

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

Alessandro Lopes Alves

CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS
DERIVADOS DE PIRENO E PERILENO PARA APLICAÇÕES EM
ELETRÔNICA ORGÂNICA

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

Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth
Bechtold.

Florianópolis
2017

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

Alves, Alessandro Lopes

Caracterização de cristais líquidos discóticos
derivados de Pireno e Perileno para aplicações em
eletrônica orgânica / Alessandro Lopes Alves ;
orientador, Ivan Helmuth Bechtold, 2017.

218 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Física. 2. Semicondutor orgânico. 3. Cristal
líquido colunar. 4. Pireno e Perileno. I. Bechtold,
Ivan Helmuth . II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

**CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS
DERIVADOS DE PIRENO E PERILENO PARA APLICAÇÕES EM
ELETRÔNICA ORGÂNICA**

Alessandro Lopes Alves

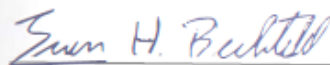
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de Física da Matéria Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(UFSC - orientador)



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(UFSC/FSC - Coordenador do Programa)



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(UFSC - presidente)



Prof. Dr. Douglas José Coutinho
(membro externo) - UTFPR



Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon
(membro titular) - UFSC/FSC

Este trabalho é dedicado a minha
família e a minha namorada Simone.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir realizar mais esta importante etapa da minha vida.

A minha família e amigos, que me apoiaram e torceram por mim sempre.

A minha namorada, companheira, amiga e física Simone Venturim, pelo carinho, apoio, paciência, dedicação e troca de conhecimentos durante toda a realização deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Ivan Helmuth Bechtold, Marta Elisa Rosso Dotto e Juliana Eccher por me concederem a oportunidade de realizar este trabalho, pelo conhecimento e experiências compartilhadas.

À Pós-doutoranda Gisele Nunes pela amizade, disponibilidade, carinho, troca de experiência e conhecimento.

Ao Pós-doutorando Cleber Marchiori pelo conhecimento compartilhado.

Aos membros do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA), em especial aos amigos Diego Sousa, Cristian Salla e Wallison Chaves, pela amizade e conversas paralelas.

Aos membros do grupo de Síntese de Cristais Líquidos do Prof. Dr. Hugo Gallardo, em especial à Edivandro Giroto pela colaboração nas caracterizações químicas.

Ao grupo do Dr. Harald Bock, CRPP - Bordeaux, França, onde foram sintetizados os cristais líquidos utilizados neste trabalho.

Aos membros do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LABSIN) da Prof.^a Dra. Maria Luiza Sartorelli pela disponibilidade dos equipamentos. Em especial ao estudante de doutorado Rafael Serpa pela disponibilidade, orientação na utilização dos equipamentos e pela amizade.

Aos membros do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) do Prof. Dr. André Avelino Pasa. Em especial ao Cristiano Vicente e Silvia Pelegrini pela disponibilidade na utilização de equipamentos.

Ao amigo da Colina senhor Hamilton, pela amizade e ótimas conversas.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSC, especialmente ao Antônio Machado, pela dedicação e excelente trabalho.

Às agências de fomento CAPES, CNPq, COFECUB e INEO pelo financiamento deste trabalho.

“Insanidade é continuar fazendo sempre a
mesma coisa e esperar resultados diferentes”.
(Albert Einstein)

RESUMO

Os cristais líquidos colunares são semicondutores orgânicos que exibem propriedades únicas, entre elas, a auto-cura de defeitos estruturais, a capacidade de auto-organização, a alta mobilidade de portadores de carga e o fácil processamento por solução, para formação de filmes finos. A partir disto, este trabalho tem por objetivo caracterizar dois cristais líquidos colunares inéditos, um derivado do centro perileno e o outro do centro pireno, com o propósito de investigar suas propriedades para aplicação em dispositivos optoeletrônicos orgânicos. A síntese dos compostos foi realizada pelo grupo do Dr. Harald Bock do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CNRS, Universidade de Bordeaux na França. As mesofases dos compostos foram caracterizadas por meio das medidas de DSC (Calorimetria diferencial de varredura), MOLP (Microscopia de luz polarizada) e DRX (Difração de raios X). Os filmes finos foram depositados pela técnica de spin coating e posteriormente caracterizados opticamente (espectroscopia UV-Visível e de fluorescência) e morfologicamente (AFM). As medidas do tempo de vida do estado excitado em solução e filme foram realizadas para investigar os processos de transferência de energia entre os compostos. Em seguida, foram construídos dispositivos na estrutura de diodo para o estudo das propriedades de transporte, onde a mobilidade de elétrons e de buracos foi mensurada em estruturas distintas, através da aplicação de um modelo teórico às curvas experimentais de densidade de corrente em função do potencial aplicado (J/V).

Palavras-chave: Cristais Líquidos Colunares, Semicondutor Orgânico, Perileno, Pireno.

ABSTRACT

Columnar liquid crystals are organic semiconductors that exhibit unique properties, among them self-healing structural defects, self-organizing ability, high mobility of charge carriers and easy processing per solution, for thin film formation. From this, this work aims to characterize two unpublished columnar liquid crystals, one derived from the perylene center and the other from the pyrene center, in order to investigate its properties for application in organic optoelectronic devices. The compounds were synthesized by Dr. Harald Bock from the Paul-Pascal Research Center, CNRS, University of Bordeaux, France. The mesophases of the compounds were characterized by DSC (Scanning Differential Calorimetry), MOLP (Polarized Light Microscopy) and XRD (X-ray Diffraction) measurements. The thin films were deposited by the spin coating technique and later characterized optically (UV-Visible and fluorescence spectroscopy) and morphologically (AFM). Life-time measurements of the excited state in solution and film were performed to investigate the energy transfer processes between the compounds. Next, devices were built in the diode structure for the study of transport properties, where the mobility of electrons and holes was measured in different structures through the application of a theoretical model to experimental curves of current density as a function of potential Applied (J / V).

Keywords: Columnar Liquid Crystals, Organic Semiconductor, Perylene, Pyrene.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** Algumas moléculas orgânicas que podem formar cristais moleculares. Em especial à direita, as moléculas pireno e perileno das quais as moléculas caracterizadas neste trabalho são derivadas. 39
- Figura 2.2** Representação dos orbitais híbridos do carbono. 40
- Figura 2.3** Benzeno como ilustração para um sistema conjugado π , mostrando a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono. 40
- Figura 2.4** Ilustração dos orbitais híbridos do carbono formando as ligações σ e π , no eteno, como exemplo para o sistema conjugado elétron- π mais simples. 41
- Figura 2.5** Níveis de energia de uma molécula conjugada- π , onde a menor excitação eletrônica é entre o orbital ligante- π e o orbital antiligante- π^* 42
- Figura 2.6** Ilustração da configuração de interação. A configuração associada ao estado fundamental S_0 é mostrada, bem como configurações que podem contribuir, em diferentes graus, para o primeiro estado excitado S_1 e para o segundo estado excitado S_2 43
- Figura 2.7** Ilustração dos níveis energéticos aproximados dos orbitais de fronteiras de uma molécula que apresenta conjugação- π em relação à função trabalho do metal, como do cálcio, por exemplo, para o caso dos orbitais π e σ 44
- Figura 2.8** Esquema ilustrativo da relação da mesofase líquida cristalina com a fase líquida e fase sólida cristalina. 46
- Figura 2.9** Ilustração de moléculas de cristais líquidos liotrópicos. 47
- Figura 2.10** Ilustração esquemática dos CLDs termotrópicos colunares na mesofase (a) Colunar hexagonal (Colhex), (b) colunar retangular (Colr), (c) colunar oblíqua (Colob), (d) colunar plástica (Colp), (e) colunar helicoidal e (f) colunar lamelar. 49
- Figura 2.11** Representação do (a) alinhamento homeotrópico (face-on) e (b) alinhamento planar (edge-on) da mesofase discótica colunar. As setas nas ilustrações indicam a direção do transporte de carga. 50
- Figura 2.12** Alguns cristais líquidos discóticos de núcleo grande com mobilidade de portadores de carga elevada. 50
- Figura 2.13** Representação da mesofase colunar como um sistema de condução quase unidimensional. 51
- Figura 2.14** Curva de densidade de corrente em função da voltagem aplicada em um gráfico com escala logarítmica ilustrando os regimes de condução no modelo SCLC. Onde podemos identificar quatro regimes: em (I) regime

ôhmico, (II) regime SCLC com armadilhas rasas, (III) regime TFL onde todas as armadilhas são preenchidas e em (IV) o regime SCLC livre de armadilhas. 57

Figura 2.15 Circuito ideal usado como modelo para estimar a constante dielétrica dos compostos D1 e J1.....64

Figura 2.16 Estruturas típicas de substâncias fluorescentes.67

Figura 2.17 Uma das formas do diagrama de Jablonski.68

Figura 2.18 Espectro de emissão de antraceno em tolueno com dietilanilina 0,2 M. A curva tracejada mostra o espectro de emissão de antraceno e a curva com círculos seu exciplexo com dietilanilina.70

Figura 2.19 Espectros de emissão de pireno e seu excímero. A emissão de excímero, com máximo em 470 nm, tem sua intensidade reduzida à medida que a concentração de pireno decresce de 6×10^{-3} M (intensidade máxima) para 9×10^{-5} M (intensidade mínima).71

Figura 3.1 Ilustração da estrutura molecular dos materiais líquidos cristalinos colunares (a) dinaphthopirenotetracarboxílico imida (D1) e (b) benzo-perileno-tris (dicarboxíimida) 7-aminohexadecane (J1).74

Figura 3.2 Diagrama simplificado ilustrando os níveis de energia HOMO e LUMO do material D1 obtido por voltametria cíclica (VC) e do material J1 obtido por meio do espectro de absorção em solução e por VC [65, 66].....74

Figura 3.3 Representação esquemática de um microscópio ordinário, sendo ob (distância focal da objetiva), oc (distância focal da ocular), RP (amostra disposta sobre a lâmina e platina do microscópio), R'P'(imagem real aumentada da amostra produzida pela objetiva), R''P''(imagem virtual aumentada da amostra produzida pela ocular).....78

Figura 3.4 Representação esquemática do sistema óptico em um microscópio de luz polarizada.....79

Figura 3.5 Representação do paralelismo entre os retículos da ocular com as direções de vibração do polarizador (P-P) e analisador (A-A).79

Figura 3.6 Ilustração de uma amostra isotrópica, entre dois polarizadores cruzados, mostrando a total extinção da luz após o analisador80

Figura 3.7 A função do analisador no sistema óptico de um microscópio. P-P= direção de vibração do polarizador, A-A= direção de vibração do analisador, r1 e r2 são os dois raios que surgem devido ao fenômeno da dupla refração. No destaque, a obtenção do raio resultante da soma vetorial dos raios r1 e r2 segundo a direção do analisador e consequente transmissão da luz através dele (analisador).....81

Figura 3.8 Ilustração do modelo simplificado para a estrutura atômica de um material anisotrópico, em que os elétrons são ligados ao núcleo atômico por meio de molas com diferentes constantes elásticas (k).....	82
Figura 3.9 Ilustração do fenômeno da dupla refração em um cristal de calcita. O raio incidente é perpendicular a superfície do cristal, em que RE paralelo a RO, acompanha a rotação do cristal.	83
Figura 3.10 Texturas ópticas de um filme <i>casting</i> do CL J1 obtidas pelo MOLP, em que a variação do ângulo entre o polarizador e o analisador é indicada no canto superior esquerdo de cada imagem.	84
Figura 3.11 Ilustração de moléculas de CL colunar discótico, alinhadas homeotropicamente, entre dois polarizadores cruzados, mostrando a completa extinção da luz após o analisador, devido ao eixo óptico das moléculas e a luz incidente terem a mesma direção.....	85
Figura 3.12 Ilustração do tubo de raios X.....	86
Figura 3.13 Esquema ilustrando a difração sofrida pelos raios X ao incidirem sobre uma amostra.	87
Figura 3.14 Representação esquemática da perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg (à direita) relacionadas aos picos do padrão de difração de raios X da mesofase colunar hexagonal (à esquerda).	89
Figura 3.15 Distribuição da simetria na transição de uma fase hexagonal (a) para uma fase colunar retangular (b). Onde para um melhor entendimento o retângulo em (b) é exibido de forma desproporcional. Normalmente a rede de uma mesofase retangular está mais próxima da de uma fase colunar hexagonal.	90
Figura 3.16 Ilustração de uma célula voltamétrica de três eletrodos.	93
Figura 3.17 Diagrama ilustrando o princípio básico de funcionamento dos microscópios de varredura por força.....	95
Figura 3.18 Curva experimental de impedância em função da frequência, em escala log-log, obtida para o circuito da figura 2-13 com $C = 4,7 \text{ nF} \pm 5\%$, $R_p = 12 \text{ M}\Omega \pm 5\%$ e $R_s = 68 \Omega \pm 5\%$, valores nominais do capacitor e dos resistores respectivamente e curva teórica obtida com a equação 2.5.4 considerando os valores nominais de R_s , R_p e C	98
Figura 3.19 Curva de capacitância em função da frequência, experimental (hexágonos em vermelho) obtida por meio da equação 2.40 com os valores medidos de Z' e valores de R_s e R_p extraídos da curva (Z'/f) conforme ilustrada na Figura 3.7 e teórica (círculos em azul) obtida com os valores nominais de R_s , R_p e teóricos de Z' com a equação 2.40.....	99

Figura 3.20 Curvas de corrente em função do potencial elétrico aplicado (J/V) de dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al, em azul para D1 e em vermelho para J1, ambos com camada de CL de aproximadamente 20 nm de espessura.....	100
Figura 4.1 Etapas do processo de limpeza do substrato de vidro, (a) Cesto de teflon e (b) placa de petri com as lâminas posicionadas para a secagem no forno.....	102
Figura 4.2 (a) Detalhes das bordas dos filmes de ITO, PEDOT:PSS e de CL sobre um substrato de vidro e (b) imagem real de um substrato de vidro com os respectivos filmes.....	104
Figura 4.3 Ilustração da geometria desejada para o anodo.....	107
Figura 4.4 Fotografias das etapas de confecção dos catodos dos dispositivos, (a) máscara delimitadora da área dos eletrodos com função de catodo (b) máscara com os substratos de vidro contendo os filmes de ITO/PEDOT:PSS/CL/Al ou Au ou Al/CL (c) máscara com os substratos fixada ao suporte da evaporadora (d) após a evaporação, por exemplo, do alumínio. 108	108
Figura 4.5 (a) Ilustração da arquitetura do dispositivo construído para obtermos a mobilidade de elétrons e (b) representação da injeção de carga por meio do eletrodo de alumínio e transporte de elétrons através do LUMO do CL.	109
Figura 4.6 Fotografias das etapas de confecção do eletrodo (anodo) de alumínio sobre o substrato de vidro: (a) lâminas de vidro fixadas sobre o suporte da evaporadora, (b) lâminas de vidro ainda no suporte após a evaporação e (c) algumas lâminas depois de removidas do suporte. As partes escuras vistas nas lâminas são apenas sombras de quando a fotografia foi tirada.....	110
Figura 4.7 (a) Arquitetura dos dispositivos para extrair a mobilidade de buracos e (b) representação da injeção pelo eletrodo anodo (ou catodo) e transporte de buracos pelo nível HOMO do CL.....	111
Figura 4.8 Ilustração da estrutura dos dispositivos fabricados.....	113
Figura 4.9 (a) Porta amostra construído pelo autor, utilizado nas medidas elétricas AC e DC, (b) detalhes do posicionamento da amostra (dispositivo) e partes do porta amostra.....	114
Figura 4.10 Configuração física para medida de impedância AC.....	114
Figura 5.1 Sequência de texturas ópticas observadas para o composto D1 durante o resfriamento na (a) fase LI em 266 °C, na (b) transição da fase LI para mesofase Col _{hex} em 245 °C, em que o hexágono tracejado destaca o crescimento de um domínio hexagonal, (c) mesofase Col _{hex} em 240 °C com destaque para um domínio homeotrópico, (d) finalizando a mesofase Col _{hex} em 225 °C, (e) na mesofase Col _r em 210 °C caracterizada pelos domínios “quadráticos” (hexágonos alongados) e (f) na temperatura ambiente.....	118

Figura 5.2 Sequência de texturas ópticas observadas para o composto J1 durante o aquecimento a partir (a) da temperatura ambiente (30 °C), em (b) 130 °C na mesofase característica Colhex e no resfriamento a partir (c) da fase LI em 180 °C, na (d) transição da fase LI para mesofase LC em 155 °C com polarizadores descruzados e (e) polarizadores cruzados; em (f) textura da mesofase Colhex na temperatura de 30 °C.	119
Figura 5.3 DSC do material D1. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/minuto e as entalpias de transição medidas estão em cinza (J/g).....	120
Figura 5.4 DSC do material J1. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/minuto e as entalpias de transição medidas estão em cinza (J/g).....	121
Figura 5.5 Difratogramas obtidos para o CL D1, (a) na temperatura de 240 °C, onde os índices de Miller indicados no gráfico correspondem a uma rede de simetria hexagonal, (b) na temperatura de 210 °C, os índices de Miller indicados no gráfico correspondem a uma rede de simetria retangular e (c) na temperatura de 30 °C também com estrutura retangular, com destaque no segundo pico da região de baixo ângulo.....	123
Figura 5.6 Difratogramas obtidos para o cristal líquido J1: (a) na temperatura de 30 °C e em (b) na temperatura de 150 °C. Os índices de Miller indicados no gráfico correspondem a uma rede de simetria hexagonal.	126
Figura 5.7 Espectros de absorvância obtidos para o composto D1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente.	130
Figura 5.8 Espectros de fotoluminescência para o composto D1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 525 nm em solução e 528 nm em filme.....	131
Figura 5.9 Espectros de absorvância obtidos para o composto J1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente.	132
Figura 5.10 Espectros de fotoluminescência para o composto J1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 444nm em filme e 465 nm em solução.....	133
Figura 5.11 Em (a) Espectros de fotoluminescência (PL) do CL J1 obtidos durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente até a fase líquida isotrópica e (b) máximos dos espectros de PL para cada temperatura.	135
Figura 5.12 Espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) dos compostos D1 e J1 puros e misturados nas proporções 1:1, 3:1 e 1:3 em solução de clorofórmio e em filme. Em (a) absorvância normalizada em solução, em (b)	

fotoluminescência em solução normalizada (c) absorvância normalizada em filme e em (d) fotoluminescência em filme normalizada..... 137

Figura 5.13 Ajustes para obter o tempo de vida do estado excitado de D1, J1 e das suas misturas em (a) solução e (b) filme. 141

Figura 5.14 Imagens obtidas por AFM (10 μm x 10 μm) em duas e três dimensões dos filmes de D1 em clorofórmio nas concentrações de (a) 3,3 mg/mL, (b) 6,8 mg/mL, (c) 10,0 mg/mL e (d) 20,0 mg/mL. 145

Figura 5.15 Imagens obtidas por AFM (10 μm x 10 μm) em duas e três dimensões dos filmes de J1 em clorofórmio nas concentrações de (a) 3,3mg/mL, (b) 6,8 mg/mL, (c) 10,0 mg/mL e (d) 20,0 mg/mL..... 147

Figura 5.16 Imagem de AFM em 2D (10 μm x 10 μm) da superfície do filme fino de PEDOT:PSS sobre o filme de ITO (à esquerda) e imagem 3D (à direita). 149

Figura 5.17 Perfil da superfície de um filme de PEDOT:PSS no qual foi realizado um risco para se estimar sua espessura. As linhas tracejadas representam os valores médios das superfícies do filme e do substrato. 150

Figura 5.18 Imagem de AFM de 10 μm x 10 μm em 2D (à esquerda) e 3D (à direita) da superfície do filme de Al sobre o substrato de vidro. 151

Figura 5.19 Imagens 2D (à esquerda) e 3D (à direita) de AFM com dimensões de 10 μm x 10 μm do filme de alumínio (eletrodo denominado anodo) sobre o vidro em uma região sem a presença dos aglomerados, evidenciando uma superfície homogênea, com grãos pontiagudos exibindo alta periodicidade. .152

Figura 5.20 Imagem de AFM (10 μm x10 μm) da superfície do filme fino do cristal líquido D1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas espessuras de (a) 20 nm sem TT, (b) 20 nm com TT, (c) 30 nm sem TT, (d) 30 nm com TT, (e) 40 nm sem TT e (f) 40 nm com TT. 153

Figura 5.21 Imagem de AFM (10 μm x 10 μm) da superfície do filme fino do cristal líquido J1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas espessuras de (a) 20 nm sem TT, (b) 20 nm com TT, (c) 30 nm sem TT, (d) 30nm com TT, (e) 40 nm sem TT e (f) 40 nm com TT. 155

Figura 5.22 Perfil de linha médio da superfície dos filmes de D1 sem e com TT, (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm..... 158

Figura 5.23 Perfil de linha médio da superfície dos filmes de J1 sem e com TT, (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm..... 160

Figura 5.24 Perfil médio da superfície dos filmes de 20, 30 e 40 nm de D1 com TT..... 162

Figura 5.25 Imagem de AFM (10 μm x 10 μm) da superfície do filme fino do CL D1 na estrutura Vidro/Al/CL nas espessuras de (a) 20 nm sem TT, (b) 20 nm com TT, (c) 40 nm sem TT, (d) 40nm com TT.....	163
Figura 5.26 Imagem de AFM (10 μm x 10 μm) da superfície do filme fino do CL J1 na estrutura Vidro/Al/CL nas espessuras de (a) 20 nm sem TT, (b) 20 nm com TT, (c) 40 nm sem TT, (d) 40nm com TT.....	165
Figura 5.27 Perfil médio da superfície dos filmes de D1 na heteroestrutura Vidro/Al/CL, nas espessuras de (a) 20 nm e (b) 40 nm, sem e com TT.	168
Figura 5.28 Perfil médio da superfície dos filmes de J1 na heteroestrutura Vidro/Al/CL, nas espessuras de (a) 20 nm e (b) 40 nm, sem e com TT.	169
Figura 5.29 (a) Curvas de impedância real em função da frequência e (b) curvas de capacitância em função da frequência para os compostos D1 e J1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au.....	170
Figura 5.30 Curva da densidade de corrente (J) em função do potencial aplicado (V), em escala log-log, ilustrando o regime ôhmico (ajuste linear 1), o SCLC (ajuste linear 2) e o ponto no qual ocorre a transição entre eles, respectivamente.	173
Figura 5.31 Curva do módulo da densidade de corrente em função do potencial aplicado ($ J /V$) para D1 m escala monolog.	174
Figura 5.32 Curva do modulo da densidade de corrente em função do potencial aplicado ($ J /V$) para J1 em escala monolog.	174
Figura 5.33 Caracterização elétrica do composto D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.	175
Figura 5.34 – Caracterização elétrica do composto J1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au . Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.	177
Figura 5.35 Caracterização elétrica do composto D1 na estrutura Al/CL/Al. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado, em escala log-log, nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.	182

Figura 5.36 Caracterização elétrica do composto J1 na estrutura Al/CL/Al. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado, em escala log-log, nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. 184

Figura 5.37 Caracterização elétrica do composto D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado, em escala log-log, nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. 188

Figura 5.38 Caracterização elétrica do composto J1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado, em escala log-log, nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. 190

Figura 5.39 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 20 nm. 191

Figura 5.40 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 30 nm. 192

Figura 5.41 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 40 nm. 193

Figura 5.42 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 20 nm. 194

Figura 5.43 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 30 nm. 195

Figura 5.44 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 40 nm. 196

Figura 5.45 Espectros de eletroluminescência do dispositivo D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al com camada ativa de 30 nm, para diferentes potenciais aplicados. 198

Figura 5.46 Digrama ilustrativo dos níveis de energia HOMO e LUMO dos CLs e das funções trabalho dos eletrodos, para os dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Em cinza, os valores aproximados das barreiras de injeção de buracos e elétrons. 199

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Valores dos níveis de energia HOMO, LUMO, da função trabalho e banda proibida dos materiais utilizados nesta dissertação.	76
Tabela 4.1 Configurações utilizadas para a confecção dos filmes de PEDOT:PSS e CL através da deposição por spin coating.	105
Tabela 4.2 Parâmetros usados na confecção dos eletrodos por PVD.	108
Tabela 4.3 Configuração para medida de impedância AC com Potenciostato.	115
Tabela 4.4 Parâmetros das medidas de corrente em função do potencial elétrico, curvas i/V regime DC.	115
Tabela 5.1 Temperaturas de transições de fase dos compostos D1 e J1 no aquecimento.	122
Tabela 5.2 Temperaturas de transições de fase dos compostos D1 e J1 no resfriamento.	122
Tabela 5.3 Dados obtidos a partir das medidas de DRX para o CL D1 na mesofase colunar hexagonal em 240 °C, retangular em 210 °C, fase cristalina com preservação do aspecto colunar retangular em 30 °C e o cristal líquido J1 na mesofase colunar hexagonal em 150 °C e 30 °C.	128
Tabela 5.4 Dados de absorção e emissão em clorofórmio e em filme para os compostos D1 e J1.	134
Tabela 5.5 Dados dos tempos de vidas do estado excitado em solução e em filme para os compostos D1 e J1.	140
Tabela 5.6 Dados obtidos a partir das medidas de voltametria cíclica e dos espectros de absorbância para os compostos D1 e J1.	143
Tabela 5.7 Valores dos parâmetros de rugosidade e espessura para os filmes do composto D1 nas concentrações de 3,3 mg/mL, 6,8 mg/mL, 10,0 mg/mL e 20,0 mg/mL.	146
Tabela 5.8 Valores dos parâmetros de rugosidade e espessura para os filmes do composto J1 nas concentrações de 3,3 mg/mL, 6,8 mg/mL, 8,8mg/mL, 10,0 mg/mL e 20,0 mg/mL.	148
Tabela 5.9 Dados da rugosidade para os filmes do cristal líquido D1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas respectivas espessuras com e sem tratamento térmico.	155
Tabela 5.10 Dados da rugosidade para os filmes do CL J1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/J1 nas respectivas espessuras com e sem TT.	158

Tabela 5.11 Dados da rugosidade para os filmes do CL D1 na heteroestrutura Vidro/Al/D1 nas espessuras de 20 e 40 nm sem e com TT.	165
Tabela 5.12 Dados da rugosidade para os filmes do CL J1 na heteroestrutura Vidro/Al/J1 nas espessuras de 20 e 40 nm sem e com TT.	167
Tabela 5.13 Valores médios das mobilidades de buracos para D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Au.	179
Tabela 5.14 Valores médios das mobilidades de buracos para J1 na estrutura ITO/PEDOT/J1/Au.	180
Tabela 5.15 Valores das mobilidades de buracos obtidas pelo modelo apresentado na seção 2.5 e pela lei do quadrado de Mott-Gurney, equação (2.6), para D1.	181
Tabela 5.16 Valores das mobilidades de buracos obtidas pelo modelo apresentado na seção 2.5 e pela lei do quadrado de Mott-Gurney, equação (2.6), para J1.	181
Tabela 5.17 Valores médios das mobilidades de elétrons para D1 na estrutura Al/D1/Al.	186
Tabela 5.18 Valores médios das mobilidades de elétrons para J1 na estrutura Al/J1/Al.	187
Tabela 5.19 Valores das mobilidades efetivas na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 20 nm.	192
Tabela 5.20 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 30 nm.	193
Tabela 5.21 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 40 nm.	194
Tabela 5.22 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 20 nm.	195
Tabela 5.23 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 30 nm.	196
Tabela 5.24 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 40 nm.	196
Tabela 5.25 Valores médios dos parâmetros γ , μ_0 , da mobilidade efetiva e da ordem de grandeza de μ_{eff} para D1.	197
Tabela 5.26 Valores médios dos parâmetros γ , μ_0 , da mobilidade efetiva média e da ordem de grandeza de μ_{eff} para J1.	197

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CL, CLs	Cristal (ais) líquido (s)
LC	Líquida cristalina
OLED	Diodo orgânico emissor de luz (Organic Light Emitting Diode)
OPV	Fotovoltaico orgânico (Organic Photovoltaic)
OFET	Transistor orgânico de efeito de campo (Organic Field Effect Transistor)
PTCDI	Perileno-3,4,9-10-tetracarboxidiimida
PDI	Perileno tetracarboxílico diimida
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
CLD	Cristal líquido discótico
Col_{hex}	Mesofase colunar hexagonal
Col_r	Mesofase colunar retangular
Col_{ob}	Mesofase colunar oblíqua
Col_p	Mesofase colunar plástica
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
DRX	Difração de raios-x
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
AFM	Microscopia de força atômica
VC	Voltametria cíclica
SCLC	Corrente limitada por carga espacial (<i>Space Charge Limited Current</i>)
J	Densidade de corrente
V	Potencial elétrico
E	Intensidade do campo elétrico
e	Carga elementar do elétron
ε_r	Constante dielétrica
μ	Mobilidade dos portadores de carga
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
ρ	Densidade de carga
γ	Coefficiente de Poole-Frenkel
μ₀	Mobilidade para campo elétrico nulo
d	Espessura do filme orgânico
λ	Comprimento de onda
ITO	Óxido de estanho e índio (<i>Indium Tin Oxide</i>)

PEDOT:PSS	Poli (3-4-etilenodioxítiofeno)/poli(estireno sulfonado)
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>)
EL	Eletroluminescência
$E_{\text{gap-cl}}$	Energia da banda proibida eletroquímica
$E_{\text{gap-op}}$	Energia da banda proibida óptica
$E_{\text{oxidação}}$	Potencial de oxidação
$E_{\text{redução}}$	Potencial de redução
E_{BE}	Energia de ligação do éxciton
TT	Tratamento térmico
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
TT	Tratamento térmico
$E_{\text{gap,q}}$	Valor do <i>band gap</i> eletroquímico
E_{gap}	Valor do <i>band gap</i> óptico
DOS	Densidade de estados (<i>density of states</i>)
LCD	Tela de cristal líquido (<i>liquid crystal display</i>)
CRT	Tubo de raios catódicos (<i>Cathodic Ray Tube</i>)
SCE	Eletrodo saturado de calomelano (SCE , <i>Saturated Calomel Electrode</i>)
TFL	Limite de preenchimento de armadilhas (<i>TFL, Trap filled limit</i>)
LASER	Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	33
1 INTRODUÇÃO.....	33
1.1 Objetivo geral.....	34
1.1.1 Objetivos específicos.....	34
1.2 Organização da dissertação	35
CAPÍTULO 2.....	37
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	37
2.1 Semicondutores orgânicos.....	37
2.1.1 Cristais moleculares	38
2.1.2 Hibridização do carbono e a conjugação molecular ...	39
2.1.3 Orbitais moleculares.....	42
2.2 Cristais líquidos (CLs).....	44
2.2.1 Contexto histórico	44
2.2.2 Classificação e propriedades dos CLs	45
2.2.3 Cristais líquidos termotrópicos: Discóticos colunares	48
2.3 Processos de transporte de carga em semicondutores orgânicos.....	52
2.4 Modelo de Corrente limitada por carga espacial.....	53
2.5 Transporte de carga em sólidos desordenados via hopping, baseado no modelo de Bäessler	58
2.6 Espectroscopia de impedância.....	61
2.7 Espectroscopia de Fluorescência	66
2.7.1 Excímeros e Excíplexos	69
CAPÍTULO 3.....	73
3 MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	73
3.1 Materiais	73
3.2 Caracterização mesomórfica.....	76
3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	77
3.4 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).....	77
3.5 Difração de raios X (DRX)	85
3.6 Caracterização eletroquímica	92
3.7 Caracterização morfológica.....	94
3.8 Caracterização Fotofísica	96
3.8.1 Rendimento quântico de fluorescência.....	97
3.8.2 Tempo de vida do estado excitado	97
3.9 Caracterização Elétrica.....	97

3.9.1	Medidas de impedância em função da frequência para determinar a constante dielétrica dos CLs	97
3.9.2	Medidas de corrente em função do potencial aplicado	99
CAPÍTULO 4	101
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	101
4.1	Preparo das soluções	101
4.2	Corte e limpeza do substrato de vidro.....	101
4.3	Preparo da solução de PEDOT:PSS.....	102
4.4	Processo de hidrofilição das lâminas de vidro para deposição do PEDOT:PSS.....	103
4.5	Confecção dos filmes via spin coating	103
4.6	Tratamento térmico, “annealing pós-filme”	105
4.7	Decapagem do ITO, confecção do anodo	105
4.8	Confecção do catodo dos dispositivos.....	107
4.9	Estrutura dos dispositivos para determinar a mobilidade de elétrons.....	109
4.9.1	Evaporação do alumínio sobre lâmina de vidro (anodo de alumínio)	109
4.9.2	Filme fino de CL depositado sobre o eletrodo de alumínio (camada ativa do dispositivo)	110
4.9.3	Evaporação do alumínio (eletrodo/catodo) sobre o filme de CL	111
4.10	Estrutura dos dispositivos para determinar a mobilidade de buracos	111
4.11	Identificação e aquisição das texturas dos compostos pela técnica de MOLP.....	111
4.12	Procedimentos e configurações das medidas elétricas AC e DC	113
CAPÍTULO 5	117
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	117
5.1	Caracterização mesomórfica	117
5.1.1	MOLP dos CLs	117
5.1.2	DSC dos CLs.....	120
5.1.3	DRX dos CLs.....	122
5.2	Caracterização fotofísica dos CLs.....	129
5.2.1	Absorção e fotoluminescência dos CLs	129
5.2.2	Fotoluminescência variando a temperatura	134
5.2.3	Tempo de vida dos CLs no estado excitado	136

5.3	Caracterização eletroquímica	143
5.4	Caracterização morfológica.....	144
5.5	Estudo morfológico dos CLs com TT	149
5.6	Caracterização elétrica.....	170
5.6.1	Medida da constante dielétrica dos CLs.....	170
5.6.2	Estudo da mobilidade elétrica dos CLs	171
5.7	Dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al para obter a mobilidade efetiva (μ_{eff}).....	188
CAPÍTULO 6.....		201
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS		201
CAPÍTULO 7.....		205
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		205
CAPÍTULO 8.....		215
8 ANEXO.....		215
8.1	Modelo Teórico para as Curvas J/V.....	215

CAPÍTULO 1

Neste capítulo é realizada uma abordagem sobre os semicondutores orgânicos, sendo estes materiais novos e promissores quanto às técnicas de processamento e aplicações. O objetivo geral, os objetivos específicos e a organização desta dissertação são apresentados ao final deste capítulo.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a eletrônica orgânica tem se revelado um campo de pesquisa em rápida evolução com uma variedade de aplicações de alto potencial em dispositivos optoeletrônicos, por exemplo, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - *Organic Light Emitting Diode*), células solares orgânicas (OSCs - *Organic Solar Cells*), transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs - *Organic Field Effect Transistors*) e sensores orgânicos [1].

Os semicondutores orgânicos ainda não competem comercialmente com os tradicionais semicondutores inorgânicos em termos de mobilidade, transporte de carga e estabilidade. Entretanto, eles apresentam vantagens como o baixo custo de produção, a grande versatilidade de processos de síntese, e a possibilidade de construção de dispositivos ultrafinos e flexíveis [2]. A princípio os semicondutores orgânicos não vêm para competir e sim complementar com aplicações que não são possíveis com semicondutores inorgânicos.

A busca por novos materiais orgânicos que proporcionem dispositivos com baixo custo de produção e eficiência próxima a dos materiais inorgânicos tem impulsionado as pesquisas na área de semicondutores orgânicos para aplicação em optoeletrônica. Embora tenham sido realizadas muitas pesquisas e, conseqüentemente, avanços na área de eletrônica orgânica, o uso de moléculas orgânicas na produção de dispositivos ainda apresenta algumas limitações. Principalmente em termos da estabilidade e da degradação do material orgânico, de forma que estas dificuldades estão sendo superadas com a otimização da arquitetura dos dispositivos e investigação de novos materiais [1].

Os materiais orgânicos que apresentam propriedades semicondutoras são geralmente divididos em duas classes, moléculas pequenas, que apresentam baixo peso molecular, e os polímeros

conjugados. Estes materiais apresentam propriedades fundamentais semelhantes, no entanto apresentam diferenças quanto à forma como devem ser processados para formar filmes finos. As moléculas pequenas normalmente são depositadas por evaporação a vácuo, enquanto que os polímeros conjugados são depositados em forma de solução por impressão ou centrifugação. A razão pela qual os polímeros não são evaporados termicamente advém do fato de apresentarem grande peso molecular o que resultaria em decomposição dos mesmos [3].

Embora muitos trabalhos com polímeros conjugados e moléculas pequenas continuam sendo realizados, recentemente os cristais líquidos (CL) tem despertado o interesse da comunidade científica para serem aplicados em OLEDs, OFETs, OSCs e sensores [4]. Uma característica intrínseca dos CL é de auto-organização molecular, o que pode resultar em alta mobilidade elétrica [1]. De forma que, a mobilidade nos cristais líquidos está intimamente ligada ao grau de ordenamento molecular, o qual depende principalmente do tipo de molécula e das interações intermoleculares. Aliada a essas características os CL ainda apresentam a facilidade de serem processados por solução, onde os filmes finos podem ser obtidos por centrifugação (Spin-Coating), ou por deposição a vácuo [5].

1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como finalidade caracterizar e analisar a potencialidade de dois cristais líquidos colunares inéditos como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos. Visto que uma das moléculas contém centro aromático perileno e a outra contém centro aromático pireno. E estas moléculas apresentam níveis de energia adequados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, como será visto no capítulo 2.

1.1.1 Objetivos específicos

- ✓ Caracterização das propriedades mesomórficas dos compostos líquido-cristalinos através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X(DRX).
- ✓ Investigação dos parâmetros adequados para a obtenção de filmes finos uniformes a partir dos processos de deposição por solução, usando a técnica de “spin-coating”.

- ✓ Investigar efeitos de agregação e transferência de energia por meio de medidas de tempo de vida do estado excitado em solução e filme das moléculas individuais e misturas.

- ✓ Investigação das propriedades fotofísicas, por meio de espectroscopia de absorvância UV-Visível e espectroscopia de fotoluminescência, em solução e em filme.

- ✓ Determinar a energia de band gap dos compostos através das medidas de absorvância em filme fino e em solução e da voltametria cíclica.

- ✓ Realizar o estudo morfológico para a obtenção dos parâmetros como rugosidade da superfície e da espessura dos filmes, por meio das técnicas de microscopia de força atômica (AFM).

- ✓ Investigação da influência de tratamentos térmicos nas propriedades de organização e empacotamento molecular dos filmes finos dos compostos líquido-cristalinos.

- ✓ Aplicação dos filmes finos em estruturas de diodo e realizar a caracterização elétrica dos novos materiais.

- ✓ Caracterização J/V dos dispositivos, a fim de determinar as propriedades de condução através do uso de modelos teóricos existentes na literatura.

1.2 Organização da dissertação

O Capítulo 2 desta dissertação de mestrado apresenta uma revisão bibliográfica, de forma que serão mencionadas as principais diferenças entre os semicondutores orgânicos e inorgânicos. Além disso, será apresentada uma revisão sobre a estrutura atômica do carbono em termos de hibridização, o conceito de conjugação molecular, orbitais moleculares e o transporte de carga nos materiais orgânicos. Em seguida, uma breve revisão histórica, assim como a classificação e propriedades dos cristais líquidos também serão apresentadas, e em particular os cristais líquidos discóticos colunares. O capítulo 3 mostra os materiais investigados nesta dissertação e as técnicas utilizadas na caracterização individualmente em filme e solução e também das blendas em solução. No capítulo 4 são descritos os procedimentos experimentais realizados ao longo desta dissertação. Os resultados e as discussões referentes à caracterização mesomórfica, fotofísica, morfológica e elétrica dos compostos líquidos cristalinos contendo o centro aromático pireno e perileno são apresentados no capítulo 5. Por fim, o capítulo 6 apresenta as conclusões e perspectivas futuras, o

capítulo 7 as referencias bibliográficas utilizadas e o capítulo 8 o anexo referente a esta dissertação.

CAPÍTULO 2

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Semicondutores orgânicos

Semicondutores orgânicos são materiais que apresentam em sua composição átomos de carbono e hidrogênio, com outros átomos em menor quantidade, por exemplo, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Existe uma grande diferença quanto à natureza “semicondutora” entre materiais orgânicos e inorgânicos. A título de comparação tomemos como exemplo os semicondutores inorgânicos germânio (Ge), silício (Si) e arseneto de gálio (GaAs), os quais apresentam energia de banda proibida (na temperatura de 300 K) de aproximadamente 0,66, 1,11 e 1,43 eV [6] respectivamente, o que faz com que estes materiais possuam uma faixa de absorção grande dentro do espectro visível [7]. Na temperatura ambiente a energia de excitação térmica já é suficiente para promover a geração significativa de portadores de carga livres nestes materiais, o que conseqüentemente faz com que possuam condutividade intrínseca entre 10^{-8} e 10^{-2} S/cm. Outro aspecto dos inorgânicos é o fato de possuírem constante dielétrica alta ($\epsilon_r \approx 11$), o que faz com que a interação coulombiana, entre pares elétrons-buracos, não seja importante devido à blindagem dielétrica [8]. Já os semicondutores orgânicos por sua vez apresentam banda proibida na faixa de 2 a 3 eV, o que os limita a uma faixa menor de absorção e emissão dentro do espectro visível em comparação com os inorgânicos e também não permite a formação de portadores livres em quantidade significativa por excitação térmica. Conseqüentemente, apresentam condutividade que é majoritariamente extrínseca, dependendo exclusivamente de mecanismos como injeção de cargas nos eletrodos, dopagem intencional ou não e da formação de pares elétrons-buracos foto gerados que é limitada pela mútua atração Coulombiana. Uma vez que estes materiais apresentam constante dielétrica pequena ($\epsilon_r \approx 3$), isto traz como consequência que pares elétrons-buracos que sejam criados por excitação óptica, fiquem ligados por uma energia de Coulomb na faixa de 0,5 a 1eV, ou seja, nestes materiais a excitação óptica não gera de fato portadores de carga livres como acontece nos semicondutores inorgânicos, mas sim um estado ligado denominado éxciton [8].

Da curta exposição entre as diferenças existentes entre os semicondutores orgânicos e inorgânicos fica evidente que é imprescindível o conhecimento profundo sobre a estrutura eletrônica

para entender suas propriedades fotofísicas, e mais ainda se deseja projetar dispositivos semicondutores eficientes.

Dentre os semicondutores orgânicos podemos distinguir entre três variedades:

I. Filmes moleculares amorfos. Esta variedade se refere a moléculas orgânicas depositadas sobre um substrato rígido ou flexível por evaporação ou centrifugação, gerando um filme fino, com espessura da ordem de nanômetros.

II. Cristais moleculares. Define-se um cristal por consistir de uma malha e uma base. Analogamente, como átomos de silício podem formar um cristal por ligação covalente, moléculas como o antraceno, por exemplo, podem formar a base de um cristal que é sustentado por interações de van der Waals.

III. Filmes de polímeros. Consistem em filmes finos de polímeros depositados por diversas técnicas, como centrifugação, jato de tinta, etc.. Em comparação com as moléculas eles são mais adequados para realizar misturas, devido ao fato de serem termodinamicamente mais estáveis e exibirem menos susceptibilidade à cristalização[8].

2.1.1 Cristais moleculares

Como qualquer cristal, os cristais moleculares são formados por uma rede de ponto perfeitamente ordenada e uma base, neste caso a unidade estrutural básica são moléculas, analogamente a unidade estrutural de uma rede de um cristal inorgânico, que tem como unidade estrutural básica os átomos. Tipicamente os cristais moleculares são formados por moléculas planas, grandes e aromáticas, exemplos: antraceno, tetraceno e pentaceno, assim como também o pireno e o perileno (Figura 2.1), onde estas duas últimas são as bases das moléculas investigadas neste trabalho. Diferentemente dos cristais inorgânicos, como por exemplo, o cristal de silício que é mantido por ligações covalentes (ligações fortes), para os cristais moleculares este tipo de interação não está presente. Uma vez que as moléculas são eletricamente neutras e possuem orbitais externos cheios, a força que as mantém unidas em um cristal é oriunda das interações de van der Waals, que correspondem às interações fracas quando comparadas com interações oriundas de ligações covalentes [8, 9].

Figura 2.1 Algumas moléculas orgânicas que podem formar cristais moleculares. Em especial à direita, as moléculas pireno e perileno das quais as moléculas caracterizadas neste trabalho são derivadas.

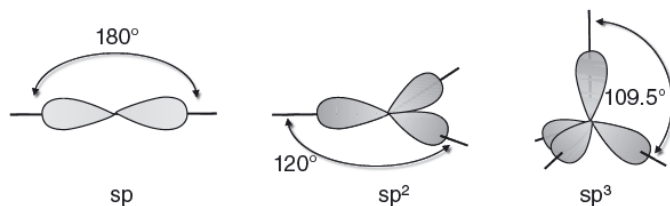


Fonte: Ilustração adaptada da referência [8].

2.1.2 Hibridização do carbono e a conjugação molecular

No estado fundamental o átomo de carbono apresenta seis elétrons, onde dois deles estão no orbital 1s, os outros dois no orbital 2s e os dois últimos em dois dos três orbitais p, que pode ser representado por $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^0$. Pode-se notar que com esta configuração o carbono só pode realizar duas ligações covalentes. Mas não é isso que observamos na natureza, onde o carbono realiza quatro ligações covalentes. Se um dos elétrons do orbital 2s passa a ocupar o orbital 2pz o carbono poderia realizar quatro ligações covalentes. No entanto, a energia de ligação ganha para fazer quatro ligações excede a energia necessária para realizar a promoção de um elétron do orbital 2s para o orbital 2pz. Logo, isso ocorre sempre que o átomo de carbono não está em sua forma atômica elementar. Na aproximação de outro átomo como hidrogênio, por exemplo, para se ligar ao carbono, as perturbações que ocorrem simultaneamente entre os átomos compensam a diferença de energia existente entre os orbitais 2s e 2p do carbono, fazendo com que os mesmos fiquem degenerados. Como consequência, surgem os orbitais sp, denominados orbitais híbridos, formados a partir de combinações lineares dos orbitais 2s e 2p. As combinações lineares dos orbitais 2s e 2p podem gerar os orbitais híbridos sp, sp² ou sp³, onde o super-índice nestas representações não se refere a quantos elétrons ocupam o orbital, mas a quantidade de orbitais p que se combinaram com o orbital 2s. A Figura 2.2 ilustra as hibridizações do carbono [8].

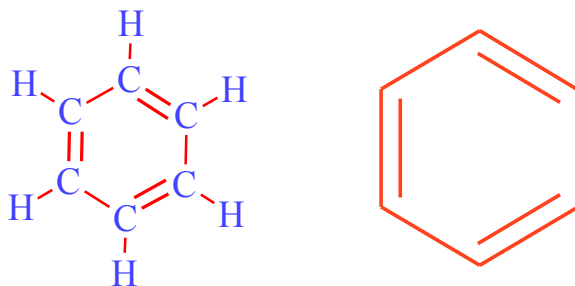
Figura 2.2 Representação dos orbitais híbridos do carbono.



Fonte: Ilustração adaptada da referencia [8].

Dentre as variedades já mencionadas de semicondutores orgânicos, os mesmos apresentam algo em comum, ou seja, todas apresentam um sistema conjugado, que recebe esta denominação por apresentar uma alternância de ligações simples e duplas de átomos de carbono (Figura 2.3).

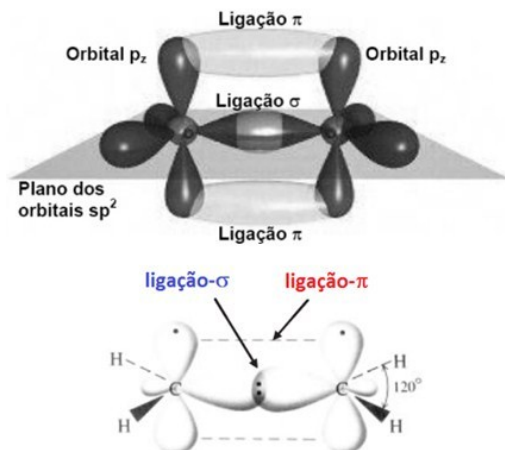
Figura 2.3 Benzeno como ilustração para um sistema conjugado π , mostrando a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono.



Fonte: Ilustração realizada pelo autor.

Assim a ligação dupla entre dois átomos de carbono adjacentes com hibridização sp^2 , resulta na sobreposição de dois orbitais sp^2 dando origem a ligação σ e a sobreposição dos orbitais p_z formam a ligação π (Figura 2.4).

Figura 2.4 Ilustração dos orbitais híbridos do carbono formando as ligações σ e π , no eteno, como exemplo para o sistema conjugado elétron- π mais simples.

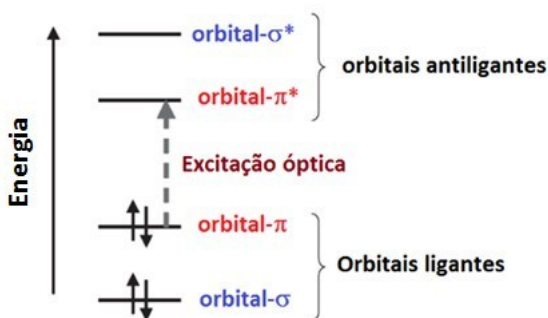


Fonte: Ilustração adaptada da referência [10].

Os elétrons desemparelhados e deslocalizados das ligações π ao longo da cadeia principal dão origem a uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos que constituem bandas de energia. Cada ligação dupla de carbono apresenta uma ligação σ , ou seja, uma ligação forte devido à formação de ligações covalentes entre átomos de carbono. No entanto, na mesma ligação dupla temos uma ligação π , esta por sua vez é bem mais fraca que a ligação σ , ou seja, menos localizada o que faz com que os elétrons das ligações π apresentem-se deslocalizados ao longo da cadeia principal.

Alguns destes elétrons π , por apresentarem energia de ligação muito menor que dos elétrons σ , podem ser excitados originando uma pequena condutividade o que torna os materiais orgânicos que apresentam sistema conjugado não mais isolante, e sim semiconductor. Os orbitais ligantes π e σ , e antiligantes π^* e σ^* (Figura 2.5) são análogos às bandas de valência e de condução dos semicondutores inorgânicos, respectivamente [11].

Figura 2.5 Níveis de energia de uma molécula conjugada- π , onde a menor excitação eletrônica é entre o orbital ligante- π e o orbital antiligante- π^* .

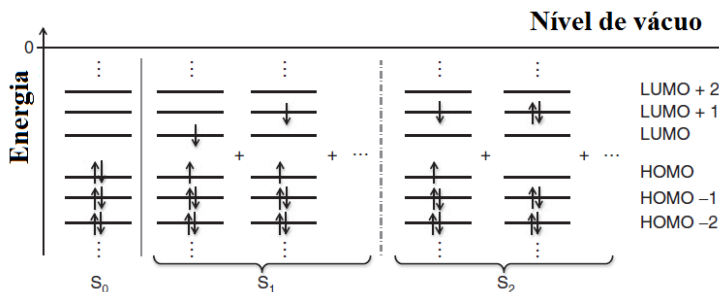


Fonte: Ilustração adaptada da referência [10].

2.1.3 Orbitais moleculares

Uma forma de obter uma energia de estado excitado que inclui efeitos de correlação de elétrons é compor o estado excitado como uma combinação linear de diferentes configurações. O que é denominado interação de configuração. A configuração denota a forma como os elétrons são distribuídos sobre os orbitais moleculares. O bloco de orbitais preenchidos termina com o orbital molecular mais alto ocupado, (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*), enquanto que o conjunto de orbitais não preenchidos começa pelo orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Estes orbitais também recebem a denominação de orbitais de fronteira. Eles são responsáveis pelos processos ópticos e elétricos da molécula. A Figura 2.6 ilustra os orbitais HOMO e LUMO para o estado fundamental e algumas possibilidades para os estados excitados.

Figura 2.6 Ilustração da configuração de interação. A configuração associada ao estado fundamental S_0 é mostrada, bem como configurações que podem contribuir, em diferentes graus, para o primeiro estado excitado S_1 e para o segundo estado excitado S_2 .

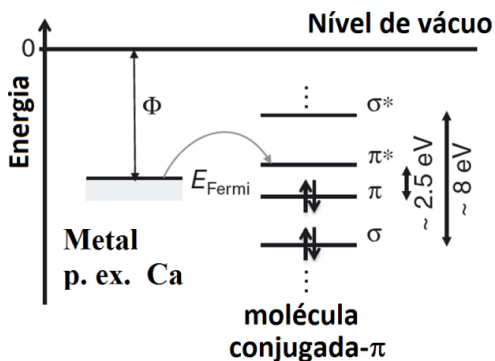


Fonte: Ilustração adaptada da referência [8].

Embora várias configurações contributivas sejam mostradas nesta ilustração, é comum apenas descrever a configuração dominante para cada estado.

Devido à grande interação de ressonância envolvida, os orbitais σ e σ^* estão em energia muito baixa e alta respectivamente, o que torna extremamente difícil a injeção de carga por eletrodos em sólidos moleculares [8]. Consequentemente quando os orbitais de fronteira são os orbitais σ , as transições σ - σ^* estão no intervalo espectral ultravioleta. Entretanto, quando os orbitais de fronteira são compostos pelos orbitais π e π^* , que apresentam uma separação energética bem menor que a dos orbitais σ e σ^* , existe boa compatibilidade com a função trabalho típica dos eletrodos metálicos, ou seja, a injeção de carga ocorre por meio destes orbitais, onde elétrons podem ser injetados no orbital π^* e buracos no orbital π . Estes orbitais por apresentarem um gap energético dentro do espectro visível ($E_g \approx 2\text{eV}$), também são responsáveis pelos processos ópticos de absorção e emissão de luz visível. As transições do orbital π para o orbital π^* podem resultar na absorção de luz visível, e as transições do orbital π^* para o orbital π podem resultar em emissão de fótons. A Figura 2.7 ilustra os níveis energéticos dos orbitais de fronteira assim como a injeção de carga por um eletrodo metálico [8, 12].

Figura 2.7 Ilustração dos níveis energéticos aproximados dos orbitais de fronteiras de uma molécula que apresenta conjugação- π em relação à função trabalho do metal, como do cálcio, por exemplo, para o caso dos orbitais π e σ .



Fonte: Ilustração adaptada da referência [8].

A energia do LUMO- π^* localiza-se em torno de 3 eV enquanto que a energia do HOMO- π está a cerca de 5 eV o que torna possível a injeção e extração de carga nestes materiais por meio de eletrodos adequados. Por outro lado quando os orbitais de fronteira HOMO e LUMO são os orbitais σ , as transições ópticas estão na faixa do UV e a injeção de carga dos eletrodos é praticamente impossível, pois a energia do LUMO- σ^* está próxima ao nível do vácuo e a energia HOMO σ é tipicamente próxima a -8 eV [8].

2.2 Cristais líquidos (CLs)

2.2.1 Contexto histórico

A descoberta de um estado intermediário da matéria, chamado de cristal líquido, foi dada pelo botânico e químico austríaco Friedrich Reinitzer (1857-1927)[13]. Durante experimentos em uma substância denominada benzoato de colesterila no ano de 1888, na tentativa de determinar a fórmula e o peso molecular do colesterol, ele se deparou com o fato de que tal substância aparentemente apresentava dois pontos de fusão. Aquecendo a substância, que a princípio apresentava-se como um sólido cristalino, a mesma transitou para um líquido turvo a 145,5°C apresentando um aspecto líquido “acinzentado”, continuando o aquecimento ocorreu uma nova transição em 178,5°C, ficando a

sustância com um novo aspecto líquido claro e transparente. Devido a sua observação de dois pontos de fusão distintos para o benzoato de colesterila, Reinitzer é citado como o descobridor da fase líquido-cristalina [13, 14].

Mais tarde o físico alemão Otto Lehmann, investigou esta e outras substâncias por meio da técnica de microscopia de luz polarizada, e verificou que algumas moléculas não fundiam diretamente, elas primeiro passavam por uma fase em que tinham a capacidade de fluir como um líquido mas mantendo a estrutura molecular e propriedades ópticas de um sólido cristalino[15].

Os cristais líquidos, com base em seus aspectos estruturais, foram classificados em diferentes fases (nemática, esméctica e colestérica) pelo mineralogista e cristalografista francês George Friedel em 1922 [16]. Nos anos de 1920, foram realizadas diversas pesquisas fundamentais pelos cientistas George Friedel e Daniel Vorlander. No entanto, o interesse do ponto de vista técnico por cristais líquidos ocorreu somente durante a descoberta da relação entre as mudanças de estados, por meio das propriedades elétrico-ópticas, realizadas pelo engenheiro e industrial estadunidense George H. Heilmeyer, um dos desenvolvedores do display de cristal líquido[17-19].

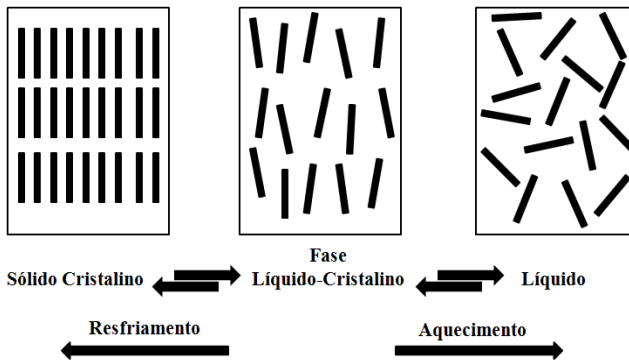
Há tempos o cristal líquido é aplicado em displays, tecnologia esta conhecida por telas de cristal líquido (LCD, *liquid crystal display*). Visto que esta tecnologia é utilizada nos consoles portáteis que começaram no Gameboy (Nintendo), nos relógios digitais, nas calculadoras, no mp4, no mp3, nos DVDs portáteis, nas câmeras digitais e nos celulares. Uma vez que estes displays emitem pouquíssima radiação nociva (alguns não emitem nenhuma), tem telas planas e leves quando comparadas aos tubos de raios catódicos (CRT, *Cathodic Ray Tube*), e baixo consumo de energia. De forma que a partir desta tecnologia foi possível o desenvolvimento de dispositivos portáteis eletrônicos de comunicação e controle com interface visual [20].

2.2.2 Classificação e propriedades dos CLs

Dentre os materiais semicondutores orgânicos moleculares alguns podem apresentar fases líquido-cristalinas (Figura 2.8). A mesofase consiste em um estado de combinação entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico e apresenta-se termodinamicamente estável, similarmente aos outros estados da matéria. A substância que se encontra em tal estado, por regra ela deve apresentar uma forte anisotropia em alguma das suas propriedades, e exibir algum grau de

fluidez semelhante ao de um fluido normal. Uma molécula de cristal líquido típica pode ser representada por uma parte rígida central, denotada por mesógeno e por outra parte constituída por cadeias laterais flexíveis. Tal estrutura consiste de dois ou mais sistemas de anéis ligados por um grupo de ligação central. Devido à forte interação entre os centros moleculares, interações π - π , o alinhamento das moléculas tende a ser preferencialmente paralelo. Como característica dos cristais líquidos, temos a presença de uma ordem orientacional de longo alcance no arranjo das moléculas e em alguns casos, de alguma ordem translacional ou de posição em uma, duas ou até em três dimensões [8, 21, 22].

Figura 2.8 Esquema ilustrativo da relação da mesofase líquida cristalina com a fase líquida e fase sólida cristalina.

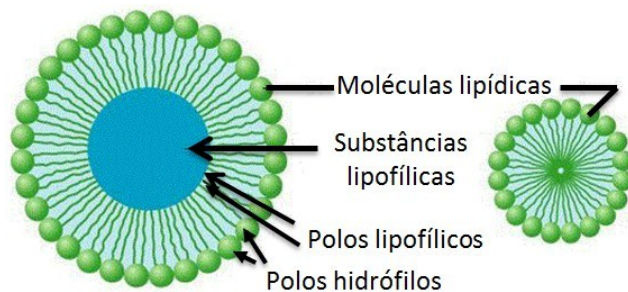


Fonte: Ilustração adaptada da referência [21].

A forte anisotropia de forma das moléculas constituintes dos cristais líquidos rege as propriedades físicas da mesofase líquido cristalina. Devido à presença de domínios de moléculas anisotrópicas que são ordenadas no material cristalino, temos como consequência que estes domínios apresentam propriedades físicas também anisotrópicas, ou seja, que dependem da direção na qual as medidas são realizadas. Em que o índice de refração, a constante dielétrica, a susceptibilidade diamagnética e a viscosidade são exemplos de propriedades físicas anisotrópicas. A anisotropia diamagnética, por exemplo, tem como consequência, a possibilidade de alinhamento das moléculas por meio de um campo magnético externo. Assim, estes fatores permitem a utilização destes materiais em diversas aplicações [22, 23].

Os cristais líquidos são geralmente divididos em dois grandes grupos: o grupo dos termotrópicos e o dos liotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos (Figura 2.9) são formados quando uma concentração adequada de moléculas anfifílicas é dissolvida em algum solvente. Estas moléculas apresentam uma parte que interage com a água, hidrofílica, e uma parte que não é solúvel em água, hidrofóbica. A mesofase neste tipo de cristal líquido tem como variável mais importante a concentração. Com a variação da concentração e da temperatura uma série de fases pode ser observada nos sistemas água-anfifílicos. Pode-se observar o aparecimento de sistemas do tipo micelas esféricas assim como outras estruturas ordenadas com certa ordem posicional de uma, duas ou em três dimensões. Como exemplos tem-se os sabões e vários fosfolipídios como os que estão presentes nas membranas celulares, devido a estes últimos exemplos áreas como a bioquímica e a biofísica, tem grande interesse no estudo dos cristais líquidos liotrópicos. Foi encontrada uma aplicação com o dodecil sulfato de sódio, como um surfactante em reações de formação de hidrato de gás ou hidrato de metano, aumentando a taxa de formação em até 700 vezes [8, 22, 24, 25].

Figura 2.9 Ilustração de moléculas de cristais líquidos liotrópicos.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [26].

A anisotropia das moléculas constituintes dos cristais líquidos termotrópicos é responsável pela exibição da sua mesofase, onde o mesógeno, molécula base das moléculas de um cristal líquido, normalmente apresenta-se como um núcleo rígido acompanhado de uma ou mais cadeias flexíveis que se estendem além da molécula tendo como função impedir que ocorra uma total cristalização do núcleo [27, 28]. Os cristais líquidos termotrópicos normalmente são divididos em função da forma molecular exibida pelas moléculas que o compõem. O grupo dos termotrópicos é subdividido em outros dois grupos, o dos discóticos

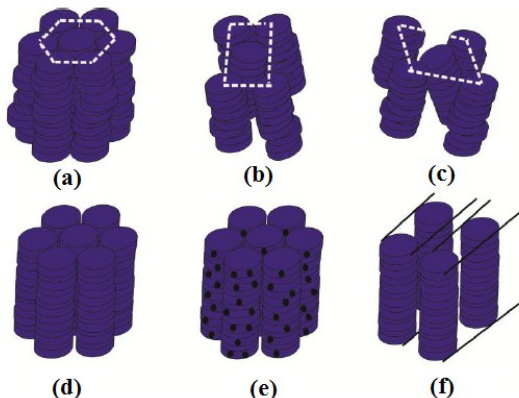
(apresentam formato de discos) e o dos calamíticos (apresentam formato semelhante a bastões). Este último representa a maior parte das fases líquidas cristalinas tradicionais, e classificam-se em nemática, colesterica e esméctica. Como característica estrutural os calamíticos em geral apresentam um núcleo bem rígido e dois grupos terminais flexíveis. Quanto aos discóticos a característica estrutural é de apresentar grupos flexíveis ligados a um núcleo rígido. De forma que na fase colunar se apresentam semelhante a discos empilhado uns sobre os outros. Visto que eles podem se ordenar de diversas maneiras, levando à formação de diferentes mesofases colunares. A outra subdivisão dos discóticos, os discóticos nemáticos, podem também vir a exibir fases nemáticas ordenadas [23, 29].

Além dos cristais líquidos convencionais mencionados acima, existem os cristais líquidos denominados não convencionais, isto em razão dos mesmos apresentarem uma forma anisotrópica que é distinta das formas citadas anteriormente [30]. Algumas destas moléculas acabam por apresentar morfologias não usuais de mesofase, e em alguns casos existe a combinação das organizações lamelares e colunares[31]. Por causa de suas propriedades extraordinárias alguns destes mesógenos, como os constituídos em formato de banana, se tornaram um novo campo de estudo na área dos cristais líquidos. [23, 32].

2.2.3 Cristais líquidos termotrópicos: Discóticos colunares

Com a descoberta dos Cristais Líquidos Discóticos (CLDs) em 1977 por Chandrasekhar, inúmeras pesquisas foram desenvolvidas, muitos esforços foram realizados na exploração dos CLDs para aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos. Na mesofase colunar as moléculas apresentam-se empilhadas formando “pilhas de discos”. De maneira geral, estes materiais são os mais promissores para as aplicações optoeletrônicas. S. Kumar relatou a existência de seis fases de CLDs (Figura 2.10), colunares diferentes: colunar hexagonal (Col_{hex}), colunar retangular (Col_r), colunar oblíqua (Col_{ob}), colunar plástica (Col_p), helicoidal e colunar laminar [22, 33, 34].

Figura 2.10 Ilustração esquemática dos CLDs termotrópicos colunares na mesofase (a) Colunar hexagonal (Colhex), (b) colunar retangular (Colr), (c) colunar oblíqua (Colob), (d) colunar plástica (Colp), (e) colunar helicoidal e (f) colunar lamelar.

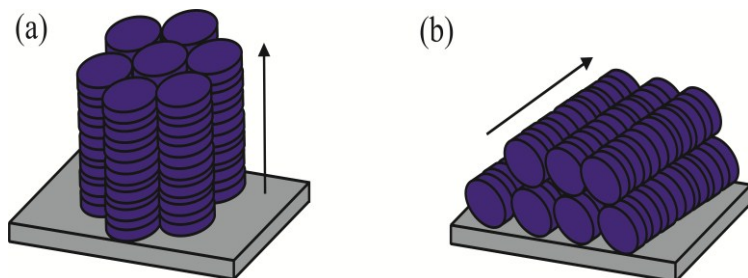


Fonte: Ilustração adaptada da referência [35].

Grande atenção é dada as técnicas de alinhamento dos CLDs, uma vez que quanto mais alinhado o cristal líquido melhor será o desempenho quanto às propriedades optoeletrônicas, tais como: absorção de luz, mobilidade e condutividade elétrica, entre outros. Para os CLDs colunares, o alinhamento pode ser do tipo homeotrópico (*face-on*), conforme Figura 2.11a, que é ideal para dispositivos que apresentam arquitetura em que as camadas são paralelas e sobrepostas, onde o transporte é ortogonal ao plano (OPVs e OLEDs). Ou o alinhamento pode ser do tipo planar (*edge-on*), conforme Figura 2.11b, ideal para aplicações em dispositivos que apresentam estrutura de camadas coplanares, em que o transporte é paralelo ao plano (OFETs).

Isso se deve ao transporte de carga nestes materiais, que ocorre ao longo das colunas, onde a sobreposição orbital molecular π - π dentro das pilhas colunares quando é eficiente produz mobilidades de carga elevadas.

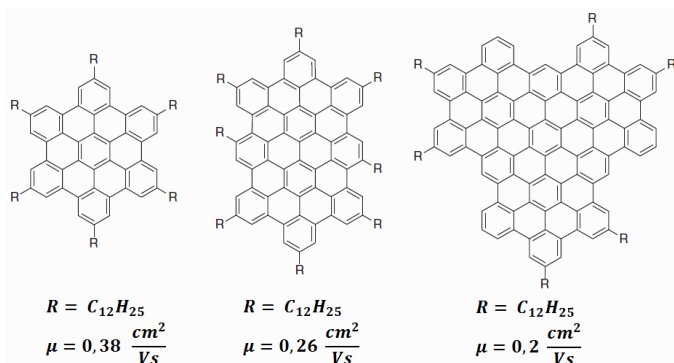
Figura 2.11 Representação do (a) alinhamento homeotrópico (face-on) e (b) alinhamento planar (edge-on) da mesofase discótica colunar. As setas nas ilustrações indicam a direção do transporte de carga.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [36].

Além disso, outro conceito tem sido bastante explorado na área dos CLDs, em que se espera que ocorra um aumento na intensidade das interações π - π com o aumento do núcleo aromático policíclico, resultando em um aumento da ordem molecular, contribuindo assim para um transporte de carga eficiente (Figura 2.12) [22, 34].

Figura 2.12 Alguns cristais líquidos discóticos de núcleo grande com mobilidade de portadores de carga elevada.



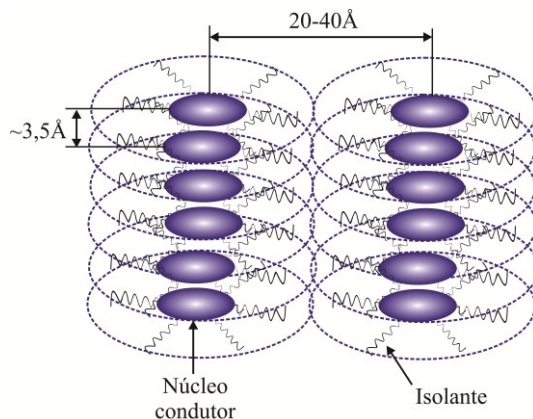
Fonte: Ilustração adaptada da referência [22].

Outra importante característica dos colunares é a capacidade de se auto-organizarem em pilhas de discos e a facilidade de formação de filme o que os destaca como materiais inteligentes para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Entretanto, a orientação das pilhas de discos na formação das colunas na direção desejada pode ser um grande

desafio. Ainda apresentam capacidade de auto-cura de defeitos estruturais, como limites de grãos e apresentam capacidade de atingir domínios com vários milímetros quadrados de área com vários micrômetros de espessura em filme.

A distância de separação de dois núcleos adjacentes ao longo da direção da coluna é da ordem de 0,35 nm, enquanto que a distância entre os centros de moléculas de colunas adjacentes está entre 2 nm e 4 nm (Figura 2.13), sendo dependentes do tamanho do mesógeno da molécula. As cadeias de alquilo flexíveis dispostas em torno dos núcleos, funcionam consideravelmente como uma capa isolante, isolando colunas vizinhas de tal forma que a condutividade é significativamente mais alta ao longo do interior da coluna, ou seja, ao longo do eixo da coluna. Devido a isso algumas vezes as colunas dos CLDs colunares são chamadas de “fios condutores”, praticamente unidirecionais [22].

Figura 2.13 Representação da mesofase colunar como um sistema de condução quase unidimensional.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [22].

Nos CLDs a estrutura do núcleo conjugado controla suas propriedades eletrônicas de nível molecular, e a alteração nas cadeias flexíveis periféricas e nos núcleos aromáticos governam sua auto-organização tanto na fase de solução quanto de “sólido”. Assim, as propriedades eletrônicas globais são dependentes tanto do núcleo como das estruturas substituintes [36].

2.3 Processos de transporte de carga em semicondutores orgânicos

Os materiais orgânicos apresentam por característica uma estrutura desordenada, onde os portadores de carga encontram-se deslocalizados em suas moléculas, ou através do comprimento de conjugação das cadeias poliméricas. O mecanismo de condução é predominantemente por salto (conhecido comumente por *hopping*), intermolecular, ou entre cadeias destes portadores. A ausência de cristalinidade em sua estrutura, tem como consequência intrinsecamente uma grande densidade de defeitos, o que implica em uma mobilidade entre 10^{-7} e 10^{-3} cm²/Vs que é dependente do campo elétrico aplicado e da temperatura [37].

Na literatura encontram-se dois modelos principais de injeção de portadores de carga para semicondutores orgânicos: Fowler-Nordheim (injeção por tunelamento) e emissão termiônica do tipo Richardson-Schottky [37].

Neste último a corrente elétrica (i), pode ser descrita em função da voltagem aplicada (V_a), por:

$$i(V_a) = AA^{**}T^2 e^{\frac{-\Phi_B}{k_B T}} e^{\frac{q(V_a - iR_s)}{\eta k_B T}} \left(1 - e^{\frac{-q(V_a - iR_s)}{k_B T}} \right) \quad (2.1)$$

Onde A é a área do contato elétrico do dispositivo, A^{**} a constante de Richardson, T a temperatura, q a carga do elétron, R_s a resistência série, k_b a constante de Boltzmann, Φ_B a altura da barreira de potencial e η o fator de idealidade. Considerando condições ideais, em que R_s possa ser desprezível e o fator de idealidade igual a unidade, a equação (1) se reduz descrevendo o comportamento da corrente de difusão devido a emissão termiônica na interface entre o eletrodo e o semicondutor. Com isso, a densidade de corrente associada a este modelo é dada por [38]:

$$i(V) = A^{**}T^2 e^{\frac{-(\Phi_B - \beta\sqrt{F})}{k_B T}} \quad (2.2)$$

$$\text{Sendo } A^{**} = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad e \quad \beta = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}$$

Onde h é a constante de Planck, ϵ_r a constante dielétrica relativa, ϵ_0 a permissividade do espaço livre e m^* a massa efetiva do elétron. O mecanismo de Fowler-Nordheim, por seu lado, consiste em um modelo de tunelamento através de barreira de potencial triangular, dado por [38, 39]:

$$j = \frac{q^3 F^2}{8\pi h \phi_B} e^{\frac{-8\pi\sqrt{2m^*}\phi^{3/2}}{3qhF}} \quad (2.3)$$

Os modelos de Richardson-Schottky e Fowler-Nordheim são de forma simplificada modelos limitados por mecanismos de injeção. Eles não fornecem informações sobre a distribuição e concentração de armadilhas no material e nem sobre a mobilidade dos portadores de carga. Devido a isto estes modelos não serão utilizados nesta dissertação, uma vez que a informação a cerca da mobilidade dos portadores de carga é fundamental para a caracterização dos materiais investigados.

Modelos que de forma simplificada são limitados por mecanismos de volume podem fornecer informações a respeito da mobilidade dos portadores de carga. Assim os modelos utilizados para obtermos informações a respeito da mobilidade dos portadores de carga, serão descritos na próxima seção.

2.4 Modelo de Corrente limitada por carga espacial

A condução elétrica no volume de semicondutores orgânicos é mais bem representada por modelos de corrente limitada por carga espacial (SCLC, *Space Charge Limited Current*), proposta por Rose e Lampert [40]. Nesta teoria o efeito de armadilhas devido a defeitos estruturais ou até mesmo por impurezas é levado em consideração quanto ao deslocamento dos portadores de carga, ou seja, considera-se que haja limitação de corrente por causa dos portadores de carga que ficam aprisionados no semicondutor.

Considerando inicialmente um baixo potencial elétrico aplicado e desprezando-se possíveis barreiras de injeção, o que se espera é que a mobilidade seja baixa, regida por um comportamento ôhmico dos portadores livres que são termicamente gerados (n_0). Nesta situação a relação entre o potencial elétrico e a densidade de corrente é linear e dada por:

$$J = \frac{q\mu n_0 V}{d} \quad (2.4)$$

Onde μ é a mobilidade, d a espessura do filme fino, q a carga elementar, J a densidade de corrente e V o potencial elétrico aplicado.

Considerando agora um semiconductor livre de armadilhas, em que os portadores injetados consigam percorrer o material indo de um eletrodo ao outro e sendo a sua concentração superior a n_0 , dá se inicio ao regime de condução SCLC conforme [41]:

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu \epsilon_r \epsilon_0 V^2}{d^3} \quad (2.5)$$

Esta é conhecida como lei de Mott-Gurney, lei quadrática da corrente ou Lei de Child, onde ϵ_r é a constante dielétrica do material orgânico e ϵ_0 a permissividade do espaço livre.

Neste caso, a mobilidade é constante e independente do campo elétrico. Esta expressão foi obtida analiticamente para sólidos isolantes “perfeitos”, ou seja, livres de armadilhas e com concentração de portadores livres em equilíbrio térmico desprezível.

Para o caso em que a densidade de armadilhas é grande, a dependência quadrática só permanece se ocorrer armadilhamento de portadores de carga em níveis discretos de energia ou em armadilhas rasas. Nesta condição μ , sofre uma modificação passando a ser $\mu_{eff} = \theta\mu$, em que θ representa a razão entre a densidade de portadores livres (n) e o total incluindo os portadores armadilhados (n_t), com $\theta = \frac{n}{n+n_t}$.

Sendo as armadilhas rasas, a população de armadilhas é muito menor do que a população do nível de transporte, portanto, a distribuição do campo elétrico não é significativamente alterada, o que implica em apenas uma ligeira variação na lei do quadrado de Mott-Gourney/ lei de Child. Com isso, a densidade de corrente é dada por:

$$J \approx \frac{9}{8} \frac{\mu_{eff} \epsilon_r \epsilon_0 V^2}{d^3} \quad (2.6)$$

Estando as armadilhas confinadas em um único nível energético de concentração N_t , a tensão V_{TFL} , na qual ocorre o limite de preenchimento de armadilhas (TFL, *Trap Filled Limit*), resultando na passagem do regime SCLC com armadilhas rasas para o regime SCLC livre de armadilhas pode ser calculada por [42]:

$$V_{TFL} = \frac{1}{2} \frac{qN_t d^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2.7)$$

Neste caso, linearizando a equação (2.6), o que resulta:

$$\text{Log } J = \text{Log} \left(\frac{9}{8} \frac{\epsilon \epsilon_0 \mu_{eff}}{d^3} \right) + 2 \log V \quad (2.8)$$

Comparando a mesma com a equação de uma reta, $y = a + bx$, temos:

$$\log \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \mu_{eff} = a \quad (2.9)$$

Onde a é o coeficiente linear. Resolvendo a equação (2.9) para μ_{eff} , obtemos:

$$\mu_{eff} = \frac{8 d^3 10^a}{9 \epsilon_0 \epsilon} \quad (2.10)$$

Logo, realizando o ajuste linear da curva J/V podemos obter o coeficiente a e por meio da equação (2.10) determinar a mobilidade no regime SCLC na presença de armadilhas rasas, ou seja, para os casos em que $J \propto V^2$.

Para a situação na qual exista uma distribuição em energia, às armadilhas serão preenchidas gradualmente com o aumento do campo elétrico, ou seja, θ apresentará uma dependência com o campo elétrico e a densidade de corrente aumentará atingindo uma dependência acima da quadrática até que ocorra o TFL. É comum assumir uma distribuição exponencial de armadilhas do tipo [37, 43]:

$$\rho_{trap}(\epsilon) = \frac{N_t}{k_B T_c} e^{\frac{-(\epsilon_c - \epsilon)}{k_B T_c}} \quad (2.11)$$

Neste caso desprezando a corrente de difusão, a densidade de corrente pode ser expressa analiticamente por:

$$J = \mu q N_c \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{q N_t (m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (2.12)$$

Onde T_c é a temperatura característica que especifica o decaimento da distribuição exponencial e $(\epsilon_c - \epsilon)$ representa a energia da armadilha, m está relacionado com a temperatura característica T_c por $m = T_c/T$ em que T é a temperatura e N_c (N_v) representa a densidade efetiva de estados na banda de condução (valência).

Neste caso para passarmos do regime ôhmico para o SCLC a tensão aplicada necessária pode ser obtida igualando as equações (2.4) e (2.12) o que resulta:

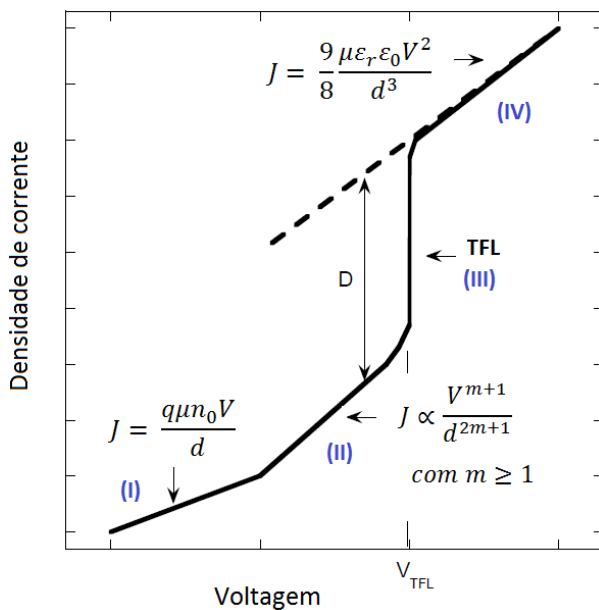
$$V_\Omega = \frac{q d^2 N_t}{\epsilon_r \epsilon_0} \left(\frac{n_0}{N_c} \right)^{1/l} \left(\frac{l+1}{l} \right) \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{(l+1)/l} \quad (2.13)$$

Estando agora no regime SCLC com armadilhas profundas, aumentando a tensão aplicada todas as armadilhas serão preenchidas (TFL), com isso temos a transição para o regime SCLC livre de armadilhas, a tensão aplicada V_{TFL} na qual isto acontece pode ser obtida igualando as equações (2.5) e (2.12) que resulta:

$$V_{\text{TFL}} = \frac{qd^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \left[\frac{9 N_t^l}{8 N_c} \left(\frac{l+1}{l} \right)^l \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{l+1} \right]^{\frac{1}{(l-1)}} \quad (2.14)$$

Após este regime a relação tensão-corrente é caracterizada pela lei quadrática livre de armadilhas dada por (2.5). Conhecendo o potencial elétrico V_{TFL} , é possível obter a concentração dos estados de armadilha, onde o deslocamento D proporciona a sua localização energética no intervalo proibido [44]. Entretanto, dificilmente se chega ao regime SCLC livre de armadilhas. A Figura 2.14 ilustra os regimes descritos acima.

Figura 2.14 Curva de densidade de corrente em função da voltagem aplicada em um gráfico com escala logarítmica ilustrando os regimes de condução no modelo SCLC. Onde podemos identificar quatro regimes: em (I) regime ôhmico, (II) regime SCLC com armadilhas rasas, (III) regime TFL onde todas as armadilhas são preenchidas e em (IV) o regime SCLC livre de armadilhas.



Fonte: Ilustração realizada pelo autor.

2.5 Transporte de carga em sólidos desordenados via hopping, baseado no modelo de Bässler

O transporte de carga observado no regime SCLC limitado por armadilhas, pode ser descrito através do mecanismo de condução via *hopping* (salto), por meio de uma densidade de estados (DOS, *Density Of States*) originalmente exposta por Bässler [45]. Trata-se de uma abordagem macroscópica do transporte de carga, em que um semiconductor orgânico amorfo é tratado como um conjunto de locais de salto desordenados, por meio dos quais os portadores injetados derivam sob a influência de um campo elétrico externo [45].

Neste modelo assume-se que o deslocamento dos portadores de carga em um sólido desordenado pode ser retratado por uma mobilidade de carga que é dependente do campo elétrico aplicado e da temperatura, dentro de uma DOS gaussiana, dada por:

$$\mu = \mu_0^* e^{-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2} e^{\gamma\sqrt{E}} = \mu_0(T) e^{\gamma\sqrt{E}} \quad (2.15)$$

Onde μ_0 representa a mobilidade de carga para campo nulo, k_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura, E o campo elétrico e γ é a inclinação de Poole-Frenkel, que neste contexto esta relacionada com as desordens do material, dada por:

$$\gamma = B \left(\left(\frac{\sigma}{k_b T} \right)^2 - \Sigma \right) \quad (2.16)$$

De forma que no modelo proposto por Bässler γ está relacionado com o distúrbio energético σ que pode ser entendido como a largura da distribuição gaussiana da densidade de estados de energia para os locais de transporte. O distúrbio posicional Σ , pode ser tratado como aleatoriedade geométrica decorrente de defeitos estruturais ou químicos [46, 47], e B é uma constante [11].

Baseado em modelos da literatura, na tese de Juliana Eccher foi desenvolvido uma formulação capaz de ajustar curvas J/V para obtenção da mobilidade [48, 49]. Nesta formulação a densidade de corrente no regime SCLC limitado por armadilhas foi derivada substituindo a

equação da mobilidade dependente do campo, equação (2.15), na lei de Ohm (equação 2.4), resultando em:

$$J = n(x, t)q\mu_0 e^{\gamma\sqrt{E(x)}} E(x) \quad (2.17)$$

Da equação de Poisson,

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad , \quad \rho = nq \quad (2.18)$$

Juntamente com a condição de contorno $E(0) = 0$, a equação (2.17) resulta na equação diferencial:

$$\frac{J}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0} dx = E(x) e^{\gamma\sqrt{E(x)}} dE(x) \quad (2.19)$$

Integrando a equação (2.19) temos:

$$\frac{J}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0} x = \int E(x) e^{\gamma\sqrt{E(x)}} dE(x) \quad (2.20)$$

O lado direito da equação (2.20) é uma integral tabelada que resulta em:

$$\begin{aligned} & \int E(x) e^{\gamma\sqrt{E(x)}} dE(x) \\ &= \frac{2e^{\gamma\sqrt{E}} \left(\gamma^3 E^{3/2} - 3\gamma^2 E + 6\gamma E^{1/2} - 6 \right)}{\gamma^4} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Logo, temos:

$$\frac{J}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0} x = \frac{2e^{\gamma\sqrt{E}} \left(\gamma^3 E^{3/2} - 3\gamma^2 E + 6\gamma E^{1/2} - 6 \right)}{\gamma^4} \quad (2.22)$$

Resolvendo a equação (2.22) temos a seguinte relação entre a distância x e a intensidade do campo elétrico E :

$$x = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\mu_0e^{\gamma\sqrt{E}}\left(\gamma^3E^{3/2} - 3\gamma^2E + 6\gamma E^{1/2} - 6\right)}{J\gamma^4} \quad (2.23)$$

Por fim, obtemos a relação J/V integrando o campo elétrico em relação à x , a qual pode ser resolvida através da integração por partes por:

$$V = \int_0^d E(x)dx = Ex|_0^d - \int_0^d x(E)dE \quad (2.24)$$

Utilizando o programa Mathematica 9.0 à integral do lado direito de (2.24) foi resolvida resultando em:

$$\int x(E)dE = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\mu_0e^{\gamma\sqrt{E}}}{J\gamma^4} \left(2\gamma^2E^2 + \frac{120}{\gamma^2} - 14\gamma E^{3/2} - \frac{120E^{1/2}}{\gamma} + 54E \right) \quad (2.25)$$

Com isso, temos que a diferença de potencial (corrigido) nos eletrodos é dada por:

$$V = Ex - \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\mu_0e^{\gamma\sqrt{E}}}{J\gamma^4} \left(2\gamma^2E^2 + \frac{120}{\gamma^2} - 14\gamma E^{3/2} - \frac{120E^{1/2}}{\gamma} + 54E \right) \quad (2.26)$$

Para obter a mobilidade no regime SCLC limitado por armadilhas procedemos da seguinte forma: entramos com os valores da espessura do filme, d , assim como valores iniciais para os parâmetros γ e μ_0 e o

valor de J obtido da curva experimental J/V na equação (2.23), o programa Mathematica determina a raiz desta equação para $x = d$, ou seja, obtêm o valor do campo elétrico, E_d . Em seguida entramos com o valor calculado E_d na equação (2.26) e o potencial V corrigido é calculado também pelo programa Mathematica. Com os potenciais calculados, para cada valor de J é plotada uma curva J/V teórica, onde os parâmetros livres γ e μ_0 são ajustados, de forma que a curva teórica convirja sobre a curva J/V experimental no intervalo no qual temos o regime SCLC limitado por armadilhas. Assim, determinamos os parâmetros livres γ e μ_0 que em seguida são inseridos na equação (2.15) juntamente com o campo elétrico corrigido que foi calculado na equação (2.23) para determinarmos a mobilidade dos portadores de carga dentro do regime SCLC limitado por armadilhas [48]. Em anexo nesta dissertação encontra-se um exemplo dos ajustes realizados, assim como o algoritmo desenvolvido originalmente no programa Mathematica 9.0.

2.6 Espectroscopia de impedância

Ao passar de um circuito de Corrente Contínua (DC, *Direct Current*) para um circuito de Corrente Alternada (AC, *Alternating Current*), a ideia de resistência como um parâmetro associado a resistores requer uma extensão. Além dos resistores, elemento como capacitores e indutores também oferecem alguma resistência à circulação da corrente elétrica. As resistências associadas a estes elementos são denominadas de reatâncias ou resistências reativas. Em termos de energia dissipada, a diferença entre resistências e reatâncias, está no fato de que resistores dissipam energia unicamente em forma de calor, enquanto que nas reatâncias a energia é periodicamente armazenada em campos elétricos e magnéticos, sem dissipação de energia em forma de calor. Ao efeito combinado de resistências e reatâncias denomina-se impedância, normalmente representada pela letra Z [50].

A espectroscopia de impedância consiste em colocar uma amostra do material a ser investigado entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Dentre os estímulos elétricos o mais comum é o de aplicar um sinal de tensão alternado senoidal, com amplitude de pico a pico constante e frequência variável, e medir a corrente elétrica para cada frequência aplicada. Com os valores de corrente e tensão a impedância associada ao circuito é calculada por meio da equação (2.27), que é uma expressão formalmente idêntica à lei

de Ohm, com a impedância Z se comportando como a resistência equivalente em um circuito DC [50].

$$V = iZ \quad (2.27)$$

Onde V é a tensão AC aplicada, i a corrente e Z é dada por:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (2.28)$$

A impedância representada pela equação (2.28) representa a impedância equivalente vista pela fonte de tensão AC. Independente de como estejam associados resistores, capacitores e indutores, podemos sempre obter uma única impedância que representa toda a associação, sendo a forma mais completa da mesma uma associação em série de um resistor ôhmico R , uma reatância indutiva X_L e uma reatância capacitiva X_C . Para um sinal de tensão AC senoidal $V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t + \theta)$, com frequência simples $f = \omega/2\pi$, a corrente é dada por $i(t) = I_0 \text{sen}(\omega t)$, em que θ é o ângulo de defasagem entre a corrente e a tensão, sendo zero para o caso em que a impedância é puramente resistiva, as reatâncias são dadas por [51]:

$$X_L = 2\pi fL \quad (2.29)$$

$$X_C = 1/2\pi fC \quad (2.30)$$

Onde L é a indutância e C a capacitância. A substituição de $V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t + \theta)$ por $v(t) = V_0 e^{j(\omega t + \theta)}$ e $i(t) = I_0 \text{sen}(\omega t)$ por $i(t) = I_0 e^{j\omega t}$ ou seja, a troca de funções trigonométricas por funções exponenciais complexas facilita enormemente os cálculos para os circuitos AC. Com a representação complexa, praticamente toda a teoria de circuitos DC pode ser aplicada aos circuitos AC, bastando apenas ao final dos cálculos assumir a parte real ou imaginária dos resultados, conforme for mais conveniente [50]. Na representação complexa a impedância Z é dada por:

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad \text{ou} \quad Z^* = Z_0 e^{j\theta} \quad (2.31)$$

Onde, Z_0 é o módulo da impedância complexa, j é o número imaginário, $j = \sqrt{-1}$, Z^* a impedância complexa, Z' representa a resistência ôhmica associada ao circuito (parte real de Z^*), e a componente Z'' representa a contribuição da reatância capacitiva (X_C) e indutiva (X_L) do circuito (parte imaginária de Z^*). As reatâncias na forma complexa são dadas por [52]:

$$X_L = j2\pi fL \quad (2.32)$$

$$X_C = 1/j2\pi fC \quad (2.33)$$

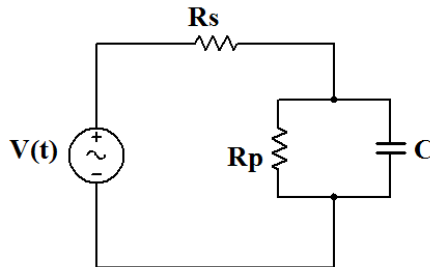
Com os valores medidos da corrente elétrica, da tensão AC e da frequência aplicada, pode-se determinar as componentes Z' , Z'' e θ . Os gráficos obtidos de Z' e Z'' em função da frequência aplicada formam o espectro de impedância do material e dos eletrodos utilizados [51, 53]. As medidas de impedância em função da frequência são realizadas na maioria dos experimentos dentro do intervalo de 10 μ Hz até cerca de 32 MHz, faixa de frequência disponível nos equipamentos comerciais.

Do espectro de impedância obtido pode-se obter informações a cerca de propriedades pertinentes a amostra como: condutividade, mobilidade de carga, taxa de recombinação e geração de cargas e constante dielétrica. Também é possível obter informações quanto à interface entre a amostra e os eletrodos. Como por exemplo, a capacitância da região interfacial, o coeficiente de difusão e a injeção e acumulação de carga. A análise ou interpretação dos dados é geralmente realizada por diversos modelos. [54, 55]. Alguns modelos têm como base circuitos equivalentes[56], tratamento dos dados do ponto de vista macroscópico [57, 58] e outros buscam alguma correlação entre os resultados e comportamentos observados com mecanismos microscópicos que estejam ocorrendo no interior ou nas interfaces do material [54, 55].

As curvas de impedância em função da frequência obtidas para os compostos D1 e J1 na estrutura de diodo (ITO/PEDOT:PSS/CL/Al ou Au e Al/CL/Al) tem comportamento semelhante ao que é apresentado pelo circuito ideal da Figura 2.15, quando submetido a uma voltagem oscilante no tempo, $V(t) = V_0 \text{sen}(2\pi ft)$, com V_0 a tensão de pico e f a

frequência (ciclo por unidade de tempo) variável. Logo, este é um modelo que pode ser utilizado para analisar o espectro de impedância dos materiais.

Figura 2.15 Circuito ideal usado como modelo para estimar a constante dielétrica dos compostos D1 e J1.



Fonte: Ilustração realizada pelo autor.

No circuito elétrico da Figura 2.15 temos que R_s é a resistência série, e R_p a resistência paralela, onde as mesmas estão associadas as resistências impostas pelos eletrodos e interfaces do dispositivo, assim como a resistência do volume da amostra, podendo explicar a corrente de condução devida ao movimento de cargas (elétrons, buracos e íons) e C é um capacitor, que neste contexto está associado ao armazenamento de cargas que ocorre nas interfaces de materiais distintos que constituem o dispositivo e a corrente de deslocamento atribuída ao movimento de dipolos.

A impedância complexa Z^* para o circuito ideal da Figura 2.15 é dada por:

$$Z^* = R_s + \frac{R_p X_c}{R_p + X_c} \quad (2.34)$$

Resolvendo a equação (2.34) com X_c dado por (2.33) obtemos [50]:

$$Z^* = R_s + \frac{R_p}{1 + (2\pi f C R_p)^2} - i \frac{\omega C R_p^2}{1 + (2\pi f C R_p)^2} \quad (2.35)$$

Comparando a equação (2.35) com a equação (2.31), temos:

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (2\pi f C R_p)^2} \quad (2.36)$$

$$Z'' = -\frac{\omega C R_p^2}{1 + (2\pi f C R_p)^2} \quad (2.37)$$

Neste caso é mais conveniente usar a parte real (Z'). Para baixas frequências a equação (2.36) fornece:

$$Z' \approx R_s + R_p \quad (2.38)$$

E para altas frequências:

$$Z' \approx R_s \quad (2.39)$$

Assim através da curva de Z' em função da frequência (Z'/f), podemos obter os valores de R_s e R_p . Com os valores de R_s e R_p podemos traçar uma curva de capacitância em função da frequência de acordo com a equação (2.36), que isolando a capacitância C fornece:

$$C = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{Z' - R_s} - \frac{1}{R_p} \right) \frac{1}{f} \quad (2.40)$$

Teoricamente a capacitância C é constante para todo o intervalo de frequência, entretanto, devido a limitações dos componentes, quanto à frequência de operação, o que se observa é que em apenas uma faixa de frequência a capacitância é aproximadamente constante. Logo, o valor tomado para a mesma é o valor médio dentro desta faixa.

Com isso, a constante dielétrica ϵ_r , pode ser calculada por meio do valor obtido de C e da capacitância geométrica (C_g) do dispositivo dada por:

$$C_g = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \quad (2.41)$$

Onde A é a área ativa do dispositivo, ε_r é a constante dielétrica do material, ε_0 a permissividade do espaço livre e d a espessura do filme fino. Relacionando C com C_g obtemos:

$$\varepsilon_r = \frac{dC}{A\varepsilon_0} \quad (2.42)$$

Além da constante dielétrica podemos obter também a condutividade (σ) do semiconductor. A partir da lei de Ohm:

$$J = \sigma E \Rightarrow \frac{i}{A} = \sigma \frac{V}{d} \Rightarrow \sigma = \frac{d}{A} \frac{i}{V} \quad (2.43)$$

E da impedância dada por:

$$Z = \frac{V}{i} \Rightarrow \frac{i}{V} = \frac{1}{Z} \quad (2.44)$$

Substituindo a equação (2.43) na equação (2.44) obtemos:

$$\sigma = \frac{d}{AZ} \quad (2.45)$$

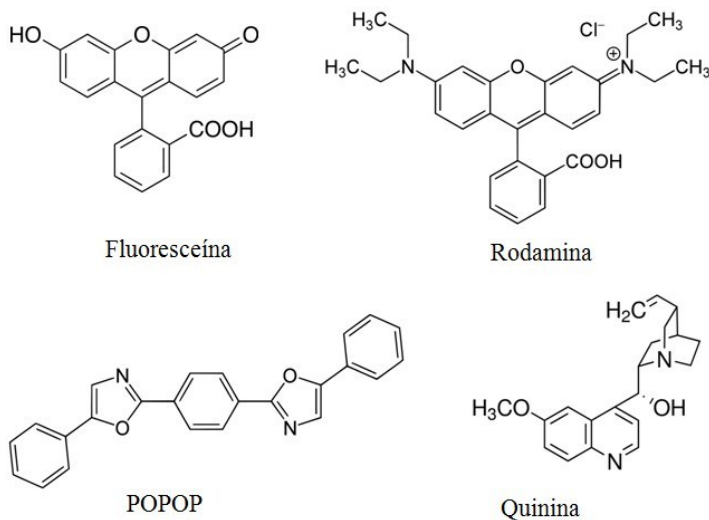
Onde $Z = R_p$, representa a resistência ôhmica do volume do semiconductor.

2.7 Espectroscopia de Fluorescência

Quando uma substância absorve radiação eletromagnética, passando do estado fundamental para algum estado excitado, parte da energia recebida pela radiação incidente pode ser dissipada em forma de emissão de luz. A emissão de luz por qualquer substância é denominada luminescência. Esta por sua vez, se divide em duas categorias: fluorescência e fosforescência. Sendo que a diferença entre as duas é a natureza do estado excitado.

Para o caso em que a emissão decorre de um estado singlete excitado temos a fluorescência. Neste caso, o elétron que se encontra no orbital excitado, apresenta spin contrário ao do segundo elétron que está no orbital do estado fundamental. Nesta configuração o retorno ao estado fundamental é permitido por spin, e ocorre rapidamente com uma taxa de emissão típica da ordem de 10^8 s^{-1} pela emissão de um fóton. O que implica em uma vida típica de fluorescência de cerca de 10 ns ($10 \times 10^{-9} \text{ s}$). A fluorescência ocorre principalmente em moléculas aromáticas, e as substâncias fluorescentes são denominadas fluoróforos. A Figura 2.16 ilustra alguns exemplos [9, 59].

Figura 2.16 Estruturas típicas de substâncias fluorescentes.



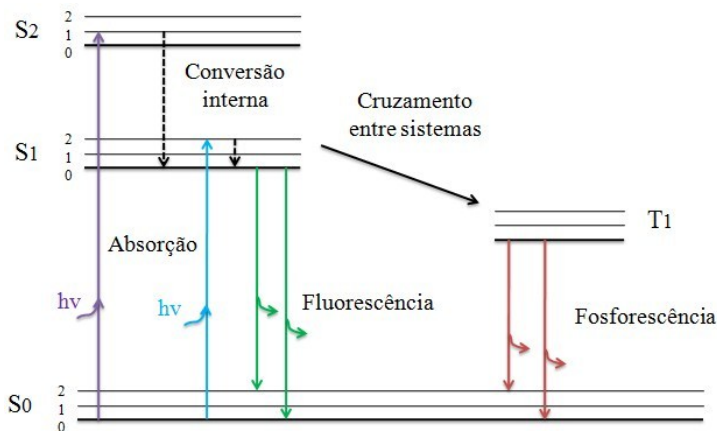
Fonte: Ilustração adaptada da referência [59].

Quando a emissão de luz ocorre a partir de estados excitados tripleto, temos a fosforescência, onde o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin que o elétron do estado fundamental. As transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são lentas (10^3 a 10^0 s^{-1}), conseqüentemente, uma vida de fosforescência é tipicamente da ordem de milissegundos a segundos.

Entre a absorção e emissão de luz ocorrem processos que são normalmente apresentados por meio do diagrama de Jablonski (Figura 2.17). Tal diagrama pode ilustrar vários processos moleculares que

podem ocorrer em estados excitados. O estado fundamental singlete, o primeiro e o segundo estados eletrônicos excitados são representados por S0, S1 e S2, respectivamente. Em cada um desses níveis de energia eletrônica, os fluoróforos podem existir em vários níveis de energia vibratória, representados por 0, 1, 2, etc. E cada nível vibratório pode ainda ser subdividido em níveis rotacionais. As transições entre estados são representadas como linhas verticais para ilustrar a natureza instantânea da absorção e emissão de luz. Estas transições ocorrem em tempos muito curtos (cerca de 10^{-15} s), sendo mais rápidas que qualquer deslocamento significativo de núcleos, princípio de Franck-Condon [59].

Figura 2.17 Uma das formas do diagrama de Jablonski.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [59].

Vários processos ocorrem depois que um fluoróforo absorve luz, e geralmente é excitado a algum nível vibracional mais elevado de S1 ou S2. Em geral, as moléculas após absorverem luz, rapidamente relaxam ao nível vibracional mais baixo de S1. Este processo denomina-se conversão interna (CI) e acontece em geral em cerca de 10^{-12} s. Como os tempos de vida de fluorescência são da ordem de 10^{-8} s a CI ocorre completamente antes da emissão. O retorno ao estado fundamental geralmente ocorre para um nível vibracional excitado mais alto (1, 2, etc.), que rapidamente atinge o equilíbrio térmico (10^{-12} s). Este retorno ao estado fundamental, por estados vibracionais excitados de S0, é a razão da estrutura vibratória do espectro de emissão.

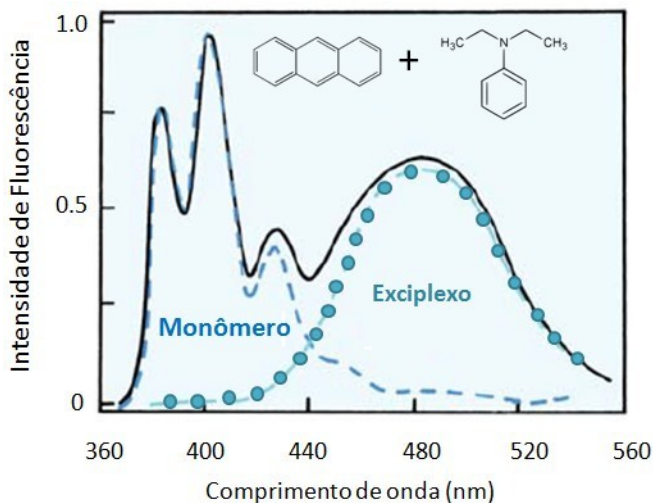
Como consequência da emissão para estados vibratórios mais elevados do estado fundamental S_0 , o espectro de emissão é tipicamente uma imagem espelhada do espectro de absorção da transição $S_0 \rightarrow S_1$. Tal semelhança é resultado do fato da excitação eletrônica não alterar significativamente a geometria nuclear. Com isso, o espaçamento entre os níveis de energia vibracionais dos estados excitados são semelhantes ao de S_0 . Assim, as estruturas vibracionais nos espectros de absorção e emissão são semelhantes. Como consequências da CI, o espectro de emissão de fluorescência é independente do comprimento de onda de excitação, pois o excesso de energia é dissipado rapidamente levando o fluoróforo ao estado vibracional mais baixo de S_1 , e a perda de energia ocorrida na mesma faz com que o espectro de emissão seja deslocado para comprimentos de onda maiores do que os do espectro de absorção, denominado deslocamento de Stokes [9, 59].

Pode acontecer de moléculas no estado S_1 sofrerem uma conversão de spin para o estado de tripleto T_1 . A emissão de T_1 é denominada fosforescência, e em geral, ocorre para comprimentos de onda maiores, ou seja, com energia mais baixa em relação à fluorescência. A conversão de S_1 em T_1 é denominada cruzamento entre sistemas. Como a transição de T_1 para o estado fundamental singleto é proibida, as constantes de velocidade para a emissão de tripleto são várias ordens de magnitude menores de que as de fluorescência [59].

2.7.1 Excímeros e Exciplexos

Em muitos casos ocorrem exceções à regra de imagem espelhada para os espectros de absorção e emissão dos fluoróforos. Em que o espectro de emissão pode apresentar um grande deslocamento de Stokes e total perda da estrutura vibracional observada no espectro de absorção. Essa diferença entre os espectros de emissão e absorção é devida a ionização do grupo hidroxilo. No estado excitado a constante de dissociação do grupo hidroxilo diminui tornando o mesmo ionizado. Com isso, a emissão passa a ocorrer a partir de uma espécie molecular diferente, da espécie ionizada, que apresenta um amplo espectro. Reações de estado excitado podem também resultar em quebra da regra de simetria de espectros espelhados. Como exemplo a Figura 2.18 mostra o espectro de emissão do antraceno na presença de dietilanilina [59].

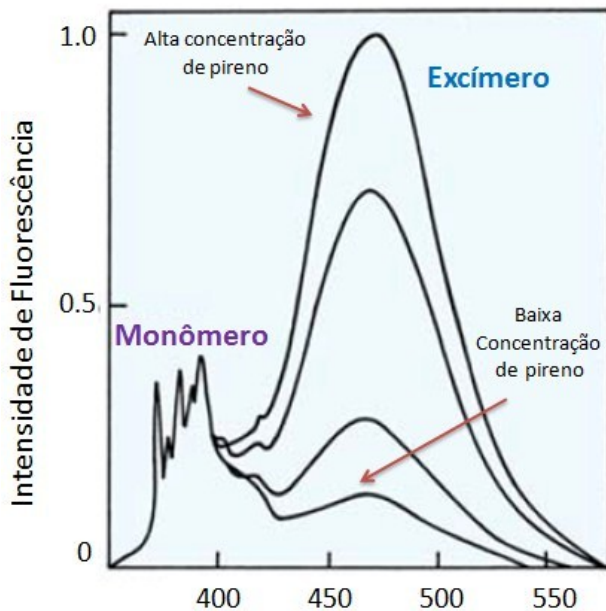
Figura 2.18 Espectro de emissão de antraceno em tolueno com dietilanilina 0,2 M. A curva tracejada mostra o espectro de emissão de antraceno e a curva com círculos seu exciplexo com dietilanilina.



Fonte: Adaptado da referência [59].

O espectro de emissão do antraceno, estruturado em comprimentos de onda mais curtos, é uma imagem espelhada do seu espectro de absorção, enquanto que a emissão não estruturada em comprimentos de onda maiores é devido à formação de um complexo de transferência de carga entre o estado excitado de antraceno e dietilanilina. Hidrocarbonetos aromáticos como o pireno e o perileno também formam complexos de transferência de carga com aminas. A formação de complexos de estado excitado entre dois fluoróforos distintos denomina-se exciplexo. Em alguns casos pode ocorrer a formação de complexos entre fluoróforos de uma mesma espécie. Um exemplo é o pireno (Figura 2.19), que em baixas concentrações apresenta um espectro de emissão altamente estruturado. Entretanto, em concentrações mais elevadas, a emissão invisível (ultravioleta) do pireno passa a ser visível a 470 nm. Esta emissão em comprimento de onda longo é resultado da interação entre um fluoróforo que se encontra no estado excitado com outro da mesma espécie que esteja no estado fundamental. A formação deste complexo denomina-se excímero [9, 59].

Figura 2.19 Espectros de emissão de pireno e seu excímero. A emissão de excímero, com máximo em 470 nm, tem sua intensidade reduzida à medida que a concentração de pireno decresce de 6×10^{-3} M (intensidade máxima) para 9×10^{-5} M (intensidade mínima).



Fonte: Ilustração adaptada da referência [59].

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

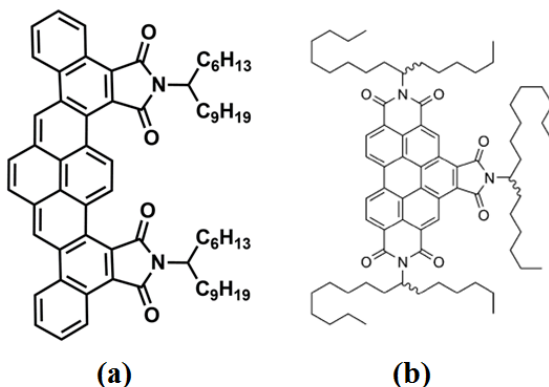
3.1 Materiais

Os materiais líquidos cristalinos colunares estudados são derivados do centro aromático pireno e perileno e foram sintetizados pelo grupo do Dr. Harald Bock do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CNRS, Universidade de Bordeaux na França, em colaboração estabelecida através do projeto CAPES-COFECUB.

Os materiais derivados de perileno e pireno geralmente apresentam elevado rendimento quântico de fluorescência em solução e emissão eficiente de excímeros, assim como interações fortes intermoleculares π - π gerando elevada mobilidade de portadores de carga [60-63]. A partir disto, estes materiais são aplicados em dispositivos eletrônicos orgânicos, como OLEDs, OPVs e OFETs [64].

Na Figura 3-1 estão apresentadas as estruturas moleculares dos CLs colunares estudados: dinaphthopirenotetracarboxílico imida (Figura 3.1a) de peso molecular de 989,37 g/mol e o benzo-perileno-tris (dicarboxíimida) 7-aminohexadecane (Figura 3.1b) de peso molecular de 1156,66 g/mol. Neste trabalho para simplificar a nomenclatura os materiais foram denominados D1 (dinaphthopirenotetracarboxílico imida) e J1 (benzo-perileno-tris(dicarboxíimida) 7-aminohexadecane).

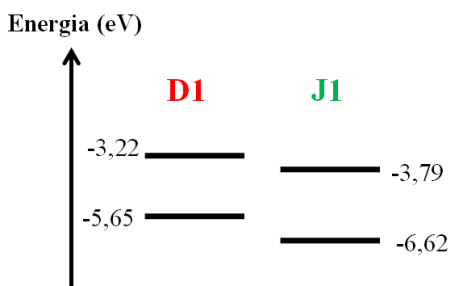
Figura 3.1 Ilustração da estrutura molecular dos materiais líquidos cristalinos colunares (a) dinaphthopirenotetracarboxílico imida (D1) e (b) benzo-perileno-tris (dicarboxíimida) 7-aminohexadecane (J1).



Fonte: Figuras adaptadas das referências [65, 66].

Os materiais caracterizados nesta dissertação apresentam espectros de absorção dentro do espectro visível e níveis energéticos complementares (Figura 3.2), em que o composto J1 apresenta alta eletroafinidade eletrônica relativa à D1, e este por sua vez apresenta baixo potencial de ionização relativo à J1, o que os torna promissores para aplicações optoeletrônicas como OPVS.

Figura 3.2 Diagrama simplificado ilustrando os níveis de energia HOMO e LUMO do material D1 obtido por voltametria cíclica (VC) e do material J1 obtido por meio do espectro de absorção em solução e por VC [65, 66].



Fonte: Ilustração realizada pelo autor.

O material D1 apresenta mesofase colunar de simetria hexagonal e retangular, sendo que ambas mesofases são estáveis e persiste até a

temperatura ambiente a mesofase retangular. E apresenta textura homogênea homeotrópica a partir da mesofase hexagonal quando confinado e resfriado desde o líquido isotrópico [65].

O material J1 apresenta mesofase colunar de simetria hexagonal persistindo até a temperatura ambiente. Além disso, também apresenta alinhamento homeotrópico quando confinado e resfriado lentamente a partir do estado líquido isotrópico [66].

Para a confecção dos eletrodos foram utilizados nesta dissertação os metais ouro (Au) e alumínio (Al), sendo estes eletrodos construídos pela técnica de Deposição Física de Vapor (*Physical Vapor Deposition*), como será descrito com mais detalhes no Capítulo 4. A escolha destes metais como eletrodos, é devido ao fato de apresentarem funções trabalho muito próximas aos níveis de energia HOMO e LUMO dos CLs.

Para a construção do eletrodo com função de anodo, em alguns dispositivos, foi utilizado o óxido de estanho dopado com índio (ITO, *Indium Tin Oxide*). O ITO é um semicondutor tipo n altamente dopado [67]. O seu comportamento altamente degenerado como um semicondutor tipo n, apresentando uma banda proibida (E_g) entre 3,5 e 4,3 eV, proporciona uma excelente transmitância na região do visível e uma condutividade elétrica elevada [67, 68]. Os valores publicados do valor da função trabalho (W) do ITO variam de 4,10 a 5,53 eV [69, 70]. Entretanto, estudos recentes convergem para o intervalo entre 4,6 e 4,7 eV [71, 72]. Estas propriedades o tornam atraente para diversas aplicações optoeletrônicas tanto na pesquisa como na indústria.

Neste trabalho foram utilizadas lâminas de vidro recobertas por ITO da Delta Technologies, com resistência de folha (R_s) entre 4 e 10 Ω/\square e com transmitância superior a 82% de acordo com as especificações do fabricante [73].

O polímero condutor poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com ânions de poli (estireno sulfonato) denominado PEDOT:PSS produzido pela Sigma Aldrich com 1,3% em peso de dispersão em água (H_2O), condutividade de 1S/cm e banda proibida de 1,6eV, foi utilizado nesta dissertação.

O PEDOT:PSS é amplamente utilizado em vários dispositivos optoeletrônicos orgânicos. Após deposição pela técnica de spin coating os filmes apresentam condutividade elétrica ~ 1 S/cm, e após tratamento térmico com co-solvente pode atingir condutividades superiores a 3000 S/cm. Além disso, apresenta boa resistência à oxidação e uma elevada transparência ao longo do espectro de luz visível (sem absorção máxima de 400-800 nm). O PEDOT:PSS também funciona como camada

bloqueadora de elétrons proporcionando uma melhor injeção e/ou extração de buracos/lacunas [74].

Neste trabalho os dispositivos construídos com anodo de ITO, um filme de PEDOT:PSS foi depositado pela técnica de *Spin Coating* sobre o mesmo, conforme será descrito com maiores detalhes no Capítulo 4.

A Tabela 3.1 apresenta a função trabalho e a banda proibida dos materiais utilizados nesta dissertação.

Tabela 3.1 Valores dos níveis de energia HOMO, LUMO, da função trabalho e banda proibida dos materiais utilizados nesta dissertação.

Material	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)	W (eV)	*W (eV)
D1	¹ 5,65	¹ 3,22	¹ 2,43	-	-
J1	¹ 6,62	¹ 3,79	¹ 2,83	-	-
ITO	-	-	² 3,5 - 4,3	² 4,6 - 4,7	4,7
PEDOT:PSS	-	-	³ 1,6	² 4,7 - 5,4	5,1
Au	-	-	-	⁴ 5,1	5,1
Al	-	-	-	⁴ 4,08	4,1

¹ Determinado das referências [65, 66].

² Valores publicados na literatura [67, 68, 75-78].

³ Valor informado no site do fabricante [73].

⁴ Dados do *Handbook of Chemistry and Physics*.

*Valores adotados nesta dissertação.

3.2 Caracterização mesomórfica

A caracterização mesomórfica dos materiais líquidos cristalinos foi investigada por meio dos métodos de calorimetria diferencial de varredura (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e difração de raios X (DRX). Para observar as transições de fases nos processos de aquecimento e resfriamento dos materiais, utiliza-se a técnica de DSC. O MOLP foi utilizado com o intuito de se observar as diferentes mesofases líquido cristalinas, assim como o efeito do tratamento térmico sobre o material, através das texturas características apresentadas pelos materiais investigados. Como em alguns casos este procedimento não é suficientemente claro na identificação da mesofase, utiliza-se a difração de raios X (DRX). Com esse método pode-se obter informações a respeito da organização molecular da mesofase para uma determinada temperatura.

3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC determina fluxo de calor associado às transições em materiais quando submetidos à variação de temperatura em uma atmosfera controlada. Este equipamento consiste de um forno, em que os cadinhos de amostra e referência estão dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor de calor, geralmente utiliza-se platina, e um sensor de temperatura integrado [79, 80].

Realizando a varredura com cápsulas vazias, as linhas de base do equipamento idealmente devem ser paralelas ao eixo da abscissa, eventuais variações da ordem de ± 1 mW são associadas ao forno. Eventos térmicos que geram mudanças na curva estão associados a transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia, gerando picos na curva, endotérmicos (fusão, perda de massa, desorção ou redução) ou exotérmicos (cristalização, polimerização, cura, oxidação, degradação e adsorção). As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base [79, 81]

O DSC tem inúmeras aplicações como: transição vítrea (mudança de linha base), calor específico (mudança de linha base), fusão (endotérmica), cristalização (exotérmico), oxidação (exotérmico), pureza (endotérmico), cinética de reação (endotérmico e exotérmico) e estabilidade térmica (endotérmico e exotérmico) [79].

Neste trabalho a calorimetria diferencial de varredura foi à técnica utilizada para confirmar a temperatura de transição das mesofases exibidas pelos cristais líquidos.

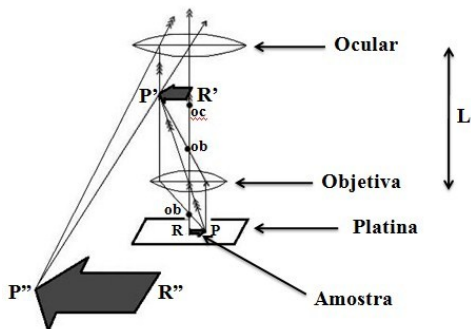
As medidas de DSC deste trabalho foram realizadas pelo grupo do Dr. Harald Bock do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CNRS, Universidade de Bordeaux na França.

3.4 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

A microscopia óptica de luz polarizada pode ser usada qualitativa e quantitativamente, para a identificação e caracterização de estruturas de diversos tipos de materiais, por meio da interação destes com a luz polarizada. Dentre as amostras têm-se os polímeros, os cristais líquidos, as moléculas biológicas cristalinas ou altamente ordenadas tais como o DNA e os minerais, em amostras delgadas, uma vez que eles devem ser transparentes [29, 82, 83].

Um microscópio ordinário é composto basicamente pela associação de duas lentes convergentes denominadas: objetiva e ocular. Estas duas lentes são montadas em posições fixas nos extremos opostos de um tubo de metal de comprimento L , conforme mostra a Figura 3-3. Basicamente, a objetiva forma uma imagem real aumentada da amostra (PR) que está sendo examinada, a qual se posiciona a uma distância menor do que a distância focal da ocular (oc). Assim, a imagem real obtida pela objetiva ($P'R'$) é aumentada quando vista através da ocular, como uma imagem virtual ($P''R''$) [84, 85].

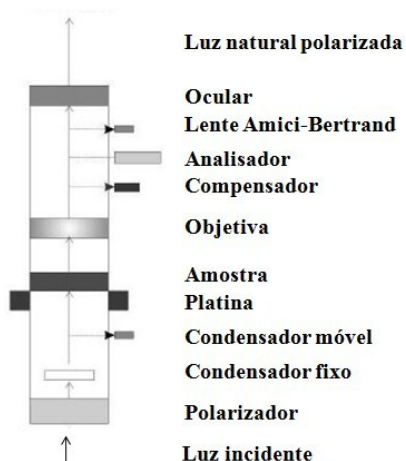
Figura 3.3 Representação esquemática de um microscópio ordinário, sendo ob (distância focal da objetiva), oc (distância focal da ocular), RP (amostra disposta sobre a lâmina e platina do microscópio), $R'P'$ (imagem real aumentada da amostra produzida pela objetiva), $R''P''$ (imagem virtual aumentada da amostra produzida pela ocular).



Fonte: Ilustração adaptada da referência [85].

Basicamente um microscópio de luz polarizada nada mais é que um microscópio ordinário ao qual são introduzidos dois polarizadores, posicionados de forma que a amostra a ser examinada fique entre eles. O polarizador inferior é chamado simplesmente de polarizador, enquanto que o superior é denominado analisador. Nos microscópios modernos, estes polarizadores são constituídos de placas de polaroides, que são compostos químicos orgânicos que quando construídos, são estirados segundo certa direção [86]. Assim, a luz natural não polarizada quando incide no polarizador, têm todas as suas direções de vibração com exceção daquela paralela a direção de deformação do polaroide, absorvidas por ele. O polarizador inferior está localizado acima da fonte de luz e abaixo da amostra a ser estudada. Sua função é fornecer luz polarizada, que com o movimento de rotação da platina (plataforma giratória sobre a qual a amostra é posicionada) do microscópio pode incidir em diferentes direções na superfície da amostra (Figura 3.4) [87].

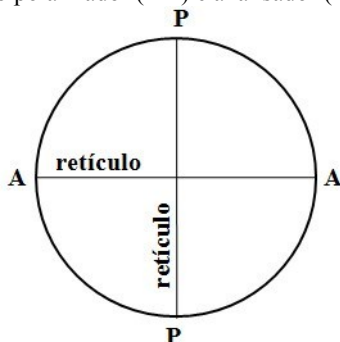
Figura 3.4 Representação esquemática do sistema óptico em um microscópio de luz polarizada.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [88].

O analisador está disposto acima da amostra sob análise e abaixo da ocular. Está orientado de forma que sua direção de polarização seja perpendicular ao do polarizador inferior. As direções de vibração dos polarizadores formam um ângulo de 90° entre si e deverão ser paralelas àquelas dos retículos da ocular (Figura 3.5).

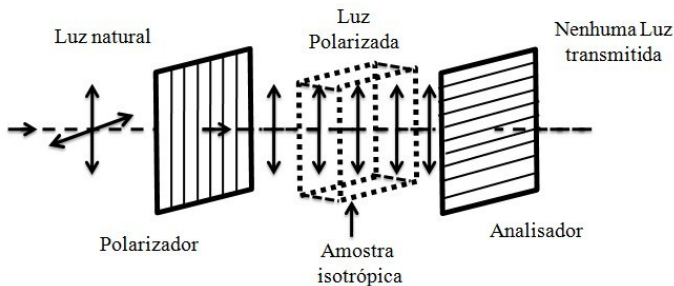
Figura 3.5 Representação do paralelismo entre os retículos da ocular com as direções de vibração do polarizador (P-P) e analisador (A-A).



Fonte: Ilustração adaptada da referência [88].

Assim, toda vez que uma substância isotrópica, que apresenta o mesmo índice de refração em todas as direções, é colocada entre dois polarizadores cruzados, não haverá passagem de luz para o observador (Figura 3.6). Isto é facilmente observado quando cruzamos os polarizadores sem haver nenhuma amostra sobre a platina. Neste caso, temos apenas ar entre os polarizadores, uma vez que o mesmo é uma substância isotrópica, a luz que vem do polarizador chega direta ao analisador, sem sofrer desvio. Como sua direção de polarização é perpendicular ao do analisador, esta será totalmente absorvida por ele, sem haver nenhuma transmissão de luz [82].

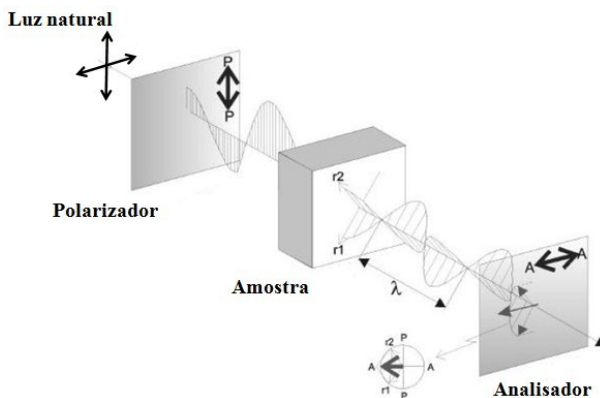
Figura 3.6 Ilustração de uma amostra isotrópica, entre dois polarizadores cruzados, mostrando a total extinção da luz após o analisador.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [89].

Entretanto, quando uma substância anisotrópica (birrefringente) é disposta na platina do microscópio, a luz sofrerá o chamado “fenômeno da dupla refração” (Figura 3.7).

Figura 3.7 A função do analisador no sistema óptico de um microscópio. P-P= direção de vibração do polarizador, A-A= direção de vibração do analisador, r1 e r2 são os dois raios que surgem devido ao fenômeno da dupla refração. No destaque, a obtenção do raio resultante da soma vetorial dos raios r1 e r2 segundo a direção do analisador e consequente transmissão da luz através dele (analisador).



Fonte: Ilustração adaptada da referência [89].

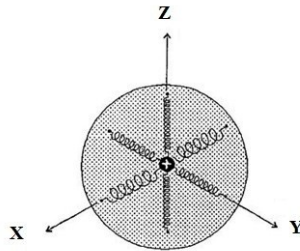
O raio de luz que parte do polarizador vibrando em uma única direção (neste exemplo vertical), ao atingir a superfície da amostra, se divide em dois outros raios designados por r1 e r2 (raios paralelos entre si).

Como estes dois raios de luz vibram em planos perpendiculares entre si (seus vetores campo elétrico são perpendiculares), eles não interferem entre si para gerarem um único raio de luz.

Mas ao atingirem o analisador, eles passam a vibrar em um único plano e então, interferem-se mutuamente, dando origem a uma onda resultante, paralela à direção de vibração do analisador, que agora transmite luz ao observador.

Para entendermos o fenômeno da dupla refração (birrefringência), consideremos um modelo simplificado para a estrutura atômica, que consiste em considerar os elétrons (-) presos ao núcleo atômico (+) por molas. Para um material anisotrópico temos molas com k diferentes, como ilustra a Figura 3.8.

Figura 3.8 Ilustração do modelo simplificado para a estrutura atômica de um material anisotrópico, em que os elétrons são ligados ao núcleo atômico por meio de molas com diferentes constantes elásticas (k).

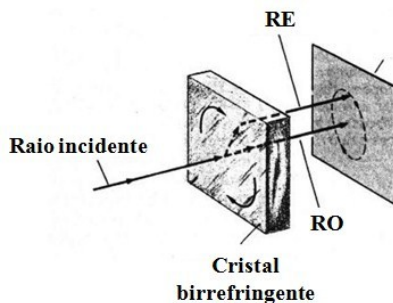


Fonte: Ilustração adaptada da referência [86].

Supondo que no plano ZY as molas têm uma constante k' maior que k na direção X . Este arranjo de molas diferentes resulta numa anisotropia ótica que explica a origem da dupla refração ou birrefringência. Se considerarmos luz incidindo sobre um material formado por átomos deste tipo, onde os elétrons estão presos por molas com k diferentes, eles absorverão e reemitirão a luz incidente de forma diferenciada espacialmente. Conseqüentemente, a propagação da luz neste meio também será diferenciada, originando duas velocidades extremas de propagação da luz dentro do meio material. De forma que a razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio material dá o índice de refração deste meio. Logo, as duas velocidades extremas originam dois índices de refração extremos, ou seja, dupla refração (birrefringência). Em qualquer cristal, há pelo menos uma direção para a qual o campo ótico vê apenas um índice de refração, tal direção é chamada de eixo ótico do cristal [86].

Quando a luz incide normalmente sobre um material birrefringente como a calcita (Figura 3.9), observa-se dois feixes emergentes, um chamado de raio ordinário (RO) porque obedece à lei da refração e o outro de raio extraordinário (RE) porque não obedece a lei da refração, ou seja, se desvia da direção normal mesmo para incidência de luz nesta direção. Quando se gira o cristal de calcita, o RE acompanha esta rotação [90, 91].

Figura 3.9 Ilustração do fenômeno da dupla refração em um cristal de calcita. O raio incidente é perpendicular a superfície do cristal, em que RE paralelo a RO, acompanha a rotação do cristal.

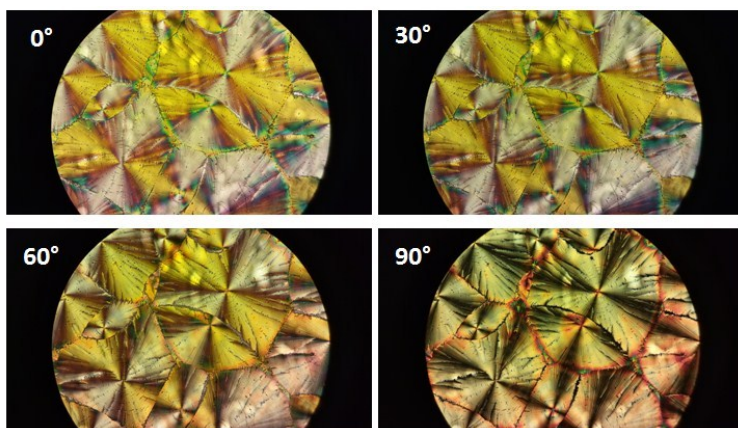


Fonte: Ilustração adaptada da referência [92].

De forma geral, para incidência da luz com qualquer ângulo sobre o material birrefringente, sempre se observam dois raios emergentes paralelos. O RO sempre tem a mesma velocidade, mas a velocidade do RE depende da orientação da luz incidente relativa ao eixo óptico, indo de um valor mínimo a um máximo. Na calcita, o RE se desloca mais rápido que o RO. A velocidade do RE é máxima quando a sua direção é perpendicular ao eixo óptico. Na calcita, para o RO corresponde um índice de refração ordinário $n_o = 1.66$ enquanto que, para o RE, um índice de refração extraordinário n_e , que varia desde 1.66, sobre o eixo óptico, até 1.49, perpendicularmente a ele [91, 93].

Para uma amostra de CL no estado líquido isotrópico, observa-se que a luz polarizada é completamente extinguida no analisador, analogamente ao exemplo do ar, ilustrado na Figura 3.6. Enquanto que para o CL desalinhado, dentro de uma mesofase, ao variar o ângulo entre o polarizador e o analisador, obtêm-se diversas texturas ópticas conforme ilustra a Figura 3.10.

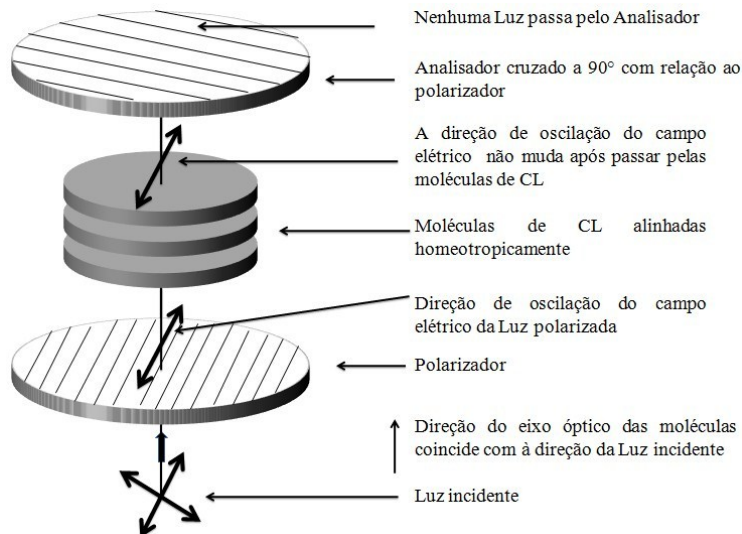
Figura 3.10 Texturas ópticas de um filme *casting* do CL J1 obtidas pelo MOLP, em que a variação do ângulo entre o polarizador e o analisador é indicada no canto superior esquerdo de cada imagem.



Fonte: Imagens capturadas pelo autor.

No caso em que as moléculas do CL estejam alinhadas homeotropicamente, como na Figura 2.9a, o raio incidente tem a mesma direção do eixo óptico das moléculas (direção das colunas), assim $NE = NO$, ou seja, emerge apenas um raio do material sem ser desviado, assim ao atingir o analisador, este estando ortogonal ao polarizador, toda a luz é absorvida pelo mesmo (Figura 3.11), produzindo uma imagem totalmente escura para o observador. Desta forma pode-se verificar se o CL está alinhado homeotropicamente.

Figura 3.11 Ilustração de moléculas de CL colunar discótico, alinhadas homeotropicamente, entre dois polarizadores cruzados, mostrando a completa extinção da luz após o analisador, devido ao eixo óptico das moléculas e a luz incidente terem a mesma direção.

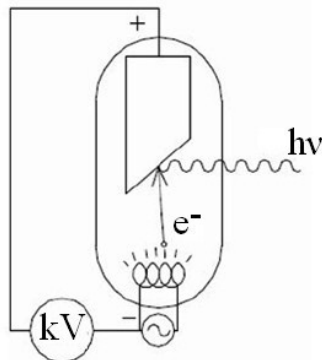


Fonte: Ilustração criada pelo autor.

Assim, através da técnica de MOLP é possível identificar as mesofases apresentadas pelos cristais líquidos, sendo a identificação das mesofases realizada por meio de comparação entre as texturas ópticas exibidas pela amostra e texturas encontradas na literatura.

3.5 Difração de raios X (DRX)

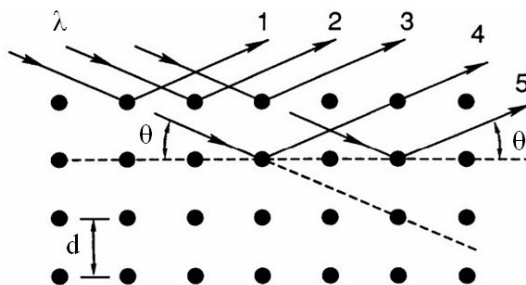
Por meio de um tubo de baixa pressão (Figura 3.12), contendo um filamento (catodo) e um alvo metálico (anodo), ao aquecer o filamento pela passagem de corrente elétrica, é gerada uma nuvem de elétrons, e estes são acelerados por meio de uma diferença de potencial, da ordem de quilo volts, entre o catodo e o anodo. Atingindo o alvo, elétrons são bruscamente desacelerados emitindo radiação. Para cada elétron do alvo que é removido de sua órbita pela colisão com um elétron provindo do filamento, se gera uma vacância (buraco). Para ocupar a vacância, um elétron de uma camada mais externa deixa a sua orbita liberando energia na forma de um fóton. Os fótons emitidos nestes processos são denominados fótons de raios X [94, 95].

Figura 3.12 Ilustração do tubo de raios X.

Fonte: Ilustração adaptada da referência [95].

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização macroestrutural de materiais, com aplicações em áreas como Ciência dos Materiais, Química, Física, entre outras. Os raios X ao colidirem com um material podem sofrer espalhamento elástico, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. Após a colisão com um elétron, o fóton de raios X tem sua trajetória alterada, entretanto, preserva-se a mesma fase e energia do fóton incidente. Neste caso, do ponto de vista da física ondulatória, tudo ocorre como se cada elétron absorvesse e emitisse instantaneamente a radiação. Quando os átomos, que produzem tal espalhamento, estão arranjados de maneira sistemática, em que a distância média entre eles é próxima do comprimento de onda da radiação incidente, podem ser verificadas que as relações de fase entre os espalhamentos são periódicas, observando neste caso efeitos de difração dos raios X em diversos ângulos. Para dois ou mais planos de uma estrutura cristalina (Figura 3.13), as condições para que ocorra difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente [96, 97].

Figura 3.13 Esquema ilustrando a difração sofrida pelos raios X ao incidirem sobre uma amostra.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [98].

Esta condição é expressa pela lei de Bragg dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde a variável d é a distância entre camadas atômicas (entre planos) em um cristal, e a variável λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente, θ é o ângulo de incidência dos raios X e n é um inteiro.

A mesma foi derivada pelos físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, usada para explicar o padrão de interferência de raios X espalhados por cristais. Ambos receberam o Prêmio Nobel de Física em 1915 por seu trabalho na determinação das estruturas cristalinas do NaCl, do ZnS e do diamante [99].

O fenômeno de difração tem sido desenvolvido para estudar a estrutura de estados da matéria com diversos feixes, por exemplo, íons, elétrons, nêutrons e prótons, com um comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância entre as estruturas atômicas ou moleculares de interesse. Para os materiais líquido cristalinos um espectro de DRX geralmente é dividido em reflexões de Bragg na região de baixos ângulos ($2\theta \sim 3^\circ$) e reflexões na região de altos ângulos ($2\theta \sim 20^\circ$ - 25°). O aparecimento de um pico estreito ou largo respectivamente nessas regiões é um indicativo qualitativo do grau de ordem presente nas mesofases.

Com relação aos picos que se encontram na região de baixos ângulos, os mesmos estão relacionados com as distâncias entre os planos moleculares e os picos da região de altos ângulos estão relacionados com as distâncias entre moléculas.

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 de $1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3, \dots$ indicam uma mesofase hexagonal, exemplo, fases colunares discóticas, rede bidimensional e razões de $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, 2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \sqrt{8}, 3, \dots$ indicam uma fase cúbica, rede tridimensional [100].

Uma maior intensidade dos picos difratados assim como um maior número de picos secundários são indicativos de uma fase mais organizada, de forma que a ordem se propaga para distâncias maiores. Já as ocorrências de picos largos, na região de alto ângulo, estão relacionadas às distâncias laterais entre as moléculas nas camadas esmécticas ou às distâncias entre colunas vizinhas nas mesofases colunares.

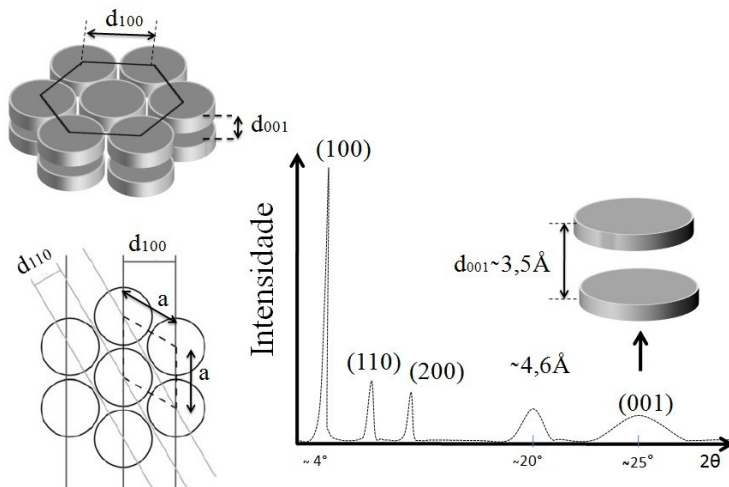
Com relação à mesofase colunar hexagonal (Col_{hex}) as reflexões (100), (110), (200), etc. na região de baixo ângulo ($2\theta \sim 4^\circ$) estão relacionadas com a periodicidade de longo alcance da estrutura hexagonal.

O parâmetro de rede a , pode ser obtido a partir dos picos observados nesta região por meio da relação [101]:

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}}(d_{100} + d_{110}\sqrt{3} + d_{200}2 + \dots) \quad (3.1)$$

Onde n representa o número de picos de Bragg, pois em alguns casos determinadas reflexões não são observadas no difratograma. A visualização de apenas um pico intenso na região de baixo ângulo (100) é típica das mesofases colunares hexagonais, em que o mesmo está associado com o diâmetro molecular. A Figura 3.14 ilustra as distâncias e o parâmetro de rede associados às reflexões de Bragg (100), (110) e (200) típica de um cristal líquido discótico hexagonal.

Figura 3.14 Representação esquemática da perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg (à direita) relacionadas aos picos do padrão de difração de raios X da mesofase colunar hexagonal (à esquerda).



Fonte: Ilustração adaptada das referências [49, 102].

O pico largo que aparece na região de alto ângulo ($2\theta \sim 20^\circ$) para a mesofase colunar hexagonal desordenada, está relacionado com as distâncias laterais de curto alcance entre as moléculas de colunas adjacentes. Estas correlações referem-se a uma distância lateral média de aproximadamente $4,6 \text{ \AA}$ alusiva a ordem “liquid-like” entre as cadeias periféricas. No caso de uma mesofase colunar hexagonal ordenada, um segundo pico largo (001), um pouco mais estreito, também é observado na região de alto ângulo ($2\theta \sim 25^\circ$). Este por sua vez está relacionado com as distâncias entre as moléculas discóticas de uma mesma coluna, denominada distância intracolunar, evidenciando a existência de alguma ordem posicional de curto alcance no interior das colunas. A distância média entre os discos em uma mesma coluna é aproximadamente de $3,5 \text{ \AA}$ [49, 101, 102].

Na mesofase colunar retangular, geralmente as moléculas são inclinadas em relação ao eixo da coluna, [103] onde a secção transversal, ortogonal ao eixo longo de uma coluna, é elíptica. Como consequência da projeção elíptica das moléculas no plano, a simetria das fases de Colr se desvia de um estado de hexágono regular para uma

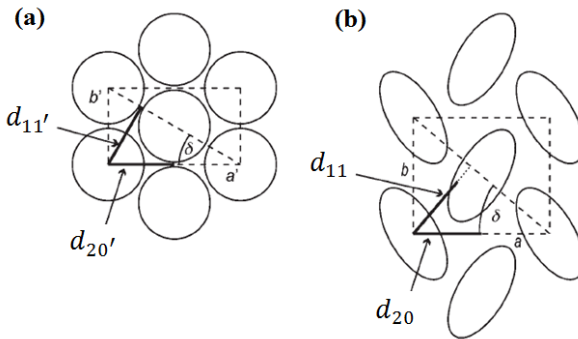
ordem semelhante a um líquido, por exemplo, das cadeias laterais de alquila [103, 104].

Na fusão isotrópica a disposição hexagonal das colunas é perdida. Devido a isso o padrão de difração de uma fase cristalina apresenta reflexões de Bragg distintas nos regimes de baixo e alto ângulo. Além da ordem de longo alcance da malha 2D como nas mesofases de Col_h , as cadeias laterais de alquila são embaladas regularmente e as colunas são cristalinas.

Em alguns casos as fases retangulares também são chamadas de pseudo-hexagonal, entretanto, são necessárias interações núcleo-núcleo mais fortes para a formação de mesofases Col_r do que para a formação de fases hexagonais. Uma vez que os núcleos de uma coluna têm de "saber" como devem ser inclinados em relação aos núcleos das colunas vizinhas [104, 105].

Na mesofase colunar retangular os difratogramas são semelhantes aos de uma mesofase colunar hexagonal como já descrito, no entanto apresentam diferenças, em que o pico da mesofase colunar hexagonal (10) divide-se em picos (20) e (11) na mesofase colunar retangular, conforme explicado na Figura 3.15.

Figura 3.15 Distribuição da simetria na transição de uma fase hexagonal (a) para uma fase colunar retangular (b). Onde para um melhor entendimento o retângulo em (b) é exibido de forma desproporcional. Normalmente a rede de uma mesofase retangular está mais próxima da de uma fase colunar hexagonal.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [102].

A Figura 3.15a mostra uma célula unitária retangular de uma rede hexagonal com as constantes de rede a' e b' , em que o ângulo $\delta=30^\circ$,

característico de um arranjo hexagonal regular. Logo, a relação entre estes parâmetros de rede é dada por:

$$b' = \frac{a'}{\sqrt{3}} \quad (3.2)$$

Conseqüentemente, temos:

$$d_{11'} = d_{20'} \quad (3.3)$$

Isto não ocorre para a mesofase colunar retangular, em que a rede se desvia da simetria hexagonal perfeita, ou seja, $\delta \neq 30^\circ$ (Figura 3.15b), e a degeneração de d_{11} e d_{20} são quebradas e duas reflexões separadas aparecem no regime de baixo ângulo ((200) e (110)).

Assim por meio das reflexões (200) e (110) na região de baixo ângulo, os parâmetros de rede a e b , podem ser obtidos por meio da relação:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad (3.4)$$

É importante ressaltar que a indexação de uma mesofase retangular colunar e a determinação da estrutura de rede (grupo espacial) são complexas e muitas vezes não completamente inequívocas. Uma vez que apenas um número bastante limitado de reflexões é realmente observado, na prática uma determinação inequívoca da simetria é questionável. Além disso, pode ser útil considerar as constantes de rede a e b , que podem ser calculadas a partir da Equação (3.4), em relação às dimensões moleculares obtidas, por exemplo, por modelação molecular [102].

As medidas de DRX foram realizadas com o difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical) usando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), com uma potência aplicada de 1,2 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".

Para a preparação das amostras foi utilizado o estágio de aquecimento Mettler Toledo FP82, em que uma pequena quantidade do material foi depositada sobre uma lâmina de vidro cortada nas dimensões de 2,5 cm x 1,5 cm e a mesma foi aquecida até a temperatura de transição para a fase líquida isotrópica. Em seguida, a amostra foi

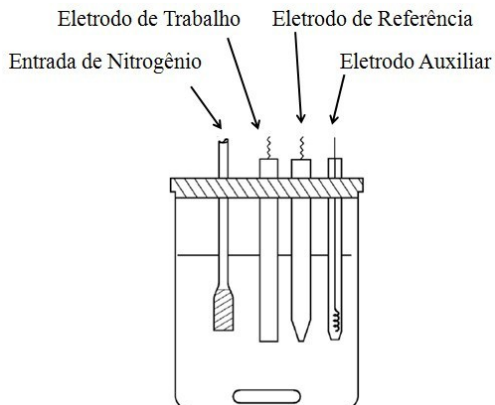
resfriada até atingir a temperatura ambiente de 25 °C. A partir disso, a amostra foi posicionada na câmara do difratômetro, e por meio de uma unidade de controle de temperatura TCU2000 (Anton Paar), a mesma foi novamente aquecida até a fase líquida isotrópica. As medidas de difração de raios X foram então realizadas no resfriamento em temperaturas acima e abaixo das transições de fase, que foram previamente determinadas pela DSC. Todas as medidas de difração de raios X foram realizadas no bloco da Colina, LOOSA/UFSC.

3.6 Caracterização eletroquímica

A técnica de voltametria cíclica (VC) apresenta facilidade de interpretação quantitativa em termos termodinâmicos (potencial redox) e cinéticos (transferência de carga homogênea e heterogênea, reações químicas acopladas). Na investigação de materiais orgânicos, ela é empregada para estudar o comportamento redox e estimar os níveis de energia HOMO e LUMO, essenciais para compreensão e desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos [106].

Os ensaios de VC atualmente são realizados numa célula de três eletrodos (Figura 3.16): o eletrodo de trabalho, onde em sua superfície ocorrem às reações de interesse (oxidação e/ou redução) do material a ser investigado. Este eletrodo possui uma área relativamente pequena em comparação a área do eletrodo de referência, por isso o mesmo se polariza, assumindo o potencial aplicado a ele, enquanto que o eletrodo de referência por possuir uma área grande não se polariza, mantendo assim o seu potencial constante.

Figura 3.16 Ilustração de uma célula voltamétrica de três eletrodos.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [107].

Nas células atuais, por possuírem um amplificador operacional, que tem como função aumentar a resistência do eletrodo de referência e reduzir a resistência do eletrodo auxiliar, é possível a utilização de eletrodos de referência com área pequena sem que ocorram interferências, ou seja, seu potencial é mantido constante durante a medida.

O eletrodo de trabalho é comumente feito de um material inerte, por exemplo, ouro, platina, carbono ou mercúrio. Enquanto que os eletrodos de referência geralmente usados são de calomelano (SCE, *Saturated Calomel Electrode*) ou de prata (Ag/AgCl). O eletrodo denominado de eletrodo auxiliar pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, etc. Ele foi introduzido na célula voltamétrica para assegurar o sistema potenciostático [107].

Na eletroquímica os solventes mais utilizados são a água, acetonitrila, diclorometano ou clorofórmio, dimetilformamida e dimetilsulfóxido. De forma que cada solvente tem uma janela de potencial que indica qual intervalo de potencial pode-se trabalhar sem comprometer o experimento.

O potencial é aplicado entre os eletrodos de trabalho e referência em forma de varredura, ou seja, variando-o a uma taxa constante em função do tempo, enquanto que a corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar é observada. O potencial do eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, partindo de um potencial em que não ocorre nenhuma reação no eletrodo e deslocando-se para potenciais onde a oxidação ou redução do material ocorre. A partir disso, é gerado

um gráfico de corrente verso potencial, denominada de voltamograma [107].

Nos materiais orgânicos as reações eletroquímicas ocorrem no HOMO (oxidação) e LUMO (redução)[108-110]. O valor da energia da banda proibida (*band gap*) eletroquímica é determinado pela diferença entre os potenciais de oxidação e redução, porém em alguns materiais é observada apenas a oxidação ou redução na janela de potencial de medida. Logo, é comum a utilização dos valores obtidos do HOMO ou LUMO medidos na VC juntamente com o “*band gap*” obtido pela medida de absorvância do material (*band gap* óptico), e assim se obter o nível energético não determinado pela VC. Geralmente há uma diferença entre o *band gap* óptico e o *band gap* obtido pela VC, onde este último é ligeiramente maior, devido à barreira interfacial para a injeção de carga entre o analito (amostra que se quer analisar) e o eletrodo de trabalho e também pela atração coulombiana no éxciton que reduz a diferença de energia entre o HOMO e LUMO.

As medidas de VC deste trabalho foram realizadas pelo grupo do Dr. Harald Bock do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CNRS, Universidade de Bordeaux na França onde foram sintetizados os compostos.

3.7 Caracterização morfológica

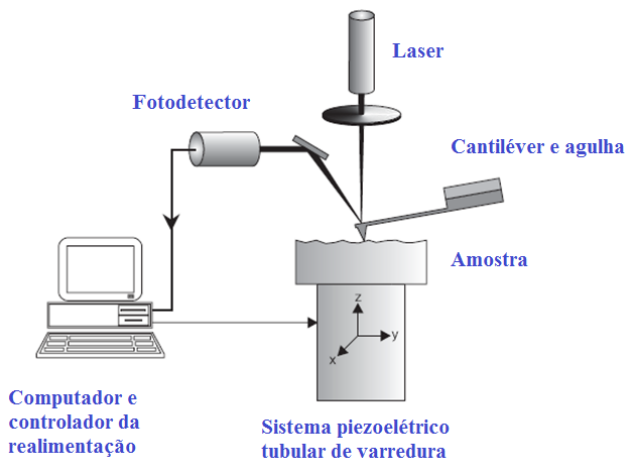
A técnica de microscopia de força atômica (AFM) permite o mapeamento de superfícies em escala nanométrica, dependendo da organização atômica da amostra, tanto em duas como em três dimensões. Também é possível obter informações a respeito da rugosidade e espessura de filmes finos. Este método foi fundamental no estudo morfológico dos filmes que compõe os dispositivos que foram desenvolvidos neste trabalho.

Neste tipo de microscópio as imagens são geradas por meio da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha (bem fina) que executa a varredura da amostra. Esta varredura é realizada, por meio de um sistema piezo elétrico, com deslocamento, nas posições x, y e z com uma precisão da ordem de décimos de angstroms. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação que tem a função de manter a força e/ou a altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de fN (fento newtons, 10^{-12} N) foi necessário desenvolver um sistema ultra sensível de detecção.

A solução prática para resolver este problema foi colocar uma agulha na ponta de uma haste, denominada cantílever, a mesma apresenta baixa constante de mola (ver Figura 3.17). Assim, a deflexão no cantílever (trave ancorada em apenas uma extremidade, que salienta se para fora, suportando em sua outra extremidade a agulha/ponta do AFM) originada pela interação da agulha com a superfície da amostra pode ser mensurada.

Dispondo de um sistema óptico, provido de um LED (*Light Emitting Diode*, diodo emissor de luz) que produz um feixe de LASER (*light amplification by stimulated emission of radiation*, amplificação da luz por emissão estimulada de radiação) e um fotodetector, o mesmo determina o quanto o cantílever deflete devido à forma da amostra. Com estes dados de deflexão do cantílever nos eixos x , y e z , a imagem é reconstruída por meio de software dedicado [111].

Figura 3.17 Diagrama ilustrando o princípio básico de funcionamento dos microscópios de varredura por força.



Fonte: Ilustração adaptada da referência [111].

O AFM possui alguns modos de operação, é importante entender cada um deles para utilizar o modo mais adequado para o tipo de amostra a ser varrida. Dentre os modos temos o modo contato, no qual a agulha varre a amostra mantendo a menor distância possível na faixa das distâncias interatômicas. Neste modo as forças envolvidas são de repulsão e a grande proximidade da ponta com a amostra pode

danificar a mesma dependendo de sua natureza. O modo não contato é um modo de operação no qual o cantílever é mantido afastado da amostra, distâncias de separação da amostra da ordem de 10 a 100nm, conseqüentemente, apenas forças de interação de longo alcance interagem neste modo, neste caso, forças de van der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético. O cantílever é posto a vibrar próximo de sua frequência de ressonância, possibilitando que a ponta identifique a interação atrativa entre os átomos. Por fim temos o modo intermitente, neste o cantílever juntamente com a agulha são colocados bem próximos da amostra de forma que a agulha toque levemente a mesma. Assim, de forma semelhante ao modo não contato, o cantílever vibra próximo de sua frequência de ressonância.

O uso do AFM neste trabalho foi direcionado para a análise de morfologia da superfície e medidas de espessura dos filmes finos compostos dos materiais investigados. Todas as medidas foram realizadas pelo autor no bloco da Colina/LOOSA/UFSC por meio de um AFM modelo Flexcan da Nanosurf.

3.8 Caracterização Fotofísica

A caracterização fotofísica consiste basicamente em se obter os espectros de absorção e de emissão dos materiais em estudo.

A espectroscopia de absorção está correlacionada com a quantidade de energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente. Enquanto que a espectroscopia de emissão analisa a quantidade de energia emitida por uma amostra quando a mesma é excitada com radiação no comprimento de onda do máximo de absorção da mesma [112].

As medidas de absorção e emissão dos materiais foram realizadas em solução e em filmes finos, produzidos pela técnica spin-coating. Nestas medidas os espectros tanto de absorção quanto de emissão (fotoluminescência) foram obtidos com os filmes na temperatura de 20 °C. Através dos espectros de absorção em filme dos materiais analisados foi calculado o band gap óptico em que o mesmo foi determinado a partir do ponto de intersecção da linha base do espectro e a reta sobre a máxima inclinação da banda de menor energia, de acordo com a literatura [109].

Neste trabalho o equipamento utilizado para caracterizar a absorção molecular na região UV-visível foi o USB4000 Fiber Optic Spectrometer da Ocean Optics e para as medidas de fotoluminescência utilizou-se um fluorímetro modelo F-7000 Fluorescence

spectrophotometer da Hitachi. Todas as medidas foram realizadas pelo autor no bloco da Colina/LOOSA/UFSC.

3.8.1 Rendimento quântico de fluorescência

As medidas de rendimento quântico de fluorescência foram feitas por meio de um Analisador multicanal fotônico Hamamatsu Pma-12 series. As medidas foram realizadas em solução, dos compostos D1 e J1, individuais e das misturas dos mesmos, nas proporções 1:1, 1:2, 2:1, 1:3 e 3:1. Todas as medidas foram realizadas pelo autor no bloco da Colina, LOOSA/UFSC.

3.8.2 Tempo de vida do estado excitado

As medidas de tempo de vida do estado excitado deste trabalho foram realizadas pelo grupo do Prof. Dr. Thiago Cazati do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto. As medidas foram realizadas em filme e em solução, dos compostos individuais e misturados em clorofórmio, nas proporções (D1:J1): 1:1, 1:3 e 3:1.

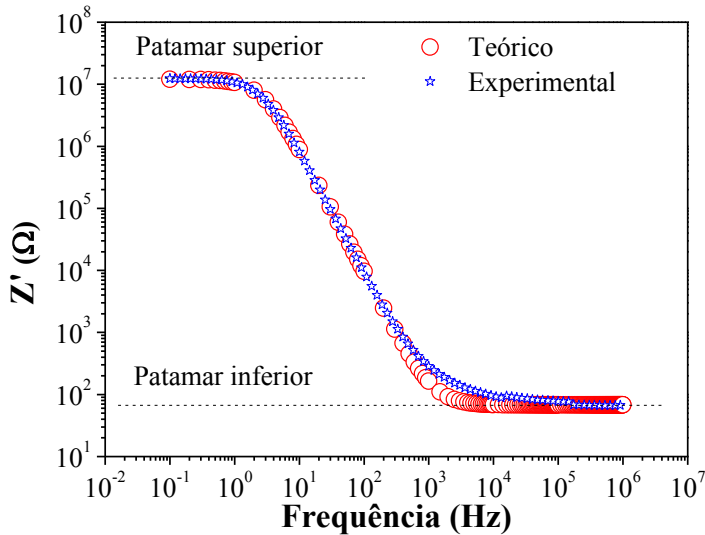
3.9 Caracterização Elétrica

3.9.1 Medidas de impedância em função da frequência para determinar a constante dielétrica dos CLs

Para estimar a constante dielétrica dos materiais estudados nesta dissertação foram realizadas medidas de impedância em função da frequência dos materiais na estrutura de diodo por meio de um Potenciostato/Galvanostato AutoLab PGSTAT320N, disponível no LOOSA/UFSC.

A Figura 3.18 ilustra um exemplo onde foram utilizados componentes reais, capacitor e resistores comerciais, associados de acordo com o circuito elétrico ilustrado na Figura 2.13. Os valores obtidos de $R_s = 66,8 \Omega$ e $R_p = 12,1 M\Omega$, por meio dos patamares inferior e superior, estão de acordo com seus valores nominais considerando a tolerância dos mesmos.

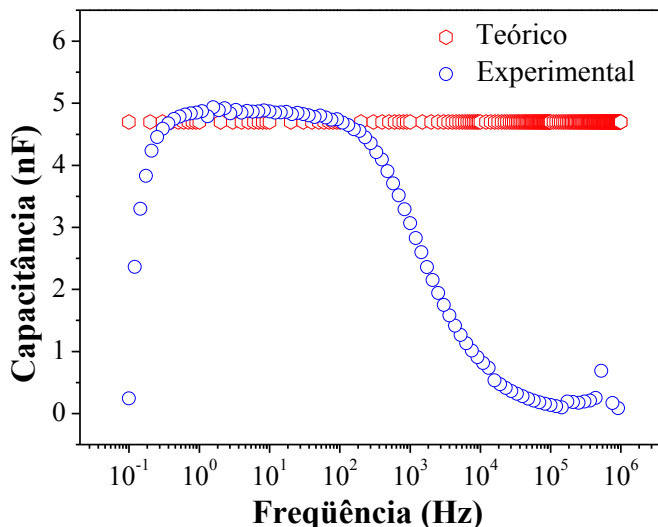
Figura 3.18 Curva experimental de impedância em função da frequência, em escala log-log, obtida para o circuito da figura 2-13 com $C = 4,7 \text{ nF} \pm 5\%$, $R_p = 12 \text{ M}\Omega \pm 5\%$ e $R_s = 68 \text{ }\Omega \pm 5\%$, valores nominais do capacitor e dos resistores respectivamente e curva teórica obtida com a equação 2.5.4 considerando os valores nominais de R_s , R_p e C .



Fonte: Ilustração realizada pelo autor.

Com os valores obtidos de R_s , R_p , e os valores medidos de Z' na equação (2.36), pode-se traçar uma curva de capacitância em função da frequência de acordo com a equação (2.40). A Figura 3.19 apresenta a curva de capacitância em função da frequência (C/f), teórica e experimental para este exemplo.

Figura 3.19 Curva de capacitância em função da frequência, experimental (hexágonos em vermelho) obtida por meio da equação 2.40 com os valores medidos de Z' e valores de R_s e R_p extraídos da curva (Z'/f) conforme ilustrada na Figura 3.7 e teórica (círculos em azul) obtida com os valores nominais de R_s , R_p e teóricos de Z' com a equação 2.40.



Fonte: Ilustração realizada pelo autor.

O valor obtido para a capacitância por meio da curva experimental (valor médio da capacitância no patamar entre 0,2 e 300 Hz) foi de $(4,8 \pm 0,1)$ nF, o que está de acordo com o valor nominal do capacitor $(4,7 \pm 0,2)$ nF.

A concordância entre os valores nominais e os valores medidos pela técnica de espectroscopia de impedância AC dão credibilidade ao equipamento utilizado para determinar a capacitância e, conseqüentemente, estimar a constante dielétrica dos compostos.

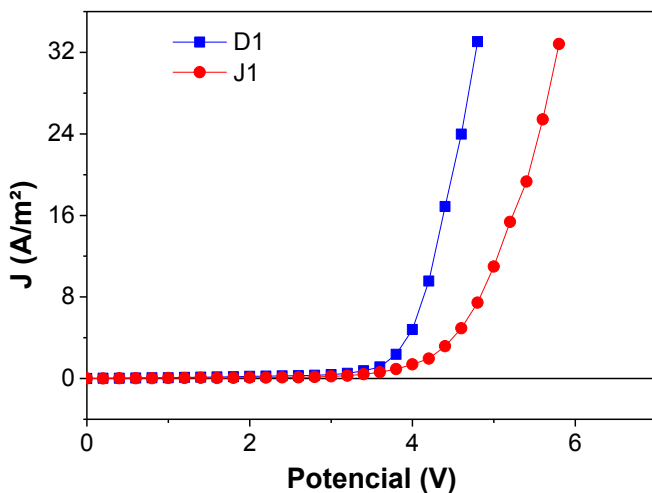
3.9.2 Medidas de corrente em função do potencial aplicado

Uma das principais medidas realizadas para a caracterização elétrica de dispositivos é a medida de corrente elétrica em função do potencial aplicado.

Em geral, as curvas são expressas em termos de densidade de corrente versus potencial aplicado (J/V), pois assim é possível comparar dispositivos que apresentem áreas ativas diferentes. Entretanto, quando expressas em termos da densidade de corrente e do campo elétrico (J/E), podem-se comparar dispositivos que apresentam áreas ativas e espessuras diferentes.

As curvas de corrente em função do potencial aplicado obtidas neste trabalho foram levantadas por meio de dois equipamentos, um medidor fonte Keithley 2450 e uma Unidade de alimentação e medição de precisão B2912A da Keysight de dois canais. Todas as medidas foram realizadas pelo autor no Bloco da Colina, LOOSA/UFSC. A Figura 3.20 ilustra curvas de densidade de corrente em função do potencial aplicado (J/V), de dispositivos fabricados com os cristais líquidos D1 e J1.

Figura 3.20 Curvas de corrente em função do potencial elétrico aplicado (J/V) de dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al, em azul para D1 e em vermelho para J1, ambos com camada de CL de aproximadamente 20 nm de espessura.



CAPÍTULO 4

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Preparo das soluções

A primeira etapa deste procedimento consiste em “pesarmos” a massa dos compostos e em seguida adicionar o solvente de acordo com a concentração desejada. Todo o processo de “pesagem” e adição do solvente dura entre 5 e 10 minutos.

Em seguida a solução é deixada em banho maria, sobre uma placa térmica por 30 minutos na temperatura de 50 °C com agitação magnética.

Após o “banho maria” sobre a placa térmica, a solução é deixada em um “banho de ultrassom” por 30 minutos. As duas últimas etapas são repetidas de duas a três vezes, para um melhor resultado de homogeneização da solução.

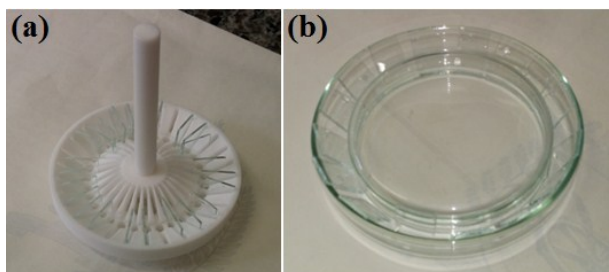
Os equipamentos utilizados neste processo foram: balança analítica Shimadzu de modelo AUW220D, aquecedor magnético MS 400 Magnetic Stirrer e uma lavadora ultrassônica Unique de modelo UltraCleaner 1400.

4.2 Corte e limpeza do substrato de vidro

A primeira etapa consiste no corte das laminas de vidro (KASVI de modelo K5-7101) com dimensões de 12,5 mm por 15,0 mm, após o corte estas lâminas são submetidas às seguintes etapas de procedimento de limpeza.

Inicialmente as lâminas são lavadas uma a uma com detergente (o detergente não é colocado diretamente sobre a lâmina, o mesmo é previamente misturado com água, para evitar a possibilidade de resíduos do mesmo ficar nas lâminas), a fim de remover as impurezas. Em seguida elas são posicionadas em um cesto (Figura 4.1a), de forma que uma lâmina não toque em outra ficando na posição vertical.

Figura 4.1 Etapas do processo de limpeza do substrato de vidro, (a) Cesto de teflon e (b) placa de petri com as lâminas posicionadas para a secagem no forno.



Fonte: Ilustração criada pelo autor.

No próximo passo este cesto é colocado dentro de um béquer contendo acetona, e o mesmo fica em banho de ultrassom por 30 minutos. Terminado os 30 minutos do banho de ultrassom, a acetona é removida e as lâminas recebem borrifadas de água destilada e a etapa anterior é então repetida com álcool etílico. Por fim, o álcool etílico é recolhido e as lâminas são novamente borrifadas com água destilada e a etapa do “banho de ultrassom” por 30 minutos é iterada com água destilada.

Depois do processo de limpeza descrito acima, as lâminas recebem um leve jato de nitrogênio para remover as gotas de água. De forma que isto é importante para evitar a formação de “manchas” nas lâminas. Em seguida, elas são colocadas em uma placa de petri, de forma que elas fiquem apoiadas na borda conforme Figura 4.1b. Por fim, a mesma é levada ao forno com uma temperatura de 150 °C por aproximadamente 5 minutos, para que as lâminas fiquem totalmente secas.

4.3 Preparo da solução de PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS adquirido da Sigma Aldrich, utilizado neste trabalho, como descrito no Capítulo 3, foi o PEDOT:PSS com 1,3% em peso disperso em água. As soluções utilizadas para fazer os filmes de PEDOT:PSS sobre as lâminas de vidro revestidas com filme de ITO (anodo), ou diretamente sobre as lâmina de vidro sem ITO, não foram submetidas a uma nova diluição e nem foram filtradas. Uma parte da mesma foi somente colocada em um novo recipiente com uma barra

magnética e o conjunto permaneceu em agitação entre 24 e 48 horas, antes da deposição sobre o substrato.

4.4 Processo de hidrofilição das lâminas de vidro para deposição do PEDOT:PSS

Para a deposição do PEDOT:PSS as lâminas de vidro, independente de terem a camada de ITO ou não, passaram por um processo de hidrofilição, que teve como finalidade melhorar a molhabilidade do PEDOT:PSS com o substrato.

O processo de hidrofilição consistiu em duas etapas: a primeira os substratos foram colocados dentro de um béquer sem que uma lâmina ficasse sobreposta à outra, e uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) na relação 3:7, em volume, foi adicionada ao béquer onde o conjunto ficou em banho de ultrassom por 1 hora. Após este período a solução foi recuperada e as lâminas lavadas com água deionizada e colocadas em outro béquer contendo uma solução de água deionizada, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH) na relação 6:1:1, em volume, ficando em banho de ultrassom por 30 minutos. Após a segunda etapa a solução é recuperada e as lâminas foram secas com fluxo de nitrogênio, onde a deposição do PEDOT:PSS para formar o filme foi realizada até aproximadamente 35 minutos após o fim do processo de hidrofilição, pois após este período a mesma perde seu efeito.

4.5 Confecção dos filmes via spin coating

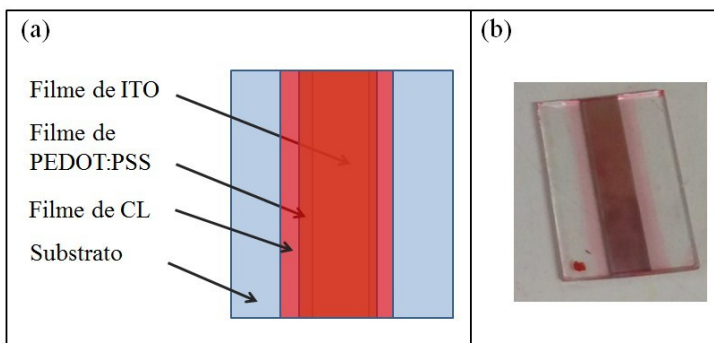
Para formar os filmes a técnica utilizada foi à centrifugação, em que foi utilizado o Spin Coating CHEMAT Technology modelo SM-100. As soluções foram depositadas por meio de uma micropipeta configurada com o volume adequado ao tipo de solução, volume este suficiente para cobrir completamente o substrato.

Em seguida, é realizada a limpeza do lado debaixo do substrato, feita com cotonete umedecido com solvente do mesmo tipo que foi usado no preparo da solução. Isto é necessário, pois durante o espalhamento da solução sobre o substrato uma parte dela acaba sendo sugada pelo vácuo (que tem como função manter o substrato fixo ao prato giratório do spin coating) deixando resíduos da solução que aderem na parte debaixo do mesmo. Sem falar que tal vestígio de solução pode influenciar nas medidas de absorbância e fotoluminescência posteriores.

Para evitar possíveis curtos-circuitos e reduzir as fugas de corrente, durante as medidas elétricas, após a deposição do PEDOT:PSS a parte do filme que se estende além da região que contém ITO (Figura 4.2a) é removida cuidadosamente passando-se um cotonete umedecido em água, permanecendo apenas o filme sobre a trilha/Filme de ITO com uma pequena borda. Após este procedimento é realizado o annealing do filme de PEDOT:PSS.

Posteriormente, é realizada a deposição do filme de CL e um procedimento similar à remoção do PEDOT:PSS, em que o filme de CL que se estende além do filme de PEDOT:PSS é removido ficando apenas uma borda do mesmo além da borda do filme de PEDOT:PSS. Nesta etapa é crucial que não se remova CL de cima do filme de PEDOT:PSS, o que causaria eventuais curtos circuitos após a evaporação do catodo. A Figura 4.2b mostra a imagem real de um substrato de vidro com os filmes de ITO, PEDOT:PSS e do CL D1. O ponto em vermelho na parte inferior esquerda do substrato (Figura 4.2b) é uma marcação feita à caneta para se identificar o lado oposto ao quais os filmes foram depositados.

Figura 4.2 (a) Detalhes das bordas dos filmes de ITO, PEDOT:PSS e de CL sobre um substrato d vidro e (b) imagem real de um substrato de vidro com os respectivos filmes.



Fonte: Ilustração criada pelo autor.

Para os filmes de PEDOT:PSS são realizadas três etapas no Spin coating. Na primeira em baixa rotação (2 s / 500 rpm) é feita a deposição da solução sobre a lâmina de vidro, de tal forma que a solução cubra completamente o substrato. A segunda etapa (30 s / 1500 rpm) tem como objetivo formar o filme fino. E a terceira etapa (30 s / 3000

rpm) tem por finalidade remover qualquer vestígio do solvente (água) por evaporação, devido ao aquecimento gerado pela alta rotação.

No caso dos filmes de CL é realizada apenas uma etapa, que tem por finalidade formar o filme fino. Devido à boa molhabilidade e rápida evaporação dos solventes orgânicos usados, não é necessário uma etapa específica para espalhar a solução e nem para eliminar resíduos de solvente. As configurações utilizadas para a confecção dos filmes com a técnica de spin-coating estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Configurações utilizadas para a confecção dos filmes de PEDOT:PSS e CL através da deposição por spin coating.

Filme	DRA* (s)	Velocidade (rpm)	Tempo** (s)
PEDOT:PSS	1	500	2
	1	1500	30
	1	3000	30
Filme de CL	1	2000	30

*Duração da rampa de aceleração (DRA)

** Duração do patamar

4.6 Tratamento térmico, “annealing pós-filme”

Este tratamento térmico é sempre realizado após a confecção dos filmes, com o objetivo de remover quaisquer resíduos de solvente que não tenha sido evaporado durante a formação do filme, tanto para o filme de PEDOT:SS quanto para o filme de CL. Porém, este tratamento térmico tem para cada tipo de filme, parâmetros específicos.

Para os filmes de PEDOT:PSS sobre ITO o tratamento é realizado entre 110 e 120°C por 5 minutos, em atmosfera normal.

Para os filmes de CL o annealing é realizado entre 40 e 45°C por um período de 20 a 30 minutos, também em atmosfera normal.

Em ambos os casos os filmes são colocados diretamente sobre uma placa térmica que tem sua temperatura monitorada por termopar/multímetro. Esse monitoramento é necessário uma vez que a temperatura definida na própria placa térmica difere do valor que a mesma tem em sua superfície.

4.7 Decapagem do ITO, confecção do anodo

Para a construção dos dispositivos que tem anodo feito com ITO foram utilizadas as lâminas comerciais da Delta Tecnologias como

descrito no Capítulo 3. Para obter a geometria desejada, faz-se necessário a decapagem do ITO. Onde a área que deseja-se que tenha ITO é protegida com fita isolante. Neste trabalho a fita usada foi da marca Tigre, devido à sua facilidade para o manejo e por deixar pouco vestígio de cola sobre a lâmina.

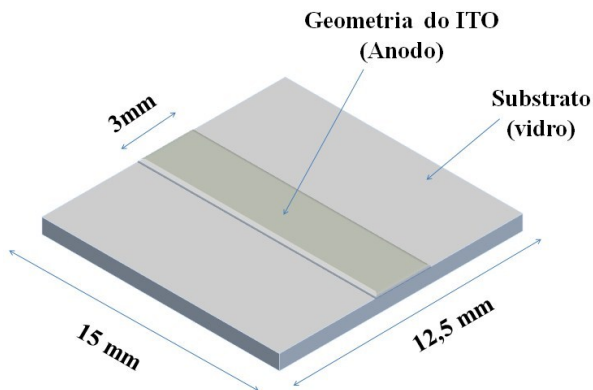
Nesta etapa de fixar a fita sobre a lâmina é importante ressaltar que ela deve ser pressionada com relativa pressão de modo a expulsar o máximo de ar que fica alojado entre a fita e o filme de ITO. Caso contrário, durante a reação química que causa a decapagem poderá ocorrer a remoção do ITO que a princípio foi protegido pela fita, danificando a área dos dispositivos e podendo até mesmo causar uma abertura do circuito, uma vez que esta arquitetura é do tipo anodo comum.

Para decapar, remover o filme de ITO da região desprotegida foi utilizado uma solução aquosa de zinco (“pasta de zinco”) que é aplicada, com uso de um pequeno pincel, sobre toda a lâmina. Durante esta etapa as lâminas ficam apoiadas sobre uma placa de vidro que possibilita a sua visualização por baixo, podendo assim identificar se alguma região está sem a pasta de zinco. Após esta etapa, as lâminas são colocadas dentro de uma estufa a 70°C e permanecem por aproximadamente 5 minutos para que a solução de zinco seque quase que completamente. Uma vez que, quando a solução seca totalmente ela se desprende facilmente da lâmina.

Após esta etapa as lâminas são pegas com auxílio de uma pinça uma a uma e são mergulhadas em um conjunto de béqueres contendo soluções de ácido clorídrico e água, nas seguintes proporções: 2:1, 1:1, 1:2, 1:0, respectivamente. Ao entrar em contato com o ácido ocorre a reação do zinco, formando o cloreto de zinco. Em seguida, o cloreto de sódio reage com o ITO que está desprotegido formando sais de estanho e índio, que não são solúveis em água, ocorrendo assim a decapagem.

Ao fim deste processo as fitas isolantes são removidas. A Figura 4.3 ilustra o eletrodo de ITO obtido após a decapagem.

Figura 4.3 Ilustração da geometria desejada para o anodo.



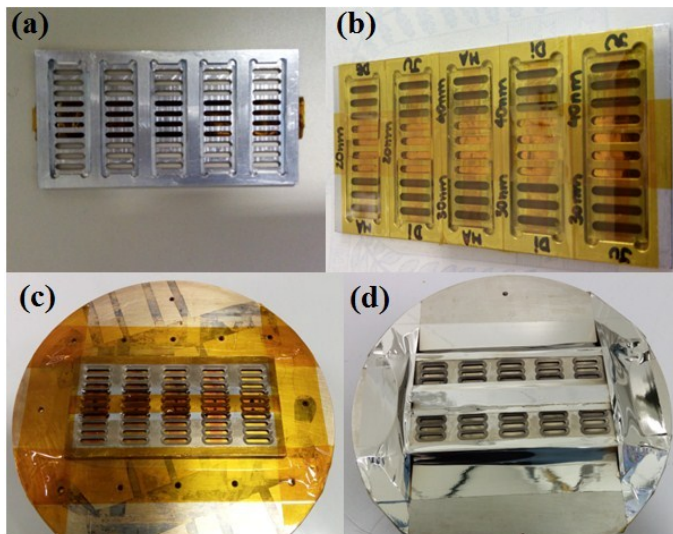
Fonte: Ilustração criada pelo autor.

É importante ressaltar nesta etapa que para ocorrer a decapagem com sucesso, a duração do primeiro mergulho deve ser bem breve, cerca de 3 segundos. Sendo este o tempo suficiente para a remoção do ITO pela reação descrita acima, e ao mesmo tempo insuficiente para que a reação se propague para baixo das bordas da fita isolante, danificando a geometria desejada.

4.8 Confeção do catodo dos dispositivos

Este procedimento foi realizado para confeccionar o eletrodo que tem a função de catodo nos dispositivos. Ele consiste na deposição por evaporação térmica do alumínio (ouro), no caso dos dispositivos para obter a mobilidade de elétrons (buracos), sobre o filme de CL. Após a confecção do filme de CL conforme seção 4.4, as lâminas de vidro contendo os filmes de CL são colocadas numa máscara metálica (Figura 4.4a), que tem a função de delimitar a área de deposição do metal a ser evaporado.

Figura 4.4 Fotografias das etapas de confecção dos catodos dos dispositivos, (a) máscara delimitadora da área dos eletrodos com função de catodo (b) máscara com os substratos de vidro contendo os filmes de ITO/PEDOT:PSS/CL/Al ou Au ou Al/CL (c) máscara com os substratos fixada ao suporte da evaporadora (d) após a evaporação, por exemplo, do alumínio.



Fonte: Ilustração criada pelo autor.

De forma que as lâminas são mantidas na máscara por fitas conforme mostra a Figura 4.4b. Posteriormente, a máscara é fixada no suporte de fixação de máscara da evaporadora (Figura 4.4c). Após a evaporadora atingir o alto vácuo, da ordem de 1μ Torr, o processo de evaporação é iniciado. A Figura 4.4d mostra o conjunto, suporte e máscara, com dez substratos após a evaporação do alumínio. A Tabela 4.2 apresenta as taxas de evaporação e espessuras dos filmes fabricados com a técnica PVD.

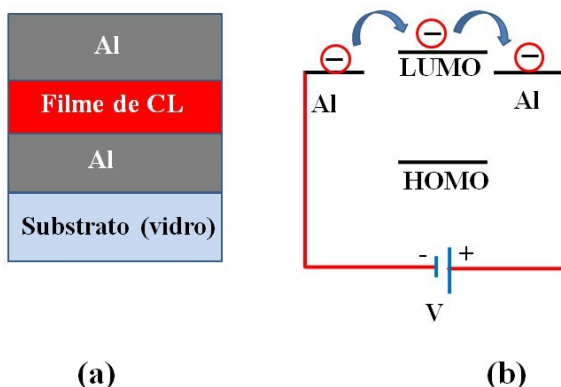
Tabela 4.2 Parâmetros usados na confecção dos eletrodos por PVD.

Metal	Taxa (nm/s)	Espessura (nm)
Al	0,02 – 0,10	120
Au	0,02 – 0,05	100

4.9 Estrutura dos dispositivos para determinar a mobilidade de elétrons

Nos dispositivos para determinar a mobilidade de elétrons (Figura 4.5), o filme de cristal líquido, está disposto entre dois eletrodos de alumínio, onde o eletrodo que tem a função de anodo foi evaporado sobre a lâmina de vidro e o eletrodo de alumínio que tem a função de catodo foi evaporado sobre o filme de cristal líquido.

Figura 4.5 (a) Ilustração da arquitetura do dispositivo construído para obtermos a mobilidade de elétrons e (b) representação da injeção de carga por meio do eletrodo de alumínio e transporte de elétrons através do LUMO do CL.



(a)

(b)

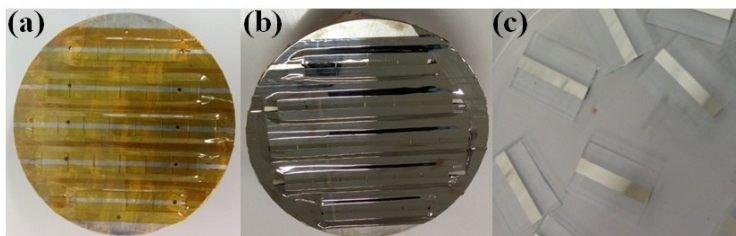
Fonte: Ilustração realizada pelo autor.

Nas próximas subseções terá a descrição das etapas para a construção deste dispositivo.

4.9.1 Evaporação do alumínio sobre lâmina de vidro (anodo de alumínio)

Previamente as lâminas foram limpas conforme a seção 4.2. Em seguida, elas foram fixadas no suporte de máscara da evaporadora (Figura 4.6a), realizada por meio de fita Kapton que suporta altas temperaturas e não sofre penetração por parte do metal evaporado.

Figura 4.6 Fotografias das etapas de confecção do eletrodo (anodo) de alumínio sobre o substrato de vidro: (a) lâminas de vidro fixadas sobre o suporte da evaporadora, (b) lâminas de vidro ainda no suporte após a evaporação e (c) algumas lâminas depois de removidas do suporte. As partes escuras vistas nas lâminas são apenas sombras de quando a fotografia foi tirada.



Fonte: Imagens capturadas pelo autor.

A fita foi colocada sobre as bordas das lâminas deixando assim uma região retangular no centro descoberta, propositalmente para que o alumínio evaporado (Figura 4.6b), formasse um filme nesta área (Figura 4.6c), de largura de aproximadamente 3 mm. Foi confeccionado desta forma porque não havia uma máscara para tal arquitetura de dispositivo. Nesta etapa foi utilizada a evaporadora da Thermionics Laboratory.inc de modelo VE-160-PVD.

4.9.2 Filme fino de CL depositado sobre o eletrodo de alumínio (camada ativa do dispositivo)

Após a evaporação do alumínio, formando o anodo, as fitas foram removidas e foi depositado o filme de CL, de acordo com a seção 4.4. No entanto, as lâminas de vidro contendo a trilha de alumínio, anodo, foram aquecidas por cerca de 10 minutos na temperatura de 80°C antes da deposição. As primeiras deposições dos cristais líquidos sobre o alumínio apresentaram filmes com regiões com falhas, ou seja, o filme formado não era homogêneo. Assim, verificou-se que com o aquecimento das lâminas ocorreu uma melhor adesão do CL sobre o alumínio gerando um filme homogêneo.

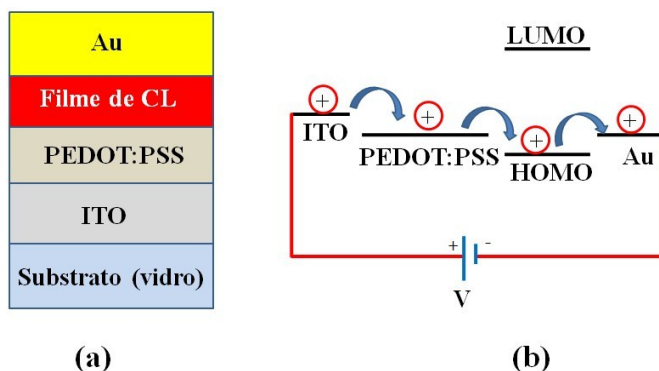
4.9.3 Evaporação do alumínio (eletrodo/catodo) sobre o filme de CL

O processo de evaporação do alumínio sobre o filme de cristal líquido foi realizado conforme seção 4.7. Após a confecção do dispositivo é realizada a caracterização elétrica, em que foram levantadas as curvas de corrente em função do potencial aplicado.

4.10 Estrutura dos dispositivos para determinar a mobilidade de buracos

Os dispositivos para determinar a mobilidade de buracos foram feitos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au (Figura 4.7a), onde o corte e a limpeza do substrato foram realizados conforme a seção 4.2. O anodo de ITO foi confeccionado conforme a seção 4.6, a deposição e *annealing* dos filmes de PEDOT:PSS e de CL conforme seções 4.4 e 4.5 e a evaporação do catodo de ouro conforme seção 4.7. A Figura 4.7b ilustra a injeção e transporte de buracos no CL.

Figura 4.7 (a) Arquitetura dos dispositivos para extrair a mobilidade de buracos e (b) representação da injeção pelo eletrodo anodo (ou catodo) e transporte de buracos pelo nível HOMO do CL.



Fonte: Ilustração realizada pelo autor

4.11 Identificação e aquisição das texturas dos compostos pela técnica de MOLP

As texturas das mesofases foram observadas por meio do MOLP modelo Olympus BX 50 e do estágio de aquecimento modelo Mettler

Toledo FP-82, e a captura da imagem por meio de uma câmera adaptada ao MOLP.

As imagens das texturas apresentadas pelo composto J1 foram obtidas a partir do filme *casting*, ou seja, filme processado por deposição da solução sobre uma lâmina de vidro que permanece estática, em que o solvente evapora naturalmente, gerando um filme espesso (da ordem de micrômetros) quando comparado aos filmes feitos pela técnica *Spin coating* (da ordem de nanômetros), entretanto o filme formado não apresenta espessura controlada como na técnica de deposição por *spin*, mas o fato de ser mais espesso permite melhor visualização das texturas, pois os domínios birrefringentes são maiores com relação aos apresentados por um filme feito pela técnica de *spin Coating*.

A concentração utilizada foi de 20 mg/mL, com o clorofórmio como solvente. O filme foi colocado no estágio de aquecimento Mettler Toledo Fp-82 e confinado superiormente por uma lamínula. Em seguida, o filme foi aquecido, desde a temperatura de 30 °C até a temperatura de 190°C com uma taxa de 10 °C / minuto.

Mesmo sendo um filme mais espesso durante o aquecimento a mudança mais significativa observada na sua textura foi na transição para a fase isotrópica e posteriormente no resfriamento. A aquisição das imagens das texturas, em diferentes temperaturas, durante o aquecimento foi feita sempre pausando o sistema de aquecimento, ou seja, mantendo a temperatura constante. Por fim, foi realizado o resfriamento desde a temperatura de 190 °C até a temperatura de 30 °C, sendo que a aquisição das imagens foi realizada da mesma forma que na etapa de aquecimento. No resfriamento foi observado um aumento significativo dos domínios birrefringentes com relação aos observados no aquecimento.

Para o composto D1, uma pequena porção em pó foi confinada entre uma lâmina de vidro (inferiormente) e uma lamínula (superiormente). O processo de aquecimento, resfriamento e aquisição das imagens foi feito análogo ao realizado para o composto J1, com intervalo de temperatura entre 30 °C e 260 °C.

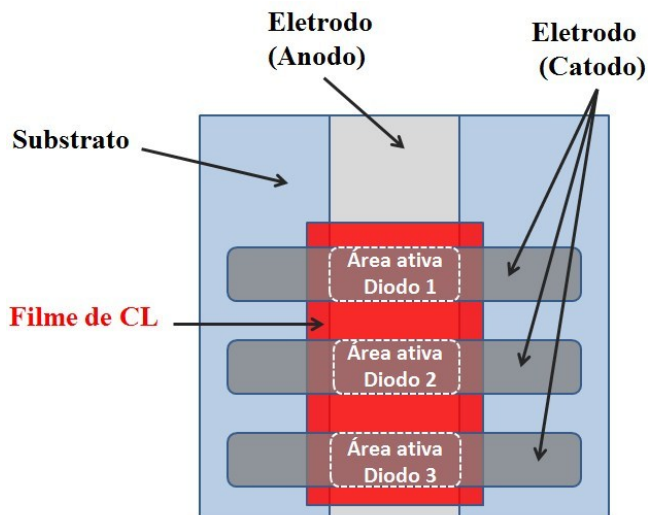
Todas as medidas de MOLP foram realizadas no bloco da Colina, no laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) da UFSC.

4.12 Procedimentos e configurações das medidas elétricas AC e DC

Os dispositivos fabricados nesta dissertação apresentam estrutura do tipo diodo, com eletrodos planos, em que cada substrato possui três diodos.

O terminal positivo da fonte é ligado no anodo, sendo este o eletrodo que fica sobre a lamina de vidro, podendo ser o ITO (dispositivo com heteroestrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL/Al ou Au) ou Al (dispositivo com heteroestrutura Vidro/Al/CL/Al), enquanto que o terminal negativo é conectado em um dos catodos (eletrodo de Al ou de Au evaporado sobre o filme de CL), conforme ilustra a Figura 4.8.

Figura 4.8 Ilustração da estrutura dos dispositivos fabricados.

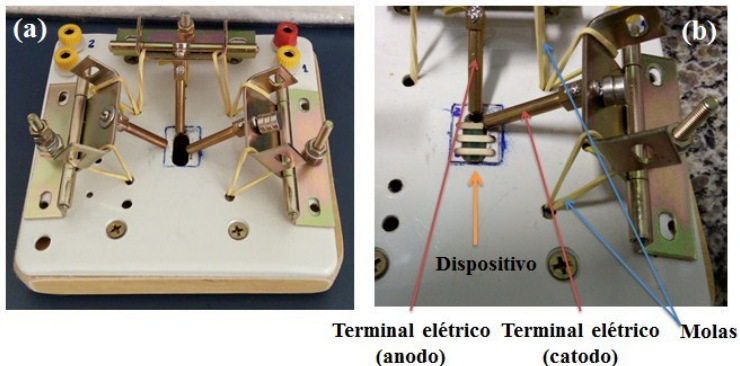


Fonte: Ilustração realizada pelo autor.

Para realizar as medidas elétricas (AC e DC) foi utilizado o porta amostra ilustrado na Figura 4.9a. A base plana possibilita estabilidade mecânica para o dispositivo. Os elásticos em amarelo realizam a função de molas, pressionando os terminais elétricos contra os eletrodos, assegurando um bom contato elétrico, e o formato arredondado dos terminais não danificam os eletrodos (Figura 4.9b). Com isso o dispositivo permanece estático durante toda a medida, o que minimiza interferências, diferentemente de quando se usa terminais do tipo “jacaré”, que além de danificar os eletrodos oferecem dificuldade para o

manuseio, principalmente quando a medida é realizada dentro de uma *glove box*.

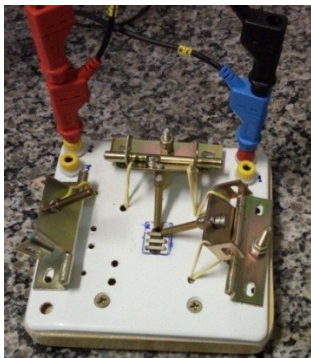
Figura 4.9 (a) Porta amostra construído pelo autor, utilizado nas medidas elétricas AC e DC, (b) detalhes do posicionamento da amostra (dispositivo) e partes do porta amostra.



Fonte: Ilustração criada pelo autor.

A Figura 4.10 mostra a configuração física para medida de impedância AC.

Figura 4.10 Configuração física para medida de impedância AC.



Fonte: Ilustração criada pelo autor.

As medidas de impedância foram realizadas com a configuração apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Configuração para medida de impedância AC com Potenciostato.

Tipo de sinal aplicado	Tensão Aplicada (mV)	Frequência (Hz)
Senoidal, V_{top}	500	$10^{-1} - 10^6$

As medidas de corrente em função do potencial aplicado (DC), curvas (i/V), foram realizadas com o porta amostra dentro de uma *Glove Box*. Nestas medidas os dispositivos foram submetidos a várias varreduras de potencial. Algumas simétricas, de $\pm V$ (polarização reversa seguida de polarização direta), e outras de 0 até $+V$ (apenas polarização direta).

Por serem materiais inéditos as varreduras de potencial foram realizadas sempre começando de potenciais baixos (± 1 V) e incrementadas até potenciais mais altos (± 10 V), para evitar a destruição dos filmes de CL.

A Tabela 4.4 apresenta as configurações utilizadas nestas medidas.

Tabela 4.4 Parâmetros das medidas de corrente em função do potencial elétrico, curvas i/V regime DC.

Varredura de Potencial (V)	Passo (V)	Número de varreduras
$\pm V$	$\sim 2\%V$	1 - 4

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização mesomórfica

Para investigar o estado dos cristais líquidos em que estes apresentam características físicas típicas dos líquidos (como a fluidez) e simultaneamente dos sólidos (como a birrefringência), os compostos baseados nos centros pireno e perileno, nomeados aqui por D1 e J1 respectivamente, foram estudados por meio das técnicas de MOLP, DSC, e DRX.

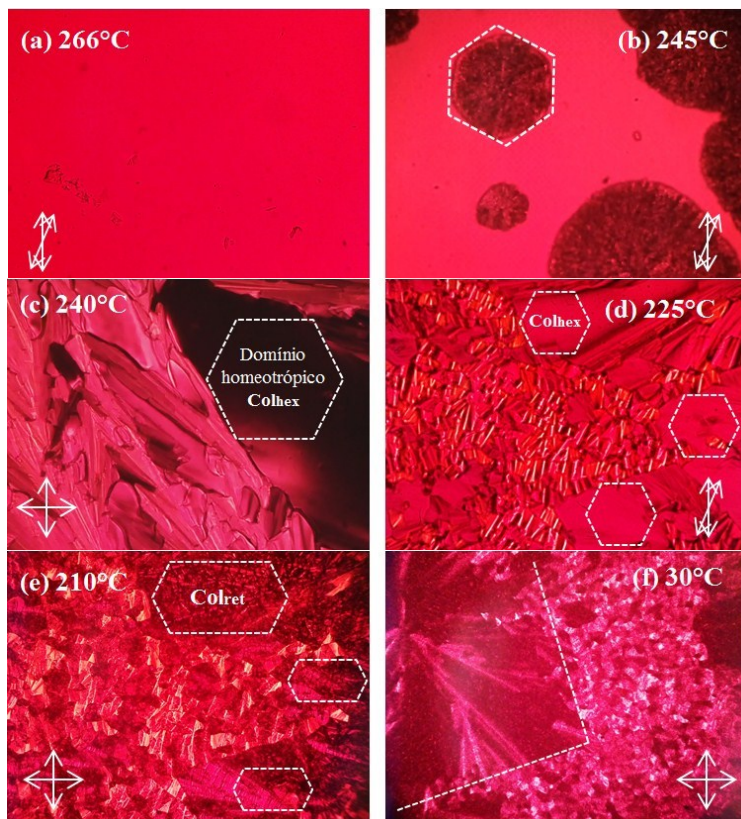
5.1.1 MOLP dos CLs

As imagens de MOLP do composto D1 (Figura 5.1) foram capturadas no processo de resfriamento a partir da fase líquida isotrópica (LI) até a temperatura ambiente com taxa de 1°C/minuto.

A espessura da camada de CL entre duas lâminas de vidro é da ordem de micrometros (10^{-6} m). As setas levemente cruzadas simbolizam polarizador e analisador formando um ângulo entre si de 0°, e as setas cruzadas a 90° indicam polarizador e analisador cruzados entre si em 90°.

A Figura 5.1a mostra D1 na fase LI em 266 °C. Na Figura 5.1b a transição da fase LI para a mesofase líquida cristalina (LC), em que aparecem domínios hexagonais apontando para uma mesofase de simetria hexagonal em 245 °C. Em 240 °C (Figura 5.1c) observa-se a presença de domínios birrefringentes característico de uma mesofase Col_{hex} , em sequência a mesofase Col_{hex} em 225°C (Figura 5.1d). Em 210°C (Figura 5.1e) D1 já se encontra na mesofase Col_r , caracterizada pelos domínios retangulares (hexágonos alongados) e por fim na temperatura ambiente, 30 °C (Figura 5.1f).

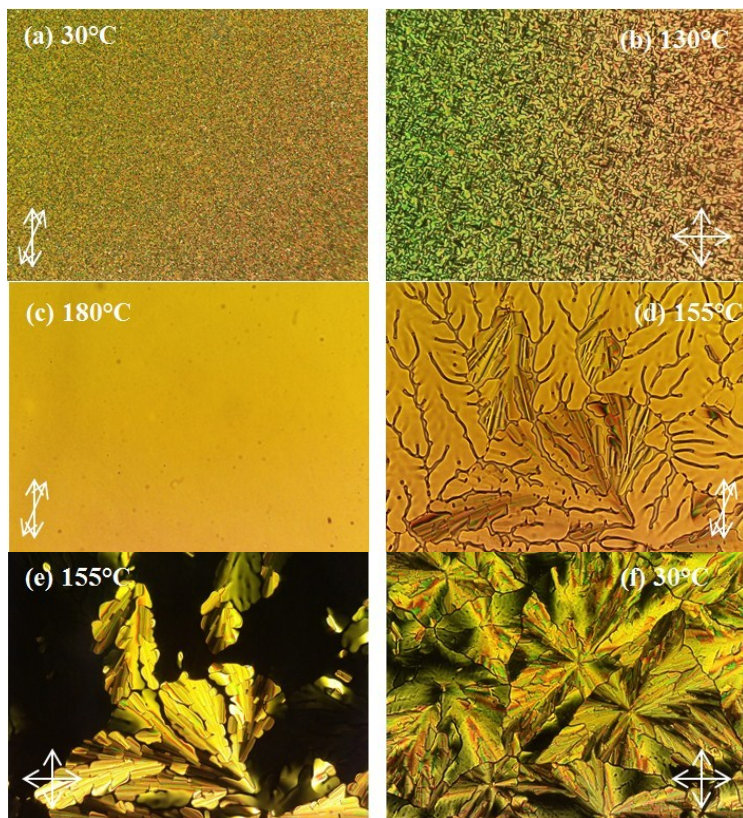
Figura 5.1 Sequência de texturas ópticas observadas para o composto D1 durante o resfriamento na (a) fase LI em 266 °C, na (b) transição da fase LI para mesofase Col_{hex} em 245 °C, em que o hexágono tracejado destaca o crescimento de um domínio hexagonal, (c) mesofase Col_{hex} em 240 °C com destaque para um domínio homeotrópico Col_{hex}, (d) finalizando a mesofase Col_{hex} em 225 °C, (e) na mesofase Col_r em 210 °C caracterizada pelos domínios “quadráticos” (hexágonos alongados) e (f) na temperatura ambiente.



Fonte: Imagens capturadas pelo autor.

As texturas de J1 (Figura 5.2) foram obtidas a partir da amostra do composto J1 em filme casting na concentração de 10mg/mL em clorofórmio confinado entre duas lâminas de vidro.

Figura 5.2 Sequência de texturas ópticas observadas para o composto J1 durante o aquecimento a partir (a) da temperatura ambiente (30 °C), em (b) 130 °C na mesofase característica Colhex e no resfriamento a partir (c) da fase LI em 180 °C, na (d) transição da fase LI para mesofase LC em 155 °C com polarizadores descruzados e (e) polarizadores cruzados; em (f) textura da mesofase Colhex na temperatura de 30 °C.



Fonte: Imagens capturadas pelo autor.

A imagem de MOLP do composto J1 (Figura 5.2a) foi capturada na temperatura ambiente no processo de aquecimento em 30 °C com polarizador cruzado (PC). A Figura 5.2b foi capturada no processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente com uma taxa de 10 °C/minuto em 130 °C com PC, com presença de domínios pequenos com orientações planares birrefringentes e domínios homeotrópicos.

As Figuras 5.2c-f foram capturadas no resfriamento do CL J1 a partir da fase LI até a temperatura ambiente com taxa de 1°C/minuto.

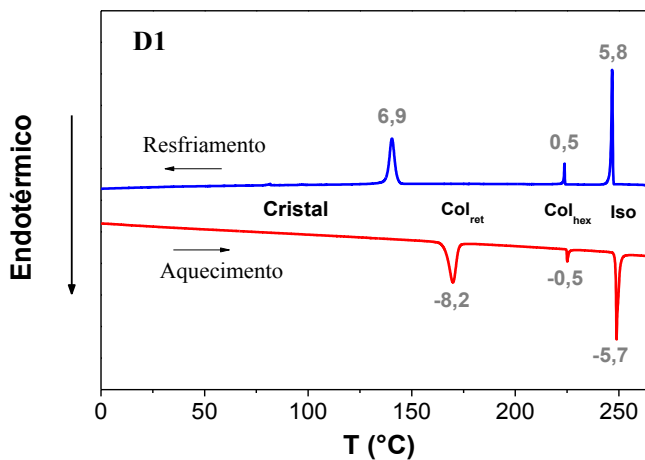
Em (c) fase líquida isotrópica em 180 °C; (d) na mesofase LC em 155 °C com polarizadores descruzados e (e) polarizadores cruzados indicando a presença de domínios com orientação planar birrefringente, característicos de uma mesofase Col_{hex} e domínios homeotrópicos; em (f) textura da mesofase Col_{hex} na temperatura ambiente, preservando a estrutura colunar hexagonal com predominância de domínios planares.

Portanto, os compostos D1 e J1 apresentam mesofase Col_r, Col_{hex}, respectivamente, que se preserva até a temperatura ambiente. Isto indica que estes compostos são favoráveis para aplicações práticas na eletrônica orgânica.

5.1.2 DSC dos CLs

A Figura 5.3 apresenta o termograma obtido para o CL D1.

Figura 5.3 DSC do material D1. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/minuto e as entalpias de transição medidas estão em cinza (J/g).

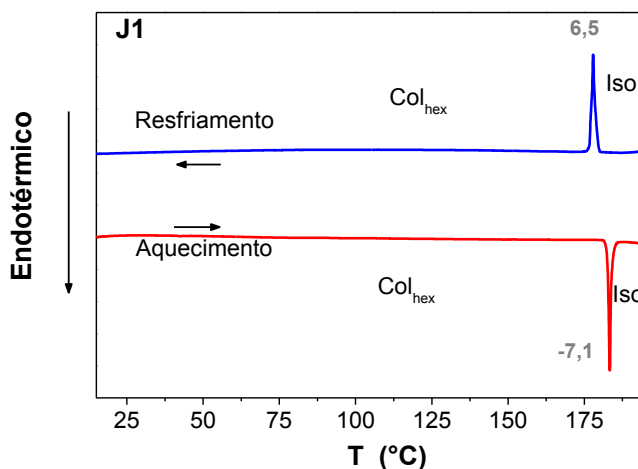


No aquecimento (parte inferior do termograma - em vermelho) observam-se três picos endotérmicos, em que a partir de medidas de MOLP e de Raios X foi possível identificar que o primeiro pico em 166 °C representa a transição da fase cristalina para a mesofase colunar retangular, o segundo pico endotérmico em 225 °C representa a transição da mesofase colunar retangular para a mesofase colunar hexagonal e o terceiro pico endotérmico em 248 °C representa a transição da mesofase colunar hexagonal para a fase líquida isotrópica.

Na fase líquida isotrópica o composto D1 é então resfriado e pode-se observar pelo termograma da Figura 5.3 (parte superior do termograma - em azul) que o mesmo apresenta três picos exotérmicos, em que o primeiro em 248 °C representa a transição da fase líquida isotrópica para a mesofase colunar hexagonal, o segundo pico exotérmico em 225 °C representa a transição da mesofase colunar hexagonal para a mesofase colunar retangular e o terceiro pico exotérmico em 144 °C representa a transição da mesofase colunar retangular para a fase cristalina. Mais adiante é possível verificar que pelo difratograma de raios X que o composto D1 preserva a organização da mesofase colunar retangular na temperatura ambiente.

A Figura 5.4 apresenta o termograma obtido para o composto J1, indicando apenas a transição da mesofase Col_{hex} para a fase líquida isotrópica no aquecimento (parte inferior do termograma – em vermelho).

Figura 5.4 DSC do material J1. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/minuto e as entalpias de transição medidas estão em cinza (J/g).



E da fase líquida isotrópica para a mesofase Col_{hex} no resfriamento (parte superior do termograma – em azul). De forma que esta mesofase é preservada até a temperatura ambiente, conforme também foi verificado no MOLP.

Por meio das observações no MOLP e das medidas de raios X foi possível identificar as mesofases apresentadas pelos compostos. De

forma resumida as Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam as temperaturas de transições de fase dos CLs D1 e J1.

Tabela 5.1 Temperaturas de transições de fase dos compostos D1 e J1 no aquecimento.

Composto	Transição de fase	T* _{aquecimento}
D1	Cristal – Col _{ret}	166°C
D1	Col _{ret} – Col _{hex}	225°C
D1	Col _{hex} – Iso	248°C
J1	Col _{hex} – Iso	183°C

*Valores obtidos das medidas de DSC.

Tabela 5.2 Temperaturas de transições de fase dos compostos D1 e J1 no resfriamento.

Composto	Transição de fase	T* _{resfriamento}
D1	Iso – Col _{hex}	248°C
D1	Col _{hex} – Col _{ret}	225°C
D1	Col _{ret} – Cristal	144°C
J1	Iso – Col _{hex}	178°C

*Valores obtidos das medidas de DSC.

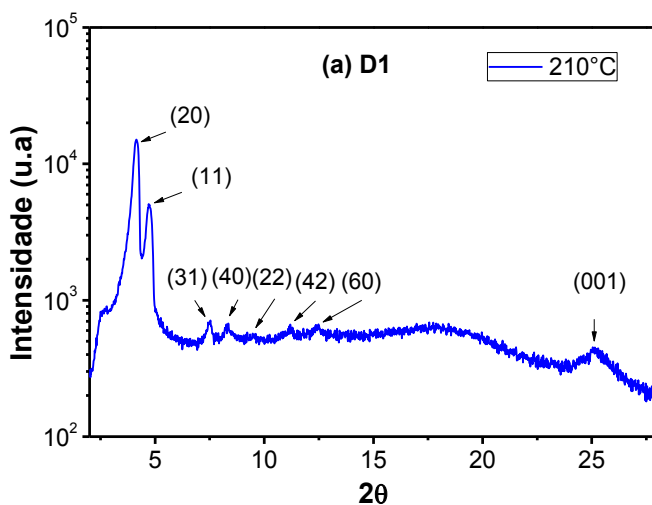
As medidas de DSC mostram que os compostos são estáveis e reversíveis, pois apresentam a mesma sequência de fases no aquecimento e resfriamento.

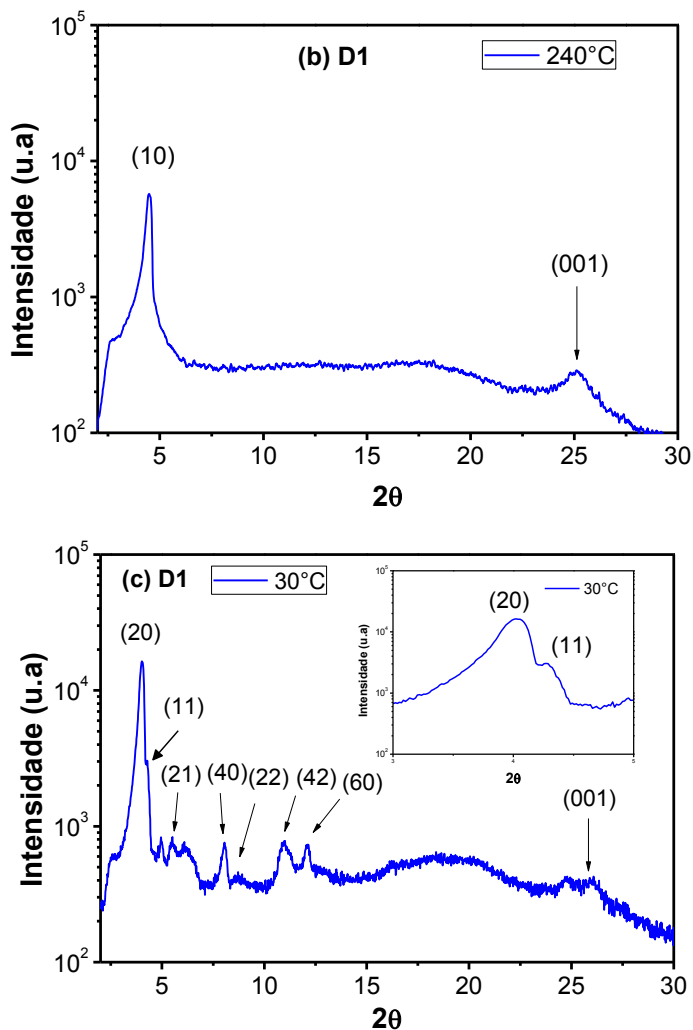
5.1.3 DRX dos CLs

Para confirmar as estruturas retangular e hexagonal das mesofases colunares do cristal líquido D1, e a estrutura hexagonal da mesofase colunar do cristal líquido J1 foram realizadas medidas de raios X com variação da temperatura dos compostos. De acordo com o DSC e o MOLP do cristal líquido D1 o mesmo apresenta-se na mesofase colunar retangular no resfriamento entre as temperaturas de 225 °C e 144 °C e na fase cristalina em temperaturas abaixo de 144 °C. Sendo assim, foram realizadas medidas de raios X no resfriamento nas temperaturas de 30 °C e 210 °C para verificar a estrutura retangular da

mesofase colunar e na temperatura de 240 °C para verificar a estrutura hexagonal da mesofase colunar conforme Figura 5.5.

Figura 5.5 Difratogramas obtidos para o CL D1, (a) na temperatura de 240 °C, onde os índices de Miller indicados no gráfico correspondem a uma rede de simetria hexagonal, (b) na temperatura de 210 °C, os índices de Miller indicados no gráfico correspondem a uma rede de simetria retangular e (c) na temperatura de 30 °C também com estrutura retangular, com destaque no segundo pico da região de baixo ângulo.





No difratograma de D1 (Figura 5.5a), os dois primeiros picos correspondentes aos índices (20) e (11) indicam que o CL D1 encontra-se na mesofase colunar retangular [102]. Onde os parâmetros de rede a e b , de acordo com a seção 3.5.2.1, podem ser obtidos por meio da Equação 3.4, onde os valores de d_{200} e d_{110} são obtidos da lei de Bragg, seção 3.5. Os valores obtidos dos parâmetros a e b encontram-se na Tabela 5.3. Da razão entre os parâmetros a e b , temos que na mesofase colunar retangular, na temperatura de 210 °C, o alongamento da coluna

de estrutura hexagonal é de cerca de 16,6%, indicando que a mesofase colunar é dominada pelo aspecto retangular (hexágonos alongados). Na Figura 5.5c o difratograma de D1 mostra que na temperatura ambiente, 30 °C ocorre cristalização, indicada pela presença de mais picos na região de baixo ângulo.

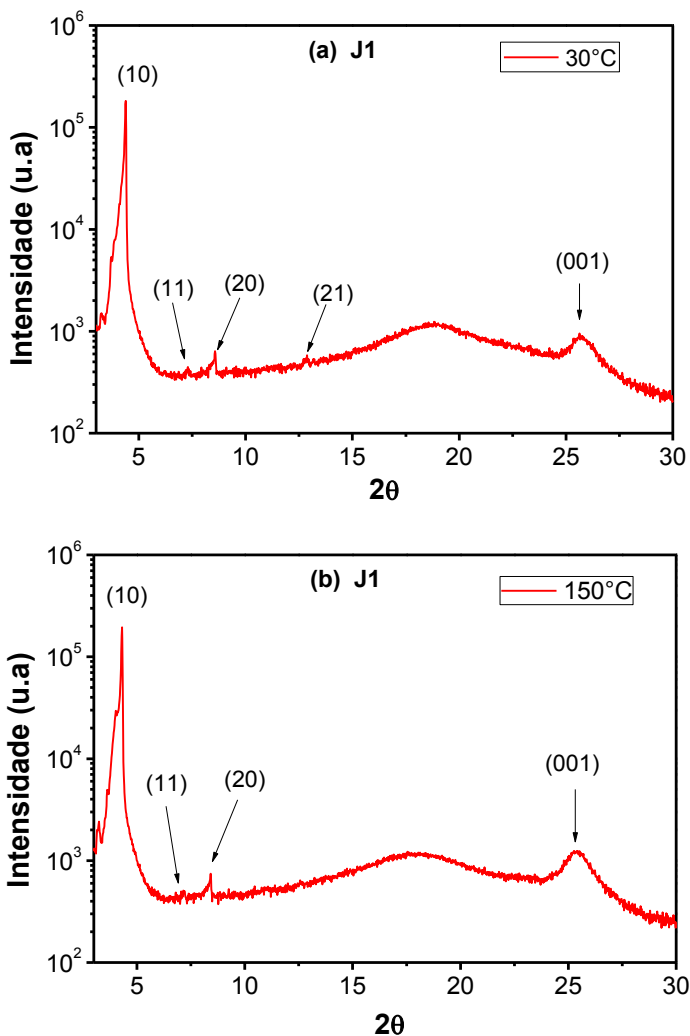
No entanto, a estrutura adquirida na mesofase colunar retangular é mantida mesmo na temperatura ambiente, o que é confirmado pela permanência dos picos em (20) e (11). De forma que o encarte da Figura 5.5c destaca o pico em (11) que nesta temperatura é bem menos intenso. Os parâmetros **a** e **b** nesta fase cristalina indicam que o aspecto da estrutura colunar retangular ($a/b = 1,604$) é menos acentuada do que na mesofase colunar retangular ($a/b = 1,445$) em 210 °C. Sendo assim, há um alongamento das colunas em cerca de 7,6%, em que este valor indica que na temperatura ambiente existe uma tendência para a estrutura colunar hexagonal que tem aspecto $\frac{a}{b} = \sqrt{3} \approx 1,73$.

O difratograma obtido para o composto D1 (Figura 5.5b) apresentou somente um pico intenso e estreito na região de baixo ângulo, em $2\theta = 4,46^\circ$, o qual corresponde ao espaçamento $d_{100} = 19,83 \text{ \AA}$. Este espaçamento corresponde ao diâmetro da molécula, que é obtido por meio da lei de Bragg em relação ao ângulo de difração θ . Embora não tenham sido observados outros picos que caracterizariam a mesofase colunar como sendo de estrutura hexagonal, as imagens de MOLP (Figura 5.1b) confirmam a mesma. Além disso, na literatura existem relatos de que o surgimento de um único pico na região de baixo ângulo seja concebido à mesofase colunar hexagonal [113, 114].

O parâmetro de rede $a = 22,9 \text{ \AA}$, foi determinado por meio de d_{100} de acordo com a Equação 3.1 mencionada na seção 3.5.2. A presença de um pico baixo e largo (001) na região de alto ângulo, próximo de $2\theta = 25,31^\circ$, forneceu a distância entre moléculas, que empilhadas formam as colunas (distância intracolunar), este valor foi de aproximadamente $3,52 \text{ \AA}$. O aparecimento deste pico informa que existe alguma ordem posicional de curto alcance entre as moléculas ao longo das colunas, o que implica em uma mesofase colunar ordenada.

Analogamente ao cristal líquido D1 foram realizadas medidas de raios X para o cristal líquido J1 nas temperaturas de 30°C e 150°C (ver Figura 5.6) para verificar a estrutura hexagonal da mesofase colunar na temperatura ambiente e próximo da transição da mesofase colunar hexagonal para a fase líquida isotrópica. Estas temperaturas foram baseadas nos resultados do DSC e do MOLP para o composto J1.

Figura 5.6 Difratogramas obtidos para o cristal líquido J1: (a) na temperatura de 30 °C e em (b) na temperatura de 150 °C. Os índices de Miller indicados no gráfico correspondem a uma rede de simetria hexagonal.



O difratograma obtido para o composto J1 (Figura 5.5a) apresentou um pico intenso e estreito na região de baixo ângulo, em $2\theta = 4,39^\circ$, o qual corresponde ao espaçamento $d_{100} = 20,13\text{\AA}$. Este espaçamento corresponde aproximadamente ao diâmetro da molécula, o

qual é obtido por meio da lei de Bragg em relação ao ângulo de difração θ . O parâmetro de rede $a = 23,3 \text{ \AA}$, foi determinado por meio de d_{100} de acordo com a equação 3.1 mencionada na seção 3.5.2. A presença de um pico baixo e largo (001) na região de alto ângulo, próximo de $2\theta = 25,74^\circ$, forneceu a distância entre moléculas que empilhadas formam as colunas (distância intracolunar), este valor foi de aproximadamente $3,46 \text{ \AA}$. Assim como para o composto D1, o aparecimento deste pico implica em uma mesofase colunar ordenada. Os demais picos observados juntamente com pico mais estreito (100) confirmam que a estrutura da mesofase colunar é hexagonal. De maneira análoga, o difratograma obtido para o composto J1 na temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.6b) forneceu um pico intenso e estreito em $2\theta = 4,31^\circ$ que corresponde ao espaçamento $d_{100} = 20,52 \text{ \AA}$ (diâmetro molecular) e um pico baixo e largo em $2\theta = 25,39^\circ$ forneceu aproximadamente $3,51 \text{ \AA}$, sendo este a distância entre moléculas adjacentes empilhadas formando as colunas. O parâmetro de rede $a = 23,7 \text{ \AA}$ e os demais picos estão de acordo com a seção 3.5.2 indicando uma estrutura hexagonal. As imagens de MOLP, Figura 5.2 (d), (e) e (f) também confirmaram a mesofase colunar hexagonal para J1. A Tabela 5.3 apresenta de forma resumida os dados obtidos por meio das medidas de DRX.

Tabela 5.3 Dados obtidos a partir das medidas de DRX para o CL D1 na mesofase colunar hexagonal em 240 °C, retangular em 210 °C, fase cristalina com preservação do aspecto colunar retangular em 30 °C e o cristal líquido J1 na mesofase colunar hexagonal em 150 °C e 30 °C.

Composto	Fase/Mesofase	$d_{\text{observado}}$ (Å)	Parâmetro de rede (Å)
D1	Col _{hex}	$d_{100}= 19,82$	$a = 22,89$
	240 °C	(001) ~3,52	
D1	Col _{ret}	$d_{200}= 21,34$	$a = 37,52$ $b = 25,96$
	210 °C	$d_{110}= 18,76$ (001) ~3,52	
D1	Fase cristalina	$d_{200}= 21,05$	$a = 41,67$ $b = 25,98$
	30 °C	$d_{110}= 20,84$ $d_{400}= 11,01$ $d_{220}= 9,39$ $d_{420}= 8,17$ $d_{600}= 7,36$ (001) 3,41	
J1	Col _{hex}	$d_{100}= 20,52$	$a = 23,70$
	150 °C	$d_{110}= 11,85$ $d_{200} = 0,27$ $d_{400} = 5,14$ (001) 3,51	
J1	Col _{hex}	$d_{100}=20,13$	$a = 23,25$
	30 °C	$d_{110}=11,62$ $d_{200} =10,06$ (001) ~3,46	

As razões entre os espaçamentos d_{hkl} para J1 em 150 °C são:

$$\frac{d_{100}}{d_{110}} = 1,73 ; \frac{d_{100}}{d_{200}} = 1,99 \text{ e } \frac{d_{100}}{d_{400}} = 3,99$$

E para 30 °C:

$$\frac{d_{100}}{d_{110}} = 1,73 \text{ e } \frac{d_{100}}{d_{200}} = 2,00$$

Estes valores estão de acordo com a equação 3.1, evidenciando a mesofase colunar hexagonal:

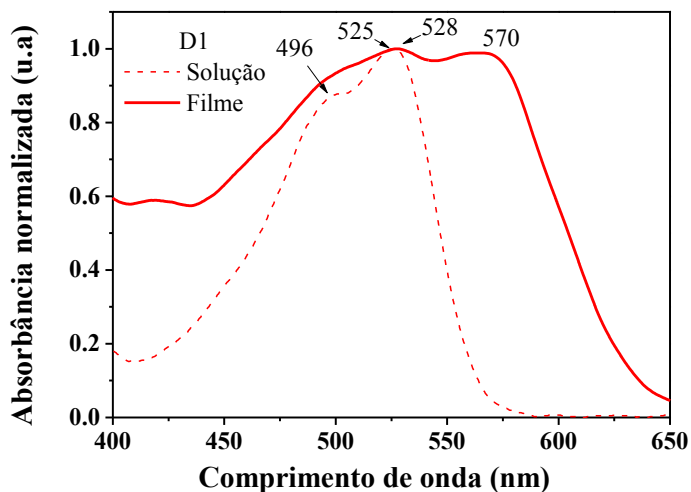
$$\frac{d_{100}}{d_{110}} = \sqrt{3}; \quad \frac{d_{100}}{d_{200}} = 2 \text{ e } \frac{d_{100}}{d_{400}} = 4$$

5.2 Caracterização fotofísica dos CLs

5.2.1 Absorção e fotoluminescência dos CLs

Os espectros de absorção e de fotoluminescência dos materiais foram mensurados em solução, usando o clorofórmio como solvente, e no estado sólido (filme fino), a partir da concentração de 10 mg/mL, na temperatura ambiente. As Figuras 5.7 e 5.8 mostram os espectros de absorção e as Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os espectros de fotoluminescência, dos compostos D1 e J1, respectivamente.

Figura 5.7 Espectros de absorvância obtidos para o composto D1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente.

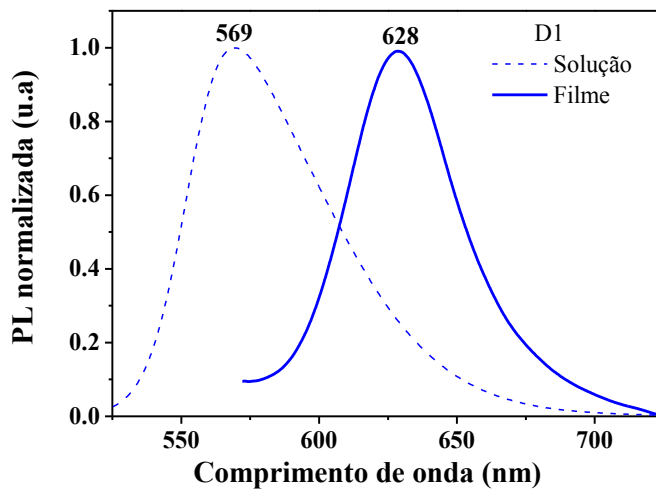


O

espectro de absorção em solução do composto D1 (Figura 5.7) apresenta bandas de transição π - π^* monomérica com dois picos pronunciados cerca de 496 nm e 525 nm, que são atribuídas às transições eletrônicas 0-1 e 0-0, respectivamente. Porém, passando de solução para o estado sólido, há uma perda na estrutura vibrônica e o espectro é mais alargado com um red-shift dos máximos (45 nm), indicando que a estrutura molecular de D1 permite interações π - π intermoleculares induzindo agregação molecular [63, 115].

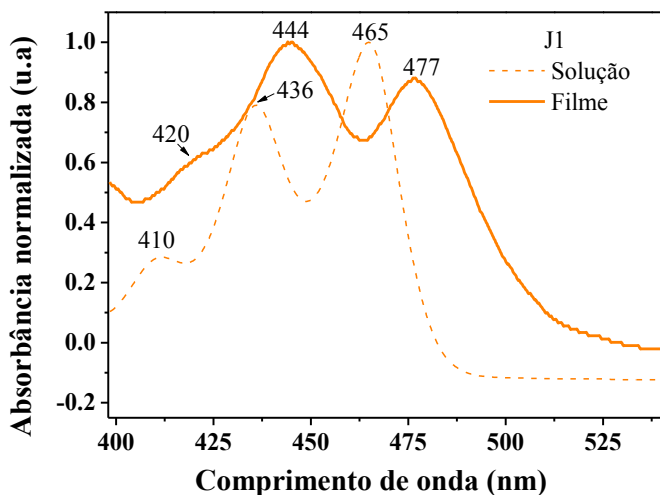
O espectro de emissão do composto D1 em solução e em filme (Figura 5.8) foi obtido a partir da excitação no comprimento de onda de máxima absorção, em 525 nm e 528 nm, respectivamente. O espectro de fotoluminescência em solução apresenta o máximo de emissão em 569 nm, em filme ocorre um grande red-shift de 59 nm do máximo de emissão em relação à solução, resultante da formação de agregados [64, 116].

Figura 5.8 Espectros de fotoluminescência para o composto D1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 525 nm em solução e 528 nm em filme.



A Figura 5.9 apresenta o espectro de absorção em solução e em filme do composto J1.

Figura 5.9 Espectros de absorvância obtidos para o composto J1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente.

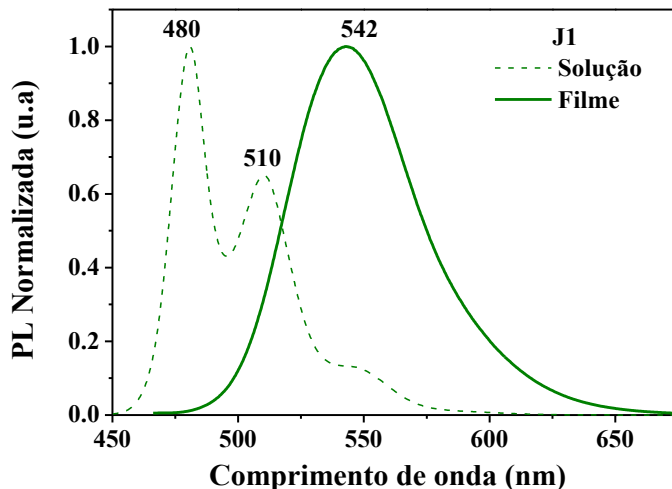


O espectro de absorção apresenta bandas de transição $\pi-\pi^*$ monomérica com três bandas vibrônicas bem definidas, pronunciadas cerca de 410 nm, 436 nm e 465 nm.

Passando de solução para estado sólido, há uma inversão da intensidade relativa das bandas, o espectro torna-se mais alargado, característico do processo de agregação em derivados de perileno, devido às fortes interações intermoleculares, gerando a formação de excímeros [116].

O espectro de emissão do composto J1 em solução e em filme (Figura 5.10) foi obtido a partir da excitação no comprimento de onda de máxima absorção, em 465 nm e 444 nm, respectivamente.

Figura 5.10 Espectros de fotoluminescência para o composto J1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 444nm em filme e 465 nm em solução.



O espectro de fotoluminescência em solução retrata a imagem espelhada da absorção em solução, sendo esta uma característica típica de derivados de perilenos conforme já observado, [117, 118], e apresenta duas bandas bem definidas em 480 nm e 510 nm. Em filme o espectro retrata apenas uma banda bem definida com máximo em 542 nm, um alargamento de banda e um considerado red-shift (62 nm) dos máximos de emissão em relação à solução, resultante da formação de excímeros [64, 116].

A partir dos resultados o composto D1 derivado de pireno e o composto J1 derivado de perileno, exibem uma secção de absorção óptica na região espectral visível. Além disso, as interações π - π intramoleculares destes compostos apresentam uma forte influência nas suas propriedades ópticas [116].

A energia do band gap ($E_{\text{gap-op}}$) óptico dos compostos D1 e J1 foi determinada a partir dos espectros de absorção em filme (seção 3.8), e os valores obtidos foram de 2,06 eV, e 2,52 eV, respectivamente. Os dados obtidos na caracterização óptica estão de forma resumida na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Dados de absorção e emissão em clorofórmio e em filme para os compostos D1 e J1.

	$\lambda_{\text{absorção}}$ (nm)		$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)		$E_{\text{gap-op}}$ (eV)*
	Solução	Filme	Solução	Filme	
D1	496	528	569	628	2,06
	525	570			
J1	410	420	481	542	2,52
	436	444	510		
	465	477			

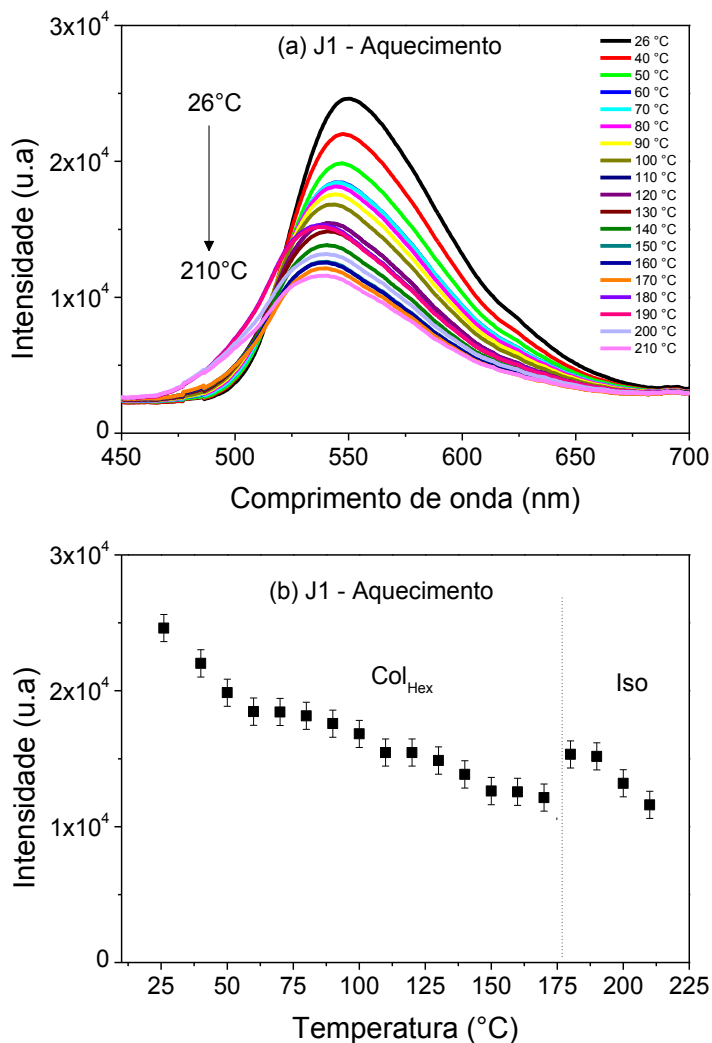
* Determinado a partir dos espectros de absorção dos compostos em filmes.

Os compostos D1 e J1 apresentaram altos valores de band gap, resultante de fortes interações π - π intermoleculares [118]. E de maneira esperada, o composto D1 por apresentar uma maior extensão de conjugação π , evidencia o decréscimo no band gap óptico quando comparado ao composto J1.

5.2.2 Fotoluminescência variando a temperatura

O processo da fotoluminescência variando a temperatura foi realizado para o CL J1 em um filme depositado por casting. A Figura 5.11 apresenta os espectros de fotoluminescência obtidos durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente até a fase líquida isotrópica.

Figura 5.11 Em (a) Espectros de fotoluminescência (PL) do CL J1 obtidos durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente até a fase líquida isotrópica e (b) máximos dos espectros de PL para cada temperatura.



No processo de aquecimento (Figura 5.11a) observou-se que com o aumento da temperatura o pico de máxima emissão apresentou um deslocamento para a região do azul (de 550 nm para 539 nm). Isto

ocorre devido à excitação das moléculas praticamente isoladas, uma vez que o orbital π é mais localizado e resulta na emissão de luz com energia maior.

Na Figura 5.11b observou-se que no intervalo da mesofase Col_{hex} (26°C – 175°C) ocorre uma redução na intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Para os materiais semicondutores orgânicos isto é esperado, uma vez que há uma quantidade significativa de agregados devido às interações π - π , e também um aumento da probabilidade dos processos de decaimento não radiativos com o aumento da temperatura [119].

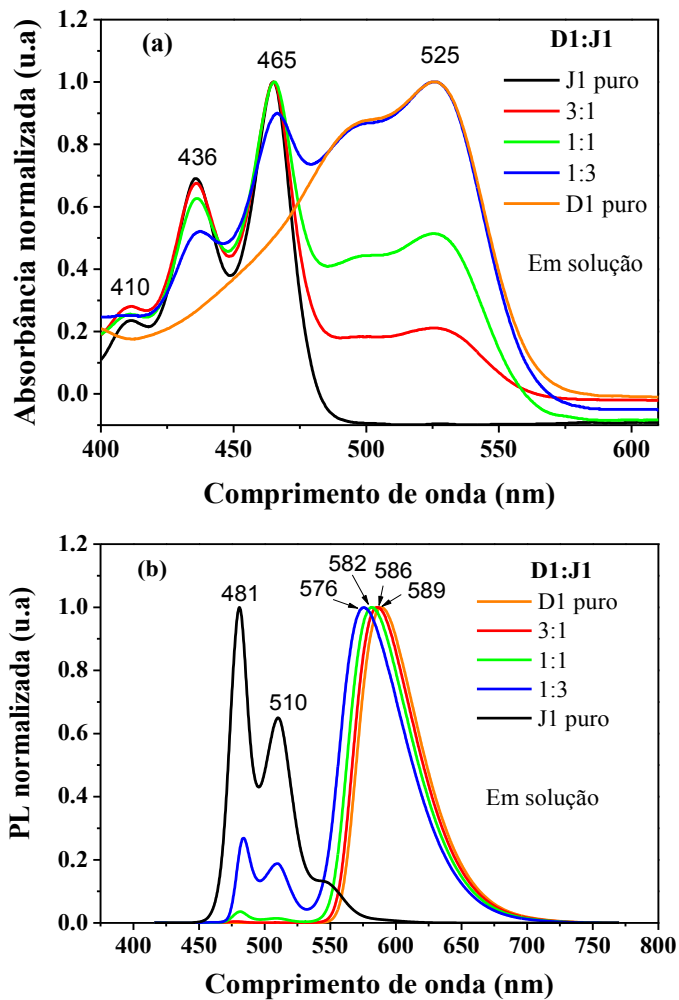
Após a transição da mesofase Col_{hex} para a fase líquida isotrópica (183°C), é notável um aumento da intensidade de emissão devido à ausência de agregados na fase isotrópica, caracterizada pela desordem molecular. Este aumento expressivo da emissão concorda com as medidas de raios X, indicando que a supressão antes da transição esta associada a uma fase colunar ordenada, que facilita a difusão e a perda de energia do éxciton dentro das colunas.

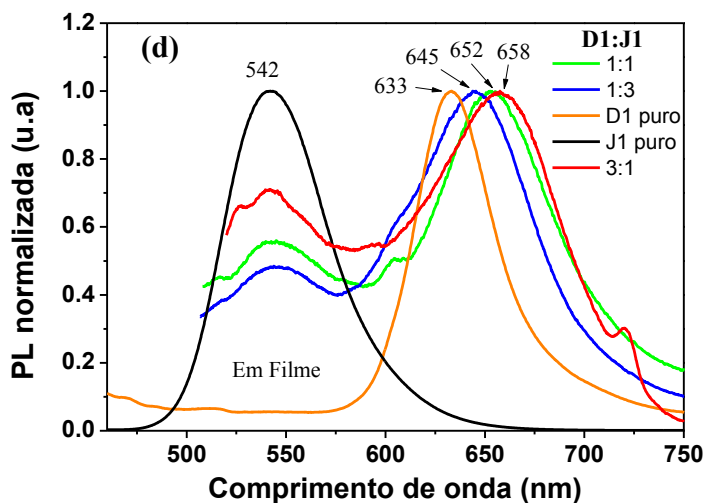
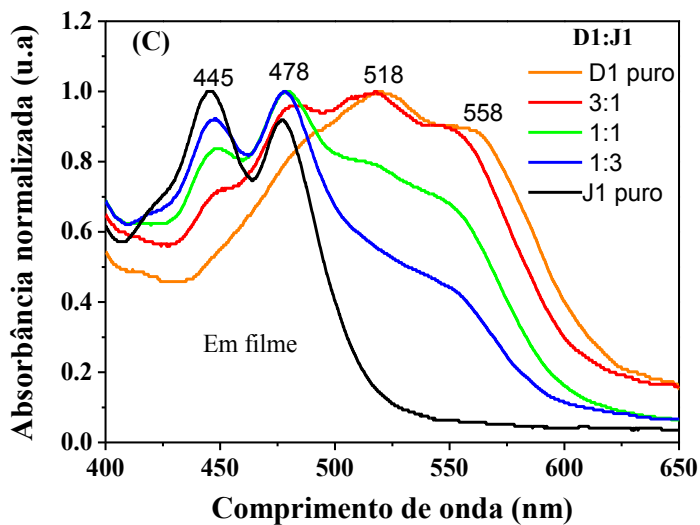
No processo de resfriamento o mesmo comportamento fotofísico foi observado a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente, confirmando a reversibilidade das interações de agregação molecular com a temperatura.

5.2.3 Tempo de vida dos CLs no estado excitado

Os tempos de vida do estado excitado dos compostos D1 e J1, puros e misturados, foram determinados através do método TCSPC – *Time-Correlated Single-Photon Counting* usando um LASER de 401 nm para excitação [120]. Este estudo permite investigar processos de interação molecular e transferência de energia, tendo em vista que estes fatores alteram o tempo de vida do estado excitado. Os espectros de absorção e de fotoluminescência dos compostos D1 e J1 puros e misturados nas proporções 1:1, 3:1 e 1:3 em solução de clorofórmio e em filme são mostradas na Figura 5.12.

Figura 5.12 Espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) dos compostos D1 e J1 puros e misturados nas proporções 1:1, 3:1 e 1:3 em solução de clorofórmio e em filme. Em (a) absorbância normalizada em solução, em (b) fotoluminescência em solução normalizada (c) absorbância normalizada em filme e em (d) fotoluminescência em filme normalizada.





A absorvância e a fotoluminescência (PL) das misturas 3:1, 1:1 e 1:3 (Figura 5.11a-b) em solução retratam a preservação das características vibrônicas dos compostos puros D1 e J1. Percebe-se que os espectros de absorção refletem o espectro composto de ambos os materiais individuais considerando a concentração relativa. Entretanto, na emissão das misturas, uma pequena quantidade de D1, (D1:J1) = (1:3), já suprime razoavelmente a emissão de J1, sendo que para 1:1 a

banda associada com a emissão do J1 praticamente desaparece. Este efeito está associado com o fato da banda de emissão do J1 estar dentro da banda de absorção de D1.

No estado sólido (filmes) os espectros de absorção e de PL das misturas 3:1, 1:1 e 1:3 (Figura 5.12c-d) também apresentam bandas características dos materiais puros D1 e J1. Entretanto, o máximo da banda de emissão das misturas 3:1, 1:1 e 1:3 em filme são 645 nm, 652 nm e 658 nm, respectivamente, estando posicionadas após a banda de emissão do material D1 puro. A energia média associada a estes máximos é 1,90 eV, de forma que ocorre transferência de carga entre os dois materiais, uma vez que a diferença entre o LUMO do composto J1 para o HOMO do composto D1 é 1,86 eV. Isto sugere que na emissão há estados exciplexos nos sistemas combinados [121]. Sabe-se que em misturas compostas por um doador e aceitador de elétrons, a formação dos estados bimoleculares excitados pela transferência de carga entre as moléculas das espécies doadora e aceitadora é altamente favorecida [122]. Percebe-se ainda que em filme exista uma pequena contribuição da emissão do J1 puro.

Os tempos de vida do estado excitado dos compostos D1 e J1 em solução (clorofórmio), Figura 5.13a e em filmes, Figura 5.13b, depositados por spin coating, ambos excitados em 401 nm, estão listados na Tabela 5.5.

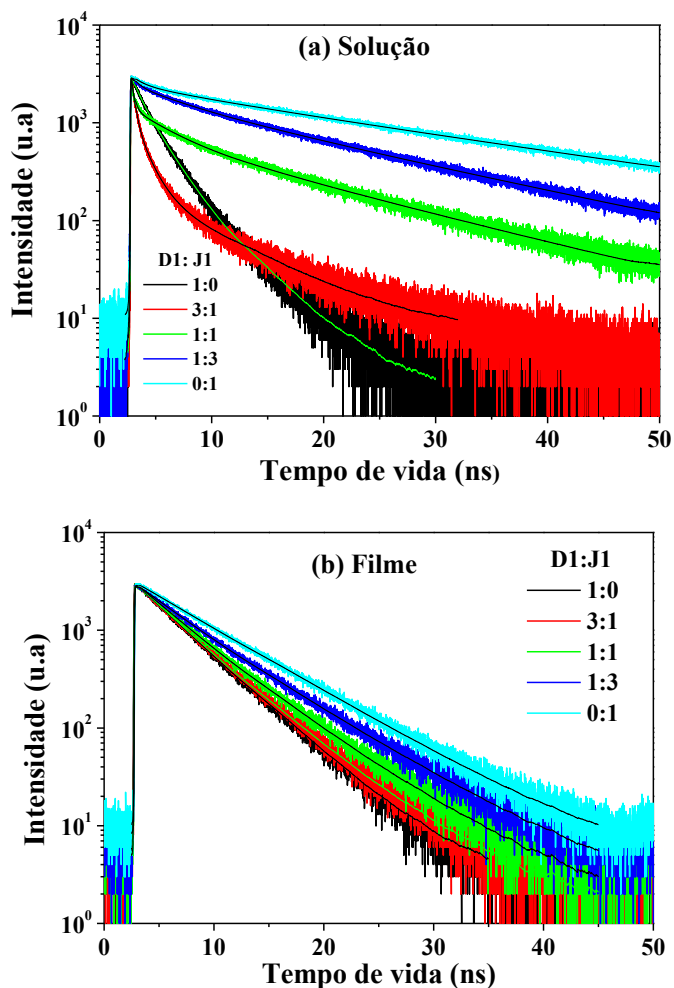
Tabela 5.5 Dados dos tempos de vidas do estado excitado em solução e em filme para os compostos D1 e J1.

Composto	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})^{\text{a}}$	$\tau_1(\text{ns})$	$A_1(\%)$	$\tau_2(\text{ns})$	$A_2(\%)$	$\tau_3(\text{ns})$	$A_3(\%)$	χ^2
Solução								
D1 puro ^b	589	4,14 ± 0,03	100	---	---	---	---	1.008
J1 puro ^b	487	6,54 ± 0,04	100	---	---	---	---	1.063
3:1 ^b	586	6,4 ± 0,1	9,56	4,02 ± 0,03	90,44	---	---	0.983
1:1 ^b	582	6,34 ± 0,08	28,45	4,04 ± 0,05	71,55	---	---	1.004
1:3 ^b	576	6,51 ± 0,05	59,06	3,95 ± 0,07	40,94	---	---	1.020
Filme								
D1 puro	633	3,84 ± 0,05	24,62	1,58 ± 0,03	75,38	---	---	0.946
J1 puro	542	25,9 ± 0,2	66,83	6,9 ± 0,5	13,18	0,9 ± 0,2	19,99	0.997
3:1	633	6,6 ± 0,2	5,93	1,18 ± 0,03	29,86	0,28 ± 0,07	64,21	1.001
1:1	660	14,3 ± 0,2	19,39	3,5 ± 0,2	19,64	0,22 ± 0,03	60,97	1.029
1:3	652	17,4 ± 0,1	51,06	5,1 ± 0,2	26,32	0,6 ± 0,2	22,62	0.985

^a Os decaimentos de fluorescência foram coletados nos máximos das intensidades de emissão (λ_{max}) usando excitação de 401nm.

^b 0,17g/L.

Figura 5.13 Ajustes para obter o tempo de vida do estado excitado de D1, J1 e das suas misturas em (a) solução e (b) filme.



Os tempos de vida observados em solução para os compostos D1 e J1 puros, 4,14 e 6,54 ns, respectivamente são atribuídos à emissão monomérica de derivados de perileno conforme já observado [123]. O tempo de decaimento da fluorescência das misturas 3:1, 1:1 e 1:3 em 586 nm, 582 nm e 576 nm, apresenta dois tempos de vida. De forma que estes dois tempos de vida correspondem aos tempos de vida monoméricos dos compostos D1 e J1 puros. Isto indica que as

propriedades emissivas individuais são preservadas nas misturas. As constantes A1 e A2 nas misturas representam a contribuição dos compostos J1 e D1 respectivamente, na emissão da mistura. Se observar as concentrações 3:1 e 1:1, percebe-se que o composto D1 contribui mais para a emissão total.

As medidas de rendimento quântico absoluto de fluorescência mostraram que D1 tem rendimento quântico de 48,6% e J1 de 26,3% (em solução) para excitação em 401 nm, o que explica a maior contribuição de emissão de D1. O composto J1 passa a dominar a emissão total apenas quando a sua proporção é três vezes maior que D1 (1:3).

No estado sólido o decaimento de fluorescência apresentou dois tempos de vida para o composto D1 puro, enquanto que o composto J1 puro as misturas apresentaram três tempos de vida. Visto que no composto D1 puro o tempo de vida do estado excitado mais longo (3,84 ns) refere-se à emissão monomérica (solução), enquanto que o outro tempo de vida de 1,58 ns por ser mais curto indica agregação das moléculas ocasionada pelas interações π - π [116]. Além disso, o tempo de vida curto de 1,58ns prevalece na fluorescência do composto D1 como pode ser visto em sua amplitude (A2).

O composto J1 puro em filme apresentou o tempo de vida do estado excitado bem mais longo do que observado em solução. E este tempo de vida de 25,90 ns pode ser atribuído à emissão de excímeros, uma vez que o tempo de vida de excímero é geralmente bem superior ao tempo de vida monomérico [124, 125]. Conforme já discutido na seção 5.2.1 os espectros de absorção e de fotoluminescência do composto J1 puro em filme quando comparado aos espectros em solução, apresentam inversão das bandas de absorção acompanhado do *red-shift* dos espectros de fotoluminescência, de forma que isto colabora para a formação de excímeros.

O tempo de vida de 6,90 ns do composto J1 puro se refere ao tempo de vida monomérica enquanto que o tempo de vida mais curto (0,90 ns) pode ser relacionado à emissão de agregados. A principal contribuição para a fluorescência do composto J1 puro provém da emissão de excímeros (66,83%) seguida da emissão de agregados (19,99%).

As misturas nas proporções 3:1, 1:1 e 1:3 em filme apresentam três tempos de vidas variando entre 17,40 e 0,22 ns, onde é possível identificar a contribuição individual da emissão monomérica do composto D1 (~3,50 ns) na mistura 1:1, e do composto J1 em 6,60 e 5,10 ns nas misturas 3:1 e 1:3, respectivamente.

A curta vida excitada nas três misturas é atribuída à emissão de espécies agregadas, de forma que esta curta vida domina as misturas 3:1 e 1:1, enquanto que a mistura 1:3 é dominada pelo tempo de vida mais longo.

A diferença observada no tempo de vida mais longo de 14,30 e 17,40 ns das misturas 1:1 e 1:3, respectivamente, em relação às moléculas individuais indicam a existência de novas espécies emissoras proveniente do resultado da interação de ambos os materiais e sugere a formação de estados exciplex, que são caracterizados por sua maior duração [121]. Isto concorda com a nova banda de emissão observada para as misturas em filme (Figura 5.11d).

Neste trabalho as medidas de tempo de vida foram realizadas pelo grupo do Dr. Thiago Cazati do Departamento de Física, UFOP, Universidade Federal de Ouro Preto.

5.3 Caracterização eletroquímica

As medidas de voltametria cíclica dos compostos D1 e J1 foram realizadas pelo grupo do Dr. Harald Bock do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CNRS, Universidade de Bordeaux na França [65, 66].

A Tabela 5.6 resume os valores obtidos para os níveis de energia HOMO, LUMO e as energias de banda proibida eletroquímica e óptica dos compostos.

Tabela 5.6 Dados obtidos a partir das medidas de voltametria cíclica e dos espectros de absorvância para os compostos D1 e J1.

Composto	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{gap,q}}$ (eV)	E_{gap} (eV)*
D1	-5,65	-3,22	2,43	2,22
J1	-6,62	-3,79	2,83	2,58

*Energia da banda proibida óptica, obtidos dos espectros de absorvância em solução dos compostos.

É observado que o band gap eletroquímico é maior do que o band gap óptico. Isto ocorre devido à barreira interfacial para a injeção de carga entre o analito e o eletrodo de trabalho [108, 126], e também à energia de ligação do éxciton pela absorção de luz. É visto que os níveis de energia dos cristais líquidos, D1 e J1, são complementares o que os torna adequados para aplicações em células solares.

5.4 Caracterização morfológica

Na construção de dispositivos optoeletrônicos eficientes, como OLEDs, OPVs, OFETs, em que a camada ativa é constituída por filmes finos, a análise morfológica destes filmes é de suma importância. Uma vez que através desta análise pode-se ter uma ideia de como se dá à interface entre camadas orgânicas (heterojunção de volume e bicamada) e entre camadas orgânicas e inorgânicas (interface entre a camada ativa e o eletrodo metálico). Além disso, é possível analisar a influência dos tratamentos de superfície, como por exemplo, tratamentos térmicos.

Neste trabalho a análise da superfície dos filmes finos confeccionados foi realizada por meio da técnica de AFM, onde foi possível obter informações sobre a morfologia da superfície dos filmes, rugosidade e espessura.

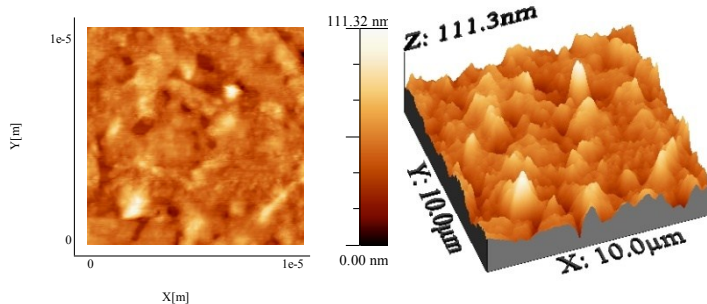
A espessura e a rugosidade são parâmetros básicos, pois influenciam principalmente no transporte de carga (mobilidade e condutividade), absorção e emissão de fótons [127]. Em especial, a rugosidade baixa, relativa à espessura do filme, é fundamental para proporcionar uma boa interface entre as camadas orgânicas e inorgânicas dos dispositivos. Uma vez que a baixa rugosidade aumenta a área de contato e reduz a probabilidade de curtos circuitos durante a evaporação do eletrodo metálico sobre um filme orgânico.

Como estudos preliminares foram confeccionados filmes finos com diversas concentrações de massa dos compostos. O objetivo deste estudo foi investigar como os parâmetros de rugosidade e espessura, são afetados com a variação da concentração. Uma vez que os materiais são inéditos e não temos uma correlação entre espessura e concentração.

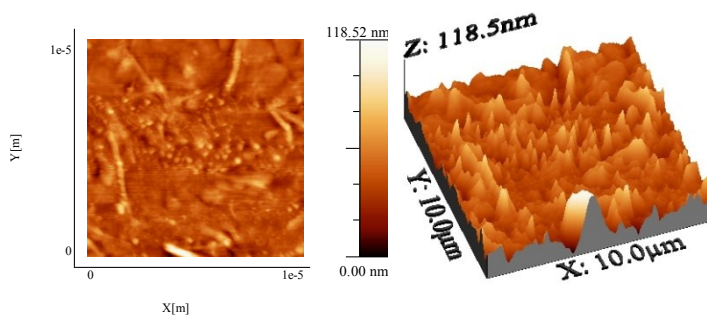
As imagens de AFM (10 μm x 10 μm) do filme do cristal líquido D1 produzido em clorofórmio em quatro concentrações distintas na estrutura Vidro/CL são apresentadas na Figura 5.14. De forma que as soluções para as concentrações de 3,3 mg/mL, 6,8mg/mL, 10,0 mg/mL e 20,0 mg/mL foram preparadas conforme seção 4.1.

Figura 5.14 Imagens obtidas por AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) em duas e três dimensões dos filmes de D1 em clorofórmio nas concentrações de (a) 3,3 mg/mL, (b) 6,8 mg/mL, (c) 10,0 mg/mL e (d) 20,0 mg/mL.

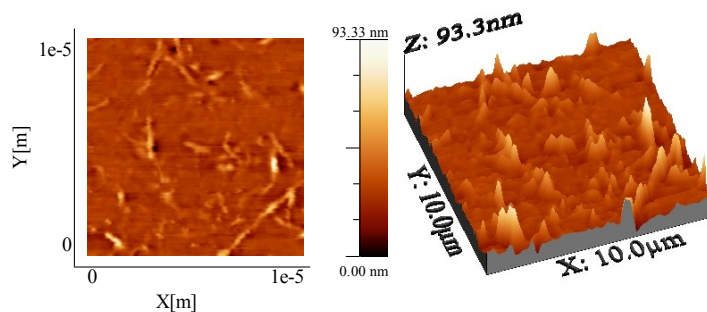
a) D1- 3,3 mg/mL



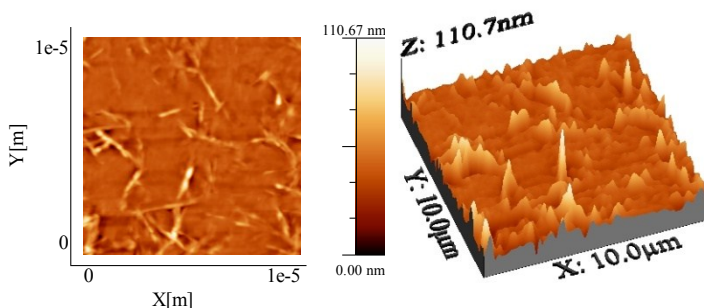
b) D1- 6,8 mg/mL



c) D1 -10,0 mg/mL



d) D1- 20,0 mg/mL



Na concentração de 3,3 mg/mL pode ser observado domínios granulares. Enquanto que a partir da concentração de 6,8 mg/mL é possível observar a presença de domínios alongados. Em todas as concentrações é possível identificar a presença de aglomeração do material, no entanto todos os filmes apresentaram certa uniformidade conforme as imagens 3D.

A Tabela 5.7 apresenta os valores das rugosidades RMS (*Root Mean Square*, valor médio quadrático) e das espessuras dos filmes do CL D1.

Tabela 5.7 Valores dos parâmetros de rugosidade e espessura para os filmes do composto D1 nas concentrações de 3,3 mg/mL, 6,8 mg/mL, 10,0 mg/mL e 20,0 mg/mL.

Filme	Concentração (mg/mL)	Rugosidade RMS (nm)	Espessura (nm)
D1	3,3	10,5	17 ± 3
	6,8	9,7	29 ± 4
	10,0	5,8	58 ± 6
	20,0	4,2	132 ± 6

Considerando que o solvente utilizado foi o mesmo para todas as concentrações, assim como o procedimento de preparo das soluções, o procedimento de deposição e os parâmetros do *spin-coating*, é possível verificar por meio da Tabela 5.7 que há certa linearidade entre a concentração e a espessura. Uma vez que a espessura aumenta com o aumento da concentração. Além disso, observa-se também que a rugosidade diminui com o aumento da concentração, o que pode estar associado a um maior empacotamento molecular. Entretanto, nas baixas concentrações a rugosidade apresentada é relativamente alta em relação

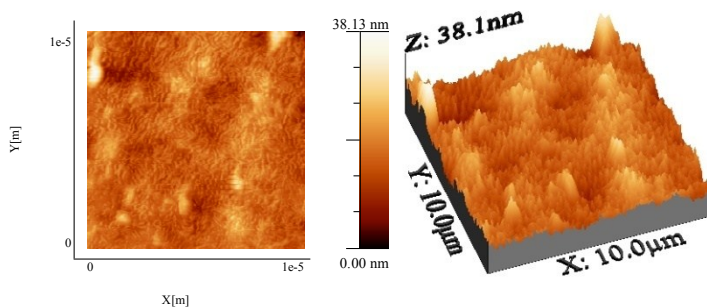
à espessura do filme, o que aumenta a probabilidade de curto circuito durante a evaporação do catodo.

A Figura 5.15 apresenta imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes do composto J1 produzidos também em quatro concentrações distintas em clorofórmio com deposição por *spin coating* na estrutura Vidro/CL.

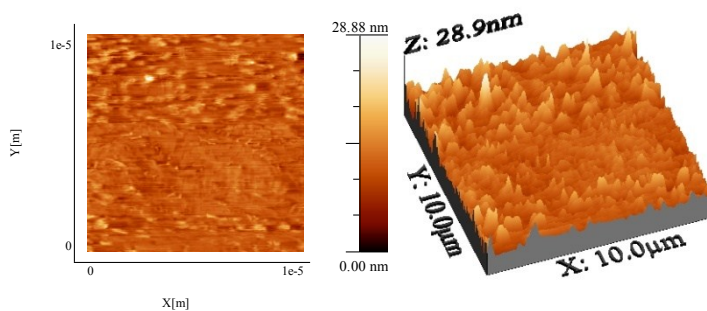
De forma que as soluções para as concentrações de 3,3mg/mL, 6,7 mg/mL, 10,0 mg/mL e 20,0 mg/mL foram preparadas conforme seção 4.1.

Figura 5.15 Imagens obtidas por AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) em duas e três dimensões dos filmes de J1 em clorofórmio nas concentrações de (a) 3,3mg/mL, (b) 6,8 mg/mL, (c) 10,0 mg/mL e (d) 20,0 mg/mL.

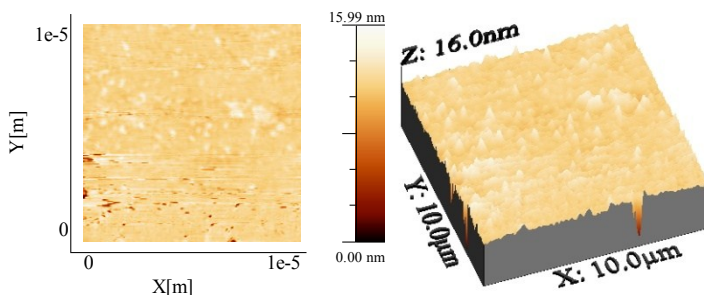
a) J1-3,3 mg/mL



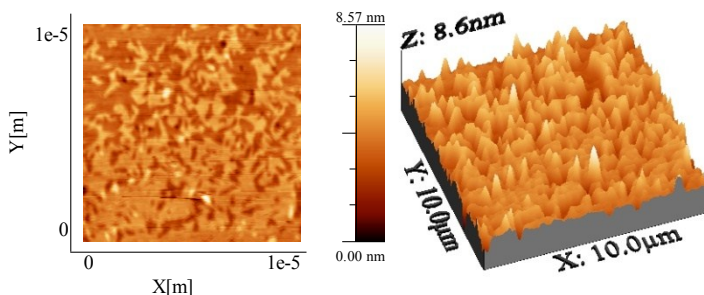
b) J1-6,8 mg/mL



c) J1-10 mg/mL



d) J1-20 mg/mL



No composto J1 os domínios granulares podem ser observados nas imagens 2D em todas as concentrações. Além disso, é possível observar a presença de aglomeração do material, porém todos os filmes apresentaram certa uniformidade conforme as imagens 3D. A Tabela 5.8 apresenta os valores dos parâmetros de rugosidade e de espessura dos filmes do cristal líquido J1 nas quatro concentrações estudadas.

Tabela 5.8 Valores dos parâmetros de rugosidade e espessura para os filmes do composto J1 nas concentrações de 3,3 mg/mL, 6,8 mg/mL, 8,8mg/mL, 10,0 mg/mL e 20,0 mg/mL.

Filme	Concentração (mg/mL)	Rugosidade RMS (nm)	Espessura (nm)
J1	3,3	3,34	21 ± 3
	6,8	1,7	31 ± 4
	10,0	0,6	60 ± 6
	20,0	0,7	145 ± 8

De forma semelhante aos resultados obtidos para o composto D1, os valores dos parâmetros de rugosidade e de espessura dos filmes do composto J1 também apresentaram uma correlação entre concentração e espessura, onde a espessura apresenta certa linearidade com a concentração e a rugosidade diminui com o aumento da concentração. Além disso, pode-se notar que ambos os compostos, D1 e J1, apresentam espessuras muito próximas para as mesmas concentrações.

As rugosidades apresentadas pelos filmes do CL J1, produzidos em clorofórmio, apresentaram valores adequados para confecção de dispositivos optoeletrônicos, relativamente a sua espessura.

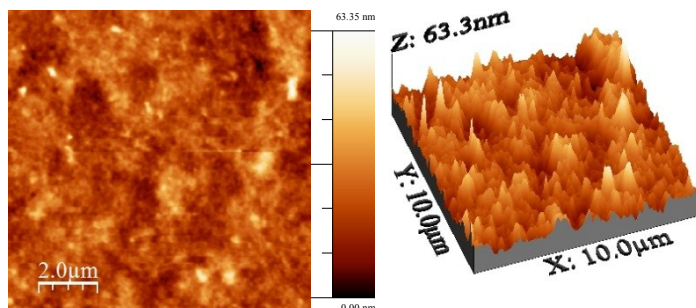
Entretanto, os compostos D1 e J1 apresentaram morfologia mais adequada com o uso do heptano como solvente para baixas concentrações (3,3 mg/mL, 6,8 mg/mL e 8,8 mg/mL), quando depositados sobre os filmes de PEDOT:PSS, apresentando menor rugosidade com relação aos filmes de CL preparados com o solvente clorofórmio.

5.5 Estudo morfológico dos CLs com TT

Este estudo teve como objetivo eliminar os curtos circuitos, que ocorreram durante as medidas i/V dos dispositivos fabricados nas estruturas ITO/PEDOT:PSS/CL/Au e Al/CL/Al, para se obter as mobilidades de buracos e elétrons, respectivamente.

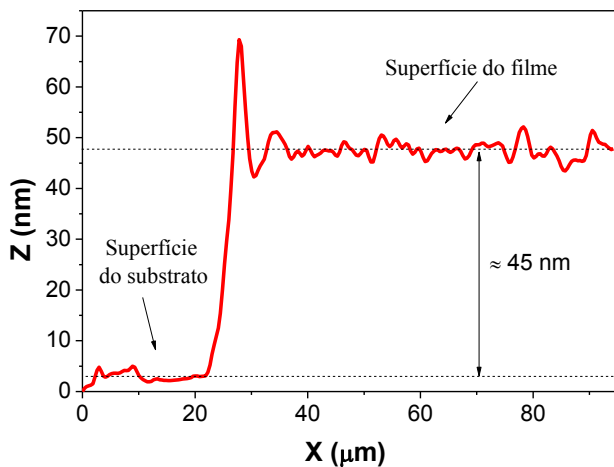
A deposição do PEDOT:PSS foi realizada conforme seção 4.3. A Figura 5.16 apresenta as imagens da morfologia do filme de PEDOT:PS sobre o ITO. Os filmes apresentaram espessura de (45 ± 5) nm e rugosidade RMS de (7 ± 1) nm.

Figura 5.16 Imagem de AFM em 2D ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) da superfície do filme fino de PEDOT:PSS sobre o filme de ITO (à esquerda) e imagem 3D (à direita).



A imagem em 3D (Figura 5.16, à direita) apresentou uma superfície homogênea para o filme de PEDOT:PSS, com uma rugosidade RMS de 7 nm. A Figura 5.17 mostra o perfil da superfície de um filme de PEDOT:PSS, obtido de uma imagem de AFM ($95 \mu\text{m} \times 95 \mu\text{m}$), em que foi realizado um risco por meio do qual se estimou sua espessura.

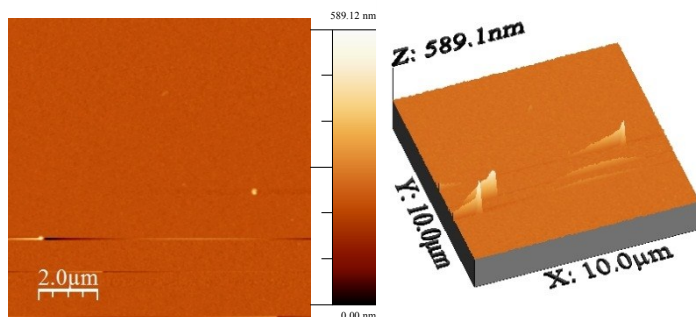
Figura 5.17 Perfil da superfície de um filme de PEDOT:PSS no qual foi realizado um risco para se estimar sua espessura. As linhas tracejadas representam os valores médios das superfícies do filme e do substrato.



Os perfis médios obtidos de vários filmes de PEDOT:PSS resultaram em uma espessura de (45 ± 8) nm.

A evaporação do Al sobre o vidro foi realizada conforme seção 4.9.1. A Figura 5.18 mostra imagens da morfologia do filme de Al sobre o substrato de vidro (anodo para os dispositivos na estrutura Al/CL/Al).

Figura 5.18 Imagem de AFM de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ em 2D (à esquerda) e 3D (à direita) da superfície do filme de Al sobre o substrato de vidro.

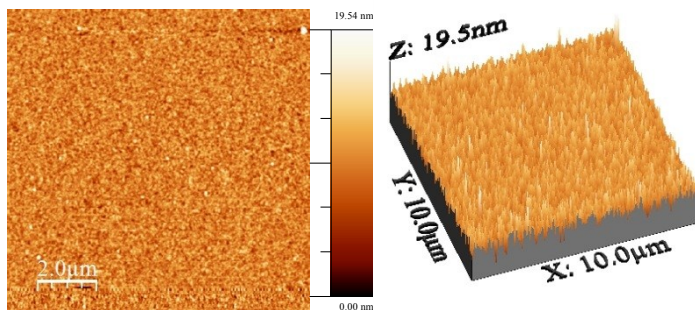


Foram realizadas imagens de AFM de diferentes regiões dos filmes de alumínio (ânodo), evaporados sobre o substrato de vidro e em sua maioria foram observadas regiões com aglomerados semelhantes aos que são mostrados na Figura 5.18. As alturas médias dos aglomerados foram de aproximadamente 400 nm.

É válido supor que os filmes de CL depositados sobre tais filmes podem não ter coberto todos os aglomerados, ou formado uma camada mais fina em tais regiões, que permitisse que o eletrodo de alumínio (cátodo), posteriormente evaporado sobre o filme de CL, entrasse em contato com o ânodo, gerando com isso curtos circuitos nos dispositivos com heteroestrutura Al/CL/Al.

Com a deposição do alumínio com taxas de evaporação mais baixas, houve uma redução significativa nos aglomerados, o que pode ter contribuído também para a redução dos curtos circuitos. A Figura 5.19 apresenta imagens de AFM do filme de alumínio sobre vidro, sem a presença dos aglomerados, apresentando uma superfície homogênea com uma rugosidade R_{MS} de 1,7 nm.

Figura 5.19 Imagens 2D (à esquerda) e 3D (à direita) de AFM com dimensões de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ do filme de alumínio (eletrodo denominado anodo) sobre o vidro em uma região sem a presença dos aglomerados, evidenciando uma superfície homogênea, com grãos pontiagudos exibindo alta periodicidade.



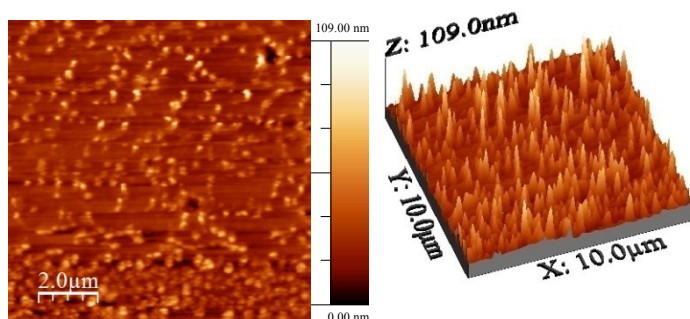
As soluções dos compostos D1 e J1 foram preparadas conforme seção 4.1 nas concentrações de 3,3 mg/mL, 6,8 mg/mL e 8,8 mg/mL em heptano, que correspondem as espessuras médias de 20, 30 e 40 nm. As soluções foram depositadas por *spin coating* com as configurações conforme seção 4.5.

O tratamento térmico (TT) consistiu no aquecimento da estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL, sobre uma placa térmica, a partir da temperatura ambiente ($30\ ^\circ\text{C}$) até a temperatura da mesofase colunar retangular de D1 ($210\ ^\circ\text{C}$) e mesofase colunar hexagonal de J1 ($130\ ^\circ\text{C}$), com uma taxa de $10\ ^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Em seguida, ocorreu a permanência por 1 hora nesta temperatura e por fim o resfriamento até a temperatura ambiente ($30\ ^\circ\text{C}$) com uma taxa de $10\ ^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

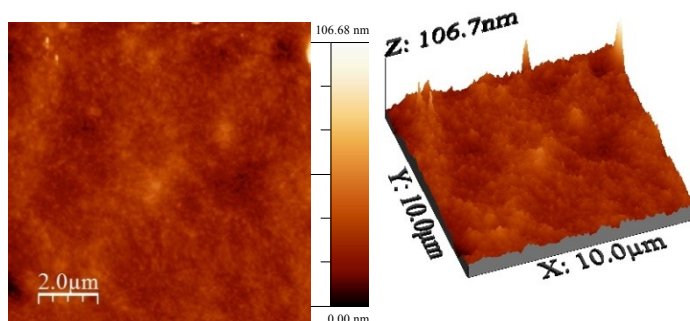
A Figura 5.20 apresenta imagens ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes finos do cristal líquido D1, produzidos na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/D1 nas três espessuras de 20, 30 e 40 nm sem TT e com TT.

Figura 5.20 Imagem de AFM ($10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$) da superfície do filme fino do cristal líquido D1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas espessuras de (a) 20 nm sem TT, (b) 20 nm com TT, (c) 30 nm sem TT, (d) 30 nm com TT, (e) 40 nm sem TT e (f) 40 nm com TT.

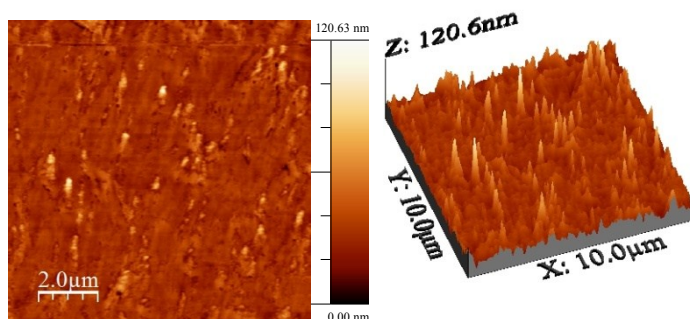
(a) D1 – 20 nm sem TT.

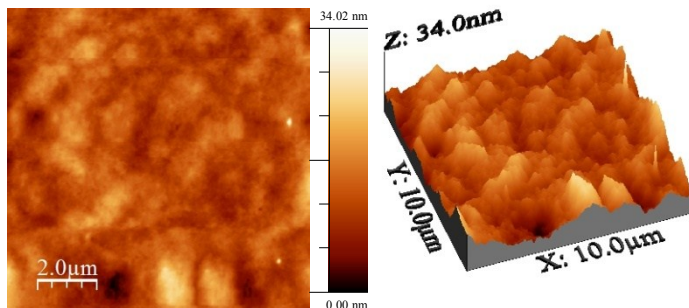
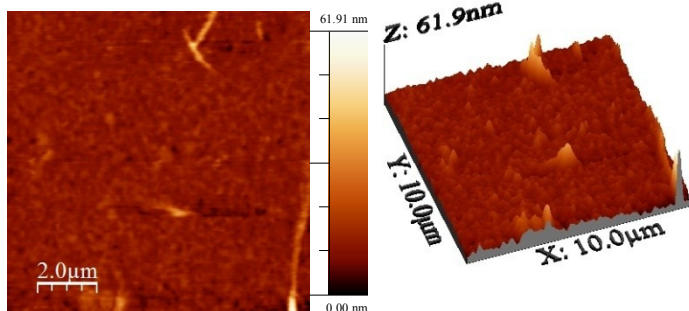
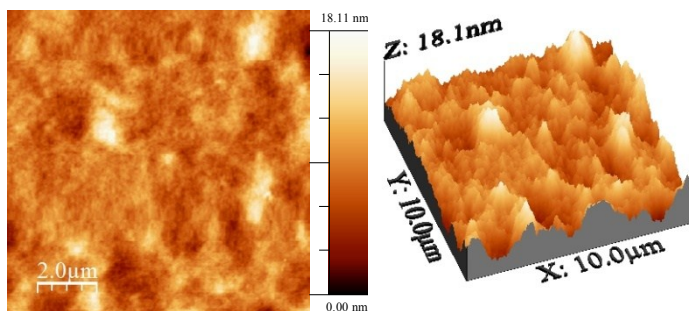


(b) D1 – 20 nm com TT.



(c) D1 – 30 nm sem TT.



(d) D1 – 30 nm com TT.**(e) D1 – 40 nm sem TT.****(f) D1 – 40 nm com TT.**

Nas imagens obtidas por AFM (Figura 5.20) o composto D1 nas três espessuras sem TT apresentou domínios granulares, superfície

homogênea e com presença de regiões com agregados. Com o TT nas três espessuras ocorreu uma redução na altura dos grãos, tornando a superfície mais plana, como mostram as imagens 3D, e a rugosidade dos filmes com TT apresentou uma redução significativa (ver Tabela 5.9).

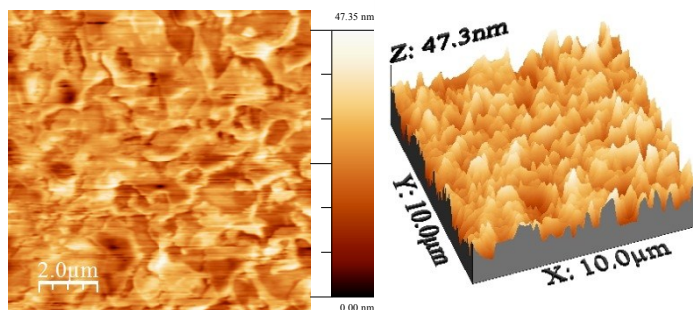
Tabela 5.9 Dados da rugosidade para os filmes do cristal líquido D1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas respectivas espessuras com e sem tratamento térmico.

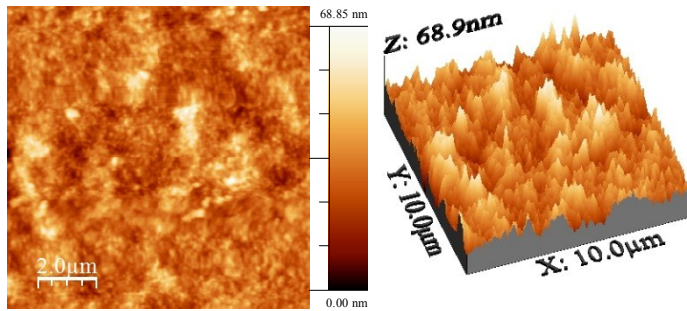
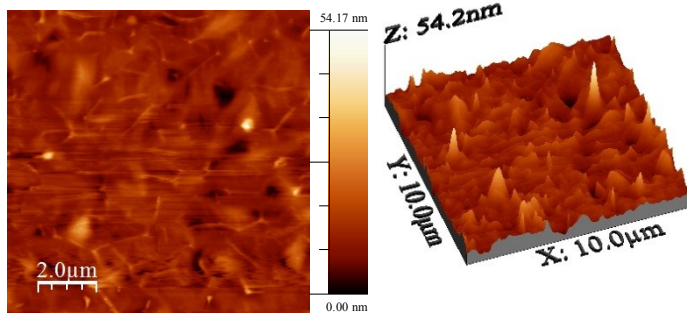
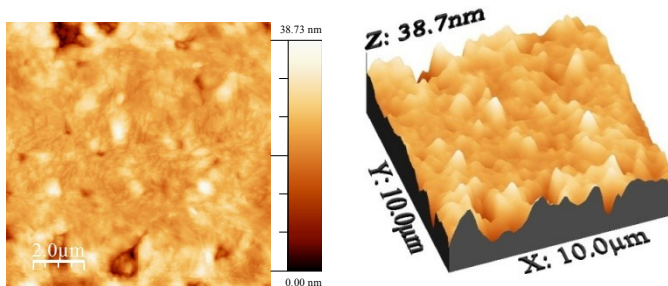
Espessura (nm)	Rugosidade sem TT (nm)	Rugosidade com TT (nm)	Variação da rugosidade (%)
20	8,0	5,1	- 37,7
30	5,3	3,1	- 41,6
40	3,2	2,0	- 37,3

A Figura 5.21 apresenta imagens (10 μm x 10 μm) dos filmes finos do CL J1, produzidos na heteroestrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/J1 nas espessuras de 20 , 30 e 40 nm, antes e após o TT.

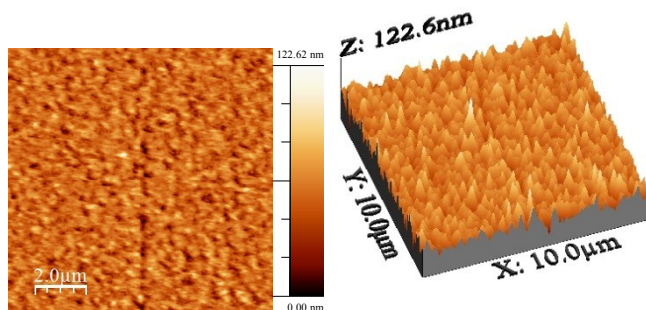
Figura 5.21 Imagem de AFM (10 μm x 10 μm) da superfície do filme fino do cristal líquido J1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas espessuras de (a) 20 nm sem TT, (b) 20 nm com TT, (c) 30 nm sem TT, (d) 30nm com TT, (e) 40 nm sem TT e (f) 40 nm com TT.

(a) J1 – 20 nm sem TT.

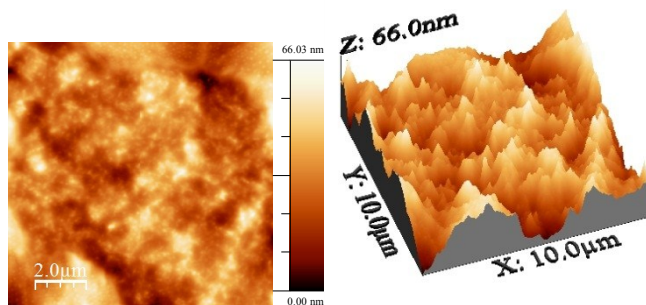


(b) J1 – 20 nm com TT.**(c) J1 – 30 nm sem TT.****(d) J1 – 30 nm com TT.**

(e) J1 – 40 nm sem TT.



(f) J1 – 40 nm com TT.



As imagens obtidas por AFM, Figuras 5.21a, 5.21c e 5.21e do composto J1 nas três espessuras sem TT apresentaram domínios pontiagudos e regiões com aglomerados, similares ao apresentado pelo composto D1 quando sem TT.

As Figuras 5.21b, 5.21d e 5.21f mostram que os contornos dos grãos se tornaram mais suaves, tornando a superfície dos filmes mais compactas. Os valores das rugosidades dos filmes de J1 antes e depois do tratamento térmico são apresentados na Tabela 5.10.

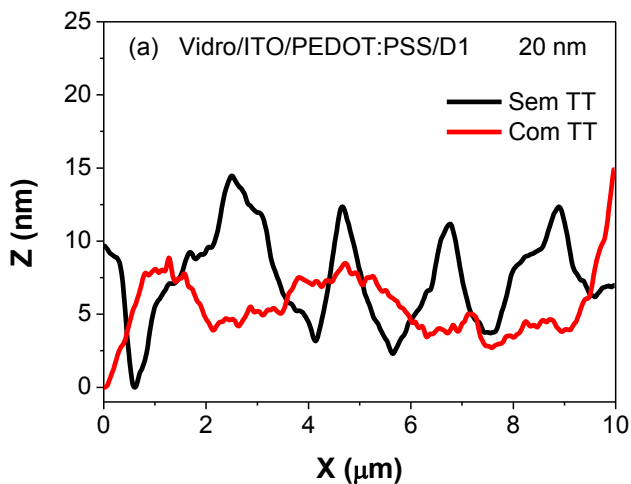
Tabela 5.10 Dados da rugosidade para os filmes do CL J1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/J1 nas respectivas espessuras com e sem TT.

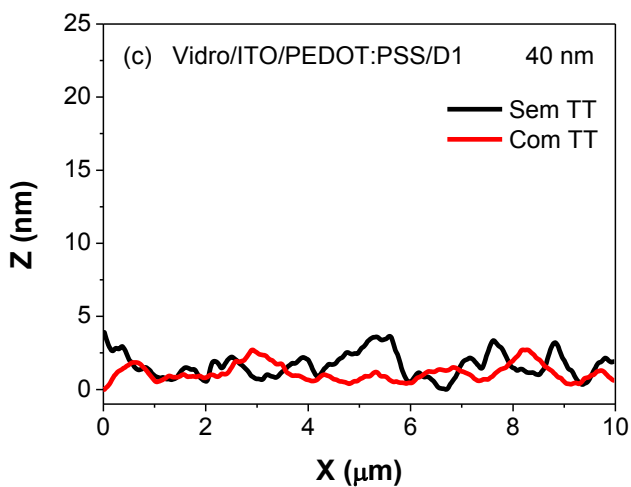
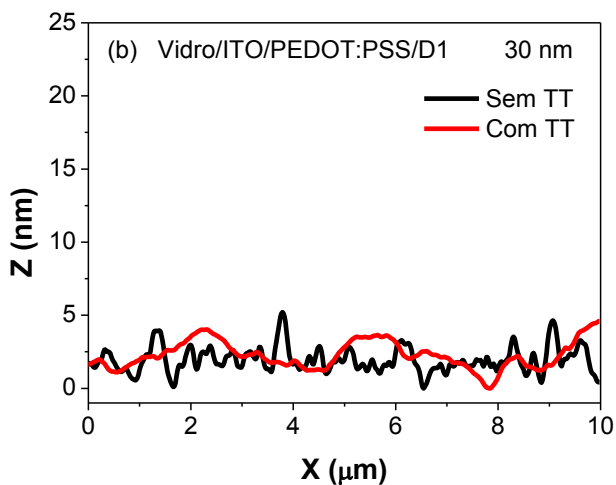
Espessura (nm)	Rugosidade sem TT (nm)	Rugosidade com TT (nm)	Varição da rugosidade (%)
20	5,8	7,5	+ 27,6
30	3,0	3,70	+ 23,3
40	10,6	9,7	- 8,5

É possível observar que ocorreu um aumento no valor da rugosidade para os filmes de J1 nas espessuras de 20 e 30 nm após o TT, o que pode ser atribuído à formação de aglomerados no filme. Entretanto, as imagens em 3D mostraram que os filmes ficaram com superfície mais plana.

Os perfis de linha médios dos filmes de D1 e J1, com e sem o TT, na heteroestrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL são mostrados nas Figuras 5.22 e 5.23, respectivamente.

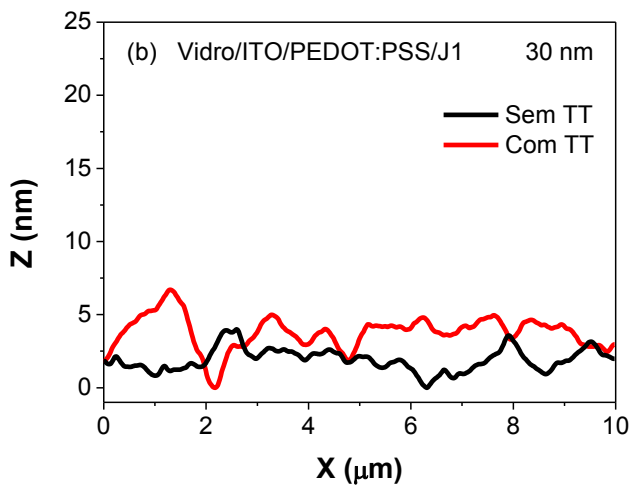
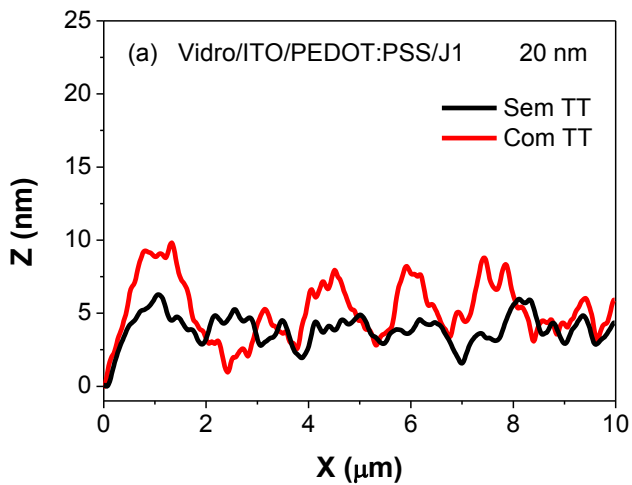
Figura 5.22 Perfil de linha médio da superfície dos filmes de D1 sem e com TT, (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm.

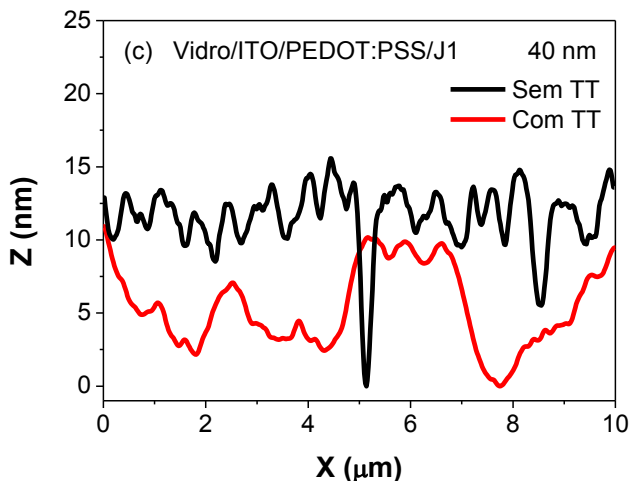




Os perfis de linha de D1 (Figuras 5.22a-c), para os filmes nas três espessuras com TT, confirmam a suavização da superfície e a redução na rugosidade dos mesmos.

Figura 5.23 Perfil de linha médio da superfície dos filmes de J1 sem e com TT, (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm.

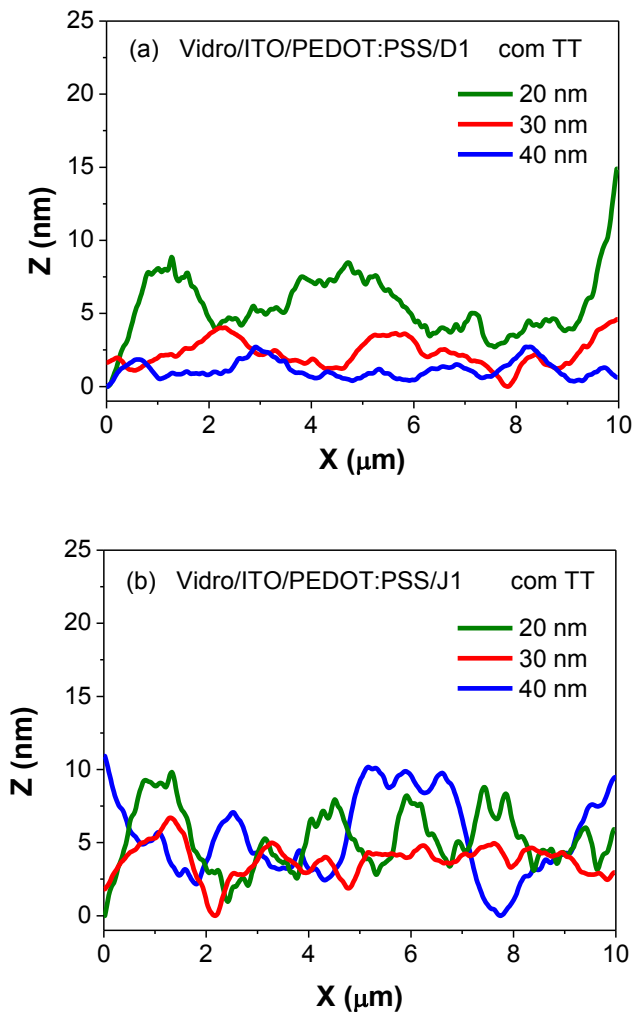




O perfil de linha para o filme de 20 nm de J1 (Figura 5.23a), mostra que ocorreu uma pequena suavização da superfície do filme e de fato um aumento na sua rugosidade, em concordância com os dados da Tabela 5.10. No entanto, para os filmes de 30 e 40 nm os perfis de linha mostram uma relativa melhora quanto à suavização da superfície dos mesmos e uma redução na rugosidade do filme de 40 nm.

As Figuras 5.24a e 5.24b mostram os perfis de linha médios dos filmes de D1 e J1 nas espessuras de 20, 30 e 40 nm com TT, respectivamente, dos quais se conclui que os filmes mais espessos apresentam a superfície relativamente mais suave, compacta e plana para ambos os CLs, o que pode favorecer uma melhor interface entre estes filmes e o eletrodo a ser evaporado posteriormente.

Figura 5.24 Perfil médio da superfície dos filmes de 20, 30 e 40 nm de D1 com TT.

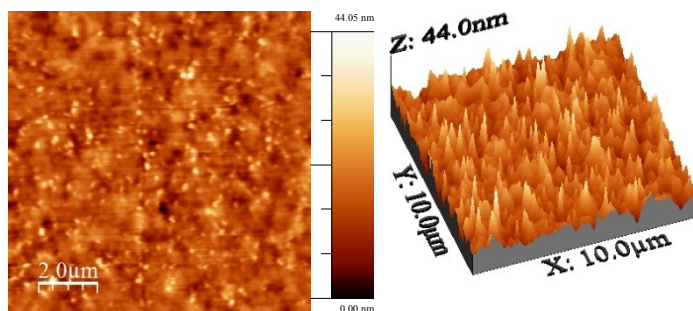


Para a heteroestrutura Vidro/Al/CL, o tratamento térmico foi análogo ao realizado para a heteroestrutura Vidro/ITO/PDOT:PSS/CL.

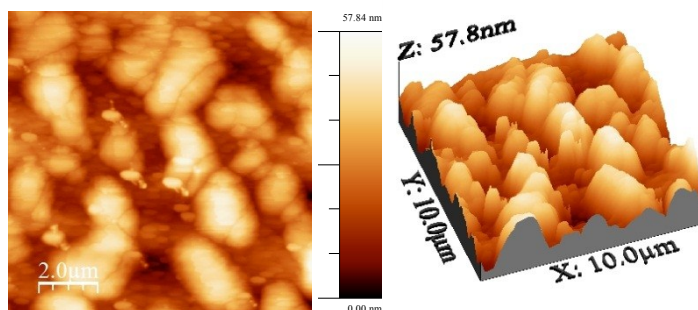
A Figura 5.25 apresenta imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes finos do CL D1, produzidos na heteroestrutura Vidro/Al/D1 nas espessuras de 20 e 40 nm sem TT e com TT.

Figura 5.25 Imagem de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) da superfície do filme fino do CL D1 na estrutura Vidro/Al/CL nas espessuras de (a) 20 nm sem TT, (b) 20 nm com TT, (c) 40 nm sem TT, (d) 40nm com TT.

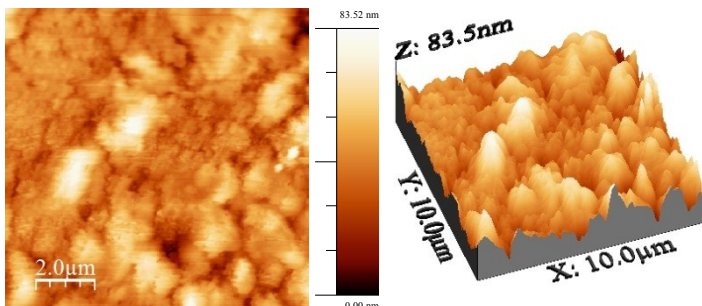
(a) Vidro/Al/D1 20 nm sem TT



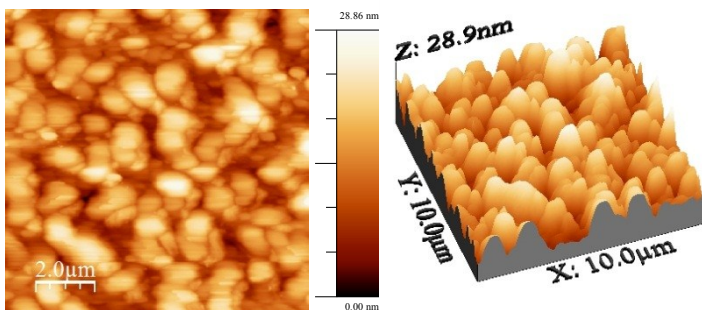
(b) Vidro/Al/D1 20 nm com TT



(c) Vidro/Al/D1 40 nm sem TT



(d) Vidro/Al/D1 40 nm com TT



A Figura 5.25a (imagem de AFM em 2D e 3D) mostra uma superfície com boa homogeneidade para o filme de D1 sobre alumínio, semelhante a apresentada pelo filme de alumínio sobre o vidro (Figura 5.19), com grãos pontiagudos e boa periodicidade de vales e picos. Com o TT (Figura 5.25b) a morfologia do filme de CL apresentou formação de aglomerados, dando origem a grãos maiores e com contorno suave relativo ao filme sem TT e, conseqüentemente, um aumento na rugosidade (ver Tabela 5.11).

Para o filme de CL mais espesso de D1 sobre alumínio (Figura 5.25c) sem TT, a morfologia é relativamente diferente da apresentada pelo filme de CL mais fino, indicando que há um maior preenchimento por parte do CL em relação aos vales apresentados pelo filme de alumínio (Figura 5.19), proporcionando uma superfície mais plana e com a formação de grãos grandes e com contorno bem suave, indicando

a formação de um filme mais compacto. Após o TT (Figura 5.25d), a superfície do filme permanece homogênea, exibindo grãos maiores e com altura e diâmetro bem regulares, tornando o filme mais homogêneo e, conseqüentemente, com uma rugosidade menor. A Tabela 5.11 resume os valores de rugosidade sem e com TT para os filmes de D1 sobre o filme/eletrodo de alumínio.

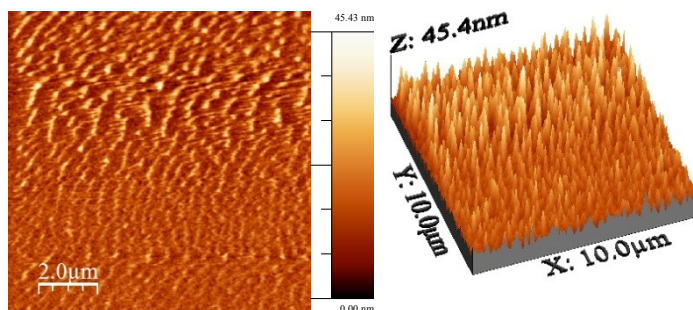
Tabela 5.11 Dados da rugosidade para os filmes do CL D1 na heteroestrutura Vidro/Al/D1 nas espessuras de 20 e 40 nm sem e com TT.

Espessura (nm)	Rugosidade sem TT (nm)	Rugosidade com TT (nm)	Varição da rugosidade (%)
20	4,0	10,2	+ 148
40	10,1	4,4	- 56

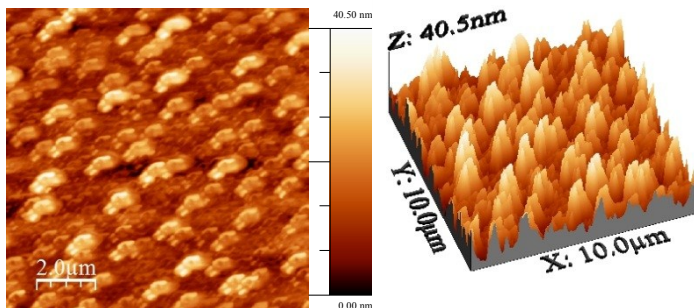
A Figura 5.26 apresenta imagens ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes finos do CL J1, produzidos na estrutura Vidro/Al/J1, nas espessuras de 20 e 40 nm, sem TT e com TT.

Figura 5.26 Imagem de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) da superfície do filme fino do CL J1 na estrutura Vidro/Al/CL nas espessuras de (a) 20 nm sem TT, (b) 20 nm com TT, (c) 40 nm sem TT, (d) 40nm com TT.

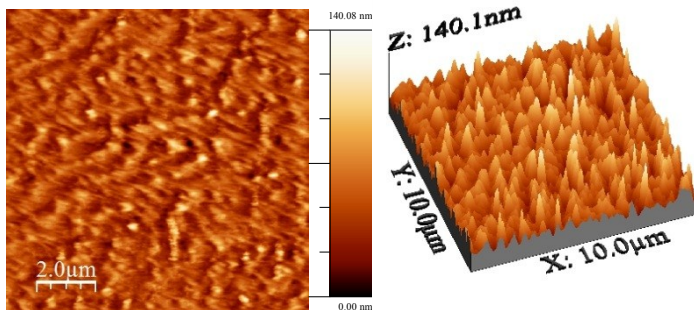
(a) Vidro/Al/J1 20 nm sem TT



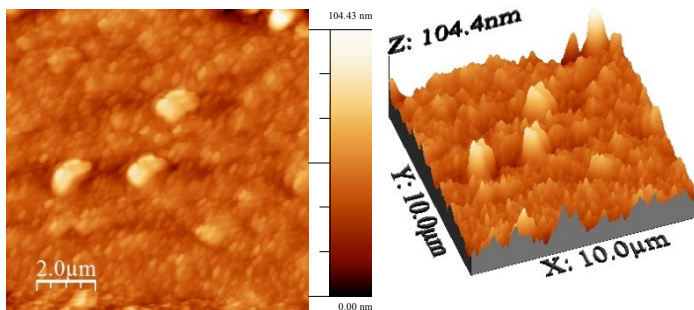
(b) Vidro/Al/J1 20 nm com TT



(c) Vidro/Al/J1 40 nm sem TT



(d) Vidro/Al/J1 40 nm com TT



A Figura 5.26a mostra imagens de AFM do CL J1 sobre o alumínio, em que o mesmo apresenta morfologia semelhante ao filme de CL de D1 (Figura 5.25a) também sobre o alumínio para a mesma

concentração/espessura. Além disso, o filme de CL de J1 apresenta morfologia semelhante à apresentada pelo filme de alumínio sobre vidro (Figura 5.19). Com o TT (Figura 5.26b), a morfologia se mantém semelhante à apresentada antes do TT, no entanto, o diâmetro dos grãos são maiores, e a morfologia apresenta uma rugosidade também maior (ver Tabela 5.12).

Para o filme mais espesso de J1 sobre alumínio (Figura 5.26c), a morfologia apresentada é semelhante a que o filme mais fino apresentou antes do TT (Figura 5.26a), em que os grãos possuem maior diâmetro e contornos mais suaves. Com o TT notam-se algumas regiões com leve formação de agregados, no entanto, a superfície do filme tornou-se bem suave/plana com uma significativa redução na rugosidade. A Tabela 5.12 apresenta de maneira resumida os valores da rugosidade para os filmes do CL J1 na heteroestrutura Vidro/Al/J1 sem e com TT.

Tabela 5.12 Dados da rugosidade para os filmes do CL J1 na heteroestrutura Vidro/Al/J1 nas espessuras de 20 e 40 nm sem e com TT.

Espessura (nm)	Rugosidade sem TT (nm)	Rugosidade com TT (nm)	Varição da rugosidade (%)
20	4,1	6,0	+ 46
40	16,0	8,6	- 86

Os perfis de linha médios dos filmes de D1 e J1, com e sem o TT, na heteroestrutura Vidro/Al/CL são mostrados nas Figuras 5.27 e 5.28, respectivamente.

Figura 5.27 Perfil médio da superfície dos filmes de D1 na heteroestrutura Vidro/Al/CL, nas espessuras de (a) 20 nm e (b) 40 nm, sem e com TT.

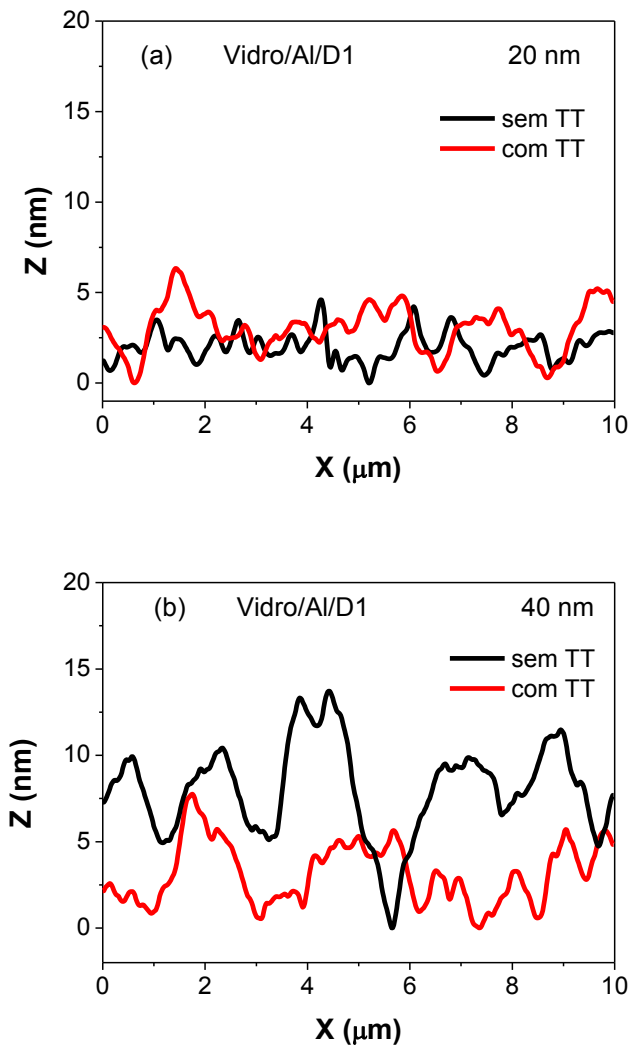
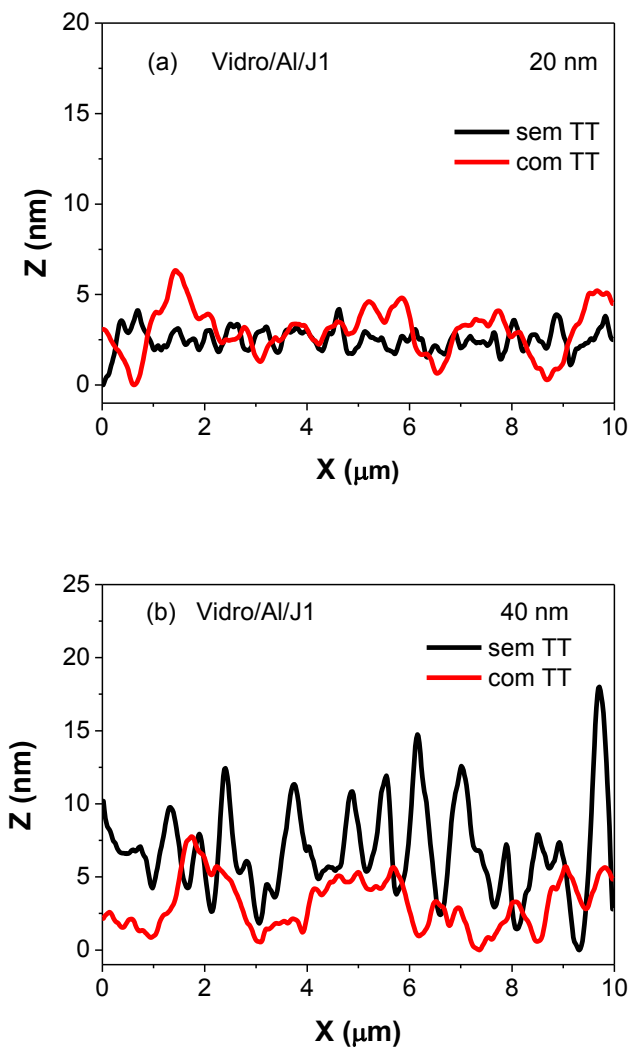


Figura 5.28 Perfil médio da superfície dos filmes de J1 na heteroestrutura Vidro/Al/CL, nas espessuras de (a) 20 nm e (b) 40 nm, sem e com TT.



Os perfis de linha para D1 e J1 na heteroestrutura Vidro/Al/CL (Figuras 5.27 e 5.28) mostraram que para os filmes mais espessos (40 nm) a superfície dos filmes tornaram-se mais suaves e compactas em

relação aos filmes mais finos, apresentando grãos com maior diâmetro e menor altura, também se observa que houve uma redução nos vales.

Estes fatores implicam em uma melhor interface entre o eletrodo de alumínio (ânodo) e o filme de CL, assim como entre o filme de CL e o eletrodo de alumínio (catodo), reduzindo o número de orifícios da heteroestrutura, o que reduz a probabilidade de curtos circuitos.

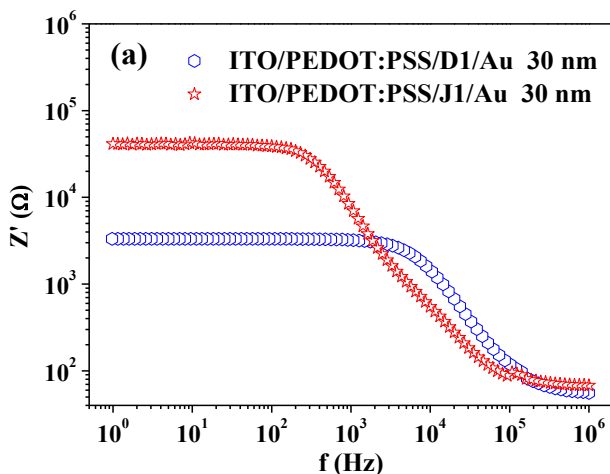
Em suma, o TT realizado proporcionou uma significativa redução nos curtos circuitos, mostrando-se eficiente para este propósito, o que se converteu na boa reprodutibilidade das curvas i/V , tornando possível a caracterização elétrica dos dispositivos fabricados nas heteroestruturas Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL/Au e Vidro/Al/CL/Al.

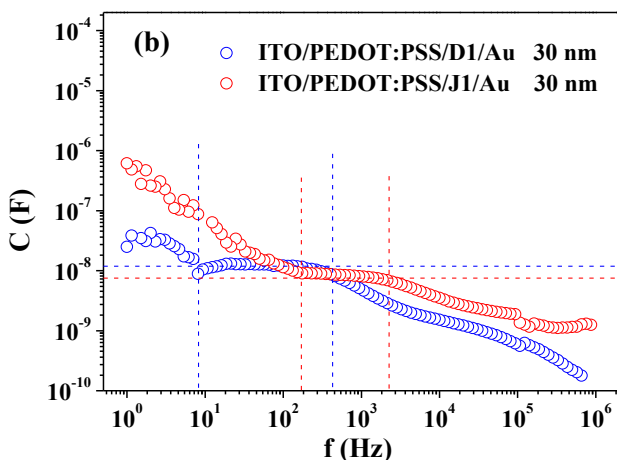
5.6 Caracterização elétrica

5.6.1 Medida da constante dielétrica dos CLs

De acordo com a seção 2.3 foram realizadas medidas de impedância em função da frequência para os compostos D1 e J1, com o objetivo de estimar a constante dielétrica dos mesmos. A Figura 5.29a mostra as curvas de impedância em função da frequência para D1 e J1.

Figura 5.29 (a) Curvas de impedância real em função da frequência e (b) curvas de capacitância em função da frequência para os compostos D1 e J1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au.





Na Figura 5.29a observa-se dois patamares nas curvas da componente real da impedância, Z' . O patamar inferior, que aparece na região de frequências superiores a 10^5 Hz, está relacionado com a resistência dos contatos elétricos e eletrodos (R_s), sendo a contribuição significativa do eletrodo de ITO/PEDOT:PSS. Enquanto que o patamar superior, observado para as frequências inferiores a 10^2 Hz para J1 e 10^3 Hz para D1 estão associados à resistência ôhmica do filme de CL (R_p).

Os valores para R_s são de aproximadamente 56Ω para D1 e 68Ω para J1. As diferenças entre os valores de R_s devem-se a posição do diodo usado na medida (ver Figura 4.8), onde o primeiro diodo, por estar mais próximo do ponto no qual é conectado o terminal elétrico ao anodo, apresenta menor resistência ôhmica que os demais.

Observa-se nas curvas C/f (Figura 5.29b), que a capacitância não é constante em todo o intervalo de frequência. Para estimar a constante dielétrica o valor tomado para a mesma foi o valor médio em cada patamar das curvas apresentadas na Figura 5.29b, o que resultou em $\epsilon_r = 4 \pm 1$ para D1 e $\epsilon_r = 3 \pm 1$ para J1.

5.6.2 Estudo da mobilidade elétrica dos CLs

Para determinar as mobilidades de buracos (μ_B), de elétrons (μ_E) e efetiva (μ_{eff}) dos materiais em estudo, foram confeccionados dispositivos em três espessuras (20, 30 e 40 nm), nas seguintes heteroestruturas: Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL/Au (heteroestrutura para obter μ_B), Vidro/Al/CL/Al (heteroestrutura para obter μ_E) e

Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL/Al para obter μ_{eff} dos portadores de carga. Como a mobilidade dos materiais pode ser diferente para filmes com a mesma espessura, foi realizado o estudo da mobilidade em espessuras distintas, a fim de se obter espessuras nas quais a mobilidade de buracos de D1 seja semelhante à mobilidade de elétrons de J1, o que é fundamental, por exemplo, para uma maior eficiência em células solares com estes materiais.

As etapas de construção dos dispositivos nas heteroestruturas mencionadas acima estão descritas de acordo com o Capítulo 4.

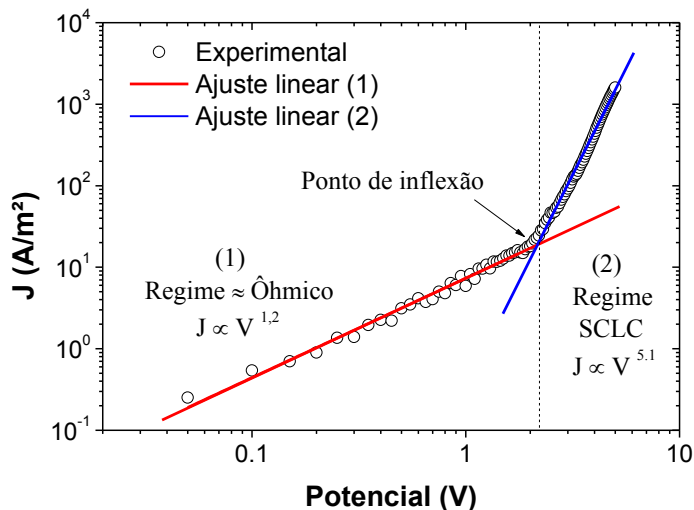
Como grande parte dos dispositivos construídos inicialmente, nas estruturas para determinar as mobilidades de buracos e elétrons, em especial os dispositivos mais finos, de 20 e 30 nm, apresentaram problemas de curto circuito, o TT apresentado na seção 5.5 foi realizado para estes dispositivos.

Neste estudo foram levantadas curvas de corrente em função da tensão aplicada em regime DC, para os dispositivos nas heteroestruturas mencionadas. A partir dos dados obtidos das curvas experimentais (I/V), da área ativa dos dispositivos e da constante dielétrica, as curvas teóricas J/V foram ajustadas utilizando o modelo descrito na seção 2.2, onde foram obtidos os parâmetros μ_0 e γ . A partir disto as curvas de mobilidade em função do campo elétrico foram plotadas, de acordo com a equação 2.4.

As curvas J/V experimentais nas três espessuras apresentaram comportamento aproximadamente ôhmico, ou seja, dependência aproximadamente linear da densidade de corrente em função do potencial aplicado para baixas voltagens. Com o aumento do potencial aplicado a injeção dos portadores de carga tornou-se limitada por carga espacial e a densidade de corrente passou a ter dependência com a voltagem aplicada do tipo $J \propto V^{m+1}$ com $m \geq 1$, caracterizando o regime SCLC.

No ajuste teórico, foi utilizado o intervalo do potencial aplicado acima do ponto de inflexão entre o regime ôhmico e o regime SCLC limitado por armadilhas, até o potencial máximo aplicado, conforme ilustra a Figura 5.30.

Figura 5.30 Curva da densidade de corrente (J) em função do potencial aplicado (V), em escala log-log, ilustrando o regime ôhmico (ajuste linear 1), o SCLC (ajuste linear 2) e o ponto no qual ocorre a transição entre eles, respectivamente.



A Figura 5.31 mostra a curva do módulo da densidade de corrente ($|J|$) em função do potencial aplicado (V) para D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Au, mostrando a ausência de retificação da corrente, o que indica que os eletrodos de ITO/PEDOT:PSS e de Au, apresentam uma diferença de potencial interna aproximadamente nula ($V_{bi} \approx 0$), o que indica que os valores das funções trabalho dos eletrodos em questão são muito próximos, como apresentado no Capítulo 3. A Figura 5.32 mostra a curva $|J|/V$ para J1, onde se conclui o mesmo.

Neste caso os contatos ôhmicos são simétricos, e a injeção/extração de carga (buracos) é limitada apenas pela barreira energética entre a função trabalho do eletrodo e o nível HOMO do CL.

Figura 5.31 Curva do módulo da densidade de corrente em função do potencial aplicado ($|J|/V$) para D1 m escala monolog.

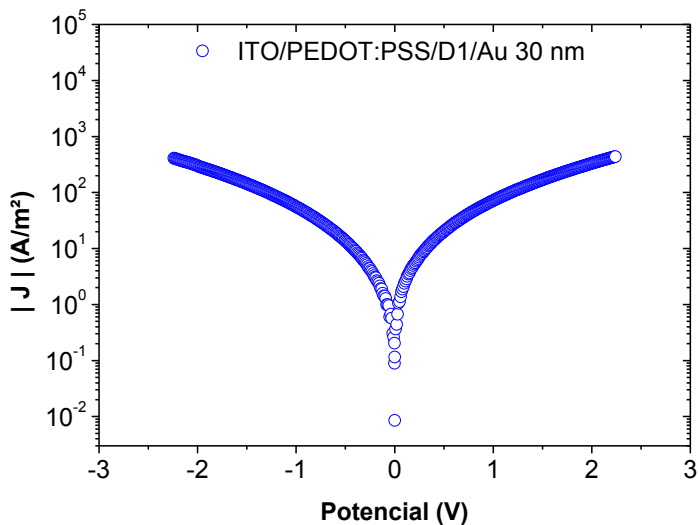
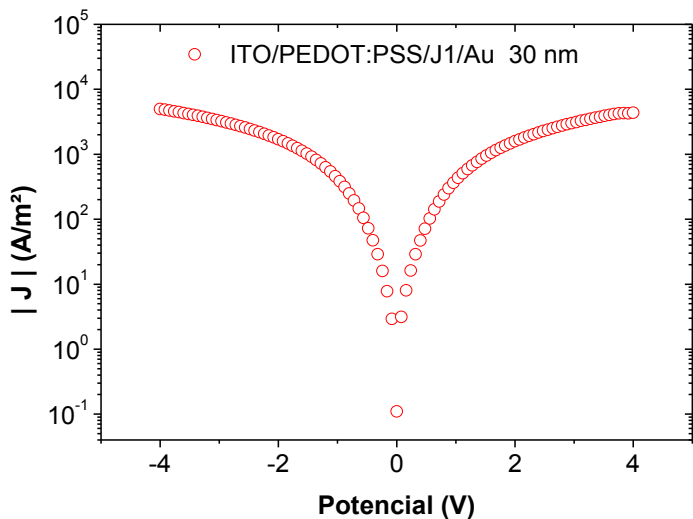
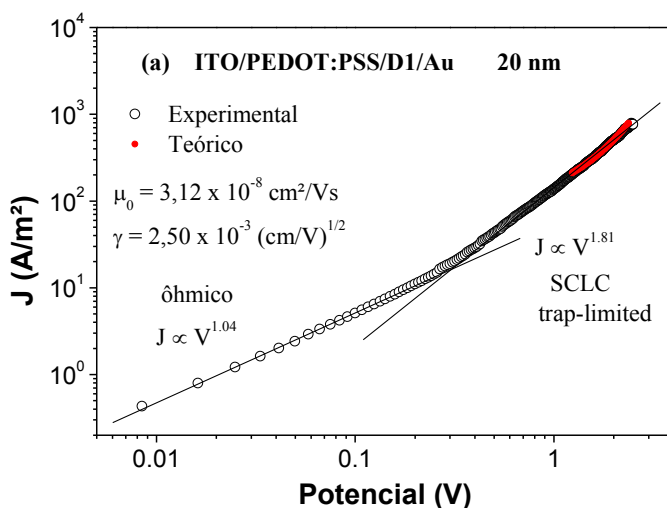


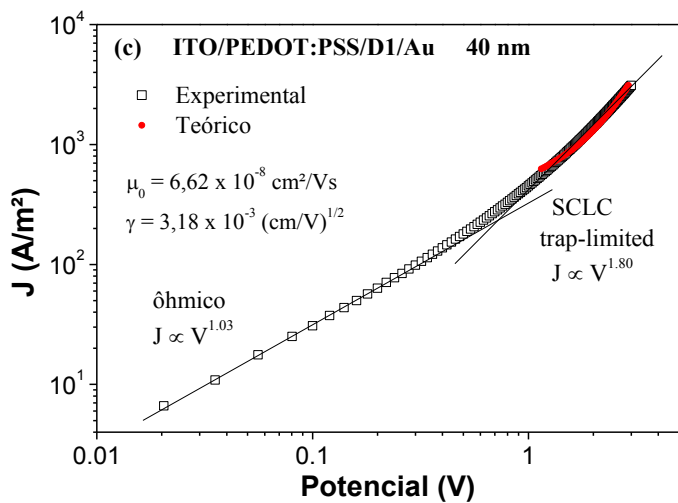
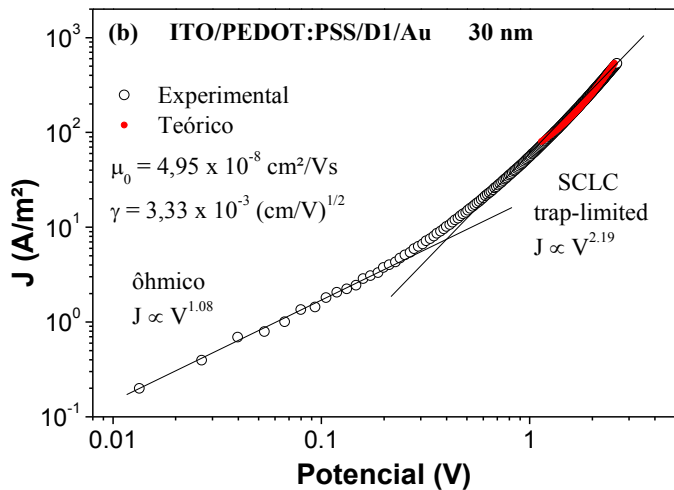
Figura 5.32 Curva do modulo da densidade de corrente em função do potencial aplicado ($|J|/V$) para J1 em escala monolog.



As Figuras 5.33 e 5.34 apresentam algumas das caracterizações elétricas dos compostos D1 e J1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au nas espessuras de 20, 30 e 40 nm, respectivamente.

Figura 5.33 Caracterização elétrica do composto D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.





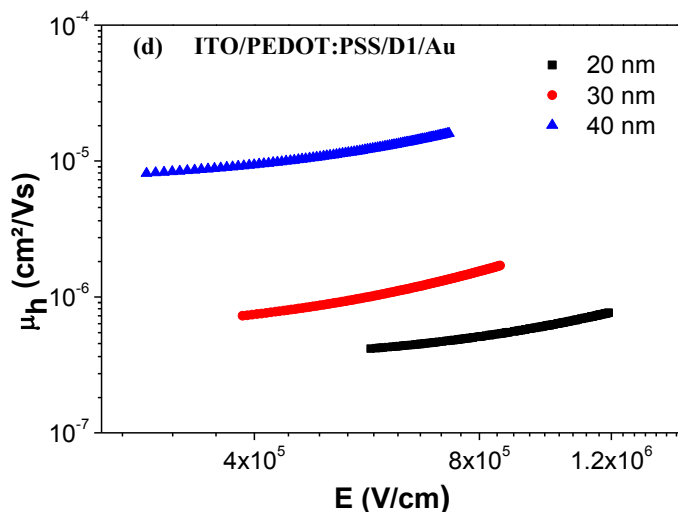
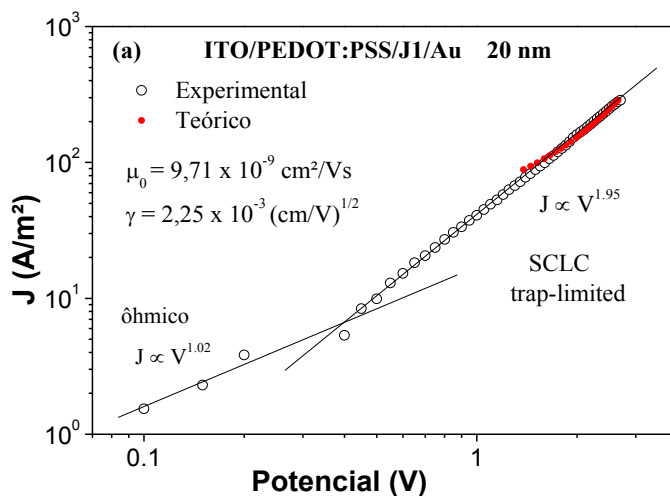
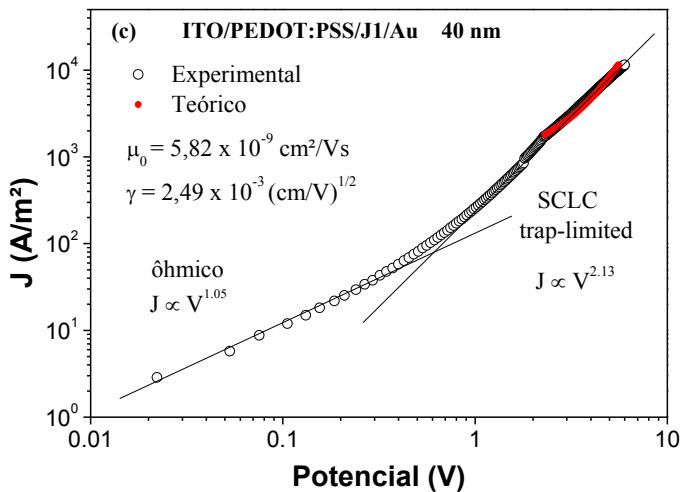
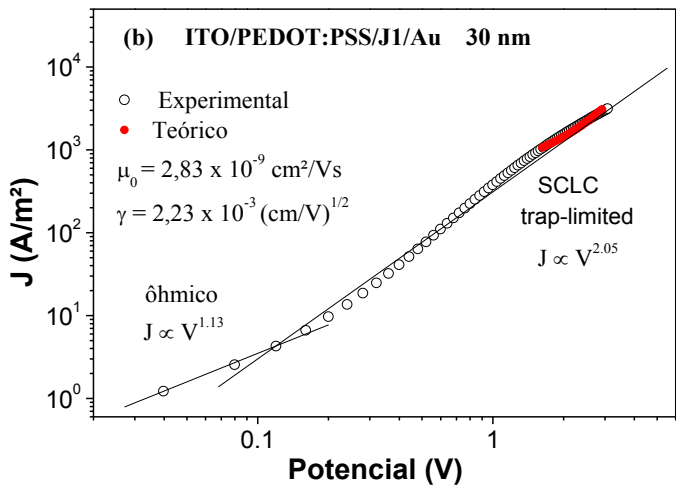
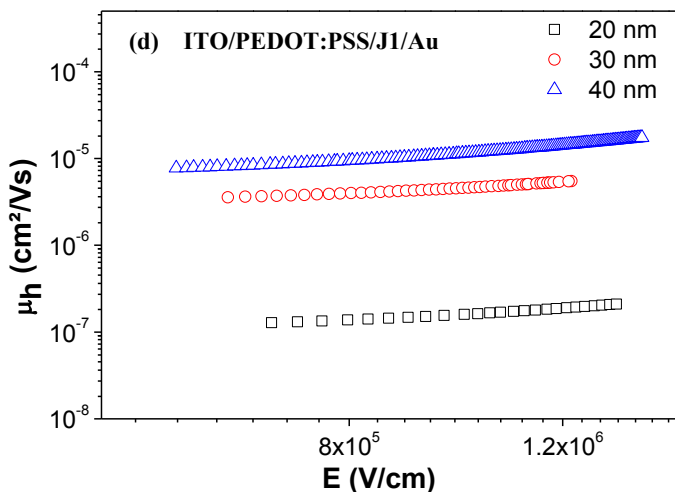


Figura 5.34 – Caracterização elétrica do composto J1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.







As Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam os valores dos parâmetros γ e μ_0 assim como os valores médios das mobilidades e a ordem de grandeza das mesmas para os dispositivos com camada ativa de 20, 30 e 40 nm, nas heteroestruturas para se obter as mobilidades de buracos de D1 e J1, respectivamente.

Tabela 5.13 Valores médios das mobilidades de buracos para D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Au

D1	γ_B (cm/V) ^{1/2}	μ_{0B} (cm^2/Vs)	μ_B^* cm^2/Vs	μ_B^{**} (cm^2/Vs)
20 nm	$2,35 \times 10^{-3}$	$3,27 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-7}$	10^{-6}
30 nm	$3,86 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-8}$	$8,1 \times 10^{-7}$	10^{-6}
40 nm	$3,71 \times 10^{-3}$	$3,32 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-6}$	10^{-5}

*Valores de mobilidade para campo elétrico da ordem de 10^6 V/cm.

** Ordem de grandeza da mobilidade.

Tabela 5.14 Valores médios das mobilidades de buracos para J1 na estrutura ITO/PEDOT/J1/Au

J1	γ_B (cm/V) ^{1/2}	μ_{0B} (cm ² /Vs)	μ_B^* (cm ² /Vs)	μ_B^{**} (cm ² /Vs)
20 nm	2,25 x 10 ⁻³	9,71 x 10 ⁻⁹	1,6 x 10 ⁻⁷	10 ⁻⁷
30 nm	2,23 x 10 ⁻³	2,83 x 10 ⁻⁷	3,0 x 10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
40 nm	2,49 x 10 ⁻³	5,82 x 10 ⁻⁷	1,2 x 10 ⁻⁵	10 ⁻⁵

*Valores de mobilidade para campo elétrico da ordem de 10⁶ V/cm.

** Ordem de grandeza da mobilidade.

Como foi visto na seção 5.5 o tratamento térmico sobre os dispositivos de D1, nas três espessuras, resultou em uma redução de cerca de 40% na rugosidade dos filmes. Tornando a superfície dos filmes mais suave e compacta, o que provavelmente reduziu os curtos circuitos oriundos da evaporação do eletrodo de ouro sobre o filme de CL.

Os valores de μ_B nas três espessuras, para D1, são aproximadamente da mesma ordem de grandeza (10⁻⁶ cm²/vs). O dispositivo de 40 nm apresentou uma mobilidade de aproximadamente uma ordem de grandeza maior em relação aos dispositivos de 20 nm e 30 nm, o que pode estar relacionado com uma melhor interface com o eletrodo de ouro devido a maior homogeneidade da superfície do filme de 40 nm, o que provavelmente favoreceu uma melhor injeção de carga.

Comparando os parâmetros γ e μ_0 (Tabela 5.11), pode-se notar que os mesmos aumentam com o aumento da espessura dos filmes de CL, indicando que o tratamento térmico promoveu uma melhora na organização molecular dos filmes mais espessos e que a largura (σ) da DOS gaussiana, que está associada com o parâmetro μ_0 , é menor nos mesmos, fatores estes que implicam em uma maior mobilidade e melhor injeção de carga. Assim, a maior mobilidade apresentada pelo filme mais espesso deve ser majoritariamente devido a melhor organização molecular, induzida pelo TT.

Para J1 observa-se por meio dos resultados apresentados na Tabela 5.12 que há um aumento na ordem de grandeza da mobilidade com o aumento da espessura do filme, assim como dos parâmetros γ e μ_0 , e que a maior mobilidade foi do dispositivo de 40 nm, semelhante ao resultado de D1. O que corrobora com a hipótese de que a maior mobilidade apresentada pelos filmes mais espessos esteja relacionada

com a melhor organização molecular induzida pelo TT, pois para J1 não houve uma suavização tão significativa da superfície dos filmes mais espessos.

Logo, a maior mobilidade de buracos apresentada pelos dispositivos mais espessos tanto de D1 quanto de J1, é provavelmente em maior parte devido a sua melhor organização molecular induzida pelo TT e em parte por apresentar uma melhor interface entre o filme de CL e o eletrodo de ouro.

Em média a mobilidade de buracos para D1 e J1 é praticamente da mesma ordem (10^{-6} cm²/Vs), estando próximo do valor observado para materiais orgânicos desordenados, no caso dos CLs, desalinados.

Observa-se nas Figuras 5.33d e 5.34d, que as mobilidades de D1 e J1 são aproximadamente constantes para cada espessura, respectivamente. As inclinações do regime SCLC foram aproximadamente iguais a dois, ou seja, $J \propto V^2$. Assim utilizando a lei do quadrado de Mott-Gurney, seção 2.4, com a equação (2.6), foram realizados os ajustes (J/V) e as mobilidades de buracos obtidas são mostradas nas Tabelas 5.15 e 5.16 juntamente com as mobilidades obtidas com o modelo proposto na seção 2.5.

Tabela 5.15 Valores das mobilidades de buracos obtidas pelo modelo apresentado na seção 2.5 e pela lei do quadrado de Mott-Gurney, equação (2.6), para D1.

D1	μ_B (cm ² /Vs)	
	*Modelo Seção 2.5	Lei de Mott-Gurney
20 nm	$5,9 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-7}$
30 nm	$1,8 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-7}$
40 nm	$1,2 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-6}$

*Valor médio no intervalo do ajuste.

Tabela 5.16 Valores das mobilidades de buracos obtidas pelo modelo apresentado na seção 2.5 e pela lei do quadrado de Mott-Gurney, equação (2.6), para J1.

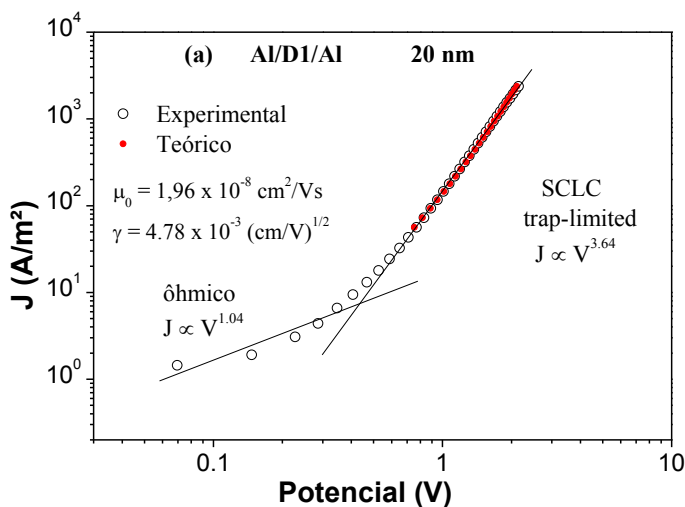
J1	μ_B (cm ² /Vs)	
	*Modelo Seção 2.5	Mott-Gurney seção 2.4
20 nm	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$
30 nm	$4,6 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$
40 nm	$1,3 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-6}$

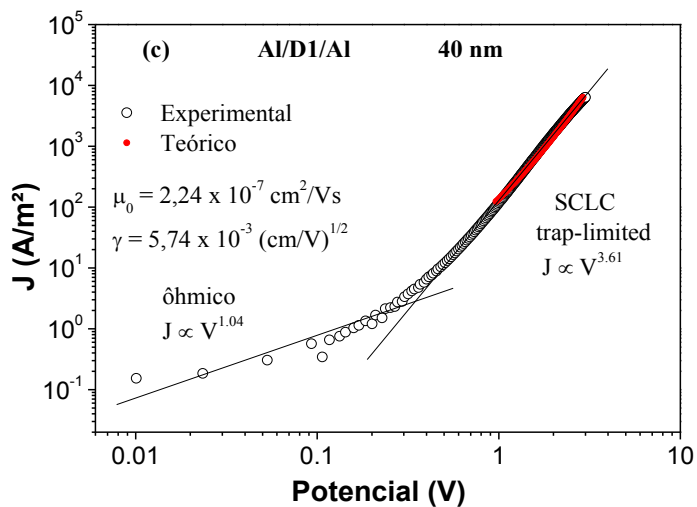
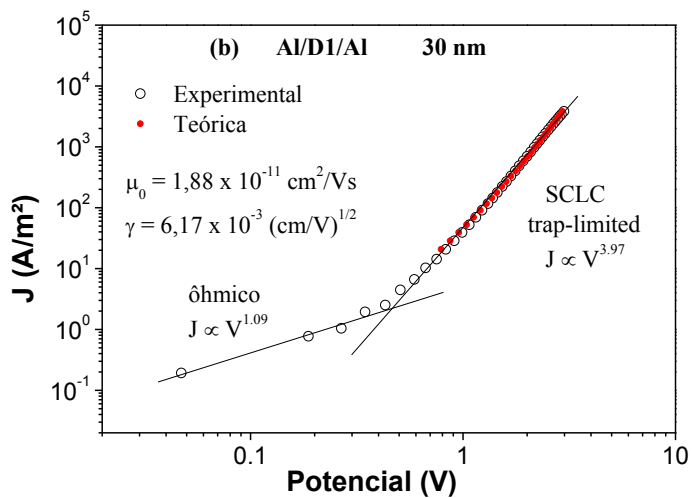
*Valor médio no intervalo do ajuste.

As Tabelas 5.15 e 5.16 mostram que as mobilidades obtidas pela lei do quadrado de Mott-Gurney estão em boa concordância com as mobilidades obtidas pelo modelo proposto na seção 2.5, apresentando aproximadamente a mesma ordem de grandeza.

As Figuras 5.35 e 5.36 apresentam algumas das caracterizações elétricas dos compostos D1 e J1, respectivamente, na estrutura Al/CL/Al nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. A mesma ausência de retificação observada para os dispositivos na estrutura para mobilidade de buracos foi observada nestes dispositivos, indicando que os contatos são ôhmicos e simétricos.

Figura 5.35 Caracterização elétrica do composto D1 na estrutura Al/CL/Al. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado, em escala log-log, nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.





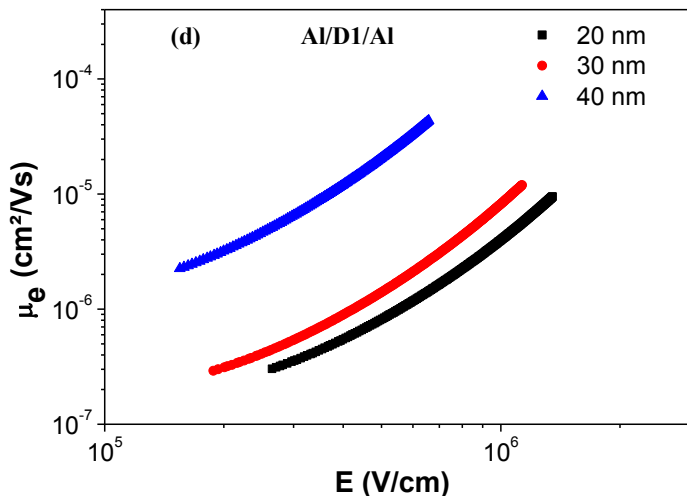
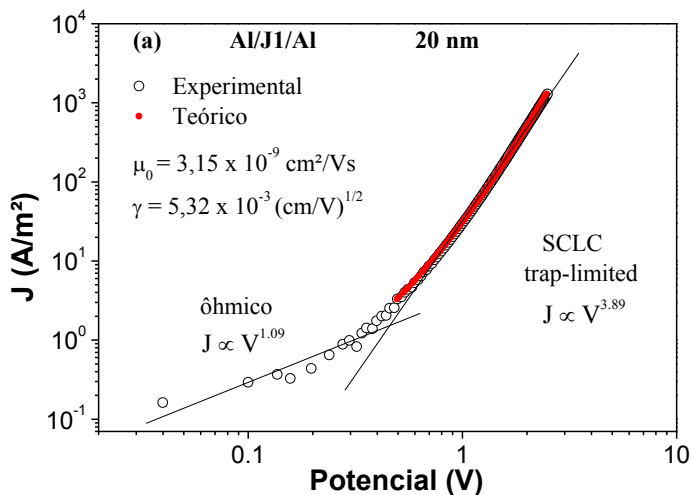
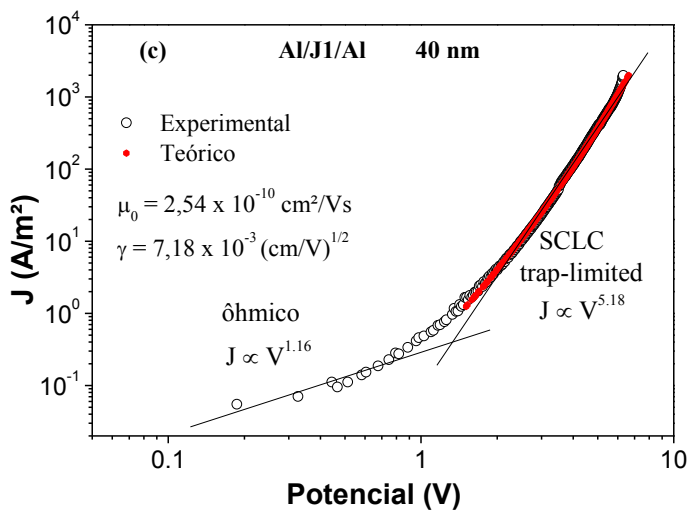
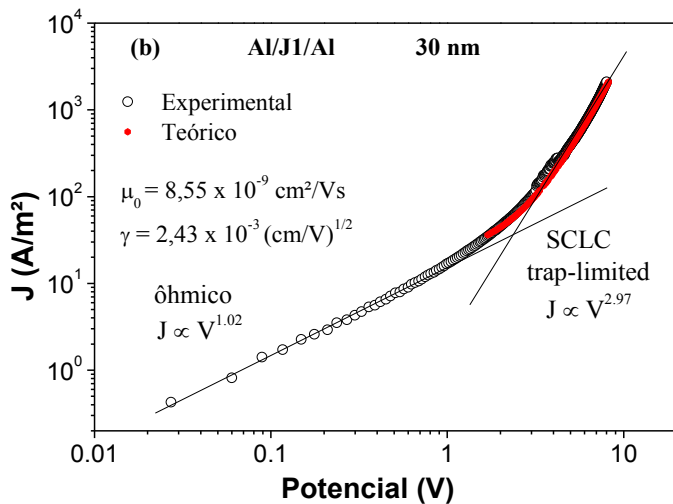
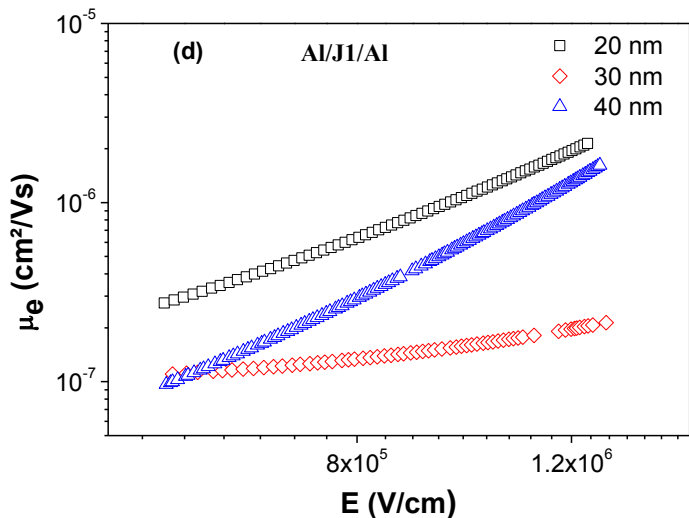


Figura 5.36 Caracterização elétrica do composto J1 na estrutura Al/CL/Al. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado, em escala log-log, nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.







As Tabelas 5.15 e 5.16 apresentam os valores dos parâmetros γ e μ_0 assim como os valores médios das mobilidades e a ordem de grandeza das mesmas para os dispositivos com camada ativa de 20, 30 e 40 nm, nas estruturas para se obter as mobilidades de elétrons de D1 e J1.

Nesta estrutura as curvas J/V apresentaram no regime SCLC dependência sempre superior à quadrática, ($J \propto V^{m+1}, m > 1$), não sendo possível o ajuste com a lei de Mott-Gurney.

Tabela 5.17 Valores médios das mobilidades de elétrons para D1 na estrutura Al/D1/Al.

D1	γ_E (cm/V) ^{1/2}	μ_{0E} (cm^2/Vs)	μ_E^* (cm^2/Vs)	μ_E^{**} (cm^2/Vs)
20 nm	$5,12 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-6}$	10^{-5}
30 nm	$5,72 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-6}$	10^{-5}
40 nm	$6,82 \times 10^{-3}$	$9,58 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-5}$	10^{-5}

*Valores de mobilidade para campo elétrico da ordem de 10^6 V/cm

** Ordem de grandeza da mobilidade

Tabela 5.18 Valores médios das mobilidades de elétrons para J1 na estrutura Al/J1/Al.

J1	γ_E (cm/V) ^{1/2}	μ_{0E} (cm ² /Vs)	μ_E^* (cm ² /Vs)	μ_E^{**} (cm ² /Vs)
20 nm	5,32 x 10 ⁻³	3,15 x 10 ⁻⁹	2,1 x 10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
30 nm	2,43 x 10 ⁻³	8,55 x 10 ⁻⁹	7,5 x 10 ⁻⁷	10 ⁻⁶
40 nm	4,03 x 10 ⁻³	1,05 x 10 ⁻⁹	3,3 x 10 ⁻⁷	10 ⁻⁶

*Valores de mobilidade para campo elétrico da ordem de 10⁶ V/cm

** Ordem de grandeza da mobilidade

As mobilidades de elétrons de D1 e J1 apresentam aproximadamente a mesma ordem de grandeza para as três espessuras, sendo 10⁻⁵ cm²/Vs para D1 e 10⁻⁶ cm²/Vs para J1.

O CLs D1 e J1 apresentaram parâmetro γ médio de 5,6 e 3,9 x 10⁻³ (cm/V)^{1/2} e parâmetro μ_0 da ordem de 10⁻⁷ e 10⁻⁸ cm²/Vs, respectivamente. O que indica melhor organização molecular para D1 e, conseqüentemente, um melhor transporte de carga.

Tanto D1 quanto J1 apresentaram parâmetro γ na estrutura para obter mobilidade de elétrons cerca de duas vezes maior que na estrutura para obter mobilidade de buracos, indicando que provavelmente existe uma melhor organização molecular nos materiais quando na estrutura Al/Cl/Al e isto favorece um melhor transporte via salto para elétrons. Com isso, a mobilidade de elétrons foi superior em aproximadamente uma ordem de grandeza em relação à mobilidade de buracos para D1 e J1.

De forma geral, as mobilidades de elétrons e buracos apresentadas são próximas e relativamente baixas em comparação com outros semicondutores orgânicos [128-130], que apresentam mobilidades da ordem de 10⁻³ a 10² cm²/Vs.

As baixas mobilidades apresentadas decorrem do fato dos CLs estarem desalinhados. Logo, um dos objetivos futuros é alinhar homeotropicamente estes compostos. Entretanto, observando as tabelas de mobilidades de buracos de D1 e de elétrons de J1, pode-se notar que várias combinações podem ser feitas, devido ao equilíbrio entre elas, o que é fundamental para aplicações em OPVs e OLEDs.

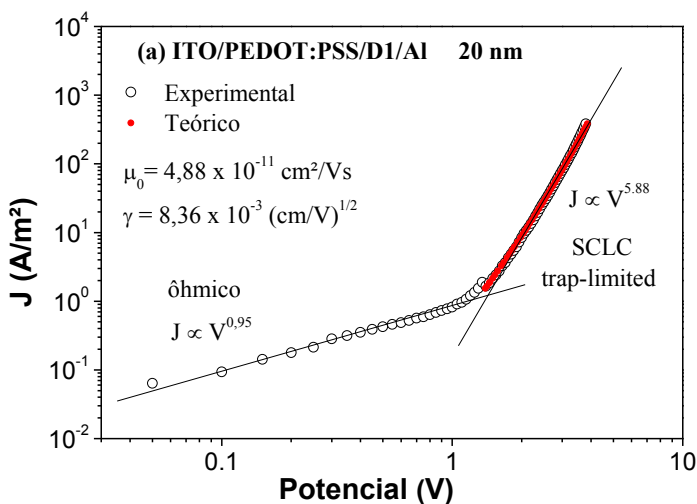
5.7 Dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al para obter a mobilidade efetiva (μ_{eff})

Os dispositivos construídos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al, não apresentaram curtos circuitos como relatado para os dispositivos nas estruturas ITO/PEDOT:PSS/CL/Au e Al/CL/Al, por isso não foi realizado o tratamento térmico apresentado na seção 5.5 nestes dispositivos.

As Figuras 5.37 e 5.38, apresentam algumas das caracterizações elétricas dos compostos D1 e J1, respectivamente, na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al nas espessuras de 20, 30 e 40 nm, para se obter as mobilidades efetivas.

As curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico para D1 são mostradas nas Figuras 5.39 a 5.40. Os valores médios das mobilidades de cada diodo, dentro do intervalo do ajuste, e a média das mobilidades efetivas para D1 são mostrados nas Tabelas 5.19 a 5.21.

Figura 5.37 Caracterização elétrica do composto D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado, em escala log-log, nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.



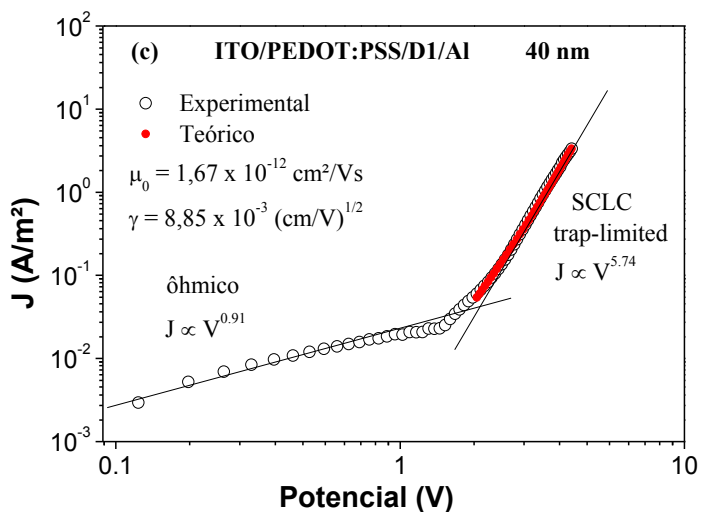
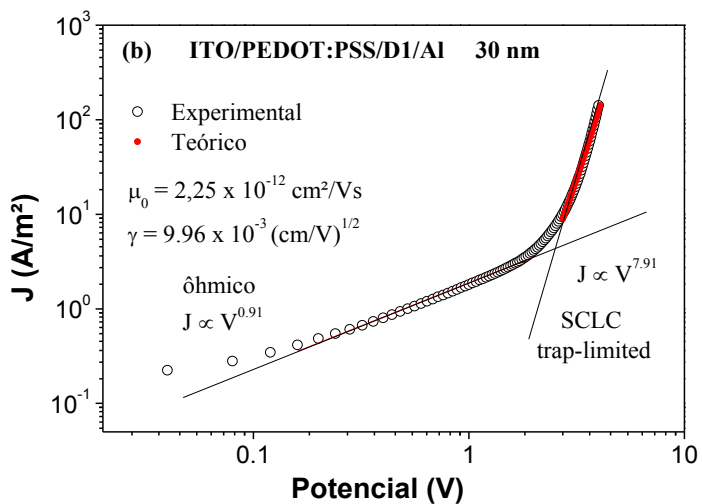
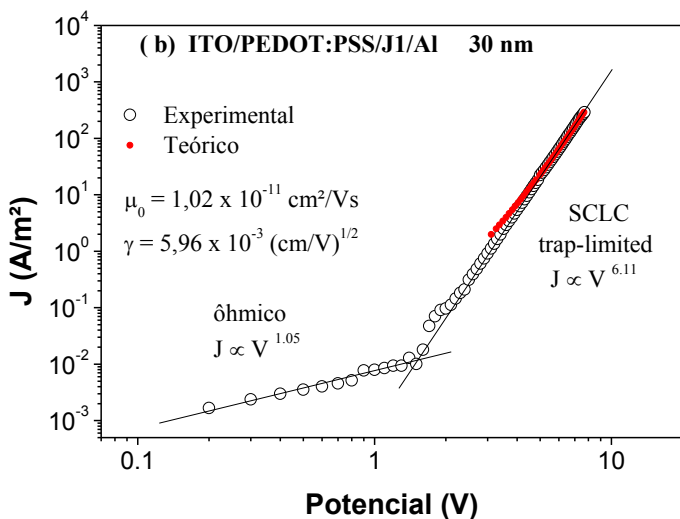
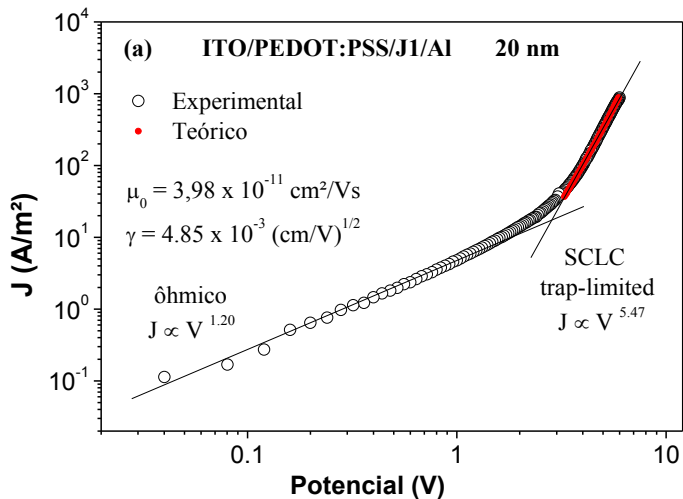


Figura 5.38 Caracterização elétrica do composto J1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado nas espessuras de (a) 20 nm, (b) 30 nm e (c) 40 nm, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. Em (d) gráficos das mobilidades em função do campo elétrico aplicado, em escala log-log, nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.



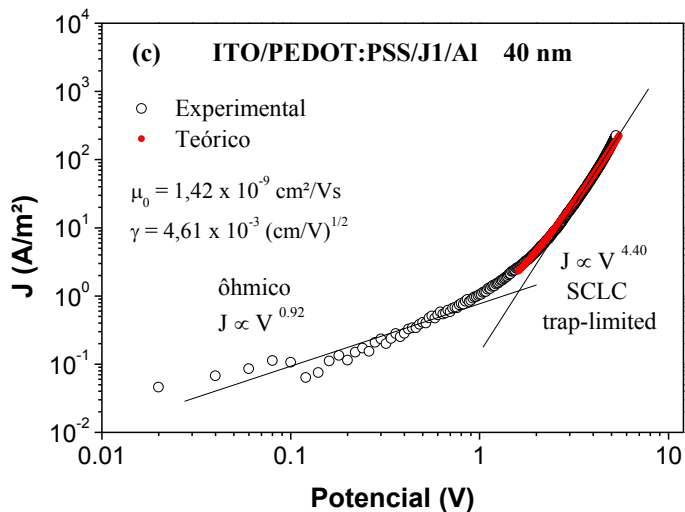


Figura 5.39 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 20 nm.

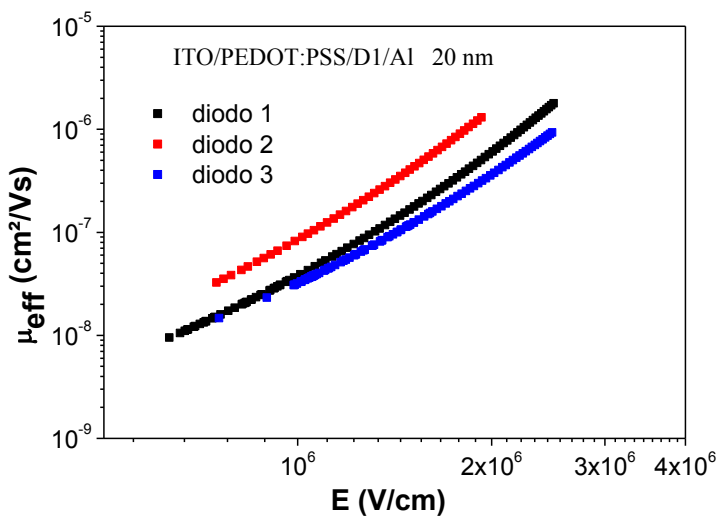


Tabela 5.19 Valores das mobilidades efetivas na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 20 nm.

Dispositivo: ITO/PEDOT:PSS/D1/Al 20 nm		
Diodo	* μ_{eff} (cm ² /Vs)	** μ_{eff} (cm ² /Vs)
1	$3,31 \times 10^{-7}$	
2	$3,76 \times 10^{-7}$	$3,05 \times 10^{-7}$
3	$2,07 \times 10^{-7}$	

* Valor médio da mobilidade efetiva dentro do intervalo do ajuste.

** Média das mobilidades efetivas.

Figura 5.40 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 30 nm.

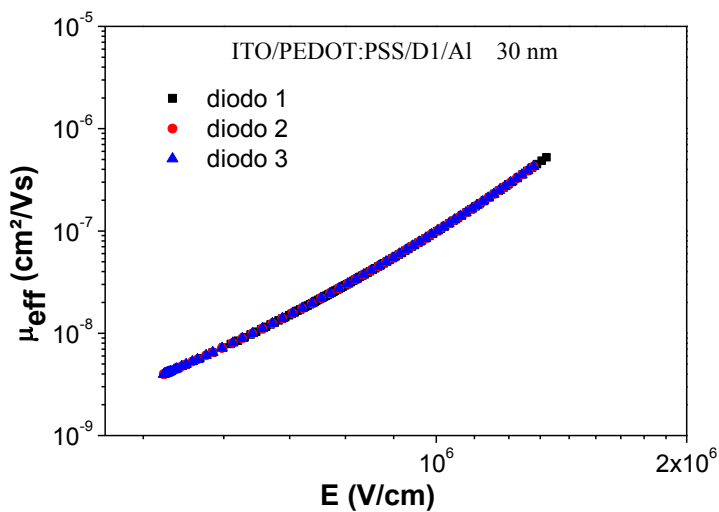


Tabela 5.20 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 30 nm.

Dispositivo: ITO/PEDOT:PSS/D1/Al 30 nm		
Diodo	* μ_{eff} (cm ² /Vs)	** μ_{eff} (cm ² /Vs)
1	$8,60 \times 10^{-8}$	
2	$6,66 \times 10^{-8}$	$7,31 \times 10^{-8}$
3	$6,65 \times 10^{-8}$	

* Valor médio da mobilidade efetiva dentro do intervalo do ajuste.

** Média das mobilidades efetivas.

Figura 5.41 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 40 nm.

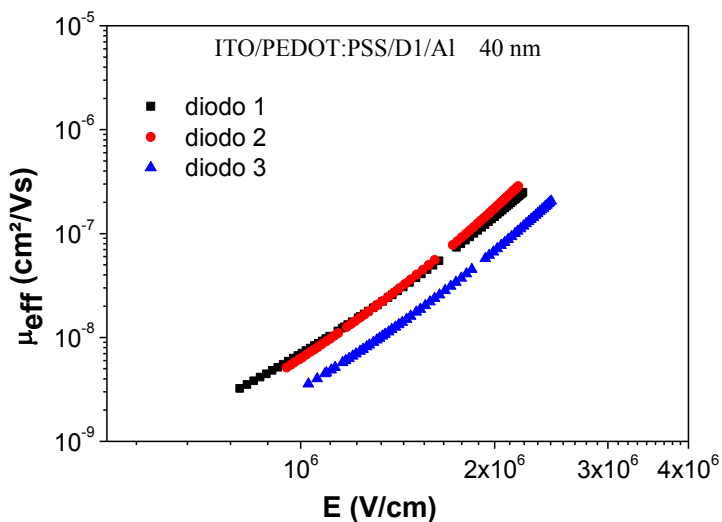


Tabela 5.21 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/D1/Al com espessura da camada ativa de 40 nm.

Dispositivo: ITO/PEDOT:PSS/D1/Al 40 nm		
Diodo	* μ_{eff} (cm ² /Vs)	** μ_{eff} (cm ² /Vs)
1	$7,35 \times 10^{-8}$	
2	$9,61 \times 10^{-8}$	$7,67 \times 10^{-8}$
3	$6,05 \times 10^{-8}$	

* Valor médio da mobilidade efetiva dentro do intervalo do ajuste.

** Média das mobilidades efetivas.

As Figuras 5.42 a 5.44 apresentam as curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico para J1, e as Tabelas 5.22 a 5.24 apresentam os valores médios das mobilidades efetivas e a média das mesmas.

Figura 5.42 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 20 nm.

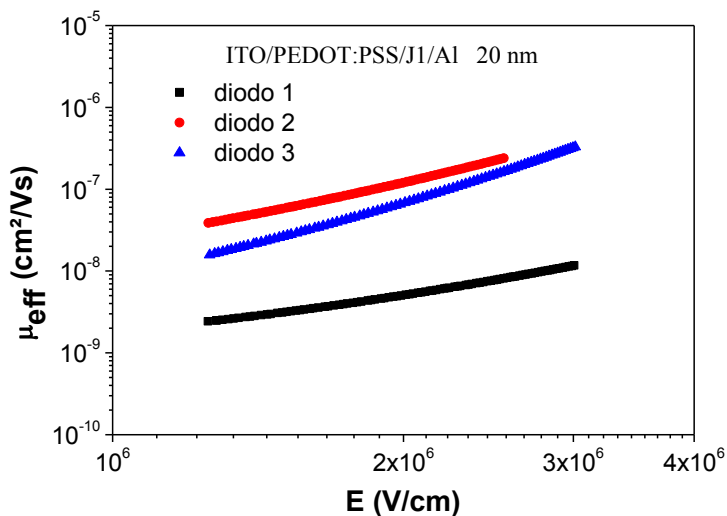


Tabela 5.22 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 20 nm.

Dispositivo: ITO/PEDOT:PSS/J1/Al 20 nm		
Diodo	* μ_{eff} (cm ² /Vs)	** μ_{eff} (cm ² /Vs)
1	$6,03 \times 10^{-9}$	
2	$1,08 \times 10^{-7}$	$7,43 \times 10^{-8}$
3	$1,09 \times 10^{-7}$	

* Valor médio da mobilidade efetiva dentro do intervalo do ajuste.

** Média das mobilidades efetivas.

Figura 5.43 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 30 nm.

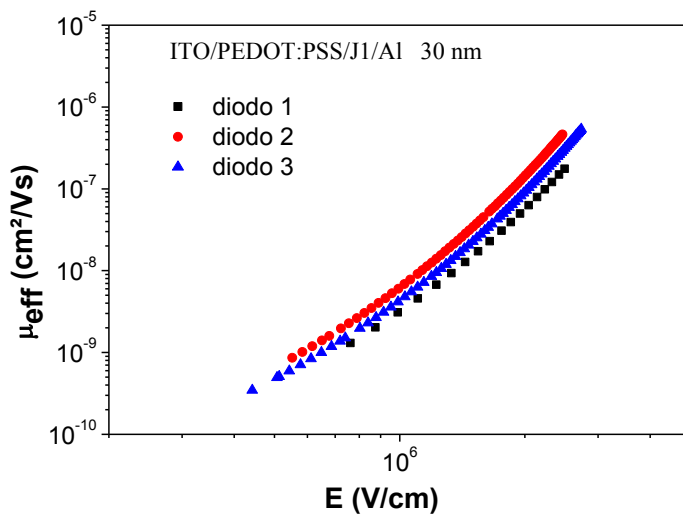


Tabela 5.23 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 30nm.

Dispositivo: ITO/PEDOT:PSS/J1/Al 30 nm		
Diodo	*μ_{eff} (cm²/Vs)	**μ_{eff} (cm²/Vs)
1	$4,93 \times 10^{-8}$	
2	$1,24 \times 10^{-7}$	$1,02 \times 10^{-7}$
3	$1,33 \times 10^{-7}$	

* Valor médio da mobilidade efetiva dentro do intervalo do ajuste.

** Média das mobilidades efetivas.

Figura 5.44 Curvas de mobilidade efetiva em função do campo elétrico de três diodos de um mesmo dispositivo feito na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 40 nm.

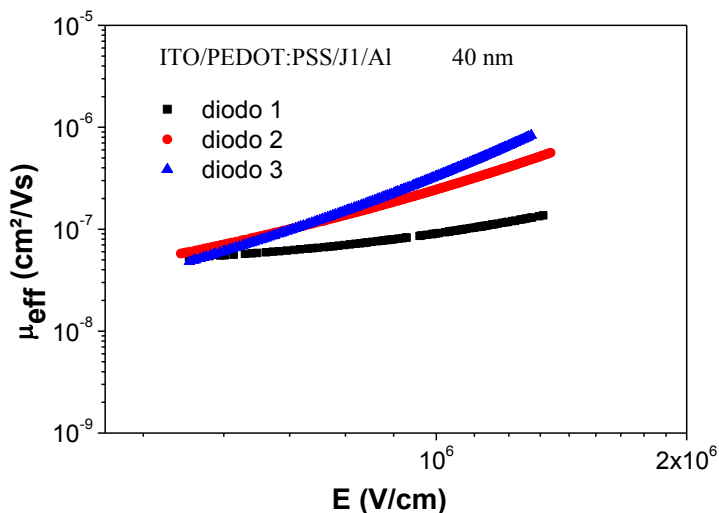


Tabela 5.24 Valores das mobilidades na estrutura ITO/PEDOT:PSS/J1/Al com espessura da camada ativa de 40 nm.

Dispositivo: ITO/PEDOT:PSS/J1/Al 40 nm		
Diodo	*μ_{eff} (cm²/Vs)	**μ_{eff} (cm²/Vs)
1	$8,71 \times 10^{-8}$	
2	$2,26 \times 10^{-7}$	$2,02 \times 10^{-7}$
3	$2,92 \times 10^{-7}$	

* Valor médio da mobilidade efetiva dentro do intervalo do ajuste.

** Média das mobilidades efetivas.

As Tabelas 5.25 e 5.26 resumem os resultados obtidos para os parâmetros γ , μ_0 e para as mobilidades efetivas de D1 e J1, respectivamente.

Tabela 5.25 Valores médios dos parâmetros γ , μ_0 , da mobilidade efetiva e da ordem de grandeza de μ_{eff} para D1.

D1	γ (cm/V) ^{1/2}	μ_0 (cm ² /Vs)	* μ_{eff} (cm ² /Vs)	** μ_{eff} (cm ² /Vs)
20nm	6,89 x 10 ⁻³	4,10 x 10 ⁻¹¹	3,0 x 10 ⁻⁷	10 ⁻⁷
30nm	9,83 x 10 ⁻³	2,26 x 10 ⁻¹²	7,3 x 10 ⁻⁸	10 ⁻⁷
40nm	7,39 x 10 ⁻³	1,79 x 10 ⁻¹²	7,7 x 10 ⁻⁸	10 ⁻⁷

* Valor médio da mobilidade efetiva no intervalo do ajuste, com campo elétrico da ordem de 10⁶ V/cm.

** Ordem de grandeza da mobilidade efetiva.

Tabela 5.26 Valores médios dos parâmetros γ , μ_0 , da mobilidade efetiva média e da ordem de grandeza de μ_{eff} para J1.

J1	γ (cm/V) ^{1/2}	μ_0 (cm ² /Vs)	μ_{eff} * (cm ² /Vs)	μ_{eff} ** (cm ² /Vs)
20nm	3,64 x 10 ⁻³	1,74 x 10 ⁻¹⁰	7,4 x 10 ⁻⁸	10 ⁻⁷
30nm	5,96 x 10 ⁻³	1,02 x 10 ⁻¹¹	1,02 x 10 ⁻⁷	10 ⁻⁷
40nm	4,54 x 10 ⁻³	1,90 x 10 ⁻⁹	2,0 x 10 ⁻⁷	10 ⁻⁷

* Valor médio da mobilidade efetiva no intervalo do ajuste, com campo elétrico da ordem de 10⁶ V/cm.

** Ordem de grandeza da mobilidade efetiva.

As mobilidades efetivas médias, de D1 e J1, são da mesma ordem de grandeza, 10⁻⁷ cm²/Vs, para as três espessuras, isto está de acordo com a hipótese de que a mobilidade depende majoritariamente da organização molecular dos filmes, que neste caso deve ser muito semelhante, pois os mesmos não receberam o tratamento térmico discutido na seção 5.5.

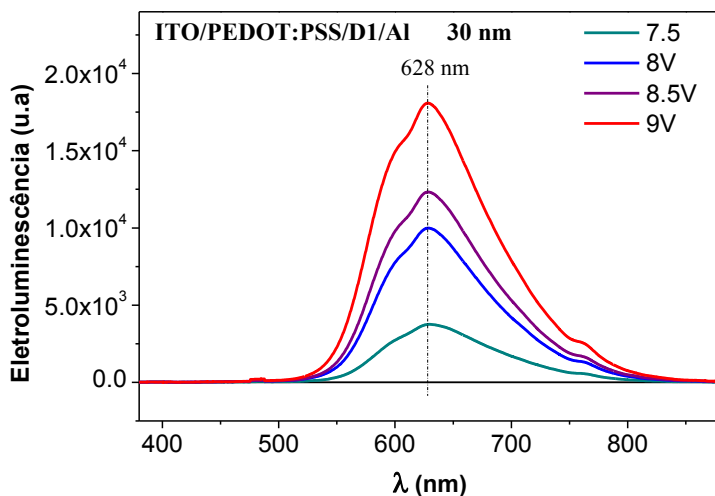
Os parâmetros γ e μ_0 para D1 e J1, apresentam valores próximos para os dispositivos nas três espessuras, indicando que a organização molecular dos filmes, para cada composto, é semelhante.

Portanto, a ordem de grandeza das mobilidades apresentadas pelos CLs D1 e J1 neste trabalho são típicas, estando de acordo com a

literatura, em que os valores obtidos para a mobilidade efetiva para CLs similares e utilizando a mesma técnica e modelo teórico estão entre 10^{-7} e 10^{-2} cm^2/Vs [48, 49], quando desalinhados e alinhados, respectivamente. Logo, um dos principais objetivos futuros é alinhar homeotopicamente estes materiais para obter mobilidades superiores.

Embora as mobilidades apresentadas sejam baixas, com relação a outros materiais orgânicos, o razoável equilíbrio no transporte de cargas (mobilidades de buracos e de elétrons aproximadamente na mesma ordem de grandeza) culminou com a eletroluminescência do composto D1 como mostra a Figura 5.45.

Figura 5.45 Espectros de eletroluminescência do dispositivo D1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al com camada ativa de 30 nm, para diferentes potenciais aplicados.



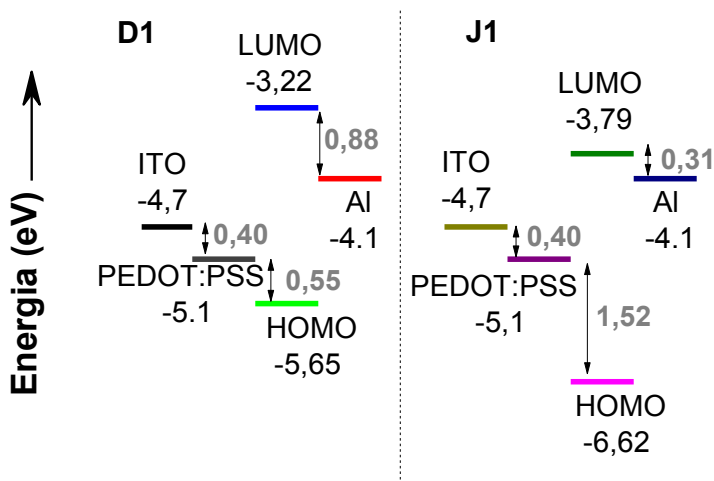
O espectro de eletroluminescência apresentado é bem semelhante ao espectro de PL do composto D1 em filme. Apresentando um máximo da banda de emissão em 628 nm. Os dispositivos de 20 e 40 nm do composto D1 na mesma estrutura também apresentaram eletroluminescência semelhante.

O composto J1 não apresentou eletroluminescência que pudesse ser detectada pelo espectrômetro utilizado, a medida foi realizada nas mesmas condições que para D1. A ausência ou a fraca eletroluminescência apresentado por J1 pode ser explicado em parte

pelo seu tempo de vida do estado excitado, que por ser maior possibilita que outros processos de decaimento não radiativo sejam majoritários, reduzindo assim a probabilidade de recombinações entre elétrons e buracos injetados.

A diferença entre a função trabalho dos eletrodos usados em relação aos níveis energéticos do HOMO e do LUMO (Figura 5.46), que com relação a J1 são menos adequados, podem também ter contribuído para a não ocorrência da eletroluminescência deste composto.

Figura 5.46 Digrama ilustrativo dos níveis de energia HOMO e LUMO dos CLs e das funções trabalho dos eletrodos, para os dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Em cinza, os valores aproximados das barreiras de injeção de buracos e elétrons.



CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A caracterização dos cristais líquidos inéditos, D1 com centro pireno e J1 com centro perileno, foi apresentada com o objetivo de investigar as propriedades intrínsecas destes materiais como camada ativa para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. De forma que o composto D1 exibe a mesofase colunar hexagonal e retangular, e o composto J1 exibe a mesofase colunar com simetria hexagonal, ambos em um amplo intervalo de temperatura, incluindo a temperatura ambiente. Isto é vantajoso para aplicações em dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

A caracterização mesomórfica realizada por meio de DSC, da microscopia óptica de luz polarizada e difração de raios X investigou a estabilidade térmica da mesofase destes compostos. A caracterização óptica apontou que estes materiais exibem propriedades fotofísicas na região do visível do espectro eletromagnético. A medida de fotoluminescência em função da temperatura do composto J1 apresentou redução da fluorescência na mesofase colunar hexagonal, e um aumento na transição para a fase isotrópica. De forma que isto também foi retratado no processo de resfriamento. Este efeito corroborou com as medidas de raios X, indicando uma estrutura colunar ordenada na mesofase, o que possibilita difusão do éxciton e consequente perda não radiativa de energia. O composto D1, quando em filme casting (espesso), apresentou uma emissão muito baixa, o que não permitiu obter a medida de fotoluminescência para o mesmo. A baixa fotoluminescência de D1 pode estar relacionada com uma menor organização molecular da fase colunar quando em filme espesso, da ordem de micrometros (10^{-6} m), o que aumenta a probabilidade de processos não radiativos levando a quase total extinção da luminescência.

As medidas de absorção e de fotoluminescência das misturas dos dois compostos na proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 em solução e no estado sólido mostraram a preservação das características monoméricas dos compostos puros (D1 e J1). A emissão por estado exciplex confirma a transferência eficiente de carga entre os dois compostos. No entanto, no espectro de emissão no estado sólido, estados exciplex dominam a emissão, pois a energia associada equivale à diferença entre LUMO do J1 e HOMO do D1. As medidas do tempo de vida do estado excitado em

solução mostraram um único tempo de vida atribuído à emissão monomérica dos compostos puros. Devido ao rendimento quântico de D1 ser maior, o mesmo teve maior contribuição para a fluorescência total das misturas 3:1 e 1:1. Sendo que a contribuição do J1 para a emissão total supera D1 somente para a concentração 1:3, ou seja, quando a concentração de J1 é três vezes maior. Nas misturas em solução foram observados dois tempos de vida, sendo estes referentes aos tempos de vida monomérico dos compostos puros. Em filme as medidas de tempo de vida dos compostos individuais indicaram efeitos de agregação molecular e a presença de novas espécies emissoras associadas a estados exciplex, concordando com as novas bandas de emissão deslocadas para maiores comprimentos de onda.

A caracterização morfológica permitiu verificar o efeito da concentração da solução na rugosidade da superfície e espessura. De modo geral, as rugosidades ficaram abaixo de 10 nm, o que é adequado para aplicação em dispositivos. O tratamento térmico dos filmes antes da evaporação do eletrodo metálico demonstrou ser eficiente para ambos os materiais, nas medidas elétricas, pois reduziu significativamente os curtos circuitos e proporcionou boa estabilidade e reprodutividade das curvas J/V.

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. Para ambos os materiais a mobilidades de elétrons como de buracos são aproximadamente da mesma ordem de grandeza, apesar de serem consideradas baixas em termos de materiais orgânicos. Entretanto, este balanço no transporte de cargas resultou na eletroluminescência do composto D1. No entanto, o composto J1 não apresentou eletroluminescência, isto pode estar associado ao fato do mesmo apresentar tempo de vida do estado excitado maior o que pode favorecer a perda de energia do estado excitado sem recombinação dos éxcitons. Além disso, a função trabalho dos eletrodos não é a mais adequada aos níveis de energia HOMO e LUMO de J1. Além disso, foi possível observar que as mobilidades de buracos para ambos os compostos D1 e J1, são praticamente constantes dentro da região do ajuste. No entanto, para a mobilidade de elétrons observa-se que para ambos os compostos D1 e J1, há uma maior dependência do campo elétrico. Isto indica que para ambos os compostos os estados de armadilhas para elétrons são mais uniformes ou menos energéticos.

Por fim, a somatória dos resultados obtidos permitiu concluir que os dois compostos são eletronicamente complementares em termos dos

níveis de energia e a sobreposição dos espectros de absorção e emissão favorece transferência de energia e de carga, o que é desejável para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Os resultados obtidos e as colaborações estabelecidas durante o desenvolvimento deste trabalho prosperaram a utilização de CLs nas aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos. Assim, a continuidade deste trabalho tem como perspectivas futuras:

- ❖ Investigar um solvente antagônico ao material D1, no qual o material J1 seja solúvel. Com o propósito de aplicar tais materiais na estrutura de heterojunção de bicamada, e assim construir um dispositivo OPV;

- ❖ Investigar o alinhamento homeotrópico dos materiais D1 e J1 e tratamentos térmicos, de maneira individual e misturada;

- ❖ A fim de aprimorar o desempenho dos dispositivos citados, empregar camada transportadora de buracos e camada transportadora de elétrons.

- ❖ Levantar curvas J/V com variação de temperatura.

O desenvolvimento deste trabalho fortificou a linha de pesquisa do laboratório do grupo de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) do Departamento de Física da UFSC. Além disso, este trabalho poderá contribuir para o desenvolvimento da pesquisa científica e tecnológica do país na utilização dos cristais líquidos como semicondutores orgânicos em dispositivos eletrônicos orgânicos.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ruiz, C., et al., *Organic semiconductors toward electronic devices: high mobility and easy processability*. The journal of physical chemistry letters, 2012. **3**(11): p. 1428-1436.
2. Bagher, A.M., *Comparison of organic solar cells and inorganic solar cells*. Int J Renew Sustain Energy, 2014. **3**: p. 53-58.
3. Koch, N., *Organic electronic devices and their functional interfaces*. ChemPhysChem, 2007. **8**(10): p. 1438-1455.
4. Yu, Z., et al., *Intrinsically Stretchable Polymer Light-Emitting Devices Using Carbon Nanotube-Polymer Composite Electrodes*. Advanced materials, 2011. **23**(34): p. 3989-3994.
5. Bushby, R.J., S.M. Kelly, and M. O'Neill, *Liquid crystalline semiconductors: materials, properties and applications*. Vol. 169. 2012: Springer Science & Business Media.
6. Kittel, C., *Introdução à Física do Estado Sólido; 5a. Edição*.
7. Kittel, C., *Introduction to solid state*. Vol. 162. 1966: John Wiley & Sons.
8. Köhler, A. and H. Bässler, *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*. 2015: John Wiley & Sons.
9. Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 2001.
10. Brütting, W., *Introduction to the physics of organic semiconductors*. 2006: Wiley Online Library.
11. So, F., *Organic electronics: materials, processing, devices and applications*. 2009: CRC press.
12. Schwoerer, M. and H.C. Wolf, *Organic molecular solids*. 2007: John Wiley & Sons.
13. Reinitzer, F., *Beiträge zur kenntniss des cholesterins*. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 1888. **9**(1): p. 421-441.
14. Sluckin, T., *Fluidos Fora da Lei, A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*. 2006, Hamilton, Canada: IST Press.
15. Lehmann, O., *Über fließende krystalle*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1889. **4**(1): p. 462-472.
16. Neto, A.M.F., *Os cristais líquidos*.

17. *Electro-optic device having grooves in the support plates to confine a liquid crystal by means of surface tension. Disponível em: <https://www.google.com/patents/US3600061> . Acesso em: 05 de março de 2017.*
18. *Georges Friedel. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Georges_Friedel . Acesso em: 07 de março de 2017.*
19. *George H. Heilmeyer. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/George_H._Heilmeyer . Acesso em: 04 de março de 2017.*
20. *LCD. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/LCD> . Acesso em: 01 de abril de 2017.*
21. An, J.-G., et al., *CHARACTERIZATION OF LIQUID CRYSTALS: A LITERATURE REVIEW*. Reviews on Advanced Materials Science, 2016. **44**(4): p. 398-406.
22. Kumar, S., *Discotic liquid crystal-nanoparticle hybrid systems*. NPG Asia Materials, 2014. **6**(1): p. e82.
23. Achten, R., et al., *Banana-shaped side chain liquid crystalline siloxanes*. Liquid crystals, 2006. **33**(6): p. 681-688.
24. Watanabe, K., S. Imai, and Y.H. Mori, *Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using HFC-32 and sodium dodecyl sulfate*. Chemical engineering science, 2005. **60**(17): p. 4846-4857.
25. Zhong, Y. and R. Rogers, *Surfactant effects on gas hydrate formation*. Chemical Engineering Science, 2000. **55**(19): p. 4175-4187.
26. *KODÍČEK, M. micela. Disponível em: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=micela. Acesso em: 29 de junho de 2017.*
27. Collings, P.J., *Liquid crystals: nature's delicate phase of matter*. 2002: Princeton University Press.
28. Hamley, I.W., *Introduction to soft matter: synthetic and biological self-assembling materials*. 2013: John Wiley & Sons.
29. Dierking, I., *Textures of liquid crystals*. 2003: John Wiley & Sons.
30. Park, C., et al., *Second-harmonic generation from rubbed ferroelectric liquid crystal mesogenic monolayer surfaces*. Physical Review E, 2003. **67**(5): p. 051707.
31. Škarabot, M., et al., *Direct evidence of the molecular switching in electrically commanded surfaces for liquid-crystal displays*. 2005, AIP.

32. de Smet, L.C., et al., *Covalently attached saccharides on silicon surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(46): p. 13916-13917.
33. Bushby, R.J. and O.R. Lozman, *Discotic liquid crystals 25 years on*. Current opinion in colloid & interface science, 2002. **7**(5): p. 343-354.
34. Khan, A.A., et al., *Homologous binary mixtures and improved hole conduction of self-assembled discotic liquid crystals*. Organic Electronics, 2016. **36**: p. 35-44.
35. Li, Q., *Liquid crystals beyond displays: chemistry, physics, and applications*. 2012: John Wiley & Sons.
36. Kaafarani, B.R., *Discotic liquid crystals for opto-electronic applications*. Chemistry of Materials, 2010. **23**(3): p. 378-396.
37. Skotheim, T.A., *Handbook of conducting polymers*. 1997: CRC press.
38. Sze, S.M. and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. 2006: John Wiley & Sons.
39. Fowler, R.H. and L. Nordheim. *Electron emission in intense electric fields*. in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1928. The Royal Society.
40. Burrows, P., et al., *Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(10): p. 7991-8006.
41. Blom, P., M. De Jong, and M. Van Munster, *Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly (p-phenylene vinylene)*. Physical Review B, 1997. **55**(2): p. R656.
42. Kumar, P., et al., *Space charge limited current in Schottky diode with single level traps*. 2011.
43. Kao, K.-C. and W. Hwang, *Electrical transport in solids: with particular reference to organic semiconductors*. 1979: Oxford.
44. Lampert, M.A. and P. Mark, *Current injection in solids*. 1970.
45. Bässler, H., *Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study*. physica status solidi (b), 1993. **175**(1): p. 15-56.
46. Nagase, T. and H. Naito, *Localized-state distributions in molecularly doped polymers determined from time-of-flight transient photocurrent*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(1): p. 252-259.

47. Sun, C.-J., et al., *Enhancement of quantum efficiency of organic light emitting devices by doping magnetic nanoparticles*. Applied physics letters, 2007. **90**(23): p. 232110.
48. Eccher, J., et al., *Order induced charge carrier mobility enhancement in columnar liquid crystal diodes*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(22): p. 11935-11943.
49. ECCHER, J., *Cristais Líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações eletrônicas*. 2014. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis. Acesso em: 2014-04-08.
50. Chinaglia, D., et al., *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino*. Revista Brasileira de Ensino de Física, 2008. **30**(4): p. 4504.
51. Barsoukov, E. and J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2005: John Wiley & Sons.
52. Albuquerque, R.O., *Análise de circuitos em corrente alternada*. 2006: Editora Érica.
53. Böttcher, C., *Theory of Electric Polarization*, Elsevier/Amsterdam, 1973, vol. 1. Search PubMed.
54. Dyre, J.C., *The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(5): p. 2456-2468.
55. Gozzi, G., et al., *Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P (VDF-TrFE)/Zn2SiO4: Mn using impedance spectroscopy*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006. **39**(17): p. 3888.
56. Meier, M., S. Karg, and W. Riess, *Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(4): p. 1961-1966.
57. Cole, K.S. and R.H. Cole, *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics*. The Journal of chemical physics, 1941. **9**(4): p. 341-351.
58. Havriliak, S. and S. Negami, *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*. Polymer, 1967. **8**: p. 161-210.
59. Lakowicz, J.R. and B.R. Masters, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Journal of Biomedical Optics, 2008. **13**(2): p. 029901.

60. Degheili, J.A., et al., *Effect of Chain Length on the Photophysical Properties of Pyrene-Based Molecules Substituted with Extended Chains*. The Journal of Physical Chemistry A, 2009. **113**(7): p. 1244-1249.
61. Diring, S., et al., *Luminescent ethynyl– pyrene liquid crystals and gels for optoelectronic devices*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(50): p. 18177-18185.
62. Mohan, M.G., et al. *Theoretical study of pyrene based oligomers for organic solar cells*. in *Electrical, Electronics, and Optimization Techniques (ICEEOT), International Conference on*. 2016. IEEE.
63. You, J., et al., *Pyrene-cored dendrimer with carbazole derivatives as dendrons: synthesis, properties and application in white light-emitting diode*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(39): p. 17825-17830.
64. Gupta, R.K., et al., *Self-assembly of luminescent N-annulated perylene tetraesters into fluid columnar phases*. Soft matter, 2015. **11**(18): p. 3629-3636.
65. Giroto, E., et al., *Plank-Shaped Column-Forming Mesogens with Substituents on One Side Only*. Chemistry-A European Journal, 2015. **21**(20): p. 7603-7610.
66. Kelber, J., et al., *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, 2011. **17**(29): p. 8145-8155.
67. Kim, H., et al., *Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(11): p. 6451-6461.
68. Du, J., et al., *Highly transparent and conductive indium tin oxide thin films for solar cells grown by reactive thermal evaporation at low temperature*. Applied Physics A, 2014. **117**(2): p. 815-822.
69. Ishida, T., H. Kobayashi, and Y. Nakato, *Structures and properties of electron-beam-evaporated indium tin oxide films as studied by X-ray photoelectron spectroscopy and work-function measurements*. Journal of applied physics, 1993. **73**(9): p. 4344-4350.

70. Smith, P., et al., *Automated steady-state admittance spectroscopy for surface studies with application to solar cells*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1980. **27**(12): p. 2240-2244.
71. Balasubramanian, N. and A. Subrahmanyam, *Studies on evaporated indium tin oxide (ITO)/silicon junctions and an estimation of ITO work function*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(1): p. 322-324.
72. Parker, I.D., *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(3): p. 1656-1666.
73. <http://www.delta-technologies.com/products.asp?C=1>, D.T.D.e. Acesso em: 05 de junho de 2017.
74. Worfolk, B.J., et al., *Ultra-high electrical conductivity in solution-sheared polymeric transparent films*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015. **112**(46): p. 14138-14143.
75. Greczynski, G., et al., *Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. **121**(1): p. 1-17.
76. Koch, N., et al., *Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(1): p. 70-72.
77. Mäkinen, A., et al., *Hole injection barriers at polymer anode/small molecule interfaces*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(5): p. 557-559.
78. Scott, J., et al., *Hole limited recombination in polymer light-emitting diodes*. Applied physics letters, 1999. **74**(11): p. 1510-1512.
79. *Caracterização Termofísica de Materiais por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*. Disponível em: http://www.propfis.org/index_arquivos/lectures/e1p12.pdf . Acesso em: 30 de março de 2017.
80. Menczel, J.D. and R.B. Prime, *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. 2014: John Wiley & Sons.
81. Brown, M., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. 1988. London: Chapman and Hall.
82. Gribble, C.D., *Optical mineralogy: principles and practice*. 2012: Springer Science & Business Media.

83. Craig, J.R., D.J. Vaughan, and R.D. Hagni, *Ore microscopy and ore petrography*. Vol. 406. 1981: Wiley New York.
84. Watt, I.M., *The principles and practice of electron microscopy*. 1997: Cambridge University Press.
85. Fujimori, S. and Y. de Andrade Ferreira, *Introdução ao uso do microscópio petrográfico*. 1979: Centro Editorial e Didático da UFBA.
86. Peatross, J. and M. Ware, *Physics of light and optics*. 2011: Brigham Young University, Department of Physics.
87. McCrone, W.C., L.B. McCrone, and J.G. Delly, *Polarized light microscopy*. 1978: Ann Arbor Science Publishers Inc. and McCrone Research Institute.
88. *Mineralogia Óptica*. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/mosistemas.html>. Acesso em: 18 de maio de 2017.
89. *LOS CRISTALES Y LA LUZ*. Disponível em: http://www2.uned.es/cristamine/crist_opt/cropt_luz_crist.htm. Acesso em : 23 de maio de 2017.
90. Bartholinus, E., *Experimenta crystalli Islandici disdiaclastici*. Danielis Paulli, Hafniae.
91. Elert, G., *The physics hypertextbook*. Found July, 1998. 9: p. 2008.
92. *Cristal birrefringente*. Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/tex/fisica-4/lab4.html>. Acesso em: 21 de maio de 2017.
93. Anthony, J.W., *Handbook of mineralogy: Arsenates, phosphates, vanadates. arsenates, phosphates, vanadates*. Vol. 4. 2000: Mineral Data Pub.
94. Bleicher, L. and J.M. Sasaki, *INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-Xem CRISTAIS*. Universidade Federal do Ceará, 2000: p. 1-20.
95. Queiroz, A., R. Kurosawa, and R. Barreto, *Difração de Raios-X*
96. Warren, B.E., *X-ray Diffraction*. 1969: Courier Corporation.
97. Azároff, L.V., *X-ray Diffraction*. 1974: McGraw-Hill Companies.
98. *Microscopia de luz polarizada biodiagnostico* . Disponível em: www.eq.ufrj.br/docentes/donato_web/arquivos/drx.ppt . Acesso em: 21 de janeiro de 2017.
99. *Lei de Bragg e Difração: Como ondas podem revelar a estrutura atômica de cristais*. Disponível em:

- <https://www.ifufrgs.br/tex/fis01101/home.html> . Acesso em: 18 de março de 2017.
100. Goodby, J.W., et al., *Phase structures of calamitic liquid crystals*. Handbook of Liquid Crystals Set, 1998: p. 3-21.
 101. Sienkowska, M.J., et al., *Photoconductivity of liquid crystalline derivatives of pyrene and carbazole*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(14): p. 1392-1398.
 102. Laschat, S., et al., *Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(26): p. 4832-4887.
 103. Chandrasekhar, S., et al., *Liquid crystals of disc-like molecules [and discussion]*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1983. **309**(1507): p. 93-103.
 104. Levelut, A., *Structures des phases mesomorphes formée par de molécules discoïdes*. Journal de chimie physique, 1983. **80**: p. 149-161.
 105. Destrade, C., et al., *Disc-like mesogen polymorphism*. Molecular crystals and liquid crystals, 1984. **106**(1-2): p. 121-146.
 106. Brouwer, A.M., *Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2011. **83**(12): p. 2213-2228.
 107. Aleixo, L.M., *Voltametria: conceitos e técnicas*. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.
 108. Huo, L., et al., *Low band gap dithieno [3, 2-b: 2', 3'-d] silole-containing polymers, synthesis, characterization and photovoltaic application*. Chemical Communications, 2009(37): p. 5570-5572.
 109. Hellström, S., et al., *Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells*. Dalton Transactions, 2009(45): p. 10032-10039.
 110. Cardona, C.M., et al., *Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications*. Advanced materials, 2011. **23**(20): p. 2367-2371.
 111. Herrmann, P.S., et al., *Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros*. Polímeros: ciência e tecnologia, 1997. **97**: p. 51-61.
 112. Perkampus, H.-H., H.-C. Grinter, and T. Threlfall, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. 1992: Springer.

113. Hayer, A., et al., *Highly fluorescent crystalline and liquid crystalline columnar phases of pyrene-based structures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(15): p. 7653-7659.
114. Alvarez, L., et al., *Supramolecular chirality of columnar mesophases consisting of H-bonded complexes of melamine and polycatenar benzoic acids*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(38): p. 3768-3773.
115. Turro, N.J., *Modern molecular photochemistry*. 1991: University science books.
116. Kozma, E., et al., *Synthesis and characterization of new electron acceptor perylene diimide molecules for photovoltaic applications*. Dyes and Pigments, 2013. **99**(2): p. 329-338.
117. K.R., D.C.A.S.C.S., *Synthesis and Self-Assembly of Some Newly Synthesized Perylene Tetracarboxylic Diimide*. Research & Reviews: Journal of Chemistry, 2016. **Volume 5**(3): p. 34-44.
118. R., D.C.A.S.C.S.K., *Spectroscopic Studies of the Optical, Thermal and Morphological Properties of a Newly Synthesized Self-Assembled PTCDI*. Canadian Chemical Transactions, 2016. **4**(3): p. 267-283.
119. Benning, S., et al., *Fluorescent columnar liquid crystalline 3, 4, 9, 10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylene*s. Liquid Crystals, 2000. **27**(7): p. 901-906.
120. Birch, D.J. and R.E. Imhof, *Time-domain fluorescence spectroscopy using time-correlated single-photon counting*, in *Topics in fluorescence spectroscopy*. 2002, Springer. p. 1-95.
121. Shepherd, W.E., et al., *Energy transfer and exciplex formation and their impact on exciton and charge carrier dynamics in organic films*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011. **2**(5): p. 362-366.
122. Chang, C.-W., H.-Y. Tsai, and K.-Y. Chen, *Green perylene bisimide dyes: synthesis, photophysical and electrochemical properties*. Materials, 2014. **7**(8): p. 5488-5506.
123. Eccher, J., et al., *Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives*. Journal of Luminescence, 2016. **180**: p. 31-37.
124. Margulies, E.A., et al., *Excimer formation in cofacial and slip-stacked perylene-3, 4: 9, 10-bis (dicarboximide) dimers on a redox-inactive triptycene scaffold*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(43): p. 23735-23742.

125. Son, M., et al., *Spectroscopic demonstration of exciton dynamics and excimer formation in a sterically controlled perylene bisimide dimer aggregate*. The journal of physical chemistry letters, 2014. **5**(20): p. 3601-3607.
126. Zhu, R., et al., *Di-Channel Polyfluorene Containing Spiro-Bridged Oxadiazole Branches*. Macromolecular rapid communications, 2005. **26**(21): p. 1729-1735.
127. Frost, J.M., et al., *Influence of polymer-blend morphology on charge transport and photocurrent generation in donor-acceptor polymer blends*. Nano Lett, 2006. **6**(8): p. 1674-81.
128. McCulloch, I., et al., *Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility*. Nature materials, 2006. **5**(4): p. 328.
129. Park, S.K., et al., *High mobility solution processed 6, 13-bis (triisopropyl-silylethynyl) pentacene organic thin film transistors*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6): p. 063514.
130. Takeya, J., et al., *Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(10): p. 102120.

CAPÍTULO 8

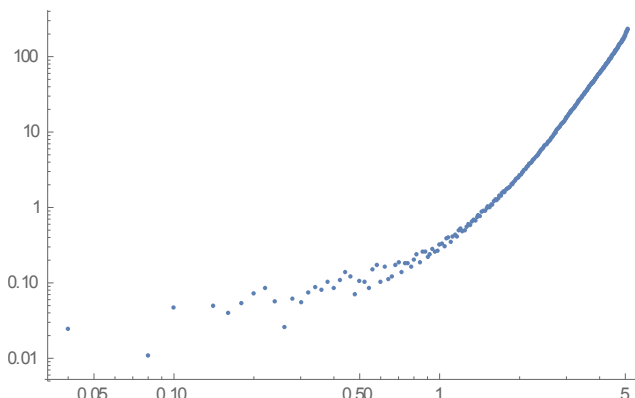
8 ANEXO

8.1 Modelo Teórico para as Curvas J/V

Exemplo de ajuste teórico

```
dados=Import["E:\\Julien_Monocamada_20nm_30nm_40nm_Dispositivo
o 2_08-12-
2016\\Dispositivo1_40nm\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_08 12
16\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3.txt", "TSV"]; (*Entrada dos
dados experimentais*)
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] (*Plota a curva experimental de densidade de
corrente em função do potencial*)
```

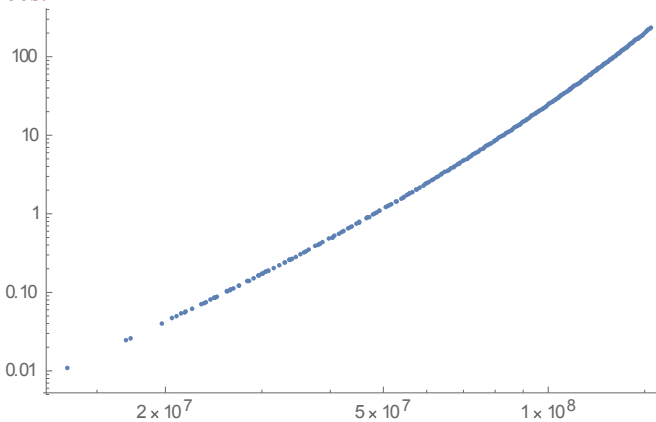
253



```
d= 4*8.854*10^-12; (*constante dielétrica do material *)
m=2.35*10^-14; (*Mobilidade para campo nulo*)
g=6.35*10^-4; (*Constante gama relacionada com a desordem
no sólido orgânico*)
j=corrente; (*Densidade de corrente*)
l=4*10^-8; (*espessura da camada ativa*)
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*corrente[[i]])-
```

```
l==0, {x, 100000000}, {i, dim}];
campocorrente=Transpose[ {Table[campo1[[i]][[1]][[2]], {i, dim}], corrente}];
ListLogLogPlot[campocorrente, PlotRange->All] (*Plota a curva de densidade de corrente em função do campo elétrico calculado*)
```

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.



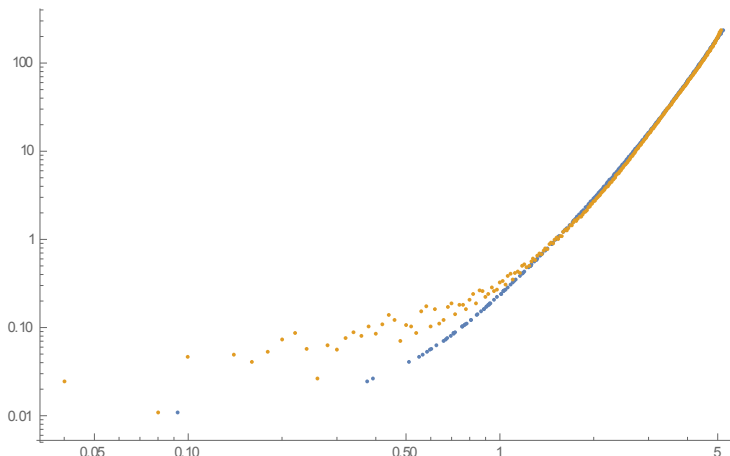
```
campo=Table[campo1[[i]][[1]][[2]], {i, dim}];
voltage=Table[Evaluate[1*campo[[i]]-
(((2*d*m)/(g^4)*corrente[[i]])*(((2*g^2*campo[[i]]^2)*E^(g*Sqrt[ca
mpo[[i]])))+((120/g^2)*E^(g*Sqrt[campo[[i]])))-
((14*g*campo[[i]]^(3/2))*E^(g*Sqrt[campo[[i]])))-
(((120/g)*Sqrt[campo[[i]]])*E^(g*Sqrt[campo[[i]])))+((54*campo[[i]])*
E^(g*Sqrt[campo[[i]]))+6*campo[[i]])], {i, dim}];
dados;
curva=Transpose[ {Table[voltage[[i]], {i, dim}], corrente}];
ListLogLogPlot[ {curva, dados} (* Plota as curvas de densidade de corrente em função do potencial, experimental (laranja) e teórica (azul) *)
```

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.



```

mobi=Table[Evaluate[m*10^4*E^(g*sqrt[campos[[i]])],{i,dim}];
(* Calcula a mobilidade em função do campo elétrico *)
mobvsfield=Transpose[{Table[voltage[[i]],{i,dim}],mobi}];
Export["E:\\Julien_Monocamada_20nm_30nm_40nm_Dispositivo
2_08-12-
2016\\Dispositivo1_40nm\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_08 12
16\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_teorica.dat",curva]
Export["E:\\Julien_Monocamada_20nm_30nm_40nm_Dispositivo
2_08-12-
2016\\Dispositivo1_40nm\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_08 12
16\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_d1Mobilidade.dat",mobvsfield]
Part::pkspec1: The expression i cannot be used as a part specification.
E:\\Julien_Monocamada_20nm_30nm_40nm_Dispositivo 2_08-12-
2016\\Dispositivo1_40nm\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_08 12
16\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_teorica.dat
E:\\Julien_Monocamada_20nm_30nm_40nm_Dispositivo 2_08-12-
2016\\Dispositivo1_40nm\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_08 12
16\\Mono_J1_40nm_STT_Disp_1_d3_d1Mobilidade.dat

```

ListPlot[mobvsfield] (*Gráfico da Mobilidade em função do potencial elétrico *)

