing. O gráfico mostra a região SCLC para voltagens maiores do que V_Q .

Considerando que o transporte dos portadores de carga ocorre dentro de uma DOS Gaussiana, a partir da equação 9 é possível inferir que o alinhamento homeotrópico após o annealing estreita a largura da distribuição Gaussiana, melhorando o transporte de carga em quatro ordens de magnitude para a corrente e cinco ordens de magnitude para a mobilidade dos portadores de carga em 15 V.

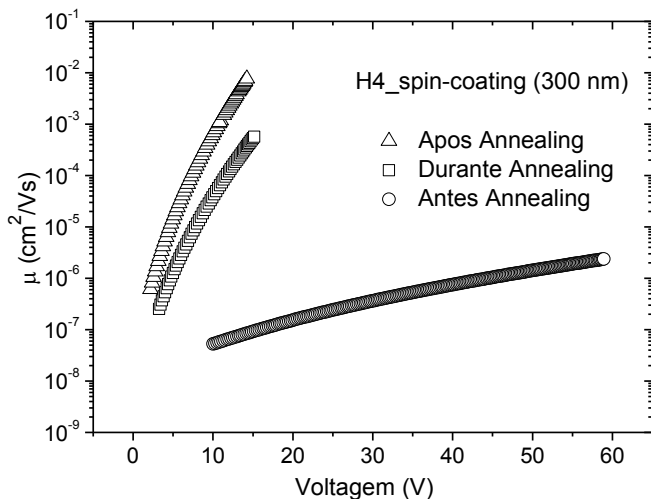


Figura 47. Mobilidade em função da voltagem $\mu(V)$ para o dispositivo antes, durante e após o annealing. A mobilidade foi obtida a partir dos valores de μ_0 e γ apresentados na Tabela 8, usando a equação 9 para o campo elétrico corrigido.

O aumento da mobilidade dos portadores de carga é responsável pelo aumento na densidade de corrente SCLC e explica o deslocamento observado na tensão turn-on (tensão de operação do dispositivo) para valores menores. A tensão de operação do dispositivo desloca a partir de +15 V antes do annealing, para +10 V durante o annealing parcial e para +3,5 V após o annealing completo.

Também é interessante analisar o início da eletroluminescência. Como pode ser visto a partir da Figura 46 (a), a eletroluminescência começa a ser observada em voltagens maiores do que V_Q . A razão mais provável pode ser vista em termos de um aumento do campo elétrico no contra eletrodo, o qual é consequência do transporte SCLC. Tal aumento do campo elétrico dá origem a uma fina barreira de injeção para os buracos, os quais podem atravessar por tunelamento quântico, permitindo a emissão de luz.

Os resultados apresentados até o momento para o composto H4, incluindo a caracterização morfológica, fotofísica e elétrica, foram publicados em um artigo científico¹⁵¹ durante a realização do estágio sanduíche na Alemanha. O artigo encontra-se no Capítulo 7 nos anexos.

A Figura 48 (a) mostra o espectro de eletroluminescência adquirido para o dispositivo do composto H4 após a obtenção do alinhamento homeotrópico. A intensidade máxima da eletroluminescência está centrada em 565 nm, correspondendo a uma eletroluminescência verde-amarela, a qual apresenta um red-shift de 17 nm em relação à intensidade máxima de emissão observada (548 nm) para o espectro de fotoluminescência em filme (Figura 35b). A figura de um diodo (10 mm^2) aceso inserida no gráfico da EL ilustra a fluorescência verde-amarela emitida pelo dispositivo. A emissão de eletroluminescência em $\lambda = 565 \text{ nm}$, indica que para o composto H4 o éxciton recombina com a emissão de um fóton de energia $\approx 2,2 \text{ eV}$. A partir da equação 1, a energia de ligação para o éxciton E_{BE} , neste caso, é de $\approx 0,26 \text{ eV}$. O gráfico inserido na Figura 48 (a) apresenta a luminância (cd/m^2) em função da voltagem aplicada, onde a luminância máxima foi de $2,81 \text{ cd/m}^2$ em 15 V.

A Figura 48 (b) mostra a eficiência da corrente em função da densidade de corrente, onde a eficiência máxima da corrente foi de $0,003 \text{ cd/A}$. Estes valores obtidos para o dispositivo do composto H4, os quais são utilizados para quantificar o desempenho do dispositivo, indicam uma eficiência muito baixa. Estes resultados já eram de certa forma esperados devido à simplicidade da estrutura do dispositivo produzido (um OLED de uma única camada).

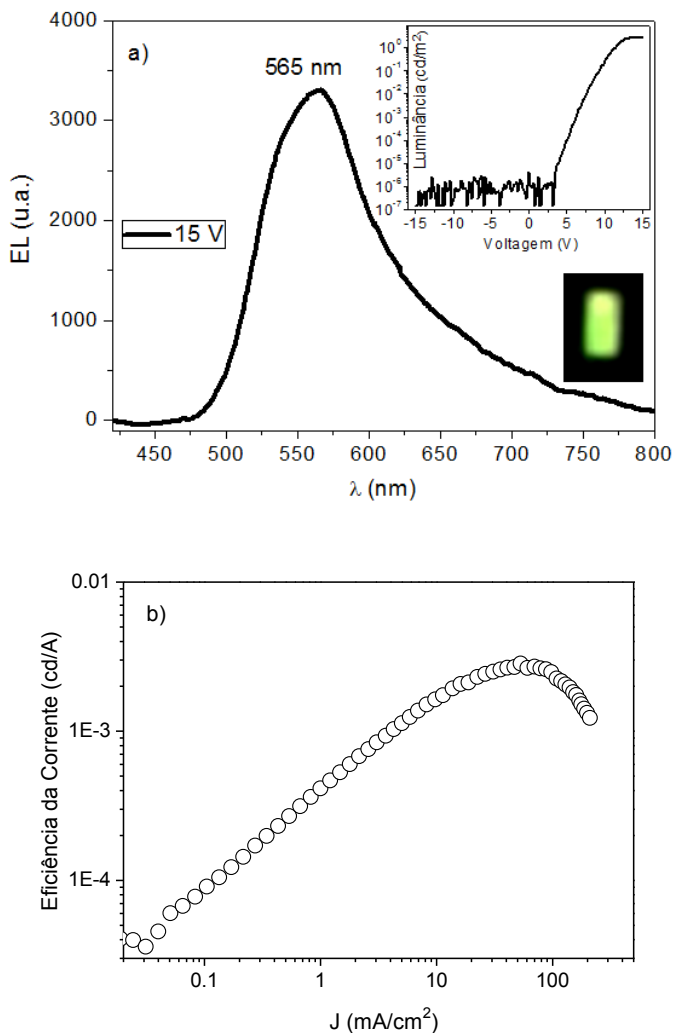


Figura 48. a) Espectro de eletroluminescência do dispositivo do composto H4 em 15 V obtido após o alinhamento homeotrópico do filme do CL e b) gráfico da eficiência da corrente em função da densidade de corrente.

O fraco desempenho do composto H4 como material emissor no LED é provavelmente devido à grande barreira (0,91 eV) para a injeção de buracos a partir do PEDOT:PSS para o nível HOMO de H4. Com base nos níveis de energia HOMO e LUMO estimados para o composto H4, a injeção de elétrons a partir do Ca (2,9 eV) para o nível LUMO (3,65 eV) do material é favorecida em relação a injeção de buracos a partir do PEDOT:PSS (5,2 eV) para o nível HOMO (6,11 eV) do material. É provável que o processo de injeção de elétrons seja o processo dominante na interface e que a maioria dos portadores que passam através do material seja de elétrons. Este desbalanceamento nos processos de injeção de buracos e elétrons resulta em um processo ineficiente de recombinação e formação do éxciton no material orgânico emissor. Para um dispositivo com alta eficiência, uma combinação balanceada de portadores de carga (elétrons e buracos) é necessária na camada emissora. Contudo, os resultados de luminância e eficiência da corrente são apresentados de forma a contribuir para a caracterização do dispositivo e para futuras comparações entre os demais sistemas investigados.

4.5.2 Filme Fino Produzido por Spin-Coating para o Composto H4 - Medidas de Foto-CELIV

Um dos desafios em relação aos semicondutores orgânicos é medir a mobilidade dos portadores de carga nos filmes destes materiais processados a partir de solução. A estrutura molecular desordenada nestes filmes resulta em um transporte via hopping entre os estados de energia localizados e em um transporte de carga dispersivo. O método de CELIV tem sido utilizado com sucesso para estudar o transporte de carga em vários filmes de semicondutores orgânicos desordenados e de semicondutores inorgânicos.¹²⁶

As medidas de Foto-CELIV foram realizadas na estrutura do dispositivo do composto H4 (ITO/PEDOT:PSS/H4/Ca/Al) após a realização do annealing, o qual resultou no alinhamento homeotrópico do filme líquido-cristalino. A polarização reversa (ITO(-)/Al(+)) foi aplicada no dispositivo para evitar a corrente de injeção. Os portadores de carga foram gerados através da excitação com um pulso de laser em $\lambda = 480$ nm, baseado no espectro de absorção em filme para o composto H4 (ver Figura 35b). O comprimento de onda de excitação é selecionado

de forma a favorecer uma distribuição uniforme dos portadores de carga fotogerados no volume do material. Após 5 μ s de tempo de delay, a rampa de voltagem de forma triangular foi aplicada para a extração dos portadores. A voltagem máxima aplicada foi $V_{\text{máx}} = 6$ V e $V_{\text{offset}} = -2$ V, o qual é próximo ao potencial interno ($V_{\text{built-in}} = 2,3$ V) do dispositivo. Os transientes de corrente CELIV foram medidos para várias frequências, ou seja, para diferentes tempos de aplicação da rampa, e são mostrados na Figura 49.

A Figura 49 (a) mostra a resposta completa de um transiente de Foto-CELIV (Δj) sobreposto à $j(0)$, obtido à temperatura ambiente e para a frequência de 600 Hz. O transiente de corrente sem a excitação com o laser (escuro) sugere que há portadores injetados pelos eletrodos ou há a presença de portadores de carga no filme devido à dopagem química. Durante a extração dos portadores de carga a fotocorrente aumenta devido ao fato de que mais portadores começam a participar do transporte, até que a extração máxima é atingida. Subsequentemente a corrente diminui, indicando que a grande maioria dos portadores atingiu o eletrodo oposto e que as cargas foram completamente extraídas pela aplicação da primeira rampa. A partir da extração máxima a mobilidade dos portadores de carga pode ser calculada usando a equação 29. A Figura 49 (b) mostra as curvas de extração de CELIV (resposta iluminada subtraída da resposta no escuro) para algumas das frequências investigadas. Conforme a frequência aumenta, o máximo da corrente de extração desloca ligeiramente para tempos menores.

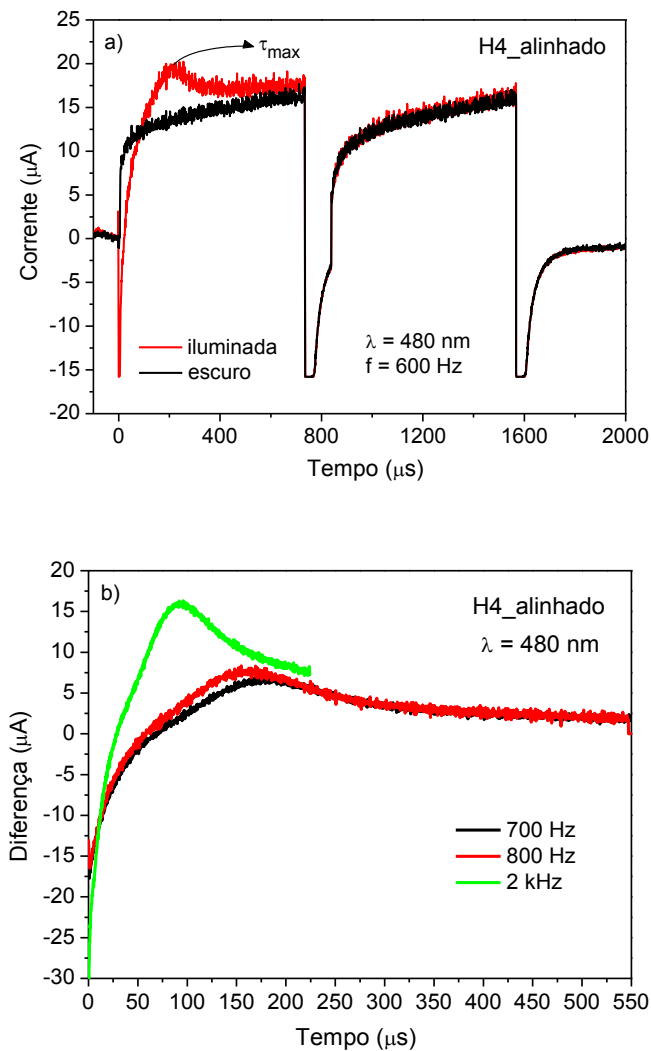


Figura 49. Curvas de Foto-CELIV para o dispositivo do composto H4 alinhado homeotropicamente. **a)** Resposta da corrente para a amostra iluminada (curva vermelha) e para a amostra no escuro (curva preta) para 600 Hz e **b)** resposta da corrente para diferentes frequências medidas.

Os valores de mobilidade são apresentados na Tabela 9. Os valores variam a partir de $1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ até $3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para as frequências a partir de 600 Hz até 5 kHz.

Tabela 9. Valores de mobilidade obtidos a partir da equação 29 para diferentes frequências ($\lambda = 480 \text{ nm}$).

Frequência	Mobilidade ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
600 Hz	1,4
700 Hz	1,7
800 Hz	2,0
2 kHz	2,1
4 kHz	2,9
5 kHz	3,4

Embora o sinal dos portadores de carga extraídos através do método de Foto-CELIV não possa ser diretamente determinado, acredita-se que os valores de mobilidade encontrados ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) estejam relacionados aos portadores minoritários para o composto H4, neste caso, os buracos. O processo de extração devido aos elétrons (portadores mais rápidos) deveria aparecer para tempos menores.

Examinando mais cuidadosamente as curvas de CELIV obtidas para frequências superiores é possível observar a existência de um ombro no início do processo de extração. A Figura 50 (a) mostra a resposta de CELIV obtida para a frequência de 5 kHz. A curva em azul é a curva da diferença entre a resposta iluminando a amostra (curva vermelha) e a resposta sem a incidência do laser na amostra (curva preta). A curva da diferença mostra em evidência o ombro existente para tempos menores no início da extração dos buracos.

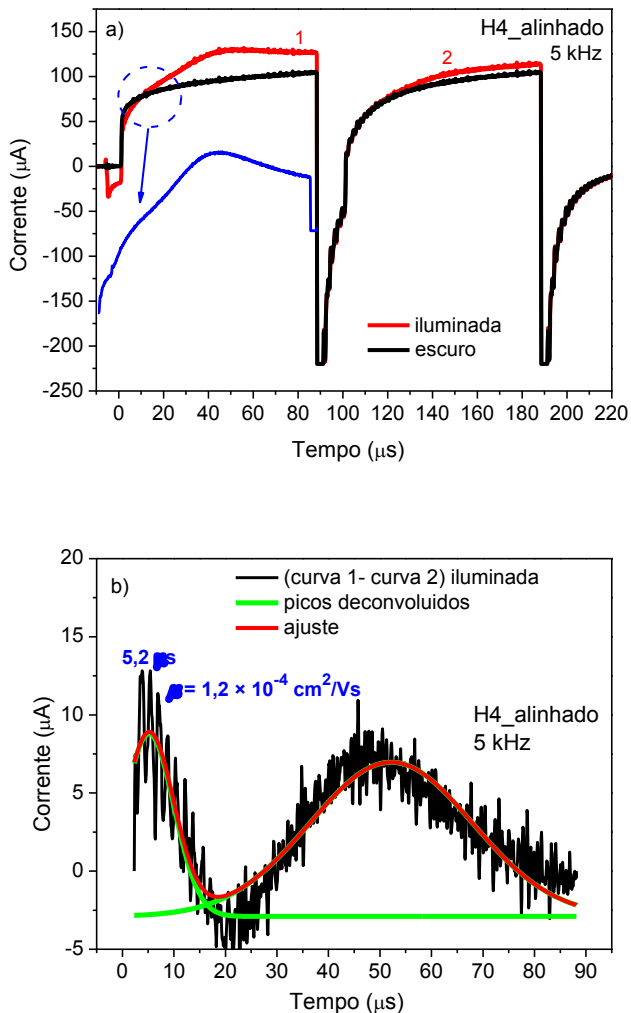


Figura 50. a) Curva de Foto-CELIV referente ao dispositivo do composto H4 alinhado homeotropicamente obtida para a frequência de 5 kHz; b) deconvolução e ajuste da curva de CELIV para 5 kHz, mostrando a existência de dois processos de extração na escala de tempo da medida.

Na medida de Foto-CELIV a amostra atua como um capacitor. Quando iluminamos a amostra através da incidência com o laser, as cargas fotogeradas aumentam a capacitância da amostra e, conseqüentemente, o seu RC também aumenta. O RC da amostra iluminada é maior do que o RC para a medida realizada no escuro. Assim, para investigar a respeito da origem deste ombro sob as mesmas condições (mesmo RC), a curva iluminada 1 (resultante após a aplicação da primeira rampa de potencial) foi subtraída da curva iluminada 2 (resultante após a aplicação da segunda rampa). A curva resultante está mostrada na Figura 50 (b). Fazendo a deconvolução desta curva e o ajuste usando uma função gaussiana, dois picos são claramente identificados. A presença de um máximo para tempos menores sugere que outro processo de extração ocorre antes da extração observada para os buracos. Este processo de extração foi atribuído à extração dos portadores majoritários, neste caso, os elétrons. A partir do ajuste da curva da Figura 50 (b) a extração máxima para os elétrons ocorre em $\tau_{\text{máx}} = 5,2 \mu\text{s}$, resultando em uma mobilidade de $1,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Este valor apresenta boa concordância com a mobilidade obtida a partir do ajuste da curva J/V no regime SCLC trap-limited para o dispositivo após o annealing no intervalo de 7 a 10 V. A partir do gráfico da mobilidade em função da voltagem (Figura 47) para o dispositivo do composto H4 após o annealing, tem-se que $\mu = 1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em 8 V, sendo consistente com o valor da mobilidade de elétrons obtido através de CELIV. A partir da Figura 50 (b) é possível perceber que as intensidades dos sinais de extração correspondentes a cada tipo de portador são equivalentes. Este resultado é esperado, uma vez que o processo de absorção da luz pela amostra gera buracos e elétrons na mesma proporção.

Juska e colaboradores,¹¹² observaram dois máximos de extração quando diminuíram o parâmetro A (dV/dt) durante a realização de medidas de CELIV. O primeiro pico foi atribuído à extração dos portadores livres ou armadilhados em estados de energia rasos, enquanto o segundo pico, observado com o aumento do tempo de experimento, foi relacionado à extração dos portadores a partir de estados de armadilha mais profundos. Nas medidas de CELIV realizadas para o composto H4 alinhado também se observou um segundo processo de extração variando dV/dt. Entretanto, acredita-se que os dois processos de extração

observados neste caso são referentes às extrações de elétrons (em tempos menores) e buracos (em tempos maiores). Além das intensidades similares para os dois sinais de extração, a diferença de duas ordens de grandeza obtida para a mobilidade de elétrons ($\sim 10^{-4}$ cm²/Vs) em relação à mobilidade de buracos ($\sim 10^{-6}$ cm²/Vs) é bastante razoável para o semiconductor tipo-n. Para materiais derivados do centro perileno diimida têm sido demonstrado que a mobilidade de elétrons é superior à mobilidade de buracos.¹²³ É importante mencionar que para uma análise mais segura a respeito da extração de elétrons, as medidas de Foto-CELIV deveriam ser realizadas em escalas de tempo menores. A observação da extração de buracos foi favorecida pelos intervalos de tempo utilizados durante a realização das medidas.

4.5.3 Filme Espesso Produzido por Spin-Coating para o Composto H4 - Medidas J/V e Medidas de TOF

A fim de realizar as medidas de Tempo de Voo (TOF) para o composto H4, um filme espesso deste material foi depositado por spin-coating na mesma estrutura de dispositivo utilizada para o filme fino. O filme espesso do composto H4 foi preparado por spin-coating (1000 rpm por 30 s), a partir de uma concentração de 600 mg/ml de H4 em n-heptano. A espessura do filme foi de aproximadamente 2 μ m. Após a fabricação dos dispositivos, as medidas elétricas J/V e L/V e as medidas de TOF foram realizadas antes e após o alinhamento homeotrópico do filme de H4. Para o alinhamento homeotrópico, o dispositivo foi mantido em 130 °C por 17 horas, até o filme de CL estar completamente alinhado.

A Figura 51 mostra os resultados referentes às medidas elétricas do filme espesso de H4 produzido para as subsequentes medidas de TOF.

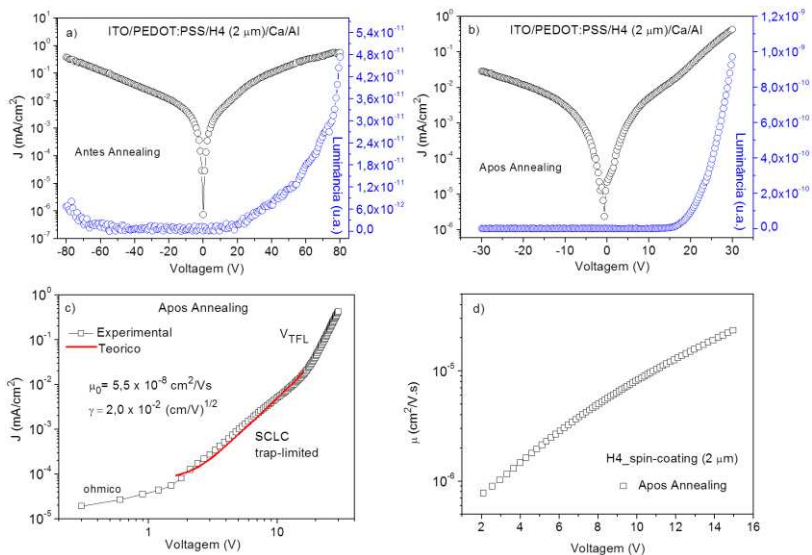


Figura 51. Caracterização elétrica do filme espesso produzido por spin-coating do composto H4 na estrutura de diodo. Densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada para o dispositivo **a)** antes e **b)** após o annealing. **(c)** Gráfico log-log de J/V para o dispositivo após a realização do annealing (17 h em 130 °C). A linha sólida vermelha representa o ajuste no regime SCLC trap-limited. **(d)** Mobilidade em função da tensão $\mu(V)$ no regime SCLC trap-limited para o dispositivo após o annealing.

Para o dispositivo do filme espesso de H4 as curvas J/V e L/V medidas antes do annealing (Figura 51a) apresentaram um baixo grau de retificação e uma eletroluminescência muito fraca, similar ao comportamento apresentado pelo filme fino (300 nm) de H4 antes do annealing (ver Figura 46a) na mesma estrutura de dispositivo. Após o annealing do dispositivo, o alinhamento homeotrópico do filme de H4 embaixo da camada metálica foi observado através do microscópio óptico. As curvas J/V e L/V obtidas após o annealing (Figura 51b) mostram um fator de retificação da corrente de uma ordem de grandeza e um aumento de duas ordens de grandeza para a intensidade da eletroluminescência em 30 V, respectivamente. A Figura 51 (c) apresenta o gráfico log-log de J/V após o annealing. A partir deste

gráfico é possível perceber que as características J/V apresentadas pelo filme espesso alinhado de H4 diferem daquelas apresentadas pelo filme fino alinhado. A curva log-log de J/V para o filme espesso alinhado apresenta um comportamento similar ao apresentado pela curva J/V da Figura 25. Diferentemente do filme fino após o annealing, o qual apresentou um regime com comportamento ôhmico seguido pelo regime SCLC-trap limited, o filme espesso após o annealing também atingiu o regime trap-filled, V_{TFL} , definido como a voltagem na qual quase todas as armadilhas estão preenchidas. Estes mesmos comportamentos também foram observados para os filmes fino e espesso do polímero poli(9,9-dioctilfluoren-2,7-diil-co-benzotiadiazol) (F8BT) em uma estrutura de diodo.¹³²

O regime V_{TFL} pode ser facilmente identificado pela mudança na inclinação da curva log-log de J/V, partindo de uma inclinação de $n = 2,4$ para o regime SCLC trap-limited para uma inclinação de $n = 5,6$ no então regime V_{TFL} . As voltagens de transição (V_Q) entre o regime ôhmico e o regime SCLC trap-limited e entre o regime SCLC trap-limited e o regime V_{TFL} foram determinadas a partir dos pontos de inflexão no gráfico após o annealing em +2,0 V e +17,5 V, respectivamente. A voltagem na qual se atinge o regime trap-filled (V_{TFL}) pode ser estimada através da equação:¹³³

$$V_{TFL} = \frac{qL^2}{2\varepsilon_0\varepsilon} N_T \quad (30)$$

onde L é a espessura do filme e N_T é a concentração total de armadilhas (traps). A partir de V_{TFL} , a densidade total de armadilhas foi estimada como sendo igual a $1,45 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ para o filme espesso de H4 após o annealing. Este valor concorda com os valores obtidos anteriormente para outro CL colunar contendo o centro ftalocianina de zinco.¹³⁰

O modelo apresentado no Capítulo 3 (equação final 13) para ajustar as curvas log-log de J/V no regime SCLC trap-limited foi aplicado à curva log-log de J/V para o filme espesso de H4 após o annealing. A região correspondente ao regime SCLC trap-limited para a qual o ajuste foi realizado está representada pela linha sólida vermelha no gráfico da Figura 51 (c). A partir do ajuste, os valores de μ_0 e γ foram extraídos e a Figura 51 (d) mostra o gráfico da mobilidade em função da voltagem no regime SCLC trap-limited para o dispositivo após o

annealing. O gráfico mostra a região SCLC para voltagens maiores do que V_Q até 15 V. Para 15 V a mobilidade máxima obtida foi de $2,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. A voltagem V_Q de transição entre os regimes ôhmico e SCLC trap-limited para o filme espesso alinhado coincide com a voltagem V_Q observada para o filme fino alinhado, em torno de 2 V, sendo que a mobilidade em V_Q obtida através do ajuste das curvas J/V, apresenta valores equivalentes ($\sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) para ambos os filmes alinhados. Comparando os gráficos obtidos para a mobilidade em função da voltagem aplicada para os filmes fino (Figura 47) e espesso (Figura 51d) alinhados, é possível perceber que para o filme fino a mobilidade evolui mais rápido, aumentando quatro ordens de grandeza em 15 V, enquanto que para o filme espesso a mobilidade aumenta um pouco mais de uma ordem de grandeza em 15 V, considerando o intervalo do regime SCLC estudado. O aumento mais pronunciado da mobilidade para o filme fino está provavelmente relacionado com a qualidade do alinhamento homeotrópico das colunas, o qual deve ser mais eficiente no filme fino em relação ao filme espesso, visto que o alinhamento é induzido a partir das moléculas em contato com as superfícies dos eletrodos propagando-se ao longo de todo o volume do filme. Estes resultados indicam que a mobilidade pode depender da espessura, uma vez que a morfologia depende da espessura. Os efeitos de morfologia, interface e concentração de armadilhas em filmes finos e espessos podem mudar drasticamente, refletindo nas propriedades elétricas dos materiais. A curva log-log de J/V para o filme espesso antes do annealing não foi modelada pelo fato de que não foi possível observar uma transição clara entre o regime ôhmico e o regime SCLC trap-limited. Além disso, o regime trap-filled não foi observado para o filme espesso antes do annealing. A razão para isto pode ser devido a estrutura e morfologia complexas do filme espesso antes do annealing.

As medidas de TOF foram realizadas na estrutura do dispositivo do composto H4 (ITO/PEDOT:PSS/H4(2 μm)/Ca/Al) antes e após a realização do annealing. Aplicando a polarização reversa (ITO(-)/Al(+)) nesta estrutura, os transientes de TOF obtidos são referentes aos portadores majoritários, neste caso, os elétrons. Os portadores de carga foram gerados através da excitação com um pulso de laser em $\lambda = 445 \text{ nm}$, correspondendo ao máximo do espectro de absorção em filme para o composto H4 (ver Figura 35b). O comprimento de onda de excitação é

selecionado de forma a gerar uma “fina camada” de portadores de carga próxima à interface com o eletrodo semitransparente. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e em atmosfera inerte.

Apesar do fato de que provavelmente os domínios colunares estejam predominantemente orientados em uma direção paralela ao substrato antes do annealing, o sinal dos portadores de carga pode ser registrado nas medidas de TOF. A Figura 52 mostra os transientes de TOF obtidos para várias voltagens antes do annealing. O transiente de elétrons exibe um sinal que diminui continuamente, sem a presença de um platô para a corrente, típico de um transporte de carga dispersivo, onde uma dispersão dos tempos de trânsito para os portadores de carga pode ser causada por eventos de múltiplas armadilhas.¹³⁴

A partir do gráfico na Figura 52 é possível perceber que aumentando a voltagem aplicada, os transientes de TOF apresentam um deslocamento na direção do eixo y para a corrente. Este deslocamento na corrente medida pode ser um indício de corrente de injeção na amostra. A curva L/V obtida para a amostra antes do annealing (Figura 51a) sugere que alguma recombinação ocorre para o dispositivo mesmo sob a aplicação de polarização reversa. Nesta curva, apesar da intensidade da eletroluminescência ser muito baixa, ela afirma a ocorrência da injeção dos portadores de carga a partir dos eletrodos. Na medida de TOF a corrente de injeção não é desejada, uma vez que se deseja medir a mobilidade dos portadores de carga gerados pelo processo de absorção da luz. Dessa forma, é possível que os transientes de TOF obtidos para as voltagens mais elevadas sejam resultantes de uma densidade superficial de carga gerada opticamente somada a uma densidade de corrente de injeção. Para evitar uma interpretação errônea dos dados, analisaremos os transientes de TOF obtidos antes e após o annealing apenas para o caso da voltagem aplicada de 10 V. Este deslocamento para a corrente também foi observado para as medidas de TOF em várias voltagens após o annealing e, portanto, não serão apresentadas.

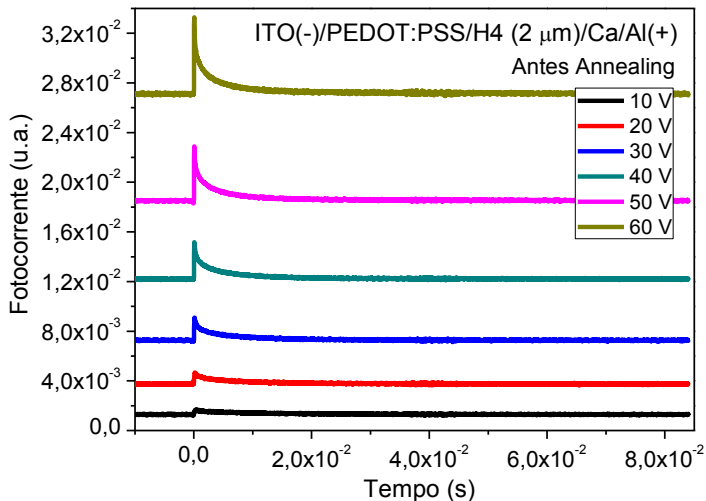
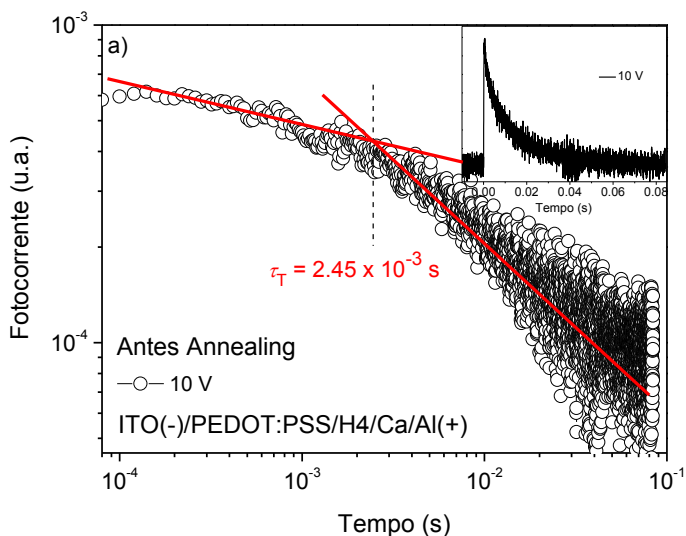


Figura 52. Transientes de TOF para o dispositivo do filme espesso de H4 obtidos para várias tensões aplicadas antes do annealing.

A Figura 53 apresenta os transientes de TOF devido aos elétrons obtidos para 10 V antes (Figura 53a) e após (Figura 53b) o alinhamento homeotrópico do filme. Os transientes de corrente exibem decaimentos característicos em escala linear, enquanto que nos gráficos log-log um ponto de inflexão pode ser observado, o qual é característico de um transporte dispersivo. O transiente de fotocorrente antes do annealing é aproximadamente duas ordens de magnitude menor do que o transiente de fotocorrente obtido após o annealing. Assim como, o tempo de trânsito é uma ordem de magnitude maior para a amostra antes do annealing. No entanto, a forma principal dos transientes de corrente não muda.

O gráfico em escala linear, inserido na Figura 53 (b), indica que mesmo após o annealing um platô para a corrente não foi observado. Para a amostra espessa, o transporte é dispersivo mesmo quando a amostra está alinhada homeotropicamente. Apesar disso, o ponto de inflexão no gráfico log-log foi utilizado para determinar o τ_T após o

annealing, o qual foi observado para um tempo menor em comparação a medida antes do annealing. Isto é provavelmente uma consequência do aumento da ordem no filme devido ao alinhamento homeotrópico das colunas. Antes do annealing, a orientação aleatória dos domínios colunares gera defeitos estruturais, os quais podem atuar como estados de armadilha para os elétrons. O tempo que um portador de carga fica imobilizado em uma armadilha até ser liberado, aumenta o seu tempo de trânsito.¹³⁵ O alinhamento homeotrópico “estende” o tamanho dos domínios, reduzindo a policristalinidade da amostra e, portanto, reduz os estados de armadilha gerados a partir dos contornos de grão e defeitos estruturais, levando a um mecanismo de transporte de carga mais eficiente.



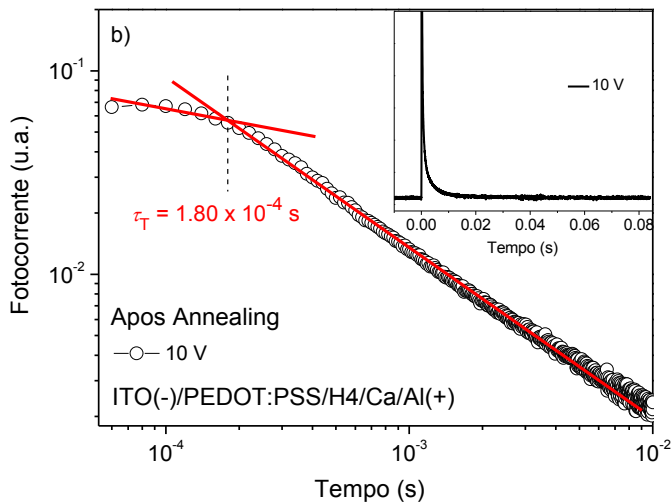


Figura 53. Transientes de TOF para o dispositivo do filme espesso de H4 obtidos para 10 V em escala duplo-logarítmica a) antes e b) após o annealing. Os gráficos inseridos em cada caso mostram os transientes de corrente em escala linear.

Em cada caso, o tempo de trânsito, τ_T , para os elétrons foi determinado através da inflexão no gráfico em escala duplo-logarítmica. A partir dos tempos de trânsito e do campo elétrico aplicado ($10\text{V}/2\mu\text{m}$), a mobilidade dos elétrons pode ser determinada usando a equação 28. Os tempos de trânsito foram $2,4 \times 10^{-3} \text{ s}$ e $1,8 \times 10^{-4} \text{ s}$, resultando em mobilidades de $1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ antes e após o annealing, respectivamente. Os resultados de TOF obtidos antes e após o annealing revelam que a qualidade da organização e orientação molecular é fundamental para a mobilidade dos portadores de carga, sendo que a mobilidade após o annealing foi uma ordem de grandeza maior do que a mobilidade antes do annealing. Para o mesmo campo elétrico aplicado ($10\text{V}/2\mu\text{m}$), a mobilidade obtida através de TOF para o filme espesso alinhado ($2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) mostra boa concordância com o valor de mobilidade obtido a partir do ajuste da curva J/V para o filme

espesso alinhado ($9,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Para o filme espesso o aumento da mobilidade de uma ordem de grandeza após o annealing em comparação a mobilidade obtida antes do annealing, verificado através de TOF, é de certa forma, coerente com o aumento da densidade de corrente da curva J/V após o annealing, o qual também não foi tão pronunciado.

4.5.4 Filme Fino Produzido por Evaporação Térmica do Composto H4 Aplicado na Estrutura de Diodo

Para o composto H4 os filmes finos também foram produzidos pelo processo de evaporação térmica em alto vácuo. Os filmes de H4 foram depositados em uma pressão de 4×10^{-7} mbar. A taxa de deposição do material evaporado foi de 2 \AA/s e a espessura do filme foi medida através de um perfilômetro, sendo de 160 nm. O processo de evaporação térmica para este composto foi bastante estável com pequenas oscilações na taxa de deposição.

A Figura 54 mostra os espectros de absorbância e fotoluminescência obtidos para os filmes finos de H4 produzidos por spin-coating (300 nm) e por evaporação térmica (160 nm). Os filmes evaporados foram depositados sobre substratos de vidro.

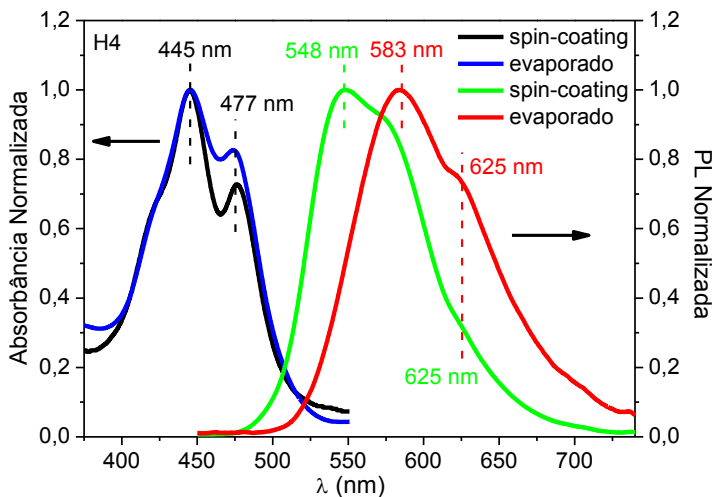


Figura 54. Espectros de absorvância e fotoluminescência para os filmes finos de H4 produzidos por spin-coating e por evaporação térmica.

O espectro de absorção exibido pelo filme evaporado de H4 apresenta a mesma estrutura vibrônica exibida pelo filme spin-coating, com duas bandas principais de absorção em 445 e 477 nm e um ombro em 422 nm. No entanto, o pico máximo de emissão para o filme evaporado mostra um red-shift de 35 nm em comparação ao pico máximo de emissão exibido pelo filme spin-coating. O ombro de emissão bem definido em 625 nm, também foi observado para o filme spin-coating. O red-shift observado no espectro de PL do filme evaporado em relação ao espectro de PL do filme spin-coating pode estar relacionado a um aumento na concentração de agregados moleculares (devido ao π -stacking) no filme evaporado, devido a uma maior compactação das moléculas. Assim, os espectros de PL obtidos para os dois filmes podem sugerir que o empacotamento molecular é mais ordenado no filme evaporado do que no filme spin-coating.

A morfologia dos filmes finos produzidos por evaporação térmica do composto H4 foi investigada através de medidas de AFM (Figura

55).

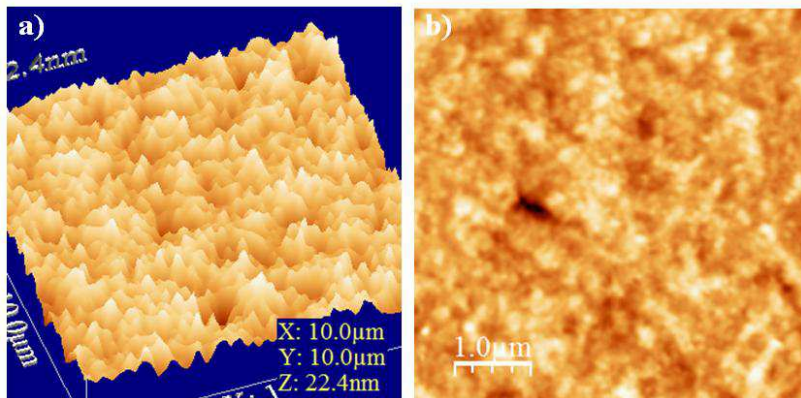


Figura 55. Imagens de AFM do filme evaporado do composto H4. O tamanho das imagens é de **a)** $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ e **b)** $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$.

As imagens de AFM de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ (Figura 55a) e de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ (Figura 55b) em uma perspectiva 3D e em uma perspectiva planar, respectivamente, mostram que o filme evaporado cobre uniformemente a superfície e apresenta uma textura suave. A rugosidade média de superfície (RMS) de 2 nm obtida a partir da imagem de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ para o filme evaporado é equivalente ao valor encontrado para a RMS dos filmes produzidos por spin-coating (ver Tabela 6). Os aspectos morfológicos para o filme evaporado também são semelhantes à morfologia apresentada pelo filme spin-coating (ver Figura 38), exibindo uma morfologia amorfa típica com domínios policristalinos.

Um filme de 160 nm produzido por evaporação térmica do composto H4 também foi depositado na estrutura de diodo citada anteriormente, ITO/PEDOT:PSS/H4(160 nm)/Ca/Al. As propriedades estruturais e elétricas do filme evaporado foram investigadas na estrutura do dispositivo, para o qual o processo de annealing também foi realizado.

Para obter informações a respeito da organização molecular no filme evaporado, o filme na estrutura do dispositivo foi observado no microscópio óptico de luz polarizada antes e após o aquecimento na região embaixo da camada metálica. A Figura 56 mostra as imagens ópticas obtidas para a região do filme embaixo da camada metálica antes

do annealing (Figura 56a) e após o annealing (Figura 56b, c, d). As imagens foram adquiridas com os polarizadores cruzados e à temperatura ambiente.

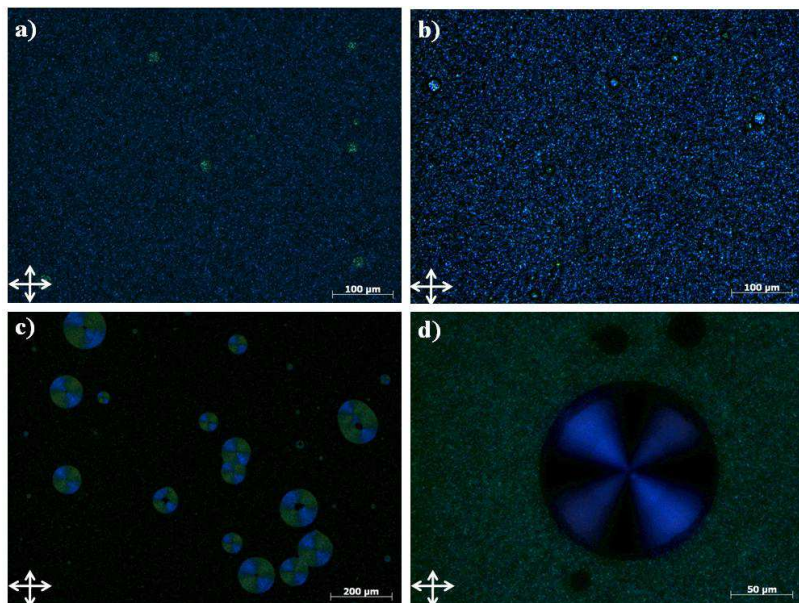


Figura 56. Imagens de MOLP para o filme evaporado de H4 depositado na estrutura de diodo. As imagens foram obtidas à temperatura ambiente e mostram a região do filme embaixo da camada metálica: **a)** antes do annealing; **b)** após o annealing em 120 °C durante 4 horas; **c)** e **d)** foram obtidas após o lento resfriamento a partir da fase isotrópica.

A Figura 56 (a) obtida antes do annealing mostra uma textura com pequenos domínios birrefringentes, semelhante à textura exibida pelo filme fino depositado por spin-coating. Na tentativa de induzir o alinhamento homeotrópico para o filme evaporado, o dispositivo foi mantido em 120 °C por quatro horas. A imagem na Figura 56 (b) mostra que após o annealing a textura exibida pelo filme embaixo da camada metálica é similar à textura observada antes do annealing, indicando que o annealing não causou consideráveis mudanças na organização

supramolecular. Durante este processo de annealing, a formação dos domínios hexagonais característicos do alinhamento homeotrópico não foi observada para o filme evaporado. Para outra amostra, após o lento resfriamento do filme a partir da fase isotrópica, uma textura contendo esfirulitas de $\sim 100 \mu\text{m}$ de diâmetro foi observada (Figura 56c). A textura revela alta anisotropia óptica, com o aparecimento da cruz de Malta, indicando uma organização de longo alcance. A Figura 56 (d) mostra em detalhe a cruz de Malta exibida pela textura, onde a extinção dos “isogiros” na direção do polarizador/analizador indica um alinhamento radial das colunas. Apesar da textura com as esfirulitas ser atípica para CLs discóticos, ela também foi observada para um CL discótico com o centro hexabenzocoroneno,¹³⁶ onde as colunas foram orientadas na direção de crescimento das esfirulitas com uma organização edge-on das moléculas.

A orientação molecular em relação ao substrato para o filme evaporado também foi investigada através das medidas de espalhamento de raio-x em alto ângulo com incidência rasante (GIWAXS). A Figura 57 mostra os padrões de GIWAXS obtidos à temperatura ambiente para as regiões do filme evaporado fora (Figura 57a) e embaixo (Figura 57b) da camada metálica no dispositivo, após o annealing em 120°C durante quatro horas.

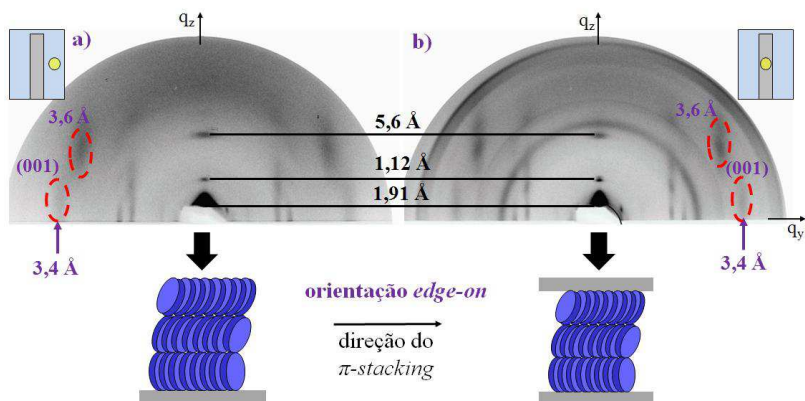


Figura 57. Medidas de GIWAXS realizadas à temperatura ambiente após o annealing do filme evaporado de H4 depositado na estrutura de diodo. **a)** Região do filme fora e **b)** embaixo da camada metálica.

Os resultados de GIWAXS mostram que a direção do π -stacking é paralela à superfície, conforme indicado pelo aparecimento da reflexão (001) na região de alto ângulo no plano equatorial. Nesta região, os espaçamentos de 3,6 e 3,4 Å correspondentes ao π -stacking, indicam que as moléculas estão inclinadas em relação ao eixo colunar, mas com os domínios colunares preferencialmente orientados em uma configuração edge-on em relação à superfície. O aparecimento das reflexões mais forte na Figura 57 (b) sugere uma melhora na organização do filme embaixo do metal após o annealing. Os padrões de GIWAXS mostram claramente três reflexões ao longo do plano meridional. A razão entre os espaçamentos (19,1, 11,2 e 5,6 Å) correspondentes a estas reflexões é $1 : \sqrt{3} : \sqrt{12}$, obedecendo a relação esperada para as reflexões (100), (110) e (220) de uma rede hexagonal.¹³⁰ Outras reflexões de ordem superior são ainda visíveis nos padrões de GIWAXS para o filme evaporado. O aparecimento das reflexões de ordem superior indica que a ordem hexagonal se propaga para grandes distâncias no filme.

Para o filme evaporado após o annealing, os padrões de GIWAXS apresentados para as regiões do filme fora e embaixo da camada metálica indicam a mesma organização molecular, sendo coerente com os resultados verificados por MOLP (Figura 56a, b). Isto indica que ao contrário do que foi observado para o filme spin-coating, para o filme evaporado o confinamento do CL entre duas superfícies sólidas com annealing em 120 °C por quatro horas não foi capaz de induzir o alinhamento homeotrópico. Portanto, para o composto H4, dependendo da forma de processamento do filme (spin-coating ou evaporação térmica), e para o mesmo procedimento de annealing, o filme fino deste material apresentou arranjo molecular diferente quando confinado na estrutura de diodo. Isto pode ser causado por diferenças no empacotamento dos centros moleculares e das cadeias laterais nas duas formas de processamento. No filme evaporado, pode ser que as cadeias laterais estejam interdigitadas entre as moléculas adjacentes, facilitando a formação de domínios com alto grau de ordem molecular. De acordo com as medidas de GIWAXS, para o filme evaporado as moléculas no interior das colunas estão mais próximas (distância do π -stacking de 3,4 Å e 3,6 Å para as moléculas inclinadas) do que as moléculas no filme

spin-coating (distância do π -stacking de 3,7 Å). O processo de evaporação térmica deve resultar em um empacotamento molecular mais compacto, enquanto que no filme produzido por spin-coating as moléculas provavelmente estão mais afastadas. Estas diferenças podem explicar o fato de o alinhamento homeotrópico não ter sido observado para o filme evaporado, o qual devido ao arranjo molecular mais compacto deve formar uma fase mais viscosa, onde mesmo com a ação da temperatura as moléculas não apresentam liberdade suficiente para realizar a transição orientacional. Vale mencionar que mesmo realizando o anelning em temperaturas mais altas, como por exemplo, em 130 °C, e para tempos mais longos (8 horas), o alinhamento homeotrópico não foi induzido para o filme evaporado confinado na estrutura de diodo.

A Figura 58 (a) mostra a densidade de corrente e a luminância em função da voltagem aplicada para o dispositivo do filme de H4 evaporado (160 nm) antes e após o annealing em 120 °C por quatro horas.

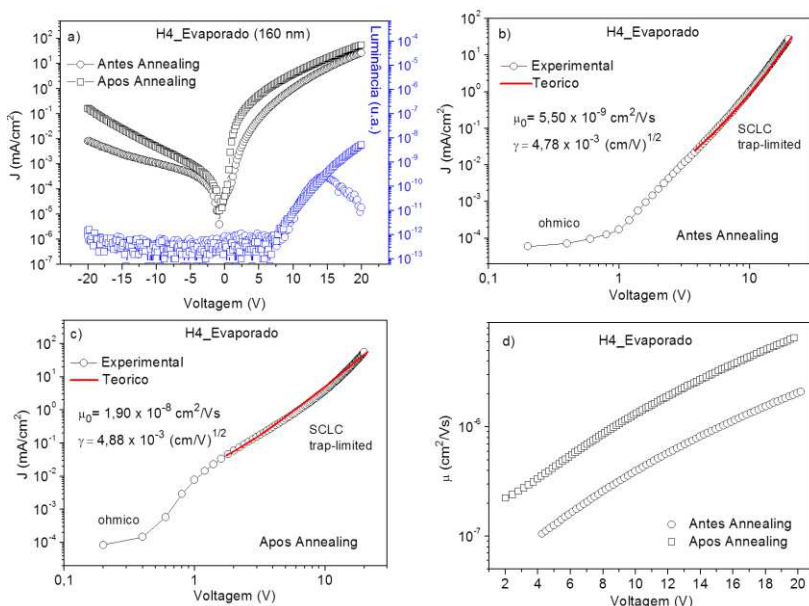


Figura 58. Caracterização elétrica do filme produzido por evaporação térmica do composto H4 na estrutura de diodo. **a)** Densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada para o dispositivo antes e após o annealing. **b)** Gráfico log-log de J/V para o dispositivo antes e **c)** após a realização do annealing (4 h em 120 °C), onde a linha sólida vermelha representa o ajuste no regime SCLC trap-limited. **d)** Mobilidade em função da tensão $\mu(V)$ no regime SCLC trap-limited para o dispositivo antes e após o annealing.

Surpreendentemente, um fator de retificação maior do que três ordens de grandeza foi observado para a curva J/V do dispositivo de H4 evaporado antes do annealing em 20 V. Este resultado para o filme evaporado é bastante interessante, uma vez que as medidas de GIWAXS indicam que as colunas adotam uma orientação predominantemente edge-on em relação ao substrato. No entanto, o resultado da medida J/V corrobora para a suposição de um empacotamento mais denso para o filme evaporado, o qual favorece o transporte dos portadores de carga. Assim, mesmo que os domínios colunares estejam majoritariamente orientados paralelos à superfície, a maior proximidade entre as

moléculas permite um caminho de percolação para os portadores de carga ao longo do filme. Além disso, eventualmente algumas impurezas podem ter sido eliminadas durante o processo de evaporação térmica do composto, contribuindo para a retificação da corrente.

O filme produzido por evaporação térmica também deve resultar em uma melhora nas interfaces entre o CL e os eletrodos, principalmente na interface do CL com o ânodo, favorecendo a injeção de buracos. A tensão de operação para o dispositivo do filme evaporado foi observada em torno de 7 V, correspondendo ao mesmo campo elétrico ($\sim 5,0 \times 10^7$ V/m) para o qual a eletroluminescência foi observada no caso do filme spin-coating antes do annealing (em 15 V). Entretanto, para o mesmo campo elétrico, a intensidade da eletroluminescência observada para o filme evaporado é duas ordens de grandeza maior do que a intensidade de eletroluminescência observada para o filme spin-coating antes do annealing. A curva L/V para o filme evaporado antes do annealing também apresenta um comportamento interessante, onde uma redução na intensidade da EL é observada a partir de 15 V. Esta diminuição na intensidade da EL não está relacionada à degradação do material orgânico, uma vez que o diodo volta a emitir após o annealing, como pode ser observado na curva L/V para o dispositivo após o annealing (Figura 58a). Essa redução na intensidade da EL, portanto, pode indicar a dissociação do éxciton na interface do CL com o contra eletrodo. Para o composto H4, a mobilidade de elétrons superior à mobilidade de buracos, e a injeção de elétrons favorecida em relação à injeção de buracos, de acordo com o diagrama de energia para o dispositivo fabricado, favorecem a recombinação dos portadores de carga (elétrons e buracos) em uma região da camada emissora próxima da interface com o contra eletrodo, permitindo o quenching do éxciton pelo eletrodo. Com o aumento da voltagem aplicada, o campo elétrico local no contra eletrodo aumenta, sendo forte o suficiente, a partir de 15 V, para causar a dissociação do éxciton. Para voltagens acima de 15 V, a taxa de recombinação do éxciton diminui, enquanto a taxa de dissociação do éxciton aumenta.

Após o annealing, a densidade de corrente aumenta duas vezes em +20 V em comparação à medida J/V realizada antes do annealing. A curva J/V obtida após o annealing apresenta um aumento pronunciado para a densidade de corrente na região entre 1,5 e 5 V em relação à densidade de corrente observada antes do annealing neste intervalo de

voltagem. Este aumento na densidade de corrente pode indicar que após o annealing há uma redução dos estados de armadilha no filme ou uma diminuição da energia associada às armadilhas. O annealing deve ainda melhorar a organização molecular, reduzindo as armadilhas provenientes de defeitos estruturais, tais como os contornos de grão entre os domínios orientados em diferentes direções.

Em relação às curvas de L/V obtidas para o dispositivo antes e após o annealing, pode-se observar que elas são equivalentes até 15 V. Contudo, a redução na intensidade da EL a partir de 15 V não foi observada após o annealing no intervalo de voltagem aplicada. Isto sugere que após o annealing deve haver um balanço entre a mobilidade de elétrons e buracos, deslocando a zona de recombinação do éxciton para uma região mais afastada da interface CL-contrá eletrodo, evitando o quenching do éxciton pelo eletrodo.

As Figuras 58 (b) e (c) mostram os gráficos log-log de J/V para o dispositivo com o filme de H4 evaporado antes e após o annealing, respectivamente. As duas curvas mostram o regime ôhmico para baixas voltagens, seguido pelo regime SCLC trap-limited para voltagens maiores. A partir dos gráficos log-log de J/V pode-se determinar a voltagem limiar (V_Q) entre o regime ôhmico e o regime SCLC trap-limited, sendo aproximadamente em +1,5 V e +1,0 V para os casos antes e após o annealing, respectivamente.

Os ajustes teóricos das curvas experimentais log-log de J/V para o dispositivo com o filme de H4 evaporado antes e após o annealing, foram realizados no regime SCLC trap-limited de acordo com o modelo proposto no Capítulo 3. Os dados de μ_0 e γ extraídos a partir dos ajustes antes e após o annealing são mostrados nas Figuras 58 (b) e (c), respectivamente. Os parâmetros μ_0 e γ apresentam valores maiores para o filme evaporado após o annealing, indicando que o transporte de carga é mais eficiente após o annealing. O intervalo de voltagem mostrado para o ajuste no regime SCLC apresenta bom acordo com os dados experimentais. A Figura 58 (d) mostra o gráfico das mobilidades no regime SCLC trap-limited em função da voltagem para o dispositivo antes e após a realização do annealing. O gráfico mostra a região SCLC para voltagens maiores do que V_Q . A partir do gráfico, as mobilidades máximas em 20 V para o dispositivo antes e após o annealing são de $2,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. Um aumento de

três vezes para a mobilidade dos portadores de carga foi observado devido ao annealing. Este aumento na mobilidade após o annealing é coerente com o aumento observado para a densidade de corrente.

Para a mesma estrutura de dispositivo, o filme evaporado de H4 apresenta características J/V intermediárias entre aquelas apresentadas pelo filme spin-coating antes e após o annealing. As propriedades elétricas para o filme evaporado foram superiores às propriedades elétricas apresentadas pelo filme spin-coating antes do annealing. Este resultado é justificado pelo empacotamento molecular mais ordenado e compacto, o qual favorece o transporte dos portadores de carga para o filme evaporado em relação ao filme spin-coating antes do annealing. Entretanto, para o filme spin-coating após o annealing a orientação face-on das moléculas em relação aos eletrodos, com as moléculas discóticas bem alinhadas ao longo das colunas e, portanto, com considerável sobreposição dos orbitais- π , representa a condição ótima para o transporte de carga em CLs discóticos. Para um campo elétrico de 5×10^7 V/m, a mobilidade de carga para o filme spin-coating alinhado homeotropicamente é aproximadamente quatro ordens de grandeza maior do que a mobilidade de carga para o filme evaporado após o annealing. Os valores de γ obtidos a partir dos ajustes teóricos às curvas J/V experimentais refletem as propriedades de transporte de carga para o filme evaporado e para o filme spin-coating antes e após o annealing, sendo que estes valores indicam que o transporte via hopping é facilitado para o filme evaporado ($\gamma = 4,88 \times 10^{-3} \text{ (cm/V)}^{1/2}$) em comparação ao filme spin-coating antes do annealing ($\gamma = 4,45 \times 10^{-3} \text{ (cm/V)}^{1/2}$), enquanto que o transporte de carga é mais eficiente para o filme spin-coating alinhado ($\gamma = 2,11 \times 10^{-2} \text{ (cm/V)}^{1/2}$) em relação ao filme evaporado.

A Figura 59 mostra os espectros de eletroluminescência obtidos para os dispositivos do composto H4 depositado pelos processos de spin-coating e evaporação térmica. O máximo da eletroluminescência para o filme evaporado antes do annealing coincide com o máximo observado para o filme spin-coating após o annealing, em 565 nm. O espectro de emissão da eletroluminescência para o filme evaporado é mais estreito, indicando uma emissão mais pura na região do verde.

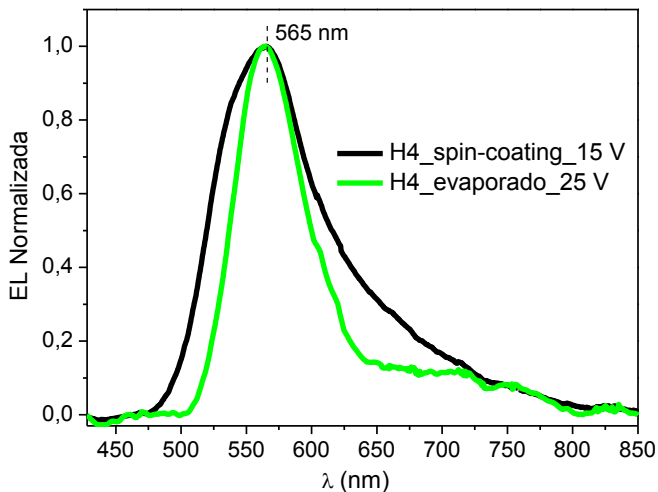


Figura 59. Espectros de eletroluminescência para os dispositivos do composto H4 depositado por spin-coating (curva preta) e por evaporação térmica (curva verde), obtidos em 15 e 25 V, respectivamente.

Em relação ao desempenho do diodo para o filme de H4 evaporado, a luminância máxima em função da voltagem ($0,1 \text{ cd/m}^2$ em 25 V) e a eficiência máxima da corrente em função da densidade de corrente ($0,002 \text{ cd/A}$) foram inferiores em relação aos valores apresentados para o filme spin-coating alinhado.

4.5.5 Filme Fino Produzido por Evaporação Térmica do Composto H4 Aplicado na Estrutura de Transistor

Conforme as medidas de GIWAXS indicaram que para o filme de H4 produzido pelo processo de evaporação térmica os domínios colunares adotam preferencialmente a orientação edge-on, o filme evaporado de H4 foi aplicado na estrutura de um transistor, a fim de se extrair a mobilidade. A estrutura de transistor utilizada foi obtida a partir do Instituto Fraunhofer, em Dresden, na Alemanha. Nesta estrutura

(Figura 60a), o eletrodo do gate consiste em um wafer de silício dopado tipo-n de 675 μm de espessura; o gate dielétrico é uma camada de 230 nm de SiO_2 (óxido de silício) e os contatos source e drain são formados a partir de uma camada de ITO de 10 nm de espessura seguida por uma camada de ouro de 30 nm de espessura. Esta estrutura apresenta a configuração bottom-gate bottom-contact, onde o filme de H4 é evaporado sobre os contatos de ouro. A espessura do filme de H4 evaporado foi de 60 nm com uma taxa de deposição de 2 $\text{\AA}/\text{s}$ e uma pressão de 4×10^{-7} mbar. A Figura 60 (b) esboça o eletrodo interdigitado utilizado para a fabricação do FET, onde a largura W e o comprimento do canal L são de 10 μm e 20 μm , respectivamente. A capacitância (C) do dielétrico é de $1,5 \times 10^{-4}$ F/m^2 para a espessura de 230 nm.

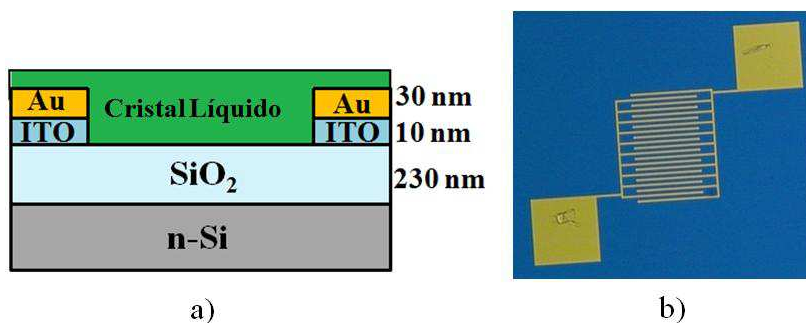


Figura 60. a) Estrutura do transistor fornecido pelo Instituto Fraunhofer na configuração bottom-gate bottom-contact para o filme de H4 evaporado. b) Imagem do eletrodo de ouro interdigitado obtida com um microscópio óptico. A largura do canal do transistor é $W = 10 \mu\text{m}$ e o comprimento do canal é $L = 20 \mu\text{m}$.

A Figura 61 mostra as características output (Figura 61a, c) e transfer (Figura 61b, d) do FET para o filme evaporado de H4 antes e após o annealing. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e em uma atmosfera de N_2 controlada. O dispositivo exibe um comportamento de transistor para um semiconductor tipo-n, onde uma corrente de elétrons é medida entre os contatos source-drain (I_d) quando uma tensão positiva é aplicada no gate (V_g).

A corrente I_d entre os contatos source e drain foi da ordem de 10^9 A para voltagens nos eletrodos do drain (V_d) e do gate (V_g) de até 80

V. Apesar do baixo valor obtido para a corrente I_d , as curvas características de output e de transferência (Figura 61) exibem um típico comportamento de transistor. Este valor para a corrente I_d medida entre os contatos source e drain pode ser explicado pela grande diferença existente entre a função trabalho do eletrodo de ouro (5,2 eV) e o nível de energia LUMO (3,65 eV) do composto H4. A barreira energética de 1,55 eV dificulta fortemente a injeção de elétrons a partir do eletrodo de ouro para o LUMO do material orgânico.

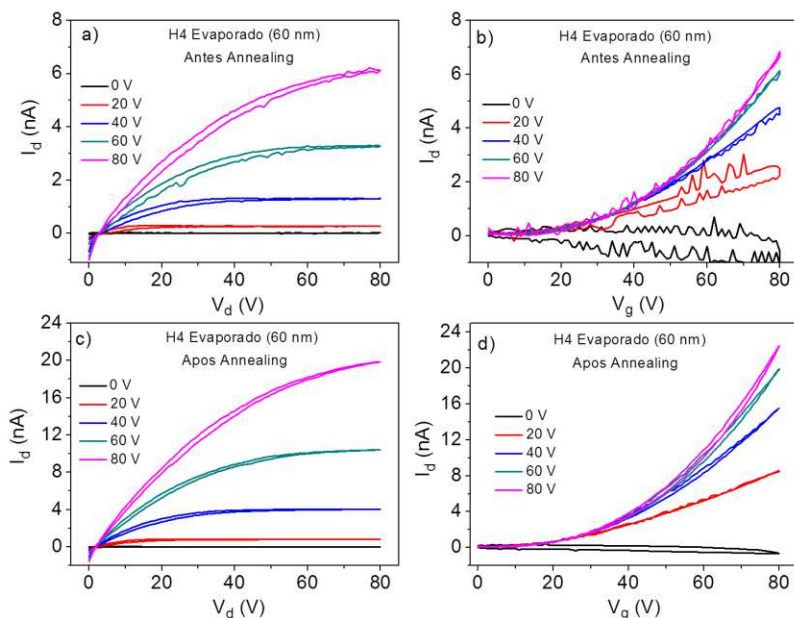


Figura 61. Características output (a, c) e curvas transfer (b, d) obtidas à temperatura ambiente para o transistor do filme de H4 evaporado antes e após o annealing (120 °C durante 4 horas), respectivamente.

Após o annealing do dispositivo em 120 °C por quatro horas observou-se um aumento de aproximadamente três vezes para a corrente I_d , indicando que houve uma melhora na ordem do empacotamento molecular do filme de H4 evaporado, concordando com os resultados de

GIWAXS e características J/V observados para o filme evaporado na estrutura de diodo após o annealing.

A partir do regime de saturação foi possível determinar a mobilidade do FET antes e após o annealing. A mobilidade foi obtida a partir da curva de transfer, graficando $\sqrt{I_d} \times V_g$ para V_d fixo. A partir do ajuste usando a equação 3, a mobilidade, $\mu = \frac{2L}{WC} m^2$, é proporcional à inclinação da curva dada por m. O coeficiente linear da curva corresponde ao valor de V_{th} , o qual foi em torno de 12 V. Os valores para a mobilidade, em $V_d = V_g = 80$ V, foram de $3,8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $1,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ antes e após o annealing, respectivamente. O aumento na mobilidade é compatível com o aumento na corrente I_d após o annealing. Os valores de mobilidade encontrados a partir do transistor com o filme de H4 evaporado mostram boa concordância com os valores de mobilidade obtidos a partir do ajuste teórico às curvas J/V no regime SCLC para o filme evaporado na estrutura de diodo.

Para outro transistor com a mesma estrutura e com o filme de H4 evaporado, o processo de annealing através do lento resfriamento a partir da fase isotrópica, resultou em comportamentos semelhantes para as características output e transfer do FET.

A Tabela 10 apresenta os valores de mobilidade obtidos para o composto H4 a partir dos diferentes métodos utilizados.

Tabela 10. Valores de mobilidade obtidos para o composto H4 a partir dos diferentes métodos utilizados.

Composto H4		Métodos de Extração para a μ (cm^2/Vs)			
		Curvas J/V*	CELIV	TOF	FET
Filme <i>spin-coating</i> (300 nm)	antes <i>annealing</i>	$8,8 \times 10^{-8}$ (15 V)			
	após <i>annealing</i>	$8,5 \times 10^{-3}$ (15 V) $1,5 \times 10^{-4}$ (8 V)	$1,2 \times 10^{-4}$		
Filme <i>spin-coating</i> (2 μm)	antes <i>annealing</i>			$1,6 \times 10^{-6}$	
	após <i>annealing</i>	$2,3 \times 10^{-5}$ (15 V)		$2,2 \times 10^{-5}$	
Filme Evaporado (diodo: 160 nm FET: 60 nm)	antes <i>annealing</i>	$2,1 \times 10^{-6}$ (20 V)			$3,8 \times 10^{-7}$
	após <i>annealing</i>	$6,5 \times 10^{-6}$ (20 V)			$1,3 \times 10^{-6}$

*As mobilidades obtidas a partir das medidas J/V nas estruturas de diodo são referentes ao regime SCLC trap-limited para voltagens maiores do que V_Q .

A partir da tabela pode-se observar que para o composto H4, analisado sob as mesmas condições experimentais (método de deposição do filme e annealing), os valores de mobilidade obtidos através de diferentes métodos de extração apresentam boa concordância entre si. Estes resultados mostram uma forte dependência da mobilidade com a qualidade do empacotamento molecular nos filmes, especialmente com o alinhamento das moléculas no interior das colunas. A mobilidade máxima foi obtida para o caso do filme fino produzido por spin-coating após a obtenção do alinhamento homeotrópico pelo processo de annealing, no qual as colunas estão orientadas em uma direção perpendicular à superfície dos eletrodos, com as moléculas bem alinhadas ao longo das colunas. Enquanto que a mobilidade mais baixa foi obtida para o filme spin-coating antes do alinhamento. Já para o filme evaporado, apesar das colunas estarem preferencialmente orientadas em uma direção paralela aos eletrodos, o forte empacotamento das moléculas resultou em uma situação intermediária entre o filme spin-coating antes e após o alinhamento, em termos da mobilidade obtida para os portadores de carga.

4.5.6 Filme Fino do Composto H1 – MOLP e Medidas J/V

O composto H1 foi depositado por spin-coating seguido da evaporação dos contatos metálicos (Ca/Al) na estrutura do dispositivo, ITO/PEDOT:PSS/H1(200 nm)/Ca/Al. Independentemente do processo de annealing realizado, o alinhamento homeotrópico para o filme de H1 confinado entre os dois eletrodos não foi observado. Existem relatos na literatura que alegam que o alinhamento face-on requer a introdução de heteroátomos na periferia das moléculas discóticas.¹³⁴ Ambas as estruturas moleculares dos compostos H1 e H4 apresentam heteroátomos nos arredores do centro perileno. Entretanto, de acordo com o que foi discutido no Capítulo 2, para a molécula do composto H1 a forte presença do átomo de oxigênio como átomo conector entre o centro conjugado e as cadeias laterais, resulta em um empacotamento molecular desordenado no interior das colunas. Enquanto que para o composto H4, com um tamanho maior para o centro conjugado (perileno diimida diéster), as interações do tipo π -stacking tornam-se dominantes. Isto concorda com o fato de que o alinhamento homeotrópico foi

induzido apenas para o composto H4. A supressão da fotoluminescência observada na fase colunar em relação à fase isotrópica para o composto H4 (ver Figura 36), também concorda com o fato de que as interações do tipo π -stacking são mais fortes para o composto H4 do que para o composto H1.

A Figura 62 apresenta as imagens de MOLP obtidas para o filme do composto H1 na estrutura do dispositivo após a realização de dois processos distintos de annealing.

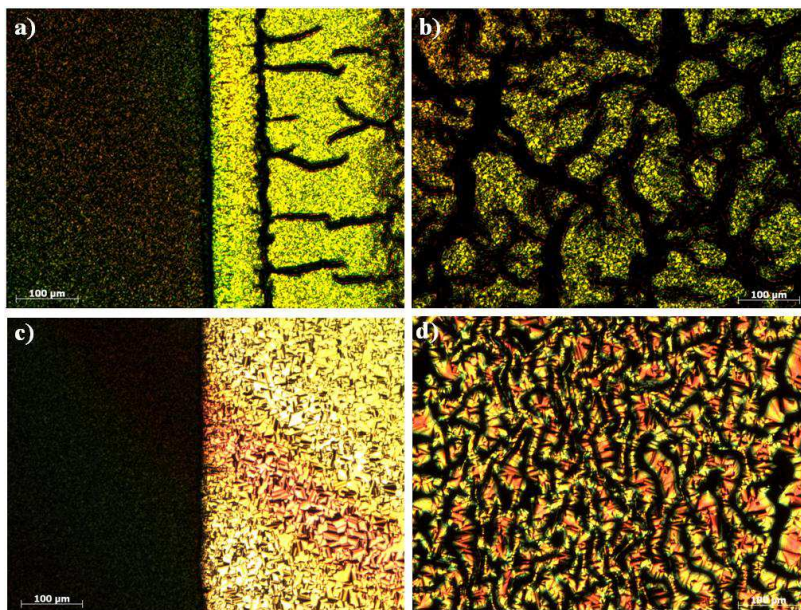


Figura 62. Imagens de MOLP para o filme do composto H1 depositado na estrutura de diodo. As imagens em (a) e (b) foram obtidas à temperatura ambiente após o annealing em 130 °C por 3 horas e mostram as regiões do filme na interface filme livre-metal e embaixo da camada metálica, respectivamente. A imagem em (c) foi obtida antes do annealing e mostra a região do filme na interface filme livre-metal. A imagem em (d) foi obtida após o lento resfriamento a partir da fase isotrópica e mostra a região do filme embaixo da camada metálica após o annealing.

As imagens em (a) e (b) foram obtidas após o annealing do dispositivo em 130 °C por três horas. A imagem em (a) mostra o filme

birrefringente de H1 na interface entre o filme fora do metal e o filme embaixo da camada metálica. A imagem em (b) mostra a região do filme embaixo da camada metálica. Para outra amostra, a imagem em (c), a qual foi obtida antes do annealing até a fase isotrópica, apresenta a região do filme na interface entre o filme fora do metal e o filme embaixo da camada metálica, enquanto a imagem em (d) apresenta a região do filme embaixo do metal após o lento resfriamento a partir da fase isotrópica. As imagens mostram que tanto aquecendo a amostra por algumas horas em uma temperatura inferior à temperatura de transição CL-isotrópico, quanto aquecendo a amostra até a temperatura correspondente a fase isotrópica e resfriando lentamente até a temperatura ambiente, o alinhamento homeotrópico não foi observado. Por outro lado, após os processos de annealing a camada metálica tornou-se rugosa, apresentando rachaduras, as quais podem ser observadas na imagem da Figura 62 (a). As imagens em (a), (b) e (d) mostram as regiões escuras no filme embaixo da camada metálica, as quais correspondem ao rompimento do metal observado após o annealing.

De acordo com Koch,⁷ alguns processos de interação entre o metal e o material orgânico podem ocorrer na interface. Os metais com baixa função trabalho, como por exemplo, alumínio, cálcio e magnésio, são altamente reativos e podem reagir diretamente com o material orgânico. Vários estudos também mostram que os átomos do metal podem difundir dezenas de nanômetros para dentro da camada orgânica durante a deposição da camada metálica, interagindo com o material semiconductor. Contudo, no caso do composto H1 as imperfeições no filme orgânico e na camada metálica somente foram verificadas após o aquecimento, indicando que o efeito da temperatura é determinante para esta observação. Acredita-se que no caso do composto H1, as moléculas podem apresentar uma maior movimentação em alta temperatura do que as moléculas do composto H4, implicando no aparecimento das rachaduras na camada metálica. O rompimento do metal inviabiliza a realização das medidas elétricas após o aquecimento, sendo que os resultados para o dispositivo são significativamente inferiores.

Após o annealing, os defeitos observados na camada metálica prejudicaram as medidas elétricas J/V e L/V para o dispositivo do composto H1, sendo que os resultados mostraram uma significativa

redução na densidade de corrente e na intensidade da eletroluminescência. Portanto, os resultados para o dispositivo do composto H1 serão apresentados apenas para as medidas elétricas realizadas sem o processo de aquecimento, como mostra a Figura 63 (a).

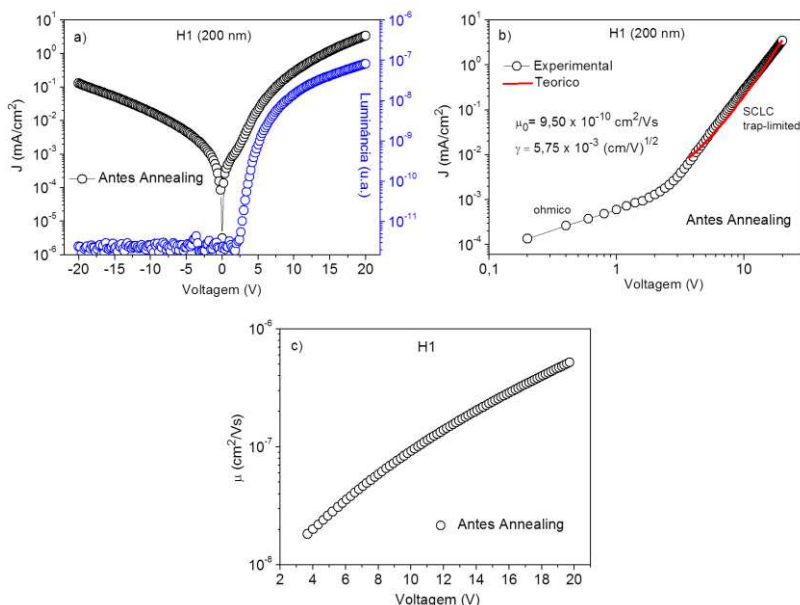


Figura 63. Caracterização elétrica do dispositivo fabricado para o composto H1. **(a)** Densidade de corrente e luminância em função da voltagem aplicada para o dispositivo. **(b)** Gráfico log-log de J/V , onde a linha sólida vermelha representa o ajuste no regime SCLC trap-limited. **(c)** Mobilidade em função da voltagem $\mu(V)$ no regime SCLC trap-limited.

A curva J/V na Figura 63 (a) mostra um fator de retificação para a corrente de aproximadamente 30 vezes em 20 V. Considerando-se o mesmo campo elétrico de $\sim 7 \times 10^7$ V/m, o dispositivo do composto H1 apresenta características J/V e L/V superiores em comparação ao dispositivo do composto H4 antes do annealing. Isto provavelmente está relacionado com a melhor combinação entre as funções trabalho dos eletrodos utilizados com os níveis de energia HOMO e LUMO do composto H1 do que para o composto H4. As barreiras de injeção para

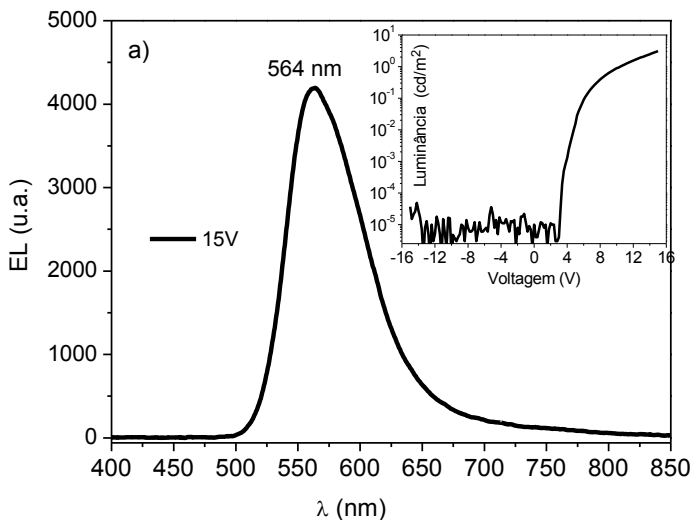
os buracos e os elétrons a partir do PEDOT:PSS (5,2 eV) para o HOMO (5,82 eV) e a partir do cálcio (2,9 eV) para o LUMO (3,56 eV) do composto H1, respectivamente, são menores do que as barreiras de injeção para o dispositivo do composto H4, principalmente comparando as barreiras de injeção para os buracos a partir do diagrama de energia dos dois dispositivos. Para o mesmo campo elétrico, a densidade de corrente e a intensidade da eletroluminescência para o dispositivo do composto H1 foram 16 vezes e quatro ordens de grandeza, respectivamente, maiores do que a densidade de corrente e intensidade de eletroluminescência observadas para o dispositivo do composto H4 antes do annealing. O início da eletroluminescência para o dispositivo do composto H1 foi verificado em 2,6 V.

A Figura 63 (b) mostra o gráfico log-log de J/V para o dispositivo do composto H1. A partir deste gráfico os regimes de condução ôhmico e SCLC trap-limited podem ser facilmente identificados. A tensão V_Q de transição entre estes dois regimes é observada em 2,4 V. A tensão de operação para o dispositivo de H1 (2,6 V) concorda com o valor de V_Q , indicando que a tensão para a qual a corrente de injeção se torna dominante corresponde a tensão necessária para a recombinação dos portadores de carga. As barreiras de injeção para os buracos (0,62 eV) e elétrons (0,66 eV) no dispositivo de H1, permitem uma injeção balanceada dos portadores de carga no material orgânico, favorecendo o processo de recombinação na camada orgânica emissora.

A mobilidade dos portadores de carga no regime SCLC trap-limited para o dispositivo do composto H1 também foi determinada a partir do ajuste teórico aplicado as curvas experimentais log-log de J/V , usando o modelo descrito no Capítulo 3. A partir do ajuste teórico, os valores de μ_0 ($9,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e γ ($5,7 \times 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$) obtidos foram utilizados para calcular a mobilidade através da equação 9 para diferentes campos elétricos. A Figura 63 (c) mostra o gráfico da mobilidade dos portadores de carga em função da voltagem, para voltagens maiores do que V_Q . A partir deste gráfico, o valor máximo de mobilidade obtido para o dispositivo do composto H1 foi de $5,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em 20 V. Para o mesmo campo elétrico, o valor de mobilidade para o dispositivo do composto H1 é ligeiramente maior do que o valor de mobilidade do dispositivo de H4 antes do annealing. Este resultado corrobora com o fato de que o dispositivo de H1 mostra melhor

desempenho para a densidade de corrente e eletroluminescência em relação ao dispositivo de H4 devido as menores barreiras de injeção para os portadores de carga, já que para o mesmo campo elétrico a mobilidade dos portadores de carga, nos dois casos, é praticamente a mesma.

A Figura 64 (a) mostra o espectro de eletroluminescência obtido para o dispositivo do composto H1. A intensidade máxima da eletroluminescência foi observada em 564 nm, apresentando uma eletroluminescência verde-amarela semelhante à EL observada para o dispositivo do composto H4 em 565 nm.



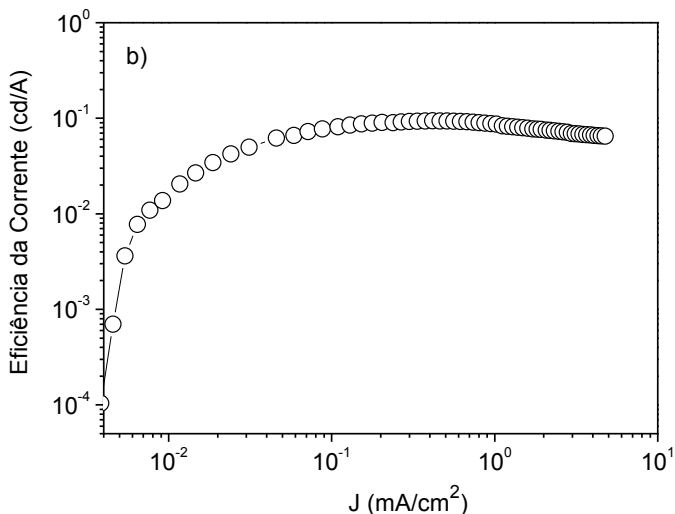


Figura 64. a) Espectro de eletroluminescência do dispositivo do composto H1 em 15 V e b) gráfico da eficiência da corrente em função da densidade de corrente.

É interessante observar que o máximo observado para a EL do dispositivo de H1 apresenta um blue-shift de 65 nm em relação ao máximo observado para a PL em filme (ver Figura 35a). Entretanto, o máximo obtido para a EL do composto H1 concorda com o ombro de emissão observado em 544 nm para o espectro de PL em filme. Para o composto H1, o éxciton recombina com a emissão de um fóton de energia $\approx 2,2$ eV. A partir da equação 1, a energia de ligação (E_{BE}) para o éxciton é de $\approx 0,061$ eV, a qual é quatro vezes menor do que àquela obtida para o composto H4 (0,26 eV). Este resultado indica que o processo de recombinação é mais favorecido para o composto H1 em relação ao composto H4. O gráfico inserido na Figura 64 (a) apresenta a luminância (cd/m^2) em função da voltagem aplicada para o dispositivo de H1, onde a luminância máxima foi de $3,09$ cd/m^2 em 15 V.

A Figura 64 (b) mostra a eficiência da corrente em função da densidade de corrente para o dispositivo de H1, onde a eficiência

máxima da corrente foi de 0,1 cd/A. Este valor para o dispositivo do composto H1 é aproximadamente 30 vezes maior do que para o dispositivo do composto H4 alinhado, para o qual mesmo com uma alta densidade de corrente, uma luminância muito baixa foi observada. O gráfico da eficiência da corrente em função da densidade de corrente para o dispositivo de H1 também apresenta um comportamento mais estável em relação ao dispositivo do composto H4. Este resultado é principalmente relacionado ao diagrama de energia mais balanceado para a injeção de buracos e elétrons apresentado para o dispositivo do composto H1. Já para o dispositivo do composto H4, a grande barreira de injeção existente para os buracos, resulta no processo de recombinação dos portadores de carga próximo da interface entre o CL e o contra eletrodo, podendo ocorrer o quenching pelo eletrodo.

O filme fino do composto H1 também foi produzido pelo processo de evaporação térmica em alto vácuo. Entretanto, devido ao caráter ceroso do composto H1 o processo de evaporação térmica não foi estável, sendo que para todas as tentativas de evaporação deste material, os filmes finos produzidos não eram lisos, apresentando grandes aglomerados de material no filme.

4.5.7 Heterojunções de Bicamada e de Volume a partir dos Compostos H1 e H4

Os compostos H1 e H4 também foram investigados em misturas compostas por diferentes proporções de massa de H1 e H4 (H1:H4 = 25:75, 40:60, 50:50, 60:40) e em uma estrutura de bicamada, a qual foi formada a partir da deposição sequencial por spin-coating dos compostos H1 e H4, usando solventes imiscíveis. No caso de formação das misturas, o clorofórmio foi utilizado como solvente comum aos dois compostos. Para a heterojunção de bicamada, a camada do composto H1 foi depositada por spin-coating a partir de uma solução de 50 mg/ml em clorofórmio, seguida da deposição do composto H4 a partir de uma solução de 50 mg/ml em n-heptano. A deposição por spin-coating em todos os casos foi efetuada usando 2000 rpm durante 30 segundos. A espessura final dos filmes foi determinada com um perfilômetro Dektak 8000 e foi de 600 nm para a bicamada e de 350, 345, 315 e 330 nm para as misturas 25:75, 40:60, 50:50 e 60:40, respectivamente. A estrutura dos dispositivos fabricados para a bicamada e para as misturas foi a

mesma citada anteriormente. Nestas estruturas dos dispositivos formadas a partir da combinação dos dois materiais, de acordo com o potencial de ionização dos compostos H1 e H4, o composto H1 atuaria como a camada doadora de elétrons. Entretanto, os níveis de energia HOMO e LUMO, especialmente os níveis LUMO, estimados para estes materiais são bastante próximos, o que dificulta atribuir um caráter doador/aceitador de elétrons aos mesmos.

A Figura 65 apresenta os espectros de absorvância e fotoluminescência obtidos a partir dos filmes finos da bicamada e das misturas formadas pelos compostos H1 e H4. As medidas de absorção e fluorescência em filme foram coletadas com o espectrofotômetro OceanOptics USB4000. Para as medidas de fotoluminescência os filmes foram iluminados com uma lâmpada UV ($\lambda_{\text{longo}} = 365 \text{ nm}$) e a intensidade da radiação emitida foi capturada com uma fibra óptica localizada próxima ao filme. As intensidades de absorvância e fotoluminescência não foram normalizadas para permitir uma melhor visualização dos espectros. Os espectros dos compostos de H1 e H4 obtidos individualmente são mostrados nos gráficos para efeito de comparação, onde as linhas tracejadas indicam os máximos de absorção e fotoluminescência obtidos para estes compostos.

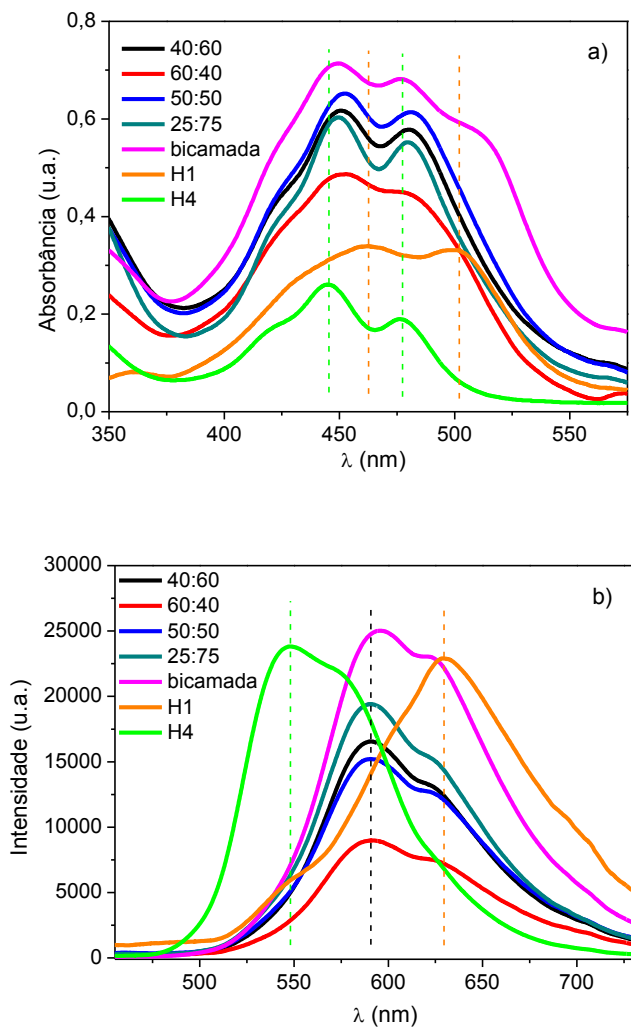


Figura 65. Espectros de **a)** absorvância e **b)** fotoluminescência obtidos a partir dos filmes da bicamada e das misturas (25:75, 40:60, 50:50 e 60:40) para os compostos H1 e H4.

A partir da Figura 65 (a) pode-se dizer que o espectro de absorção da bicamada é uma combinação das bandas de absorção dos compostos H1 e H4, indicando que as bandas eletrônicas destes materiais permanecem inalteradas nesta estrutura. O comprimento de onda de máxima absorção para a bicamada foi observado em 450 nm, entre os comprimentos de onda de máxima absorção dos compostos H1 (462 nm) e H4 (445 nm). Para a bicamada o ombro em torno de 422 nm e o pico em 477 nm, correspondem ao composto H4, enquanto o ombro bem definido em 512 nm representa a contribuição do composto H1. Os compostos H1 e H4 em dispositivos de heterojunção de bicamada absorvem boa parte da região visível do espectro solar. Em relação aos espectros de absorção das misturas, as duas bandas principais de absorção aparecem entre as bandas principais de absorção dos compostos H1 e H4 isolados. O perfil do espectro de absorção das misturas 25:75, 40:60 e 50:50 é semelhante ao perfil do espectro de absorção do composto H4, enquanto que o perfil de absorção da mistura 60:40, com maior proporção do composto H1, aproxima-se do perfil de absorção deste composto. Conforme aumenta a proporção de H1 nas misturas, a partir de 25:75, 40:60, 50:50 para 60:40, um pequeno red-shift, a partir de 449,6, 451,1, 452,3 para 453,1, pode ser observado para o máximo de absorção. A banda de absorção de menor energia em torno de 481 nm para as misturas 25:75, 40:60 e 50:50 e em torno de 476 nm para a mistura 60:40, estão correlacionadas com a banda de menor energia observada para o composto H4 em 477 nm.

A Figura 65 (b) mostra que o máximo dos espectros de fotoluminescência da bicamada e das misturas encontra-se localizado entre os máximos de fotoluminescência obtidos para os compostos H1 e H4 isolados. No caso da bicamada, o máximo de emissão foi observado em torno de 596 nm, correspondendo ao ponto de cruzamento entre os espectros de emissão dos compostos H1 e H4, com um forte ombro de emissão em torno de 625 nm. Para as misturas, a intensidade máxima de emissão foi obtida em torno de 590 nm com um ombro em 625 nm. Os filmes da bicamada e das misturas exibiram uma fluorescência laranja a partir da excitação com uma lâmpada UV (365 nm). A Figura 66 (à esquerda) mostra um filme referente à bicamada emitindo uma fluorescência laranja quando exposto à luz UV.

A partir dos espectros de absorção e PL dos compostos H1 e H4 isolados, observa-se que pode ocorrer transferência de energia nas heterojunções de bicamada e de volume. Assim, pode-se dizer que a emissão da bicamada e das misturas deve-se principalmente a emissão do composto H1. Isto porque os fótons primários emitidos a partir da molécula excitada do composto H4 podem estar sendo absorvidos pelo composto H1, considerando a sobreposição espectral.

Os comprimentos de onda que correspondem às intensidades máximas de absorção e emissão para a estrutura de bicamada e para as misturas estão resumidos na Tabela 11. A Tabela 11 também apresenta, a critério de comparação, os comprimentos de onda referentes à intensidade máxima observada para a eletroluminescência destas estruturas. Os espectros de eletroluminescência serão apresentados mais adiante (Figura 71a).

Tabela 11. Dados de absorção, fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) para os filmes das estruturas de bicamada e das misturas, formadas a partir dos compostos H1 e H4.

	Absorção	PL*	EL
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
H1	462	629	564
H4	445	548	565
bicamada	450	596	639
25:75	449,6	590	644
40:60	451,1	590	644
50:50	452,3	590	644
60:40	453,1	590	644

*Os espectros de fotoluminescência foram obtidos a partir da excitação com uma lâmpada UV ($\lambda = 365$ nm).

A Figura 66 à esquerda mostra uma imagem de AFM (em perspectiva planar e 3D) de tamanho $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ obtida para o filme da estrutura de bicamada. A formação da bicamada a partir da deposição sequencial dos compostos H1 e H4 por spin-coating resulta em filmes com uma morfologia de superfície diferente daquelas observadas para os filmes individuais dos compostos H1 e H4 (ver Figura 38). A imagem de AFM para a bicamada indica uma cobertura de superfície quase contínua de domínios alongados, os quais são característicos de superfícies de perileno.²⁴ A partir desta imagem, a rugosidade média de

superfície foi de 5,1 nm.

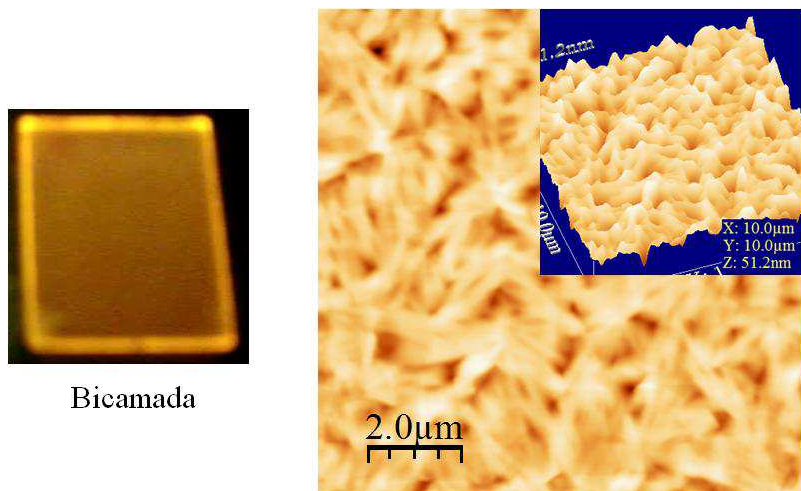


Figura 66. a) Filme fino da bicamada produzido por spin-coating através da deposição sequencial dos compostos H1 e H4 exposto à luz UV, mostrando uma fluorescência laranja (à esquerda) e b) imagem de AFM obtida para a superfície do filme da bicamada (à direita). O tamanho da imagem é de $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$.

Os filmes referentes à estrutura de bicamada e às misturas foram aplicados na estrutura de diodo e submetidos ao processo de tratamento térmico com a finalidade de se verificar mudanças na orientação molecular dos domínios colunares e, preferencialmente, a indução do alinhamento homeotrópico. Em uma primeira etapa, os dispositivos foram aquecidos até a fase isotrópica seguido do lento resfriamento até a temperatura ambiente. Na etapa seguinte, os dispositivos foram mantidos por algumas horas em uma temperatura inferior ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) a temperatura de transição Col_h -Isotrópico. Os efeitos causados devido ao processo de annealing dos filmes nos dispositivos foram observados por microscopia óptica de luz polarizada na região dos filmes embaixo do contato metálico. A Figura 67 apresenta as imagens de MOLP obtidas à temperatura ambiente após o resfriamento dos filmes a partir da fase isotrópica. Os efeitos observados após os processos de annealing realizados nas temperaturas de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $130\text{ }^{\circ}\text{C}$

durante algumas horas foram semelhantes aos efeitos devido ao aquecimento dos filmes até a fase isotrópica.

A Figura 67 (a) mostra a região do filme da bicamada na interface entre o filme livre de metal e o filme embaixo do metal, onde pode-se observar que para a região do filme livre de metal, o filme ainda é contínuo após o annealing. Enquanto que a região do filme embaixo da camada metálica apresenta algumas ranhuras devido à rugosidade observada no metal após o annealing. Examinando a imagem de MOLP para o filme birrefringente da bicamada na região livre de metal, é possível correlacionar a textura exibida com a imagem de AFM apresentada na Figura 66. Após o annealing dos filmes das misturas, regiões escuras foram observadas no filme embaixo do metal. A imagem na Figura 67 (b) foi obtida para o filme da mistura 50:50 e mostra que o filme livre de metal permanece uniforme após o annealing, enquanto que na região do filme embaixo da camada metálica foram observados domínios escuros com formatos irregulares. Estes domínios foram ainda maiores e podem ser melhor visualizados na Figura 67 (c) referente ao filme da mistura 25:75 embaixo do metal. A princípio, a observação destes domínios foi relacionada à domínios característicos do alinhamento homeotrópico devido ao composto H4 em grande quantidade na mistura 25:75. Contudo, descruzando levemente os polarizadores (Figura 67d) é possível observar que estes domínios não são homogêneos, apresentando imperfeições ou defeitos internos. Além disso, a forma circular dos grandes domínios é resultante da transição a partir da fase isotrópica. As imagens na Figura 67 (e) e (f) obtidas para os filmes das misturas 40:60 e 60:40, respectivamente, também exemplificam o surgimento destes defeitos (buracos) após o annealing na região dos filmes em contato com o metal.

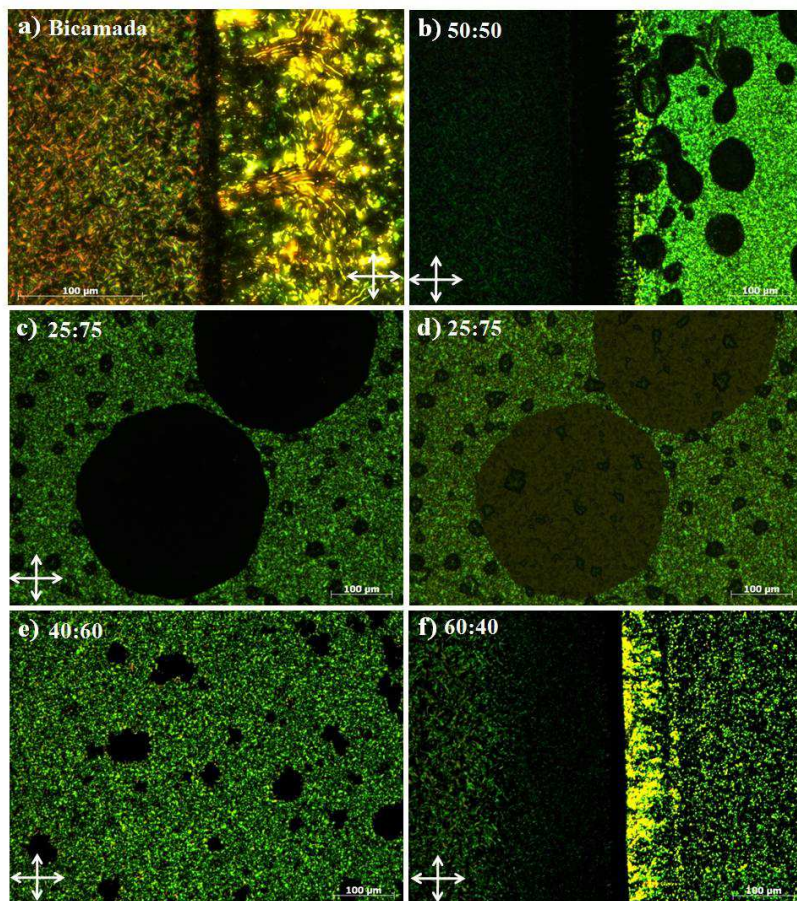


Figura 67. Imagens de MOLP obtidas à temperatura ambiente para os filmes da bicamada e das misturas depositados na estrutura de diodo após o annealing até a fase isotrópica. Imagem para o filme da (a) bicamada e da (b) mistura 50:50, mostrando a região de interface do filme livre de metal e do filme embaixo da camada metálica; As imagens em (c) e (d) mostram a região do filme da mistura 25:75 embaixo do metal e foram obtidas com os polarizadores cruzados e levemente descruzados, respectivamente; As imagens em (e) e (f) são referentes a região dos filmes das misturas 40:60 e 60:40 embaixo do metal e na interface do filme livre de metal e embaixo da camada metálica, respectivamente.

Devido a estes defeitos observados no contato metálico após o annealing, as medidas elétricas foram drasticamente inferiores em comparação com as medidas realizadas antes do annealing, apresentando significativas reduções para a densidade de corrente e eletroluminescência, sendo que na maioria dos casos, a eletroluminescência não foi mais observada. As medidas elétricas ruins são uma consequência do contato metálico danificado. Provavelmente, isto está relacionado à presença do composto H1 nas amostras, uma vez que os processos de annealing para os dispositivos de monocamada de H1 também foram ineficazes e resultaram em medidas elétricas inferiores. É interessante observar que mesmo para as amostras com maior proporção do composto H4 em relação ao composto H1, o annealing resultou em imperfeições geradas no filme orgânico e na camada de metal.

Os filmes da bicamada e das misturas formados a partir dos compostos H1 e H4 foram incorporados na estrutura de diodo utilizada neste trabalho, ITO/PEDOT:PSS/H1:H4/Ca/Al. A Figura 68 apresenta as curvas de densidade de corrente e luminância em função da voltagem aplicada, J/V e L/V respectivamente, para estes dispositivos antes do annealing.

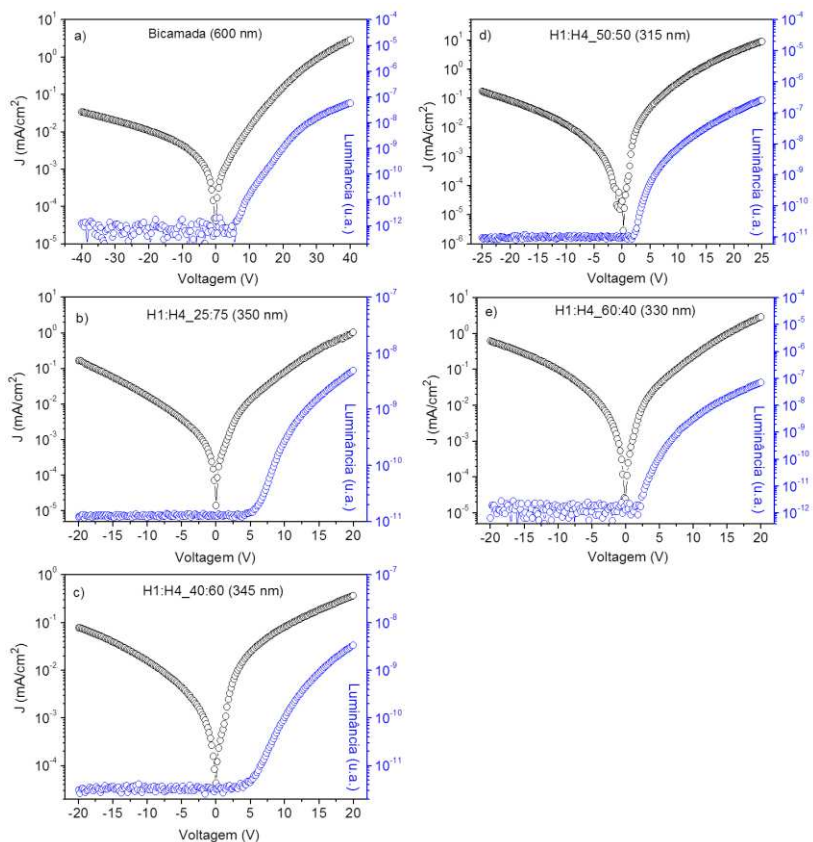


Figura 68. Densidade de corrente e luminância em função da voltagem aplicada para os dispositivos referentes **a)** à estrutura da bicamada e às misturas formadas a partir das proporções de H1:H4: **b)** 25:75, **c)** 40:60, **d)** 50:50 e **e)** 60:40.

Para o dispositivo referente à bicamada (Figura 68a) a curva J/V mostra um fator de retificação para a corrente de aproximadamente 88 vezes em 40 V. Considerando-se o mesmo campo elétrico de $\sim 6 \times 10^7$ V/m, o dispositivo da bicamada apresenta um maior fator de retificação e uma maior intensidade de eletroluminescência em comparação aos dispositivos de H1 e H4 investigados separadamente antes do annealing.

A tensão de operação para o dispositivo da bicamada foi observada a partir de 6 V, a qual concorda com o campo elétrico para o qual o início da eletroluminescência foi observado para o dispositivo de H1 (2,6 V). Entre os dispositivos das misturas, o maior fator de retificação para a corrente e a maior intensidade de eletroluminescência foram obtidos para o dispositivo da mistura 50:50, com um aumento da densidade de corrente de aproximadamente 48 vezes em 21 V ($\sim 6 \times 10^7$ V/m), sendo também superior aos dispositivos de monocamada de H1 e H4 antes do annealing. As misturas 25:75 e 40:60, com maior quantidade do composto H4, apresentam fatores de retificação para a corrente e intensidade de eletroluminescência semelhantes. Pode-se observar que para as misturas, a medida que a concentração de H1 aumenta, a tensão de operação dos dispositivos desloca-se para voltagens menores, a partir de 5,6, 4,8, 2,6 para 2,4 V para as misturas 25:75, 40:60, 50:50 e 60:40, respectivamente.

A Figura 69 mostra os gráficos log-log de J/V para os dispositivos da bicamada e das misturas de H1 e H4. Para baixas voltagens o regime de condução ôhmica é observado, enquanto que para voltagens maiores, a mudança na inclinação da curva permite identificar a transição entre o regime ôhmico e o regime dominado pelo excesso de portadores injetados, o regime SCLC trap-limited. A tensão V_Q de transição entre estes dois regimes foi observada em torno de 6,6, 4,0, 1,0, 1,4 e 2,3 V para os dispositivos da bicamada e das misturas 25:75, 40:60, 50:50, 60:40, respectivamente. Para o dispositivo da bicamada e da mistura 60:40 o valor de V_Q concorda com a tensão necessária para a recombinação dos portadores de carga. Para os dispositivos referentes as demais misturas, a recombinação e, portanto, a emissão de luz são observadas somente para voltagens maiores do que V_Q . As inclinações das curvas log-log de J/V no regime SCLC foram de $n = 4,2$ para a bicamada, $n = 3,6$ para as misturas 25:75, 50:50 e 60:40 e $n = 2,4$ para a mistura 40:60.

A mobilidade dos portadores de carga no regime SCLC trap-limited para os dispositivos da bicamada e das misturas foi determinada a partir do ajuste teórico aplicado as curvas experimentais log-log de J/V , usando o modelo descrito no Capítulo 3. Os ajustes para cada dispositivo são mostrados na Figura 69 para voltagens maiores do que V_Q .

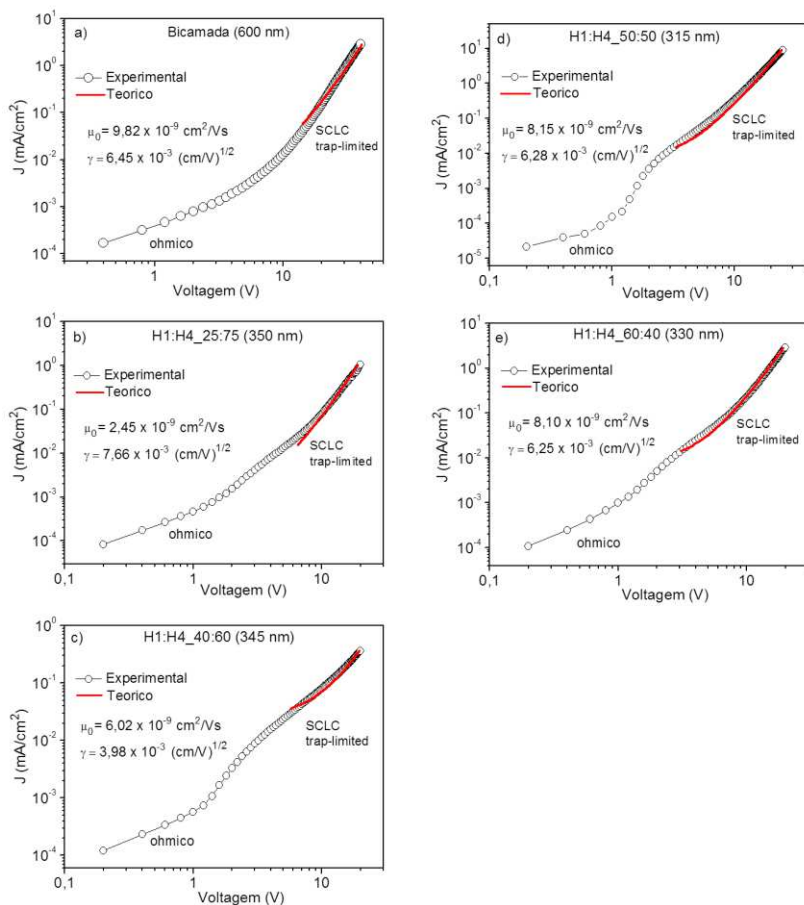


Figura 69. Gráficos log-log de J/V , onde a linha sólida vermelha representa o ajuste teórico no regime SCLC trap-limited para os dispositivos referentes **a)** à estrutura da bicamada e às misturas formadas a partir das proporções de H1:H4: **b)** 25:75, **c)** 40:60, **d)** 50:50, **e)** 60:40.

A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros μ_0 e γ obtidos a partir do ajuste teórico, juntamente com a mobilidade máxima para os dispositivos da bicamada e das misturas. Os valores de μ_0 e γ obtidos a

partir do ajuste teórico foram utilizados para calcular a mobilidade através da equação 9 para diferentes campos elétricos.

Tabela 12. Valores obtidos para μ_0 e γ a partir do ajuste teórico.

H1:H4	μ_0 (10^{-9} cm ² /V.s)	γ (10^{-3} (cm/V) ^{1/2})	μ (10^{-6} cm ² /V.s)*
Bicamada	9,82	6,45	2,64 (40V)
25:75	2,45	7,66	1,25 (20V)
40:60	6,02	3,98	0,19 (20V)
50:50	8,15	6,28	2,54 (21V)
60:40	8,10	6,25	1,63 (20V)

* Usando os parâmetros obtidos a partir do ajuste, a mobilidade foi calculada usando a equação 9 para o campo elétrico corrigido. Os valores de mobilidade apresentados na tabela para as diferentes composições de H1 e H4 são referentes ao campo elétrico de 6×10^7 V/m.

A Figura 70 mostra o gráfico da mobilidade dos portadores de carga em função da voltagem, para voltagens maiores do que V_Q . A partir do gráfico, os valores máximos de mobilidade foram obtidos para os dispositivos da bicamada e da mistura 50:50. Considerando o mesmo campo elétrico (6×10^7 V/m), estes valores foram de $2,6 \times 10^{-6}$ cm²/Vs em 40 V e de $2,5 \times 10^{-6}$ cm²/Vs em 21 V, respectivamente. Com exceção da mistura 40:60, os valores de mobilidade encontrados para os dispositivos da bicamada e das demais misturas são cerca de uma ordem de grandeza maior do que o valor de mobilidade dos dispositivos de H1 e de H4 investigados separadamente antes do annealing. O valor de mobilidade obtido para a mistura 40:60 em 20 V é equivalente ao valor de mobilidade apresentado pelos dispositivos de H1 e de H4 antes do annealing.

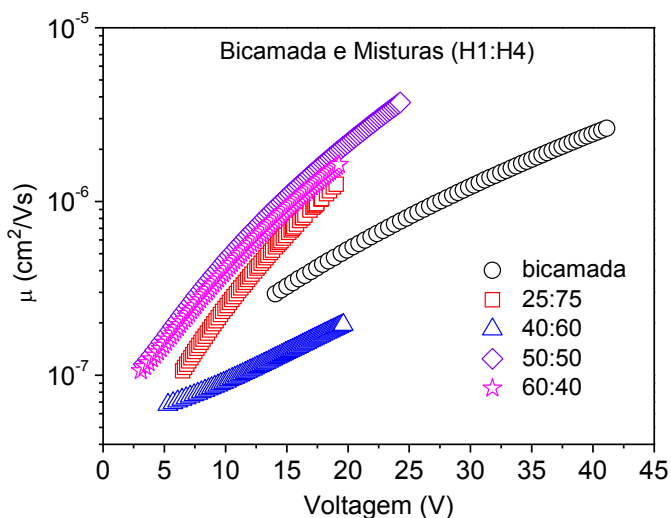


Figura 70. Gráfico da mobilidade em função da voltagem μ (V) no regime SCLC trap-limited para os dispositivos fabricados para a estrutura da bicamada e para as misturas formadas a partir dos compostos H1 e H4.

A Figura 71 (a) mostra os espectros de eletroluminescência obtidos para o dispositivo da bicamada e das misturas. Para todos os dispositivos os espectros de EL são similares, apresentando duas bandas de emissão. A banda de menor intensidade aparece em 554 nm e a banda correspondente ao máximo de intensidade da EL está centrada em torno de 644 nm. Apesar de que a banda da EL em 554 nm poderia estar relacionada com o máximo da EL observada para os dispositivos de H1 e H4 individuais, acredita-se que ela é principalmente atribuída a eletroluminescência do composto H1. A partir dos espectros de EL é possível observar que a medida que diminui a concentração do composto H1 nas misturas, a banda de emissão em 554 nm torna-se menos evidente, sendo ainda menos pronunciada no caso da mistura 25:75 (H1:H4). Além disso, para estes dispositivos contendo os compostos H1 e H4, a barreira de energia de 0,29 eV para a injeção de buracos a partir do composto H1 para o composto H4 e a barreira de

energia de 0,09 eV para a injeção de elétrons a partir do composto H4 para o composto H1, indica que os elétrons podem ser mais facilmente injetados a partir do composto H4 para o composto H1 (ou ainda, os elétrons podem ser facilmente injetados a partir do Ca para o LUMO do composto H1), resultando na recombinação dos portadores de carga principalmente dentro da camada emissora de H1.

O máximo da eletroluminescência para o dispositivo da bicamada aparece em torno de 639 nm, enquanto que o máximo da EL para as misturas foi observado em 644 nm, correspondendo a emissão na região do vermelho. O máximo da EL observado para a bicamada e para as misturas apresenta um red-shift de 39 e de 54 nm em relação ao máximo observado para a PL da bicamada e das misturas, respectivamente. O red-shift e o alargamento dos espectros de EL em comparação aos espectros de PL podem estar relacionados com a formação de estados exciplex (complexos excitados). Além da possibilidade de transferência de energia nas heterojunções de bicamada e de volume, sabe-se que em misturas compostas de um material doador e um material aceitador de elétrons, a formação de estados excitados bimoleculares por transferência eletrônica entre as moléculas da espécie doadora (neste caso, composto H1) e da espécie aceitadora (neste caso, composto H4) de elétrons é altamente facilitado.¹³⁷ Estados exciplex estáveis podem ser formados a partir de distâncias menores do que 0,4 nm entre as moléculas. Este é o caso das moléculas de H1 e H4.

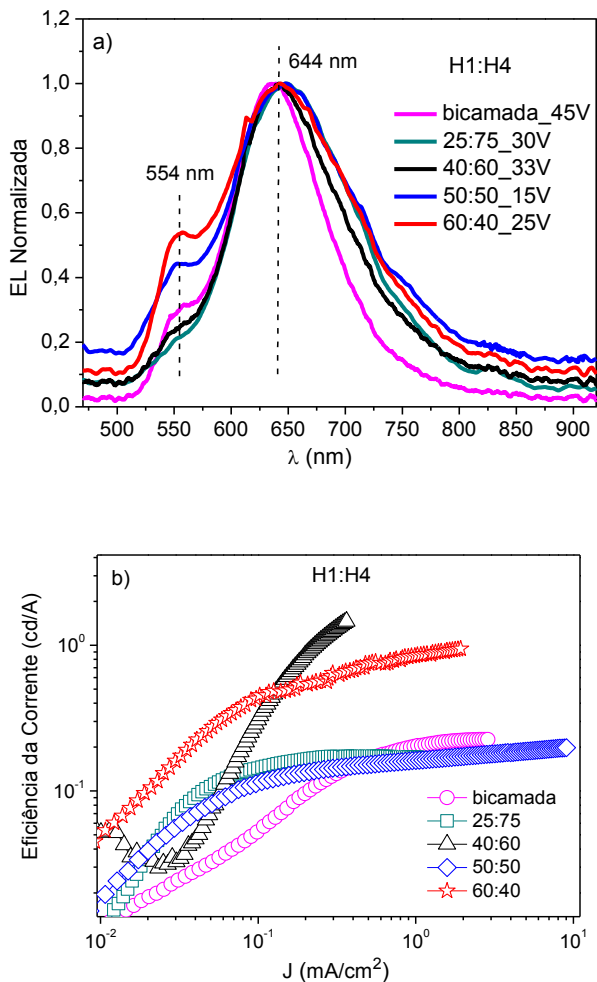


Figura 71. a) Espectros de eletroluminescência e b) gráfico da eficiência da corrente em função da densidade de corrente obtidos a partir dos dispositivos fabricados para a estrutura da bicamada e para as misturas produzidas a partir dos compostos H1 e H4.

Em dispositivos formados a partir da combinação de dois compostos, o acúmulo de cargas nas interfaces entre as camadas orgânicas é favorável à recombinação, a qual leva à formação dos éxcitons. A recombinação radiativa ocorre na região localizada próxima da heterojunção, dentro de uma espessura dada pelos portadores minoritários e pelo comprimento de difusão do éxciton. A eficiência da eletroluminescência é portanto proporcional às concentrações de portadores na camada emissora próxima da interface orgânico-orgânico. A presença de uma grande barreira de energia para os portadores majoritários é importante para atingir altos valores de luminância.³⁰

A Figura 71 (b) mostra o gráfico da eficiência da corrente em função da densidade de corrente para os dispositivos referentes à bicamada e às misturas. O gráfico mostra que os maiores valores para a eficiência da corrente em função da densidade de corrente são obtidos para os dispositivos das misturas 40:60 e 60:40. Entretanto, a eficiência da corrente observada para a bicamada e para as misturas 25:75 e 50:50 é mais estável, atingindo um patamar constante a partir de uma determinada densidade de corrente, enquanto que os dispositivos das misturas 40:60 e 60:40 não atingiram este patamar no intervalo de densidade de corrente medido.

A Tabela 13 mostra as características elétricas apresentadas pelos dispositivos da bicamada e das misturas, onde é possível perceber que em todos os casos, a eficiência da corrente em função da densidade de corrente foi superior aos valores apresentados pelos dispositivos individuais dos compostos H1 e H4. A luminância máxima foi observada para o dispositivo da mistura 60:40 contendo a maior proporção do composto H1 em relação ao composto H4, enquanto a luminância mais baixa foi obtida para o dispositivo da mistura 25:75, a qual apresenta a maior concentração do composto H4 em relação ao composto H1. Para os dispositivos das misturas, a luminância máxima observada aumenta à medida que aumenta a proporção de H1 em relação à H4 na composição da mistura.

Tabela 13. Desempenho dos dispositivos fabricados para a estrutura da bicamada e para as misturas formadas a partir dos compostos H1 e H4.

H1:H4	Eficiência da Corrente (cd/A)	Luminância (cd/m ²)	J (mA/cm ²)	Voltagem (V)	V _{turn-on} (V)
Bicamada	0,23	6,47	2,87	40	6,0
25:75	0,17	1,91	1,13	25	5,6
40:60	1,45	5,29	0,36	20	5,0
50:50	0,20	17,87	9,02	25	2,6
60:40	0,64	18,20	2,86	20	2,6

De forma geral, pode-se dizer que os dispositivos formados a partir da combinação dos compostos H1 e H4 apresentaram características elétricas superiores em comparação aos dispositivos individuais dos compostos H1 e H4. Isto pode ser explicado pelas interfaces orgânicas geradas entre as moléculas doadoras e aceitadoras, as quais devido a grande área de contato facilitam a injeção de elétrons e buracos, favorecendo o processo de recombinação do éxciton e também a formação dos estados exciplex.

4.6 Caracterização Elétrica – AC

As medidas de impedância em corrente alternada (AC) foram realizadas em paralelo à caracterização das medidas J/V para os dispositivos fabricados de acordo com a estrutura: ITO/PEDOT:PSS/CL/Ca/Al. A Figura 72 mostra os resultados para as componentes reais da impedância (Figura 72a, c) e da capacitância (Figura 72b, d) em função da frequência. O intervalo de frequência utilizado foi entre 0,1 e 10⁶ Hz, para uma tensão DC de 0,0 V e uma tensão AC de 0,5 V.

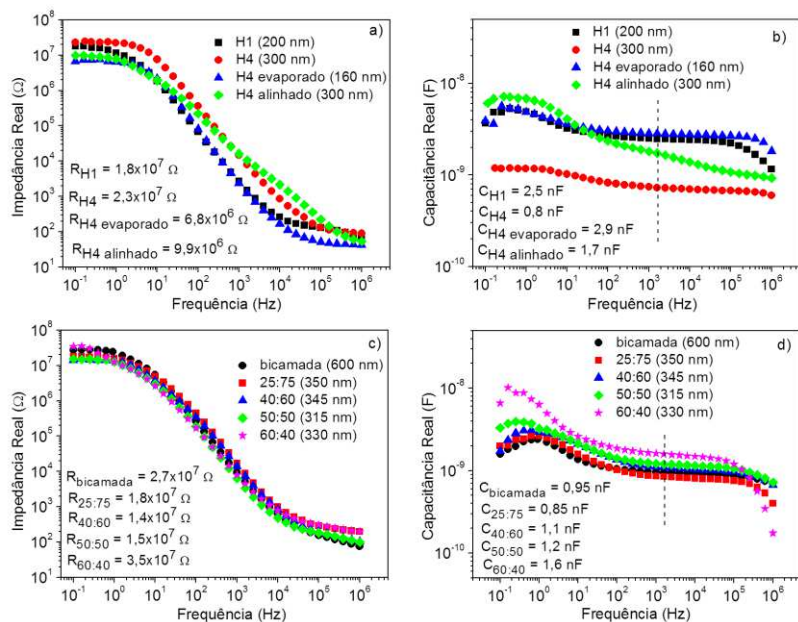


Figura 72. a) Componentes reais da impedância e da b) capacitância para os dispositivos referentes aos compostos H1, H4 spin-coating e H4 evaporado. c) Componentes reais da impedância e da d) capacitância para os dispositivos referentes à bicamada e às misturas. As medidas AC apresentadas foram realizadas à temperatura ambiente para $V_{DC} = 0,0 \text{ V}$ e $V_{AC} = 0,5 \text{ V}$.

Na Figura 72 (a) e (c) dois patamares nas curvas da componente real da impedância em função da frequência podem ser observados. O patamar que aparece na região de frequências superiores a 10^5 Hz está relacionado com a resistência dos contatos, apresentando contribuição efetiva da resistência do eletrodo de ITO. Enquanto que o patamar observado para as frequências inferiores a 10 Hz trata-se do regime DC, onde a componente real da impedância fornece a resistência elétrica das amostras, conforme visto na seção 3.7.2. No gráfico da componente real da impedância em função da frequência na Figura 72 (a), os patamares observados para frequências superiores a 10^5 Hz para os dispositivos dos filmes spin-coating alinhado e evaporado de H4 indicam uma menor resistência dos contatos (45Ω) em comparação ao dispositivo do filme spin-coating de H4 antes do alinhamento (100Ω). Isto sugere que os

filmes alinhado e evaporado formam interfaces mais suaves com os eletrodos. Para o regime de baixas frequências o filme alinhado de H4 também apresentou um valor de resistência menor do que o valor medido antes do alinhamento.

A partir do patamar observado no regime de baixas frequências para os dispositivos fabricados, foi possível obter o valor da resistência elétrica (R) e inferir a respeito da condutividade DC (σ_{DC}) das amostras, usando a equação 20. Estes valores podem ser comparados com a condutividade elétrica no regime ôhmico observado para as curvas J/V dos respectivos dispositivos. Conforme visto no Capítulo 3 (seção 3.7.1), a condutividade elétrica no regime ôhmico é proporcional ao coeficiente angular da reta dada pela curva J/V . Entretanto, aplicando a função logarítmica nos dois lados da equação, $J = \sigma E$, onde $E = V/d$ e d é a espessura da amostra, a condutividade a partir das curvas J/V ($\sigma_{J/V}$) está relacionada com o coeficiente linear (a) através da relação: $\sigma = 10^a d$. Os valores de condutividade elétrica obtidos a partir das medidas AC no regime de baixas frequências e a partir das curvas J/V no regime ôhmico estão apresentados a seguir na Tabela 14.

Os resultados obtidos a partir das medidas de capacitância AC para estes dispositivos foram principalmente utilizados para se determinar a constante dielétrica (ϵ) dos filmes orgânicos, a qual foi inserida na equação 12 para a realização do ajuste teórico às curvas experimentais J/V no regime SCLC trap-limited. A constante dielétrica foi calculada usando a equação, $C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d}$, onde C é a capacitância geométrica obtida a partir do patamar observado nas curvas da componente real da capacitância em função da frequência (Figura 72b, d), ϵ_0 é a constante de permissividade no vácuo ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m), $A = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ é a área ativa dos diodos e d é a espessura do filme líquido-cristalino. A capacitância geométrica obtida a partir do dispositivo para os filmes de H4 alinhado e evaporado (Figura 72b) foram maiores do que a capacitância geométrica para o filme spin-coating do composto H4 antes do alinhamento. No caso do filme evaporado, este resultado está em parte relacionado com a menor espessura do filme. Entretanto, é possível perceber que a constante dielétrica (ϵ) obtida a partir da medida de capacitância para os filmes alinhado e evaporado também é maior do que a constante dielétrica determinada para o filme spin-coating de H4

antes do alinhamento. Estes valores distintos para a constante dielétrica de um mesmo material processado de formas diferentes podem estar relacionados com a organização do material no filme. Como discutido anteriormente, o filme evaporado fornece uma estrutura mais compacta, enquanto que o filme spin-coating alinhado homeotropicamente induz um maior ordenamento molecular, com as colunas bem alinhadas perpendicularmente aos eletrodos e com as moléculas organizadas nas interfaces com os eletrodos.

Os dados determinados a partir das medidas de impedância e de capacitância realizadas para os dispositivos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Dados obtidos a partir da caracterização AC para os dispositivos fabricados.

	$R (10^7 \Omega)$	$^a \sigma_{DC} (10^{-9} \Omega \cdot m)^{-1}$	$^b \sigma_{J/V} (10^{-9} \Omega \cdot m)^{-1}$	C (nF)	$^c \epsilon$
H1	1,8	1,1	1,2	2,5	5,6
H4	2,3	1,3	1,1	0,8	3,0
H4 alinhado	1,0	3,0	2,0	1,7	5,8
H4 evaporado	0,7	2,3	3,0	2,9	5,2
bicamada	2,5	2,4	2,4	1,0	6,8
25:75	1,8	1,9	1,6	0,9	3,6
40:60	1,4	2,5	2,0	1,1	4,3
50:50	1,5	2,1	2,2	1,2	4,3
60:40	3,5	0,9	1,6	1,6	6,0

^aValores determinados a partir do patamar no regime de baixas frequências para a componente real da impedância. ^bValores determinados a partir dos ajustes lineares das curvas J/V no regime ôhmico para os dispositivos fabricados.

^cValores de ϵ utilizados na equação 12 para modelar as curvas J/V.

Para a maioria dos dispositivos investigados, os valores de condutividade obtidos a partir das medidas AC e a partir das curvas J/V mostram boa concordância entre si, sendo que a maior diferença foi observada para o filme de H4 spin-coating alinhado. Contudo, nos dois casos, os valores obtidos através das medidas AC e J/V mostram um aumento da condutividade após o alinhamento.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A caracterização de dois CLs discóticos inéditos derivados do centro perileno, H1 com o centro perileno tetraéster e H4 com o centro perileno diimida, foram apresentadas com a finalidade de verificar a potencialidade destes materiais como camada ativa em estruturas de diodo. A grande vantagem dos materiais estudados é que eles exibem a mesofase colunar hexagonal em um amplo intervalo de temperatura, incluindo a temperatura ambiente.

A estabilidade térmica da fase colunar hexagonal e da estrutura molecular foi estabelecida por análises térmicas de DSC e TGA, microscopia óptica de luz polarizada e difração de raio-x. Os compostos apresentaram propriedades de luminescência na região visível do espectro eletromagnético, apresentando um rendimento quântico de fluorescência relativamente alto. As medidas de emissão em função da temperatura foram realizadas a partir da temperatura ambiente até a fase isotrópica, sendo que para o composto perileno diimida, H4, estas medidas mostraram uma pronunciada supressão da fluorescência na fase colunar com um aumento brusco na transição para a fase isotrópica. Este efeito foi observado pela primeira vez de uma forma tão nítida e foi atribuído a formação dos agregados π -stacking na estrutura colunar organizada. Para o composto perileno tetraéster a intensidade da fluorescência diminuiu com o aumento da temperatura, indicando que as interações intermoleculares são mais fortes para o composto H4. A orientação face-on foi induzida para o filme de H4 produzido por spin-coating na estrutura de diodo. O dispositivo foi submetido a um tratamento térmico em 120 °C por três horas e a ocorrência do alinhamento homeotrópico foi observada somente na região do filme embaixo do contato metálico, indicando que a transição orientacional do CL requer forte confinamento entre duas superfícies sólidas. O alinhamento homeotrópico resultou em uma significativa melhora das propriedades elétricas do dispositivo, sendo que um aumento de quatro ordens de grandeza para a densidade de corrente e um aumento de cinco ordens de grandeza para a mobilidade de carga foram observados. Este aumento foi atribuído a forte sobreposição dos orbitais π após o

alinhamento, favorecendo o transporte dos portadores de carga. Portanto, demonstramos que a retificação da corrente e a intensidade da eletroluminescência podem ser melhoradas a partir do alinhamento da mesofase colunar, o qual foi um dos resultados mais significativos deste trabalho. Para o composto H4 um filme fino foi produzido pelo processo de evaporação térmica na estrutura de diodo. Apesar de o alinhamento homeotrópico não ter sido induzido para o filme evaporado, um forte fator de retificação para a corrente foi observado mesmo antes da realização de tratamento térmico. Este resultado sugere que o filme evaporado é mais ordenado, apresentando um empacotamento molecular compacto, no qual as moléculas provavelmente estão mais próximas do que no filme spin-coating antes do aquecimento.

As curvas de densidade de corrente em função da voltagem aplicada (J/V) revelaram um comportamento ôhmico para baixas voltagens seguido pelo regime SCLC limitado por armadilhas para voltagens maiores. O transporte de carga no regime SCLC limitado por armadilhas foi modelado assumindo uma dependência da mobilidade com o campo elétrico de acordo com o modelo de Poole-Frenkel. Os valores de mobilidade obtidos a partir do ajuste no regime SCLC das curvas J/V mostraram boa concordância com os valores de mobilidade obtidos a partir das medidas de Tempo de Voo (TOF) e Foto-CELIV realizadas para o filme de H4 alinhado. O modelo utilizado, apesar de abordar de forma simplificada os processos envolvidos, apresentou resultados satisfatórios, adequando-se muito bem aos resultados experimentais obtidos. Dessa forma, o mesmo modelo pode ser aplicado a outros sistemas orgânicos no tratamento das curvas J/V no regime SCLC trap-limited. A mobilidade para o filme de H4 evaporado foi determinada através de uma estrutura de transistor. Apesar da baixa corrente observada entre os eletrodos source e drain, as curvas características mostraram um típico comportamento de transistor. O valor da mobilidade foi obtido a partir do regime de saturação e mostrou boa aproximação com o valor encontrado a partir das curvas J/V no regime SCLC.

Para o composto H1 os procedimentos de annealing na tentativa de indução da orientação face-on resultaram em rompimentos no contato metálico, prejudicando as medidas elétricas realizadas após o aquecimento. Antes do aquecimento, as propriedades elétricas obtidas para o dispositivo de H1 foram superiores em relação ao dispositivo de

H4 antes do aquecimento, sendo que um maior grau de retificação para a corrente e uma maior intensidade de eletroluminescência foram observados para o dispositivo de H1 na estrutura de diodo utilizada.

Dispositivos de bicamada e heterojunção de volume também foram produzidos a partir da combinação dos compostos H1 e H4. O espectro de eletroluminescência para os dispositivos individuais de H1 e H4 exibiram uma banda de emissão na região do verde, enquanto que nas estruturas da bicamada e das misturas uma eletroluminescência vermelha foi observada. Este resultado é devido à formação de estados excíplex a partir da transferência eletrônica entre as interfaces das moléculas doadoras (H1) e aceitadoras (H4) de elétrons.

Os resultados prévios obtidos e as colaborações estabelecidas durante o desenvolvimento deste trabalho criaram um cenário bastante promissor no sentido de aprimorar e inovar a utilização destes compostos em dispositivos como OLEDs, OFETs e fotovoltaicos. Dando continuidade a este trabalho podemos citar como perspectivas futuras:

- A aplicação do filme evaporado de H4 em uma estrutura de transistor, na qual o material utilizado para os eletrodos source e drain possua uma função trabalho mais próxima do nível de energia LUMO do composto H4, reduzindo a barreira de injeção para os elétrons. Pode-se utilizar alumínio, por exemplo;
- A investigação do alinhamento homeotrópico para o composto H1 sem um processo que envolva temperatura. Pode-se verificar a indução da orientação face-on através da aplicação de campo elétrico e campo magnético e através de tratamentos de superfície. Esta investigação do alinhamento homeotrópico também pode ser realizada para os filmes das misturas de H1 e H4;
- O estudo da morfologia das misturas para investigar a respeito das interfaces entre as moléculas dos compostos H1 e H4. O microscópio de força atômica (AFM) pode ser utilizado para verificar a heterojunção de volume e a separação de fases. A variação do solvente para a formação das misturas por spin-coating também pode ser crítica, influenciando consideravelmente na rugosidade;

- Analisar mais detalhadamente as medidas de impedância AC. Pode ser feito um estudo dos processos de relaxação dielétrica presentes nos dispositivos constituídos pelos compostos H1 e H4 individuais e para os dispositivos formados a partir da combinação destes dois compostos;
- A fim de aprimorar o desempenho dos dispositivos na estrutura de diodo de monocamada de H1 e H4, camadas transportadoras de buracos ou bloqueadoras de elétrons podem ser empregadas em uma estrutura de multicamadas.

Por fim é válido mencionar que este trabalho contribuiu de forma significativa para a implementação desta linha de pesquisa no grupo de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos do Departamento de Física da UFSC. Além disso, o desenvolvimento deste trabalho de doutoramento contribui para a pesquisa científica e tecnológica do país na área de utilização de novos materiais, principalmente CLs, para aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos, sendo que alguns dos resultados obtidos foram publicados e outros estão em fase de preparação. É importante enfatizar que não existem muitos trabalhos no Brasil voltados para a pesquisa em CLs como semicondutores orgânicos aplicados em dispositivos eletrônicos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Ruiz, C.; Garcia-Frutos, E. M.; Hennrich, G.; Gomez-Lor, B. Organic Semiconductors toward Electronic Devices: High Mobility and Easy Processability. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 11, p. 1428-1436. 2012.
- (2) Friend, R. H. Conjugated polymers. New materials for optoelectronic devices. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 425-430. 2001.
- (3) Sirringhaus, H. Device physics of Solution-processed organic field-effect transistors. **Advanced Materials**, v. 17, n. 20, p. 2411-2425. 2005.
- (4) Dong, H. L.; Wang, C. L.; Hu, W. P. High performance organic semiconductors for field-effect transistors. **Chemical Communications**, v. 46, n. 29, p. 5211-5222. 2010.
- (5) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. Solar cell efficiency tables (version 37). **Progress in Photovoltaics**, v. 19, n. 1, p. 84-92. 2011.
- (6) Yu, Z. B.; Niu, X. F.; Liu, Z. T.; Pei, Q. B. Intrinsically Stretchable Polymer Light-Emitting Devices Using Carbon Nanotube-Polymer Composite Electrodes. **Advanced Materials**, v. 23, n. 34, p. 3989. 2011.
- (7) Koch, N. Organic electronic devices and their functional interfaces. **Chemphyschem**, v. 8, n. 10, p. 1438-1455. 2007.
- (8) Kaafarani, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 378-396. 2011.
- (9) O'Neill, M.; Kelly, S. M. Liquid crystals for charge transport, luminescence, and photonics. **Advanced Materials**, v. 15, n. 14, p. 1135-1146. 2003.

- (10) Hanna, J. Towards a new horizon of optoelectronic devices with liquid crystals. **Opto-Electronics Review**, v. 13, n. 4, p. 259-267. 2005.
- (11) Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J. Y.; Mullen, K.; Zentel, R. Liquid Crystalline Ordering and Charge Transport in Semiconducting Materials. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 14, p. 1179-1202. 2009.
- (12) Bushby, R. J.; Kawata, K. Liquid crystals that affected the world: discotic liquid crystals. **Liquid Crystals**, v. 38, n. 11-12, p. 1415-1426. 2011.
- (13) O'Neill, M.; Kelly, S. M. Ordered Materials for Organic Electronics and Photonics. **Advanced Materials**, v. 23, n. 5, p. 566-584. 2011.
- (14) Westphal, E.; Bechtold, I. H.; Gallardo, H. Synthesis and Optical/Thermal Behavior of New Azo Photosensitized Discotic Liquid Crystals. **Macromolecules**, v. 43, n. 3, p. 1319-1328. 2010.
- (15) Choudhury, T. D.; Rao, N. V. S.; Tenent, R.; Blackburn, J.; Gregg, B.; Smalyukh, I. I. Homeotropic Alignment and Director Structures in Thin Films of Triphenylamine-Based Discotic Liquid Crystals Controlled by Supporting Nanostructured Substrates and Surface Confinement. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 4, p. 609-617. 2011.
- (16) Adam, D.; Closs, F.; Frey, T.; Funhoff, D.; Haarer, D.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P.; Siemensmeyer, K. Transient Photoconductivity in a Discotic Liquid-Crystal. **Physical Review Letters**, v. 70, n. 4, p. 457-460. 1993.
- (17) Funahashi, M.; Hanna, J. Fast hole transport in a new calamitic liquid crystal of 2-(4'-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 11, p. 2184-2187. 1997.
- (18) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Siemensmeyer, K.; Eitzbach, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. Fast

Photoconduction in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid-Crystal. **Nature**, v. 371, n. 6493, p. 141-143. 1994.

(19) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Paulus, W.; Siemensmeyer, K.; Eitzbach, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. Photoconductivity in the Columnar Phases of a Glassy Discotic Twin. **Advanced Materials**, v. 7, n. 3, p. 276-280. 1995.

(20) van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Mullen, K.; Geerts, Y.; Brand, J. D. Rapid charge transport along self-assembling graphitic nanowires. **Advanced Materials**, v. 10, n. 1, p. 36. 1998.

(21) Funahashi, M.; Hanna, J. Impurity effect on charge carrier transport in smectic liquid crystals. **Chemical Physics Letters**, v. 397, n. 4-6, p. 319-323. 2004.

(22) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. Materials design for ambient stability of n-type charge transport. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 49, p. 15259-15278. 2007.

(23) Wurthner, F.; Schmidt, R. Electronic and crystal engineering of acenes for solution-processible self-assembling organic semiconductors. **Chemphyschem**, v. 7, n. 4, p. 793-797. 2006.

(24) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. **Science**, v. 293, n. 5532, p. 1119-1122. 2001.

(25) van de Craats, A. M.; Stutzmann, N.; Bunk, O.; Nielsen, M. M.; Watson, M.; Mullen, K.; Chanzy, H. D.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. Meso-epitaxial solution-growth of self-organizing discotic liquid-crystalline semiconductors. **Advanced Materials**, v. 15, n. 6, p. 495-499. 2003.

(26) Pouzet, E.; De Cupere, V.; Heintz, C.; Andreasen, J. W.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Gbabode, G.; Geerts, Y. H. Homeotropic Alignment of a Discotic Liquid Crystal Induced by a Sacrificial Layer. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14398-14406. 2009.

(27) Bushby, R. J.; Kelly, S. M.; O'Neill, M. **Liquid crystalline semiconductors : materials, properties and applications**; Springer: Dordrecht ; London, 2013.

(28) van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Schlichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Mullen, K. Charge transport in mesomorphic derivatives of perylene. **Synthetic Metals**, v. 102, n. 1-3, p. 1550-1551. 1999.

(29) Seguy, I.; Destruel, P.; Bock, H. An all-columnar bilayer light-emitting diode. **Synthetic Metals**, v. 111, p. 15-18. 2000.

(30) Seguy, I.; Jolinat, P.; Destruel, P.; Farenc, J.; Mamy, R.; Bock, H.; Ip, J.; Nguyen, T. P. Red organic light emitting device made from triphenylene hexaester and perylene tetraester. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 10, p. 5442-5448. 2001.

(31) Hassheider, T.; Benning, S. A.; Kitzerow, H. S.; Achard, M. F.; Bock, H. Color-tuned electroluminescence from columnar liquid crystalline alkyl arenecarboxylates. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 11, p. 2060-2063. 2001.

(32) Bushby, R. J.; Lozman, O. R. Photoconducting liquid crystals. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 569-578. 2002.

(33) Marcon, V.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Dahl, J.; Kirkpatrick, J.; Patwardhan, S.; Grozema, F.; Andrienko, D. Understanding Structure-Mobility Relations for Perylene Tetracarboxydiimide Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 32, p. 11426-11432. 2009.

(34) Inokuchi, H. The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow. **Organic Electronics**, v. 7, n. 2, p. 62-76. 2006.

(35) Li, Z. R.; Meng, H. **Organic light-emitting materials and devices**; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, 2007.

(36) So, F. **Organic electronics : materials, processing, devices and applications**; CRC Press: Boca Raton, FL, 2010.

(37) Brütting, W.; Adachi, C.; Holmes, R. J. D. **Physics of organic semiconductors**; 2nd completely new rev. ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.

(38) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva, D. A.; Bredas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4436-4451. 2004.

(39) Klauk, H. **Organic electronics : materials, manufacturing and applications**; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.

(40) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Bredas, J. L. Charge transport in organic semiconductors. **Chemical reviews**, v. 107, n. 4, p. 926-952. 2007.

(41) McMahon, D. P.; Troisi, A. Organic Semiconductors: Impact of Disorder at Different Timescales. **Chemphyschem**, v. 11, n. 10, p. 2067-2074. 2010.

(42) Gray, G. W.; Winsor, P. A. **Liquid crystals and plastic crystals : Vol 1 Preparation, constitution and applications**; Wiley: [S.I.], 1974.

(43) Kumar, S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 1, p. 83-109. 2006.

(44) Bechtold, I. H. Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 333-342. 2005.

- (45) Carou, J. Q. **Flow a Nematic Liquid Crystal**, PhD, University of Strathclyde Glasgow, 2007.
- (46) Goodby, J. W.; Bruce, D. W.; Hird, M.; Imrie, C.; Neal, M. An introduction to Materials Discussion No. 4: Molecular topology in liquid crystals - 11-14 September 2001, Grasmere. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 2631-2636. 2001.
- (47) Friedel, G. Les États Mésomorphes de la Matière. **Annales de Physique**, v. 18, p. 273-474. 1922.
- (48) Demus, D. **Handbook of liquid crystals**; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 1998; Vol. 2A.
- (49) Singh, S.; Dunmur, D. **Liquid crystals : fundamentals**; World Scientific: New Jersey, 2002.
- (50) Dierking, I. **Textures of liquid crystals**; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- (51) Shimizu, Y.; Oikawa, K.; Nakayama, K. I.; Guillon, D. Mesophase semiconductors in field effect transistors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 40, p. 4223-4229. 2007.
- (52) Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. Liquid-Crystals of Disc-Like Molecules. **Pramana**, v. 9, n. 5, p. 471-480. 1977.
- (53) Demus, D. **Handbook of liquid crystals**; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 1998; Vol. 2B.
- (54) Sergeyeve, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 12, p. 1902-1929. 2007.
- (55) Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hagele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. Discotic liquid crystals: From tailor-made synthesis to plastic

electronics. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 26, p. 4832-4887. 2007.

(56) Wittmann, J. C.; Smith, P. Highly Oriented Thin-Films of Poly(Tetrafluoroethylene) as a Substrate for Oriented Growth of Materials. **Nature**, v. 352, n. 6334, p. 414-417. 1991.

(57) Xu, S. D.; Zeng, Q. D.; Lu, J.; Wang, C.; Wan, L. J.; Bai, C. L. The two-dimensional self-assembled n-alkoxy-substituted stilbenoid compounds and triphenylenes studied by scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, v. 538, n. 1-2, p. L451-L459. 2003.

(58) Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. One-dimensional ion-conductive polymer films: Alignment and fixation of ionic channels formed by self-organization of polymerizable columnar liquid crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 16, p. 5570-5577. 2006.

(59) Hoogboom, J.; Garcia, P. M. L.; Otten, M. B. J.; Elemans, J. A. A. W.; Sly, J.; Lazarenko, S. V.; Rasing, T.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. Tunable command layers for liquid crystal alignment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 31, p. 11047-11052. 2005.

(60) Thiebaut, O.; Bock, H.; Grelet, E. Face-on Oriented Bilayer of Two Discotic Columnar Liquid Crystals for Organic Donor-Acceptor Heterojunction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 20, p. 6886. 2010.

(61) Kelber, J.; Achard, M. F.; Garreau-de Bonneval, B.; Bock, H. Columnar Benzoperylene-Hexa- and Tetracarboxylic Imides and Esters: Synthesis, Mesophase Stabilisation and Observation of Charge-Transfer Interactions between Electron-Donating Esters and Electron-Accepting Imides. **Chemistry-a European Journal**, v. 17, n. 29, p. 8145-8155. 2011.

(62) Grelet, E.; Dardel, S.; Bock, H.; Goldmann, M.; Lacaze, E.; Nallet, F. Morphology of open films of discotic hexagonal columnar liquid

- crystals as probed by grazing incidence X-ray diffraction. **European Physical Journal E**, v. 31, n. 4, p. 343-349. 2010.
- (63) Brunet, T.; Thiebaut, O.; Charlet, E.; Bock, H.; Kelber, J.; Grelet, E. Anchoring transition in confined discotic columnar liquid crystal films. **Epl**, v. 93, n. 1 2011.
- (64) Hoeseterey, D. C.; Letson, G. M. The trapping of photocarriers in anthracene by anthraquinone, anthrone and naphthacene. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 24, p. 1609-1615. 1963.
- (65) Ahn, H.; Ohno, A.; Hanna, J. I. Impurity effects on charge carrier transport in various mesophases of smectic liquid crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 9 2007.
- (66) Iino, H.; Hanna, J.; Haarer, D. Electronic and ionic carrier transport in discotic liquid crystalline photoconductor. **Physical Review B**, v. 72, n. 19 2005.
- (67) Iino, H.; Hanna, J. I. Electronic and ionic transports for negative charge carriers in smectic liquid crystalline photoconductor. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 47, p. 22120-22125. 2005.
- (68) Iino, H.; Hanna, J. Ambipolar charge carrier transport in liquid crystals. **Opto-Electronics Review**, v. 13, n. 4, p. 295-302. 2005.
- (69) Iino, H.; Hanna, J.; Bushby, R. J.; Movaghar, B.; Whitaker, B. J. Hopping conduction in the columnar liquid crystal phase of a dipolar discogen. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 4 2006.
- (70) Kreouzis, T.; Donovan, K. J.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Lozman, O. R.; Liu, Q. Temperature-independent hole mobility in discotic liquid crystals. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 4, p. 1797-1802. 2001.
- (71) Shiyanovskaya, I.; Singer, K. D.; Twieg, R. J.; Sukhomlinova, L.; Gettwert, V. Electronic transport in smectic liquid crystals. **Physical Review E**, v. 65, n. 4 2002.

- (72) Friedman, L. Transport Properties of Organic Semiconductors. **Physical Review**, v. 133, n. 6A, p. 1668. 1964.
- (73) Bassler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors - a Monte-Carlo Simulation Study. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v. 175, n. 1, p. 15-56. 1993.
- (74) Borsenberger, P. M.; Pautmeier, L.; Bassler, H. Charge Transport in Disordered Molecular-Solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 8, p. 5447-5454. 1991.
- (75) Holstein, T. Studies of Polaron Motion .1. The Molecular-Crystal Model. **Annals of Physics**, v. 8, n. 3, p. 325-342. 1959.
- (76) Chang, J. F.; Sirringhaus, H.; Giles, M.; Heeney, M.; McCulloch, I. Relative importance of polaron activation and disorder on charge transport in high-mobility conjugated polymer field-effect transistors. **Physical Review B**, v. 76, n. 20 2007.
- (77) Parris, P. E.; Kus, M.; Kenkre, V. M. Fokker-Planck analysis of the nonlinear field dependence of a carrier in a band at arbitrary temperatures. **Physics Letters A**, v. 289, n. 4-5, p. 188-192. 2001.
- (78) Arikainen, E. O.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J.; Movaghar, B.; Wood, A. Effects of side-chain length on the charge transport properties of discotic liquid crystals and their implications for the transport mechanism. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 12, p. 2161-2165. 1995.
- (79) Bleyl, I.; Erdelen, C.; Schmidt, H. W.; Haarer, D. One-dimensional hopping transport in a columnar discotic liquid-crystalline glass. **Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties**, v. 79, n. 3, p. 463-475. 1999.

- (80) Ohno, A.; Hanna, J. Simulated carrier transport in smectic mesophase and its comparison with experimental result. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 5, p. 751-753. 2003.
- (81) Funahashi, M.; Hanna, J. Mesomorphic behaviors and charge carrier transport in terthiophene derivatives. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 410, p. 529-540. 2004.
- (82) Facchetti, A. Semiconductors for organic transistors. **Materials Today**, v. 10, n. 3, p. 28-37. 2007.
- (83) Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Sirringhaus, H.; Pakula, T.; Mullen, K. A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzoeoronene. **Advanced Materials**, v. 17, n. 6, p. 684. 2005.
- (84) Xiao, S. X.; Myers, M.; Miao, Q.; Sanaur, S.; Pang, K. L.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. Molecular wires from contorted aromatic compounds. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 45, p. 7390-7394. 2005.
- (85) Funahashi, M.; Hanna, J. Fast ambipolar carrier transport in smectic phases of phenyl-naphthalene liquid crystal. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 5, p. 602-604. 1997.
- (86) Funahashi, M.; Hanna, J. High ambipolar carrier mobility in self-organizing terthiophene derivative. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 18, p. 2574-2576. 2000.
- (87) Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T. Highly soluble [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 51, p. 15732. 2007.
- (88) Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. Molecular ordering of high-performance soluble molecular semiconductors and re-evaluation of

their field-effect transistor characteristics. **Advanced Materials**, v. 20, n. 18, p. 3388. 2008.

(89) Iino, H.; Hanna, J. Availability of Liquid Crystallinity in Solution Processing for Polycrystalline Thin Films. **Advanced Materials**, v. 23, n. 15, p. 1748. 2011.

(90) Nelson, J. Solar energy - Solar cells by self-assembly? **Science**, v. 293, n. 5532, p. 1059-1060. 2001.

(91) Wong, W. W. H.; Singh, T. B.; Vak, D.; Pisula, W.; Yan, C.; Feng, X. L.; Williams, E. L.; Chan, K. L.; Mao, Q. H.; Jones, D. J.; Ma, C. Q.; Mullen, K.; Bauerle, P.; Holmes, A. B. Solution Processable Fluorenyl Hexa-peri-hexabenzocoronenes in Organic Field-Effect Transistors and Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 6, p. 927-938. 2010.

(92) Schmidtke, J. P.; Friend, R. H.; Kastler, M.; Mullen, K. Control of morphology in efficient photovoltaic diodes from discotic liquid crystals. **Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 17 2006.

(93) Erten, S.; Eren, E.; Icli, S. Dye sensitized solar cell based on 1,8-naphthalene benzimidazole comprising carboxyl group. **European Physical Journal-Applied Physics**, v. 38, n. 3, p. 227-230. 2007.

(94) Patnaik, P. **A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances**; 3rd ed.; John Wiley: Hoboken, NJ, 2007.

(95) Demus, D. **Handbook of liquid crystals**; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 1998; Vol. V. 1.

(96) Sienkowska, M. J.; Monobe, H.; Kaszynski, P.; Shimizu, Y. Photoconductivity of liquid crystalline derivatives of pyrene and carbazole. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 14, p. 1392-1398. 2007.

(97) Perlich, J.; Rubeck, J.; Botta, S.; Gehrke, R.; Roth, S. V.; Ruderer, M. A.; Prams, S. M.; Rawolle, M.; Zhong, Q.; Korstgens, V.; Muller-

Buschbaum, P. Grazing incidence wide angle x-ray scattering at the wiggler beamline BW4 of HASYLAB. **Review of Scientific Instruments**, v. 81, n. 10 2010.

(98) Drexhage, K. H. Fluorescence Efficiency of Laser-Dyes. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 421-428. 1976.

(99) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. **Advanced Materials**, v. 23, n. 20, p. 2367-2371. 2011.

(100) Hellstrom, S.; Zhang, F. L.; Inganas, O.; Andersson, M. R. Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells. **Dalton Transactions**, n. 45, p. 10032-10039. 2009.

(101) Huo, L. J.; Chen, H. Y.; Hou, J. H.; Chen, T. L.; Yang, Y. Low band gap dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole-containing polymers, synthesis, characterization and photovoltaic application. **Chemical Communications**, n. 37, p. 5570-5572. 2009.

(102) Zhu, R.; Wen, G. A.; Feng, J. C.; Chen, R. F.; Zhao, L.; Yao, H. P.; Fan, Q. L.; Wei, W.; Peng, B.; Huang, W. Di-channel polyfluorene containing spiro-bridged oxadiazole branches. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 21, p. 1729-1735. 2005.

(103) Chen, S. J.; Zhang, Q. Y.; Gu, J. W.; Ma, M. L.; Zhang, L.; Zhou, J.; Zhou, Y. Y. A new conjugated polymer with donor-acceptor architectures based on alternating 1,4-divinyl-2,5-dioctyloxybenzene and 5,8-(2,3-dipyridyl)-quinoxaline: Synthesis, characterization, and photoinduced charge transfer. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 6, p. 454-464. 2012.

(104) Thelakkat, M.; Schmidt, H. W. Synthesis and properties of novel derivatives of 1,3,5-tris(diarylamino)benzenes for electroluminescent devices. **Advanced Materials**, v. 10, n. 3, p. 219. 1998.

- (105) Ashraf, R. S.; Shahid, M.; Klemm, E.; Al-Ibrahim, M.; Sensfuss, S. Thienopyrazine-based low-bandgap poly(heteroaryleneethynylene) for photovoltaic devices. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 17, p. 1454-1459. 2006.
- (106) Lampert, M. A.; Mark, P. **Current injection in solids**; Academic Press: New York,, 1970.
- (107) Mott, N. F.; Gurney, R. W. **Electronic processes in ionic crystals**; 2d ed.; Dover Publications: New York,, 1964.
- (108) Blom, P. W. M.; deJong, M. J. M.; vanMunster, M. G. Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene). **Physical Review B**, v. 55, n. 2, p. R656-R659. 1997.
- (109) Chinaglia, D. L.; Gozzi, G.; Alfaro, R. A. M.; Hessel, R. Impedance spectroscopy used in a teaching lab. **Revista brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4 2008.
- (110) Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. **Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications**; 2nd ed. / edited by Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald. ed.; [Chichester] : Wiley-Interscience: Hoboken, N.J., 2005.
- (111) Bushby, R. J.; Lozman, O. R. Photoconduction liquid crystals. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 6, n. 6, p. 569-578. 2002.
- (112) Juska, G.; Arlauskas, K.; Viliunas, M.; Kocka, J. Extraction current transients: New method of study of charge transport in microcrystalline silicon. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 21, p. 4946-4949. 2000.
- (113) Mozer, A. J.; Sariciftci, N. S.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Osterbacka, R.; Westerling, M.; Juska, G. Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the

photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 11 2005.

(114) Tonzola, C. J.; Alam, M. M.; Kaminsky, W.; Jenekhe, S. A. New n-type organic semiconductors: Synthesis, single crystal structures, cyclic voltammetry, photophysics, electron transport, and electroluminescence of a series of diphenylanthrazolines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 44, p. 13548-13558. 2003.

(115) Wicklein, A.; Muth, M. A.; Thelakkat, M. Room temperature liquid crystalline perylene diester benzimidazoles with extended absorption. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 39, p. 8646-8652. 2010.

(116) Hayer, A.; de Halleux, V.; Kohler, A.; El-Garouhy, A.; Meijer, E. W.; Barbera, J.; Tant, J.; Levin, J.; Lehmann, M.; Gierschner, J.; Cornil, J.; Geerts, Y. H. Highly fluorescent crystalline and liquid crystalline columnar phases of pyrene-based structures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 15, p. 7653-7659. 2006.

(117) Alvarez, L.; Barbera, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T. Supramolecular chirality of columnar mesophases consisting of H-bonded complexes of melamine and polycatenar benzoic acids. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 38, p. 3768-3773. 2006.

(118) Wang, N.; Li, Y. J.; He, X. R.; Gan, H. Y.; Li, Y. L.; Huang, C. S.; Xu, X. H.; Xiao, J. C.; Wang, S.; Liu, H. B.; Zhu, D. B. Synthesis and characterization of a novel electrical and optical-active triads containing fullerene and perylenebisimide units. **Tetrahedron**, v. 62, n. 6, p. 1216-1222. 2006.

(119) Yang, L. Y.; Shi, M. M.; Wang, M.; Chen, H. Z. Synthesis, electrochemical, and spectroscopic properties of soluble perylene monoimide diesters. **Tetrahedron**, v. 64, n. 22, p. 5404-5409. 2008.

(120) Benning, S.; Kitzerow, H. S.; Bock, H.; Achard, M. F. Fluorescent columnar liquid crystalline 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylene. **Liquid Crystals**, v. 27, n. 7, p. 901-906. 2000.

- (121) Liu, S. G.; Sui, G. D.; Cormier, R. A.; Leblanc, R. M.; Gregg, B. A. Self-organizing liquid crystal perylene diimide thin films: Spectroscopy, crystallinity, and molecular orientation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1307-1315. 2002.
- (122) Lakowicz, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**; 3rd ed.; Springer: New York, 2006.
- (123) An, Z. **Perylene based materials: potential components in organic electronics and opto electronics.**, PhD, Georgia Institut of Technology, Georgia, 2005.
- (124) Lock, M. P. E.; Andrews, D. L.; Jones, G. A. On the nature of long range electronic coupling in a medium: Distance and orientational dependence for chromophores in molecular aggregates. **Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 4 2014.
- (125) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. Liquid crystalline perylene diimides: Architecture and charge carrier mobilities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 45, p. 11057-11066. 2000.
- (126) Egbe, D. A. M.; Turk, S.; Rathgeber, S.; Kuhnlenz, F.; Jadhav, R.; Wild, A.; Birckner, E.; Adam, G.; Pivrikas, A.; Cimrova, V.; Knor, G.; Sariciftci, N. S.; Hoppe, H. Anthracene Based Conjugated Polymers: Correlation between pi-pi-Stacking Ability, Photophysical Properties, Charge Carrier Mobility, and Photovoltaic Performance. **Macromolecules**, v. 43, n. 3, p. 1261-1269. 2010.
- (127) Cristiano, R.; Eccher, J.; Bechtold, I. H.; Tironi, C. N.; Vieira, A. A.; Molin, F.; Gallardo, H. Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tristriazolotriazine. **Langmuir**, v. 28, n. 31, p. 11590-11598. 2012.

- (128) Yasuda, T.; Ooi, H.; Morita, J.; Akama, Y.; Minoura, K.; Funahashi, M.; Shimomuro, T.; Kato, T. pi-Conjugated Oligothiophene-Based Polycatenar Liquid Crystals: Self-Organization and Photoconductive, Luminescent, and Redox Properties. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 3, p. 411-419. 2009.
- (129) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Robertson, J. W. F.; Nolde, F.; Kohl, C.; Mullen, K. Pronounced supramolecular order in discotic donor-acceptor mixtures. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, n. 5, p. 819-823. 2006.
- (130) Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Faria, G. C.; Gallardo, H.; Molin, F.; Gobo, N. R. S.; de Oliveira, K. T.; von Seggern, H. New Columnar Zn-Phthalocyanine Designed for Electronic Applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 45, p. 13554-13560. 2012.
- (131) Eccher, J.; Faria, G. C.; Bock, H.; von Seggern, H.; Bechtold, I. H. Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11935-11943. 2013.
- (132) Faria, G. C. **Structure and dynamics of poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl-co-benzothiadiazole) (F8BT) and correlations with its electrical properties**, PhD, USP, Technischen Universität Darmstadt, São Carlos, Darmstadt, 2011.
- (133) Nicolai, H. T.; Mandoc, M. M.; Blom, P. W. M. Electron traps in semiconducting polymers: Exponential versus Gaussian trap distribution. **Physical Review B**, v. 83, n. 19 2011.
- (134) Kastler, M.; Pisula, W.; Laquai, F.; Kumar, A.; Davies, R. J.; Balushev, S.; Garcia-Gutierrez, M. C.; Wasserfallen, D.; Butt, H. J.; Riekell, C.; Wegner, G.; Mullen, K. Organization of charge-carrier pathways for organic electronics. **Advanced Materials**, v. 18, n. 17, p. 2255. 2006.

(135) Fleissner, A.; Schmid, H.; Melzer, C.; von Seggern, H. Trap-controlled hole transport in small molecule organic semiconductors. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 24 2007.

(136) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Mullen, K. Exceptionally long-range self-assembly of hexa-peri-hexabenzocoronene with dove-tailed alkyl substituents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 26, p. 8074-8075. 2004.

(137) Kalinowski, J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. **Materials Science-Poland**, v. 27, n. 3, p. 735-756. 2009.

CAPÍTULO 7

ANEXOS

Anexo 7.1: Artigo Científico Publicado

Artigo científico publicado na revista **ACS Appl. Mater. Interfaces** entitulado: Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes.

Este artigo foi fruto da união de esforços de diferentes pesquisadores e contribuiu na análise e caracterização de novos cristais líquidos discóticos para aplicações eletrônicas.

ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 11935-11943 (2013).

J. Eccher, G. C. Faria, H. Bock, H. von Seggern, I. H. Bechtold.

Anexo 7.2: Modelo Teórico para as Curvas J/V

Algoritmo desenvolvido para realizar os ajustes teóricos nas curvas experimentais de densidade de corrente em função da voltagem aplicada no regime SCLC limitado por armadilhas, usando o programa Mathematica 9.0.

O modelo teórico bem como o desenvolvimento do algoritmo foram gerados através da colaboração do Prof. Dr. Gregório Couto Faria do Instituto de Física de São Carlos, USP, São Paulo.

Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes

Juliana Eccher,^{†,‡} Gregório C. Faria,[§] Harald Bock,[⊥] Heinz von Seggern,[‡] and Ivan H. Bechtold^{*,†}

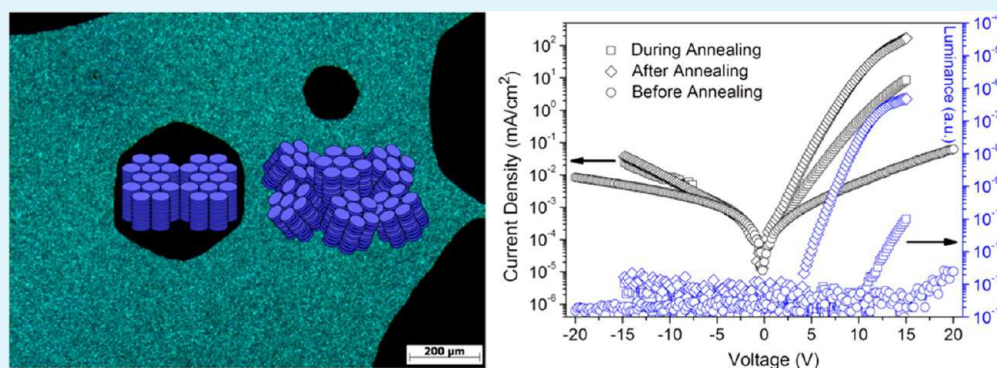
[†]Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina–UFSC, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

[‡]Department of Electronic Materials, Institute of Materials Science, Technical University of Darmstadt, Petersenstrasse 23, D-64287, Darmstadt, Germany

[§]Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

[⊥]Centre de Recherche Paul Pascal, Université de Bordeaux & CNRS, 115 Avenue Schweitzer, 33600 Pessac, France

S Supporting Information



ABSTRACT: Discotic molecules comprising a rigid aromatic core and flexible side chains have been promisingly applied in OLEDs as self-organizing organic semiconductors. Due to their potentially high charge carrier mobility along the columns, device performance can be readily improved by proper alignment of columns throughout the bulk. In the present work, the charge mobility was increased by 5 orders of magnitude due to homeotropic columnar ordering induced by the boundary interfaces during thermal annealing in the mesophase. State-of-the-art diodes were fabricated using spin-coated films whose homeotropic alignment with formation of hexagonal germs was observed by polarizing optical microscopy. The photophysical properties showed drastic changes at the mesophase-isotropic transition, which is supported by the gain of order observed by X-ray diffraction. The electrical properties were investigated by modeling the current–voltage characteristics by a space-charge-limited current transport with a field dependent mobility.

KEYWORDS: organic electronics, charge carrier mobility, columnar liquid crystals, perylene-dimide, homeotropic alignment, interface effect

1. INTRODUCTION

Organic charge-transporting materials have been intensively studied because of their potential application in electronic and optoelectronic devices such as organic field effect transistors (OFETs), organic light emitting diodes (OLEDs), and organic photovoltaic cells (OPVs).¹ In this respect liquid crystals (LCs) are currently being recognized as a new class of self-organizing organic semiconductors, which are characterized by high charge carrier mobility.² Whereas rod-like molecules give rise to smectic phases, in which the molecules are arranged in layers acting as 2D conductors, disc-like molecules may give rise to columnar phases, in which the molecules are stacked on top of one another resulting in columnar organization. Charge transport in these systems is “quasi one-dimensional” and occurs along these columns.³ In the most common hexagonal

columnar phase the columns are arranged on a regular two-dimensional hexagonal lattice.

Recently, columnar liquid crystals (CoLCs) have found increasing interest as a promising class of liquid crystal materials for electronic applications including OFETs, OLEDs, and OPVs.^{4–6} The disk-like molecules form stable columns due to overlap of the π -orbitals of their aromatic core and side chain (tail) interactions, while thermal fluctuations of these tails give rise to the liquid-like dynamic disorder.⁷ CoLCs form efficient π – π columnar stacks that induce a high charge carrier mobility, which strongly depends on the degree of order and π – π molecular orbital overlap within the columnar stacks. The

Received: August 29, 2013

Accepted: October 18, 2013

Published: November 5, 2013

organization of those columns increases the local order without creating many grain boundaries on the macroscopic level as in the case of crystalline materials. The reason for this can be found in the material's ability to self-heal structural defects due to their partially liquid-like character. Consequently, under simple thermal annealing, they usually can spontaneously form large single domains.^{1,3,8,9} ColLC materials therefore combine several advantageous properties: long-range self-assembly, self-healing, visible light absorption, easy processing, high charge-carrier mobility, and tunable surface alignment of the column axes.^{3,7}

The ability to control the macroscopic orientations of columnar superstructures on surfaces is critical to attain high charge-carrier mobility. There are two distinct uniform alignments of ColLCs: the planar uniaxial alignment with edge-on orientation of the molecules (column axes parallel to the substrate) and the homeotropic alignment with a face-on orientation of the discs (column axes perpendicular to the substrate). Unidirectional planar alignment is a priori ideal for OFETs, while the homeotropic alignment is ideal for OLED and OPV applications. The face-on orientation can occur during mesophase formation by slow cooling of the material from the isotropic phase.^{3,5,10}

With respect to order, LCs have advantages over amorphous materials, and moreover, they allow tuning the degree of order in the bulk and at the interfaces when compared with crystalline materials. It has already been revealed that some discotic and smectic liquid crystals exhibit high mobilities ranging from $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ up to $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{2,8} For practical device applications a liquid-crystalline material must, besides featuring a high charge mobility, also exhibit a wide mesophase temperature range, including ambient temperatures.¹¹ On top of that, LC molecules can be designed to be soluble in common organic solvents, being easily processable from solution. Several recent review articles^{2-5,9,10,12} have discussed the specific aspects and the advantages of LCs for potential use in OFETs, OLEDs, and OPVs, where in some cases special attention has been devoted to the alignment techniques that improve the performance of such devices.

Substituted phthalocyanines are a class of columnar mesogenic materials widely investigated as donor materials.^{6,13} As acceptor materials, perylenediimides^{8,14-17} and related molecules have been extensively studied due to their high electron affinity, making them highly attractive as n-type semiconductors with favorable absorption properties in the visible range. These perylene dye materials have also attracted much attention due to their high thermal and chemical stabilities.¹⁸ Columnar perylene derivatives have been applied in OLEDs,^{19,20} OFETs,²¹⁻²³ and OPVs.²⁴⁻²⁶ They even have been utilized as electron transporting material in OLEDs based on two complementary ColLCs, a columnar donor and a columnar acceptor.^{19,20} Compounds based on perylenediimide are among the best and most used n-type semiconductors.²⁷

In this work, we show that the electrical properties of a perylenediimide derivative are dramatically improved by thermal annealing of a diode-like structure leading to homeotropic alignment. The current versus voltage (J/V) characteristics were analyzed in terms of an Ohmic behavior for low voltages and modeled for higher voltages by a space-charge-limited current transport with a field dependent mobility. In order to characterize the structural order as well as the morphology a multitechnique approach was used.

2. EXPERIMENTAL SECTION

The synthesis of the ColLC used here, benzo[ghi]perylene-1,2,4,5,10,11-hexacarboxylic 1,2-bis(2-ethylhexyl)ester 4,5:10,11-bis-(undec-4-yl)imide, has been published elsewhere.²⁸ The transition temperatures and associated enthalpies were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using a TA equipment Q2000 module. The thermal gravimetric analysis (TGA) was made with a Shimadzu thermogravimetric analyzer TGA-50. A heating and cooling rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ with a nitrogen flow of 50 mL min^{-1} was used. The textures of the substance in its mesophase sandwiched between two glass slides were obtained from an Olympus BX50 polarizing optical microscope (POM) in transmission mode, equipped with a Mettler Toledo FP-82 hot stage to control the temperature. The images were recorded with a CCD camera coupled to the optical microscope.

The X-ray diffraction (XRD) experiments were performed using a X'PERT-PRO (PANalytical) diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) performed in continuous scanning mode from 2° to 30° (2θ angle). The diffracted radiation was collected with an X'Celerator detector. The samples were prepared by heating the powder material on a glass plate to complete melting bringing them into the isotropic phase, followed by cooling to room temperature. As a result, a film of a thickness of approximately 1 mm was obtained. The film was then placed into a diffractometer on a TCU2000-Temperature Control Unit (Anton Paar). During measurement the film was heated up to the isotropic phase, and the diffraction patterns were collected during cooling back through the mesophase down to room temperature.

The absorption and fluorescence spectra were collected in the solid state with an OceanOptics USB4000 spectrophotometer. Measurements were performed on spin-coated films (at 2000 rpm for 30 s) using a 50 mg/mL n-heptane solution on glass substrates. To determine the absorption and the fluorescence as a function of the temperature, films were placed on a hot stage (Mettler Toledo FP-82) and illuminated with a UV lamp. The absorbance and emission spectra were captured using an optical fiber placed close to the film.

Atomic Force Microscopy (AFM) was performed on spin-coated films to determine their morphological properties, using a Nanosurf EasyScan2 apparatus in tapping mode with a scanning rate of 1.0 Hz covering 512×512 lines.

The energy level of the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) was obtained by cyclic voltammetry (CV) on a thin film. The voltammogram was recorded at a scan rate of 100 mV s^{-1} from a solution in acetonitrile containing 0.1 M tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF_6) as electrolyte. A three-electrode cell was used, with the ColLC coated on a platinum (Pt) electrode as the working electrode, a Pt wire as the counter electrode, and an Ag^+/AgCl electrode as reference. The potentials were corrected in relation to the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) redox couple, used as internal standard. Before starting the measurements the cell was deoxygenated by purging with nitrogen gas. The optical band gap was determined from the absorption spectrum of a thin film. The HOMO (highest occupied molecular orbital) energy level was then estimated from the optical band gap and above determined LUMO level.

For the electrical characterization, diodes were fabricated by solution processing of the mesogenic material in n-heptane at a concentration of 50 mg/mL. ITO (indium tin-oxide) coated glass plates with sheet resistances of about $15 \text{ } \Omega/\square$ were used as conductive substrates. After proper substrate cleaning, a thin layer of PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)] was deposited by spin coating at 3000 rpm during 30 s, followed by annealing at $110 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min. Then the mesogen-containing solution was spin-coated at 2000 rpm for 30 s. The thickness of the coated films was probed with a Dektak 8000 profilometer. Top electrodes were obtained by a sequential vacuum deposition (10^{-7} mbar) of Ca (50 nm) and Al (100 nm) at a deposition rate of 2 \AA/s . The active area of the diode was 10 mm^2 . Devices were annealed on a hot plate at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ for three hours in order to achieve homeotropic alignment, followed by cooling to room temperature. The J/V curves were measured at room temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) using a HP Semiconductor Parameter Analyzer (Model 4145A). AC impedance measurements were

performed to determine the dielectric constant of the mesogenic material, using an Impedance/Gain-Phase Analyzer (SI 1260) in the frequency range of 0.1–10⁶ Hz.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Thermal Stability and Liquid Crystalline Properties.

The thermal stability of the mesogenic material was evaluated by TGA measured under a nitrogen atmosphere, showing high stability with decomposition temperatures above 350 °C (see the Supporting Information). The material presented a hexagonal columnar liquid-crystalline mesophase (Col_h), characterized by POM and XRD.

Figure 1 shows the DSC measurement for a heating and cooling cycle. During heating, only one endothermic peak was

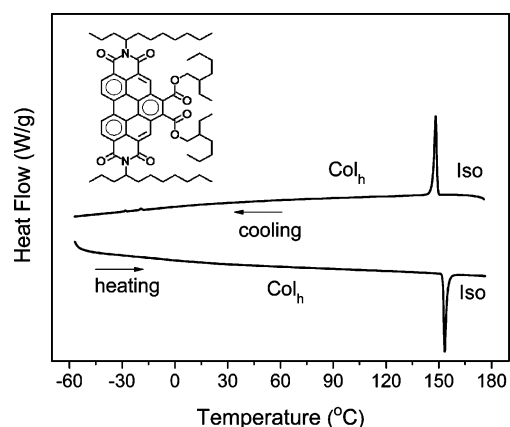


Figure 1. DSC heating and cooling cycles, using a rate of 10 °C min⁻¹ with a nitrogen flow of 50 mL min⁻¹. Inset: scheme of the molecular structure of the mesogenic compound.

observed with an onset at 151.2 °C, which is related to the transition from the liquid crystalline mesophase to the isotropic liquid state. During the cooling-down stage, the same peak was observed with onset at 150.1 °C, indicating the transition from the isotropic liquid state to the Col_h mesophase. The values for the transition enthalpies were around 8.8 kJ/mol (91.2 meV). No further phase transition was detected down to -50 °C, indicating that the mesophase is stable in a wide temperature range including room temperature, which is favorable for practical applications.

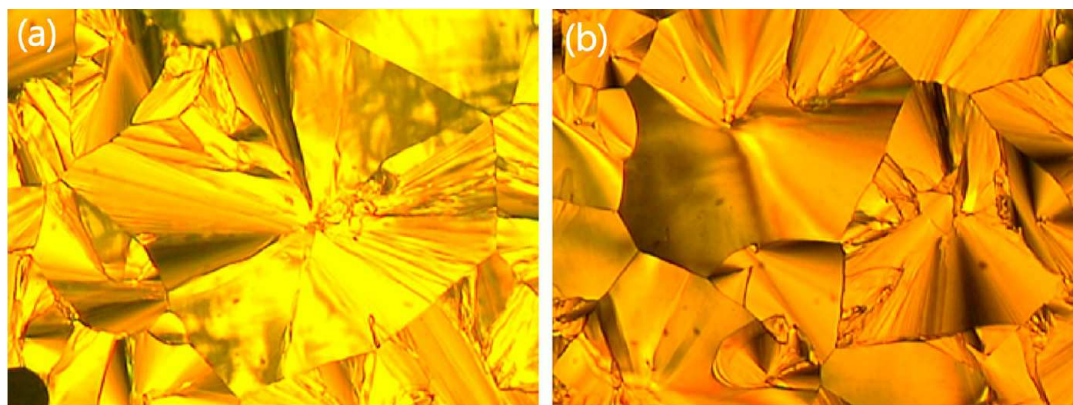


Figure 2. Optical microscopic images of focal conic texture. (a) at 120 °C and (b) at room temperature (25 °C). The textures were taken of the sample confined between two glass slides at a magnification of 100× (under crossed polarizers) with a CCD camera.

Textures typical for a Col_h mesophase were observed by POM as a function of temperature. They are very similar to those described elsewhere for materials based on the perylene core.⁸ The textures were obtained by cooling down at a rate of 10 °C min⁻¹ from the isotropic liquid state. Figure 2a shows the focal conic texture at 120 °C, which was similar to the one observed at room temperature, see Figure 2b, which confirms that the hexagonal columnar structure is maintained at room temperature.

To confirm the hexagonal columnar structure of the mesophase, XRD measurements as a function of temperature were performed. Figure 3 shows the temperature dependence

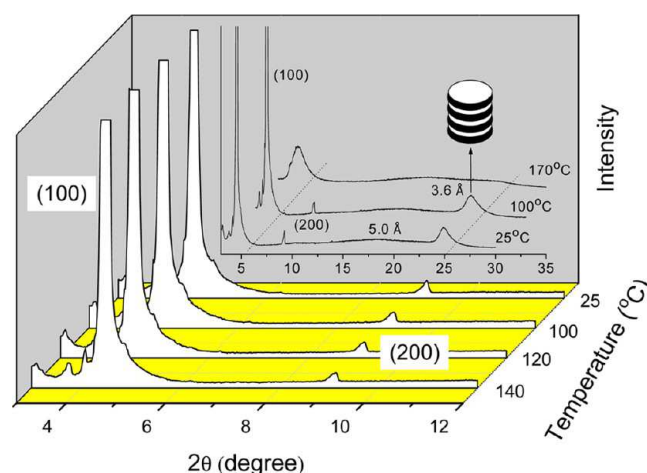


Figure 3. Temperature dependence of the first and second order columnar lattice peaks in the X-ray spectra. Inset: full XRD patterns in the isotropic phase at 170 °C, in the Col_h mesophase at 100 °C and at room temperature (25 °C).

of the first and second order X-ray diffraction peaks of the columnar lattice in the temperature range of the mesophase and, as inset, the overall X-ray diffraction patterns in the isotropic liquid phase and the mesophase. The presence of two well-defined nonsplit peaks in the low angle region at $2\theta = 4.5^\circ$ (100) and $2\theta = 9.1^\circ$ (200) leads, together with the optical texture, to the assignment of a hexagonal columnar mesophase with reciprocal spacing ratio of 1:2.^{29,30} This hexagonal symmetry is further confirmed by the presence of a weak (210) peak previously reported at higher resolution at room

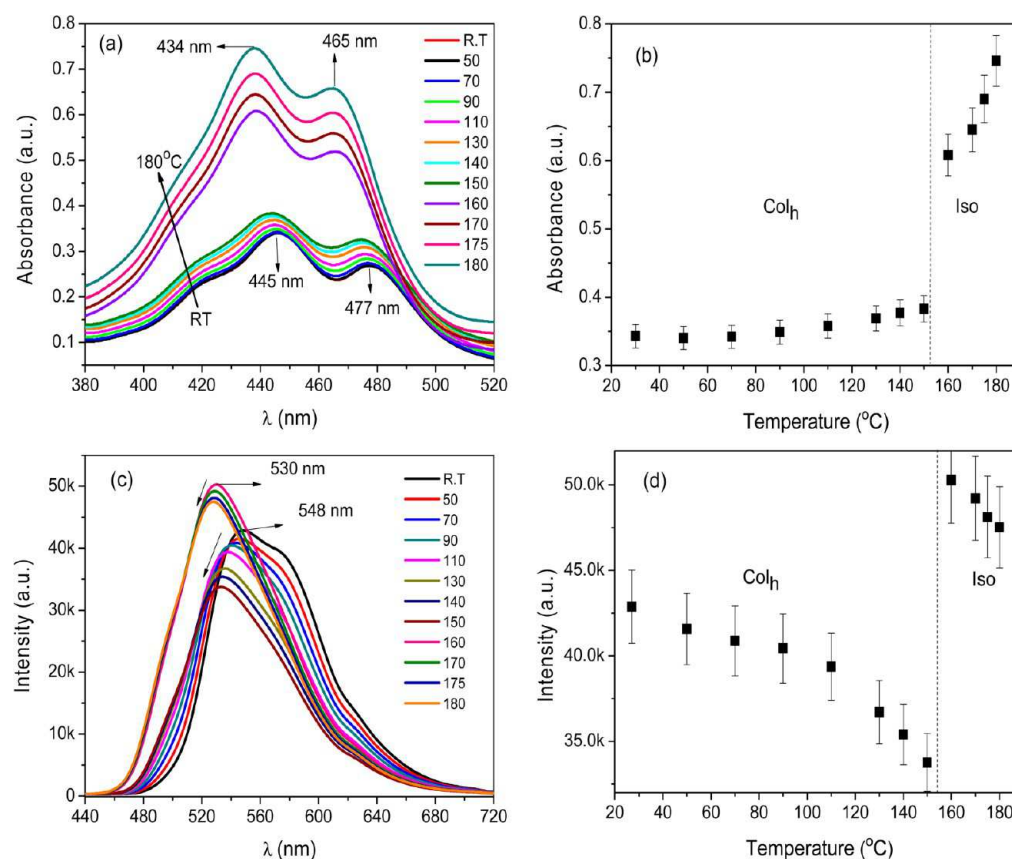


Figure 4. Absorbance (a) and photoluminescence (c) spectra recorded during heating from room temperature to the isotropic phase. Plot of the absorbance (b) and photoluminescence (d) at the wavelength of maximum intensity vs temperature.

temperature.²⁸ The 6-fold symmetry furthermore manifests itself directly in the domain shape at homeotropic growth, see Figure 5.

The Bragg-spacing values obtained from XRD data were $d_{100} = 19.5 \text{ \AA}$ and $d_{200} = 9.7 \text{ \AA}$, respectively, where the lattice constant ($a = 22.4 \text{ \AA}$) was calculated from the position of the first maximum according to the equation $a = (2/3^{1/2})d_{100}$.³¹

In the wide angle region, the diffuse halo at 5.0 \AA ($2\theta = 17.7^\circ$) indicates liquid-like ordered chains and the sharper peak at $2\theta = 24.6^\circ$ reveals an intracolumnar long-range order with a π - π stacking distance of 3.6 \AA , which suggests the presence of a short-range correlation within the columns, as illustrated in the inset of Figure 3. In addition, the appearance of this peak is especially important with respect to electronic conduction, since strong π - π interactions are required for intermolecular order (overlap of orbitals), leading to an efficient charge carrier transport along the columns.¹³

The spectra presented in Figure 3 indicate that the intercolumnar spacings are not affected from 140 to 25 °C. The absence of new peaks in the wide angle region for 100 and 25 °C supports the lack of crystallization of the material at room temperature after cooling down from the isotropic phase (170 °C). The X-ray spectrum at 170 °C clearly shows that in the isotropic phase the hexagonal order is lost, due to the absence of the peaks at the low and wide angle regions, indicating a lack of translational and positional order of the molecules.

Photophysical Properties. The UV-vis absorption and photoluminescence spectra of ColLC films are presented in Figure 4. It is known from the literature that the molecules

derived from perylene-dimide present two well-defined bands of absorption in the visible region. These bands are attributed to the n - π^* and π - π^* transitions.^{15,18,32}

At room temperature the compound showed strong absorption in the range of 380 to 500 nm with absorption peaks at 477 nm, 445 nm and a discrete shoulder at 422 nm, as shown in Figure 4a. The photoluminescence spectrum presents maximum emission intensity at 548 nm with a shoulder emission at 575 nm, see Figure 4c. Absorbance and photoluminescence were also measured as a function of temperature, with several spectra taken during heating cycles from room temperature to the isotropic phase as can be seen in Figures 4a and 4c.

The temperature-dependent absorbance spectra show a gradual increase of intensity with rising temperature across the Col_h phase until 150 °C. At the Col_h-Iso transition, at approximately 155 °C, a discontinuity can be observed (see Figure 4a). As the temperature increases, the shoulder band at 422 nm becomes less prominent, nearly vanishing above the Col_h-Iso transition. A blue shift of the two main absorption peaks from 445 and 477 nm to 434 and 465 nm, respectively, is also observed in the analyzed range of temperatures. Those results are an evidence of the formation of aggregates due to strong intermolecular interactions in the mesophase.³³ It has been already mentioned by Schmidtke et al.²⁵ that perylene-tetracarboxydimide dyes present strong aggregation in the solid state, leading to modified absorption spectra dependent upon transverse and longitudinal offsets between molecules. A graph of the absorption at the wavelength of maximum intensity as a

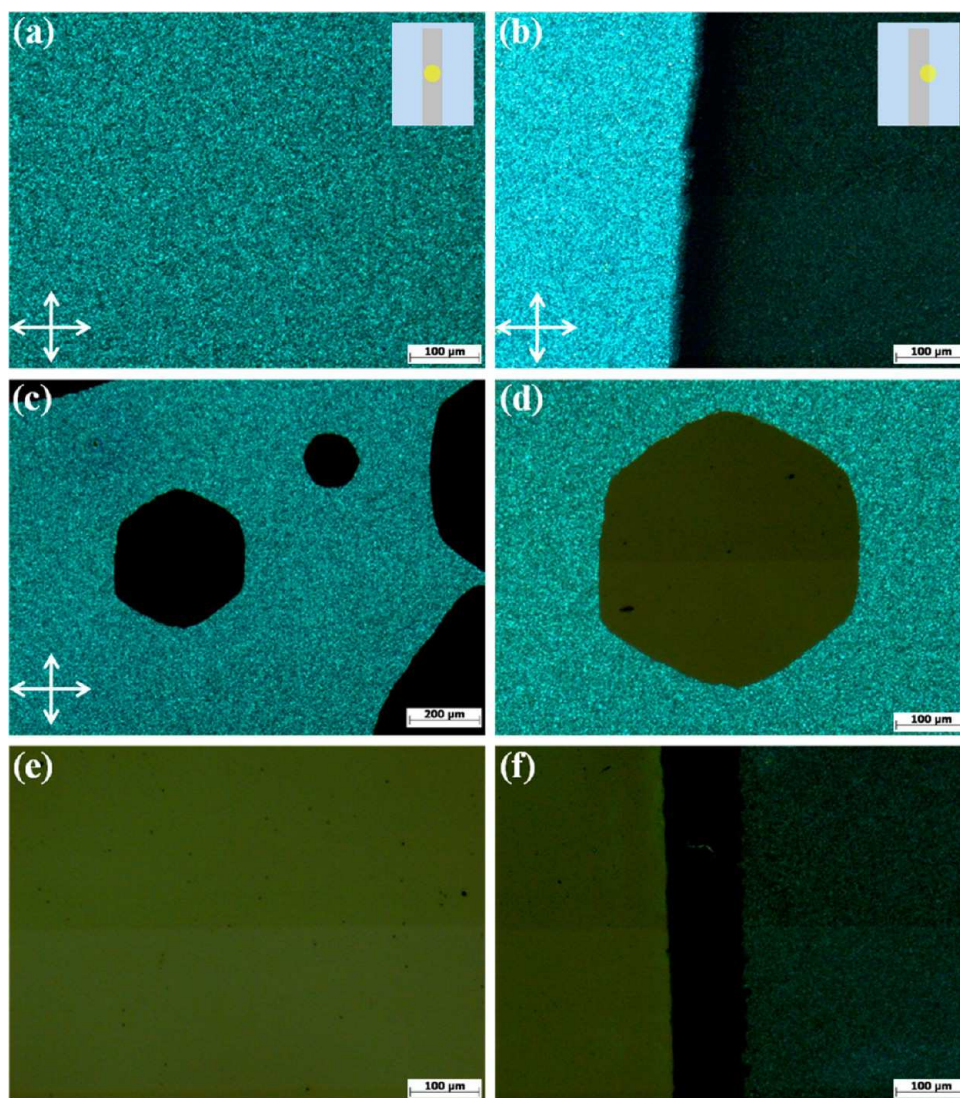


Figure 5. Optical images (100 \times magnification) obtained from POM showing the homeotropic alignment of the CoLC in the device structure: (a) under metal; (b) interface metal-free film; (c) after one hour at 120 $^{\circ}$ C under metal; (d) detail of the hexagonal germ; (e) after three hours at 120 $^{\circ}$ C under metal; and (f) interface metal-free film after cooling down to room temperature (25 $^{\circ}$ C). In the insets of parts a and b, the circle indicates the position under observation with respect to the metallic stripe.

function of the temperature is shown in Figure 4b, evidencing the strong increase of the absorbance at the Col_h-Iso transition.

Figure 4c shows the photoluminescence spectra at different temperatures. In the Col_h mesophase range it is possible to observe a reduction of the emission intensity with increasing temperature. The same behavior was found in the study of the temperature-dependent emission spectra of columnar triphenyltriazine derivatives published elsewhere.³⁴ This is expected for organic semiconductors due to a larger quantity of self-quenching aggregates and also due to nonradiative decay processes that are facilitated with increasing temperature.^{34–39} At the Col_h-Iso transition a huge increase in emission intensity can be observed (Figure 4d). The lower emission in the Col_h phase is interpreted as due to the suppression of π -stacking aggregates, which are not present in the isotropic phase characterized by molecular disorder. The enhanced emission and the observed blue shift in the isotropic phase arise from the excited isolated molecules, where the exciton decays radiatively without exciton diffusion. Moreover, when the molecule is more isolated, its π -orbital is localized, giving rise to light

emission with higher energy. To our knowledge, this is the first time that the effect of photoluminescence suppression in an ordered columnar phase was so clearly observed. Similar to the absorption spectra for increasing temperature the maximum emission peak presents a blue shift from 548 to 530 nm and the long wavelength shoulder at 575 nm is less evident, nearly vanishing above the Col_h-Iso transition. The same photophysical behavior was observed during the cooling from the isotropic phase to room temperature, confirming the reversibility of molecular aggregation interactions with temperature (see the Supporting Information).

Homeotropic Alignment. The homeotropic alignment (face-on orientation) of discotic molecules occurs usually during slow cooling from the isotropic melt at the transition to the liquid crystalline phase. Here, however, the homeotropic alignment was induced following an alternative procedure previously published, where samples are maintained at a temperature just below the isotropic transition for a few hours.⁴⁰ In contrast to previous work, where annealing was performed in an electrically inert glass/CoLC/Ag structure, in

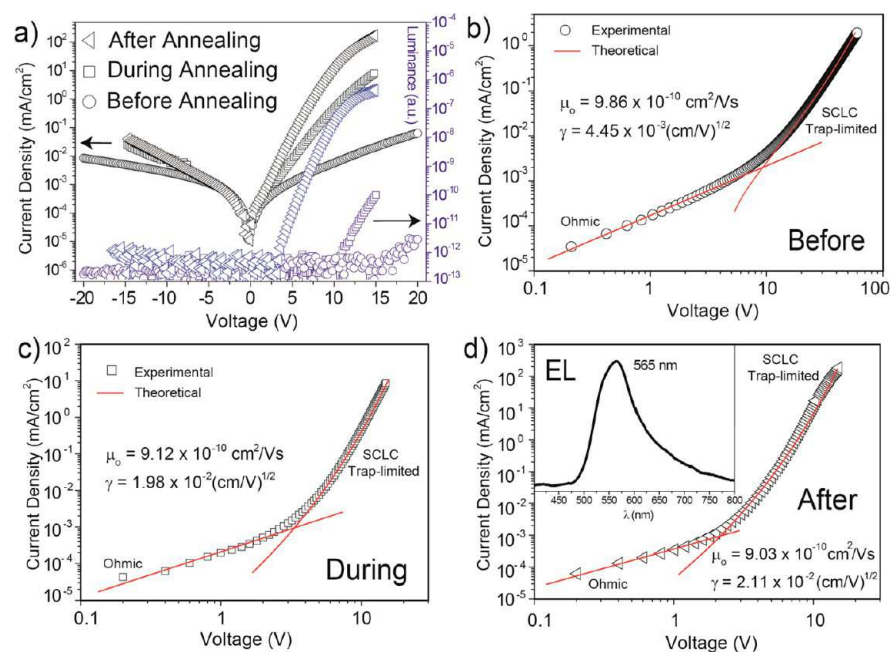


Figure 6. Electrical characterization of a spin-coated film in a diode structure. (a) Current density (left) and luminance (right) versus voltage. (b), (c), and (d) log–log plots of the J - V curves for the device before, during (120 °C for one hour), and after (120 °C for three hours) annealing, respectively. The solid lines indicate the fitting at the ohmic and at the trap-limited SCLC regimes. Inset of (d) shows the electroluminescence spectrum after annealing at a voltage of +15 V. Circles, squares, and triangles represent the device before, during, and after annealing, respectively.

the present work the face-on orientation was obtained via thermal annealing at 120 °C for three hours under a controlled N₂ atmosphere of a spin-coated thin film between typical device electrodes in an ITO/PEDOT:PSS/CoLLC/Ca/Al structure. This allowed us to perform the electrical characterization on the same device, during and after annealing in order to correlate changes of electrical properties with molecule reorientation.

Figure 5 shows the sequence of the optical images captured via POM in reflection mode from the ITO side, where the schematic representation illustrates the metallic stripe evaporated on the film and the circle indicates the region under observation (inset of Figures 5a and 5b). Figures 5a, 5b, and 5c were taken under crossed polarizers, while in Figures 5d, 5e, and 5f the polarizers were slightly uncrossed for better viewing. Figure 5a shows the birefringent domains of the thin CoLLC film under the metal layer, and Figure 5b shows the interface metal-free film, both taken before annealing at room temperature (25 °C). Figure 5c shows that, after one hour at 120 °C, the growth of nonbirefringent hexagonal domains has occurred under the metal layer, indicating the formation of the homeotropic alignment. Figure 5d shows in detail the hexagonal form of the domain. Homeotropically aligned samples typically do not show birefringence in POM between cross-polarizers, since the optical axis, in this case, coincides with the columnar axis.¹⁰ The hexagonal form asserts that the orientational transition is occurring within the hexagonal phase, and not at a phase transition to the isotropic state due to the confinement, where circular domains would be expected. Figure 5e shows that after three hours at 120 °C the whole film became homeotropically aligned under the metallic layer. The alignment remains even after cooling down to room temperature, as proven by Figure 5f, where the free film outside the metallic layer is still birefringent. Interestingly, the film was homeotropically oriented only under the metallic layer, indicating that the orientational transition requires strong

confinement of the CoLLC material between two solid interfaces.

Electrical Characterization. The device structure used for electrical characterization was ITO/PEDOT:PSS (45 nm)/CoLLC (300 nm)/Ca (50 nm)/Al (100 nm). The thickness of the PEDOT:PSS (45 nm) and CoLLC (300 nm) films were determined by a Dektak profilometer.

AFM measurements were performed to investigate the morphological aspects of the spin-coated films. From the measurements, the mean-surface-roughness (RMS) of the film was 2.5 nm for an image of 10 μm × 10 μm (see the Supporting Information for details). Electronic applications require homogeneous films with low surface roughness, so it is worth mentioning that such surface is considered smooth for technological applications.^{13,34}

The electrochemical properties of the CoLLC were investigated by cyclic voltammetry of a thin film coated on a Pt electrode (the cyclic voltammogram and details are presented in the Supporting Information). The LUMO has been determined to be at an energy level of −3.65 eV. The optical band gap (2.46 eV) was determined from the absorption spectrum,⁴¹ and the HOMO level (−6.11 eV) estimated from the optical band gap and from the LUMO level. These values are comparable to those already published for perylene derivatives^{8,15,18,20,42} and are in good agreement with results obtained by CV measurements in solution.²⁸

The electrical measurements were performed at room temperature in a controlled N₂ atmosphere before, during (120 °C for one hour) and after (120 °C for three hours) the annealing process. Figure 6a shows the current-density/voltage (J - V) and luminance–voltage characteristics before (circles), during (squares) and after (triangles) annealing. Only a low degree of rectification in the J - V curve and a very low electroluminescence were observed for the nonannealed sample. Taking into account the energy diagram of our sample,

Table 1. Fitting Values Obtained for μ_0 and γ^a

parameter/treatment	before annealing	during annealing	after annealing
μ_0 (10^{-10} cm ² /(V s))	(9.86 ± 0.03)	(9.12 ± 0.03)	(9.03 ± 0.03)
γ (10^{-2} cm ^{1/2} /V ^{1/2})	(0.44 ± 0.02)	(1.98 ± 0.02)	(2.11 ± 0.02)
μ at V_Ω (cm ² /(V s))	$(5.2 \pm 0.2) \times 10^{-8}$	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(5.5 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
μ at applied +15 V (cm ² /(V s))	$(8.8 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(4.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(8.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$

^aUsing these fitting parameters the calculated mobilities for the corrected electric field at $V = V_\Omega$ and $V = +15$ V are presented.

one would expect a higher degree of rectification than that observed experimentally. The Ohmic characteristics (slope equal one in the log–log plot) observed for small voltages requires generally a net charge density of zero in the bulk of the sample. This can be achieved either by thermal excitation of electrons from the HOMO into the LUMO or by charge transfer doping. An estimation of the thermal excitation over the bandgap does, however, not generate enough free charge carriers. Such a generation could support a current density of about 5×10^{-19} mA/cm². In order to derive this value the Fermi-level of the material was assumed to be positioned at the center of the bandgap for a bandgap of $E_g = 2.5$ eV. In addition, a total density of states of 10^{21} cm⁻³, a mobility of 10^{-7} cm² V⁻¹ s⁻¹ (as determined below), and an electric field strength of 5 V/300 nm were used. Since such an Ohmic current is much smaller than the measured one, it is possible to conclude that the organic semiconductor contains extrinsic charges most probably due to chemical doping by halogen ions or metal residues from synthesis.¹³

As can be seen from Figure 6a annealing introduces a higher degree of rectification compared to the nonannealed sample, approaching the shape of a typical diode. The current densities practically do not change in the Ohmic regime but increase by approximately 4 orders of magnitude at +15 V for the annealed device. This strong increase in rectification is almost certainly related to the homeotropic alignment of the columns, which provides a better π -orbital overlap and therewith a superior transport. To the authors' knowledge, such a degree of rectification and improvement of the J - V curves are unprecedented among perylenediimide derivatives, illustrating the benefits of columnar mesogenic ordering and macroscopically anisotropic mesophase alignment for the electronic performance.

The log–log plots of the current densities of the differently annealed samples are displayed in Figures 6b, 6c, and 6d. At low voltages all three curves follow an Ohmic behavior, obeying a power law of $J \propto V^n$ with $n \approx 1$, whereas at higher voltages, the injection of charge carriers from the electrodes becomes dominant and typical space charge effects are observed. The measured slopes of $n = 2.9$ up to 7.9 for the differently annealed samples indicate the existence of a density of states (DOS) which is altered by annealing. In the trap-free case one would expect a slope of $n = 2$ known as space-charge limited current (SCLC) obeying the well-known Mott-Gurney law^{43–45}

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (1)$$

with $\epsilon \epsilon_0$ the permittivity of the organic film, μ the charge carrier mobility, and L the film thickness. In order to model the experimentally observed SCLC the charge transport will be described by a hopping conduction through this DOS originally described by Bassler et al.⁴⁶ He assumes that the complicated motion of the charge carrier in a disordered solid can be described solely by a field dependence of the mobility within a

Gaussian DOS according to the following relation also used by others^{47–51}

$$\mu = \mu_0^* e^{-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)} e^{\gamma\sqrt{E}} = \mu_0(T) e^{\gamma\sqrt{E}} \quad (2)$$

where μ_0^* is a constant, σ is the width of the DOS, k is the Boltzmann constant, T is the temperature, and E is the electric field. γ resembles a Poole-Frenkel coefficient which accounts for the asymmetry of the potential wells generated by electric field E . The steady-state trap-limited SCLC can now be derived by substituting the field dependent mobility of eq 2 into the current equation

$$J = n(x, T) e \mu(E, T) E(x) \quad (3)$$

which can be solved by utilizing Poisson's equations

$$\frac{\epsilon}{e} \frac{dE(x)}{dx} = n(x, T) \quad (4)$$

together with the boundary condition $E(0) = 0$. Combining eqs 2, 3, and 4 the resulting differential equation can be analytically integrated, giving rise to the following relation between the location x and the electric field strength E :

$$x = 2 \frac{\epsilon \epsilon_0}{J} \mu_0 \frac{1}{\gamma^4} (6 + e^{\gamma\sqrt{E}} \gamma^3 E^{3/2} - 3\gamma^2 E e^{\gamma\sqrt{E}} + 6\gamma\sqrt{E} e^{\gamma\sqrt{E}} - 6e^{\gamma\sqrt{E}}) \quad (5)$$

The final J/V relation is then obtained by integrating the electric field E with respect to x , which can be solved by integration by parts

$$V = \int_0^L E(x) dx = Ex|_0^L - \int_0^{E_L} x(E) dE \quad (6)$$

where E_L is the electric field at the counter electrode, which can be calculated by determining the roots of eq 5 for $x = L$.

Such integration was performed for $\epsilon = 3.0$ (obtained by capacitance measurements, see the Supporting Information), and the thickness of the organic layer $L = 300$ nm. Thereby values for μ_0 and γ were extracted from fitting the theoretical J - V curves to the experimental ones. It should be noted that the SCLC currents are only fitted to the difference of the measured current and the linearly extrapolated Ohmic currents. For the above-discussed calculation of the charge carrier density in the Ohmic regime, μ of the SCLC at the crossing point V_Ω was utilized since it should not change just because of the change in the transport mechanism. The average value of this mobility amounts to 1.10^{-7} cm² V⁻¹ s⁻¹ with a spread of 1 order of magnitude possibly due to differences in the annealing process, see Table 1. Fits are shown for each annealing stage (before, during, and after annealing) in Figures 6b, 6c, and 6d, respectively. The respective fitting interval in voltage was taken from the experiment reaching from right above the kink in the log–log current/voltage characteristic (transition from Ohmic to SCLC region) up to the highest voltage applied in

order not to violate the validity region of eq 2. From the kinks in the plots one can determine the onset voltages (V_{Ω}) between the Ohmic and trap-limited SCLC regimes, being approximately at +9.8 V, +3.2 V, and +2.0 V for the nonannealed, partially annealed, and annealed case, respectively. The fitting of the SCL current densities displayed in Figures 6b, 6c, and 6d show a very good agreement with experimental data with fitting parameters listed in Table 1.

By adding the Ohmic region it is possible to fit the whole experimental curves. The Poole-Frenkel coefficients γ increase with annealing, revealing that the hopping transport is made easier in the annealed sample than in the partially annealed and the nonannealed ones.

From eq 2 it is obvious that due to the annealing a large increase in charge carrier mobility is achieved in the SCLC region which reaches about 5 orders of magnitude. In Table 1 are presented the values calculated for each annealing step for the corrected electric field related to the applied voltage of +15 V, see also the graphs of $\mu(V)$ in the Supporting Information. It should also be mentioned that this increase in mobility is responsible for the related increase in SCLC current density which explains the shift in the turn-on voltage V_{Ω} to smaller values due to the experimental fact that the Ohmic currents are almost unchanged after the different annealing steps. V_{Ω} for the differently annealed devices shifts from +15 V before annealing, to +10 V for partial annealing, to +3.5 V for a complete annealing.

It is also interesting to investigate the onset of the electroluminescence. As can be seen from Figure 6 this onset happens at slightly higher applied voltages than the respective V_{Ω} . The reason therefore most likely can be seen in an increased electric field at the counter electrode which is a consequence of the SCLC transport. Such an enhanced electric field gives rise to a thinner injection barrier for holes which then can be crossed by quantum-mechanical tunneling. The subsequent recombination of electrons and holes results in light emission. The respective field strengths at the hole injecting electrode for all differently annealed samples are approximately at 7×10^7 V/m (at 15 V).

4. CONCLUSION

The characterization of a perylenediimide derivative is presented in view of its application as active organic layer in diode structures. The strength of the investigated material is the existence of a columnar hexagonal liquid crystalline phase at room temperature together with a convenient transition temperature to the isotropic liquid state that allows annealing close to the phase transition temperature. The thermal stability of the hexagonal columnar liquid crystalline phase and of the molecular structure was established by thermal DSC and TGA analysis, polarizing optical microscopy, and X-ray diffraction. Temperature dependent absorption and fluorescence measurements taken in the isotropic liquid state and in the mesophase down to room temperature clearly corroborate a pronounced quenching of fluorescence by π -stacking in the organized columnar structure. The face-on organization was successfully induced within metallic contacts by annealing the device for three hours at a temperature of 120 °C, below that of the isotropic transition, in a diode configuration.

The annealing process resulted in pronounced improvement of the electrical properties. The J - V characteristics revealed an initial Ohmic behavior at low voltages that above V_{Ω} evolves into a SCLC regime. The SCLC transport was modeled

assuming a Poole-Frenkel like field dependence of the charge carrier mobility. The modeled results could be interpreted by associating the annealing processes to the disorder parameter extracted from the mobility at zero fields. It was found that annealing narrows the width of the Gaussian distribution, thereby improving charge carrier transport by 4 orders of magnitude in current and 5 orders of magnitude in charge carrier mobility. It is inferred that the SCLC character of the transport of the columnar structure allows for an improved charge injection of the holes at the counter electrode and therewith allowing for light emission. Macroscopically uniform homeotropic alignment by postfabrication annealing of diode structures with a columnar mesogenic emitter material is thus shown to improve current rectification, charge mobility, and electroluminescence dramatically.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Thermal stability measurement (TGA), the absorption and emission spectra of thin films as a function of the temperature during the cooling cycle, AFM analysis of the spin-coated film, cyclic voltammetry for the HOMO/LUMO determination, AC impedance measurements, and the charge mobilities at the SCLC regime as a function of the voltage for the device before, during, and after annealing. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +55 48 37219761. Fax: +55 48 37219946. E-mail: ivan.bechtold@ufsc.br.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

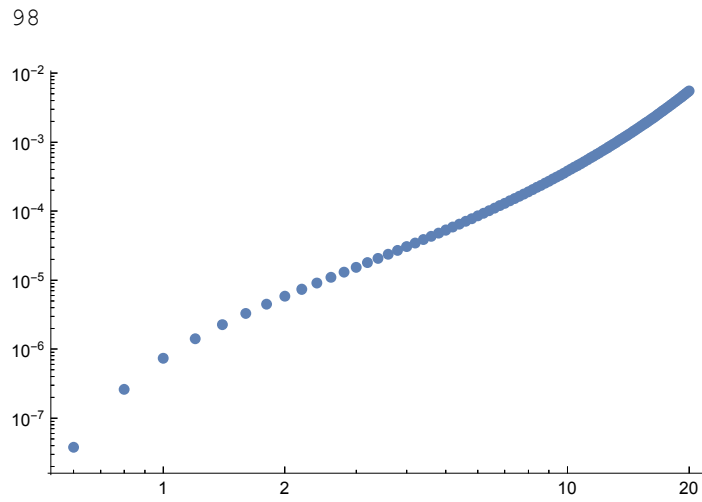
The authors thank the following institutions for financial support: CAPES, CNPq, and INCT/INEO. The XRD experiments were carried out in the Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-CFM/UFSC). The authors are grateful to Dr. Paula C. Rodrigues for the cyclic voltammetry analysis. G.C.F. acknowledges the fellowship by the “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo” (FAPESP) (Proc-number 2008/01935-5 and 2012/01303-4) and by the “Deutscher Akademischer Austauschdienst” (DAAD) (A/09/72945; ref 415). H.v.S. acknowledges the scholarship “Special Visiting Researcher” by the Brazilian Science without Borders Program (CNPq and Capes – Proc-number 400133/2012-1).

■ REFERENCES

- (1) Leng, S.; Chan, L. H.; Jing, J.; Hu, J.; Moustafa, R. M.; Horn, R. M.; Graham, M. J.; Sun, B.; Jeong, K.-U.; Kaafarani, B. R.; Zhang, W.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D. *Soft Matter* **2010**, *6*, 100–112.
- (2) Iino, H.; Hanna, J. *Opto-Electron. Rev.* **2005**, *13*, 295–302.
- (3) Kaafarani, B. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 378–396.
- (4) Bushby, R. J.; Kawata, K. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1415–1426.
- (5) Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J. Y.; Müllen, K.; Zentel, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1179–1202.
- (6) Hayashi, H.; Nishashi, W.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Seki, S.; Shimizu, Y.; Imahori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10736–10739.
- (7) Haverkate, L. A.; Zbiri, M.; Johnson, M. R.; Deme, B.; Groot, H. J. M.; Lefeber, F.; Kotlewski, A.; Picken, S. J.; Mulder, F. M.; Kearleys, G. J. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13098–13105.
- (8) Wicklein, A.; Muth, M.-A.; Thelakkat, M. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8646–8652.

- (9) O'Neill, M.; Kelly, S. M. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566–584.
- (10) Segeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.
- (11) Funahashi, M.; Hanna, J.-I. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 319–323.
- (12) O'Neill, M.; Kelly, S. M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135–1146.
- (13) Bechtold, I. H.; Eccher, J.; Faria, G. C.; Gallardo, H.; Molin, F.; Gobo, N. R. S.; Oliveira, K. T.; Seggern, H. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13554–13560.
- (14) Liu, S.-G.; Sui, G.; Cormier, R. A.; Leblanc, R. M.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1307–1315.
- (15) Yang, L.; Shi, M.; Wang, M.; Chen, H. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5404–5409.
- (16) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436–4451.
- (17) Strijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11057–11066.
- (18) Erten, S.; Meghdadi, F.; Gunes, S.; Koeppe, R.; Sariciftci, N. S.; Icli, S. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, *36*, 225–229.
- (19) Seguy, I.; Destruel, P.; Bock, H. *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 15–18.
- (20) Seguy, I.; Jolinat, P.; Destruel, P.; Farenc, J.; Mamy, R.; Bock, H.; Ip, J.; Nguyen, T. P. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5442–5448.
- (21) Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281–19292.
- (22) Schon, J. H.; Kloc, C.; Batlogg, B. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 23.
- (23) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- (24) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; Mackenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119–1122.
- (25) Schmidtke, J. P.; Friend, R. H.; Kastler, M.; Mullen, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174704.
- (26) Oukachmih, M.; Destruel, P.; Seguy, I.; Ablart, G.; Jolinat, P.; Archambeau, S.; Mabiala, M.; Fouet, S.; Bock, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 535–543.
- (27) Marcon, V.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Dahl, J.; Kirpatrick, J.; Patwardhan, S.; Grozema, F.; Andrienko, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11426–11432.
- (28) Kelber, J.; Achard, M.-F.; Garreau-de Bonneval, B.; Bock, H. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8145–8155.
- (29) Omenat, A.; Barbera, J.; Serrano, J. L.; Houbrechts, S.; Persoons, A. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1292–1295.
- (30) Wen, C.-R.; Wang, Y.-J.; Wang, H.-C.; Sheu, H.-S.; Lee, G.-H.; Lai, C. K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1646–1654.
- (31) Gallardo, H.; Ferreira, M.; Vieira, A. A.; Westphal, E.; Molin, F.; Eccher, J.; Bechtold, I. H. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9491–9499.
- (32) Wang, N.; Li, Y.; He, X.; Gan, H.; Li, Y.; Huang, C.; Xu, X.; Xiao, J.; Wang, S.; Liu, H.; Zhu, D. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1216–1222.
- (33) Egbe, D. A. M.; Turk, S.; Rathgeber, S.; Kuhnlenz, F.; Jadhav, R.; Wild, A.; Birckner, E.; Adam, G.; Privrikas, A.; Cimrova, V.; Knor, G.; Sariciftci, N. S.; Hoppe, H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1261–1269.
- (34) Cristiano, R.; Eccher, J.; Bechtold, I. H.; Tironi, C. N.; Vieira, A. A.; Molin, F.; Gallardo, H. *Langmuir* **2012**, *28*, 11590–11598.
- (35) Giménez, R.; Piñol, M.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1377–1383.
- (36) Yelamaggad, C. V.; Achalkumar, A. S.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3168–3171.
- (37) Liao, C. T.; Chan, H. H.; Hsu, F.; Poloek, A.; Yeh, H. H.; Chi, Y.; Wang, K. W.; Lai, C. H.; Lee, G. H.; Shih, C. W.; Chou, P. T. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 546–556.
- (38) Venuti, E.; Valle, R. G. D.; Bilotti, I.; Brillante, A.; Cavallini, M.; Calo, A.; Geerts, Y. H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12150–12157.
- (39) Sasson, R.; Draitbart, O.; Weinreb, A. *J. Lumin.* **1988**, *40–41*, 207–208.
- (40) Brunet, T.; Thiebaut, O.; Charlet, E.; Bock, H.; Kelber, J.; Grelet, E. *Europhys. Lett.* **2011**, *93*, 16004.
- (41) Hellstrom, S.; Zhang, F.; Ingnas, O.; Andersson, M. R. *Dalton Trans.* **2009**, 10032–10039.
- (42) An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Kippelen, B.; Marder, S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2580–2583.
- (43) Mott, N. F.; Gurney, D. *Electronic Processes in Ionic Crystals*; Academic Press: New York, 1970; p 45.
- (44) Murgatroyd, P. N. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1970**, *3*, 151.
- (45) Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C.; Lidzey, D. G. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 6326.
- (46) Bassler, H. *Phys. Status Solidi B* **1993**, *175*, 15–56.
- (47) Lupton, J. M.; Samuel, I. D. W. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1999**, *32*, 2973–2984.
- (48) Lupton, J. M.; Samuel, I. D. W. *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 381–384.
- (49) Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M.; van Munster, M. G. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, R656–R659.
- (50) Bozano, L.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Malliaras, G. G.; Brock, P. *J. Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 1132–1134.
- (51) Fleissner, A.; Schmid, H.; Melzer, C.; von Seggern, H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 242103.

```
dados = Import["C:\Mathematica2\Evaporado\EvaporadoAfterAnnealing.txt", "TSV"]  
  
dim = Dimensions[dados][[1]]  
tensao = Table[dados[[i]][[1]], {i, 1, dim}];  
corrente = Table[dados[[i]][[2]], {i, 1, dim}];  
Transpose[{tensao, corrente}];  
ListLogLogPlot[dados]
```



```

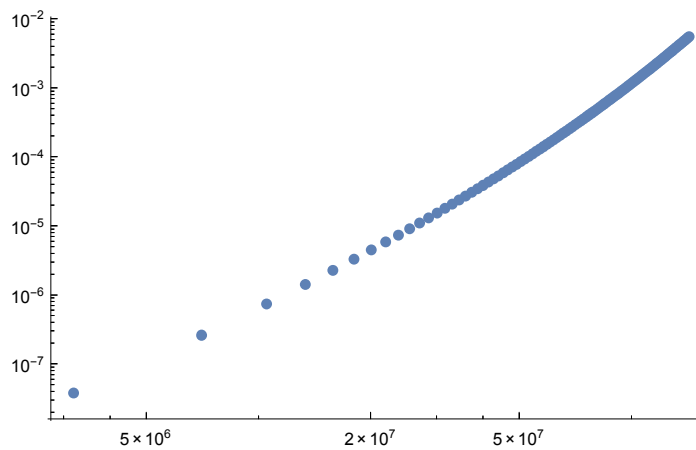
d = 3.7 * (8.85 * 10^-12);
m = 1.9 * 10^-12;
g = 4.88 * 10^-4;
j = corrente;
l = 1.7 * 10^-7;

campo1 = Table[FindRoot[
  ((2 * d * m) * (g^3 * x^(3/2) * E^(g * Sqrt[x]) - 3 * g^2 * x * E^(g * Sqrt[x]) -
    6 * E^(g * Sqrt[x]) + 6 * g * Sqrt[x] * E^(g * Sqrt[x]))) /
  (g^4 * 100 000 * corrente[[i]]) - 1 == 0, {x, 1 000 000 000}], {i, dim}];
campocorrente = Transpose[{Table[campo1[[i]][[1]][[2]], {i, dim}], corrente}];
ListLogLogPlot[campocorrente, PlotRange -> All]

```

FindRoot::lstol :

The line search decreased the step size to within tolerance specified by AccuracyGoal and PrecisionGoal but was unable to find a sufficient decrease in the merit function. You may need more than MachinePrecision digits of working precision to meet these tolerances. >>



```

campo = Table[campo1[[i]][[1]][[2]], {i, dim}];
voltage =
  Table[Evaluate[1 * campo[[i]] - ((2 * d * m) / ((g^4) * 100 000 * corriente[[i]])) *
    (((2 * g^2 * campo[[i]]^2) * E^(g * Sqrt[campo[[i]]])) +
    ((120 / g^2) * E^(g * Sqrt[campo[[i]]])) -
    ((14 * g * campo[[i]]^(3 / 2)) * E^(g * Sqrt[campo[[i]]])) -
    (((120 / g) * Sqrt[campo[[i]]]) * E^(g * Sqrt[campo[[i]]])) +
    ((54 * campo[[i]]) * E^(g * Sqrt[campo[[i]]])) +
    6 * campo[[i]])], {i, dim}];
dados;

curva = Transpose[{Table[voltage[[i]], {i, dim}], corriente}];
ListLogLogPlot[{curva, dados}];
mobi = Table[Evaluate[m * E^(g * Sqrt[campo[[i]])], {i, dim}];
mobvsfield = Transpose[{Table[voltage[[i]], {i, dim}], mobi}];
Export[
  "C:\Mathematica2\Evaporado\EvaporadoAfterAnnealingsimulated.dat", curva]
Export["C:\Mathematica2\Evaporado\EvaporadoAfterAnnealingmobility.dat",
  mobvsfield]

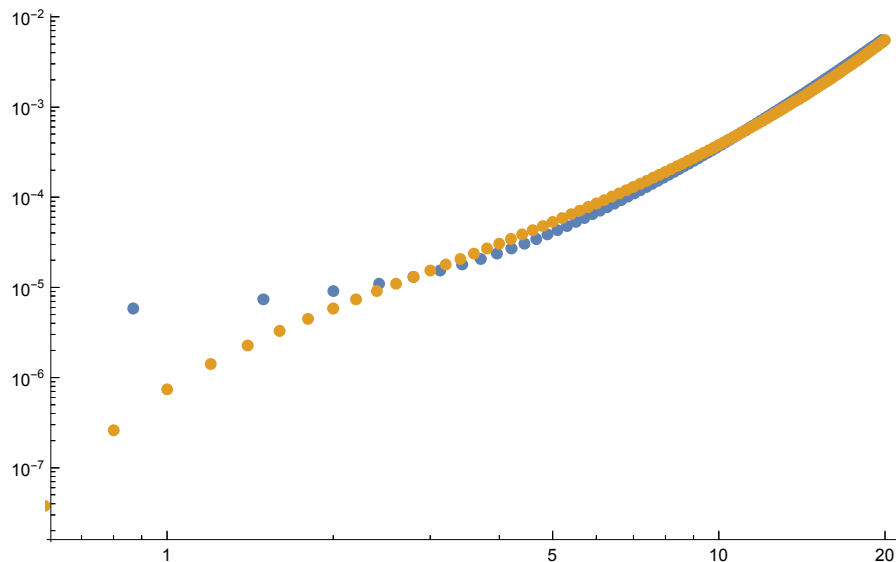
```

Part::pkspec1: The expression i cannot be used as a part specification. >>

Part::pkspec1: The expression i cannot be used as a part specification. >>

Part::pkspec1: The expression i cannot be used as a part specification. >>

General::stop: Further output of Part::pkspec1 will be suppressed during this calculation. >>



Part::pkspec1: The expression i cannot be used as a part specification. >>

"C:\Mathematica2\Evaporado\EvaporadoAfterAnnealingsimulated.dat"

"C:\Mathematica2\Evaporado\EvaporadoAfterAnnealingmobility.dat"

