



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Luiza Spanamberg Silveira de Souza

**Cristais líquidos alinhados como nanofios semicondutores**

Florianópolis

2023

Luiza Spanamberg Silveira de Souza

**Cristais líquidos alinhados como nanofios semicondutores**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Juliana Eccher, Dr.<sup>a</sup>

Florianópolis

2023

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

Silveira de Souza, Luiza Spanamberg  
Cristais líquidos alinhados como nanofios semicondutores  
/ Luiza Spanamberg Silveira de Souza ; orientadora,  
Juliana Eccher, 2023.  
144 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Física. 2. cristal líquido. 3. ordenamento molecular.  
4. eletrônica orgânica. I. Eccher, Juliana. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Física. III. Título.

Luiza Spanamberg Silveira de Souza

**Cristais líquidos alinhados como nanofios semicondutores**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 11 de setembro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.<sup>a</sup> Juliana Eccher, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. André Alexandre Vieira, Dr.  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Leonardo Negri Furini, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Física.

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

Prof.<sup>a</sup> Juliana Eccher, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora

Florianópolis, 2023.

A meus guias  
e aos meus 27

## AGRADECIMENTOS

No decorrer do tempo em que me desenvolvi como física, devo minha perseverança ao apoio de gigantes. Gigantes inspirações pessoais que me apresentaram o mundo comum de outra maneira, em suas diversas facetas. Agradeço à universidade e laboratório de pesquisa que me foram casa, além de cada um que tenha me acompanhado lado a lado, mesmo que não constantemente, durante os anos decorridos nessa árdua jornada. Agradeço à vida cada novo sabor e aprendizagem que dela desfruto. Ao início, ao fim e ao meio.

A meus pais, Claudia e Saulo, pelo amor incondicional e pela inspiração de onde formei os princípios humanos mais valiosos e que me trouxeram até aqui. A meus avós e família, agradeço por todo o incentivo e carinho que sempre recebi; em especial à vô Saulo e vó Bela, vivos em mim hoje mais do que nunca. Sinto muito orgulho de onde vim e de quem me formou.

À família que a vida me deu, conexões sinceras e fortalecedoras: meus amigos. Allende, negui, minha luz do sempre ao sempre. Cássia, Bruna Stahlhofer e Franco, pela companhia e valioso crescimento mútuo através da graduação. À Rafael Pacheco, Pedro Ibarra e Bruna Vallin, por toda troca sensível de ideias sobre a existência e o devir. A todos os colegas queridos com quem pude compartilhar risos e desesperos no departamento de física e fora dele, deixando toda matéria cabulosa significativamente mais leve. Também aos acompanhamentos psicoterapêuticos e à indústria farmacêutica, que me possibilitaram retomar direção e sentido quando precisei.

Aos professores que me guiaram por esse caminho, em especial ao colega e grão-mestre-feiticeiro Rafael Jadoski, que me incentivou desde o primeiro momento a seguir o coração, não só avivando coragem para estudar ciência como também para transmitir o conhecimento adquirido com brilho no olhar e resiliência. À Juliana Eccher, professora e doutora, mãe, mulher cientista forte e batalhadora que me orientou na iniciação científica e no mestrado, um eterno agradecimento pela fé em mim depositada, pela paciência e compreensão, e principalmente pela inspiração que me levou a um caminho tão gratificante através da física experimental com o estudo de cristais líquidos, materiais realmente fantásticos. Agradeço aos professores Ivan e Marta, além de todos os colegas da física e da química do Bloco da Colina, pelo companheirismo que tornou ainda mais cativante o desenvolvimento dessa pesquisa

científica. Também, às agências de fomento e colaborações internacionais que enriquecem a pesquisa, e que sejam cada vez mais valorizadas e respeitadas.

Apesar da angústia vivida durante o período da pandemia, coincidente com o desenvolvimento da parte escrita desse trabalho, agradeço aos caminhos inesperados que me levaram à Urubici para que eu pudesse, pela primeira vez na vida, sentir e contemplar a natureza com a serenidade de quem se identifica como parte dela. Agradeço a meus sogros, Eduardo e Simone, pelo acolhimento e amor sincero que desde sempre me trouxe acalento, com quem aprendi a apreciar os aspectos mais simples da vida. Aos amigos-irmãos Juan e Camila, por toda intensa vivência compartilhada e parceria que muito me foi abrigo, além da emoção por acompanhar de perto o primeiro desenvolvimento da princesa Olívia Liv, fruto de seu amor mais puro.

Por último e mais importante, à João Eduardo, meu par, a cara rajada da jararaca. Ser de alma pura e bela e imenso coração, de quem recebi indescritível apoio durante o turbulento desenvolvimento desse trabalho e muito além. Nossa união é sinérgica, inspiradora e criativa. Agradeço profundamente por sua existência e expressão que impulsionam diariamente meu próprio desenvolvimento como pessoa e cientista. João e nossas panterinhas, Vega e Flora, são minha casa e coração em qualquer lugar do mundo. São lugar de paz, respeito e compreensão que aviva minha força e potência pra afrontar desafios dos mais diversos, e de onde colhi motivação para fazer desse trabalho de mestrado o melhor possível.

Compreender e sentir são inseparáveis.

(Albert Camus)

## RESUMO

Dispositivos eletrônicos de geração de luz e energia baseados em materiais semicondutores orgânicos há décadas são desenvolvidos e aprimorados, como uma alternativa aos semicondutores inorgânicos, por sua facilidade e baixo custo de processamento juntamente à possibilidade de aplicação sobre substratos flexíveis e transparentes. Células solares e diodos emissores de luz orgânicos podem não atingir eficiência e mobilidade de cargas dos inorgânicos, mas são constituídos de materiais extremamente versáteis.

Cristais líquidos (CLs) são materiais orgânicos que combinam a ordem em longo alcance de um sólido cristalino e a fluidez de um líquido, e com isso uma alta tendência à auto-organização quando submetidos a determinados estímulos externos. São constituídos por moléculas anisométricas e apresentam anisotropia quanto as propriedades físicas. Em especial, cristais líquidos discóticos no estado sólido estão sujeitos às interações intermoleculares de curto alcance e com relação ao substrato. Podem adquirir um estado de equilíbrio com sobreposição dos orbitais  $\pi$  de centros conjugados adjacentes, desse modo formando estruturas colunares que guiam o fluxo de corrente elétrica unidimensionalmente entre os eletrodos do dispositivo, atuando como nanofios. A orientação das colunas com relação à superfície caracteriza o tipo de alinhamento majoritariamente presente: homeotrópico, se perpendiculares; planar uniaxial, se paralelas ao substrato ou planar degenerado, se sem orientação preferencial em longo alcance. Dispositivos em estrutura de diodo se beneficiam do alinhamento homeotrópico da camada ativa líquido-cristalina por facilitar a injeção de cargas através dos eletrodos e o transporte através do volume, assim lapidando suas propriedades ópticas e semicondutoras. Neste trabalho, dois cristais líquidos discóticos de mesofase colunar hexagonal são submetidos a um método de alinhamento, inspirado na literatura, que combina os efeitos de confinamento do filme entre duas superfícies e a aplicação de temperatura. Os materiais foram processados via solução em solvente orgânico e depositados por *spin-coating*, formando filmes finos inicialmente desordenados. A camada confinante é polimérica e sacrificial, i.e., pode ser removida assim que conquistado o alinhamento do filme de CL e isso contribui para a preservação do eletrodo metálico de alumínio no dispositivo pois evita sua degradação e formação de óxidos pela exposição à atmosfera ambiente e alta temperatura. O procedimento foi adaptado pela autora, ao processar os materiais de maneira inédita, e com eficácia comprovada foi definido como padrão para o alinhamento de CLs colunares em seu grupo de pesquisa. Por medidas experimentais de difração de raios X (DRX), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de absorção UV-Vis e fotoluminescência estacionária e resolvida no tempo, o efeito do alinhamento homeotrópico foi caracterizado para ambos os materiais. O alinhamento melhorou significativamente a resposta óptica e elétrica dos CLs, ativando suas propriedades semicondutoras em estrutura de dispositivo optoeletrônico.

**Palavras-chave:** cristal líquido; ordenamento molecular; eletrônica orgânica.

## ABSTRACT

As an alternative to the role of inorganic semiconductors in electronic devices, organic materials have been widely investigated for scientific research and development, besides industrial applications, by its simple and low-cost processing methods that also permits using transparent and flexible substrates. Organic solar cells and light emitting diodes may not be as efficient in power conversion or have as high charge mobility as the inorganic ones but are based on highly versatile materials.

Liquid crystals (LCs) present semiconducting properties under electrical or radiation-driven excitation processes and compose good mobility and efficiency optoelectronic devices. Its most prominent features are the self-assembly and fluidity that may reorient and heal lattice defects at certain conditions. In particular, discotic liquid crystals present a  $\pi$ -overlapping between the orbitals of adjacent molecules in columnar structures, through which a one-dimensional charge transport might be established. The columnar systems may present a planar or homeotropic alignment as oriented parallel or perpendicularly to the substrate, respectively. Besides, intermediate degenerate orientations might be observed in polycrystalline or amorphous solids. Such alignment is tunable and strongly depends on the chemical structure of each mesogen, as well as interactions with the vicinity and interface behavior. An organic field effect transistor requires the active layer to be planarly oriented. On the other hand, a well-established homeotropic alignment favors charge injection and current transport between the electrodes in light emitting diodes and organic solar cells. In this work we investigate the unveiling of a homeotropic alignment over thin films of two columnar liquid crystals. The procedure to establish homeotropic alignment consists of confining the liquid crystal film by a sacrificial polymeric layer (which is removed after the procedure) and thermal annealing. It can be evaluated by polarized light optical microscopy (POM), X-ray diffraction (XRD) measurements and by its influence over light absorption, emission and electric conduction (on a diode structure). Both LCs are derived from the aromatic center benzoperilene diimide and exhibit hexagonal columnar mesophase at room temperature. On thick films analyzed by MOLP, both materials seem to indicate their preference for a planar alignment. The thin films were produced by spin-coating from chloroform solutions and subjected to characterization by atomic force microscopy (AFM), DRX, UV-Vis absorption spectroscopy and stationary photoluminescence and resolved in time, in addition to electrical measurements ( $J \times V$ ) before and after homeotropic alignment, which remained stable at room temperature and even after the sacrificial layer removal. It confirmed the reproducibility of the method that significantly enhanced the optical and electrical properties of both materials.

**Keywords:** liquid crystal; molecular ordering; organic electronics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de bandas de energia para um semicondutor intrínseco .....	20
Figura 2.2 – Representação gráfica da distribuição estatística de Fermi-Dirac .....	21
Figura 2.3 – Representação das possibilidades conferidas por telas flexíveis.....	23
Figura 2.4 – Impressão de OSCs pela tecnologia <i>roll-to-roll</i> .....	23
Figura 2.5 – Célula solar orgânica como o teto de um ponto de ônibus .....	24
Figura 2.6 – Estrutura química do benzeno .....	27
Figura 2.7 – Grupo alila.....	27
Figura 2.8 – Esquema das possíveis transições eletrônicas de sistemas conjugados .....	28
Figura 2.9 – Representação de um diodo simples e seus níveis de energia. ....	32
Figura 2.10 – Representação de uma célula solar e seus níveis de energia .....	34
Figura 2.11 – Diagrama de Perrin-Jablonski .....	36
Figura 2.12 – Representação dos principais processos fotoluminescentes .....	37
Figura 2.13 – Representação esquemática de agregados H e J .....	39
Figura 2.14 – Sistemas anfifílicos em micelas e micelas reversas.....	42
Figura 2.15 – Representação esquemática: transições de fase de CLs termotrópicos .....	43
Figura 2.16 – Representação esquemática de um CL calamítico .....	43
Figura 2.17 – Representação esquemática de mesofases de CLs calamíticos .....	44
Figura 2.18 – Fórmulas estruturais de típicos mesógenos calamíticos .....	45
Figura 2.19 – Representação esquemática de um CL discótico .....	45
Figura 2.20 – Representação esquemática da condução 1D de cargas em uma mesofase colunar bem ordenada.....	46
Figura 2.21 – Representação esquemática 2D de mesofases colunares .....	47
Figura 2.22 – Fórmulas estruturais de típicos mesógenos discóticos .....	48
Figura 2.23 – Representação esquemática de uma mesofase Col <sub>h</sub> bem ordenada .....	49
Figura 2.24 – Representação idealizada de alinhamentos de um cristal líquido colunar em estrutura de dispositivo .....	50
Figura 2.25 – Zoom na organização molecular de um filme fino de CL .....	51
Figura 2.26 – Representação esquemática do CL discótico e da montagem do sistema confinado do artigo de referência .....	54

Figura 2.27 – Representação esquemática do procedimento de alinhamento dos CLs utilizado nesse trabalho .....	55
Figura 3.1 – Fórmula estrutural de <b>H4</b> e <b>JBP</b> .....	57
Figura 3.2 – Estrutura química do polímero PMMA .....	58
Figura 3.3 – Representação esquemática do funcionamento de um MOLP .....	59
Figura 3.4 – Textura característica de uma mesofase Col <sub>h</sub> sob polarizadores cruzados no MOLP .....	60
Figura 3.5 – A nucleação e desenvolvimento de um alinhamento homeotrópico uniforme monitorado por medidas de MOLP .....	61
Figura 3.6 – Típicas texturas ópticas de sistemas colunares .....	61
Figura 3.7 – Textura típica <i>fan-shaped</i> da mesofase Col <sub>h</sub> sob polarizadores cruzados .....	62
Figura 3.8 – Representação esquemática das posições relativas entre fonte, amostra e detector num DRX .....	64
Figura 3.9 – Reflexões de Bragg para diferentes séries de planos cristalográficos de uma mesma amostra .....	65
Figura 3.10 – Reflexões de Bragg para um plano com simetria hexagonal .....	65
Figura 3.11 – Representação esquemática das distâncias $d_{hk}$ associadas aos primeiros picos e parâmetro de rede para uma mesofase Col <sub>h</sub> ordenada .....	67
Figura 3.12 – Difratograma com foco na região de altos ângulos para uma mesofase colunar (a) ordenada e (b) não-ordenada. ....	67
Figura 3.13 – Representação da estrutura da ponteira de um AFM .....	69
Figura 3.14 – Imagem microscópica da ponteira .....	69
Figura 3.15 – Representação esquemática do modo de detecção de sinais topográficos por um AFM operando em modo contato .....	70
Figura 3.16 – Representação esquemática do modo dinâmico de operação de um AFM no modo não-contato ou contato intermitente .....	71
Figura 3.17 – Imagens topográficas de um CL colunar desordenado à temperatura ambiente .....	72
Figura 3.18 – Imagem de AFM dedicada à medida da espessura .....	73
Figura 3.19 – Procedimento para determinar o comprimento de onda que leva ao <i>band gap</i> óptico do material.....	74
Figura 3.20 – Curva característica $J \times V$ para um diodo ideal .....	77

Figura 3.21 – Ilustração das etapas do alinhamento homeotrópico do filme do CL, usando o PMMA como camada sacrificial .....	82
Figura 3.22 – Representação esquemática e fotografia do eletrodo decapado .....	83
Figura 3.23 – Fórmula estrutural do PEDOT:PSS.....	85
Figura 3.24 – Representação esquemática do dispositivo produzido nesse trabalho .....	86
Figura 4.1 – Medida de DSC sobre o composto <b>H4</b> realizada a 10°C/min.....	87
Figura 4.2 – Medida de DSC sobre o composto <b>JBP</b> realizada a 3 °C/min .....	88
Figura 4.3 – Difractogramas dos compostos <b>H4</b> e <b>JBP</b> à temperatura ambiente .....	88
Figura 4.4 – Difractograma do composto <b>H4</b> a 120°C.....	89
Figura 4.5 – Absorbância UV-Vis e fotoluminescência normalizadas de <b>H4</b> em solução e estado sólido .....	90
Figura 4.6 – Absorbância UV-Vis e PL de <b>JBP</b> em solução e filme .....	91
Figura 4.7 – Difractograma para uma amostra em pó do composto <b>JBP</b> , a 30°C e a 120°C .....	92
Figura 4.8 – Região de <b>H4</b> sob polarizadores cruzados à temperatura ambiente após resfriamento a partir da fase isotrópica. Taxa de 10°C/min .....	93
Figura 4.9 – Região de <b>JBP</b> espesso à temperatura ambiente após resfriamento a 10°C/min .....	94
Figura 4.10 – Região de <b>JBP</b> espesso à temperatura ambiente após resfriamento a 5°C/min .....	94
Figura 4.11 – Região de <b>JBP</b> espesso à temperatura ambiente após resfriamento a 1°C/min .....	95
Figura 4.12 – <b>JBP</b> espesso à temperatura ambiente após resfriamento a 0,1°C/min .....	95
Figura 4.13 – Imagens topográficas de PMMA 30 .....	97
Figura 4.14 – Espectro de absorção UV-Vis de um filme <b>PMMA 30</b> .....	97
Figura 4.15 – Espectro de fotoluminescência de um filme <b>PMMA 30</b> .....	98
Figura 4.16 – Imagem topológica do filme <b>H4 10</b> sobre vidro .....	99
Figura 4.17 – Imagem topológica do filme <b>H4 30</b> sobre vidro .....	99
Figura 4.18 – Imagem topológica do filme <b>H4 50</b> sobre vidro .....	99
Figura 4.19 – Imagem topológica do filme <b>JBP 10</b> sobre vidro.....	100
Figura 4.20 – Imagem topológica do filme <b>JBP 40</b> sobre vidro.....	100
Figura 4.21 – Remoção do PMMA: AFM da amostra antes dos banhos .....	105

Figura 4.22 – Remoção do PMMA: AFM da amostra após o 1º banho .....	105
Figura 4.23 – Remoção do PMMA: AFM da amostra após o 2º banho .....	106
Figura 4.24 – Remoção do PMMA: AFM da amostra após o 3º banho .....	106
Figura 4.25 – Remoção do PMMA: AFM da amostra após o 4º banho .....	107
Figura 4.26 – Difratoograma de <b>H4 10</b> antes e após o procedimento de alinhamento .....	108
Figura 4.27 – Difratoograma de <b>H4 30</b> antes e após o procedimento de alinhamento .....	108
Figura 4.28 – Difratoograma de <b>H4 50</b> antes e após o procedimento de alinhamento .....	109
Figura 4.29 – Difratoograma de <b>JBP 10</b> antes e após o procedimento de alinhamento .....	110
Figura 4.30 – Difratoograma de <b>JBP 40</b> antes e após o procedimento de alinhamento .....	110
Figura 4.31 – Absorção UV-Vis para os filmes <b>H4 10</b> , <b>30</b> e <b>50</b> antes e após o alinhamento .....	112
Figura 4.32 – Espectro de emissão de <b>H4</b> antes e após o processo de alinhamento .....	114
Figura 4.33 – Curva de absorção UV-Vis para <b>JBP</b> antes e após o alinhamento..	117
Figura 4.34 – PL de <b>JBP</b> antes e após o alinhamento .....	119
Figura 4.35 – Diagrama de níveis de energia para o OLED de <b>JBP</b> .....	123
Figura 4.36 – Relação semilog para $JxV$ de diodos com <b>JBP</b> não-alinhado e alinhado .....	125
Figura 4.37 – Relação $JxV$ para diferentes tensões aplicadas sobre o melhor diodo de <b>JBP</b> alinhado .....	126

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Relação do grau de conjugação com a energia de bandgap para sistemas aromáticos .....	28
Quadro 2 – Amostras de <b>H4</b> em filme fino confinado para testes de alinhamento ...	80
Quadro 3 – Relação das amostras de <b>JBP</b> confinado para testes de alinhamento .	81
Quadro 4 – Imagens de MOLP dos testes de alinhamento nas amostras vidro/H4/PMMA. Imagens sob polarizadores cruzados e ampliação de 100× ...	102
Quadro 5 – Imagens de MOLP dos testes de alinhamento nas amostras vidro/ <b>JBP</b> /PMMA. Imagens sob polarizadores cruzados e ampliação de 100× .	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados de AFM para PMMA sobre vidro .....	97
Tabela 2 – Espessura e rugosidade RMS para filmes de <b>H4</b> sobre vidro .....	98
Tabela 3 – Espessura e rugosidade RMS para filmes de <b>JBP</b> sobre vidro.....	100
Tabela 4 – Dados obtidos por medidas de absorção UV-Vis a partir dos filmes de <b>H4</b> antes e após o alinhamento .....	113
Tabela 5 – Dados de PL e desvios de Stokes para <b>H4</b> antes e após o alinhamento .....	115
Tabela 6 – Dados de TCSPC para filmes de <b>H4 30</b> antes e após o alinhamento ..	115
Tabela 7 – Dados obtidos por medidas de absorção UV-Vis a partir dos filmes de <b>JBP</b> antes e após o alinhamento .....	118
Tabela 8 – Dados de PL e desvios de Stokes para <b>JBP</b> antes e após o alinhamento .....	120
Tabela 9 – Dados de TCSPC para filmes de <b>JBP</b> antes e após o alinhamento.....	120

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>9</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>15</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>16</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>17</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1 MOTIVAÇÃO.....	16
1.2 OBJETIVO GERAL.....	17
1.2.1 <b>Objetivos específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS.....	20
2.1.1 <b>Teoria de orbitais moleculares e hibridização</b> .....	<b>24</b>
2.1.2 <b>Sistemas conjugados: ressonância e deslocalização de elétrons</b> .....	<b>26</b>
2.2 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS.....	30
2.2.1 <b>Diodos emissores de luz</b> .....	<b>30</b>
2.2.2 <b>Células solares</b> .....	<b>33</b>
2.3 PROCESSOS FOTOFÍSICOS.....	34
2.3.1 <b>Diagrama de Perrin-Jablonski</b> .....	<b>35</b>
2.3.2 <b>Desvio de Stokes da fotoluminescência</b> .....	<b>37</b>
2.4 MATERIAIS LÍQUIDO-CRISTALINOS.....	41
2.4.1 <b>Cristais líquidos termotrópicos</b> .....	<b>43</b>
2.4.1.1 <i>Calamíticos: moléculas esferoides prolatas</i> .....	43
2.4.1.2 <i>Discóticos: moléculas esferoides oblatas</i> .....	45
2.5 CRISTAIS LÍQUIDOS COMO SEMICONDUTORES ORGÂNICOS.....	48
2.6 MÉTODOS DE ALINHAMENTO.....	50
2.6.1 <b>O efeito da energia livre da superfície</b> .....	<b>51</b>
2.6.2 <b>O efeito do tratamento térmico</b> .....	<b>52</b>
2.6.3 <b>A camada sacrificial</b> .....	<b>54</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>56</b>

3.1	MATERIAIS.....	56
3.2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA .....	58
3.2.1	<b>Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) .....</b>	<b>58</b>
3.2.2	<b>Calorimetria de varredura .....</b>	<b>63</b>
3.2.3	<b>Difração de raios X.....</b>	<b>63</b>
3.2.4	<b>Microscopia de força atômica.....</b>	<b>68</b>
3.2.5	<b>Espectroscopia de absorção UV-Vis.....</b>	<b>73</b>
3.2.6	<b>Fotoluminescência.....</b>	<b>74</b>
3.2.7	<b>Caracterização elétrica DC .....</b>	<b>75</b>
3.3	PREPARO DE AMOSTRAS .....	78
3.3.1	<b>Preparo das soluções de H4 e JBP .....</b>	<b>78</b>
3.3.2	<b>Deposição dos filmes de H4 e JBP .....</b>	<b>78</b>
3.3.2.1	<i>Limpeza padrão dos substratos .....</i>	<i>78</i>
3.3.2.2	<i>Deposição pela técnica spin-coating.....</i>	<i>79</i>
3.3.3	<b>Camada sacrificial de alinhamento (PMMA) .....</b>	<b>79</b>
3.3.4	<b>Alinhamento homeotrópico de H4 e JBP.....</b>	<b>80</b>
3.3.4.1	<i>Procedimento de remoção da camada sacrificial de PMMA.....</i>	<i>81</i>
3.3.5	<b>Produção dos diodos de JBP .....</b>	<b>82</b>
3.3.5.1	<i>Decapagem do ITO.....</i>	<i>82</i>
3.3.5.2	<i>Procedimento de hidrofilição dos substratos vidro/ITO .....</i>	<i>83</i>
3.3.5.3	<i>Deposição do PEDOT:PSS.....</i>	<i>84</i>
3.3.5.4	<i>Deposição do cátodo metálico (Al).....</i>	<i>85</i>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>87</b>
4.1	HISTÓRICO DOS MATERIAIS UTILIZADOS .....	87
4.2	CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA.....	92
4.2.1	<b>Quanto à estrutura da rede - DRX para JBP .....</b>	<b>92</b>
4.2.2	<b>Quanto à textura óptica - MOLP.....</b>	<b>93</b>
4.3	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A INVESTIGAÇÃO DO ALINHAMENTO HOMEOTRÓPICO.....	96
4.3.1	<b>Camada confinante – PMMA .....</b>	<b>96</b>
4.3.2	<b>Morfologia dos filmes de H4 e JBP .....</b>	<b>98</b>
4.3.3	<b>O alinhamento de H4 (vidro/H4/PMMA).....</b>	<b>101</b>
4.3.4	<b>O alinhamento de JBP (vidro/JBP/PMMA).....</b>	<b>103</b>

4.4	REMOÇÃO DA CAMADA SACRIFICIAL .....	105
4.5	IMPLICAÇÕES DO ALINHAMENTO .....	107
<b>4.5.1</b>	<b>Na conformação da rede - DRX.....</b>	<b>107</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Na interação com a luz – Absorção e Fotoluminescência dos filmes</b>	<b>111</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Na condução de corrente elétrica.....</b>	<b>122</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>127</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>131</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Como uma introdução a esta dissertação de mestrado, são aqui pautadas as motivações para o uso de materiais orgânicos líquido-cristalinos em dispositivos optoeletrônicos, bem como os desafios que esse tema compreende. Além disso, também são apresentados os objetivos gerais e específicos desse trabalho.

### 1.1 MOTIVAÇÃO

O uso de semicondutores inorgânicos há décadas é amplamente estudado e se apresenta, até em escala industrial, em dispositivos eletrônicos de geração de energia, emissão de luz e displays. Células solares, diodos emissores de luz e transistores de efeito de campo produzidos com materiais como o silício e o germânio são altamente eficientes na conversão e condução de energia e tem procedimento bem estabelecido. Por outro lado, sua manufatura é delicada e tem alto custo monetário.

Com isso, semicondutores orgânicos surgiram como uma alternativa mais acessível e de mais fácil processamento para dispositivos eletrônicos, visto que podem ser sintetizados em laboratórios conforme demanda e são comumente processados via soluções em solventes orgânicos, assim depositados sobre substratos transparentes e possivelmente flexíveis – o que pode compensar o fato de a eficiência desses materiais atingir até metade daquela de dispositivos baseados em semicondutores inorgânicos.

É natural pensar na possibilidade de controlar propriedades físicas de filmes finos de materiais orgânicos com tratamentos pós-deposição. Submeter um filme fino a determinada temperatura, mergulhá-lo numa solução ou em uma atmosfera de vapor de solvente, levando à modificação de algumas de suas propriedades morfológicas, pode revelar seu potencial semicondutor para aplicação em um dispositivo optoeletrônico, como uma célula solar (OSC) ou diodo emissor de luz (OLED).

Numa célula solar, a incidência direta da luz do Sol induz uma excitação óptica suficiente para desencadear um fluxo de corrente elétrica no dispositivo. Por outro lado, o mecanismo de funcionamento de um diodo emissor de luz é similar, mas acontece inversamente: a injeção de cargas proveniente da diferença de potencial

entre os eletrodos gera emissão direta de luz no dispositivo. Para um funcionamento adequado, cada dispositivo deve contar com um ordenamento molecular na camada ativa que favoreça a condução de portadores de carga numa direção escolhida.

Cristais líquidos chamam a atenção de pesquisadores da área por serem materiais orgânicos versáteis e, sob certas condições, dotados de boa condução elétrica. Eles têm como característica comum uma fase intermediária tanto possivelmente fluida quanto espacialmente ordenada – resultado de específicas interações intermoleculares.

Entretanto, o processo que torna cristais líquidos bons materiais semicondutores, apesar de extensivamente investigado nos últimos tempos, ainda é incerto de um modo geral. A depender da constituição química e conformação geométrica da molécula, cada cristal líquido responde a estímulos externos de uma maneira diferente, podendo ou não adquirir orientação preferencial. É preciso descobrir como cada material se organiza, ordenadamente em grandes agregados moleculares, de modo a atuar como um conjunto de fios condutores.

A ideia de explorar o potencial de um material líquido cristalino colunar e fazer dele o componente principal de um dispositivo orgânico eletrônico vem lá do uso de materiais da mesma classe, mas com outra conformação molecular – os cristais líquidos nemáticos, com formato de bastão – em displays desde os mais simples, como o de uma calculadora, até os mais complexos, como telas de computador e televisores modernos. Da literatura sabemos: há métodos experimentais através dos quais foram conquistados alinhamentos moleculares em cristais líquidos. A ideia é poder induzir orientações locais que, juntas, permitam eficiente condução de corrente elétrica na escala de tamanho da espessura de um filme fino orgânico.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O intuito desse trabalho é processar um material líquido-cristalino discótico de maneira inédita para atuar como bom semicondutor e constituir camada ativa de um dispositivo optoeletrônico orgânico por submetê-lo a um processo de reestruturação, ou alinhamento, espacial molecular.

Neste trabalho, os cristais líquidos estudados são cristais líquidos colunares a temperatura ambiente, ambos derivados do centro aromático benzoperileno diimida. Deseja-se obter o alinhamento homeotrópico (colunas alinhadas ortogonalmente ao

substrato) do cristal líquido por uma metodologia que emprega uma camada polimérica sacrificial como camada de confinamento e, assim, o CL atuar como um conjunto de nanofios semicondutores. Com a obtenção do alinhamento, a caracterização das propriedades físicas dos filmes alinhados e não-alinhados será realizada a fim de comparação para constatar sobre sua eficácia.

### 1.2.1 Objetivos específicos

- ❖ Analisar as propriedades mesomórficas, termodinâmicas e estruturais do cristal líquido através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (DRX)
- ❖ Produzir soluções com diferentes concentrações e usar a técnica de deposição por spin-coating para produzir os filmes finos desse material
- ❖ Analisar as propriedades ópticas dos filmes através de espectroscopia de absorção UV-Vis e de fotoluminescência estacionária e resolvida no tempo
- ❖ Caracterizar os aspectos morfológicos, tais como espessura e rugosidade, dos filmes por microscopia de força atômica (AFM)
- ❖ Submeter os filmes finos a testes de alinhamento a fim de induzir a orientação face-on nas moléculas discóticas. Para tal, os filmes do cristal líquido serão confinados entre duas superfícies sólidas e mantidos sob temperatura constante
- ❖ Repetir a caracterização estrutural por DRX e fotofísica dos filmes alinhados para verificar a influência da reorganização molecular nas propriedades destes filmes
- ❖ Produzir um diodo de montagem simples (ânodo / camada transportadora de buracos / CL / cátodo) para o filme do cristal líquido alinhado e não-alinhado

- ❖ Submeter os dispositivos com os filmes de cristal líquido alinhado e não-alinhado a medidas elétricas de densidade de corrente em função da tensão aplicada,  $J \times V$ , e analisar os resultados comparando os dados obtidos pré e pós-alinhamento

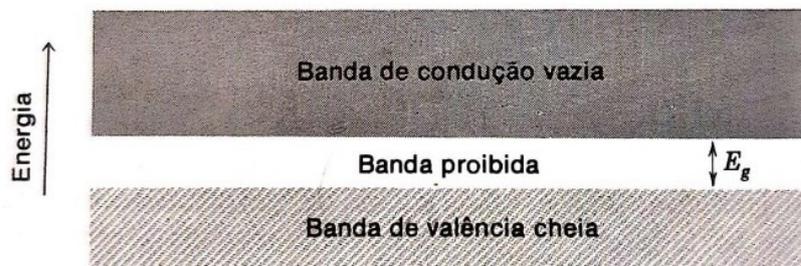
## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, partindo da apresentação de materiais semicondutores orgânicos entendemos seu mecanismo de condução de carga. Em especial, materiais líquido-cristalinos são explorados quanto a suas propriedades anisotrópicas de auto-montagem, apresentando-se como bons candidatos para atuações eficientes em dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

### 2.1 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

De acordo com a física do estado sólido, para determinados vetores de onda de um elétron numa rede cristalina periódica, a função de onda associada é descontínua. Isso quer dizer que há valores de energia que esses elétrons não podem possuir – seja na forma de energia cinética ou potencial. Esse conjunto de valores proibidos constitui uma lacuna de energia entre a banda de valência e a de condução de um cristal semiconductor [1], como ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Diagrama de bandas de energia para um semiconductor intrínseco



Fonte: referência [1]

Legenda: No zero absoluto ( $T=0K$ ), a condutividade é nula porque todo elétron localiza-se na banda de valência, deixando vazia a banda de condução. Conforme aumenta a temperatura, elétrons adquirem energia suficiente para superar a barreira de potencial e ocupar a banda de condução, onde fracamente ligados tem alta mobilidade. Na figura,  $E_g$  significa *energy gap* ou lacuna de energia.

*Banda de energia* é o termo que representa um conjunto de valores (níveis) de energia que elétrons de um sistema físico podem assumir. No zero absoluto, elétrons organizam-se segundo o princípio da exclusão de Pauli: dois, de spins contrários, por nível de energia. O nível mais alto ocupado, denominado nível de Fermi, delimita superiormente a chamada banda de valência e é a partir do próximo nível de energia,

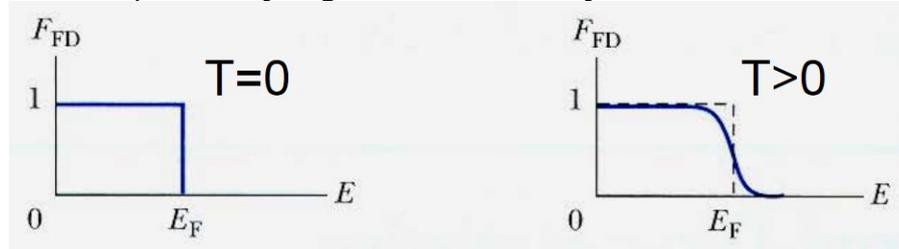
o mais baixo desocupado, onde define-se o limite inferior da chamada banda de condução. Na temperatura de 0K, um semiconductor é considerado isolante por não apresentar elétron algum na banda de condução.

À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica de vibrações na rede pode promover elétrons da banda de valência a um estado excitado, segundo a função distribuição estatística de Fermi-Dirac,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT}}$$

onde  $\varepsilon_F$  é a energia do nível de Fermi e  $k$  a constante de Boltzmann. Na Figura 2.2 pode-se observar a representação gráfica dessa função para  $T = 0K$  e  $T > 0K$ . Elétrons que recebem energia maior ou igual ao *band gap* passam a ocupar a banda de condução e, assim, tanto esses elétrons quanto os buracos de elétrons (ou vacâncias) deixados para trás na banda de valência, ambas semipreenchidas, participam da condutividade elétrica do cristal semiconductor.

Figura 2.2 – Representação gráfica da distribuição estatística de Fermi-Dirac



Fonte: referência [2]

Legenda: No zero absoluto ( $T = 0K$ ), elétrons de um sistema ocupam níveis de energia até o nível de Fermi ( $E_F$ ). Conforme a temperatura aumenta, elétrons termicamente excitados ocupam níveis superiores de energia e deixam para trás espaços vazios ou buracos.

De um modo geral, a condutividade elétrica de um semiconductor provém de excitações térmicas, defeitos na rede, presença de impurezas ou até desvios de suas composições químicas nominais [3]. Tradicionais semicondutores *inorgânicos* como o silício (Si), o germânio (Ge) e o arseneto de gálio (GaAs) têm lacuna de energia, à temperatura ambiente (300K), de 1,14 eV, 0,67 eV e 1,43 eV, respectivamente. De acordo com a relação de Planck-Einstein, cada valor de energia é proporcional à frequência de uma onda eletromagnética. Assim, quanto maior a lacuna, maior

(menor) a frequência (comprimento de onda) necessária de um fóton para que seja absorvido pela rede, promovendo um elétron da banda de valência à banda de condução:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Portanto, para o Si, Ge e GaAs, fótons de 1088 nm, 1851 nm e 867 nm absorvidos pela rede promovem elétrons a um estado excitado. Esses comprimentos de onda pertencem à faixa de radiação infravermelha, ou seja, à temperatura ambiente já há excitação térmica suficiente para que esses semicondutores, chamados *intrínsecos* (puros), apresentem alta concentração de portadores de carga na banda de condução. Grande parte dos semicondutores inorgânicos é intrínseco e, por conta disso, dispositivos eletro-ópticos baseados nesses materiais são há tempos estudados e produzidos comercialmente em escala industrial. Como um exemplo, células solares baseadas em silício mono ou policristalino atingem eficiência em conversão de energia em torno de 26% em células solares [4].

É importante notar que a resposta elétrica desses materiais depende da temperatura e do grau de cristalinidade da rede. À temperatura ambiente, silício monocristalino tipicamente apresenta mobilidade de cargas  $\mu$  em torno de  $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , enquanto o silício amorfo (cujo processamento é muito menos custoso, energética e economicamente) apresenta  $\mu$  da ordem de  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [5], [6].

Por outro lado, semicondutores *orgânicos* são materiais cujos elementos constitutivos são moléculas ou polímeros baseados em carbono, hidrogênio e eventualmente outro átomo – um heteroátomo, ametal – como nitrogênio, enxofre e oxigênio. Também são empregados na forma de cristais moleculares ou filmes finos amorfos. Por possuírem lacuna de energia entre 2,5 e 4,0 eV, geralmente são considerados não-condutores, mas a possibilidade de dopagem e excitação elétrica ou óptica confere a esses materiais boas propriedades semicondutoras em dispositivos eletro-ópticos. A mobilidade de cargas de semicondutores orgânicos em células solares modernas já supera a do silício amorfo, com  $\mu \sim 10^1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [4], mas ainda não ultrapassam 20% de eficiência [7]. A grande vantagem da aplicação de semicondutores orgânicos consiste no baixo custo e facilidade de processamento, via solução ou evaporação térmica (a depender do peso molecular do material), desse

modo depositados sobre um substrato possivelmente flexível e transparente. Isso possibilita a criação de televisores e celulares de tela curva (Figura 2.3), com alta pureza de cor (com relação a telas de LCD) e baixa dissipação de energia na forma de calor. Além disso, possibilita produções em larga escala com tecnologias como a *roll-to-roll* (Figura 2.4) e a criação de células fotovoltaicas com formatos não-convencionais (Figura 2.5).

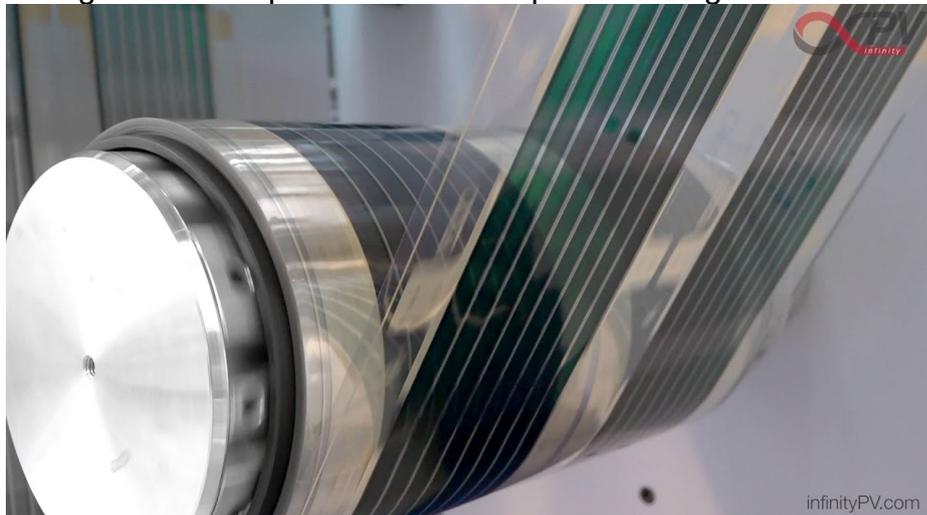
Figura 2.3 – Representação das possibilidades conferidas por telas flexíveis



Fonte: Royole Corporation, 2021.

Legenda: A vantagem de trabalhar com materiais semicondutores orgânicos é a facilidade de processamento e possibilidade de utilização de substratos flexíveis, além de alta qualidade de imagem e pureza de cor em displays.

Figura 2.4 – Impressão de OSCs pela tecnologia *roll-to-roll*



Fonte: referência [8]

Figura 2.5 – Célula solar orgânica como o teto de um ponto de ônibus



Fonte: referência [9]

Legenda: Célula solar orgânica, em substrato flexível e transparente, compondo o teto ondulado de um ponto de ônibus em San Francisco (EUA).

O mecanismo de condução de carga é particular à natureza estrutural da molécula ou polímero semicondutor e, a seguir, veremos como materiais orgânicos conduzem corrente elétrica a partir de uma injeção de cargas através dos eletrodos ou incidência de luz sobre a camada ativa.

### 2.1.1 Teoria de orbitais moleculares e hibridização

Seja em torno de uma molécula ou do núcleo de um átomo, orbital é uma região do espaço onde podem ser localizados elétrons. Cada orbital tem um valor de energia bem definido, representa um estado eletrônico e pode conter de um a dois elétrons com spins opostos, segundo o princípio da exclusão de Pauli.

O orbital de valência de um átomo é o último preenchido, total ou parcialmente, de mais alta energia e que ativamente participa de ligações químicas. Quando há sobreposição entre orbitais de valência semipreenchidos em átomos vizinhos são formadas as *ligações covalentes*, definidas como um estado de compartilhamento de elétrons que se mantém pelo equilíbrio entre as forças de atração elétron-núcleo e a repulsão entre os núcleos positivamente carregados dos átomos vizinhos.

Toda ligação covalente tem comprimento e energia de dissociação bem definidos, e é representada por um *orbital molecular*. Esse tem formação dependente da diferença de fase entre as funções de onda (que descrevem distribuição de carga) dos orbitais atômicos originais. Orbitais moleculares do tipo *ligante* são formados pela sobreposição de orbitais atômicos em fase, e sua distribuição de cargas fica concentrada na região entre núcleos. Orbitais *anti-ligantes* são formados com a sobreposição de orbitais atômicos fora de fase, e concentram elétrons em qualquer lugar exceto a região entre núcleos, assim fortemente desestabilizando a ligação química recém formada. Para ambos os casos, a distribuição de cargas resultante pode ser interpretada como se os elétrons fossem comuns aos dois átomos. Um complemento é apresentado pela teoria da ligação de valência, com a ideia de que os elétrons podem ser localizados em conjuntos desses orbitais que se estendem ao longo da molécula inteira.

Na região entre núcleos, a sobreposição entre dois orbitais atômicos s ou p gera uma ligação covalente do tipo  $\sigma$ . Fora do plano, perpendicularmente à região entre núcleos, são formadas ligações  $\pi$  a partir da interação à distância (e não sobreposição) de orbitais atômicos p. Quanto maior a sobreposição dos orbitais atômicos, mais estável é a ligação formada.

É importante notar que ligações covalentes nem sempre acontecem a partir de orbitais atômicos de mesma natureza. O conceito de *orbitais híbridos* foi primeiramente proposto por Linus Pauling, em 1931, para explicar a estrutura de moléculas simples como a do metano ( $\text{CH}_4$ ) [10], a partir de observações empíricas e teoria de orbitais atômicos. A distribuição eletrônica de um átomo de carbono no estado fundamental é  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , com dois elétrons desemparelhados na camada de valência – podendo formar duas ligações simples ou uma dupla. Sabe-se, por outro lado, que o metileno ( $\text{CH}_2$ ) é uma molécula instável e altamente reativa. O que pode elucidar a tetravalência do átomo de carbono é a substituição do conjunto de orbitais  $2s$  e  $2p$  puros iniciais pela soma algébrica das funções de onda destes: o conjunto de quatro novos orbitais híbridos  $sp^3$  degenerados.

Hibridizando orbitais desse modo, pode-se considerar que o carbono tem quatro elétrons desemparelhados na camada de valência que podem fazer ligações  $\sigma$ , o que confere à molécula a estabilidade associada a quatro pares de elétrons – melhor caso possível segundo a teoria do octeto. E é importante notar que toda ligação

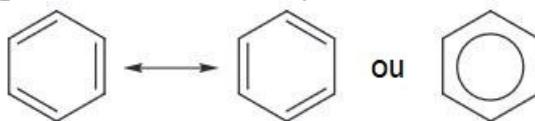
simples é uma ligação  $\sigma$ ; toda ligação dupla é composta por uma  $\sigma$  e uma  $\pi$ , e toda ligação tripla é composta por uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$ .

### 2.1.2 Sistemas conjugados: ressonância e deslocalização de elétrons

No contexto da teoria de orbitais moleculares, um conceito fundamental é o de *ressonância*. Trata-se de poder representar a estrutura eletrônica de uma entidade molecular em termos de estruturas *contribuintes* equivalentes por simetria. Para muitas moléculas, uma só estrutura de Lewis (representação gráfica que consiste num conjunto de átomos, possivelmente rodeados por cargas, conectados entre si por um número inteiro de ligações) é suficiente para descrever suas ligações químicas e provar teoricamente algumas propriedades como comprimento de ligação, ângulos e momentos de dipolo molecular. Por outro lado, em alguns casos, só uma combinação entre as funções de onda de estruturas de Lewis pode descrever dados empíricos [11], visto que não diferem entre si quanto a propriedades físicas e químicas, número de elétrons de valência e multiplicidade de spin, mas sim somente na distribuição eletrônica formal (ordem das ligações) ao longo da molécula. A estrutura híbrida, que assume valores intermediários para comprimentos de ligação e cargas parciais se comparados aos de cada estrutura canônica, é estável no dito estado de ressonância. Essa não realmente fica alternando entre as estruturas canônicas, mas, sim, assume uma forma intermediária com relação a todas elas.

O efeito de ressonância é interpretado como um estado de *deslocalização de elétrons*. É assim considerado para a descrição sistemas conjugados (aqueles com ligações simples e duplas alternadas) e aromáticos. Elétrons deslocalizados não estão associados a um só átomo ou ligação covalente, e sim contidos num orbital molecular que se estende ao longo de toda a molécula, pelos vários átomos adjacentes. Quanto mais extenso o sistema conjugado, maior o espaço que confina os elétrons e menor a força repulsiva entre eles, conferindo mais estabilidade ao sistema. A diferença entre a energia potencial de cada estrutura canônica e a real medida de energia potencial do sistema híbrido é chamada *energia de ressonância* [11]. Como exemplos, temos o arquetípico benzeno (Figura 2.6) e o grupo alila (Figura 2.7).

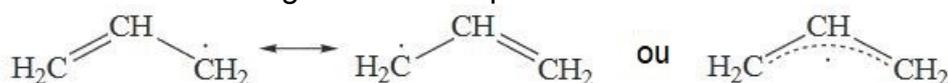
Figura 2.6 – Estrutura química do benzeno



Fonte: domínio público

Legenda: benzeno, molécula bastante estável pela ressonância e deslocalização de elétrons. A ressonância entre as duas estruturas à esquerda é equivalente à representação de anel aromático à direita.

Figura 2.7 – Grupo alila



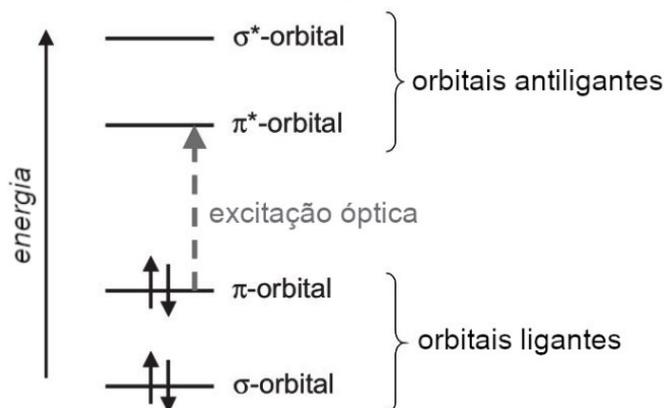
Fonte: domínio público

Legenda: A representação com linha pontilhada, na direita, é equivalente à representação de alternância entre as duas estruturas com ligações duplas em locais simetricamente opostos, na esquerda.

Para a física do estado sólido, deslocalização eletrônica refere-se ao conjunto de elétrons que estão livres para compor corrente elétrica num sistema conjugado extenso ou poliaromático. Em moléculas planares, o alinhamento de orbitais  $p$  permite interação entre ligações duplas, o que confere um *caráter de ligação dupla* para cada uma daquelas do sistema conjugado.

Comparadas com ligações  $\sigma$ , que constituem o centro planar conjugado de uma molécula orgânica, as ligações  $\pi$  que contribuem à condução eletrônica são mais fracas. Ou seja, a transição eletrônica menos energética de um sistema conjugado é aquela do orbital  $\pi$  para o orbital  $\pi^*$ , com gap de energia tipicamente entre 1,5 e 3,0 eV, com absorção e conseqüente decaimento ao estado fundamental, emitindo luz no espectro visível. O orbital  $\pi$  é denominado HOMO (em inglês, *orbital molecular mais alto* ocupado) e o  $\pi^*$  é denominado LUMO (em inglês, *orbital molecular mais baixo desocupado*) – análogo às bandas de valência e de condução, respectivamente. Na Figura 2.8 são indicadas outras transições possíveis entre orbitais moleculares, via excitação óptica.

Figura 2.8 – Esquema das possíveis transições eletrônicas de sistemas conjugados

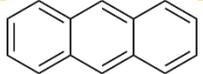
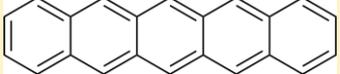


Fonte: domínio público

Legenda: A transição que requer menos energia é a transição HOMO-LUMO, referente a absorção ou emissão na região do visível.

Elétrons deslocalizados são os responsáveis pela condução de corrente elétrica nesses materiais. A energia associada a um orbital molecular é inversamente proporcional às suas dimensões espaciais, ou seja, sistemas conjugados mais extensos (com maior *grau de conjugação*) requerem menor energia livre para estabilizar-se e, com isso, o bandgap entre os orbitais HOMO e LUMO é menor. Quanto mais extenso o sistema conjugado, maior o comprimento de onda a intensidade da absorção [12]. O Quadro 1 a seguir ilustra a relação entre o comprimento de onda  $\lambda$  da luz incidente a barreira energética associada.

Quadro 1 – Relação do grau de conjugação com a energia de bandgap para sistemas aromáticos

Composto	Fórmula estrutural	$\lambda$ de máxima absorção [13]	Barreira de energia ( <i>band gap</i> ) correspondente
<b>Benzeno</b>		255 nm	4,86 eV
<b>Antraceno</b>		380 nm	3,26 eV
<b>Pentaceno</b>		582 nm	2,13 eV

Fonte: elaborado pela autora

Quando a radiação infravermelha associada à temperatura ambiente não é suficiente para promover elétrons do HOMO ao LUMO, é preciso fazer uso de outro mecanismo de excitação tal como incidência direta de energia (luz no comprimento

de onda de maior densidade de absorção ou aplicação de campo elétrico) ou dopagem eletrônica.

A adição controlada de impurezas químicas à rede cristalina de um semicondutor é denominada dopagem eletrônica. A partir disso o material é considerado um semicondutor *extrínseco* e pode ter seu nível de condução eletrônica aumentado em várias ordens de grandeza, a depender da quantidade de material dopante adicionada. Se a impureza tem caráter redutor (forte tendência a doar elétrons para melhor estabilizar-se, oxidando) então é considerada *doadora* de elétrons e, uma vez que instalada na rede cristalina do semicondutor puro, forma regiões do *tipo n*. Sua eficiência é medida pelo potencial de ionização, que é a energia necessária para remover elétrons do HOMO. Por outro lado, agentes oxidativos têm forte tendência a aceitar elétrons de outro composto químico e, por conta disso, são considerados *aceitadores* de elétrons e criam regiões do *tipo p* na rede cristalina híbrida. É a partir da *afinidade eletrônica* a medida de sua potência.

Materiais semicondutores são categorizados pelo tipo de portador de carga que majoritariamente compõe sua corrente elétrica característica. Ser do *tipo n* quer dizer possuir zonas ricas em elétrons de condução, enquanto os do *tipo p* têm uma falta de elétrons, traduzida como um excesso de buracos ou carga positiva polarizada que se aniquila quando sobreposta à do elétron. Buraco é o que o elétron abandona no HOMO quando promovido ao LUMO, e que exerce uma força coulombiana atrativa sobre outros elétrons da vizinhança que, por sua vez, migram àquela região para neutralizar a carga parcial e acabam também formando buracos. Considera-se o movimento do buraco na rede cristalina como o de um portador de carga, assim como o elétron, mas de sinal e sentido de propagação contrários sob mesma diferença de potencial. Semicondutores do tipo n tem carga elétrica conduzida majoritariamente por elétrons e, por outro lado, nos do tipo p são os buracos os principais portadores.

Na excitação de um elétron do HOMO ao LUMO ocorre a criação de um estado ligado denominado *éxciton*, e a energia livre associada a essa quase-partícula é menor do que a soma entre a energia do elétron livre e a da vacância individualmente. Nem sempre o éxciton é formado entre orbitais da mesma molécula ou entre moléculas idênticas, mas também ocorre em sistemas onde há uma junção entre materiais do tipo p e do tipo n. A partir da excitação eletrônica e, por certo intervalo de tempo, passa a existir o estado ligado entre o elétron que vai do HOMO de um material ao LUMO de outro material e o buraco deixado em sua região de

origem, que ligados podem viajar longas distâncias através da rede cristalina antes de dissociar-se, emitindo assim radiação eletromagnética ou vibração à rede e interrompendo a transferência de energia entre as espécies químicas. O tempo de vida do estado excitado e a mobilidade de portadores de carga são medidas decisivas na análise de um novo material semiconductor.

A seguir, são descritos os mecanismos de funcionamento de dispositivos optoeletrônicos como a célula solar e o diodo emissor de luz. Materiais orgânicos com propriedades semicondutoras são empregados como camada ativa destes dispositivos.

## 2.2 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Esta seção tratará dos dispositivos eletrônicos de mais destaque sob a intenção desse trabalho. São os diodos emissores de luz e as células solares orgânicas, que funcionam pelo mesmo princípio de conversão de luz em energia elétrica. Transístores de efeito de campo (FETs) não serão tratados aqui, mas por sua vasta possibilidade de aplicações são considerados como um dos pilares da eletrônica moderna.

### 2.2.1 Diodos emissores de luz

Pela engenharia, na montagem, e pelos materiais orgânicos ou inorgânicos que os compõem, os diodos são dispositivos eletrônicos de condução assimétrica de portadores de carga. Idealmente apresentam resistência infinita numa direção de polarização e, na polarização inversa, a resistência é nula. São como a versão eletrônica de uma válvula de retenção e, por conta disso, chamados *retificadores* de corrente. Acontece que esse comportamento retificador é fortemente dependente da temperatura e da tensão aplicada – pode até inverter de sentido a altas temperaturas e só existe num intervalo de valores entre o da tensão de entrada e a de ruptura, quando atinge corrente de curto-circuito.

A engenharia de diodos teve início com *junções p-n*, um contato entre dois materiais semicondutores – um deles rico em elétrons e o outro rico em buracos, combinando níveis de energia adequados para a condução de cargas entre um e outro. Se inorgânico, apresenta bem definida zona de depleção, um efeito interfásico:

elétrons livres do material do tipo n difundem pela estrutura do material do tipo p e combinam-se com buracos, formando uma região que inibe cada vez mais essa combinação, a não ser que seja aplicada uma diferença de potencial em polarização direta. Junções p-n de materiais orgânicos tem condução de portadores de carga bem mais suscetível à organização intermolecular e com relação à interface, comumente sendo armadilhados em poços de potencial (ou barreiras energéticas) gerados em imperfeições e impurezas na rede. Pode ser que, pela naturalmente baixa mobilidade de portadores de carga, esses se acumulem na interface sem se difundir através do outro material, desse modo gerando uma alteração (inclinação) dos níveis de Fermi – tão maior quanto mais próximo à interface, mas também é observado para doadores e aceptadores poderosos a criação de uma zona de depleção que mantém os níveis de Fermi, assim como em materiais inorgânicos [14]. De qualquer forma, o efeito da zona de depleção é a criação de um campo elétrico interno que favorece a condução de portadores de carga em um dos sentidos de polarização.

Os níveis de energia de cada material têm enorme influência na sua escolha como componente de um dispositivo. A função trabalho  $\Phi$  de um sólido é definida como a diferença entre o valor da energia do nível de Fermi e a do nível de vácuo (nível de energia limite associado a um elétron ainda considerado ligado ao núcleo, sendo níveis de energia mais altos associados a elétrons livres). Alinhar os níveis de vácuo dos materiais envolvidos mostra-nos a disposição entre seus níveis de Fermi. Assim que aplicada uma diferença de potencial no circuito orgânico, elétrons tendem a ir do material com nível de Fermi de maior energia para o de menor energia.

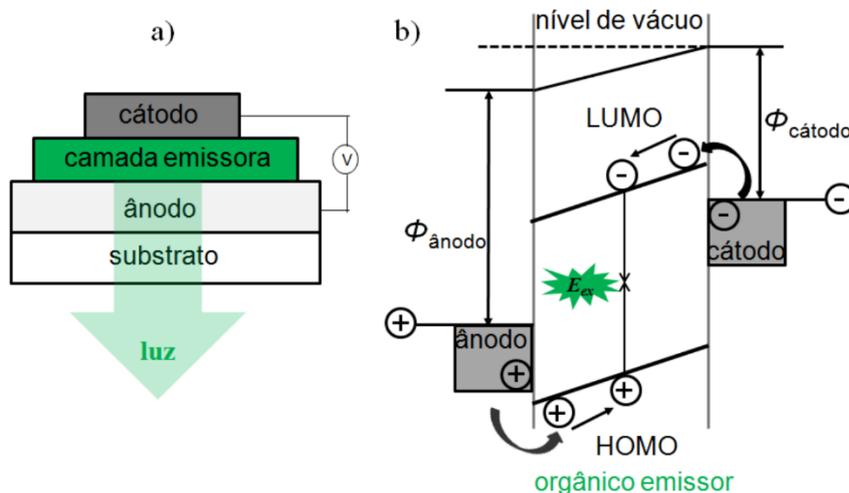
Por outro lado, diodos formados a partir de um semiconductor eletroluminescente (que emite luz em resposta à tensão aplicada) podem ser empregados como geradores de luz. Fundamentalmente, são uma sobreposição de camadas de diferentes materiais orgânicos com espessura nanométrica. Entre o ânodo e o cátodo, com pelo menos um desses sendo transparente para permitir a emissão de luz, encontra-se a *camada ativa* de material luminescente. Se orgânico, o dispositivo é denominado OLED (do inglês, *organic light emitting diode*). Nesse caso, os níveis de energia entre os materiais envolvidos são os responsáveis pela condução anisotrópica. Podem também ser empregados em lasers de estado sólido.

Dispositivos mais complexos podem compreender, a partir do ânodo, uma camada transportadora de buracos (onde buracos tem maior mobilidade – do inglês, *hole transport layer* ou HTL), a camada ativa (emissora), uma camada transportadora

de elétrons (onde elétrons tem maior mobilidade – do inglês, *electron transport layer* ou ETL) e o cátodo, além de possíveis camadas injetoras de buracos (HIL) e de elétrons (EIL). Tal estrutura favorece maior recombinação de cargas na camada ativa e aumenta a eficiência do dispositivo.

A geração de luz em um OLED ocorre em algumas etapas: a partir da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos é gerado um campo elétrico interno através da camada emissora (do inglês, *built-in field*). Do cátodo, elétrons são injetados no LUMO da ETL, ao passo que buracos a partir do ânodo são injetados no HOMO da HTL. Com isso, de maneira balanceada os portadores de carga migram de molécula em molécula por um mecanismo de *hopping* termicamente ativado, pela interação entre moléculas adjacentes, típico de sistemas orgânicos. Na camada ativa, por interações coulombianas elétrons e buracos unem-se formando éxcitons que espontaneamente recombinam-se emitindo luz. O processo é ilustrado na Figura 2.9, abaixo.

Figura 2.9 – Representação de um diodo simples e seus níveis de energia.



Fonte: referência [15]

Legenda: (a) Representação esquemática da estrutura simples de um diodo emissor de luz. (b) Diagrama de níveis de energia desse mesmo diodo, contando com funções trabalho dos eletrodos e HOMO e LUMO da camada emissora. Um fóton de energia  $E_{ex}$  é emitido na recombinação do éxciton na camada emissora.

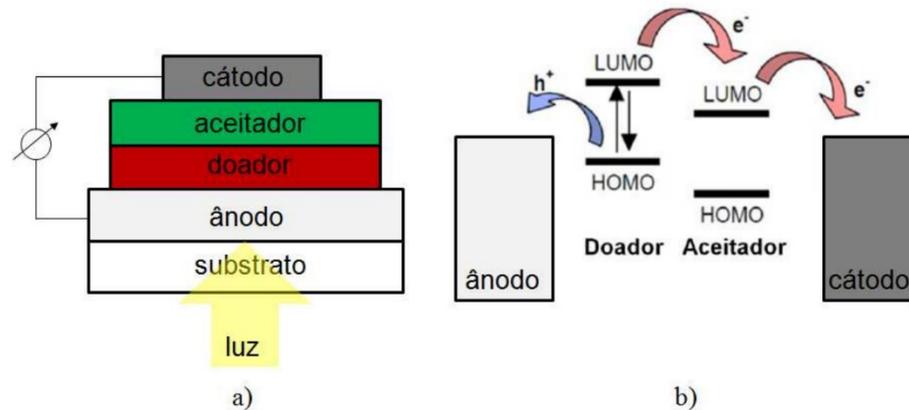
Pelo desbalanço entre a mobilidade de elétrons e buracos, a recombinação do éxciton pode acontecer em pontos mais próximos aos eletrodos e muitas vezes tem como consequência a emissão de energia na forma de vibração à rede cristalina, e

não a almejada emissão de luz na camada ativa. Para contornar essa situação, uma saída é alterar a estrutura do diodo quanto a espessura das ETL e HTL ou até adicionar uma dessas se ausente num primeiro momento, além de camadas injetoras de buracos ou elétrons que diminuam a barreira energética de injeção dos portadores de carga a partir dos eletrodos. É por conta disso a preferência por OLEDs em estrutura multicamada: diminuir a tensão de operação do dispositivo e minimizar ao máximo o transporte de portadores de carga no sentido indesejado, balanceando a mobilidade de portadores de carga para que a recombinação do éxciton ocorra na camada ativa, resultando num aumento da eficiência do dispositivo.

### 2.2.2 Células solares

São dispositivos onde a resposta à incidência de luz na célula fotossensível é a geração de corrente elétrica, fundamentalmente o processo inverso de funcionamento de um diodo emissor de luz. A camada ativa geralmente é formada com dois materiais orgânicos, um doador e um aceitador de elétrons, numa estrutura de bicamada ou blenda – chamada heterojunção de volume (onde ambos os materiais são misturados em uma única solução usando um solvente comum a eles) aumentando a área superficial de contato e conseqüentemente a eficiência do dispositivo. Em células solares orgânicas (do inglês, *organic solar cells* ou OSCs), a incidência de luz é capaz de excitar elétrons do HOMO ao LUMO do doador, formando éxcitons que migram até a interface doador/aceitador e eventualmente dissociam-se, e posteriormente cada portador de carga livre migra através da estrutura molecular orgânica até ser coletado pelo eletrodo adequado, gerando corrente elétrica. O processo é ilustrado na Figura 2.10 a seguir.

Figura 2.10 – Representação de uma célula solar e seus níveis de energia



Fonte: referência [15]

Legenda: (a) Representação esquemática de uma célula solar orgânica em estrutura de heterojunção bicamada. (b) Níveis de energia e processo de geração de corrente elétrica ilustrado para esse tipo de dispositivo.

É preciso atenção a detalhes que possivelmente diminuam a eficiência do dispositivo em operação. Defeitos na rede podem capturar portadores de carga, o coeficiente de absorção do material orgânico relacionado com a espessura da camada (quanto menor o coeficiente de absorção, mais espessa tem de ser a camada), o comprimento de difusão do éxciton (antes de recombinar-se) que precisa ser maior que a distância entre seu ponto de criação e a interface doador/aceitador, por onde é difundido e ionizado, além do transporte e coleta de portadores de carga que precisa ser ao máximo eficiente são os primordiais pontos de interesse que requerem cuidado. Quanto ao comprimento de difusão do éxciton, há materiais orgânicos que apresentam valores maiores, como cristais líquidos (50 a 100 nm) – favorecendo maior eficiência em estruturas bicamada, com morfologia mais controlada (muitas vezes previamente ordenada). Por outro lado, materiais poliméricos apresentam comprimento de difusão entre 5 e 20 nm e induzem maiores eficiências em heterojunções de volume.

### 2.3 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

A partir da promoção do elétron de uma molécula a um nível de energia mais alto, esse tende a retornar espontaneamente ao estado fundamental ao passo que emite certa quantidade de energia. Seja na forma de radiação eletromagnética (decaimento radiativo) ou vibração à rede (não-radiativo), imediatamente ou de forma

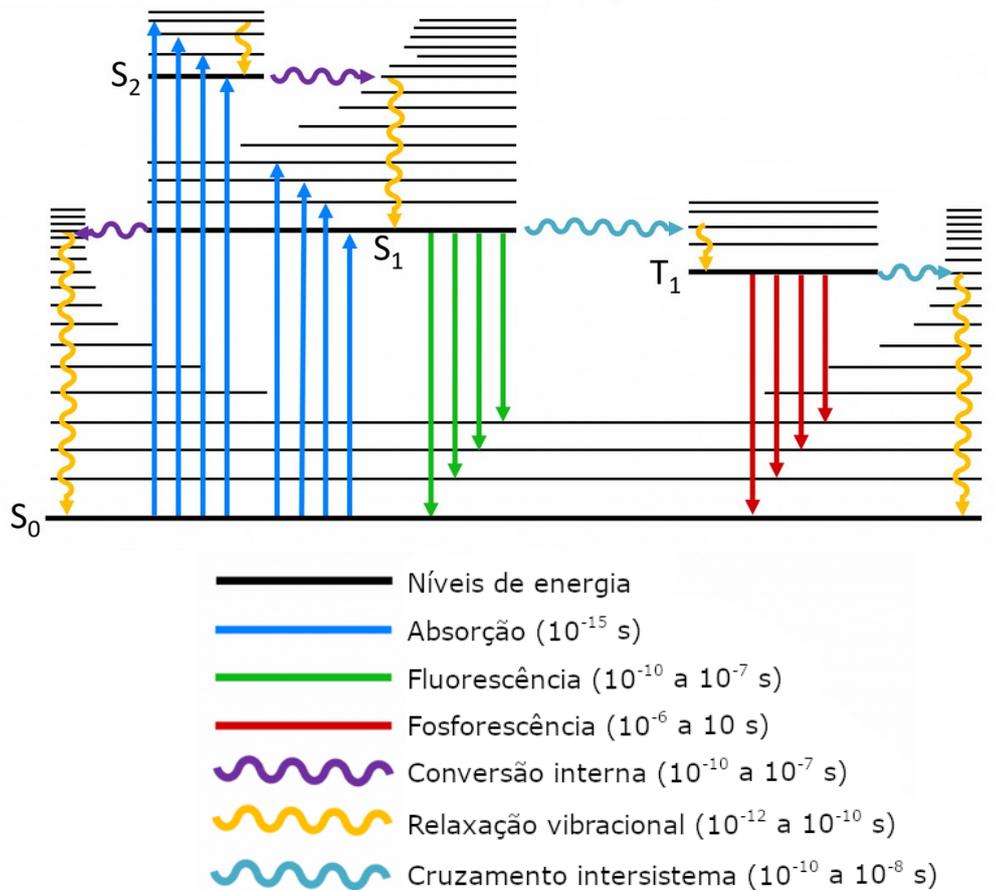
tardia, após passar por processos secundários de desexcitação até retornar ao estado fundamental. Analisar o comportamento fotofísico do material dá indícios quanto a adequação ao sugerido emprego em um dispositivo optoeletrônico.

### 2.3.1 Diagrama de Perrin-Jablonski

O diagrama de Perrin-Jablonski é uma ferramenta extremamente útil em espectroscopia de fluorescência que mapeia estados excitados de uma molécula e possíveis transições radiativas e não-radiativas entre elas. Foi gradativamente desenvolvido pelos físicos Aleksander Jabłoński, Jean Baptist Perrin (ganhador do prêmio nobel de física em 1926) e seu filho Francis Perrin, além de contribuições modernas e finais por A. Terenin, G. N. Lewis e M. Kasha.

Os níveis de energia (ver Figura 2.11) são representados por linhas horizontais, com energia crescente pelo eixo vertical do diagrama. Linhas mais grossas representam os níveis vibracionais mais baixos de cada estado eletrônico, ao passo que as mais finas representam níveis vibracionais de mais alta energia do mesmo estado eletrônico. Conforme o aumento do valor da energia, as linhas são representadas mais unidas até formar um contínuo. O nome associado a cada estado eletrônico é referente ao momento angular de spin: estados singleto (denotados por **S**) tem spin zero e estados tripleto (denotados por **T**) tem spin 1. **S**<sub>0</sub> representa o estado singleto fundamental da molécula, bem como **S**<sub>1</sub> o primeiro estado singleto excitado e **S**<sub>n</sub> o n-ésimo estado singleto excitado. **T**<sub>1</sub> representa o primeiro estado tripleto excitado e **T**<sub>n</sub> o n-ésimo estado tripleto excitado. As transições eletrônicas entre níveis de energia são representadas por setas: retas, se radiativas (com absorção ou emissão de fótons), e onduladas, se não-radiativas (sem absorção ou emissão de fótons).

Figura 2.11 – Diagrama de Perrin-Jablonski

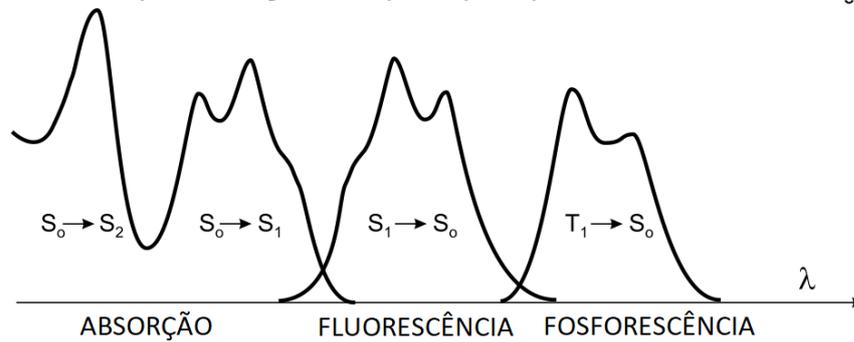


Fonte: adaptado da referência [16]

Legenda: Diagrama de Pierrin-Jablonski ilustrando os principais processos ópticos de moléculas luminescentes e seus tempos característicos.

Um processo de absorção pode levar o elétron do estado singleto fundamental ao primeiro ou segundo estado singleto excitado. Em ordem crescente de comprimentos de onda de desexcitação (ver Figura 2.12), a **fluorescência** acontece pelo decaimento a partir do primeiro estado singleto excitado e a **fosforescência** é associada ao decaimento do primeiro estado tripleto excitado ao nível fundamental. O tempo decorrido desde a excitação até o decaimento via fluorescência corresponde ao tempo de vida do primeiro estado singleto excitado, assim como o tempo que corresponde até a emissão por fosforescência é relacionado ao tempo de vida do primeiro estado tripleto excitado.

Figura 2.12 – Representação dos principais processos fotoluminescentes



Fonte: adaptado da referência Valeur, B. (2001)

Além de análises em espectroscopia de absorção e fotoluminescência (dependente e independente do tempo), outra medida importante para a caracterização de um ou mais materiais promissores a aplicações em dispositivos optoeletrônicos é o rendimento quântico, que revela a eficiência do processo de desativação de um estado excitado, definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Essas medidas são cruciais para a análise de possíveis mecanismos de transferência de energia ou carga entre moléculas num dispositivo.

### 2.3.2 Desvio de Stokes da fotoluminescência

Complexos moleculares podem ser formados durante a produção da solução, durante a deposição no substrato e até mesmo durante o procedimento de alinhamento, por diminuir a viscosidade do material no estado sólido. A interação intermolecular depende do momento de dipolo de transição, ou magnitude da interação a partir da orientação relativa entre os momentos de dipolo elétrico. Com a formação de dímeros e outros complexos maiores, o material absorve e emite a luz diferentemente da resposta monomérica, geralmente obtida a partir de soluções de baixa concentração (da ordem micromolar).

O desvio de Stokes, quantidade calculada a partir das primeiras medidas espectrográficas, é a diferença entre o valor de energia de maior emissão e o valor de maior absorção para a mesma transição eletrônica, sendo as curvas espelhadas entre si se o processo óptico é regido por monômeros ou, no filme fino ideal, numa rede sem defeitos. A curva de absorção é um mapa energético sobre a criação dos

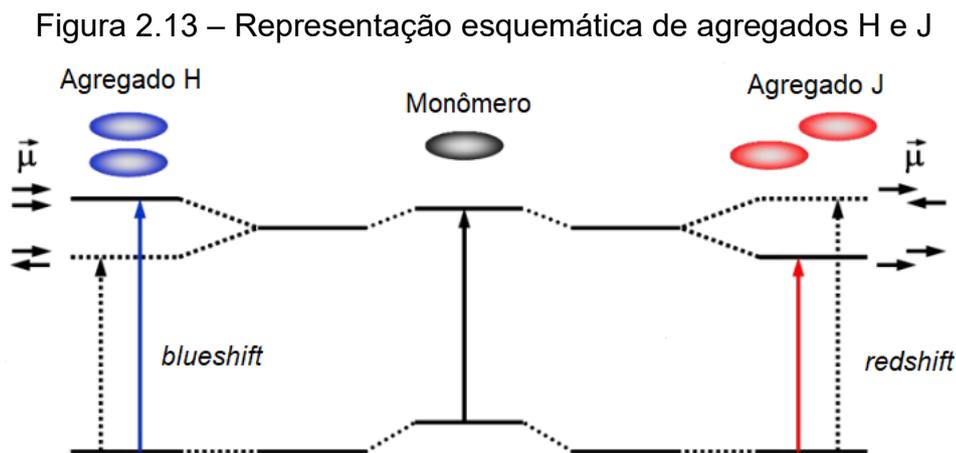
éxcitons, bem como a emissão é um mapa das energias envolvidas na recombinação dos éxcitons. Por conta disso, se o éxciton, antes de se recombinar, excita fônons da rede (emissão não-radiativa), observamos o desvio de Stokes. Essa medida contribui com evidências quanto a formação de aglomerados moleculares e transferências de energia entre espécies, crucial no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

O empacotamento da rede depende das interações intermoleculares e dita o transporte do conjunto de cargas ou éxcitons a partir da competição entre influências que promovem deslocalização eletrônica e os contornos de grão e oscilações térmicas que promovem localização eletrônica. Avanços em eletrodinâmica quântica para a transferência de energia por excitação neutra (ou eletrônica) ou ressonância (do inglês, *excitation energy transfer* ou EET) entre espécies definem regimes dependentes da distância de separação, sendo essa para além da sobreposição entre orbitais. Na região próxima (do inglês, *near-zone*), a dependência do acoplamento eletrônico entre espécies é inversamente proporcional ao cubo da distância ( $R^{-3}$ ) e não-radiativa. Na região medial (do inglês, *intermediate-zone*), onde a distância entre espécies é similar ao comprimento de onda reduzido (dividido por  $2\pi$ ) do fóton mediador, a dependência é proporcional a  $R^{-2}$ . Já na região distal (do inglês, *far-zone*) a dependência é com  $R^{-1}$  e o mecanismo é radiativo [17].

Com base no diagrama de Pierrin-Jablonski pode-se relacionar a absorção e emissão luminescente de complexos moleculares para identificá-los, como uma ferramenta para avaliar o alinhamento na estrutura de filme fino e suas implicações, como é empregada nesse trabalho. Se um elétron opticamente excitado ocupa um nível vibracional do primeiro estado singleto de um monômero, assim emitindo parte da energia não-radiativamente (relaxação vibracional) e adquirindo energia igual à de um nível singleto de outra molécula vizinha, ele pode ser transferido a esta pois se adequa aos números quânticos da camada ou, como é geralmente descrito, com seu spin compatível com o momento dipolar orbital da molécula. Esse processo é probabilístico e o tempo que o éxciton passa no estado excitado pode ser medido experimentalmente. Em geral, a fluorescência tipicamente ocorre em tempos curtos por ser a transição mais energeticamente favorável, que preserva o spin da partícula na transição entre os estados singleto 1 e 0. Por outro lado, se o elétron que precisa adquirir outro estado de spin para ser transferido a um estado tripleto de outra molécula probabilisticamente o faz num intervalo de tempo maior, sendo

primeiramente transferido a um estado tripleto próprio e assim ao tripleto da outra molécula (de menor energia que a inicialmente absorvida), assim retornando ao estado fundamental como fosforescência. Em comparação com uma solução diluída, a resposta óptica no estado sólido revela indícios sobre a formação de dímeros e complexos moleculares. A emissão de dímeros ocorre para maiores comprimentos de onda em relação a de monômeros, e geralmente é associada a uma perda da resolução vibrônica. Ainda, o tempo de vida para excímeros – dímeros excitados – é mais longo do que o tempo de vida dos monômeros; deslocamentos espectrais e a observação de novas bandas de absorção/emissão de solução para filme também podem ser associados a formação de agregados ou novas espécies [18].

Particularmente, dois tipos de complexos se destacam: os que alinham paralelamente (em inglês, *side-by-side*) aos vetores momento dipolar das moléculas interagentes, chamados de agregados H (de hipsocrômico), e agregados J (de E.E. Jelley, pela descoberta do fenômeno com um estudo sobre corantes orgânicos em 1936 [19]), onde o momento dipolar de uma molécula com relação à outra está levemente deslocado no plano (em inglês, *head-to-tail*), como representado na figura abaixo. Estes agregados são formados pela interação entre momentos dipolares de transição e pela sobreposição entre orbitais moleculares, como em sistemas  $\pi$ -conjugados.



Fonte: adaptado da referência [20]

Agregados H são bastante observados em materiais derivados da classe perileno diimida (como os utilizados neste trabalho), e o conjunto comumente transita entre diferentes orientações a partir de estímulos externos. Essa classe de materiais

apresenta alta variação de cor por leves variações na conformação/empacotamento do sólido. O acoplamento intermolecular por interações coulombianas causa um desdobramento no nível de energia de condução e, em agregados H, o estado de menor energia é proibido pelo momento dipolar e o de maior energia é permitido para a absorção (Figura 2.13) e, com isso, a banda de maior intensidade de absorção é desviada para a região do azul (*blue-shifted*) em relação ao monômero. A formação desse tipo de agregado favorece o cruzamento intersistema e fosforescência, suprimindo a fluorescência. Por outro lado, em agregados J a transferência eletrônica envolve os éxcitons de menor energia, sem supressão na fluorescência ou aumento da fosforescência com relação à emissão monomérica, mas notável *red-shift* para a banda de absorção de maior intensidade. Além disso, agregados J apresentam taxa de emissão radiativa  $N$  vezes maior que a monomérica, sendo  $N$  o número de moléculas que compõe o complexo, assim apresentando um aumento da intensidade da emissão. Essas são descrições de agregados H e J ideais, sendo que comumente se observam os dois tipos no empacotamento da rede em diversos materiais orgânicos. Podem ser observados agregados H-J, j-H, H-j etc., sendo que a primeira letra se refere à interação dipolar e a segunda a estados de transferência eletrônica, com letra maiúscula para a interação de maior contribuição na formação do agregado.

Sistemas moleculares com comportamento óptico majoritariamente típico de agregados J alinhados por uma extensão de vários monômeros interconectados apresentam um estreitamento e intensificação da banda principal de absorção, resultado da supressão do acoplamento vibracional. De maneira complementar, quanto maior a desordem no sistema, mais localizados se tornam os portadores de carga e a razão entre os picos da curva de emissão pode diminuir até virar uma unidade. Assim como a absorção sofre *red-shift*, o mesmo acontece com a emissão, fruto da recombinação do éxciton de menor energia ao nível fundamental. À temperatura ambiente, diversos níveis vibracionais são naturalmente preenchidos a partir de uma excitação óptica ou elétrica; se o grau de desordem é alto, o pico mais intenso da curva de emissão perde intensidade em comparação ao dos níveis vibracionais, visto que esses últimos podem gerar emissão de luz a partir de qualquer éxciton, independentemente de sua função de onda (sendo a regra de seleção óptica obedecida).

Portanto, o formato da curva de absorção informa sobre a largura da banda excitônica (os níveis vibracionais envolvidos no processo óptico) e pelo destaque e

proporção entre picos de emissão apresenta evidências quanto ao comprimento através do qual se estende o transporte coerente de portadores de carga. O desvio de Stokes, juntamente às medidas de tempo de vida do estado excitado, possibilita identificar a assinatura óptica dos agregados mais presentes na estrutura. [21]–[26]

## 2.4 MATERIAIS LÍQUIDO-CRISTALINOS

Primeiramente observados em 1888 pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer, materiais com propriedades líquido-cristalinas cada vez mais atraem a atenção de pesquisadores da ciência de materiais e biomédica e são empregados em diversas frentes comerciais e de desenvolvimento tecnológico. Desde microemulsões cosméticas e sistemas de liberação de fármacos [27] até camadas ativas de dispositivos optoeletrônicos como OLEDs, transístores de efeito de campo (OFETs) e células solares, essa classe de materiais orgânicos se destaca por sua grande versatilidade.

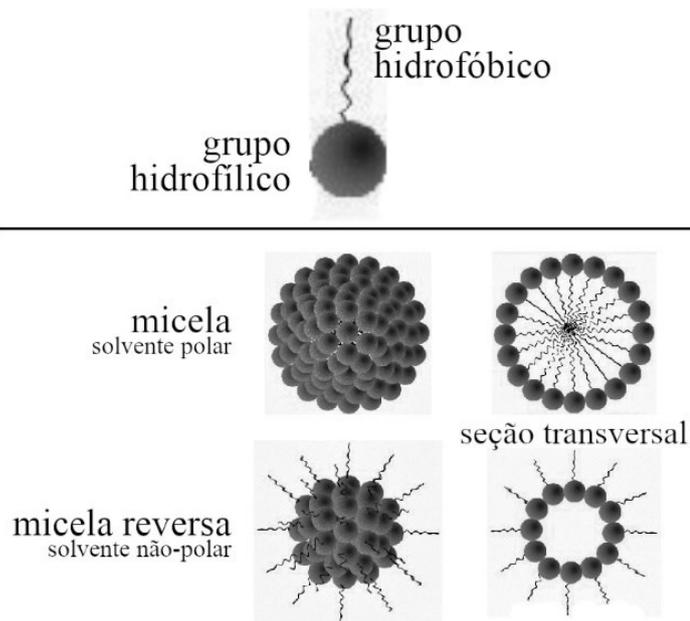
São conhecidos como *o quarto estado da matéria* [28]. Apresentam, entre a fase líquida e a fase sólida, uma fase intermediária termodinamicamente estável denominada **mesofase**. As propriedades mesomórficas são originadas pela combinação dos dois extremos: cristais líquidos (CLs) possuem o caráter de organização posicional molecular de um sólido balanceado com a fluidez de um líquido que permite auto-organização – característica que torna essa classe de materiais tão promissora, além da sensibilidade a estímulos externos como campos elétricos e magnéticos, perturbações mecânicas e efeitos interfaciais [29].

Moléculas com propriedades líquido-cristalinas são denominadas mesógenos. Apresentam anisometria de forma e anisotropia quanto as propriedades físicas [30], e assim adquirem uma orientação preferencial entre vizinhas que pode se propagar por todo o volume da amostra.

A mesofase pode ser observada e classificada a partir de medidas de difração de raios X, que revelam distâncias características entre moléculas no filme, medidas de microscopia óptica de luz polarizada e análises calorimétricas para a obtenção da textura óptica característica e as temperaturas de transição de fase. Todas essas medidas serão descritas nas próximas seções. Muitos cristais líquidos possuem mesofase à temperatura ambiente, o que facilita seu manuseio e utilização.

Quanto à sua composição, podem ser classificados em dois grandes grupos: cristais líquidos **liotrópicos** apresentam como unidade fundamental agregados de moléculas anfifílicas (parte hidrofílicas, parte hidrofóbicas) ou *micelas* [31], como mostrado na Figura 2.14, e são comumente empregados em sistemas biológicos por sua similaridade com membranas celulares [32]. Nesses sistemas, transições de fase ocorrem conforme varia a concentração da solução em um solvente de polaridade conhecida [33].

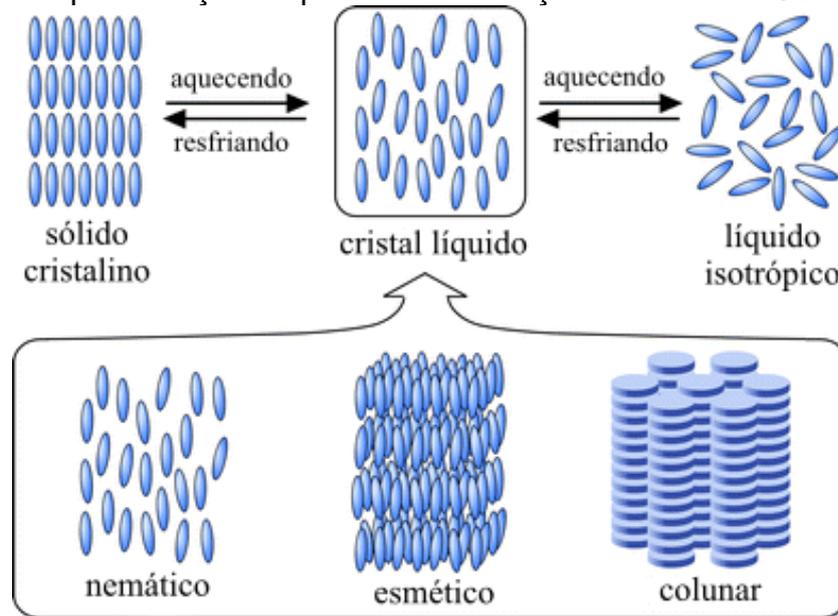
Figura 2.14 – Sistemas anfifílicos em micelas e micelas reversas



Fonte: adaptado da referência [31]

Por outro lado, cristais líquidos **termotrópicos** apresentam transições de fase a partir da variação da temperatura (ver Figura 2.15). Constituídos por moléculas orgânicas com anisometria de forma – com formato prolato (bastão), oblato (disco) ou não-convencional [34], [35] – CLs termotrópicos são o foco desse trabalho.

Figura 2.15 – Representação esquemática: transições de fase de CLs termotrópicos



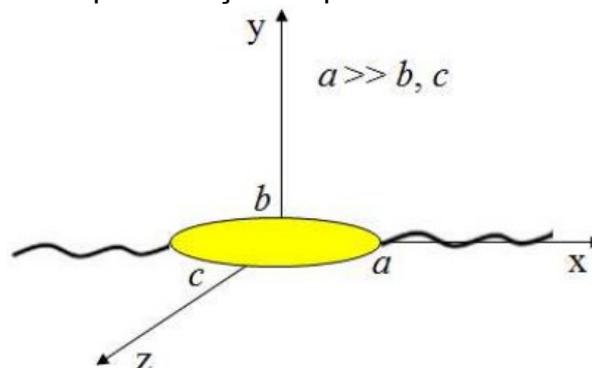
Fonte: domínio público, adaptada pela autora

### 2.4.1 Cristais líquidos termotrópicos

As propriedades mesomórficas são fortemente dependentes da composição e estrutura química dos mesógenos. Interações intermoleculares de curto alcance estabilizam a orientação de uma molécula com relação às suas vizinhas, trazendo ao sistema um grau de ordenamento que caracteriza cada mesofase.

#### 2.4.1.1 Calamíticos: moléculas esferoides prolatas

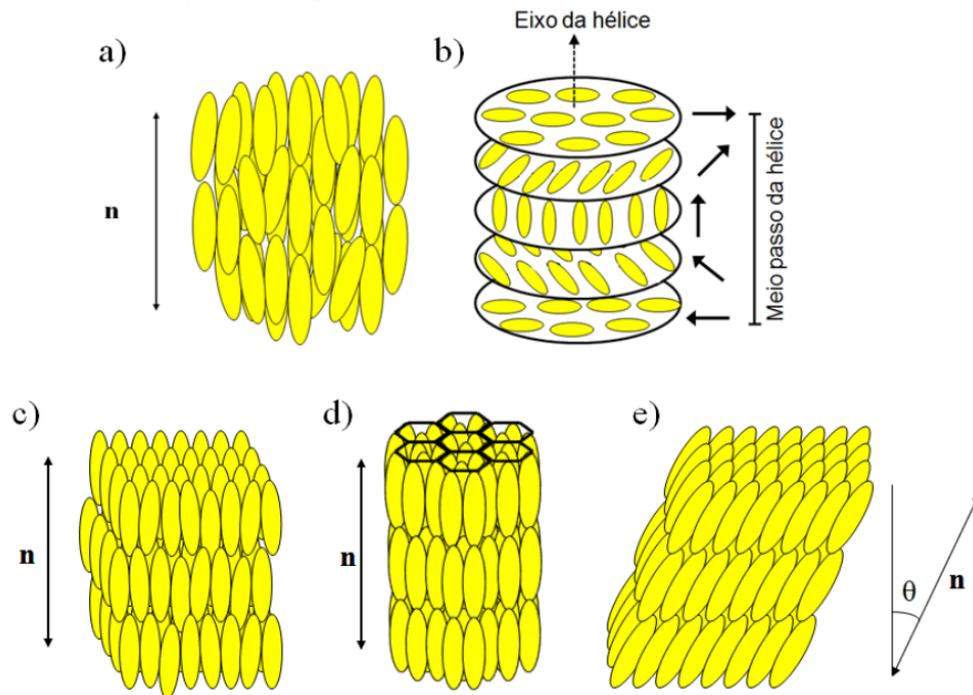
Figura 2.16 – Representação esquemática de um CL calamítico



Fonte: referência [15]

As mesofases constituídas por moléculas com formato de bastão (Figura 2.16) podem ser diferenciadas quanto a sua organização, sendo as principais denominadas nemática, colestérica (também chamada de nemática quiral) e esmética, representadas na Figura 2.17 a seguir.

Figura 2.17 – Representação esquemática de mesofases de CLs calamíticos



Fonte: referência [15]

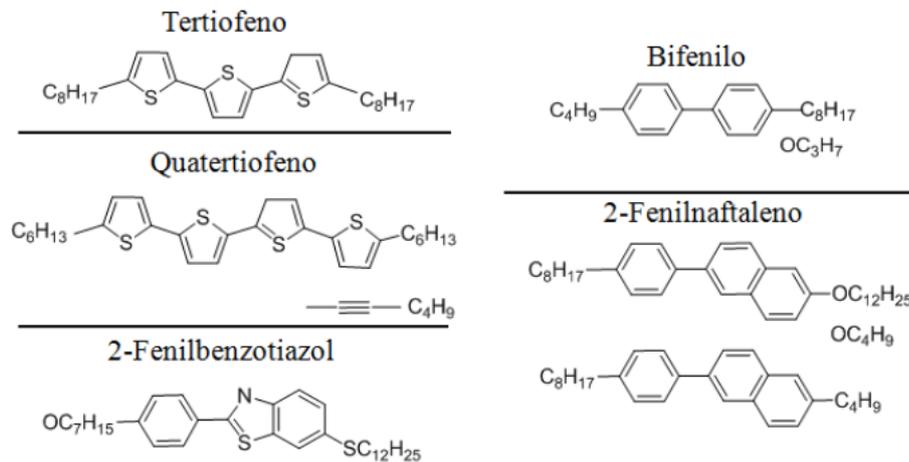
Legenda: (a) Mesofase nemática (N); (b) Mesofase colestérica ou nemática quiral (N\*); (c) Mesofase esmética A (SmA); (d) Mesofase SmB; (e) Mesofase SmC.

Mesofases *nemáticas* não possuem ordem posicional, mas possuem ordem orientacional em longo alcance, isto é, com relação a seu eixo maior estão todas alinhadas paralelamente a uma direção ou vetor  $\mathbf{n}$ , mas se encontram em posições aleatórias. Mesofases *esméticas*, mais organizadas que as nemáticas e geralmente ocorrendo em temperaturas mais baixas, possuem ordem posicional e orientacional. Formam-se camadas de moléculas, orientadas a uma direção  $\mathbf{n}$ , que se sobrepõem com uma distância específica, e pode ou não haver regularidade na posição das moléculas de uma camada com relação a outra. No interior das camadas, a grande quantidade de possíveis direções preferenciais implica na classificação de diferentes mesofases esméticas. Indicadas por letras, já foram observadas da A até a K [36], [37], as mais observadas são as esméticas A (SmA), B (SmB) e C (SmC). A mesofase

esmética A tem moléculas orientadas perpendicularmente aos planos, mas nenhuma ordem posicional. A esmética B apresenta ordem posicional hexagonal em cada camada e a esmética C apresenta moléculas inclinadas a um ângulo  $\theta$  em relação ao plano das camadas e, por conta disso, camadas de espessura menor. Existem também as mesofases *colestéricas*, compostas por camadas de moléculas torcidas com relação às adjacentes, formando uma estrutura helicoidal; são opticamente ativas – podem apresentar uma reflexão seletiva da luz, dependente do passo da hélice. Por conta disso, são geralmente usados em sensores de temperatura por apresentarem mudança de cor.

Alguns mesógenos calamíticos são apresentados na Figura 2.18 abaixo.

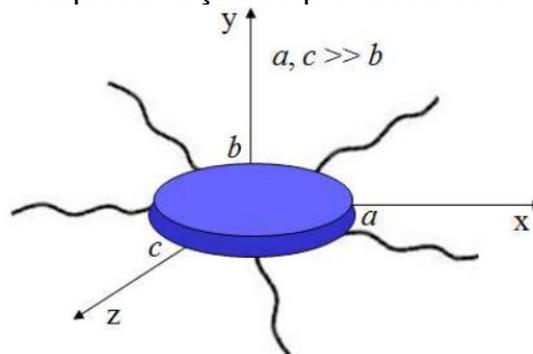
Figura 2.18 – Fórmulas estruturais de típicos mesógenos calamíticos



Legenda: referência [15]

#### 2.4.1.2 Discóticos: moléculas esferoides oblatas

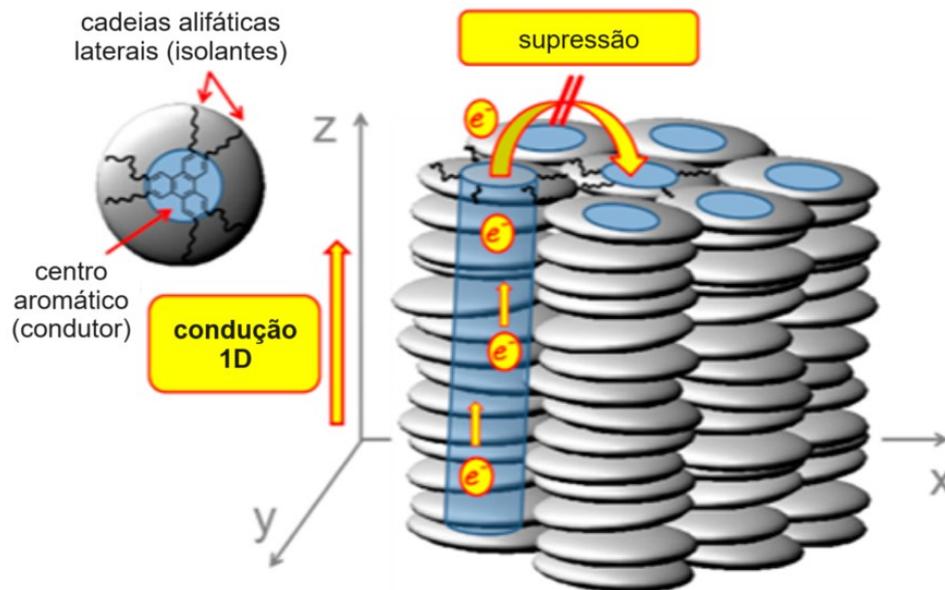
Figura 2.19 – Representação esquemática de um CL discótico



Legenda: referência [15]

Mesógenos discóticos (Figura 2.19 acima) podem constituir mesofases *nemáticas* (sem ordem posicional de longo alcance) e *colunares*, onde ocorre um empilhamento entre moléculas vizinhas pela sobreposição entre seus orbitais  $\pi$ , desse modo formando grandes estruturas colunares. A sobreposição dos orbitais  $\pi$  de moléculas adjacentes gera ordem posicional em longo alcance e favorece transporte de cargas através das colunas, idealmente unidimensional (Figura 2.20 abaixo). Apresentam, assim como os cristais líquidos calamíticos, um grupo funcional rígido central e cadeias alifáticas laterais flexíveis, livres para rotação no espaço. Sua descoberta é conferida a Chandrasekhar, em seu trabalho de 1977 [38].

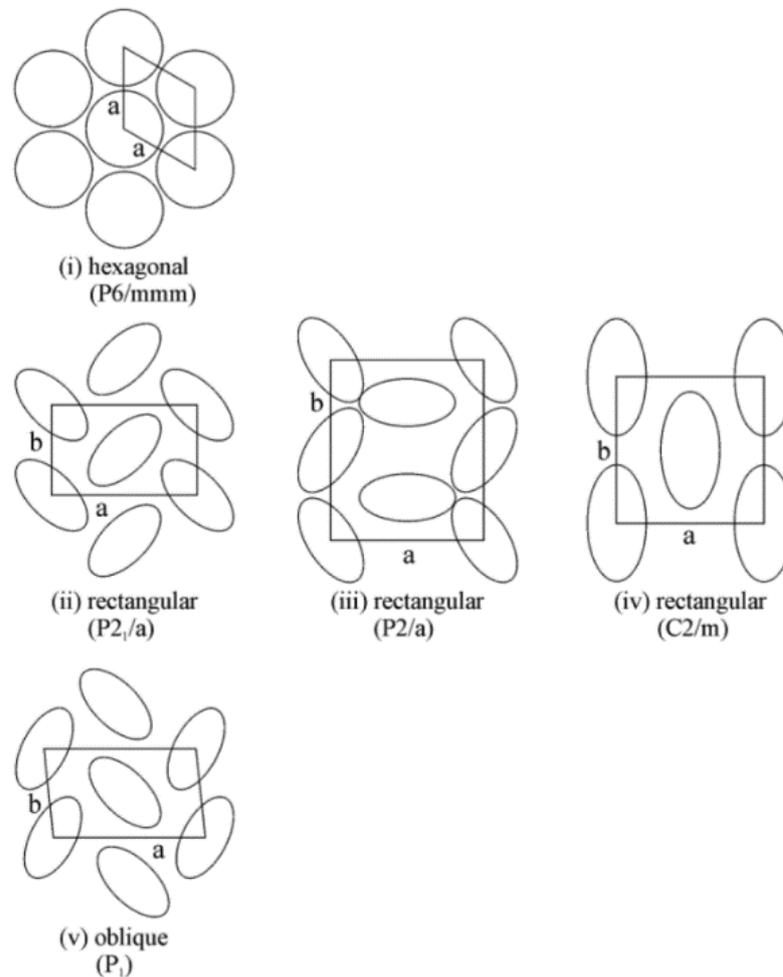
Figura 2.20 – Representação esquemática da condução 1D de cargas em uma mesofase colunar bem ordenada



Legenda: adaptado da referência [5]

Mesofases colunares são classificadas a partir da organização e periodicidade da posição dos discos. As mais comumente observadas são a hexagonal ( $Col_h$ ), a retangular ( $Col_r$ ) e a oblíqua, indicadas na Figura 2.21 a seguir.

Figura 2.21 – Representação esquemática 2D de mesofases colunares



Fonte: referência [5]

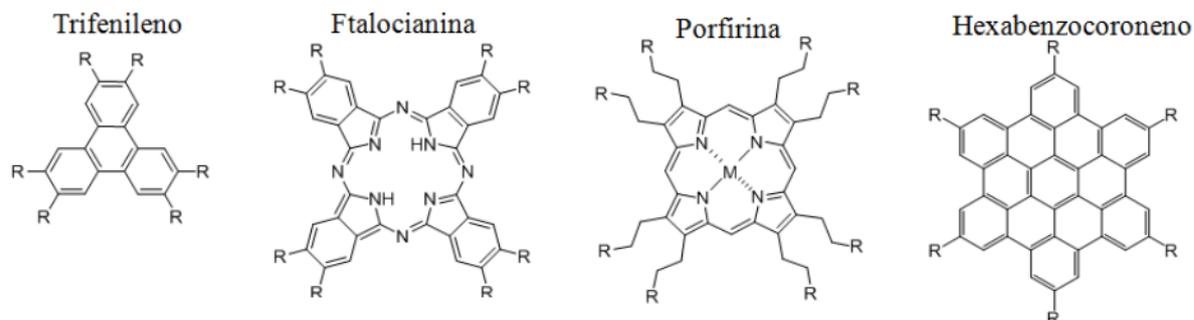
Legenda: Cada círculo representa um coluna de moléculas discóticas. Elipses representam colunas com moléculas inclinadas com relação ao plano. Em (i), mesofase colunar hexagonal. Em (ii), (iii) e (iv), mesofase colunar retangular em diferentes possíveis simetrias. Em (v), mesofase colunar oblíqua, com vetores da rede não perpendiculares entre si.

Nas mesofases retangular e oblíqua é comum que as moléculas estejam inclinadas dentro das colunas, com relação à superfície. Transições de fase entre mesofases colunares também são observadas. A mesofase colunar hexagonal é a mais comum apresentada por moléculas discóticas bem ordenadas entre si, e desordens estruturais são observadas quando não há um arranjo paralelo entre os discos, com deslocamentos laterais e longitudinais, além de rotações com relação ao eixo colunar [15].

Cristais líquidos discóticos cada vez mais atraem a atenção de pesquisadores da área por conta de suas promissoras características de auto-montagem e

condutividade, apresentando notáveis resultados em dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos [29], [39], [40]. Alguns exemplos de mesógenos discóticos são apresentados na Figura 2.22 por suas estruturas moleculares.

Figura 2.22 – Fórmulas estruturais de típicos mesógenos discóticos



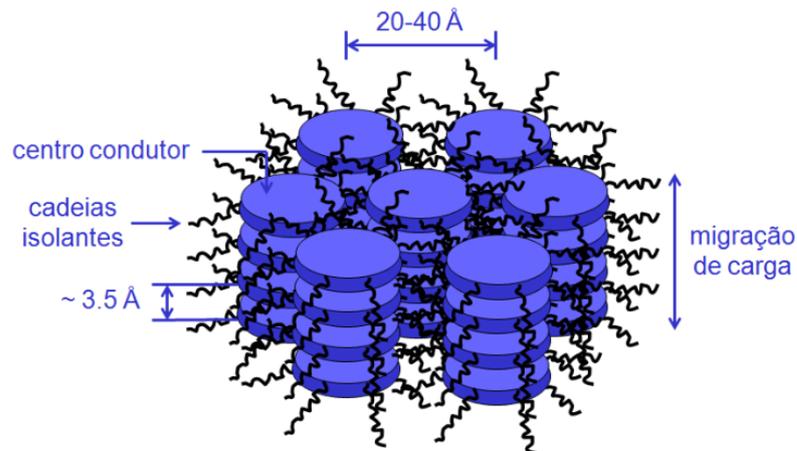
Legenda: referência [15]

## 2.5 CRISTAIS LÍQUIDOS COMO SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

CLs são sistemas orgânicos com alta capacidade de auto-organização. Apesar de seu comportamento elétrico, em geral, ter desempenho inferior ao de materiais inorgânicos e grande parcela dos orgânicos semicondutores mais utilizados, o processamento simples e de baixo custo juntamente à possibilidade de submetê-los a um procedimento que induza a auto-organização em filme fino é o que torna esses materiais bons candidatos à aplicações optoeletrônicas: sua versatilidade. O grande desafio, de fato, é **controlar** (direcionar) o ordenamento molecular na interface e volume da amostra para conferir ao dispositivo a melhor performance e eficiência possível.

Em especial, para mesofases colunares hexagonais, os centros aromáticos condutores empilhados pela sobreposição de orbitais  $\pi$  são circundados por cadeias alifáticas isolantes (típico da molécula discótica) e isso é o que confere ao sistema uma condução de portadores de carga altamente anisotrópica, como mostrado na Figura 2.23. Cristais líquidos discóticos bem ordenados, portanto, podem atuar como nanofios condutores.

Figura 2.23 – Representação esquemática de uma mesofase Col<sub>h</sub> bem ordenada

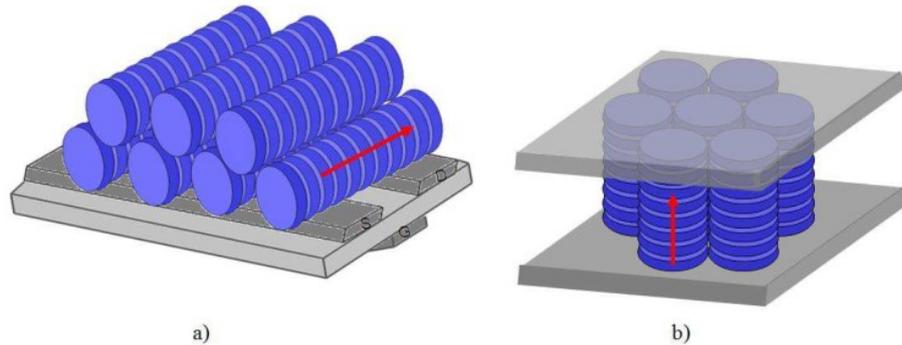


Fonte: Eccher J. (2014)

É importante notar que a condução de carga é fortemente dependente do empacotamento molecular na mesofase, assim como da composição molecular do material que leva a uma alta ou baixa sobreposição entre os orbitais  $\pi$  vizinhos, tornando o sistema mais ou menos estável e condutor. A extensão do centro aromático conjugado, bem como os grupos conectores entre o centro e as cadeias laterais têm sido amplamente variados diretamente na síntese como uma tentativa de estabelecer princípios de design claros para a obtenção de semicondutores de alto desempenho [15].

Como são dispostos na forma de filmes finos, um controle preciso da orientação dos centros aromáticos com relação ao substrato é essencial para maximizar o transporte de portadores de carga na direção desejada, afinal, isso é o que determina a direção de migração das cargas. Moléculas discóticas podem adotar duas direções preferenciais: paralela ou perpendicular com relação à superfície. Colunas perfeitamente orientadas paralelamente à superfície são classificadas como possuindo um alinhamento *edge-on* (planar). Por outro lado, colunas perpendiculares com relação à superfície constituem um alinhamento *face-on* (homeotrópico), como podemos ver na Figura 2.24.

Figura 2.24 – Representação idealizada de alinhamentos de um cristal líquido colunar em estrutura de dispositivo



Fonte: Eccher J. (2014)

Legenda: (a) alinhamento *edge-on*, (b) alinhamento *face-on*.

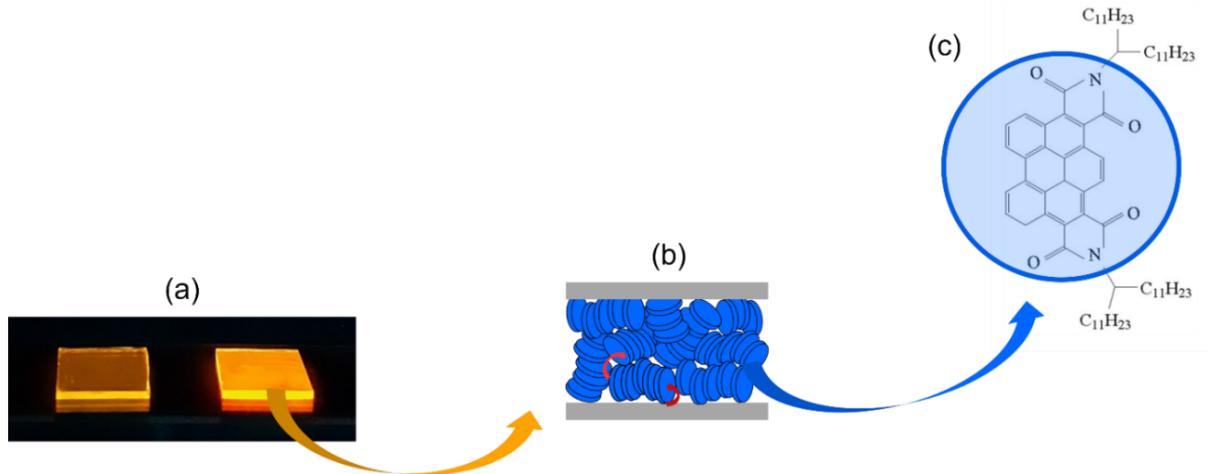
Cada tipo de alinhamento favorece o transporte de portadores de carga numa direção pré-determinada e é ideal para a aplicação em um dispositivo optoeletrônico específico. Alinhamentos planares (uniaxial ou degenerado, respectivamente com e sem direção preferencial de orientação das colunas) favorecem condução de carga em dispositivos como transistores de efeito de campo (condução no plano), enquanto o alinhamento homeotrópico é desejado para a aplicação de cristais líquidos em dispositivos como diodos emissores de luz e células solares, “ensanduichados” entre eletrodos e outras camadas orgânicas e apresentando condução perpendicular à interface. É muito comum observar que, logo após a deposição (seja por *spin-coating* ou evaporação térmica), o filme fino naturalmente apresenta um alinhamento planar degenerado e, se a intenção é usar o material num OLED ou OSC por suas propriedades ópticas e semicondutoras então sua orientação deve ser finamente sintonizada para que os resultados esperados sejam correspondidos. Se o material estiver bem ordenado, na interface ocorrerá grande injeção de cargas que podem mover-se através do volume, garantindo sucesso no funcionamento do dispositivo.

## 2.6 MÉTODOS DE ALINHAMENTO

Ao tratar de materiais com uma capacidade tão grande de auto-montagem como cristais líquidos é importante notar que há alguns fatores que exercem influência direta sobre esse processo, que pode ser espontâneo ou não. As nanoestruturas orgânicas em rede cristalina têm potencial para tornarem-se macroestruturas com alta

mobilidade de portadores de carga se organizadas da maneira certa em um filme fino, como ilustrado na Figura 2.25.

Figura 2.25 – Zoom na organização molecular de um filme fino de CL



Fonte: produzida pela autora

Legenda: (a) filmes finos do CL luminescente sobre um substrato de vidro *as-casted*. (b) Representação esquemática da sua organização no volume após deposição por spin-coating. (c) Representação de uma molécula com centro conjugado discóticos.

Na mesofase líquido-cristalina, quanto maior a sobreposição entre os orbitais  $\pi$  de moléculas adjacentes, mais estável a condução de portadores de carga injetados ao sistema. As interações entre moléculas vizinhas e com relação ao substrato, além da própria morfologia e estado energético do substrato e natureza química de cada composto são os principais fatores que influenciam sua organização e, quanto a isso, na literatura há relatos de como contornar casos em que isso não acontece de forma espontânea a partir da deposição.

### 2.6.1 O efeito da energia livre da superfície

Para um filme fino de determinada espessura, a morfologia, composição química e polaridade característica de cada interface presente pode vir a ser um sítio de ancoramento e nucleação de uma orientação colunar de interesse. Somente conceder mais fluidez à camada auto-organizável não garante obtenção de um alinhamento desejado. O processo pode até ter início em algum ponto interno ao volume do filme, com a formação de aglomerados moleculares por interações entre

mesógenos vizinhos, mas o propósito do alinhamento só é atingido se esses adquirem um ancoramento na interface, que desencadeia uma polarização direcional específica transmitida a todo o volume, num caso ideal.

Por relatos da literatura, sabe-se que alguns mesógenos discóticos de mesofase Col<sub>h</sub> apresentam mais provável ancoramento em superfícies polares ou metálicas se suas cadeias laterais contém átomos de oxigênio [29], que contribuem para a polarização de cargas que altera a distribuição eletrônica dos orbitais moleculares. Ao interagir com uma molécula ou agregado vizinho na mesma orientação espacial, torna-se mais provável atingir um alinhamento homeotrópico. Em outros casos, cadeias alifáticas muito compridas podem gerar impedimento estérico, dificultando o ancoramento e muitas vezes resultando em um alinhamento planar degenerado. Tratamentos de superfície adsorvem química ou fisicamente grupos funcionais à superfície que favorecem esse efeito de ancoramento do CL, regido por suas distribuição e afinidade eletrônica. Outra alternativa é submeter a amostra aberta ao vapor do solvente de modo que a interfase entre o solvente e o soluto garanta a fluidez molecular necessária para o reordenamento.

### **2.6.2 O efeito do tratamento térmico**

Sem alterar a própria rota sintética da molécula e resultado estrutural final – adicionando ou removendo algum grupo funcional, por exemplo – pode-se manipular o alinhamento de um cristal líquido termotrópico em filme fino usando suas propriedades mesomórficas a nosso favor.

Como mencionado, materiais dessa classe iniciam e findam sua mesofase pela variação de temperatura a qual são submetidos. O aumento da temperatura leva a fase sólida cristalina, rígida, à uma intermediária, com interações mais suaves entre as moléculas que mantém ordem posicional em longo alcance, seguida de uma fase líquida isotrópica sem ordem posicional alguma. Há tempos tratamentos térmicos são usados para melhorar a organização de materiais orgânicos não-líquido-cristalinos, como na blenda PCBM:P3HT, comumente empregada em OSCs [41]. Nesse caso, submeter a amostra logo após a deposição a uma temperatura próxima da de evaporação do solvente é o que confere ao filme uma melhor organização e cristalinidade.

É experimentalmente favorável trabalhar com cristais líquidos cuja mesofase se apresenta já em temperatura ambiente. Submeter amostras depositadas por *spin-coating* a temperaturas próximas à de transição para a fase isotrópica ( $T_{\text{col-iso}}$ ) confere maior fluidez às moléculas pois, com o aumento da energia cinética e graus de liberdade, a interação entre orbitais  $\pi$  torna-se menos frequente, desestabilizando interações energeticamente desfavoráveis. Com isso, moléculas agora mais livres tendem a se reorganizar com relação às vizinhas e também com relação ao substrato, assumindo estados energéticos mecanicamente favoráveis. O tratamento térmico pode se estender minutos ou horas, a depender da espessura da camada orgânica e interfaces, terminando com um resfriamento rápido ou lento até a temperatura ambiente (de funcionamento de um dispositivo optoeletrônico) e mantendo a organização adquirida.

Para casos onde a interação entre moléculas vizinhas é muito intensa (difícil de atingir reorganização), pode-se aquecer a amostra para além da temperatura de transição de fase e resfriá-la a partir da fase isotrópica, onde se rearranja “do zero”. A partir disso, pode adquirir um alinhamento planar ou homeotrópico, e quanto mais lento o resfriamento maior é a probabilidade de atingir um alinhamento unidirecional a partir da interface. Resfriamentos rápidos a partir da fase isotrópica são associados a um fracasso para a transmissão do alinhamento através do volume da amostra e geralmente resultam num alinhamento planar degenerado para filmes finos não confinados [42].

Alinhamentos homeotrópicos, quando atingidos, são comumente observados para cristais líquidos com mesofase colunar hexagonal. Mesofases colunares retangulares ou oblíquas apresentam maior tendência a adquirir alinhamentos planares estáveis [29].

Tratamentos térmicos e um olhar para a funcionalização de superfícies e confinamento por outras camadas são o foco desse trabalho. Mesógenos com outra formação estrutural pode se beneficiar outros métodos de alinhamento, como padronização mecânica da superfície (em inglês *mechanical shearing*, que geralmente induz alinhamento planar uniaxial), fusão e recristalização de uma zona específica no volume da amostra [43], aplicação de campo elétrico ou magnético, incidência de radiação infravermelha e técnicas como *zone-casting* [44] e Langmuir-Blodgett ou deposição à vácuo [29], tudo como uma possível tentativa de induzir orientação

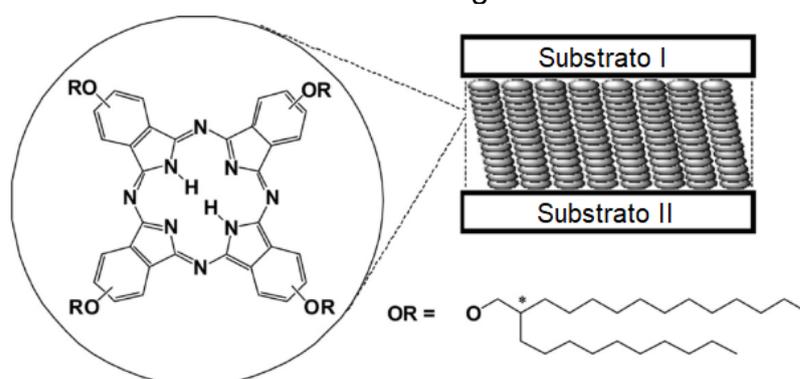
uniaxial na camada orgânica para torná-la a melhor possível para aplicação num dispositivo optoeletrônico.

### 2.6.3 A camada sacrificial

O trabalho de E. Pouzet *et al.* (2009) [45] relata que a combinação entre confinamento e efeito de temperatura fortemente favorece tanto o ancoramento quanto a propagação do alinhamento homeotrópico em um filme de CL discótico.

O CL, derivado de fatalocianina, *spin-coated* sobre um substrato de vidro, é confinado por uma camada polimérica de PVP (do inglês, *poly(vinylphenol)*) (Figura 2.26) e submetido a um tratamento térmico à temperatura constante e próxima da de transição para a fase isotrópica. Assim que o alinhamento homeotrópico é conquistado, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente e, em seguida, submetida a sucessivos banhos de solvente para que a camada polimérica seja inteiramente removida enquanto o CL alinhado se mantém intacto.

Figura 2.26 – Representação esquemática do CL discótico e da montagem do sistema confinado do artigo de referência

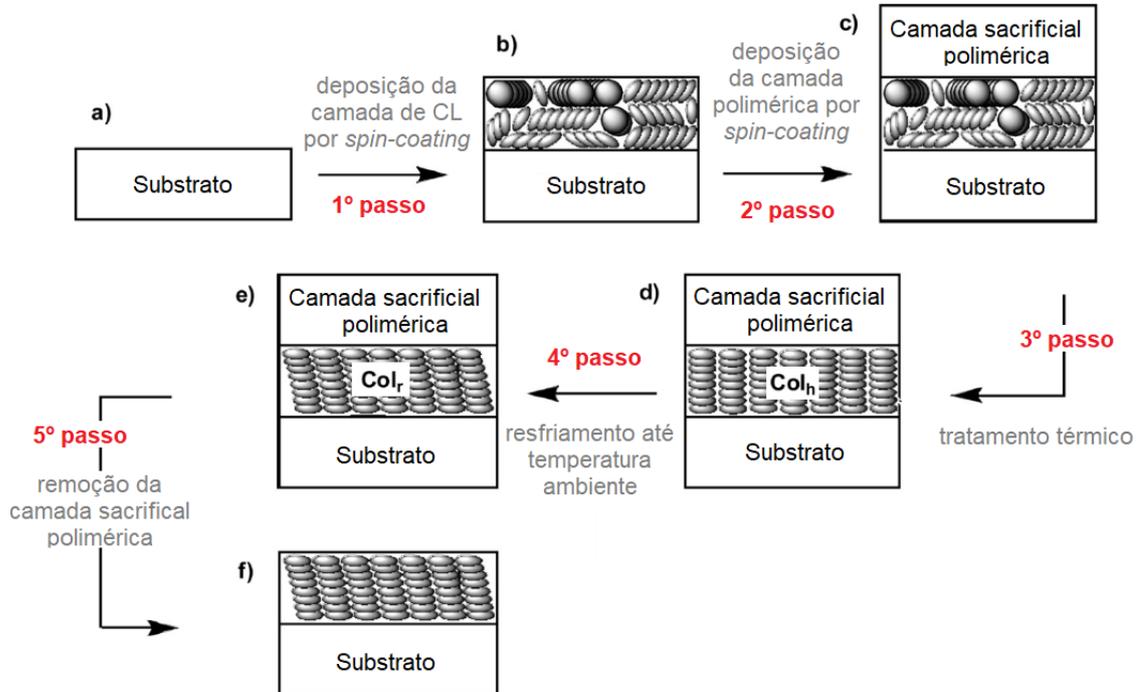


Fonte: modificado da referência [45]

O procedimento, esquematizado na Figura 2.27, uma vez que adaptado pela autora para os materiais e aparatos experimentais já pertencentes à infraestrutura do LOOSA, contribuiu para a padronização de um método de alinhamento de CLs para aplicação em dispositivos como OLEDs e OSCs. O artigo de referência foi baseado num cristal líquido de mesofase retangular até 59°C e colunar hexagonal até 178°C, similar à dinâmica dos derivados de perileno investigados por vários alunos e

professores de nosso laboratório, assim como o método de deposição (*spin-coating*) e análise do processo (AFM e DRX).

Figura 2.27 – Representação esquemática do procedimento de alinhamento dos CLs utilizado nesse trabalho



Fonte: adaptado da referência [45]

Legenda: o CL é depositado por *spin-coating* sobre um substrato e subsequentemente confinado por uma camada polimérica, também *spin-coated*, que induz o alinhamento a partir de um tratamento térmico e permanece estável à temperatura ambiente, quando pode ser removido por banhos de solvente. Diferentemente da figura, os CLs usados nesse trabalho apresentam mesofase  $Col_h$  à temperatura ambiente.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo explora os materiais, as técnicas e procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

#### 3.1 MATERIAIS

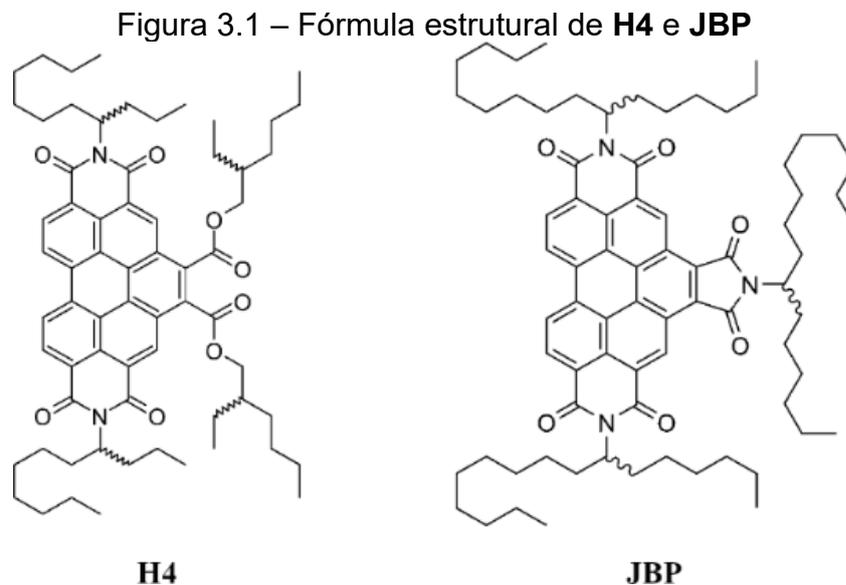
Os dois materiais orgânicos luminescentes com mesofase colunar à temperatura ambiente estudados nesse trabalho foram sintetizados [46] pelo grupo de pesquisa liderado pelo Dr. Harald Bock, do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CRPP, Universidade de Bordeaux, na França, através da colaboração estabelecida pelo projeto CAPES-COFECUB (Ph-C 803–14). Ambos são compostos derivados do centro aromático benzoperileno diimida e apresentam fácil processamento via solução devido à alta solubilidade em solventes orgânicos tais como clorofórmio, tolueno, THF, entre outros. Os materiais derivados do perileno são conhecidos na literatura por apresentarem elevado rendimento quântico de fluorescência, boa estabilidade térmica e química, além de excelentes propriedades de transporte de carga como semicondutores do tipo n [47]–[50].

O primeiro composto analisado neste trabalho foi o cristal líquido benzo[*ghi*]perylene-1,2,4,5,10,11-hexacarboxylic 1,2-bis(2-ethylhexyl)ester 4,5:10,11-bis(undec-4-yl)-imide, denominado como **H4**. Este material já vem sendo estudado pelo nosso grupo de pesquisa desde 2010, desde a tese de doutorado da prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Juliana Eccher [13], onde o alinhamento homeotrópico de filmes de **H4** foi obtido em uma amostra eletricamente ativa usando uma estrutura simples de OLED (ITO/PEDOT:PSS/**H4**/Ca/Al). Após o alinhamento, o dispositivo apresentou um aumento de cinco ordens de grandeza para a mobilidade de cargas e para a densidade de corrente, e um aumento significativo para a luminância [28]. A partir deste trabalho, constatou-se que duas condições eram necessárias para que ocorresse o alinhamento homeotrópico do **H4**: o confinamento do filme e a aplicação de temperatura (sendo essa ~30°C abaixo da temperatura de transição colunar-isotrópico). **H4** também foi relatado na dissertação de mestrado de Larissa G. França [35] em combinação com outro cristal líquido colunar a fim de otimizar as propriedades fotofísicas e elétricas dos filmes fabricados a partir das misturas dos dois materiais [51]. Além disso, no mestrado de Carlos H. Stadtlober [36], **H4** foi dopado com

diferentes proporções de nanotubos de carbono com o intuito de aprimorar a condutividade elétrica e as propriedades semicondutoras dos filmes destes nanocompósitos.

Para verificar a reprodutibilidade do método de alinhamento, o segundo material investigado foi o cristal líquido benzo[ghi]perylene-1,2,4,5,10,11-hexacarboxylic 1,2:4,5:10,11-tris(hexa-dec-7-yl)imide, aqui denominado como **JBP**. Esse composto está identificado como J1 na dissertação de mestrado de Alessandro L. Alves [52], na qual este material também foi analisado junto de outro cristal líquido colunar para atuações em dispositivos optoeletrônicos.

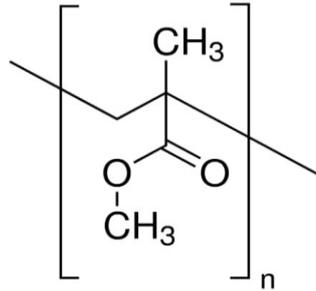
A Figura 3.1 mostra as fórmulas estruturais das moléculas de **H4** e **JBP**, as quais possuem peso molecular de 1035,40 e 1156,66 g/mol, respectivamente.



Fonte: referência [53]

Neste trabalho, o polímero PMMA (polimetilmetacrilato, *vide* Figura 3.2) foi utilizado como camada sacrificial confinante. Disponível no LOOSA, o PMMA foi escolhido por sua solubilidade em acetonitrila, solvente no qual os dois CLs são insolúveis, além de ser termicamente estável até 160°C, o que permite a aplicação de tratamento térmico nos filmes de **H4** e **JBP** a fim de induzir o alinhamento homeotrópico sem degradar a camada polimérica.

Figura 3.2 – Estrutura química do polímero PMMA



Fonte: domínio público

## 3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA

A partir da síntese, a mesofase de um cristal líquido pode ser primeiramente caracterizada quanto ao seu comportamento óptico birrefringente, por microscopia de luz polarizada, e quanto à organização e estabilidade térmica sob variação de temperatura, por DRX e calorimetria de varredura. Além disso, na forma de filme fino pode ser avaliado quanto a morfologia da superfície e propriedades fotofísicas.

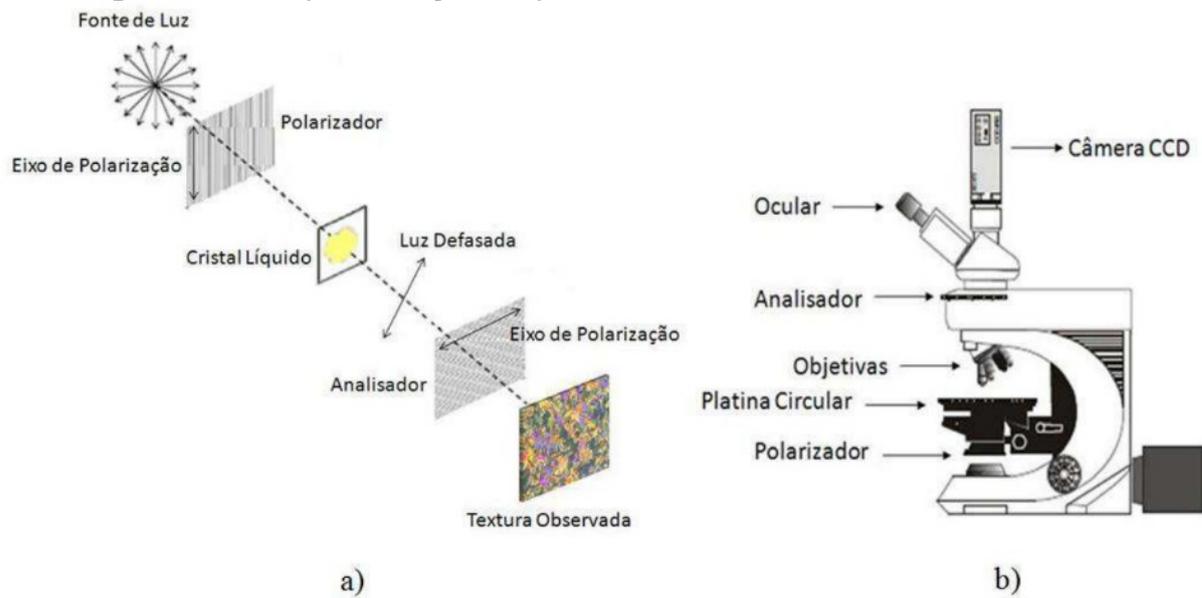
O procedimento de alinhamento pode ser verificado e medido com as técnicas experimentais descritas nesta seção.

### 3.2.1 Microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

A anisotropia óptica ou birrefringência, típica característica de cristais líquidos, aponta que raios de luz serão refratados para diferentes direções a partir de como e com qual polarização incidem sobre o material. Cada mesofase apresenta um padrão de birrefringência que pode ser analisado com medidas de MOLP.

O equipamento consiste numa fonte de luz branca e dois filtros polarizadores com um ângulo relativo ajustável. A amostra é posicionada entre os filtros e sua textura óptica é observada pelo conjunto de lentes do microscópio que, associado a um programa de computador, nos permite identificar a presença, formato e tamanho dos domínios birrefringentes ao comparar com padrões já observados na literatura. Um esquema simplificado do funcionamento desse microscópio é ilustrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Representação esquemática do funcionamento de um MOLP

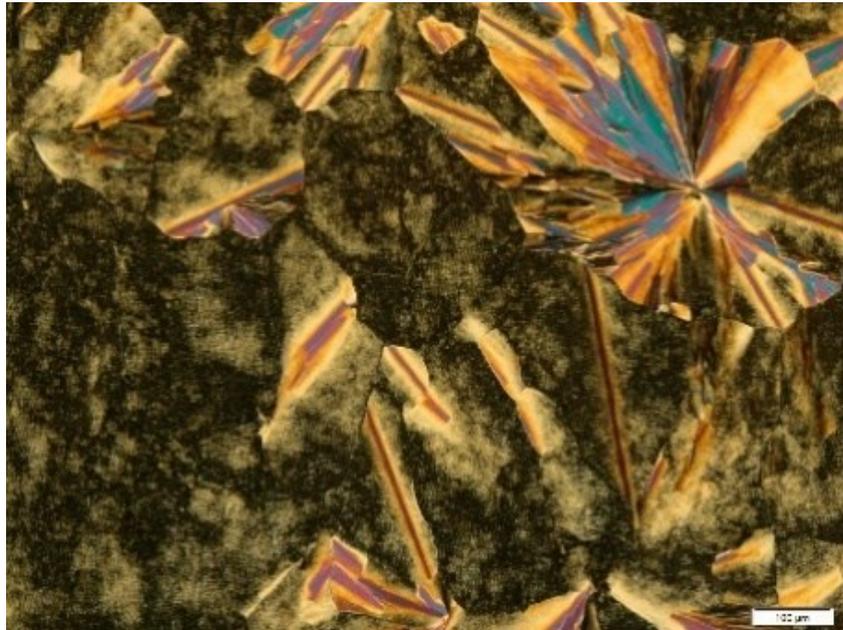


Fonte: referência [15]

Legenda: (a) O processo de detecção das texturas birrefringentes. (b) Um microscópio óptico de luz polarizada.

O amplo espectro de possíveis texturas ópticas observadas (com suas cores, luz e sombra) é resultado particular da interferência da luz, defasada pelos domínios birrefringentes, e seleção direcional pelo segundo filtro polarizador (analisador). Uma fase líquida isotrópica apresentará total extinção da luz sob polarizadores cruzados (perpendiculares entre si) pela ausência de birrefringência. Cristais líquidos discóticos de mesofase colunar, em particular, com o eixo óptico ao longo das colunas (por onde a luz é refratada sem sofrer desvio), apresentam diversos domínios aleatoriamente orientados quando a mesofase é desordenada (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Textura característica de uma mesofase  $Col_h$  sob polarizadores cruzados no MOLP

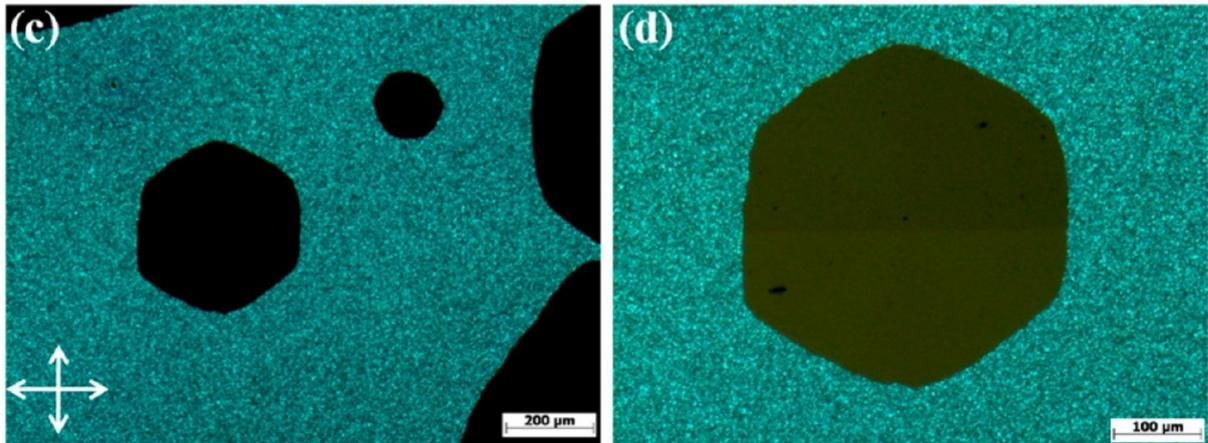


Fonte: imagem capturada pela autora

Legenda: Imagem de MOLP de um cristal líquido baseado no centro oxadiazol cujo processo sintético foi publicado em [54]. Barra de escala de 100  $\mu\text{m}$ .

Se a mesofase se auto-organiza (naturalmente ou de forma induzida) numa conformação monodomínio bem organizada ao longo do volume da amostra, são observados dois tipos de texturas características: o alinhamento homeotrópico sob polarizadores cruzados é similar à fase isotrópica e apresenta extinção da intensidade da luz (Figura 3.5) que se propaga através de seu eixo óptico, mas pode exibir padrões de simetria da organização da rede quando observado sob polarizadores levemente descruzados como mostrado na Figura 3.6b. Alinhamentos planares uniaxiais, onde os domínios colunares majoritariamente paralelos à superfície estão orientados na mesma direção, são dificilmente observados mas tendem a apresentar como textura uma cor sólida uniforme sob polarizadores cruzados, bem como texturas *fan-shaped* (do inglês, como o formato das hélices de um ventilador) são características de alinhamentos planares degenerados (domínios colunares majoritariamente paralelos à superfície mas orientados em diferentes direções), como mostrado na Figura 3.7.

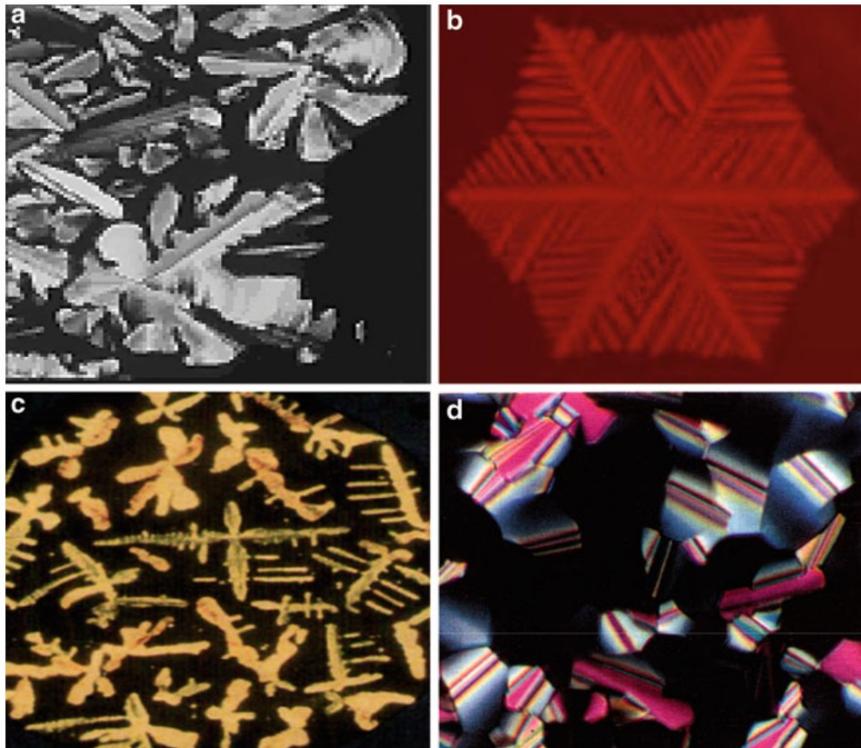
Figura 3.5 – A nucleação e desenvolvimento de um alinhamento homeotrópico uniforme monitorado por medidas de MOLP



Fonte: referência [40]

Legenda: (c) Imagem capturada sob polarizadores cruzados. (d) Polarizadores levemente descruzados e imagem com o dobro da escala evidenciando o crescimento uniforme da estrutura hexagonal sob tratamento térmico.

Figura 3.6 – Típicas texturas ópticas de sistemas colunares

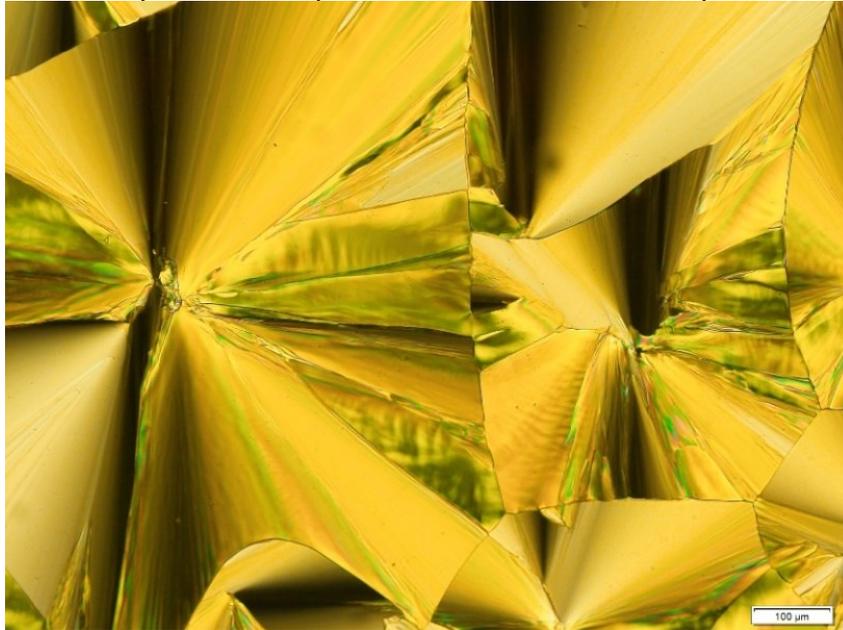


Fonte: modificada da referência [55]

Legenda: (a) Um exemplo típico de domínios formados num crescimento dendrítico não-uniforme (com alinhamento propagado sempre a partir de um eixo de simetria), como um “floco de neve avariado”. (b) Sob polarizadores levemente desalinhados, um único domínio com a simetria hexagonal de um floco de neve representa o alinhamento homeotrópico da fase  $Col_h$  perfeitamente propagado a partir do ponto de nucleação. (c) Típico de mesofases quadradas ou retangulares,

domínios dendríticos ortogonais apresentam um ou dois eixos de simetria. (d) A textura de mosaico representa domínios levemente curvados, orientados numa direção perpendicular à de observação sob polarizadores cruzados.

Figura 3.7 – Textura típica *fan-shaped* da mesofase  $Col_h$  sob polarizadores cruzados



Fonte: imagem capturada pela autora

Legenda: imagem de MOLP de um filme espesso do CL **H4** sob polarizadores cruzados

Nesse trabalho, o equipamento usado para capturar as texturas características da mesofase de cada cristal líquido foi o microscópio Olympus BX 50 com câmera CCD de modelo Olympus U-CMAD-2 acoplada ao microscópio óptico de luz polarizada, pertencente ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do departamento de química da UFSC. As amostras foram preparadas com a deposição de uma pequena quantidade do pó sobre uma lâmina de vidro limpa, sobre o qual é posicionada outra lâmina de vidro mais fina (lamínula). A amostra é aquecida até a fase isotrópica e preenche toda a área entre as lâminas por capilaridade. O filme espesso e confinado é observado durante os processos de aquecimento e resfriamento a taxas pré-definidas. O controle de temperatura é feito por uma placa de aquecimento (*hot stage*) Mettler Toledo FP82HT (com 0,1 °C de precisão no controle de temperatura), com o forminho sendo acoplado à platina giratória do microscópio óptico.

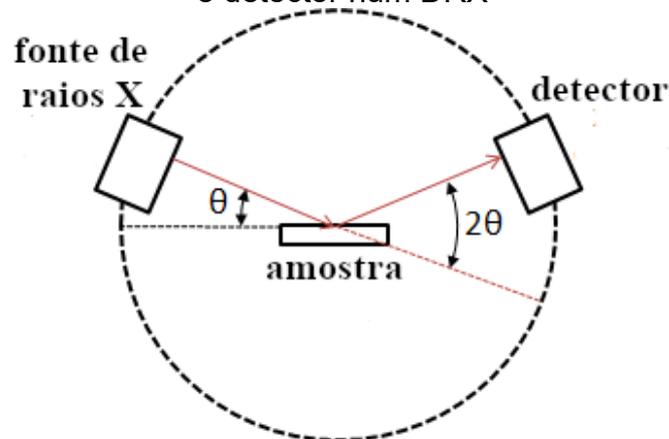
### 3.2.2 Calorimetria de varredura

Medidas realizadas em calorimetria diferencial de varredura (DSC) exibem a quantidade de energia absorvida ou liberada por uma amostra durante as transições de fase. O equipamento usado é um TA modelo DSC-Q2000, que pertence ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do departamento de química da UFSC. As amostras são submetidas a aquecimento e resfriamento a uma taxa controlada ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) e o fluxo de calor detectado é comparado ao de um material de referência (Al). São obtidos gráficos do fluxo de calor pela temperatura, denominados termogramas, com os quais podemos identificar os pontos de transição de fase (picos) e os valores de entalpia associados (área sob a curva).

### 3.2.3 Difração de raios X

A interação da radiação com a matéria é capaz de mapear a construção automontada (por interações intermoleculares) que constitui uma fase sólida, bem como indicar a ausência total de correlação entre distâncias que se observa numa fase isotrópica. Difração de raios X (DRX) é uma técnica comumente usada para identificar o grau de organização posicional e simetria de uma rede cristalina. Basicamente o equipamento, denominado difratômetro, consiste numa câmara fechada à temperatura controlada onde uma fonte de raios X emite o feixe incidente sobre a amostra a um ângulo  $\theta$  (variável durante a medida). Cada raio de luz é refletido quase especularmente por colidir com as moléculas da rede e difratado, de acordo com o princípio de Huygens. Os dados são coletados pelo detector posicionado na direção do máximo da franja de interferência resultante (Figura 3.8), a um ângulo  $\theta$  com relação à superfície ou  $2\theta$  com relação ao máximo de difração, diametralmente oposto à direção da fonte. O gráfico obtido, de intensidade da luz difratada em função de  $2\theta$ , é denominado difratograma.

Figura 3.8 – Representação esquemática das posições relativas entre fonte, amostra e detector num DRX



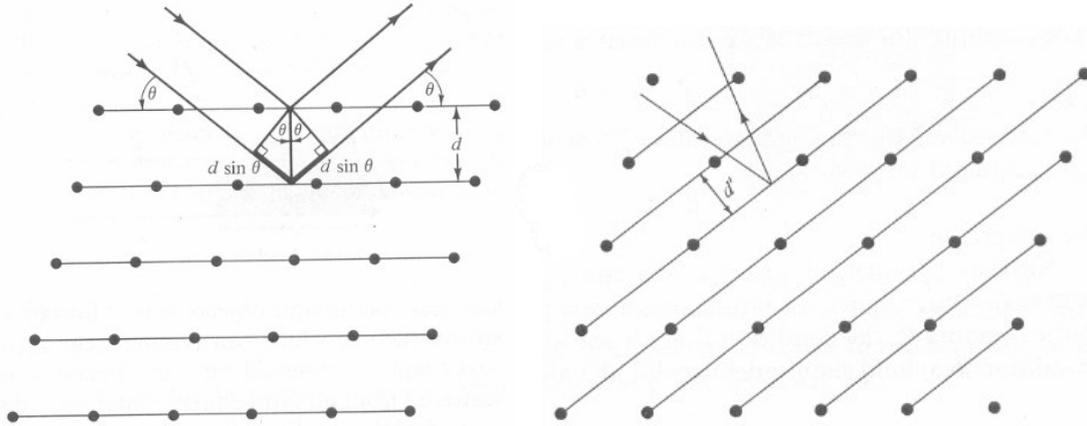
Fonte: adaptada da referência [56]

Legenda: A radiação incide sobre a amostra fazendo um ângulo  $\theta$  com a superfície e é refletida pelo plano cristalográfico, com o ângulo de reflexão igual ao de incidência. Quando  $\theta$  satisfaz à condição de Bragg, o raio incidente é difratado e transmitido à rede, assim detectado a um ângulo  $2\theta$  com relação ao raio refletido.

Esse cenário representa uma reflexão de Bragg e satisfaz a relação  $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente sobre a sequência de planos cristalográficos (**hkl**) a um ângulo  $\theta$ ,  $d_{hkl}$  a distância entre planos e  $n$  um número inteiro de comprimentos de onda. Ou seja, o feixe percorre a amostra e tem intensidade super amplificada quando refletido por uma série de camadas separadas por uma distância  $d$ . Durante a medida, alterar o ângulo de incidência seleciona diferentes direções através das quais o feixe percorre a amostra (Figura 3.9) e, com isso, são observadas outras séries de planos e distâncias periodicamente dispostos. O conjunto de picos de intensidade em função dos ângulos de incidência é o mapa que identifica a estrutura da fase do sólido.

Planos ou redes bidimensionais bem organizados atuam como grades de difração para a radiação incidente. A difração ocorre pela compatibilidade entre o comprimento de onda da radiação incidente e as distâncias do espaço periódico que ela atravessa. O padrão geométrico resultante das interações intermoleculares no sólido pode ser identificado pelo padrão de difração obtido.

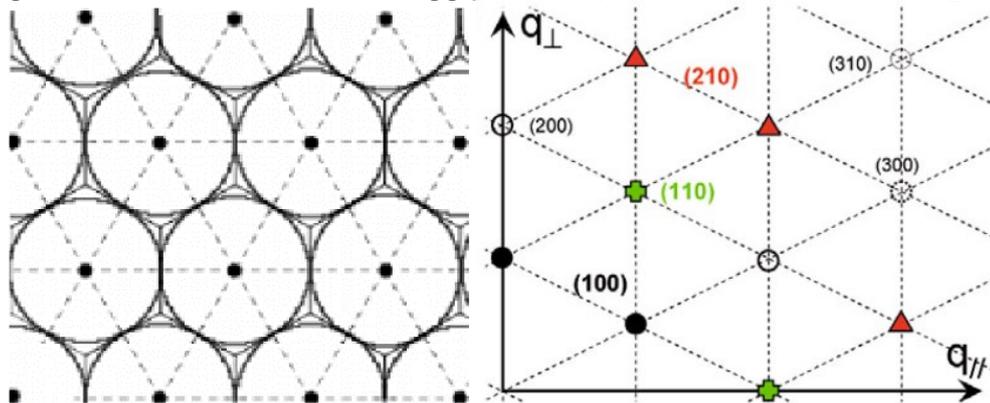
Figura 3.9 – Reflexões de Bragg para diferentes séries de planos cristalográficos de uma mesma amostra



Fonte: adaptada da referência [3]

Para cristais líquidos colunares, na região de baixos ângulos ( $2\theta$  até  $\sim 12-15^\circ$ ) os picos de intensidade representam distâncias intercolunares como as centro-centro entre moléculas vizinhas. À região de altos ângulos ( $2\theta > \sim 12-15^\circ$ ) são associadas relativamente pequenas distâncias, intracolunares, como a de separação entre moléculas empilhadas por  $\pi$ -stacking e o comprimento das cadeias alquílicas emaranhadas entre os centros conjugados [57].

Figura 3.10 – Reflexões de Bragg para um plano com simetria hexagonal



Fonte: adaptada das referências [58], [59]

Legenda: À esquerda, representação esquemática da distribuição das moléculas (pontos indicam o centro de cada molécula) distribuídas numa simetria hexagonal entre si. À direita, a representação gráfica identificando as reflexões esperadas para camadas de redes hexagonais 2D ( $Col_h$ ). No plano ( $l=0$ ), para o referencial definido pelos vetores paralelo e perpendicular à direção de propagação do feixe ( $q_{\parallel}$  e  $q_{\perp}$ ), se destacam as reflexões (10) entre círculos preenchidos, (11) entre cruces verdes, (20) entre círculos abertos e (21) entre triângulos vermelhos, entre outras.

A região de baixos ângulos indica qual o tipo de mesofase colunar. Distâncias intermoleculares características de redes bidimensionais (hexagonal, tetragonal, retangular, oblíqua etc.) são obtidas pelo difratograma (picos  $kh0$ ) e apresentam certa proporção entre si. Particularmente, a mesofase colunar hexagonal bem organizada ( $Col_h$ , *vide* Figura 3.10) é caracterizada pelas razões entre distâncias, com relação à  $d_{100}$ :  $d_{100}/d_{110} = \sqrt{3}$ ;  $d_{100}/d_{200} = 2$ ;  $d_{100}/d_{210} = \sqrt{7}$ ;  $d_{100}/d_{300} = 3$ ;  $d_{100}/d_{220} = \sqrt{12}$ ;  $d_{100}/d_{310} = \sqrt{13}$ , sendo  $d_{hk0} = 1/\sqrt{h^2 + k^2 + hk}$ . É importante mencionar que para amostras desordenadas no todo ou em partes, nem todas estas reflexões são observadas [60].

O parâmetro de rede  $a$  da célula unitária de cada plano hexagonal (rede 2D, índice  $l = 0$ ) é calculado pelas reflexões  $d_{hk0} \equiv d_{hk}$  através da expressão

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$$

$$\therefore a = 2d_{hk} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + hk}{3}}$$

Ou seja, simplesmente a partir do primeiro pico do difratograma (100) já se pode obter o parâmetro de rede:

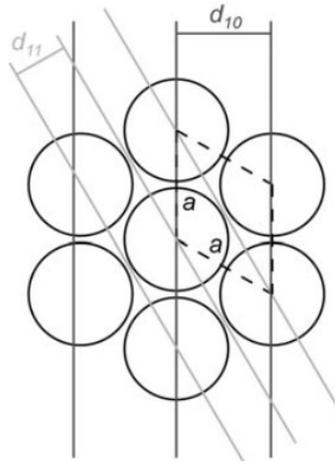
$$\therefore a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$$

Mas, para  $n$  picos na região de baixos ângulos, o parâmetro  $a$  pode ser calculado através da expressão [15]:

$$a = \frac{a(d_{10}) + a(d_{11}) + a(d_{20}) + \dots}{n} = \frac{1}{n} \left( \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} + 2d_{110} + \frac{4d_{200}}{\sqrt{3}} + \dots \right)$$

Se  $a$  assumir um valor menor que o diâmetro molecular previsto (i.e.  $a < d_{100}$ ), pode ser que haja certa sobreposição indesejada entre moléculas, assim perturbando a ordem conformacional da rede. A relação geométrica entre a rede 2D, seu parâmetro de rede e as distâncias características  $d_{hk}$  é ilustrada pela Figura 3.11 a seguir.

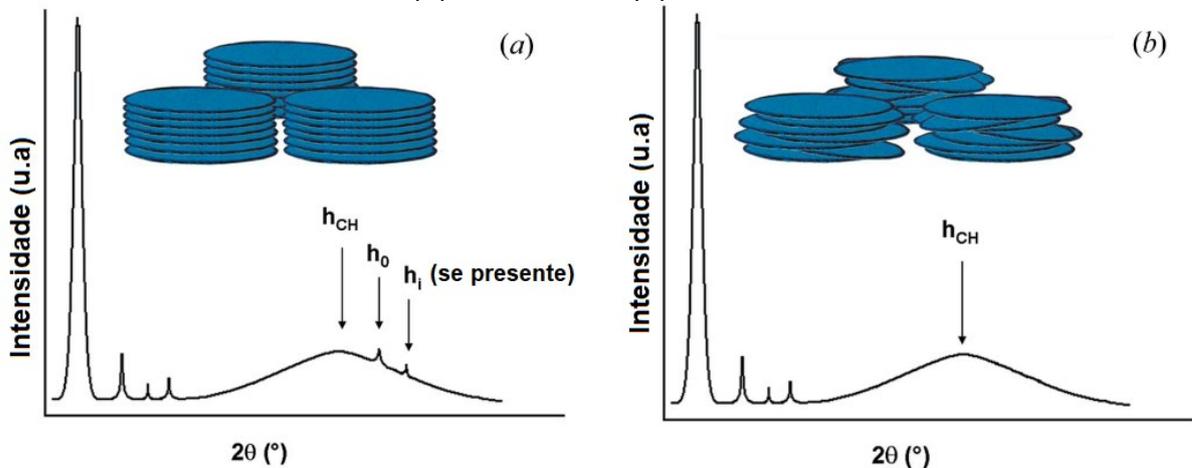
Figura 3.11 – Representação esquemática das distâncias  $d_{hk}$  associadas aos primeiros picos e parâmetro de rede para uma mesofase  $Col_h$  ordenada



Fonte: adaptada da referência [38]

Na região de altos ângulos, caracterizada por um pico largo e difuso referente ao distanciamento intermolecular pelas cadeias alquílicas ( $h_{CH} \sim 4,6 \text{ \AA}$ ) emaranhadas por entre as colunas e até com certo grau de movimento como se estivessem na fase líquida, destaca-se o pico (001) referente à distância intracolunar  $d_{001} (= h_0)$  ou comprimento da interação  $\pi$ -stacking ( $\sim 3,5 \text{ \AA}$ ) e reflexões referentes a distâncias “intradiscoidais”  $h_i$ , quando presentes [57]. A Figura 3.12 apresenta difratogramas comumente obtidos de CLs discóaticos de mesofase colunar, ordenada e não-ordenada.

Figura 3.12 – Difratograma com foco na região de altos ângulos para uma mesofase colunar (a) ordenada e (b) não-ordenada.



Fonte: adaptado da referência [57]

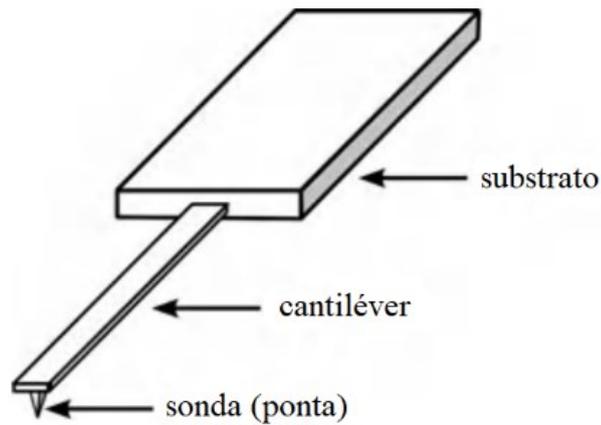
Portanto, na região de baixos ângulos pode-se estimar o grau de simetria presente em cada camada planar de moléculas (e se há significativa sobreposição entre elas), bem como os picos na região de altos ângulos representam como essas camadas estão dispostas entre si entre colunas, na rede 3D do sólido.

Os dois cristais líquidos estudados nesse trabalho foram submetidos a medidas de difração de raios X. As amostras foram inicialmente preparadas colocando uma certa quantidade do pó sobre uma placa de vidro limpa. O pó foi então aquecido até a temperatura da fase isotrópica para aderir à superfície do vidro e conformar a fase sólida após resfriar. Em seguida a amostra é posicionada sobre uma placa de platina com controle de temperatura (Anton Paar) no interior do difratômetro onde foi monitorado o aquecimento/resfriamento até a fase isotrópica/temperatura ambiente. Os filmes produzidos por *spin-coating* foram medidos à temperatura ambiente antes e depois do processo de alinhamento. O equipamento usado foi o difratômetro multiusuário e multipropósito PANalytical X'Pert Pro do departamento de física da UFSC, equipado com uma fonte Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154056$  nm, alta resolução) e detector X'Celerator, com varredura em modo contínuo desde 2° até 30° (ângulo 2 $\theta$ ), 1,2 kW de potência aplicada, 30 mA e 40 kV.

### 3.2.4 Microscopia de força atômica

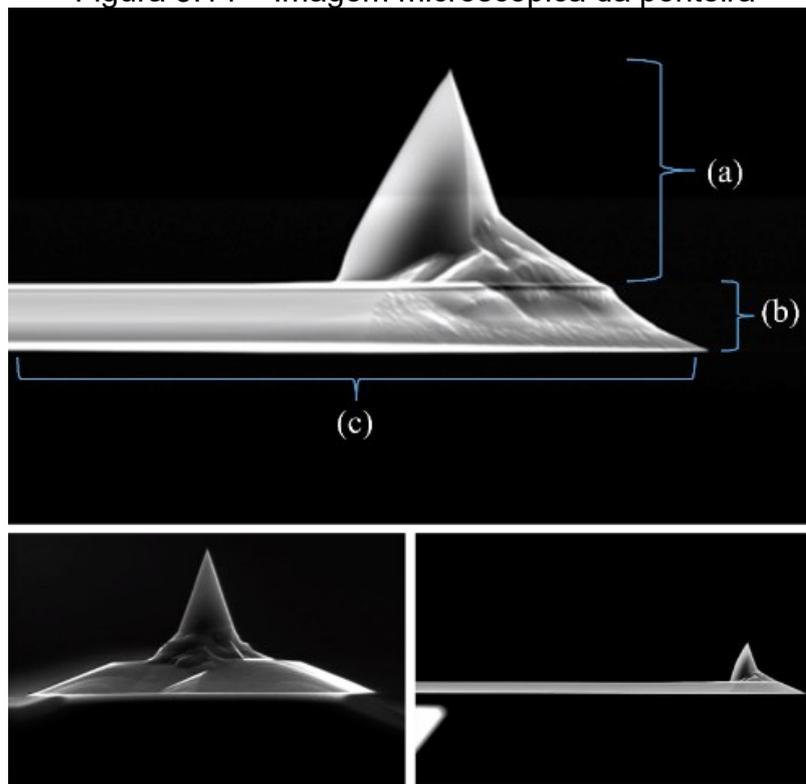
AFM (do inglês, atomic force microscopy) é uma técnica de caracterização muito útil para obter informações qualitativas e quantitativas quanto a morfologia da superfície de diversos tipos de materiais em escala nanométrica, além de distribuições estatísticas que identificam rugosidade e padrões topográficos. O equipamento executa uma varredura pela superfície da amostra com uma sonda de silício maciço (Figura 3.13), que consiste numa ponteira extremamente afiada conectada ou micromecanicamente entalhada num suporte do tipo cantiléver (haste flexível com uma das extremidades livre para movimentação que atua como oscilador harmônico), como mostrado na Figura 3.14.

Figura 3.13 – Representação da estrutura da ponteira de um AFM



Fonte: modificada da referência [61]

Figura 3.14 – Imagem microscópica da ponteira



Fonte: modificada da referência [62]

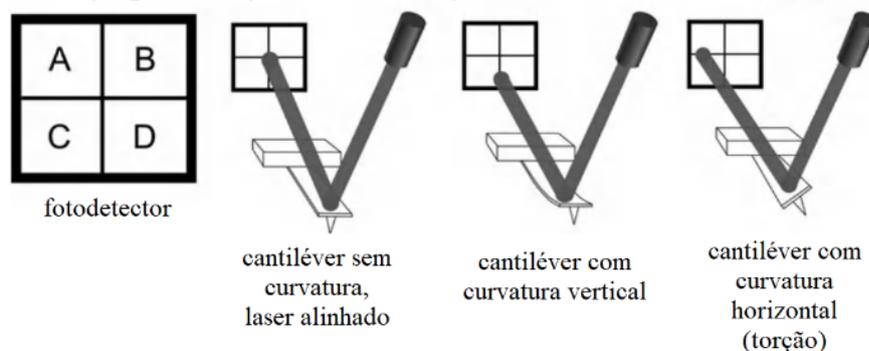
Legenda: (a) Ponta de silício, (b) suporte do tipo cantiléver também de silício, (c) superfície reflexiva do cantiléver, recoberta com alumínio. Três imagens da mesma ponteira sob ângulos diferentes.

Durante a varredura, com a ponteira a poucos nanômetros de distância da amostra, as interações de curto alcance geram uma curvatura ou mudança na frequência de vibração do cantiléver que é sensivelmente detectada, alimentando o

sistema piezoelétrico que move o sensor durante a medida e compõe a imagem topográfica. O movimento no eixo z acontece em resposta ao sinal recebido e não pode ser previsto, mas o deslocamento no plano xy é pré-determinado na medida, com resolução de até décimos de nanômetros. A depender da natureza da amostra, pode-se optar por um dos modos de operação do AFM:

- i. Modo estático – ideal para amostras rígidas com baixa rugosidade. A ponteira é posta em leve contato com a superfície (distante menos de 0,5 nm) e conduzida por toda a área. Utiliza-se uma ponta cuja constante da mola  $k$  do cantiléver assuma valores entre 0,01 e 1,0 N/m, apresentando baixa resistência à curvatura causada pela força repulsiva típica de interação de van der Waals a essa distância. Um fotodetector identifica a diferença de fase e deflexão entre o sinal de referência (laser emitido) e o recebido (após ser refletido pela face do cantiléver recoberta com uma camada uniforme de alumínio altamente reflexiva) e alimenta o sistema piezoelétrico muda a altura da ponteira no intuito de manter a força de interação sempre constante. Esse modo de operação oferece maior resolução e rapidez de varredura, visto que simplesmente pela diferença entre o input e o output de sinais é suficiente para gerar a imagem topográfica. O funcionamento do sensor é ilustrado na Figura 3.15 abaixo.

Figura 3.15 – Representação esquemática do modo de detecção de sinais topográficos por um AFM operando em modo contato



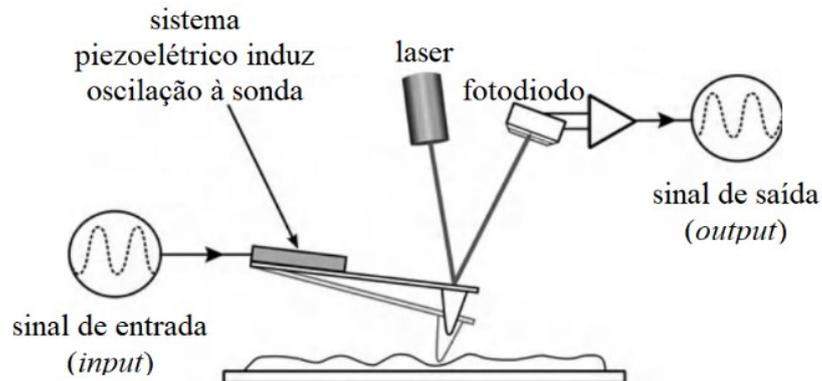
Fonte: adaptada da referência [61]

Legenda: Qualquer curvatura do cantiléver gera uma deflexão do ponto de detecção do laser.

- ii. Modo dinâmico (não-contato) – Consiste em manter a ponta distante da superfície entre 0,1 e 10,0 nm enquanto o cantiléver vibra ressoante

a uma frequência alta induzida pelo sistema piezoelétrico. Interações de curto alcance como Van der Waals, elétricas e magnéticas entre a ponta e a superfície alteram a frequência e amplitude de vibração da sonda [63], detectada e comparada com o sinal de referência e traduzida de volta ao sistema enquanto a varredura acontece e a imagem topográfica é formada (Figura 3.16), bem mais lentamente e em menor resolução do que no modo contato. O cantiléver deve ser mais rígido, com constante de mola entre 1 e 100 N/m [64], para suportar o amortecimento causado pela interação com a superfície e seguir oscilando. Além desse, temos o modo intermediário de operação chamado contato intermitente (do inglês, *tapping mode*), onde a vibração do cantiléver periodicamente faz a ponteira tocar a amostra, aumentando significativamente a resolução da medida. É ideal para amostras macias onde o modo contato acabaria com material da superfície adsorvido na ponteira, carregado através da superfície durante a varredura gerando resultados altamente inconclusivos.

Figura 3.16 – Representação esquemática do modo dinâmico de operação de um AFM no modo não-contato ou contato intermitente



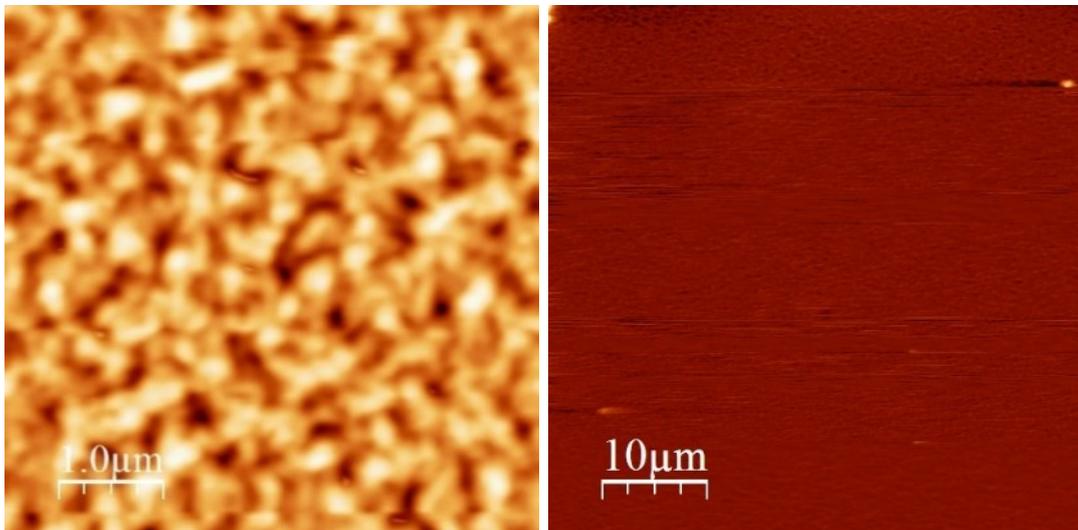
Fonte: adaptada da referência[61]

As limitações experimentais de medidas de AFM provém, em grande maioria, das condições do ambiente. Efeitos de temperatura (que podem alterar a conformação ou dureza da amostra), vibrações indesejadas que aumentam o erro da medida altamente sensível e umidade do ar, pela adsorção de moléculas de água em regiões da superfície diretamente alterando a topografia observada.

Nesse trabalho foi utilizado o equipamento FlexAFM EasyScan 2 da Nanosurf. As medidas foram realizadas no modo de contato intermitente usando a ponta TAP150Al-G, com frequência de ressonância de 150kHz, feita de silício e com um lado recoberto por uma camada de 30 nm de alumínio, aumentando a refletância do laser prevenindo a interação da radiação com o cantiléver. É uma ponta com baixa constante de mola ( $\sim 5$  N/m), ideal para a série de materiais macios e higroscópicos usados nesse trabalho. A taxa de varredura das medidas foi 1,0 Hz para  $512 \times 512$  linhas (Figura 3.17). Esse equipamento é parte da infraestrutura do LOOSA.

Foram realizadas varreduras em diferentes regiões dos filmes finos líquido-cristalinos antes e depois do processo de alinhamento. O procedimento de remoção da camada sacrificial polimérica também foi monitorado por medidas de AFM. O *software* WSxM [65] foi usado para o tratamento de dados, através do qual é possível obter valores de rugosidade média (RMS) e espessura dos filmes finos através de medidas de perfil (Figura 3.18).

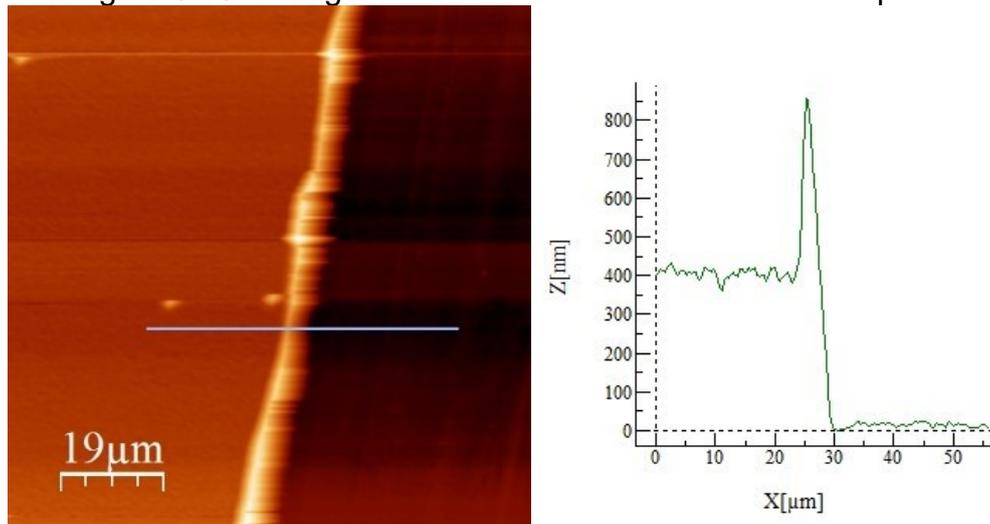
Figura 3.17 – Imagens topográficas de um CL colunar desordenado à temperatura ambiente



Fonte: imagens capturadas pela autora

Legenda: Imagens da morfologia da mesma superfície em diferentes escalas de comprimento. O contraste indica a altura de cada ponto ou região – mais clara conforme maior a altura, como curvas de nível. A imagem da esquerda apresenta, em menor escala, uma morfologia amorfa de baixa rugosidade; a imagem da direita, em maior escala ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ), indica cobertura homogênea do filme fino sobre a superfície.

Figura 3.18 – Imagem de AFM dedicada à medida da espessura



Fonte: imagem e tratamento de dados pela autora

Legenda: A amostra é manualmente riscada com uma agulha, adquirindo um degrau desde a superfície uniforme do filme até o substrato. A curva de perfil (à direita) é obtida com o software WSxM a partir da linha azul de referência. Pode-se estimar que a espessura dessa região da amostra é de 400 nm.

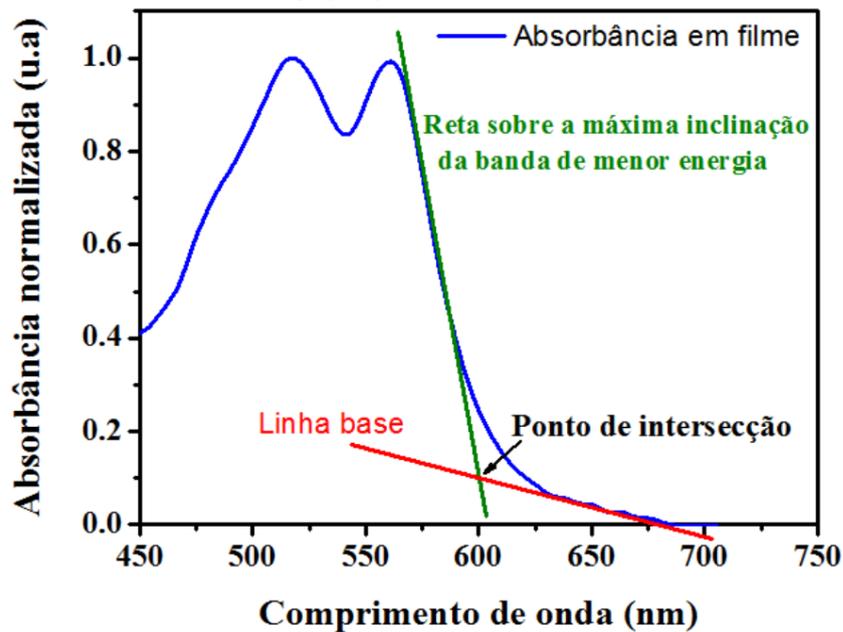
### 3.2.5 Espectroscopia de absorção UV-Vis

As medidas de absorbância sobre filmes de diversas espessuras foram realizadas com o espectrofotômetro que pertence à infraestrutura do LOOSA. O equipamento da marca Ocean Optics utiliza uma fonte DT-Mini-2-GS Ocean Optics Mikropack que emite um feixe de luz branca correspondente a todo o espectro UV-visível (200 – 10000 nm). A parcela da luz transmitida através da amostra é direcionada até o detector (modelo USB4000) por uma fibra óptica de 600 μm de diâmetro, assim convertida num gráfico de intensidade de absorção em função do comprimento de onda. O suporte do equipamento aceita amostras no estado sólido (filmes translúcidos) e líquido, comumente utilizando uma cubeta de quartzo onde é depositada a solução orgânica. Medidas em solução são idealmente performadas com tubos capilares extremamente finos para minimizar o caminho percorrido pelo feixe de luz através da amostra e, com isso, as supressões de intensidade (*quenching*) e espalhamentos indesejados na caracterização fotofísica do material.

É possível estimar o valor do *band gap* óptico ( $E_g$ ) do material a partir do espectro de absorção [66]. O ponto de intersecção entre a linha base da curva e a que tangencia o início da inclinação (do inglês, *onset value*) do pico de menor energia (ou

maior comprimento de onda) identifica o valor da energia associado à mais baixa transição eletrônica (em geral, do estado fundamental ao primeiro estado singlete excitado), como indicado na Figura 3.19 abaixo. Com a relação de Planck  $E_g = h\nu$ , onde  $h = 4,135667696 \dots \times 10^{-15}$  eV.s é a constante da proporcionalidade entre a energia do gap  $E_g$  e a frequência mais baixa de luz absorvida [67], dada por  $\nu = c/\lambda = 299792458/\lambda$  Hz.

Figura 3.19 – Procedimento para determinar o comprimento de onda que leva ao *band gap* óptico do material



Fonte: referência [68]

### 3.2.6 Fotoluminescência

A partir da identificação do comprimento de onda de máxima absorção, o qual é utilizado para a excitação das amostras, medidas de fotoluminescência (do inglês, *photoluminescence* ou PL) dão indícios quanto a seus subsequentes processos fotofísicos de decaimento eletrônico e transferência de energia.

Nesse trabalho, as medidas estacionárias (independentes do tempo) foram realizadas nos filmes finos à temperatura ambiente, antes e após o processo de alinhamento homeotrópico, com o fluorímetro Hitachi de modelo F-7000 pertencente ao LOOSA.

Medidas resolvidas no tempo, fundamentais para a análise detalhada do processo de desexcitação pós-absorção de decaimento eletrônico e obtenção de evidências quanto à formação de agregados moleculares e novas espécies em filme, foram realizadas antes e depois do processo de alinhamento. A técnica utilizada foi a de contagem de fótons únicos com correlação temporal (do inglês, *time-correlated single photon counting* ou TCSPC), conhecida como medida do tempo de vida do estado excitado. A amostra em filme ou solução é submetida à radiação e monitorada quanto a emissão de fótons individuais decorrentes do decaimento eletrônico. O equipamento detecta o intervalo de tempo entre a detecção desse sinal com relação ao de referência, emitido pela fonte de luz diretamente ao detector, sem interagir com a matéria. Por se tratar de uma série de eventos estatísticos, a medida é performada com pulsos de luz monocromática, sendo maior a resolução da medida conforme mais alta a frequência da luz incidente, e resulta num histograma exponencial do qual pode-se obter o valor médio do tempo que elétrons ocupam determinado estado excitado ( $\tau$ ), além da amplitude ou contribuição de cada tempo ( $A$ ) e o erro ou confiabilidade da medida ( $\chi^2$ ) através do tratamento de dados [69].

Processos fotofísicos de transferência de energia e emissão por agregados moleculares acontecem em intervalos de tempo característicos e podem ser identificados a partir de medidas de TCSPC comparadas com a literatura, além de outras técnicas de fluorescência resolvida no tempo (como a com câmera ultrarrápida), juntamente com medidas estacionárias e de absorção UV-Vis. Essas medidas foram performadas com o espectrômetro modular de fluorescência Fluotime 200 da Picoquant pelo grupo do Laboratório de Materiais Optoeletrônicos do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto, através da colaboração estabelecida com o Prof. Dr. Thiago Cazati. O *software* FluoFit 2.0 foi usado para o tratamento de dados.

### 3.2.7 Caracterização elétrica DC

A intensidade da corrente elétrica ( $i$ ) que atravessa um resistor ideal é diretamente proporcional à tensão aplicada entre seus terminais ( $V$ ). Essa relação é a primeira evidência experimental quanto ao real funcionamento de um dispositivo elétrico ou eletrônico. Quando a relação é linear, satisfazendo a lei de Ohm ( $V = R \cdot i$ ),

o dispositivo ou contato (interface metal/orgânico) é denominado ôhmico e não apresenta barreira nem poço energético, desimpedindo o caminho de portadores de carga em ambos os sentidos de polarização do potencial aplicado. Dispositivos orgânicos no estado sólido produzidos por processos sequenciais de deposição e tratamentos estruturais/de superfície comumente apresentam alto número de defeitos estruturais ou impurezas, onde a relação  $i \times V$  perde linearidade. Para regiões e interfaces cuja condução é anisotrópica, diversos modelos matemáticos já foram propostos a fim de reproduzir o transporte de cargas para identificar suas propriedades, sendo difícil a análise de dados por conta dos efeitos de armadilhas e processos de recombinação não-radiativa.

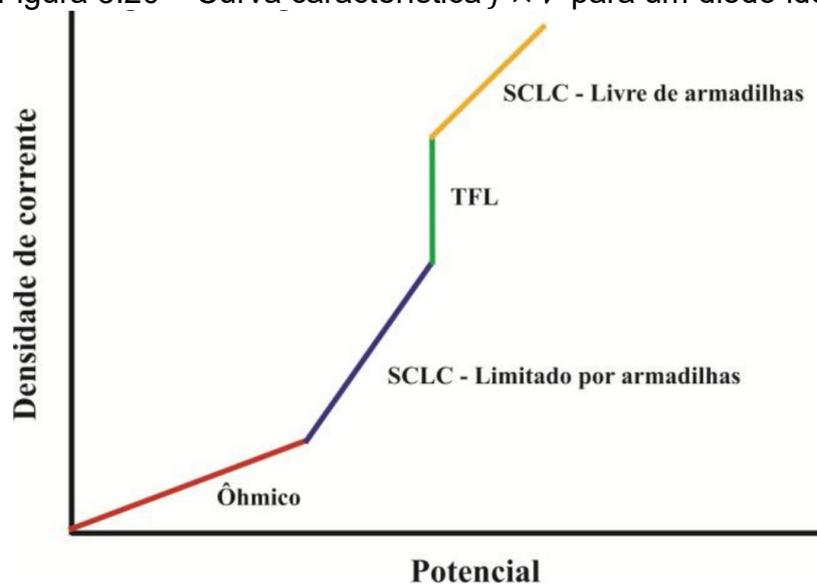
De uma maneira geral, a performance de um dispositivo optoeletrônico pode ser limitada pela injeção de cargas através dos contatos e pelo transporte através das cargas através do volume. Na interface entre espécies e nos contornos de grão de uma estrutura policristalina, a injeção perde eficiência se encontra uma barreira de potencial. A princípio o portador de carga só atravessa a barreira com a energia cinética adquirida por flutuações térmicas, constituindo a parcela da corrente induzida por injeção termiônica. Aplicar uma diferença de potencial entre seus terminais do dispositivo, i.e., ter um campo elétrico realizando trabalho através da estrutura diminui a barreira energética no contato e facilita a injeção tanto para os portadores com energia cinética agora superior à da barreira quanto pelo efeito de tunelamento, que momentaneamente torna irrisória a espessura da barreira para que atravessem os de menor energia. A corrente de campo e a corrente térmica constituem a corrente de injeção.

No volume, impurezas e defeitos da rede cristalina podem gerar um ou mais níveis discretos de energia *abaixo* do mais baixo nível de condução original de um cristal orgânico [70], armadilhando portadores de carga, além de outros processos de recombinação que dificultam a análise e modelagem dos resultados. Eventualmente, flutuações térmicas possibilitam que a carga seja liberada desse estado ligado e se movimente até ser armadilhada em outro estado localizado, mas a ação de um campo elétrico é capaz de aumentar a mobilidade das cargas. Um diodo “real ideal” (semicondutor amorfo ou policristalino entre contatos ôhmicos) segue uma sucessão de regimes de operação comentados a seguir.

Para baixos valores de tensão aplicada, com campo elétrico e densidade de portadores injetados de forma constante, o diodo performa um regime estacionário

com a densidade de corrente (corrente por área,  $J$ ) linear à tensão aplicada, i.e.,  $J \propto V^1$ . Com um leve aumento na tensão e injeção de cargas, a corrente acaba sendo limitada pela carga espacial presente no sólido por sua relativamente baixa mobilidade. O sólido torna-se saturado, limitando a intensidade da corrente por uma relação  $J \propto V^2$  (regime SCLC ou *space-charge limited current*). Ainda, considerando que o sólido é repleto de armadilhas, a SCLC pode reduzir por uma série de ordens de grandeza [71] mas, conforme as armadilhas forem sendo preenchidas, a corrente volta a aumentar brutalmente (Figura 3.20).

Figura 3.20 – Curva característica  $J \times V$  para um diodo ideal



Fonte: referência [68]

Legenda: Diodo ideal com os quatro regimes de condução: ôhmico, SCLC limitado por armadilhas, TFL (do inglês, trap filled limit) limitado pelo preenchimento de armadilhas e SCLC livre de armadilhas.

A teoria da SCLC limitada por armadilhas é um começo no estudo da condução de cargas de um dispositivo orgânico, mas qualquer medida  $J \times V$  irá apresentar desvios do esperado por esse modelo simplificado. Além disso, é limitado a valores de tensão muito baixos e não considera a dependência da mobilidade no campo elétrico ou temperatura, então sua aplicação em dispositivos reais geralmente leva a resultados inconclusivos [15], [71]. Por conta disso, num primeiro momento podemos considerar que um diodo apresentará retificação de corrente. A emissão de luz fica por conta do alinhamento entre os níveis de energia e processos durante o transporte subsequentemente avaliados.

Diodos baseados no cristal líquido **JBP** foram submetidos a medidas  $J \times V$  (antes e após a obtenção do alinhamento homeotrópico) com um eletrômetro Keithley, modelo 2400 Series SourceMeter, o qual pertence ao Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSin) do Departamento de Física da UFSC. O eletrômetro é acoplado a uma esfera integradora Hamamatsu Photonics que coleta os dados da medida e é parte da infraestrutura do LOOSA. **H4** já havia sido reportado na literatura [40] com medidas  $J \times V$  que, após o processo de alinhamento homeotrópico, não só apresentaram boa retificação de corrente e luminescência como um aumento em 5 ordens de grandeza para a mobilidade dos portadores de carga.

Medidas de eletroluminescência foram realizadas com o mesmo equipamento que as medidas  $J \times V$ . Uma fibra óptica de 600  $\mu\text{m}$  de diâmetro foi conectada a uma esfera integradora e ao detector Ocean Optics, modelo USB4000, para capturar o espectro de eletroluminescência durante a variação da tensão aplicada.

### 3.3 PREPARO DE AMOSTRAS

Esta seção se dedica à descrição da metodologia empregada para o preparo das soluções e dos filmes, bem como dos métodos de deposição e tratamentos térmicos/de superfície realizados.

#### 3.3.1 Preparo das soluções de H4 e JBP

Os compostos **H4** e **JBP** foram solubilizados em clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) com diferentes concentrações para avaliar o efeito da espessura no processo de alinhamento homeotrópico. Para o **H4** foram preparadas soluções com concentrações de 10, 30 e 50 mg/ml. Para o **JBP** foram utilizadas concentrações de 10 e 40 mg/ml. Após o preparo das soluções, elas foram submetidas à agitação magnética por 24 horas, antes da deposição dos filmes.

#### 3.3.2 Deposição dos filmes de H4 e JBP

##### 3.3.2.1 *Limpeza padrão dos substratos*

As lâminas de vidro foram cortadas com dimensão de 1,5 cm × 1,25 cm e submetidas ao procedimento padrão de limpeza utilizado no LOOSA. Inicialmente são lavadas manualmente usando água e sabão. Em seguida, vão à um banho ultrassônico com acetona por 15 minutos a 30°C e outro com isopropanol sob mesmas condições. A cada troca de solvente as lâminas foram enxaguadas com água Milli-Q. Por fim, foram todas submetidas a jatos de N<sub>2</sub> e postas numa estufa a 100°C para completa secagem. O banho ultrassom utilizado é um USC1400 da marca Unique, com frequências de até 40 kHz. A estufa é da marca Fanem modelo 515 e suporta um intervalo de temperatura de 50 a 250°C. Ambos fazem parte do laboratório de preparação de amostras do LOOSA. O mesmo procedimento de limpeza é aplicado às lâminas de ITO utilizadas para confecção dos dispositivos do tipo diodo. Logo antes da deposição da solução, as lâminas de vidro/ITO são submetidas a um tratamento de superfície com UV-O<sub>3</sub>.

#### 3.3.2.2 *Deposição pela técnica spin-coating*

Foi utilizado o spin-coater SM-100 da CHEMAT Technology para a produção dos filmes finos desse trabalho. Os filmes líquido-cristalinos foram produzidos gotejando com uma micropipeta 100 µl de solução sobre o substrato programado para rotacionar a 2000 rpm por 30 segundos. Após a deposição, um annealing térmico de 60°C por 15 minutos sobre uma *hot plate* foi útil para remover o solvente residual do filme e enrijecer a estrutura. Com as diferentes soluções preparadas, foram produzidos filmes com três espessuras diferentes para **H4** e duas para **JBP**. Para o **H4**, a partir das soluções com concentrações de 10, 30 e 50 mg/ml foram obtidos filmes com espessuras de 80, 200 e 250 nm, respectivamente. Para **JBP**, concentrações de 10 e 40 mg/ml resultaram em filmes de 65 e 265 nm de espessura, respectivamente.

#### 3.3.3 **Camada sacrificial de alinhamento (PMMA)**

Para o processo de alinhamento homeotrópico dos CLs, uma camada sacrificial do polímero PMMA foi depositada por spin-coating como camada confinante no topo dos filmes de **H4** e **JBP**. Foram produzidas soluções homogêneas de PMMA

em acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) após 30 minutos de banho ultrassônico. As concentrações das soluções foram de 15, 30 e 60 mg/ml, as quais geraram filmes de 140, 180 e 350 nm de espessura, respectivamente. A acetonitrila foi utilizado como solvente por ser compatível com o polímero e incompatível com os dois CLs. A solução de 15 mg/ml foi depositada a 1000 rpm por 30 segundos pela alta fluidez e baixa adesão; na de 30 mg/ml, o PMMA foi depositado a 2000 rpm por 30 segundos, enquanto a solução de 60 mg/ml foi depositada a 3000 rpm por 30 segundos devido à alta viscosidade.

### 3.3.4 Alinhamento homeotrópico de H4 e JBP

Para indução do alinhamento homeotrópico, os filmes de **H4** e **JBP** produzidos por spin-coating e confinados pela camada de PMMA (amostra: vidro/CL/PMMA) foram submetidos a tratamento térmico, usando uma temperatura acima da temperatura ambiente para diminuir a viscosidade do material e abaixo da temperatura de transição  $T_{\text{Col-Iso}}$  para conferir mobilidade às moléculas, permitindo a reorientação *face-on* das mesmas na fase colunar. Para **H4** foram investigadas as temperaturas de 100°C e 120°C e para **JBP** as temperaturas de 150°C e 130°C, a fim de preservar a camada polimérica da degradação pela temperatura.

Os quadros 2 e 3 abaixo resumem as amostras produzidas para **H4** e **JBP** em função das concentrações das soluções utilizadas para deposição dos filmes dos mesmos e também em função das concentrações utilizadas para o PMMA. O intuito em produzir várias amostras foi avaliar a influência da temperatura, da espessura do filme de CL e da camada confinante de PMMA na ocorrência ou não do alinhamento homeotrópico, ou seja, chegar nos parâmetros ótimos que levam a um alinhamento homeotrópico homogêneo e uniforme para ambos os CLs aqui investigados.

Quadro 2 – Amostras de **H4** em filme fino confinado para testes de alinhamento

H4 10 / PMMA 15	H4 30 / PMMA 15	H4 50 / PMMA 15
H4 10 / PMMA 30	H4 30 / PMMA 30	H4 50 / PMMA 30
H4 10 / PMMA 60	H4 30 / PMMA 60	H4 50 / PMMA 60

Fonte: elaborado pela autora

Quadro 3 – Relação das amostras de **JBP** confinado para testes de alinhamento

JBP 10 / PMMA 15
JBP 10 / PMMA 30
JBP 10 / PMMA 60
JBP 40 / PMMA 60

Fonte: elaborado pela autora

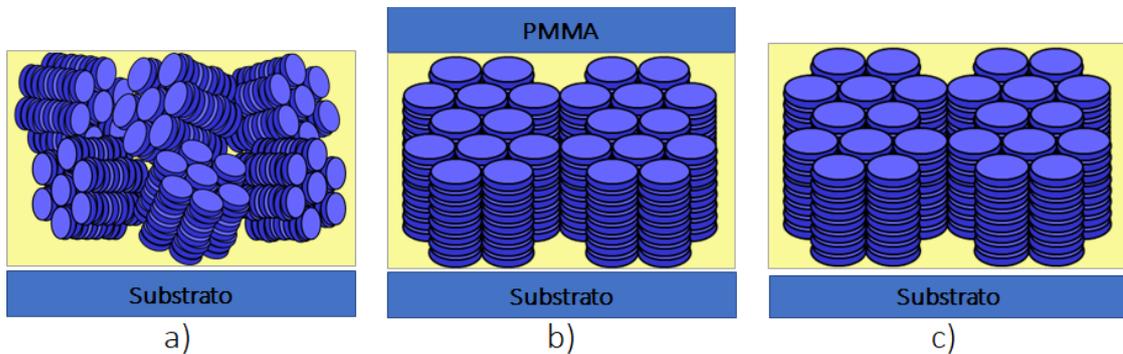
#### 3.3.4.1 *Procedimento de remoção da camada sacrificial de PMMA*

Aproveitando o fato de que o solvente acetonitrila solubiliza o PMMA mas não solubiliza **H4** nem **JBP**, por uma série de tentativas acompanhadas por medidas de topologia, rugosidade e perfil usando o AFM, foi possível estabelecer um método simples para remover a camada polimérica após a obtenção do alinhamento homeotrópico dos filmes de **H4** e **JBP**. O polímero PMMA é um material isolante e não contribuiria positivamente para a estrutura do dispositivo diodo produzido posteriormente. Cada amostra alinhada foi mergulhada em acetonitrila, fazendo quatro banhos sucessivos de cinco segundos cada para remoção da camada de PMMA. Entre um mergulho e outro, a amostra recebeu um jato de gás nitrogênio.

Apesar de que conseguir a remoção completa da camada de PMMA consiste em uma tarefa difícil, o método de lavar a camada é simples, rápido, e não prejudica o filme do CL alinhado. Uma vez que, mesmo após a remoção do PMMA com banhos em acetonitrila, o alinhamento homeotrópico é preservado e permite a deposição do contato metálico para fechar o dispositivo, sobre o filme já alinhado, evitando danos à camada metálica devido ao tratamento térmico.

A Figura 3.21 ilustra as etapas do alinhamento homeotrópico do CL, usando o PMMA como camada sacrificial. Na figura, (a) representa os domínios colunares no filme spin-coating antes do confinamento com PMMA feito da temperatura; em (b) tem-se o filme do CL já alinhado homeotrópico e confinado com a camada de PMMA e (c) mostra que após a remoção da camada polimérica, o alinhamento homeotrópico do filme de CL é mantido.

Figura 3.21 – Ilustração das etapas do alinhamento homeotrópico do filme do CL, usando o PMMA como camada sacrificial



Fonte: elaborado pela autora

### 3.3.5 Produção dos diodos de JBP

#### 3.3.5.1 Decapagem do ITO

Nesse trabalho, a estrutura multicamada do dispositivo parte de um substrato transparente, produzido pela empresa Delta Technologies [72], de vidro recoberto por uma camada de óxido metálico de estanho e índio (do inglês, *indium tin oxide* ou ITO) que atua como ânodo. Para determinada proporção entre seus constituintes ( $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$ ) e baixa espessura do filme [73], ITO é reconhecido por sua alta condutância (entre  $10^{20}$  e  $10^{21}$  S/cm) [74], baixa rugosidade (RMS  $\sim 2$  nm) e transmitância superior a 82% na faixa de luz visível. Altos níveis de dopagem fazem desse material um semicondutor degenerado, cuja atuação se assemelha à de um metal pela pequena sobreposição entre os orbitais de valência e de condução. Com isso, o nível de energia mais baixo ocupado (nível de Fermi) fica na banda de condução, garantindo ao óxido uma alta concentração de elétrons como principais portadores de carga. É muito usado em dispositivos optoeletrônicos por ser um substrato transparente com as propriedades condutoras de um semimetal.

O trabalho mínimo realizado para remover um elétron da superfície de um sólido, denominado função trabalho ( $\Phi$ ), é dado pela diferença de energia entre o nível de Fermi ( $E_F$ ) e o nível de vácuo ( $E_V$ ). Diante do manuseio, método de deposição e condições do ambiente é possível que sejam formados ou adsorvidos na superfície do semicondutor outros compostos que alteram a distribuição energética prevista (níveis  $E_F$  e  $E_V$ ). A função trabalho do ITO já foi registrada com valores entre 4,1 e 5,3

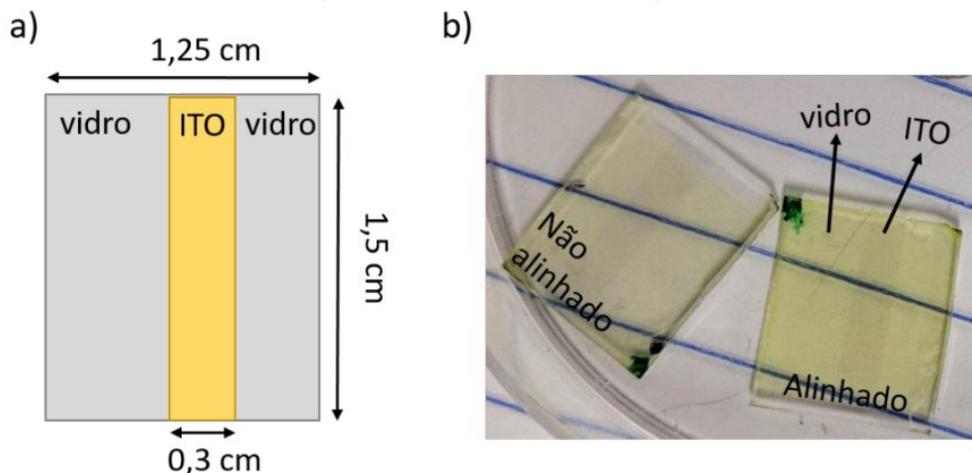
eV mas aqui assumiremos  $\Phi_{ITO} = 4,8$  eV, como o valor comumente citado [73], [75], [76].

A camada de ITO foi parcialmente removida da lâmina de vidro a fim de reduzir a área ativa dos dispositivos, reduzindo assim o número de possíveis armadilhas. Para a decapagem, uma fita isolante de 3 mm de largura foi colada sobre o filme de ITO para proteger a área que se tornará eletrodo. Foi preparada uma pasta com zinco em pó e água Milli-Q para cobrir e secar sobre a superfície dos substratos, numa estufa a 80°C por alguns minutos.

Assim que secas, as lâminas foram mergulhadas em três soluções em sequência: (1) HCl:H<sub>2</sub>O na proporção de 7:3; (2) HCl:H<sub>2</sub>O a 1:1 e (3) H<sub>2</sub>O (água Milli-Q). O ácido produz cloreto de zinco que dissocia a composição do ITO, assim solúvel em água.

Finalmente, a fita resistente pode ser removida e o substrato limpo conforme o procedimento de limpeza padrão. O resultado desejado é mostrado na Figura 3.22.

Figura 3.22 – Representação esquemática e fotografia do eletrodo decapado



Fonte: referência [77]

Legenda: (a) Representação do eletrodo de ITO após a decapagem. (b) Amostra ITO/PEDOT:PSS/H4 para H4 alinhado e não-alinhado.

### 3.3.5.2 Procedimento de hidrofilição dos substratos vidro/ITO

Baseado em duas etapas, é um processo de banhos ácidos que reduz a superfície (quimissorve carga negativa), permitindo a fisissorção da dispersão aquosa sobre o substrato.

A **solução 1** foi preparada com 12 ml de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e 28 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). O ácido sulfúrico é adicionado lentamente ao peróxido de hidrogênio. Os substratos cortados são mergulhados na solução 1 submetidos ao banho ultrassom por uma hora. Ao fim, são removidos da solução ácida e rinsados com água Milli-Q para o próximo passo.

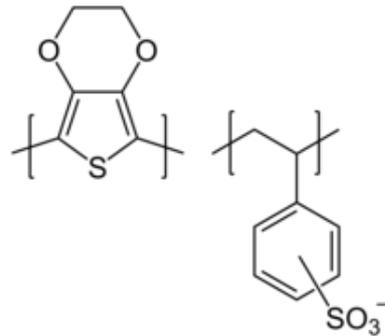
A **solução 2** foi preparada com 30 ml de água Milli-Q, 5 ml de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e 5 ml de hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ). Os substratos são novamente submetidos à sonicação por uma hora.

Ao fim do processo, são novamente rinsados individual e cuidadosamente com água Milli-Q e secos por jatos de gás  $N_2$ . É importante depositar a camada de PEDOT:PSS assim que o processo de hidrofilização for concluído, assim impedindo a adsorção de novas impurezas à superfície.

### 3.3.5.3 *Deposição do PEDOT:PSS*

Para reduzir a barreira energética entre o ânodo (ITO) e o cristal líquido, deposita-se por *spin-coating* um filme da blenda iônica de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) dopado com poli(estireno sulfonato) (PSS) sobre o ITO. O PEDOT:PSS (Figura 3.23) é um polímero semiconductor ambivalente (condutância  $\sim 1$  S/cm) [78], estável numa suspensão em água a 1,3% de porcentagem em massa como preparado pela empresa Sigma-Aldrich e apresenta HOMO de -5,2 eV e LUMO de -2,6 eV [79]. Filmes de PEDOT:PSS são comumente utilizados em dispositivos OLEDs como camada transportadora de buracos (HTL). Contudo, em filme, esse material tem alta tendência a reter moléculas de solvente na sua estrutura e isso pode acelerar o processo de degradação do dispositivo, além de afetar a condutividade. É importante proceder com tratamento térmico após a deposição do filme de PEDOT:PSS para evaporar todo ou grande parte do solvente e enrijecer a estrutura polimérica.

Figura 3.23 – Fórmula estrutural do PEDOT:PSS



Fonte: domínio público

A suspensão preparada pela Sigma Aldrich é armazenada a baixas temperaturas (geladeira) para melhor conservação e foi submetida à agitação magnética a temperatura ambiente durante 48 horas antes da deposição. Além disso, a solução é passada por um filtro Chromafil de PVDF de 15mm com poros de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A deposição do PEDOT:PSS é feita em pequenas ascensões de rotação usando o spin-coater: primeiramente a 500 rpm por 2 s, então a 2000 rpm por 30 s e finalmente a 4000 rpm por 30 s, usando 100  $\mu\text{l}$  de solução. Os filmes resultantes possuem espessura de 45 nm. Em seguida, os filmes são submetidos ao tratamento térmico de 110°C por 5 minutos sobre a placa de aquecimento K40-1820H da KASVI. Como o PEDOT:PSS é adquirido em uma solução com água e não apresenta boa adesão à superfícies de baixa energia livre, como vidro e ITO, um processo de hidrofilição é realizado sobre o substrato vidro/ITO, conforme descrito anteriormente. Sobre a camada de PEDOT:PSS é depositado o filme de CL (**H4** ou **JBP**), conforme descrito anteriormente.

#### 3.3.5.4 Deposição do cátodo metálico (Al)

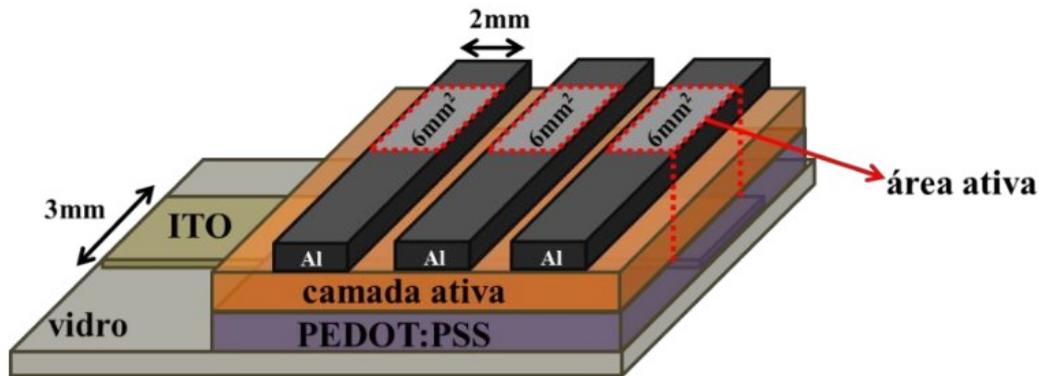
A última camada adicionada é o cátodo, eletrodo que injeta elétrons no dispositivo, sendo um filme de Alumínio (Al) depositado por evaporação térmica à vácuo sobre a camada ativa (filme de CL). O alumínio é um metal condutor altamente reativo e *a priori* tem função trabalho igual a 4,1 eV [80] mas, se não mantido numa atmosfera inerte, tende a formar óxidos metálicos na superfície que prejudicam a injeção de cargas, provavelmente aumentando a função trabalho do metal.

A deposição de metais de maneira uniforme sobre uma superfície geralmente é conferida por um sistema onde a incidência altamente energética de elétrons no metal o faz atingir a temperatura de evaporação. Dentro de uma câmara a alto vácuo ( $10^{-6}$  mbar) o vapor do metal à altíssima temperatura atinge a superfície do substrato e lá condensa, constituindo um filme de baixa rugosidade e alto poder elétrico enquanto for mantido em atmosfera inerte.

O alumínio metálico foi adquirido da Sigma Aldrich e foi evaporado sobre o filme do cristal líquido, utilizando uma máscara para delimitar a área de deposição. A taxa de deposição foi estabilizada em  $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  até obter uma camada de 120 nm de espessura. Cada amostra final contém três dispositivos com área ativa de  $6 \text{ mm}^2$  cada (Figura 3.24).

Nesse trabalho foi utilizada a evaporadora Thermoionics Laboratory EV-160, equipada com um canhão de elétrons de 3 kW, pressão de trabalho de  $10^{-8}$  a  $10^{-6}$  mbar e um cristal de quartzo para controle de espessura (precisão de até  $0,1 \text{ \AA}$ ). Esse equipamento é multiusuário do Departamento de Física da UFSC.

Figura 3.24 – Representação esquemática do dispositivo produzido nesse trabalho



Fonte: referência [81]

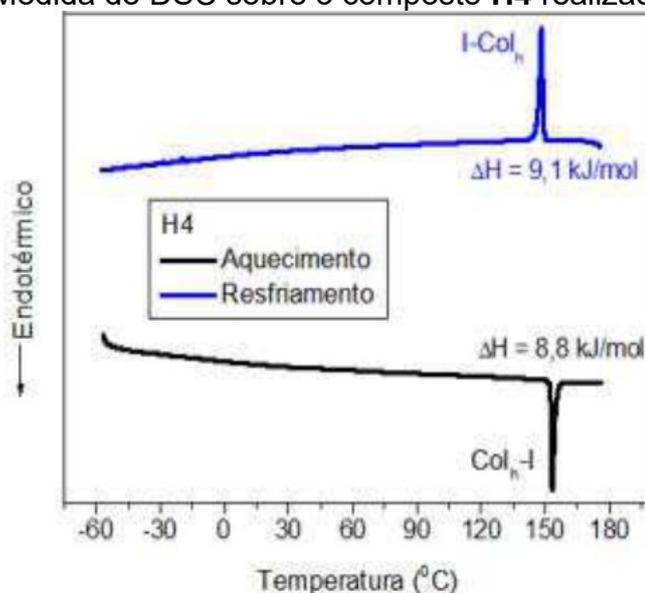
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, são apresentadas as caracterizações de **H4** e **JBP** obtidas em trabalhos anteriores. Em seguida, os resultados experimentais são apresentados na ordem cronológica em que foram obtidos, juntamente com comentários da autora.

### 4.1 HISTÓRICO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

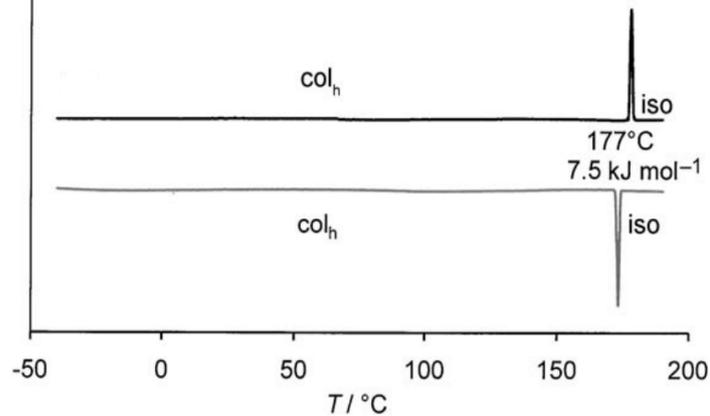
Os termogramas a seguir (Figura 4.1 e Figura 4.2) correspondem aos compostos **H4** e **JBP**, respectivamente. Ambos os cristais líquidos apresentam apenas um pico de transição de fase durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, correspondendo a transição da fase colunar para a fase líquido-isotrópica (Col<sub>h</sub>-Iso). O valor de entalpia da transição de fase Col<sub>h</sub>-Iso é 7,5 kJ/mol (a 177°C) para **JBP** e 10,4 kJ/mol (a 151°C) para **H4** [53], apesar de uma segunda medida indicar 8,8 kJ/mol (a 153,4°C) 9,1 kJ/mol (a 148,2°C), respectivamente ao aquecimento e resfriamento [15]. A partir dos termogramas observa-se que ambos preservam a mesofase colunar hexagonal a temperatura ambiente, o que os torna atrativos para aplicações práticas.

Figura 4.1 – Medida de DSC sobre o composto **H4** realizada a 10°C/min



Fonte: referência [13]

Figura 4.2 – Medida de DSC sobre o composto **JBP** realizada a 3 °C/min

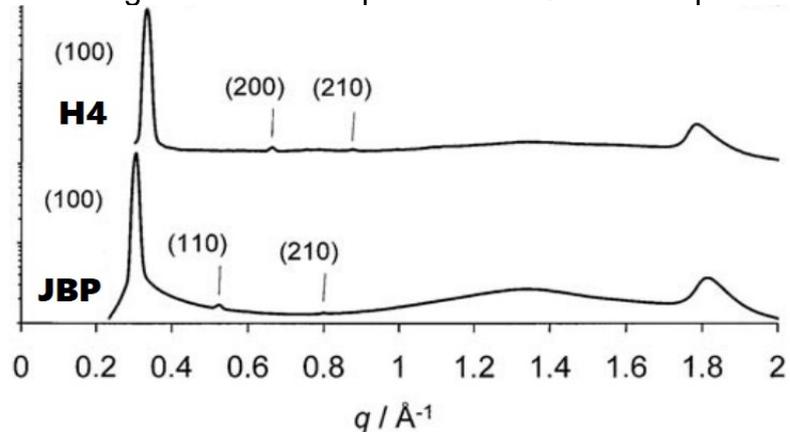


Fonte: referência [38]

A temperatura de decomposição do **H4** é de 398°C, obtida por análise termogravimétrica (TGA) [13]. O **JBP** não foi submetido à termogravimetria mas pode-se assumir que é bem estável pelo intervalo de temperatura de trabalho ( $T_{\text{ambiente}} \sim T_{\text{Col-Iso}}$ ) e pela semelhança estrutural com **H4**.

A Figura 4.3 mostra os difratogramas obtidos para os compostos **H4** e **JBP** [38] a temperatura ambiente após o resfriamento a partir da fase isotrópica. Ambos os materiais apresentam padrão de difração compatível com a fase colunar hexagonal, com parâmetro de rede  $a_{H4} = 21,9 \text{ \AA}$ ,  $a_{JBP} = 24,2 \text{ \AA}$  e distância do empacotamento  $\pi$ -stacking  $d_{H4} = 3,53 \text{ \AA}$  e  $d_{JBP} = 3,47 \text{ \AA}$ .

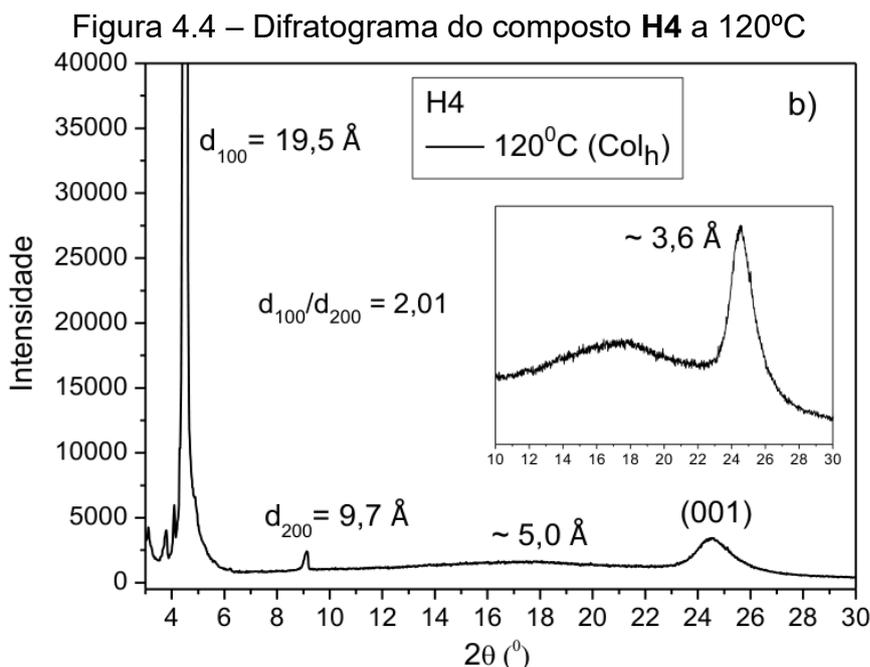
Figura 4.3 – Difratogramas dos compostos **H4** e **JBP** à temperatura ambiente



Fonte: adaptada da referência [38]

Legenda: índices de Muller correspondem a estruturas hexagonais.

Além disso, em [15] o difratograma de **H4** a 120°C foi obtido, apresentando parâmetros  $a_{H4} = 22,4 \text{ \AA}$  e  $d_{H4} = 3,6 \text{ \AA}$ , além do diâmetro molecular  $d_{100} = 19,5 \text{ \AA}$  indicado na Figura 4.4. Toda medida aponta que a organização da mesofase hexagonal de **H4** não apresenta sobreposição entre moléculas num mesmo plano, visto que  $a > d_{100}$ .



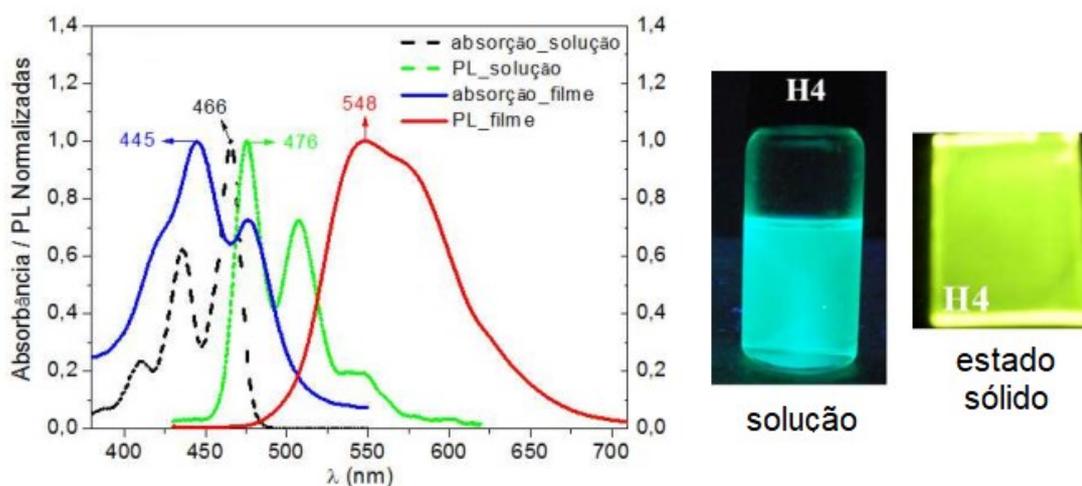
Fonte: referência [15]

De acordo com a representação estrutural dos mesógenos (Figura 3.1), pode-se observar que o centro  $\pi$ -conjugado de **H4** está ligado a quatro cadeias alquílicas, duas de 11 C pelos grupos imida e duas de 8 C pelos grupos éster. Já a molécula de **JBP** possui três cadeias iguais de 16 C, duas ligadas nos grupos imida e uma ao grupo dicarboximida, sendo esse último responsável por conferir mais rigidez e planaridade ao disco de cadeias mais longas. É natural pensar que **H4** gera menos impedimento estérico (de interação e deslocamento) à auto-montagem alinhada da rede num estado de menor viscosidade pois toda ligação simples tem livre rotação no espaço e suas cadeias laterais são ligeiramente menores que às de **JBP**, além de seus grupos éster apresentarem uma localmente leve polarização de cargas que facilita a formação  $\pi$ -stacking. Como as cadeias laterais são responsáveis pelo ancoramento da molécula numa interface, é interessante explorar como se dá a nucleação e propagação de um alinhamento na rede. **JBP** pode ter cadeias mais

longas que dificultam interações intracolunares, mas facilitam interações intraplanares entre moléculas vizinhas, enquanto **H4** tende a interagir bem com seus semelhantes, mas pode não conseguir atingir um ancoramento tão forte.

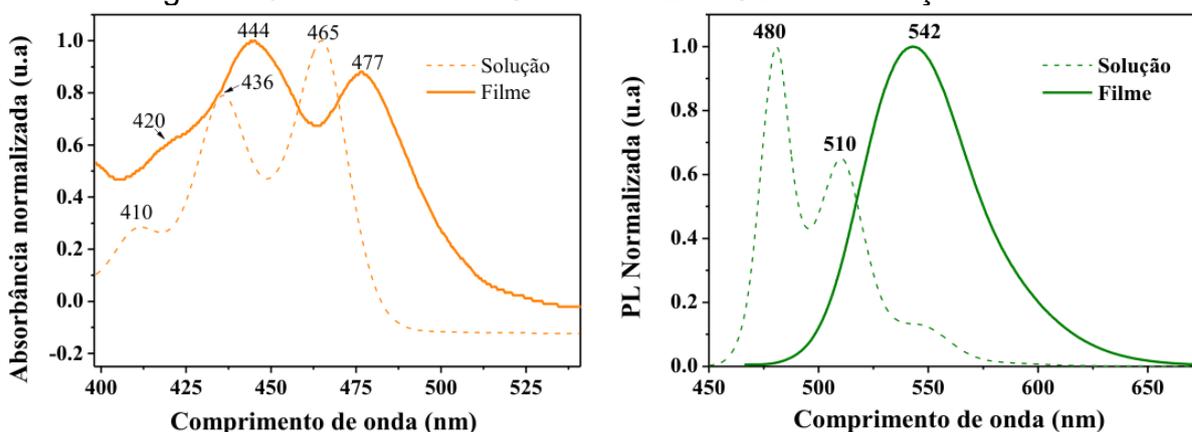
As Figura 4.5 e Figura 4.6 mostram os espectros de absorbância e fluorescência obtidos em solução e em filme para os compostos **H4** e **JBP**, respectivamente. Ambos os materiais absorvem e emitem luz na região visível. As três bandas vibrônicas de absorção e emissão exibidas em solução são típicas de perilenos. A inversão de intensidade das bandas de absorção em filme em relação as bandas em solução, indicam a formação de novas espécies (excímeros) em filme. As mudanças espectrais do **H4** de solução para filme já foram previamente investigadas e publicadas em um trabalho anterior [18].

Figura 4.5 – Absorbância UV-Vis e fotoluminescência normalizadas de **H4** em solução e estado sólido



Fonte: modificado da referência [15]

Legenda: A concentração da solução de **H4** em n-heptano foi  $1,23 \times 10^{-6}$  mol/l. Medidas foram realizadas à temperatura ambiente, emissão a partir do comprimento de onda de excitação 445 nm.

Figura 4.6 – Absorbância UV-Vis e PL de **JBP** em solução e filme

Fonte: referência [52]

Legenda: A concentração da solução de **JBP** em  $\text{CHCl}_3$  foi de  $8,64 \times 10^{-3}$  mol/l. O comprimento de onda de excitação foi 465 nm em solução e 444 nm em filme.

O nível de energia LUMO do **H4** foi determinado por voltametria cíclica como -3,65 eV, que juntamente com o *band gap* de energia de 2,46 eV obtido a partir do espectro de absorção permitiu estimar o nível de energia do HOMO em -6.11 eV [15]. Da mesma forma, o composto **JBP** tem HOMO de -6,62 eV e LUMO de -3,79 eV, com *band gap* de 2,83 eV [52].

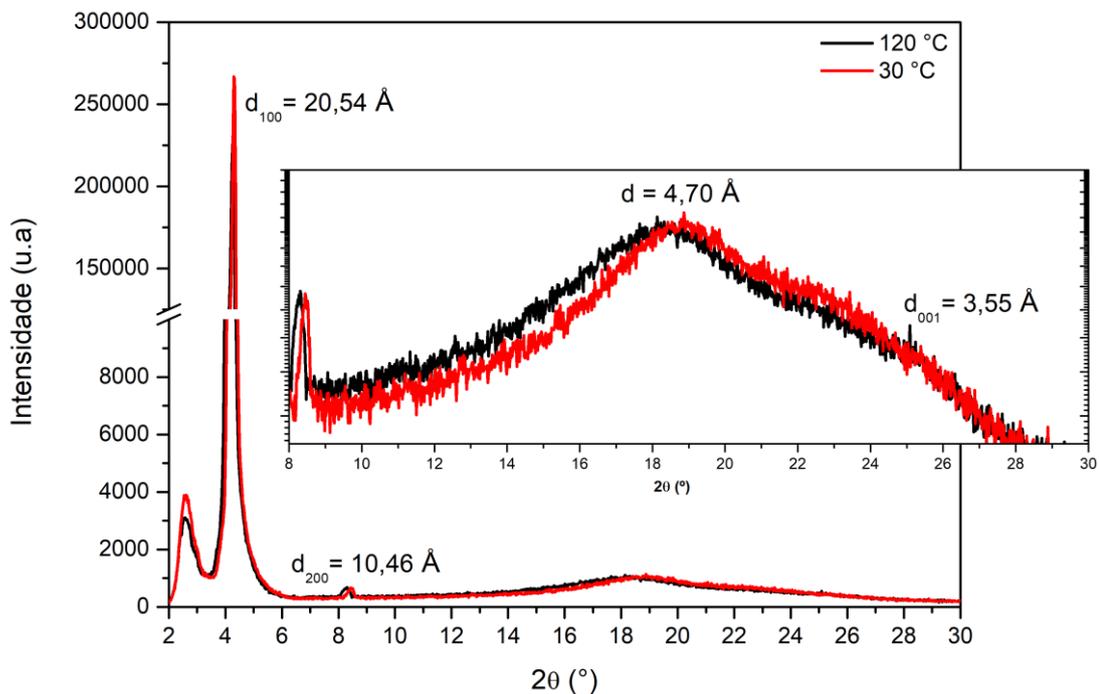
Até então, no nosso grupo de pesquisa LOOSA, apenas o CL **H4** já havia sido alinhado homeotrópico e, como mencionado anteriormente, o **H4** foi alinhado na estrutura de dispositivo, ou seja, o contato metálico de alumínio atuou como camada confinante, sendo que o alinhamento foi observado apenas na região do filme confinada entre os dois eletrodos (ITO e Al). Contudo, a desvantagem em alinhar o filme de CL na estrutura do dispositivo é que, por muitas vezes, o metal era danificado durante o tratamento térmico, apresentando rupturas e um aspecto rugoso após o procedimento de alinhamento. Como consequência, as medidas elétricas eram comprometidas. Assim, o método de utilizar um filme polimérico como camada de confinamento, que pudesse ser removido após o alinhamento do CL, revelou-se um método alternativo e muito interessante para o nosso grupo de pesquisa. Dessa forma, o contato metálico poderia ser depositado sobre o filme de CL previamente alinhado.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA

### 4.2.1 Quanto à estrutura da rede - DRX para JBP

Nesse trabalho foram realizadas medidas de DRX sobre **JBP** em pó com variação de temperatura. A Figura 4.7 mostra os difratogramas registrados em 30°C e 120°C.

Figura 4.7 – Difratograma para uma amostra em pó do composto **JBP**, a 30°C e a 120°C



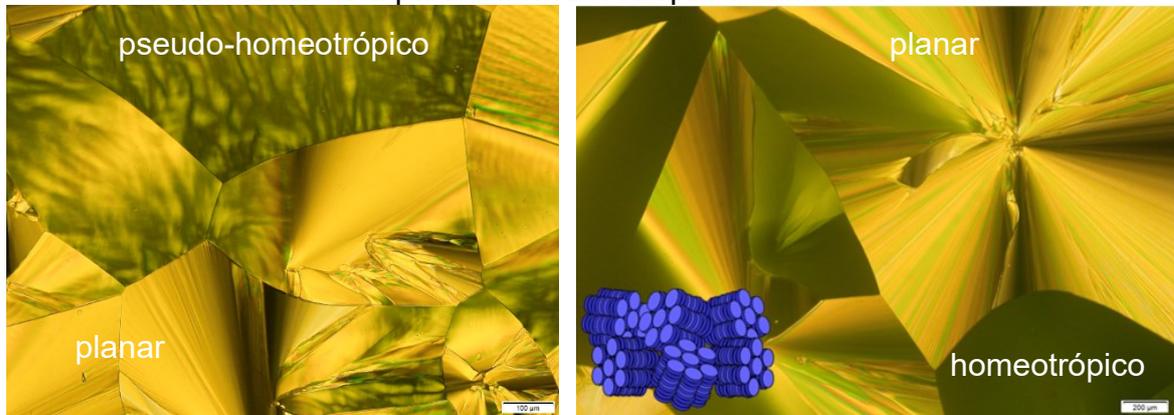
Fonte: obtido pela autora

Pode-se observar, na região de baixos ângulos, que a distância associada à reflexão (200) é aproximadamente metade da (100), conforme a relação  $d_{100}/d_{200} \sim 2,0$  esperada para a mesofase colunar hexagonal ( $Col_h$ ), apesar da falta de definição para o pico associado ao comprimento da interação  $\pi$ -stacking  $d_{001} = 3,55 \text{ \AA}$ , mais intenso para **JBP** a 120°C. Enquanto isso, a distância média lateral devido as cadeias alquílicas entre as colunas (numa ordem *liquid-like*) foi de 4,70 Å. A partir dos espaçamentos medidos para (100) e (200), o parâmetro de rede  $a$  obtido é de 23,94 Å, corroborando com os resultados obtidos anteriormente [52].

#### 4.2.2 Quanto à textura óptica - MOLP

A seguir, resultados do primeiro contato visual microscópico com os cristais líquidos. As amostras foram preparadas de acordo com o descrito na seção 3.2.1, aquecidas até a fase líquida isotrópica e resfriadas a uma taxa pré-determinada. As amostras finais analisadas consistem em filmes espessos (da ordem de micrômetros) confinados entre placas de vidro. As imagens abaixo foram capturadas já a temperatura ambiente.

Figura 4.8 – Região de **H4** sob polarizadores cruzados à temperatura ambiente após resfriamento a partir da fase isotrópica. Taxa de 10°C/min



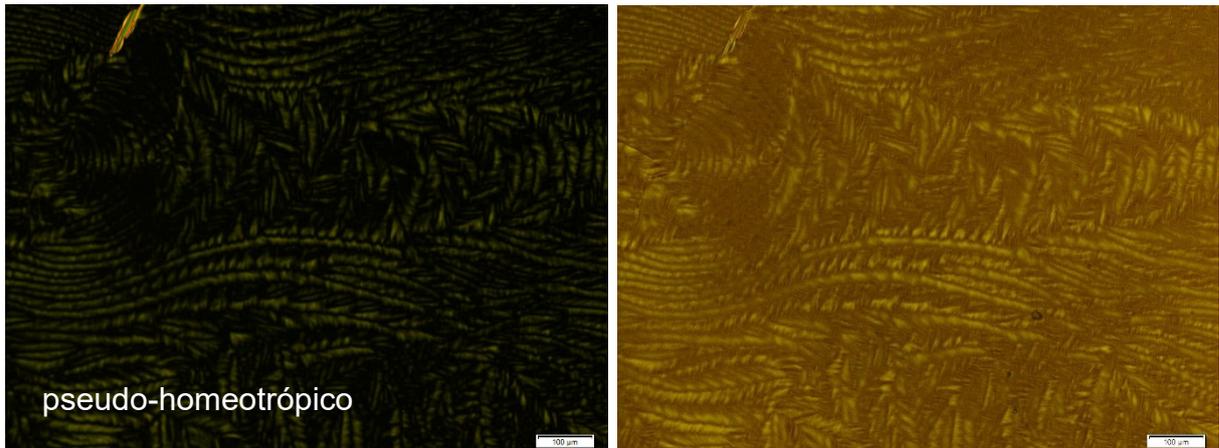
Fonte: capturada pela autora

Legenda: Sob polarizadores cruzados. Barra de escala de 100μm (à esquerda) e 200μm (à direita).

As imagens ópticas para o **H4** (Figura 4.8) indicam grandes domínios com textura *fan-shaped* característicos da mesofase  $Col_h$  desordenada. Apesar de algumas regiões apresentarem o alinhamento homeotrópico ou pseudo-homeotrópico, a configuração planar degenerada (representada pelos domínios colunares inseridos na imagem à esquerda), é a mais estável e dominante na amostra.

As texturas de **JBP** foram capturadas a partir de uma só amostra, aquecida até a fase isotrópica e resfriada até a temperatura ambiente à diferentes taxas, como mostrado nas figuras 4.9 – 4.12 a seguir.

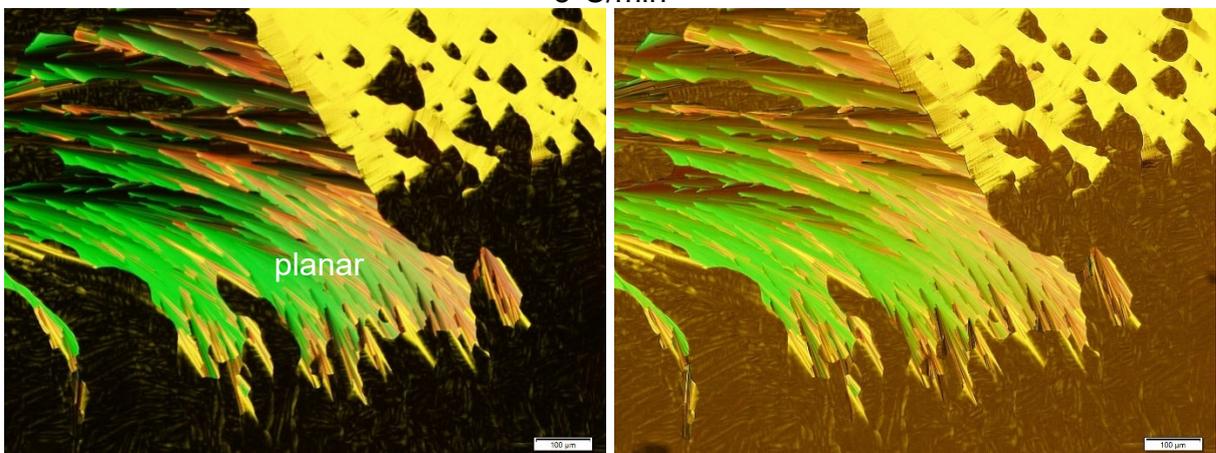
Figura 4.9 – Região de **JBP** espesso à temperatura ambiente após resfriamento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Fonte: capturada pela autora

Legenda: à esquerda sob polarizadores cruzados e, à direita, levemente descruzados. Barra de escala de  $100\mu\text{m}$ .

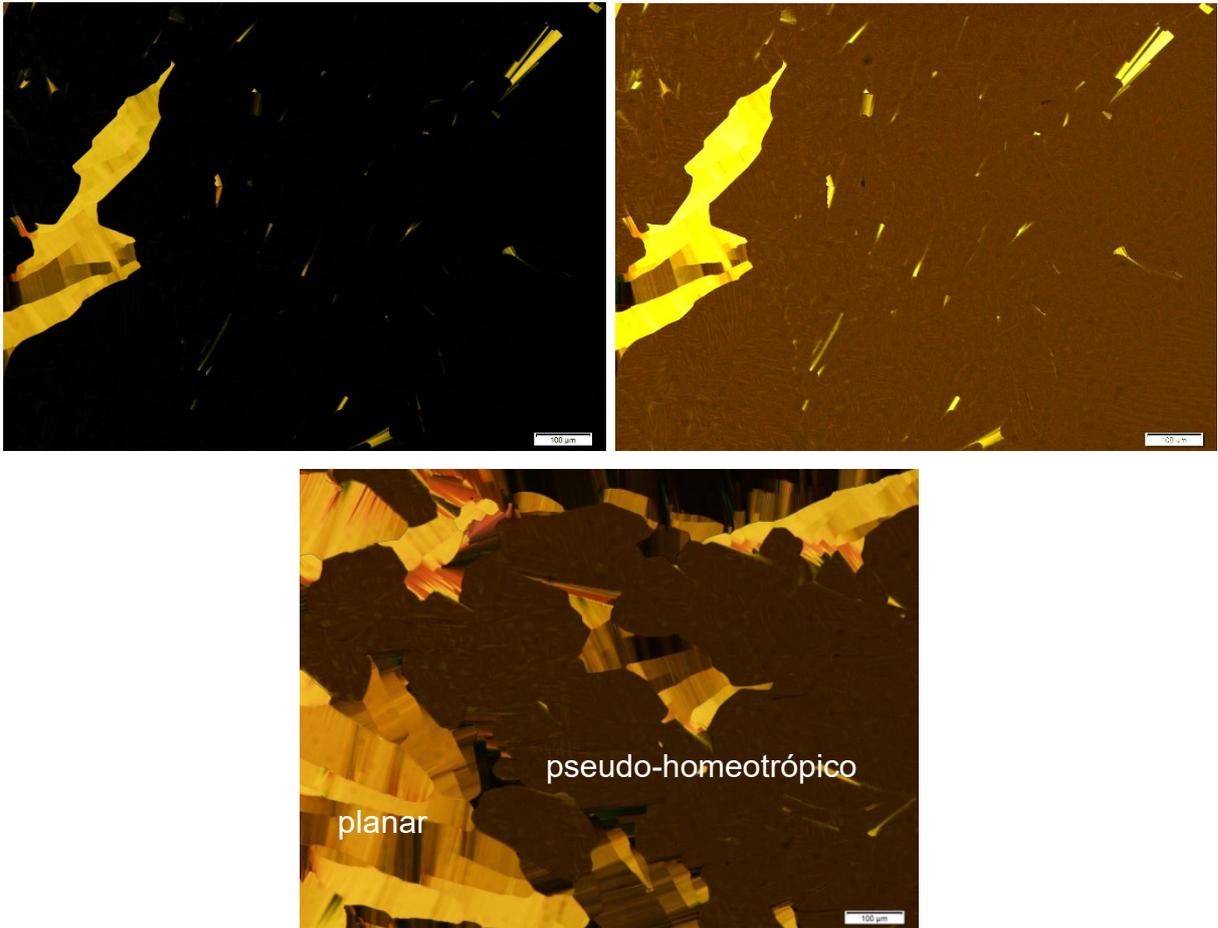
Figura 4.10 – Região de **JBP** espesso à temperatura ambiente após resfriamento a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Fonte: capturada pela autora

Legenda: à esquerda sob polarizadores cruzados e, à direita, levemente descruzados. Barra de escala de  $100\mu\text{m}$ .

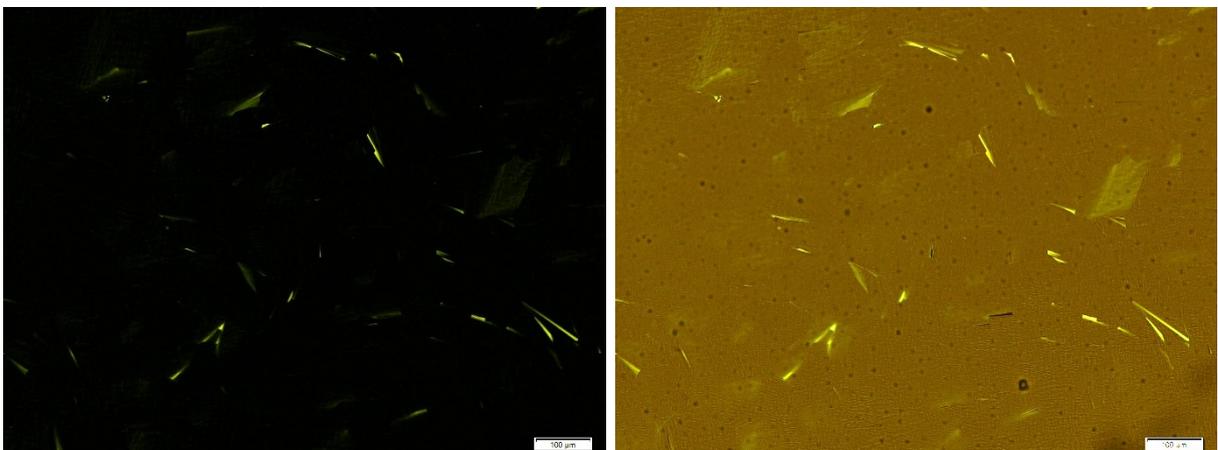
Figura 4.11 – Região de **JBP** espesso à temperatura ambiente após resfriamento a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Fonte: capturada pela autora

Legenda: imagem superior à esquerda sob polarizadores cruzados e imagens superior à direita e inferior, levemente descruzados. Barra de escala de  $100\mu\text{m}$ .

Figura 4.12 – **JBP** espesso à temperatura ambiente após resfriamento a  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Fonte: capturada pela autora

Legenda: à esquerda sob polarizadores cruzados e, à direita, levemente descruzados. Barra de escala de  $100\mu\text{m}$ .

A amostra espessa e confinada de **JBP** apresentou tendência ao alinhamento homeotrópico, assim como **H4**. Contudo, pode-se observar que o alinhamento homeotrópico não é estável e rapidamente evolui para pseudo-homeotrópico ou até mesmo planar. A partir das diferentes taxas de resfriamento investigadas, concluiu-se que o alinhamento homeotrópico é favorecido para resfriamentos mais lentos (1,0 e 0,1°C/min) a partir da fase isotrópica.

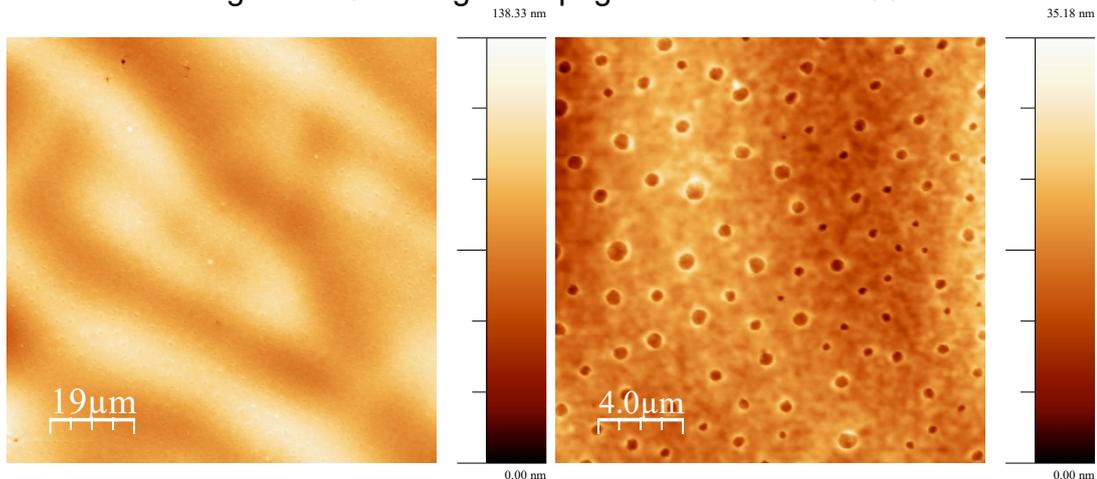
#### 4.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A INVESTIGAÇÃO DO ALINHAMENTO HOMEOTRÓPICO

Primeiramente foi feito um estudo sobre a camada confinante para verificar os parâmetros necessários para produção de filmes uniformes de PMMA. Posteriormente, os aspectos morfológicos dos filmes individuais de H4 e JBP foram investigados e por fim foram produzidas as amostras vidro/**H4**/PMMA e vidro/**JBP**/PMMA, de acordo com o que foi descrito nas seções 3.3.2.2 e 3.3.3, a fim de submetê-las ao processo de alinhamento.

##### 4.3.1 Camada confinante – PMMA

Mesmo levando em consideração a diferença (possivelmente baixa) quanto às interações interfaciais entre PMMA e vidro e PMMA e o CL, as soluções de PMMA foram depositadas sobre vidro (pós tratamento com UV-O<sub>3</sub>) e submetidas ao AFM (Figura 4.13) para medidas de espessura e avaliação uniformidade da camada. Foram variados os parâmetros de deposição por *spin-coating* e assim fixados para a deposição sobre o filme de CL (Tabela 1):

Figura 4.13 – Imagens topográficas de PMMA 30



Fonte: obtido pela autora

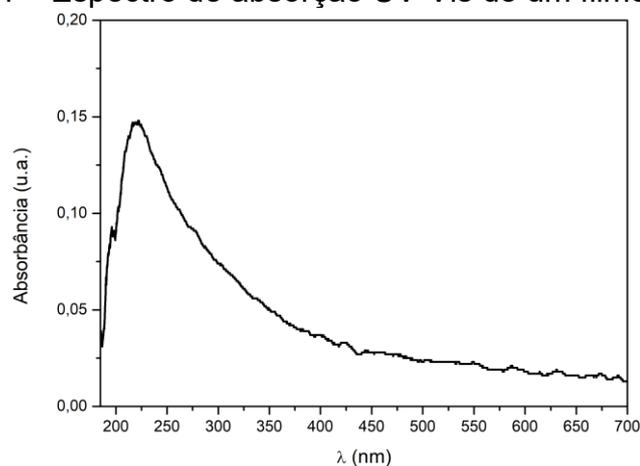
Legenda: a imagem à esquerda (95 μm x 95 μm) indica boa cobertura do filme, apesar de não tão homogênea. A imagem à direita representa uma série de rasas depressões pela superfície do filme do PMMA. Rugosidade RMS de 3.6037 nm para a imagem à direita, de 20 μm x 20 μm.

Tabela 1 – Resultados de AFM para PMMA sobre vidro

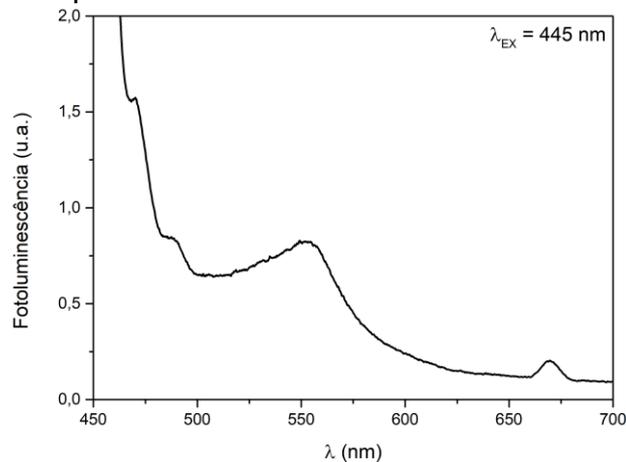
Denominação	Parâmetros <i>spin-coater</i> : tempo e rotação	Espessura média
PMMA 15	30 s, 1000 rpm	140 nm
PMMA 30	30 s, 2000 rpm	180 nm
PMMA 60	30 s, 3000 rpm	350 nm

Fonte: obtido pela autora

A fins de comparação, os espectros de absorção UV-Vis (Figura 4.14) e fotoluminescência estacionária (Figura 4.15) de um filme **PMMA 30** sobre vidro são mostrados a seguir.

Figura 4.14 – Espectro de absorção UV-Vis de um filme **PMMA 30**

Fonte: obtido pela autora

Figura 4.15 – Espectro de fotoluminescência de um filme **PMMA 30**

Fonte: obtido pela autora

Legenda: medida feita com o mesmo comprimento de onda de excitação (EX) usado para as medidas com cristais líquidos.

A região de absorção do filme de PMMA, no ultravioleta, não interfere nas bandas de absorção na região do visível para os filmes de **H4** e **JBP**. Da mesma forma, o espectro de fotoluminescência possui baixa intensidade, e também não deve influenciar na emissão dos filmes de **H4** e **JBP**. Assim, caso haja PMMA remanescente do processo de remoção da camada polimérica, o mesmo não deve exercer influência significativa sobre as medidas ópticas.

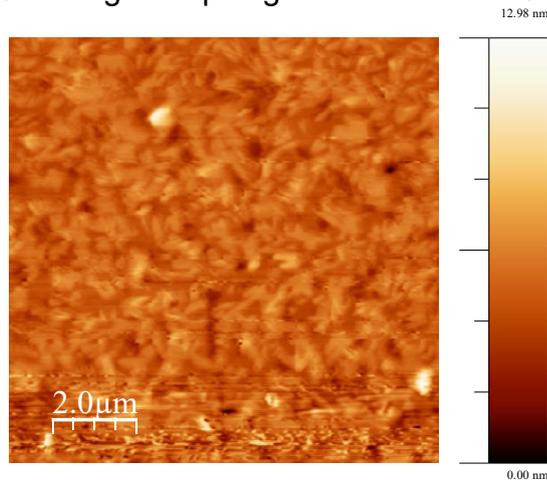
#### 4.3.2 Morfologia dos filmes de **H4** e **JBP**

Medidas de AFM para a série de filmes líquido-cristalinos depositados sobre vidro revelaram valores de espessura e rugosidade (Tabela 2 para **H4** e Tabela 3 para **JBP**) e topografia das superfícies, apresentadas nas imagens de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  nas figuras abaixo (Figura 4.16 à Figura 4.18 para os filmes de **H4** obtidos a partir das concentrações de 10, 30 e 50 mg/ml em clorofórmio; Figura 4.19 e Figura 4.20 para os filmes de **JBP** obtidos a partir das concentrações de 10 e 40 mg/ml em clorofórmio).

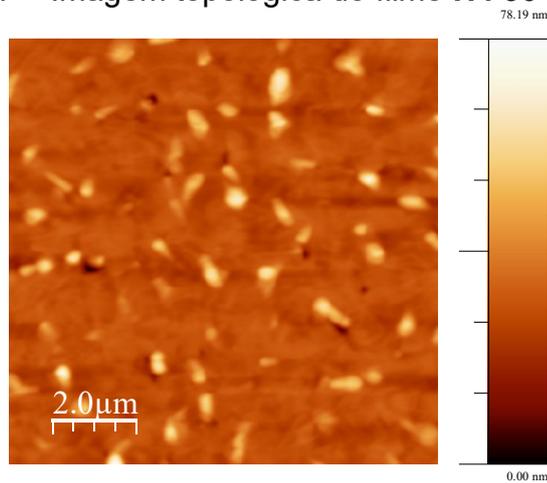
Tabela 2 – Espessura e rugosidade RMS para filmes de **H4** sobre vidro

	Espessura média	Rugosidade RMS média
<b>H4 10</b>	80 nm	0,98 nm
<b>H4 30</b>	200 nm	5,81 nm
<b>H4 50</b>	250 nm	10,97 nm

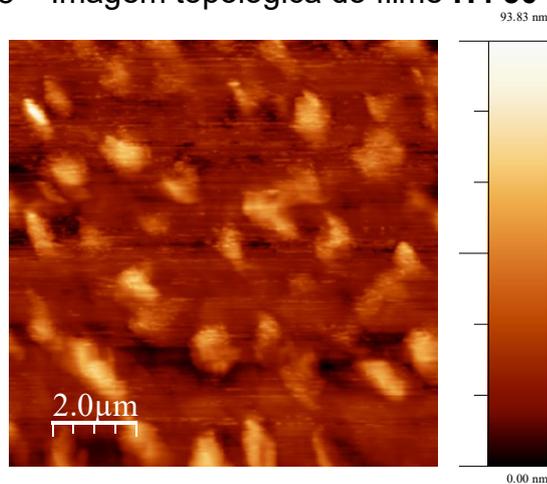
Fonte: obtido pela autora

Figura 4.16 – Imagem topológica do filme **H4 10** sobre vidro

Fonte: obtido pela autora

Figura 4.17 – Imagem topológica do filme **H4 30** sobre vidro

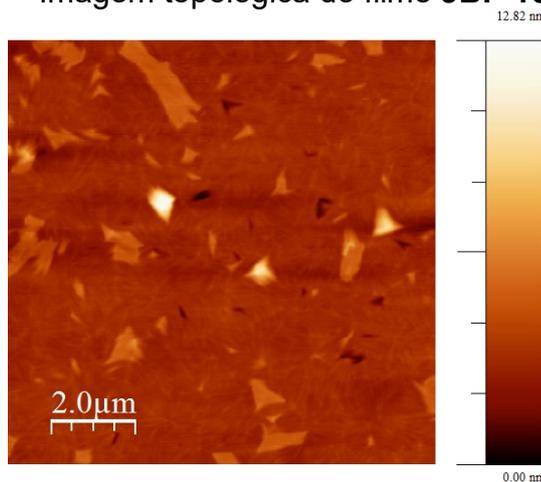
Fonte: obtido pela autora

Figura 4.18 – Imagem topológica do filme **H4 50** sobre vidro

Fonte: obtido pela autora

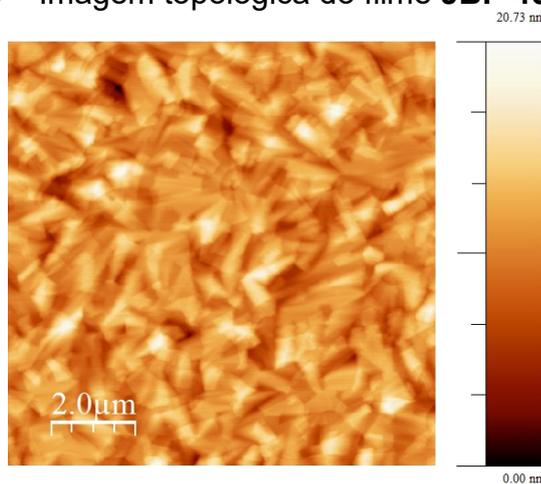
As concentrações de 10 e 30 mg/ml resultaram em filmes de **H4** mais uniformes e de menor rugosidade em comparação ao filme produzido a partir da concentração de 50 mg/ml. Enquanto a topologia de **H4 30** revela domínios mais alongados, típicos de filmes de perilenos, grandes aglomerados podem ser observados na morfologia do filme **H4 50**.

Figura 4.19 – Imagem topológica do filme **JBP 10** sobre vidro



Fonte: obtido pela autora

Figura 4.20 – Imagem topológica do filme **JBP 40** sobre vidro



Fonte: obtido pela autora

Tabela 3 – Espessura e rugosidade RMS para filmes de **JBP** sobre vidro

	Espessura média	Rugosidade RMS média
<b>JBP 10</b>	65 nm	0,73 nm
<b>JBP 40</b>	265 nm	2,60 nm

Fonte: obtido pela autora

Os filmes de **JBP** apresentam aumento na espessura diretamente proporcional ao aumento da concentração da solução e baixa rugosidade. Em relação aos filmes de **H4**, os filmes de **JBP** são mais uniformes, mas também apresentam domínios alongados característicos do perileno. A imagem de AFM para o filme **JBP 40** (Figura 4.20) apresenta morfologia que remete à morfologia exibida pelas imagens ópticas (Figura 4.10), com uma mistura de domínios planares e pseudo-homeotrópicos.

A seguir, são apresentadas evidências quanto à obtenção do alinhamento homeotrópico para ambos os CLs na estrutura vidro/CL/PMMA.

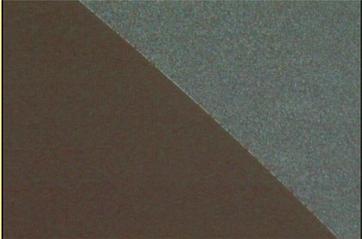
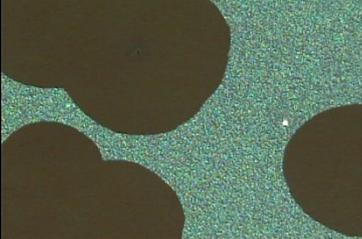
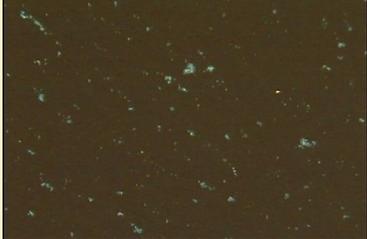
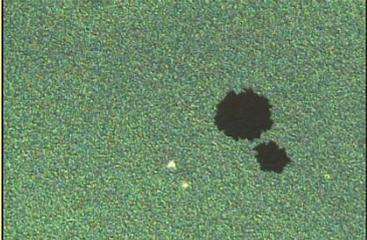
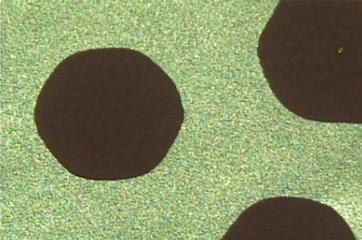
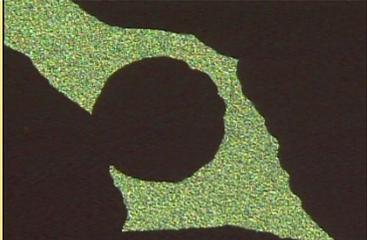
#### 4.3.3 O alinhamento de H4 (vidro/H4/PMMA)

O procedimento foi descrito na seção 3.3.4. Primeiramente, a série de filmes de **H4** sob PMMA foi analisada por MOLP enquanto submetidos à temperatura constante de 120°C (Quadro 4). Do trabalho anterior [15] envolvendo o alinhamento homeotrópico do **H4** concluiu-se que a importância do confinamento do filme se dá uma vez que a transição orientacional das moléculas para a configuração face-on, inicia nas interfaces vidro-CL e CL-camada confinante e se propaga ao longo do volume da amostra. A temperatura, além de influenciar na cinética do alinhamento, é necessária para conferir mobilidade às moléculas, pois diminui a viscosidade do filme, permitindo a reorientação.

Análises de MOLP indicam uma relação entre as espessuras das camadas. Para baixa espessura do CL (80 nm), qualquer espessura da camada confinante rapidamente induz o alinhamento. Para filmes de CL mais espessos do que a camada confinante, o alinhamento não evoluiu. Os melhores alinhamentos foram obtidos para os filmes de CL com espessura de mesma ordem de grandeza que a da camada confinante (nm).

Domínios hexagonais foram observados para **H4 30** (200 nm) e **50** (250 nm) sob PMMA 30 (180 nm) a 120°C. A partir do ancoramento na interface e propagação das interações moleculares que constituem um alinhamento homeotrópico através do volume, estruturas hexagonais são observadas apenas sob condições favoráveis (tempo e temperatura ou fluidez) para a relocação adequada (mais energeticamente favorável) da mesofase e constituem uma assinatura do arranjo hexagonal da fase colunar.

Quadro 4 – Imagens de MOLP dos testes de alinhamento nas amostras vidro/H4/PMMA. Imagens sob polarizadores cruzados e ampliação de 100×

	PMMA 15 (140 nm)	PMMA 30 (180 nm)	PMMA 60 (350 nm)
H4 10 (80 nm)	 <p>H4 10 para todas as espessuras de PMMA foi alinhado total e uniformemente após alguns poucos minutos (10 min) em 120°C. Imagem da borda do filme (limite entre área confinada, alinhada, e área aberta – sem PMMA - que não foi alinhada).</p>		
H4 30 (200 nm)	 <p>Alinhamento começou muito rápido e desenfreado. A amostra ficou completamente alinhada depois de 1:40h em 120°C, com vários defeitos. Imagem do centro do filme.</p>	 <p>Alinhamento se desenvolveu de forma uniforme, levando pouco mais de 1:00h para ser completo. Imagem do centro do filme.</p>	 <p>Alinhamento levou em torno de 1:30h para abranger todo o filme, mas o alinhamento não foi uniforme e gerou vários defeitos. Imagem do centro do filme.</p>
H4 50 (250 nm)	 <p>Mesmo após mais de 24h em 120°C, o alinhamento não se desenvolveu mais que o retratado na imagem.</p>	 <p>O alinhamento se desenvolveu lenta e uniformemente ao longo de todo o filme, após 5h 40min em 120°C.</p>	 <p>Alinhado completamente em quase 3 h. Mais rápido, mas menos uniforme do que H4 50 sob PMMA 30.</p>

Fonte: obtido pela autora

Para estes 9 filmes de **H4** e PMMA, a formação e evolução do alinhamento também foi investigada para a temperatura de 100°C. O alinhamento homeotrópico foi observado para todas as amostras, mas como a evolução do alinhamento se deu de forma muito mais lenta (cerca de 13h para **H4 30** e mais de 24h para **H4 50**), a qualidade do alinhamento ficou comprometida.

#### 4.3.4 O alinhamento de JBP (vidro/JBP/PMMA)

Como a temperatura de clareamento de **JBP** é mais alta ( $T_{\text{Col-Iso}} = 177^{\circ}\text{C}$ ), foram testadas as temperaturas de 150 e  $130^{\circ}\text{C}$  para a indução do alinhamento homeotrópico do CL e visando também evitar a degradação da camada polimérica.

Assim como observado para os filmes de **H4**, o alinhamento homeotrópico para os filmes de **JBP** também apresentou dependência da espessura da camada confinante polimérica. Contudo, para **JBP**, os melhores alinhamentos foram obtidos para os filmes de **JBP 10** (65 nm) e **JBP 40** (265 nm) em combinação com o filme polimérico de maior espessura, ou seja, PMMA 60 (350 nm), para o tratamento térmico em  $130^{\circ}\text{C}$ . Em relação à temperatura, não foi observada forte dependência da cinética do alinhamento para 150 e  $130^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, para os testes usando a temperatura fixa de  $150^{\circ}\text{C}$  por longos períodos, acredita-se que a camada polimérica tenha sido afetada pela temperatura já que os filmes aparentaram um aspecto visual rugoso após o alinhamento.

Quadro 5 – Imagens de MOLP dos testes de alinhamento nas amostras vidro/**JBP**/PMMA. Imagens sob polarizadores cruzados e ampliação de  $100\times$

	PMMA 15 (140 nm)	PMMA 30 (180 nm)	PMMA 60 (350 nm)
JBP 10 (65 nm) – $150^{\circ}\text{C}$	 <p>O alinhamento só aconteceu em regiões próximas da borda do filme, onde a camada de PMMA é um pouco mais espessa.</p>	 <p>Imagens após 1h em <math>150^{\circ}\text{C}</math> no centro (superior) e próximo da borda (inferior) do filme. Alinhamento foi incompleto e inhomogêneo mesmo após 4 h.</p>	 <p>Alinhamento conquistado após 1h em <math>150^{\circ}\text{C}</math>. Filme com aspecto visual rugoso após o alinhamento.</p>

	PMMA 15 (140 nm)	PMMA 30 (180 nm)	PMMA 60 (350 nm)
JBP 10 – 130°C	 <p>Não desenvolveu o alinhamento mesmo após várias horas em 130°C.</p>	 <p>Imagens após 30 min em 130°C no centro (superior) e próximo da borda (inferior) do filme. Alinhamento não aconteceu em todo o filme.</p>	 <p>Alinhamento completo do filme após 1 h em 130°C. Não foram observados domínios hexagonais durante o alinhamento.</p>
JBP 40 (265 nm) – 130°C	-	-	 <p>Imagem após 1h em 130°C. Amostra totalmente alinhada após 3h. Foram observados domínios hexagonais que evoluíram de forma lenta, mas resultaram num alinhamento uniforme.</p>

Fonte: obtido pela autora

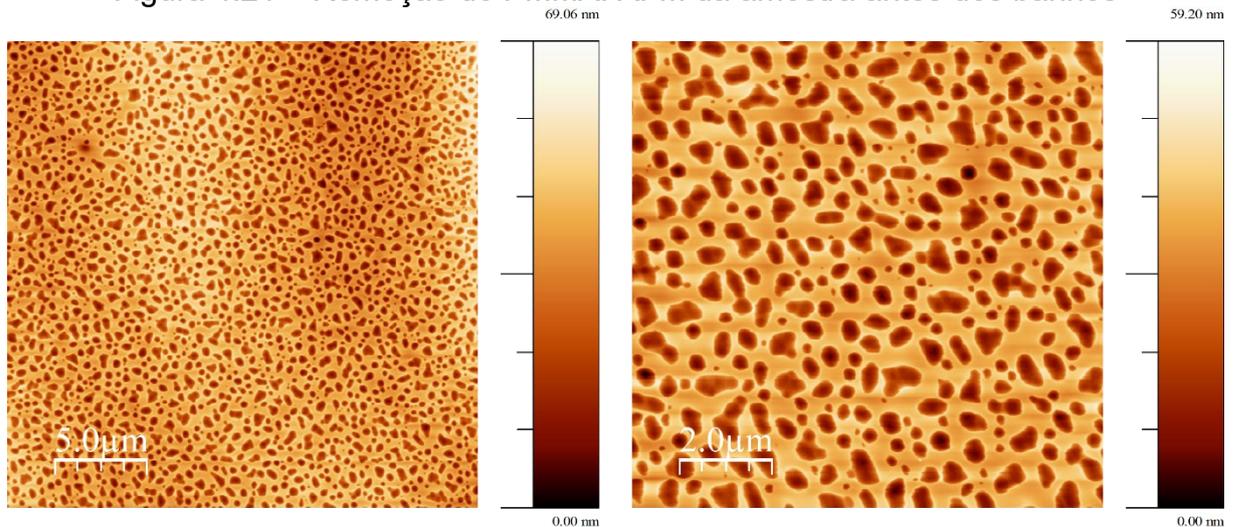
Legenda: As amostras **JBP 40/PMMA 15** e **JBP 40/PMMA 30** não foram produzidas levando em conta os resultados anteriores obtidos para os filmes de **H4** e **JBP 10**.

Após o alinhamento dos filmes, os mesmos foram novamente caracterizados para comparação das propriedades estruturais, ópticas e elétricas com relação aos filmes previamente desalinhados. Ainda, vale enfatizar que após o estudo do alinhamento, a camada sacrificial de PMMA foi removida seguindo a metodologia descrita na seção 3.3.4.1 e a seguir.

#### 4.4 REMOÇÃO DA CAMADA SACRIFICIAL

Foi investigada a remoção da camada polimérica de PMMA 60, de 230 nm de espessura, sobre um filme de **JBP 40**, de 300 nm de espessura. Cada banho em acetonitrila teve duração de 5 segundos. A seguir, as imagens de AFM ilustram as etapas do processo: antes dos banhos, após cada um e o resultado final.

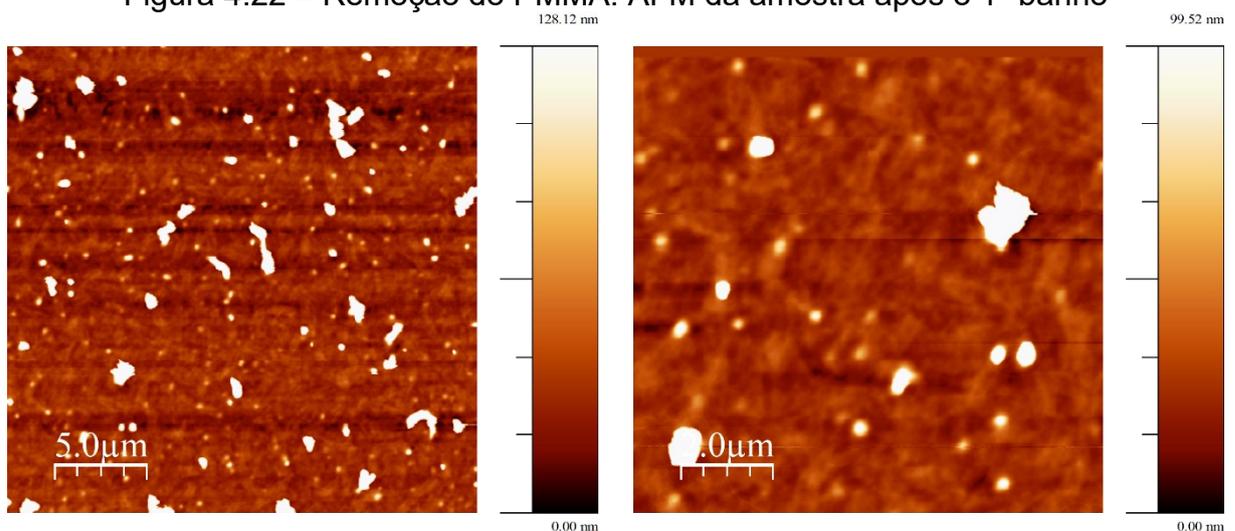
Figura 4.21 – Remoção do PMMA: AFM da amostra antes dos banhos



Fonte: obtido pela autora

Legenda: Espessura de 530 nm. Observa-se a topologia típica de um filme de PMMA.

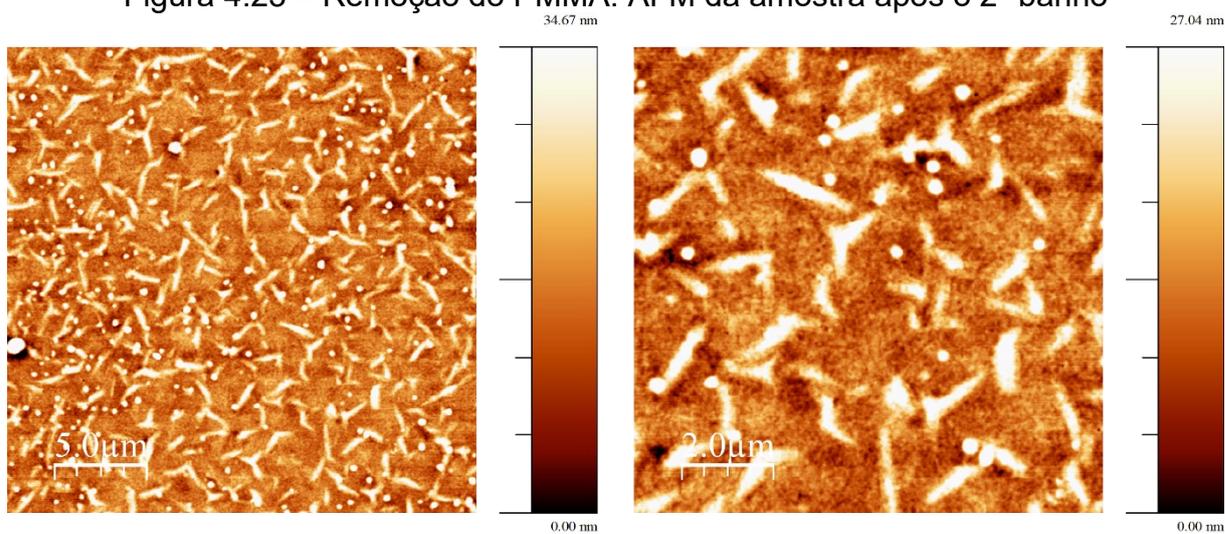
Figura 4.22 – Remoção do PMMA: AFM da amostra após o 1º banho



Fonte: obtido pela autora

Legenda: Espessura de 320 nm. Já removida maior parte da camada polimérica, restam apenas aglomerados de **JBP** na superfície.

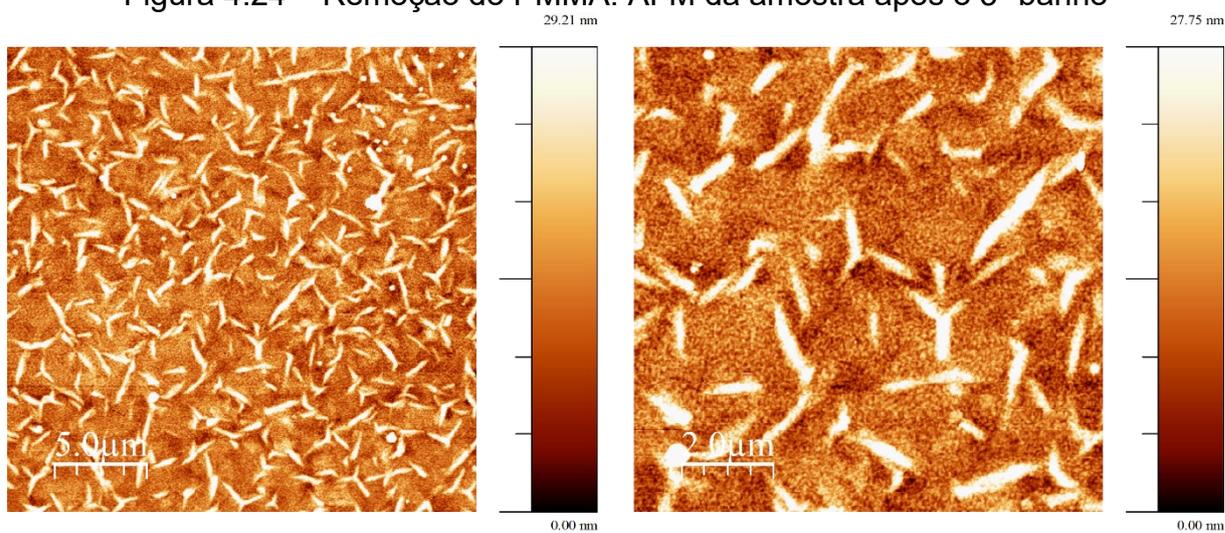
Figura 4.23 – Remoção do PMMA: AFM da amostra após o 2º banho



Fonte: obtido pela autora

Legenda: Espessura de 310 nm. É revelada a textura típica de perileno, mas ainda com muito ruído.

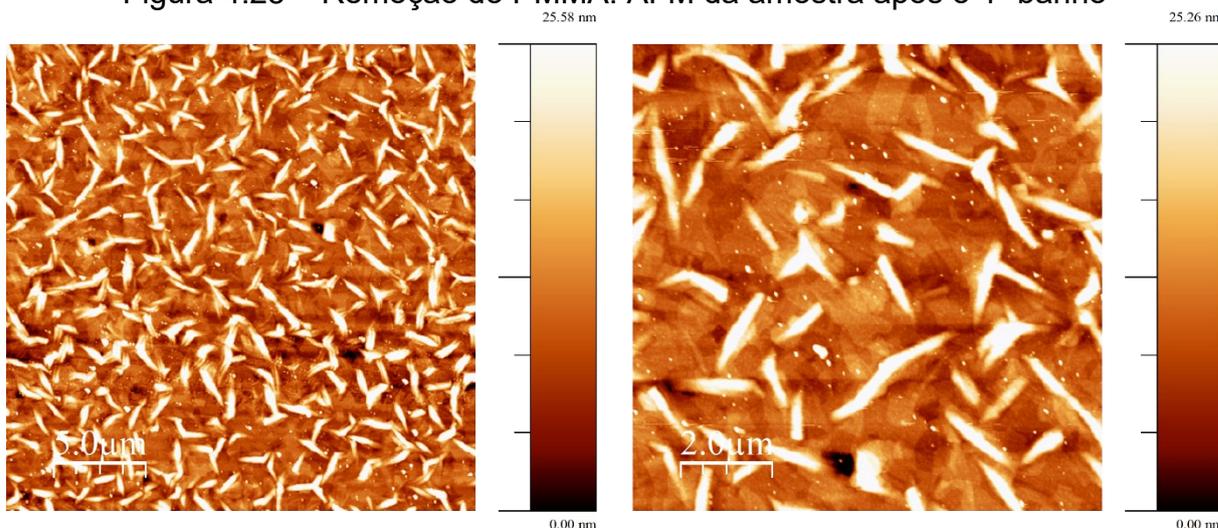
Figura 4.24 – Remoção do PMMA: AFM da amostra após o 3º banho



Fonte: obtido pela autora

Legenda: Espessura em torno de 300 nm. Há diminuição do ruído e a espessura já é próxima à do filme fino de **JBP**.

Figura 4.25 – Remoção do PMMA: AFM da amostra após o 4º banho



Fonte: obtido pela autora

Legenda: Espessura em torno de 300 nm. Textura típica de perileno nítida na imagem, com pouco material residual.

Pode-se apontar, portanto:

- (i) O filme de PMMA 60 já foi praticamente totalmente removido da superfície do filme de **JBP** após o 2º banho;
- (ii) A textura característica de perileno se destaca aos poucos, enquanto o filme vai sendo lavado, tornando-se bastante evidente;
- (iii) 4 banhos em acetonitrila, de 5 segundos cada, são suficientes para remover a camada polimérica.

## 4.5 IMPLICAÇÕES DO ALINHAMENTO

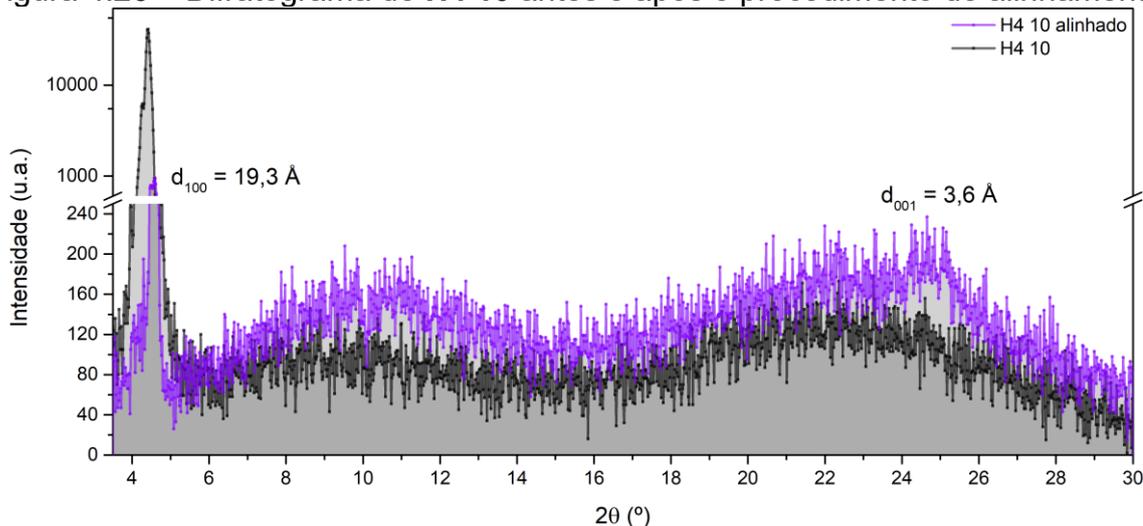
### 4.5.1 Na conformação da rede - DRX

Medidas de difração de raios X foram realizadas sobre os filmes de **H4** antes e após o procedimento de alinhamento. Os difratogramas obtidos para os filmes de **H4 10**, **H4 30** e **H4 50** estão apresentados pelas Figura 4.26, Figura 4.27 e Figura 4.28, respectivamente.

Filmes finos de um cristal líquido depositado por *spin-coating* tendem fortemente a se apresentar desordenados sob medidas de DRX, como pode-se observar pelo difratograma das amostras desalinhasadas, onde somente o pico principal (reflexão 100) associado ao diâmetro molecular se faz presente. Poucas reflexões são

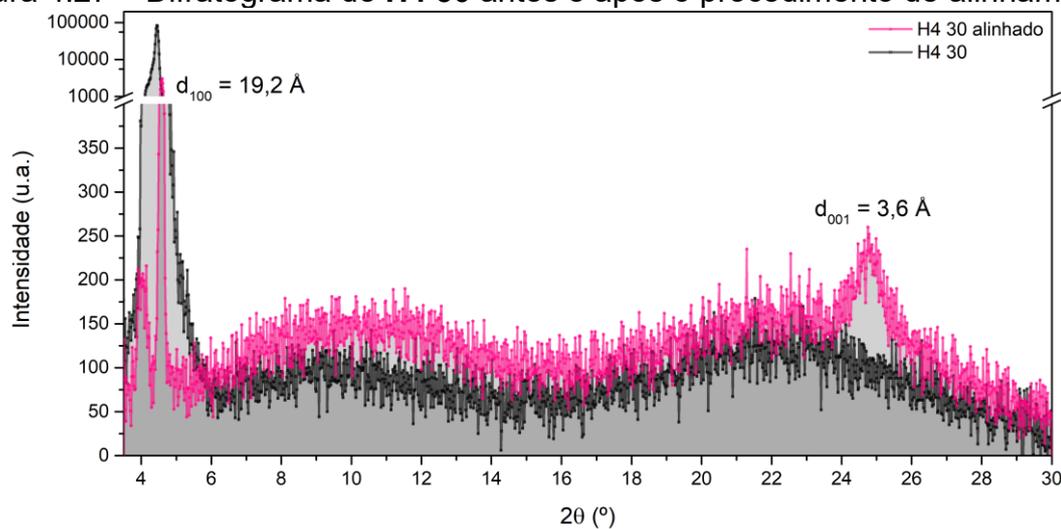
comumente observadas para filmes de espessura nanométrica. A partir do pico principal para os filmes desalinhados ( $d_{100} \approx 19,85 \text{ \AA}$ ), o parâmetro de rede obtido foi de  $22,92 \text{ \AA}$ , coerente com os resultados obtidos em trabalhos anteriores [15], [53] e, maior que  $d_{100}$ , indica que não há sobreposição entre discos no plano.

Figura 4.26 – Difratoograma de **H4 10** antes e após o procedimento de alinhamento



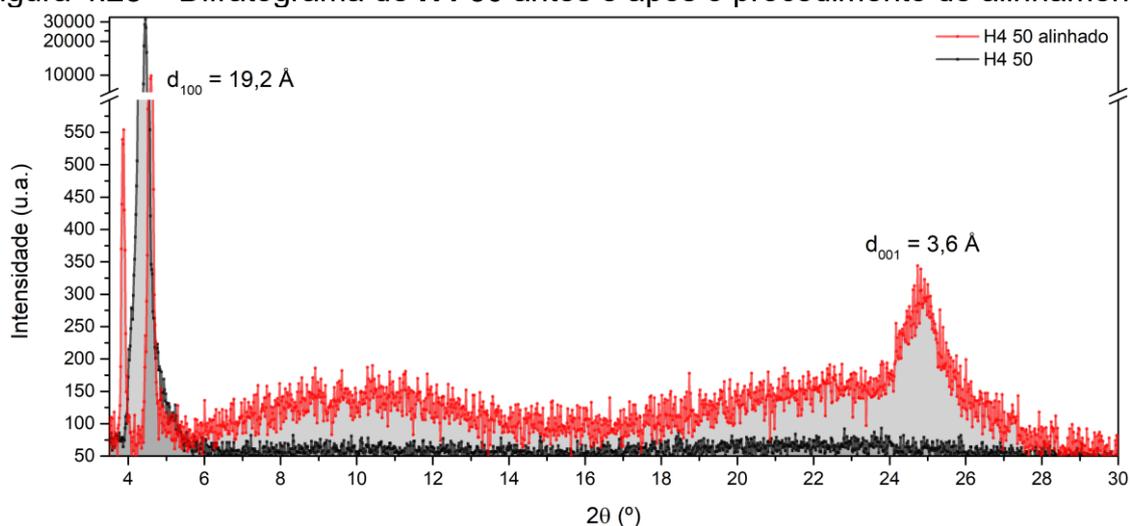
Fonte: obtido pela autora

Figura 4.27 – Difratoograma de **H4 30** antes e após o procedimento de alinhamento



Fonte: obtido pela autora

Figura 4.28 – Difratoograma de **H4 50** antes e após o procedimento de alinhamento



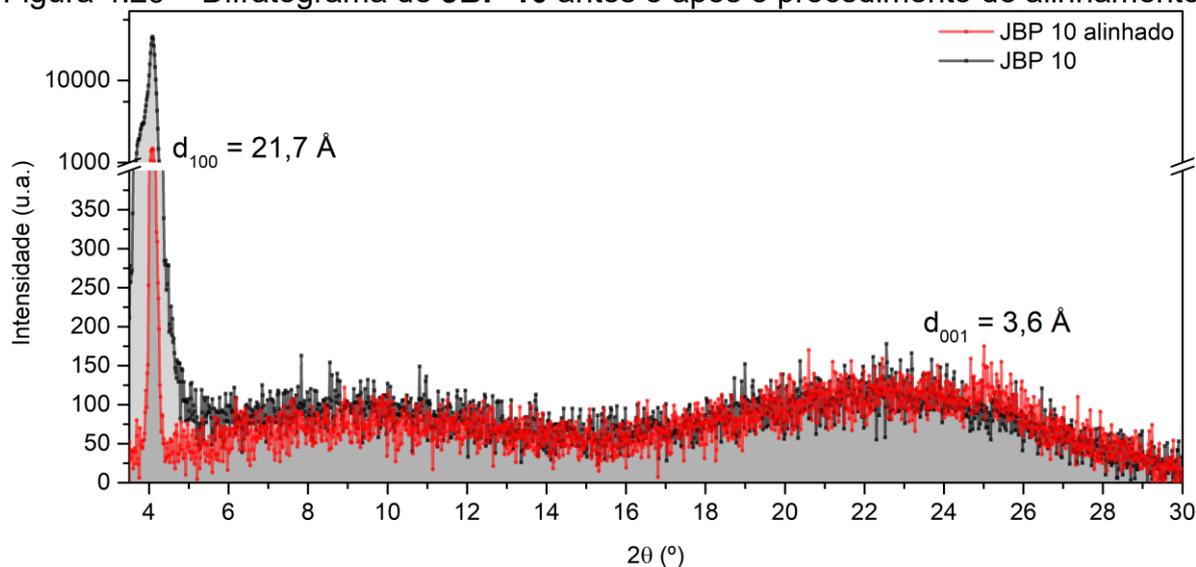
Para todas as amostras alinhadas, a intensidade do pico principal (100) diminuiu em comparação à intensidade do pico principal antes do alinhamento. Este resultado é esperado no caso do alinhamento homeotrópico, uma vez que os domínios colunares estão majoritariamente perpendiculares ao substrato [82]. Outra evidência do alinhamento homeotrópico é o aparecimento da reflexão (001), correspondente ao empacotamento  $\pi$ -stacking ( $d_{001} \sim 3,6 \text{ \AA}$ ), para os filmes alinhados. Porém, a intensidade remanescente do pico principal (100) indica que o filme como um todo não foi completamente orientado *face-on*, bem como o alto ruído ainda presente no difratograma representando a falta de ordem em longo alcance.

Devido ao espaço ocupado (impedido) pelas cadeias laterais e afinidade entre os discos, o empilhamento desses é, também, um encaixe [83]. No plano, a formação hexagonal é fruto do ancoramento pela interação entre as cadeias laterais. No volume, a formação colunar depende da proximidade entre os centros aromáticos e da sobreposição dos orbitais  $\pi$ . De acordo com as medidas de DRX, **H4** forma colunas de moléculas com o eixo de simetria levemente torcido de uma com relação à outra.

É notável a falta de definição para os picos da região de baixos ângulos, que com uma sutil intensidade ainda apontam uma organização colunar hexagonal. Observar uma cordilheira (e não picos bem definidos) na região de altos ângulos é esperado por conta do movimento e desdobramento/rotação das cadeias laterais representadas por um comprimento médio, mas em baixos ângulos significa uma rede hexagonal 2D não-regular, apesar do alinhamento ter ordenado melhor a mesofase.

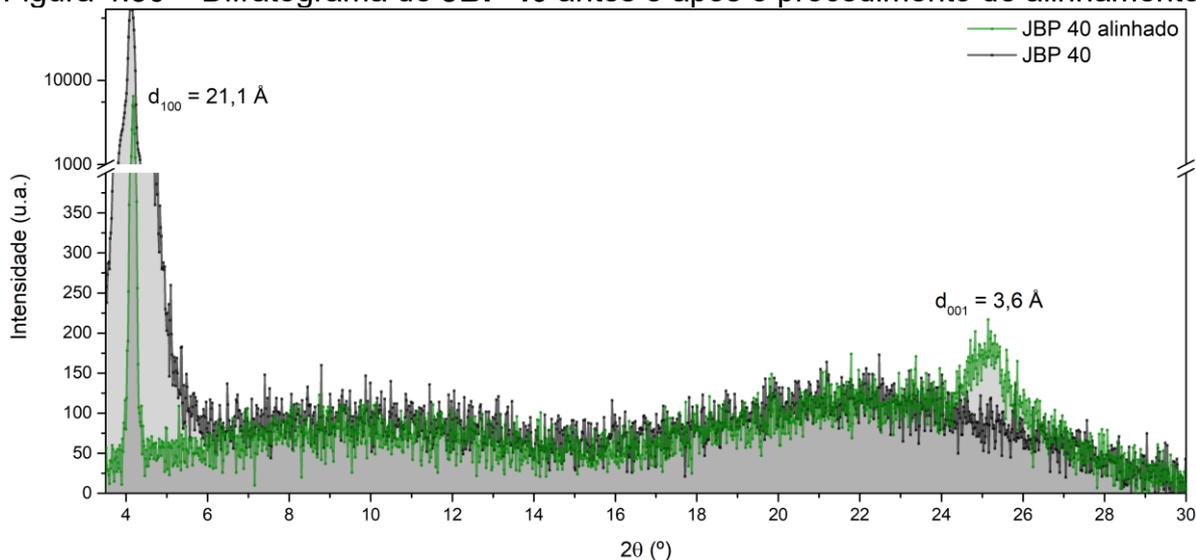
Em **JBP**, o centro aromático é ligado a cadeias laterais mais longas que as do **H4**. Isso torna mais difícil a interação entre as moléculas, mas, uma vez estabelecida, é ainda mais forte pois as cadeias são responsáveis pelo ancoramento e estabilização posicional. Os difratogramas dos filmes de **JBP 10** e **JBP 40** antes e após o processo de alinhamento estão apresentados pela Figura 4.29 e Figura 4.30, respectivamente.

Figura 4.29 – Difratograma de **JBP 10** antes e após o procedimento de alinhamento



Fonte: obtido pela autora

Figura 4.30 – Difratograma de **JBP 40** antes e após o procedimento de alinhamento



Fonte: obtido pela autora

Assim como para os filmes de **H4**, os filmes de **JBP** também apresentaram somente o pico principal (100) antes do alinhamento. Para **JBP**, este pico

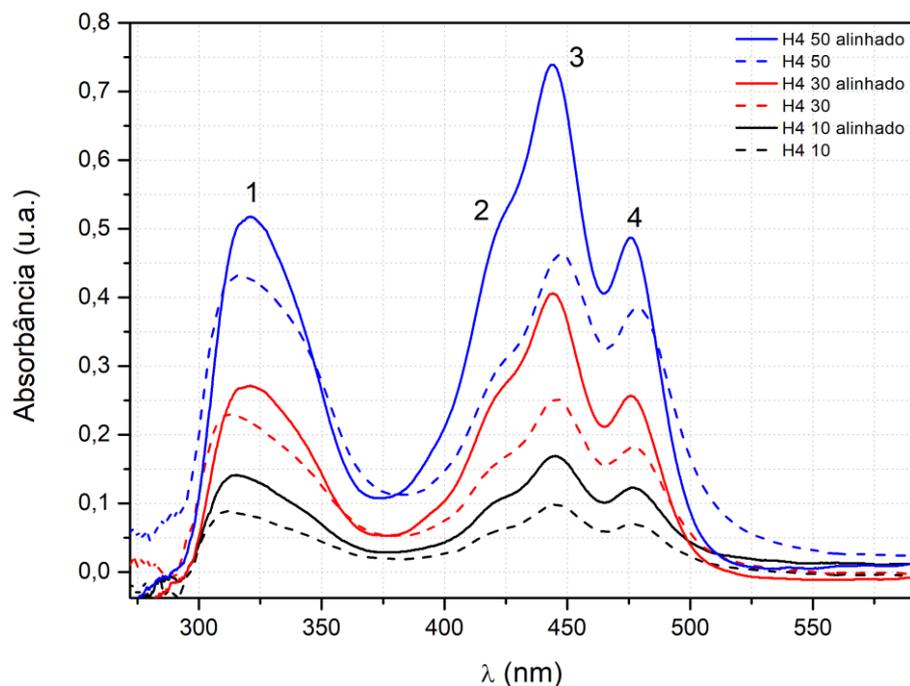
corresponde ao espaçamento médio de 21,4 Å, com parâmetro de rede de 24,7 Å (coerente com [52], [53]), indicando que não há significativa sobreposição de discos no plano. Após o procedimento para induzir o alinhamento, os difratogramas de **JBP 10** e **JBP 40** também revelaram uma diminuição da intensidade do pico principal e o aparecimento da reflexão (001), correspondente ao empacotamento  $\pi$ -stacking de 3,6 Å. O alinhamento homeotrópico confere a ambos os filmes **JBP** um aumento da organização da rede. Isso se nota pelo estreitamento primeiro e mais intenso pico, além da aparição de outro na região de altos ângulos referente à distância intracolunar.

#### 4.3.2 Na interação com a luz – Absorção e Fotoluminescência dos filmes

Essa seção trata das medidas espectroscópicas de absorção UV-Vis e fotoluminescência (PL), além de PL resolvida no tempo (TCSPC) para medidas do tempo de vida do estado excitado. A Figura 4.31 relaciona os espectros de absorção para os filmes de **H4 10**, **30** e **50** obtidos antes e após o processo de alinhamento.

**H4** em filme apresenta duas regiões de absorção, uma no ultravioleta (300-350 nm) e a outra no visível (400-500 nm). Como o substrato é de vidro, parte da absorção de H4 na região do ultravioleta foi suprimida pelo próprio substrato, que atua como um filtro com o composto adsorvido na superfície [84]. A banda de energia entre 400 e 500 nm representa a absorção típica de perileno do CL **H4**, com três níveis vibracionais. O pico **2** é da absorção monomérica e o **3**, o mais intenso, é da absorção pelos complexos moleculares (dímeros) [85].

Figura 4.31 – Absorção UV-Vis para os filmes **H4 10**, **30** e **50** antes e após o alinhamento



Fonte: obtido pela autora

Legenda: Os máximos de absorção estão indicados por números inteiros sobre a curva.

Com relação aos filmes originais, o processo de alinhamento produz um aumento na intensidade da absorção para todas as amostras. A absorção é mais intensa conforme mais extensos forem os sistemas colunares alinhados e ancorados à superfície. Desvios para o vermelho (*red-shift*) ou para o azul (*blue-shift*) são resultado das dimensões dos sistemas conjugados que absorvem a luz incidente (monômeros, dímeros ou outros complexos estáveis), já os desvios hipo e hiperacrômico (i.e., atenuação ou aumento de intensidade de absorção, respectivamente) se devem ao *alinhamento* (do momento dipolar) dos sistemas colunares entre si, diante da estrutura policristalina que forma a mesofase colunar de **H4** e **JBP**. A absorção mais intensa da amostra alinhada aponta boa extensão de sistemas colunares similarmente orientados através do volume. Ainda, a maior intensidade da absorção pelo efeito filtro do substrato (na região do UV) é proporcional ao ancoramento colunar na interface.

Na Tabela 4 estão relacionados os máximos de absorção das bandas vibracionais correspondentes à transição  $S_0-S_1$ , observados a partir dos filmes de **H4** antes e após o alinhamento.

Tabela 4 – Dados obtidos por medidas de absorção UV-Vis a partir dos filmes de **H4** antes e após o alinhamento

Pico	Filme	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)		$\Delta\lambda$ alinhamento (nm)	Intensidade Y (u.a)		$\Delta Y$
		As-coated	Alinhado		As-coated	Alinhado	
2	H4 10	420,93	420,93	0	0,06	0,103	0,043
	H4 30	420,93	425,45	4,52	0,158	0,227	0,069
	H4 50	425,45	423,6	-1,85	0,312	0,517	0,205
3	H4 10	445,54	445,13	-0,41	0,099	0,17	0,071
	H4 30	445,13	443,91	-1,22	0,252	0,406	0,154
	H4 50	447,18	443,91	-3,27	0,463	0,739	0,276
4	H4 10	476,06	476,06	0	0,07	0,123	0,053
	H4 30	477,07	475,65	-1,42	0,182	0,257	0,075
	H4 50	478,69	475,85	-2,84	0,386	0,487	0,101

Fonte: obtido pela autora

A partir dos dados obtidos, algumas observações podem ser feitas:

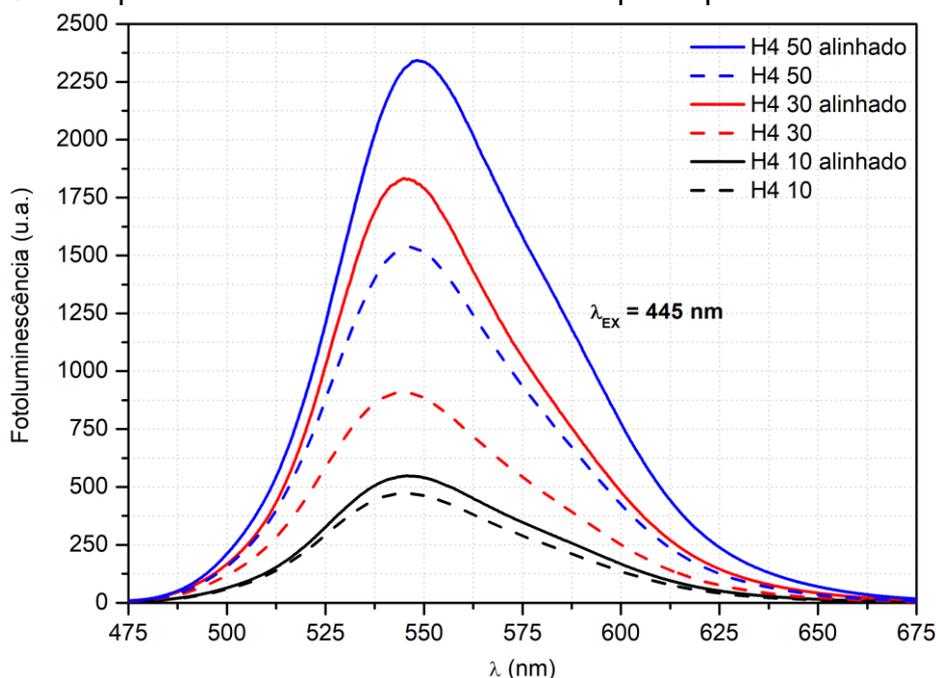
- (i) O maior aumento de intensidade (desvio hiper-crômico), comparando o filme antes e após o alinhamento, aconteceu para **H4 50**, o que é coerente com este ser o filme de maior espessura;
- (ii) O pico **2** se torna menos pronunciado (desvio hipocrômico) conforme o aumento da espessura (de **H4 10** para **H4 50**) e alinhamento;
- (iii) Os picos **3** e **4** sofrem *blue-shift* após o alinhamento;

Como a polaridade do solvente não deve interferir na resposta da absorção, pois as medidas foram feitas em filme (a não ser por algum solvente residual que altera a linha base da medida), então desvios espectrais horizontais e verticais estão associados a alterações estruturais do filme. A partir do espectro de absorção de **H4** em solução (Figura 4.5), percebe-se que nos filmes há uma diminuição da intensidade de absorção da banda 0–0 e um aumento de intensidade e *red-shift* para a banda 0–1 (sendo 0–0 denotado como o pico mais intenso da banda de absorção de menor energia em solução, e os seguintes níveis vibracionais em ordem decrescente de intensidade i.e., 0–1, 0–2, ...), correspondendo a um desvio de Stokes de 10 nm em solução (0,06 eV) para ~100 nm em filme (0,52 eV). Esta inversão de intensidade das bandas de absorção a partir de solução para filme sugere a formação de agregados H, os quais levam à emissão de excímeros.

Por outro lado, os desvios dos níveis vibracionais no espectro de absorção dos filmes alinhados em relação aos não-alinhados, sugerem a formação de agregados H. Considerando que o alinhamento homeotrópico é uma configuração *face-on* estável entre as moléculas adjacentes no interior das colunas e com relação à superfície, é natural associá-lo a uma série de agregados H interligados *side-by-side* através do volume da amostra. Um ordenamento homeotrópico uniforme e sem defeitos seria interpretado como colunas de moléculas perfeitamente empilhadas (i.e., agregados H) dispostas entre si simetricamente.

A seguir, os espectros de emissão dos filmes de **H4** antes e após o alinhamento são apresentados na Figura 4.32, e os dados obtidos a partir destas medidas estão na Tabela 5. Os espectros de fotoluminescência dos filmes apresentam apenas uma banda de emissão cuja maior contribuição provém da emissão de excímeros (dímeros excitados), conforme já discutido em trabalhos anteriores [42].

Figura 4.32 – Espectro de emissão de **H4** antes e após o processo de alinhamento



Fonte: obtido pela autora

Como consequência da maior intensidade de absorção, os filmes alinhados também exibiram intensidade de emissão superior à medida antes do alinhamento. Em relação aos filmes não-alinhados, os filmes alinhados apresentam um leve *red-shift* para o máximo de emissão (Tabela 5). Uma leve inclinação para a esquerda está relacionada às emissões monoméricas residuais em torno de 500 nm.

Os filmes alinhados possuem maior desvio de Stokes do que os filmes não alinhados, corroborando com o fato de que o alinhamento homeotrópico consiste na formação de agregados H, sendo que entre os filmes alinhados o maior desvio de Stokes ocorreu para o filme mais espesso de **H4 (H4 50)**.

Tabela 5 – Dados de PL e desvios de Stokes para **H4** antes e após o alinhamento

	Absorção	$\lambda_{\text{máx}}$ Abs (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ PL (nm)	Desvio de Stokes (nm)
<b>H4 monômero</b>	0-0	466	476	10
<b>H4 10</b>	0-1	445,54	545	99,46
<b>H4 10 alinhado</b>	0-1	445,13	546,2	101,07
<b>H4 30</b>	0-1	445,13	544,2	99,07
<b>H4 30 alinhado</b>	0-1	443,91	545	101,09
<b>H4 50</b>	0-1	447,18	546,4	99,22
<b>H4 50 alinhado</b>	0-1	443,91	548,4	104,49

Fonte: elaborado pela autora

Legenda: A referência para o efeito de agregação é a resposta monomérica de **H4**; a referência para o efeito do alinhamento é a resposta de cada filme de **H4** não-alinhado.

Medidas de tempo de vida do estado excitado (por TCSPC) complementam a discussão e são apresentadas na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 – Dados de TCSPC para filmes de **H4 30** antes e após o alinhamento

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$A_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$A_3$ (%)	$\chi^2$
<b>H4 30</b>	545	44,4 ± 0,3	73,87	21,9 ± 0,7	18,81	0,8 ± 0,4	7,32	0,957
<b>H4 30 alinhado</b>	547	35,8 ± 0,4	57,06	16,4 ± 0,9	27,67	1,3 ± 0,8	15,28	0,901

Fonte: elaborado pela autora a partir de medidas por prof. Thiago Cazati, UFOP

Legenda: os decaimentos de fluorescência foram coletados nos máximos das intensidades de emissão ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) a partir da excitação com laser em 401 nm.

A partir dos ajustes exponenciais às curvas de decaimento experimentais, três tempos de vida ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_3$ ) foram determinados, os quais são compatíveis com resultados obtidos anteriormente [40], [85]. Vale mencionar que embora medidas espectroscópicas resolvidas no tempo para filmes de **H4** já foram realizadas no passado, neste trabalho foi a primeira vez que esta caracterização foi feita para os filmes alinhados de **H4**. Em um trabalho anterior [42] o tempo de vida monomérico de **H4** (obtido a partir de uma solução diluída,  $10^{-6}$  mol/L) foi de 2,6 ns.

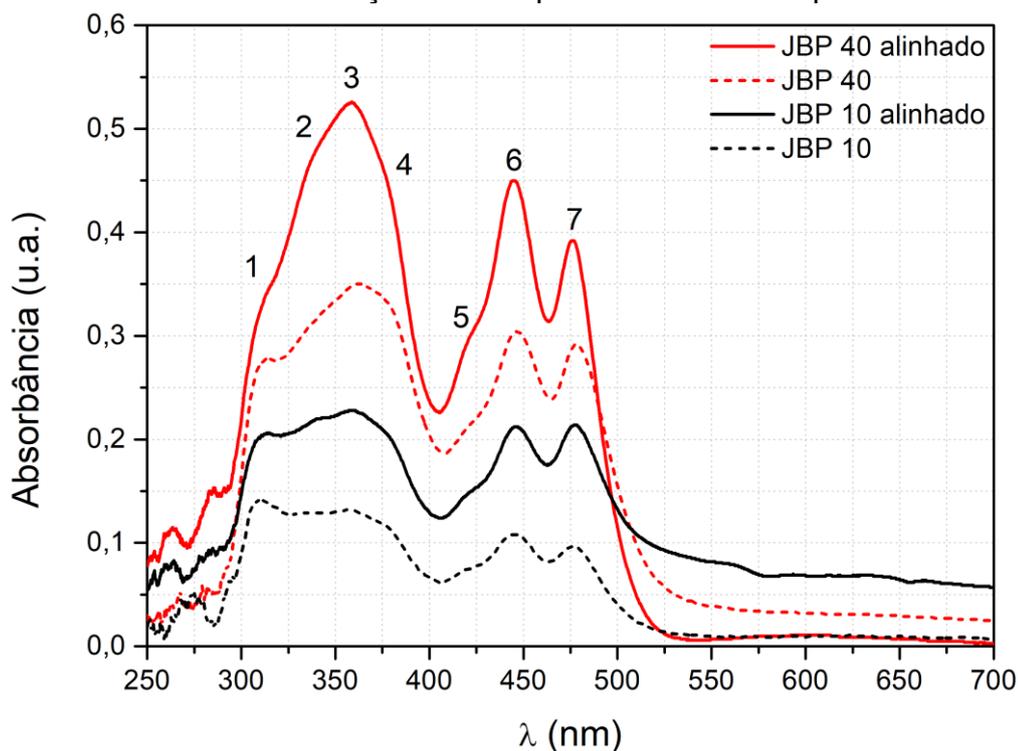
Os tempos mais longos,  $\tau_1$  e  $\tau_2$ , são associados à emissão de fluorescência por dímeros [42], sendo que a maior contribuição de  $\tau_1$  (de 74 e 57% para os filmes não-

alinhado e alinhado, respectivamente) deve-se a emissão de excímeros. Os tempos mais curtos,  $\tau_3$ , (de 0,8 e 1,3 ns para filmes não-alinhado e alinhado, respectivamente) estão associados com a emissão de agregados moleculares devido as interações  $\pi$ - $\pi$  [42].

São pontos-chave os seguintes:

- (i) A transição mais frequente ou mais energeticamente favorável acontece após o intervalo de tempo mais longo  $\tau_1$ , uma vez que este tempo possui a maior contribuição ( $A_1$ ) para a emissão;
- (ii)  $\tau_3$  é a transição menos provável (menor contribuição,  $A_3$ ) e que ocorre mais rapidamente, associado ao tempo de vida de pequenos agregados (próximo ao monomérico);
- (iii) O alinhamento causou uma diminuição de 20% para a contribuição de  $\tau_1$  e aumentos de 35% e 100% para as contribuições de  $\tau_2$  e  $\tau_3$ , corroborando com a hipótese da formação de agregados H após o alinhamento.

O comportamento óptico de **JBP** será apresentado daqui em diante. A Figura 4.34 a seguir compara as curvas de absorção dos filmes finos antes e após o procedimento de alinhamento. Assim como ocorreu para os filmes de **H4**, os filmes de **JBP** alinhados também apresentam intensidade de absorção maior do que os filmes não-alinhados. Consequentemente, o mesmo efeito também está presente na emissão (Figura 4.34).

Figura 4.33 – Curva de absorção UV-Vis para **JBP** antes e após o alinhamento

Fonte: obtido pela autora

A primeira banda de absorção na região do UV, entre 300 e 400 nm, como discutido para **H4**, é referente à absorção pelo material adsorvido no substrato. O aumento da intensidade de absorção pós-alinhamento nesta região, é resultado da maior interação entre **JBP** e o substrato por conta do ancoramento das grandes cadeias alquílicas [86]. Os picos **5**, **6** e **7**, no espectro visível, correspondem as transições vibrônicas de  $S_0$  para  $S_1$  e são característicos da absorção de derivados de perileno [87]. **JBP** e **H4** têm essencialmente a mesma absorção monomérica (Figura 4.5 e Figura 4.6), logo, a mudança espectral observada é uma manifestação dos agregados formados [86].

Os dados obtidos a partir dos espectros de absorção constituem a Tabela 7 abaixo. Com isso, nota-se que os picos principais de absorção apresentaram um ligeiro *red-shift* para o filme de **JBP 10** alinhado em relação ao filme não-alinhado. Já os picos principais de absorção para o filme de **JBP 40** alinhado exibiram *blue-shift* em comparação com o filme **JBP 40** antes do alinhamento.

Tabela 7 – Dados obtidos por medidas de absorção UV-Vis a partir dos filmes de **JBP** antes e após o alinhamento

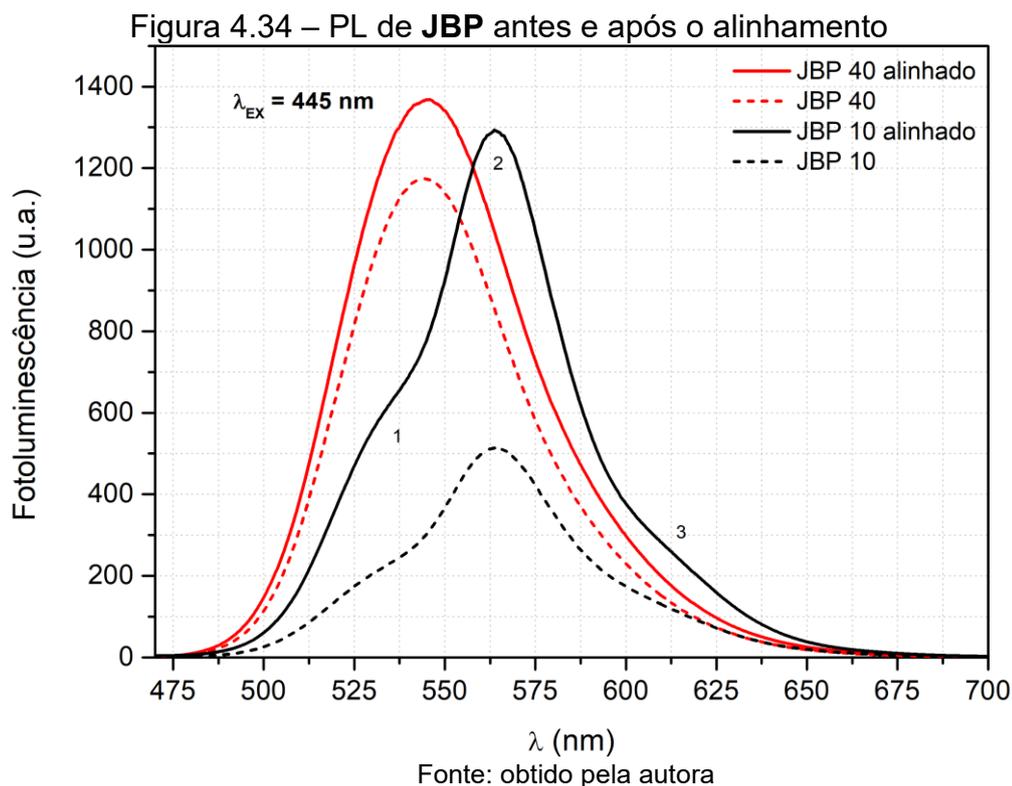
Pico	Filme	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)		$\Delta\lambda$ alinhamento (nm)	Intensidade Y (u.a)		$\Delta Y$
		As-coated	Alinhado		As-coated	Alinhado	
5	JBP 10	420,52	422,16	1,64	0,075	0,15	0,075
	JBP 40	425,45	423,4	-2,05	0,222	0,306	0,084
6	JBP 10	444,72	445,95	1,23	0,108	0,212	0,104
	JBP 40	446,77	445,13	-1,64	0,304	0,45	0,146
7	JBP 10	476,66	477,47	0,81	0,097	0,214	0,117
	JBP 40	478,28	476,26	-2,02	0,292	0,392	0,1

Fonte: obtido pela autora

Legenda: Os picos **5**, **6** e **7** são característicos da absorção de perileno.  $\Delta\lambda$  e  $\Delta E$  são calculados entre a amostra alinhada e a desalinhada.

Para **JBP**, assim como para **H4**, também se observa uma inversão de intensidade para as bandas 0-0 (pico 7 na Figura 4.33) e 0-1 (pico 6 na Figura 4.33) de solução (Figura 4.6) para filme, sugerindo a formação de dímeros (excímeros). Contudo, para o filme **JBP 40**, especialmente para o filme **JBP 40** alinhado, a diferença de intensidade entre estas duas bandas é maior do que para **JBP 10**. Isso concorda com os espectros de emissão apresentados na Figura 4.34, onde enquanto o espectro de **JBP 40** apresenta apenas uma banda de emissão centrada em torno de 540 nm, a emissão de **JBP 10** é mais resolvida, preservando de certa forma um perfil vibrônico, com o pico **1** referente à absorção monomérica e o **2**, de maior intensidade, referente à emissão de dímeros. É nítida a diferença entre as duas curvas. A emissão de **JBP 10** tem diferentes formato e multiplicidade de níveis vibracionais, além de ser deslocada para o vermelho com relação ao filme de **JBP 40**.

Ao observar o efeito de agregação de **JBP** no estado sólido, ilustrado pelo diagrama normalizado da PL e absorção da página 91, nota-se que seu comportamento óptico resulta na inversão da intensidade das bandas vibracionais e aumento de sua largura, bem como a supressão do primeiro pico de emissão, mantendo apenas um único em torno de 540 nm. A curva de fotoluminescência dos filmes **JBP 10** e **40** é apresentado na Figura 4.34 a seguir.



Além disso, o primeiro pico de emissão aparece como um ombro para **JBP 10** em filme, não totalmente suprimido como para **JBP 40**. Mas por que haveria mais aglomerados com essa característica óptica logo no filme mais fino?

Antes de prosseguir com a análise, um fato importante deve ser apontado. A solução que originou os filmes finos **JBP 10**, como foi percebido *a posteriori* pela autora ao consultar os registros escritos dos procedimentos experimentais, foi *reconstituída* a partir de outra solução desse material cujo solvente havia evaporado, de dentro do frasco, ao longo do tempo. Foi registrada a massa de soluto e volume de solvente iniciais e o quanto já havia sido utilizado (para primeiros testes em filme com **JBP**), o que permitiu reutilizar o material para uma nova solução, adicionando solvente e deixando sob agitação magnética por 24 horas.

Apesar dos esforços reunidos e fé de que o composto se comportaria da mesma maneira em filme fino, na época não foi considerada a possível formação de complexos moleculares no volume do material enquanto o solvente evaporava. Inclusive, procedimentos de alinhamento sob vapor de solvente são muito utilizados para induzir fluidez e reorganização na rede do cristal. Os agregados foram formados de uma maneira tão energeticamente estável por interações  $\pi$ - $\pi$  que a ação do solvente não foi capaz de separar sua grande maioria para retornar ao estado

monomérico, contrariando o comportamento esperado [88]. Por outro lado, a solução que originou os filmes **JBP 40** foi produzida do zero e depositada assim que pronta.

Pode-se pensar que o comportamento de **JBP** no estado sólido advém de duas origens: o filme mais fino (**JBP 10**) constituiu complexos moleculares enquanto em solução altamente concentrada, e o filme mais espesso (**JBP 40**) teve agregados formados principalmente no processo de deposição do filme. Isso corrobora com o fato das curvas de absorção de **JBP 10** e **JBP 40** apresentarem efeitos contrários após o alinhamento: todos os filmes **JBP 10** apresentam desvio para o azul e todos **JBP 40** desviam para o vermelho.

Na Tabela 8, são apresentados os dados obtidos pela medida de fotoluminescência e os desvios de Stokes para cada filme de **JBP**. Fica claro o grande desvio de Stokes para os filmes em relação à solução (resposta monomérica), evidenciando a formação de agregados para **JBP** no estado condensado devido as fortes interações intermoleculares.

Tabela 8 – Dados de PL e desvios de Stokes para **JBP** antes e após o alinhamento

	Absorção	$\lambda_{\text{máx}}$ Abs (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ PL (nm)	Desvio de Stokes (nm)
<b>JBP monômero</b>	0-0	465	480	15
<b>JBP 10</b>	0-1	444,72	564,2	119,48
<b>JBP 10 alinhado</b>	0-0	477,47	563,6	86,13
<b>JBP 40</b>	0-1	446,77	543,8	97,03
<b>JBP 40 alinhado</b>	0-1	445,13	545,6	100,47

Fonte: elaborado pela autora

Legenda: A referência para o efeito de agregação é a resposta monomérica de **JBP**; a referência para o efeito do alinhamento é a resposta de cada filme de **JBP** não-alinhado.

Medidas de TCSPC para o tempo de vida do estado excitado (Tabela 9) também foram realizadas para os filmes de **JBP** antes e após o procedimento de alinhamento. Em um trabalho anterior o tempo de vida monomérico de **JBP** (obtido a partir de uma solução diluída) foi de 6,5 ns [52].

Tabela 9 – Dados de TCSPC para filmes de **JBP** antes e após o alinhamento

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$A_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$A_3$ (%)	$\chi^2$
<b>JBP 10</b>	560	18,9 ± 0,2	40,06	7,3 ± 0,3	36,78	0,9 ± 0,3	23,17	0,947
<b>JBP 10 alinhado</b>	563	18,8 ± 0,1	86,85	---	---	1,8 ± 0,7	13,1	0,992

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$A_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$A_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$A_3$ (%)	$\chi^2$
<b>JBP 40</b>	546	27,0 ± 0,2	68,86	6,3 ± 0,5	11,31	0,5 ± 0,3	19,83	0,913
<b>JBP 40 alinhado</b>	546	24,8 ± 0,3	79,21	---	---	4,3 ± 0,9	20,79	0,971

Fonte: elaborado pela autora a partir de medidas por prof. Thiago Cazati, UFOP

Legenda: os decaimentos de fluorescência foram coletados nos máximos das intensidades de emissão ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) a partir da excitação com laser em 401 nm.

A partir da Tabela 9 pode-se observar que:

- (i) Três tempos de vida foram obtidos para os filmes de **JBP** antes do alinhamento. Tanto para **JBP 10** quanto para **JBP 40**,  $\tau_1$  é o tempo mais longo e de maior contribuição ( $A_1$ ) para a emissão, sendo que  $\tau_1$  está associado a formação de dímeros (excímeros) [40];
- (ii)  $\tau_2$  para os filmes não-alinhados é referente a contribuição monomérica [40], sendo que os monômeros têm maior contribuição na emissão de **JBP 10** (36,78%) do que **JBP 40** (11,31%). Estes dados concordam com os espectros de emissão dos filmes (Figura 4.34), sendo que a banda de emissão monomérica é muito mais evidente no espectro de **JBP 10** do que **JBP 40**, o qual apresenta uma única banda de emissão;
- (iii)  $\tau_3$  corresponde ao tempo mais rápido para os filmes não-alinhados e está associado com os agregados  $\pi$ -stacking [40];
- (iv) Embora o valor de  $\tau_1$  não tenha apresentado grande diferença após o alinhamento, a contribuição ( $A_1$ ) referente à  $\tau_1$  aumentou significativamente, especialmente para **JBP 10** (de 40,06 para 86,85%), indicando que o alinhamento favorece a formação de excímeros;
- (v) A diminuição do tempo de vida  $\tau_1$  para **JBP 10** e **40** alinhados corrobora com uma emissão dominada por excímeros;
- (vi) Os tempos de 1,8 e 4,3 ns para **JBP 10** e **JBP 40** alinhados, respectivamente, devem-se à agregação molecular. O alinhamento suprime a emissão monomérica de **JBP**.

Fluorescência é o principal modo de emissão radiativa para **JBP** em todos os casos, acontecendo mais rapidamente para o filme mais fino (**JBP 10**), em relação ao

filme mais espesso (**JBP 40**). O alinhamento homeotrópico reorganiza o filme através das fortes interações intermoleculares, favorecendo a formação de dímeros e agregados. **JBP 10** parece ter formado complexos moleculares tão fortemente ligados que nem por tratamento térmico são capazes de se reorganizar em aglomerados H, que são associados a um alinhamento homeotrópico com ordem em longo alcance. Inclusive, monômeros atuam como defeitos na rede [89], intercalados entre os agregados, formando armadilhas para os portadores de carga. Isso resulta na competição entre os níveis vibracionais **6** (0-1) e **7** (0-0) na absorção de **JBP** após a deposição e o alinhamento. Além disso, o fato de o alinhamento extinguir um dos tempo de vida (ou transformar essa transição em fluorescência) corrobora com a ordem intracolunar atingida entre monômeros e complexos moleculares.

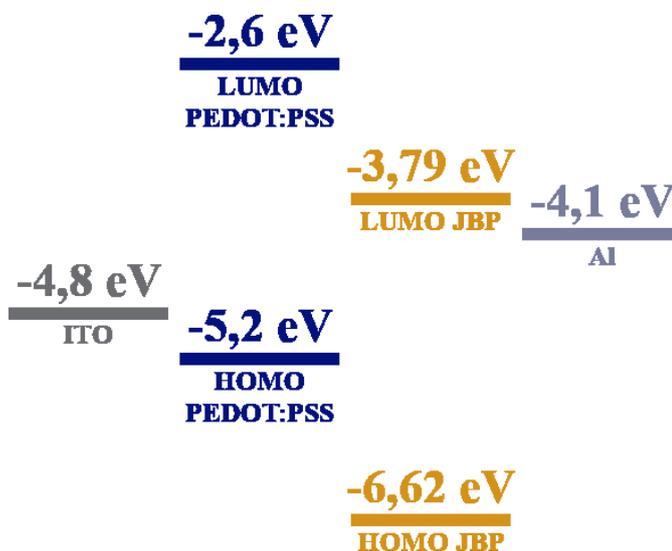
O alinhamento trouxe mais ordem à mesofase de **JBP 10**, mas não a ponto de atingir ótima organização no plano ou entre colunas por conta dos aglomerados já formados. Para **JBP 40**, o alinhamento aumentou a ordem intracolunar significativamente (transformando agregados J em H e até formando novos agregados H [90]) mas não foi capaz de atingir a simetria hexagonal 2D pelo impedimento das cadeias laterais.

#### 4.5.2 Na condução de corrente elétrica

A partir do alinhamento homeotrópico uniforme atingido para **H4** na estrutura de dispositivo, sob um eletrodo de Al, esse material foi usado para testar o método de alinhamento por camada confinante *sacrificial*, isto é, que seria removida após o alinhamento e assim não prejudicaria a performance do dispositivo optoeletrônico. Ao comprovar a eficiência do método para **H4**, a mesma metodologia foi empregada para induzir o alinhamento homeotrópico em filmes de **JBP**, material que nunca havia sido submetido a um procedimento de reorientação molecular. Como medidas elétricas para **H4** antes e após o alinhamento já foram realizadas no passado [37], neste trabalho optou-se por realizar a caracterização elétrica apenas para o CL **JBP**. Para tal, foram fabricados dispositivos com estrutura ITO/PEDOT:PSS (45nm)/**JBP 40** (265nm)/Al(120nm). Os resultados das medidas elétricas estão apresentados a seguir. A Figura 4.35 representa o diagrama de energia do dispositivo. De 10 amostras produzidas (ITO/PEDOT:PSS/**JBP**), metade delas recebeu a camada de PMMA 60 (350 nm), foi submetida ao procedimento de alinhamento a 130°C, seguida da

remoção da camada sacrificial polimérica. Posteriormente, a camada de Al foi depositada em todas as amostras. As medidas elétricas foram realizadas à temperatura e atmosfera ambiente.

Figura 4.35 – Diagrama de níveis de energia para o OLED de **JBP**



Fonte: produzida pela autora

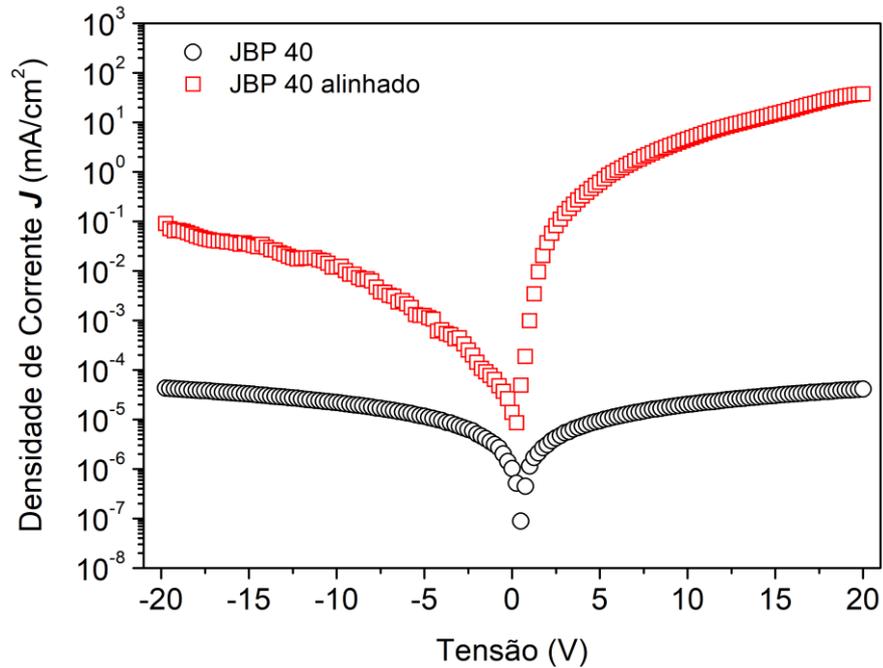
Legenda: OLED produzido neste trabalho, onde ITO atua como ânodo, PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos (HTL), **JBP 40** como camada emissora (EL) e Al como cátodo.

Elétrons são espontaneamente transportados a níveis de menor energia (ou buracos a níveis mais energéticos). Por conta disso, pode-se notar que o processo de transferência de cargas nesse dispositivo não é espontâneo devido à barreira energética de cada interface e só acontece a partir de uma tensão aplicada entre os eletrodos. Com isso, elétrons do cátodo são promovidos ao LUMO da camada ativa enquanto buracos são injetados do ânodo ao HOMO da HTL (i.e. ITO coleta elétrons do PEDOT:PSS) e assim ao HOMO da camada ativa, assumindo o estado de éxciton, que se recombina emitindo luz e dá seguimento ao processo. Nesse dispositivo, a injeção de elétrons pelo Al para o LUMO de **JBP** (barreira de  $0,31 \text{ eV}$ ) é favorecida em relação à injeção de buracos a partir do ITO/PEDOT:PSS para o HOMO de **JBP** (barreira de  $1,42 \text{ eV}$ ). A camada de PEDOT:PSS atua como transportadora de buracos ou bloqueadora de elétrons por impor uma significativa barreira energética aos elétrons no LUMO da camada ativa (barreira de  $1,19 \text{ eV}$ ), assim impedindo seu transporte que seria natural até o ânodo. Apesar disso, nota-se já pelo diagrama de níveis de energia que a barreira energética (de  $1,42 \text{ eV}$ ) para adicionar um buraco ao

HOMO do cristal líquido (ou promover um elétron desse nível ao HOMO da HTL) é maior ainda, ou seja, a tensão aplicada deve ser suficiente para garantir essa promoção, mas com isso acaba permitindo que elétrons escapem pelo ânodo ao atravessar o *gap* imposto pela HTL. Essa configuração desbalanceada para as barreiras de injeção não é benéfica para que a recombinação do éxciton aconteça na camada emissora. Contudo, o foco deste trabalho não era produzir um dispositivo eficiente, mas sim usar as medidas elétricas para prova de conceito no que se refere ao alinhamento homeotrópico.

A consequência das barreiras energéticas e interação de cada camada com o ambiente, além de todo o manuseio pelo processo de alinhamento, gerou resultados comuns aos grupos de amostras. A Figura 4.36 mostra as medidas elétricas de densidade de corrente por tensão ( $J \times V$ ) para **JBP** desalinhado e alinhado. O dispositivo com **JBP** não-alinhado apresenta comportamento ôhmico e não foi observada retificação de corrente (esperada para um dispositivo diodo). O fator de retificação é calculado pela razão entre a densidade de corrente máxima em polarização direta ( $J_+$ ) e a densidade de corrente máxima em polarização inversa ( $J_-$ ). O filme de **JBP** não-alinhado é um sistema desordenado com fatores que limitam a corrente elétrica tanto pela interface CL/eletrodo quanto pelo volume. Os domínios colunares orientados em diferentes direções ao longo do filme dificultam o transporte das cargas, além dos contornos de domínio que atuam como sítios de armadilhas aprisionando portadores através do volume.

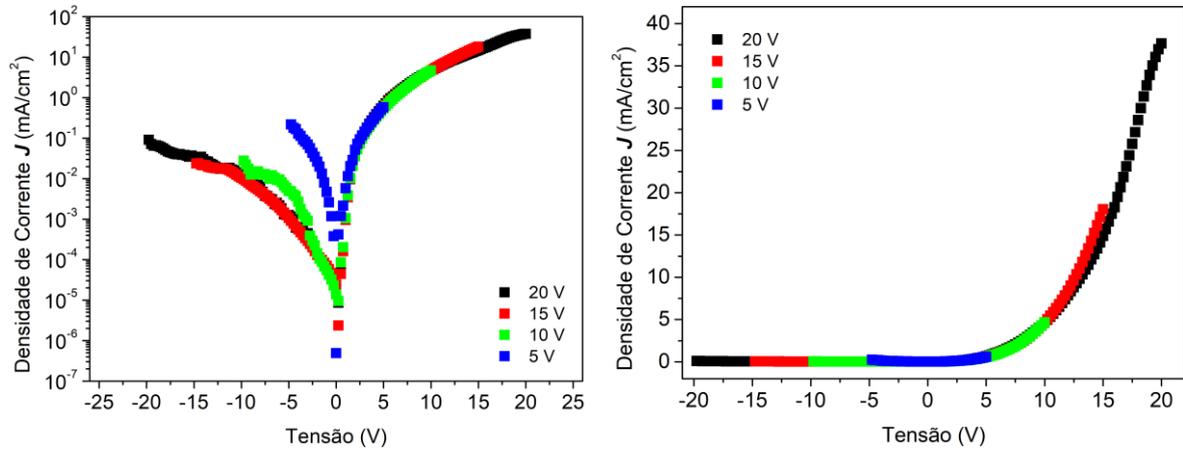
Figura 4.36 – Relação semilog para  $J \times V$  de diodos com **JBP** não-alinhado e alinhado



A resposta elétrica para o dispositivo com **JBP** alinhado é bastante superior à apresentada para a amostra não-alinhada. Com o alinhamento homeotrópico há um aumento de aproximadamente três ordens de grandeza para a densidade de corrente. Para uma tensão de 20 V o fator de retificação foi superior a duas ordens de grandeza.

A Figura 4.37 mostra em escalas semilog e linear o comportamento  $J \times V$  de **JBP** alinhado para diferentes tensões aplicadas, de 5 a 20 V. Os gráficos evidenciam que para todas as voltagens houve retificação de corrente e que o dispositivo é estável até 20 V, sem apresentar sinais de degradação. Além disso, a injeção de corrente é realmente mais eficaz para maiores tensões aplicadas.

Figura 4.37 – Relação  $J \times V$  para diferentes tensões aplicadas sobre o melhor diodo de **JBP** alinhado



Fonte: obtido pela autora

Legenda: à esquerda, relação semilog  $J \times V$ . À direita, relação linear  $J \times V$ .

Os diodos que apresentaram retificação de corrente foram submetidos a medidas de eletroluminescência, mas, infelizmente, nenhum deles apresentou qualquer sinal de luminância significativo para os intervalos de tensão aplicados. A ausência de eletroluminescência ressalta o desbalanço de cargas através do volume do dispositivo, conferindo a ele uma taxa de recombinação praticamente nula na camada emissora.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Esse trabalho almejou explorar a capacidade auto-montável de um cristal líquido derivado do sistema benzoperileno diimida, comumente relatado na literatura como promissor para aplicações em optoeletrônica orgânica por sua auto-organização (induzida por estímulos externos) e luminescência. O composto denominado **JBP** é um cristal líquido discótico de mesofase colunar hexagonal, e não havia sido submetido a um procedimento de alinhamento até então.

O estudo foi baseado em filmes de espessura nanométrica de **JBP** sobre um substrato transparente, produzidos por *spin-coating*, uniformes quanto à rugosidade e espessura, mas sem qualquer orientação preferencial da rede cristalográfica (por medidas de MOLP, DRX e AFM). A organização do sólido lhe concede propriedades semicondutoras e é imprescindível para a aplicação em novos dispositivos eletrônicos orgânicos, que cada vez mais se destacam com os avanços da tecnologia.

Foi estabelecido o procedimento para a obtenção de um alinhamento homeotrópico (ideal para o funcionamento de diodos emissores de luz e células solares) baseado em um trabalho publicado [45], onde uma camada sacrificial polimérica confina o cristal líquido *spin-coated* desordenado e, sob ação de uma temperatura constante e próxima da sua de transição à fase líquida, adquire certo grau de fluidez que favorece a interação entre moléculas vizinhas e interface (pela adsorção das cadeias alifáticas em torno do centro conjugado). Nesse estado, certas moléculas podem adquirir estabilidade energética com um ancoramento na superfície tem tendência a transmitir essa orientação às vizinhas por interações de Van der Waals (curta distância) e coulombianas (sobreposição de orbitais  $\pi$ ). O procedimento de alinhamento foi primeiramente verificado com outro composto de similar estrutura química que tende a responder bem ao efeito de confinamento: **H4** já apresentou alinhamento homeotrópico na estrutura multicamada de OLED orgânico pelo confinamento pelo eletrodo metálico de alumínio e tratamento térmico [40]. Nesse trabalho, foi investigada a eficácia desse procedimento sobre o **JBP** por se adequar ao aparato experimental da infraestrutura de nosso laboratório, bem como a utilização do polímero PMMA como camada confinante ao invés de alumínio metálico para evitar sua degradação, com ação da temperatura e atmosfera ambiente.

A camada de PMMA foi removida após o procedimento de alinhamento e a orientação adquirida permaneceu estável mesmo à temperatura ambiente.

Medidas de absorção UV-Vis e fotoluminescência independente (PL) e dependente do tempo (TCSPC) indicaram a formação de agregados por entre a estrutura cristalina do composto. Medidas de DRX corroboraram com a hipótese da existência desses pequenos cristais semi-ordenados. Agregados são formados no volume do filme como estados energeticamente favoráveis entre os centros perileno diimida, mas não apresentam regularidade quanto às suas dimensões e padrão orientacional na rede. As cadeias alquílicas circundam o centro conjugado em livre rotação gerando impedimento estérico, que é uma dificuldade natural em produzir um empacotamento estável e organizado se não induzido por um estímulo externo.

Foi observado que **JBP**, assim como **H4**, aumenta a organização da rede quando o alinhamento lhe confere a fluidez necessária para a estabilização de aglomerados H, de moléculas *face-to-face* alinhadas entre si, mas não melhora o padrão de distâncias intracolunares das moléculas nem sua regularidade quanto à organização hexagonal 2D em longo alcance, apesar da mesofase colunar hexagonal ter sido confirmada por DRX. O alinhamento homeotrópico foi obtido com melhor eficiência para as amostras cuja espessura da camada confinante era similar ou maior que a da camada confinada, só assim sustentam o ancoramento de grandes colunas e estabilizando o alinhamento em grande parte do volume do sólido.

**JBP** alinhado apresenta um desvio de Stokes da PL de 0,51 eV, associado a transições não-radiativas entre moléculas num estado de transferência de energia (agregado). Sua emissão radiativa basicamente acontece por fluorescência da parte dos excímeros e complexos. **JBP** forma aglomerados H durante o processo de alinhamento, mas somente se o composto não tiver adquirido um modo de agregação preferencial pré-deposição, em solução concentrada. Filmes finos de **JBP** previamente agregados que foram submetidos ao procedimento de alinhamento seguiram com agregados estáveis apesar do confinamento e tratamento térmico (pela assinatura da curva de emissão). Isso indica, também pela fórmula estrutural de **JBP** e suas longas cadeias alifáticas laterais (em comparação à **H4**), que uma vez obtida a ancoragem ela se mantém estável mesmo sob ação da temperatura que normalmente induziria alguma reorientação (quanto ao deslocamento interplanar entre moléculas) do material. Confinamento e tratamento térmico à temperaturas *próximas* da de transição para a fase líquida pode ser capaz de desfazer domínios já formados e reordená-los devidamente.

Medidas elétricas evidenciaram que o caráter retificador de corrente só se manifesta em diodos cuja camada ativa de **JBP** possui um alinhamento homeotrópico, com um fator de retificação de até duas ordens de grandeza. Diodos produzidos a partir de **JBP** desordenado apresentaram funcionamento somente em regime ôhmico. Além disso, medidas de luminância apontaram que o material não é eletroluminescente nessa configuração de dispositivo.

O potencial de **JBP** foi explorado para aplicações em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, e os resultados obtidos experimentalmente ressaltaram a alta afinidade entre os centros conjugados e estabilização na rede devido ao ancoramento pelas longas cadeias laterais. **JBP** é capaz de desenvolver um alinhamento homeotrópico uniforme, com simetria hexagonal, sob determinadas fluidez e intensidade das interações de curto-alcance, mas seu funcionamento em estrutura de dispositivo ainda deve ser otimizado por um acerto entre os níveis de energia na interface e melhoria na ordem do volume da camada, além de uma otimização no procedimento de alinhamento que forme maiores domínios orientados entre si. A partir dos resultados obtidos e hipóteses levantadas, a continuidade desse trabalho tem como perspectivas futuras:

- ❖ Avaliar o efeito do solvente na auto-organização e formação de agregados em filmes de **JBP**;
- ❖ Sob PMMA, avaliar a resposta de **JBP** após aquecimento até a fase isotrópica e resfriamento à temperatura ambiente, visando uma possível reestruturação em maior alcance;
- ❖ Avaliar a adição de outras camadas passivas à estrutura do dispositivo, de modo a diminuir as barreiras energéticas para a injeção e coleta de cargas;
- ❖ Avaliar a aplicação de **JBP** em células solares em conjunto com outro material complementar para a geração da fotocorrente;
- ❖ Avaliar a utilização de camadas confinantes de outras naturezas, até mesmo outros cristais líquidos que se adequem à formação de um dispositivo optoeletrônico OLED ou OSC, de modo a eliminar a necessidade

de remoção da camada confinante que, muitas vezes impreciso, pode conferir à superfície do CL alinhado uma série de defeitos e impurezas (resquícios do polímero) que afetam o funcionamento do dispositivo;

- ❖ Avaliar a utilização de outro cristal líquido diferente solubilidade e superior temperatura de transição de fase como camada pré-orientada sob **JBP**, que possivelmente induz alinhamento sob tratamento térmico;
- ❖ Performar medidas de ângulo de contato sobre cada superfície de interesse para investigar a origem das interações interfaciais;
- ❖ Realizar medidas de rendimento quântico da fotoluminescência ( $\Phi$ ) a fim de complementar a análise do comportamento eletro-óptico do material;
- ❖ Analisar a possibilidade da dopagem de **JBP** com outro material que possa auxiliar na aquisição de ordem em longo alcance através do volume.

O desenvolvimento desse trabalho fortificou a linha de pesquisa voltada para a utilização de cristais líquidos como semicondutores orgânicos em dispositivos optoeletrônicos do grupo de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) do Departamento de Física da UFSC, com impacto no desenvolvimento científico e tecnológico do país. Além disso, é um trabalho com caráter interdisciplinar e que passa esse legado, onde os pontos de vista de física e química contribuem para um entendimento mais abrangente dos fenômenos envolvidos.

## REFERÊNCIAS

- [1] C. Kittel, “Bandas de energia,” in *Introdução à física do estado sólido, Quinta edição*, 5th ed., Guanabara Dois S.A., Ed., 1978.
- [2] “Distribuição de Fermi-Dirac.” [Online]. Available: [http://plato.if.usp.br/1-2007/fnc0376n/marcia/Notas\\_aula/aula17.pdf](http://plato.if.usp.br/1-2007/fnc0376n/marcia/Notas_aula/aula17.pdf)
- [3] C. Kittel, “Cristais semicondutores,” in *Introdução à física do estado sólido, Quinta edição*, 5th ed., G. D. S.A., Ed., 1978.
- [4] “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL.” Accessed: Oct. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [5] T. Wöhrle *et al.*, “Discotic Liquid Crystals,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 3. American Chemical Society, pp. 1139–1241, Feb. 10, 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00190.
- [6] S. Giannini and J. Blumberger, “Charge Transport in Organic Semiconductors: The Perspective from Nonadiabatic Molecular Dynamics,” *Acc Chem Res*, vol. 55, no. 6, pp. 819–830, Mar. 2022, doi: 10.1021/ACS.ACCOUNTS.1C00675.
- [7] M. Cadatal Raduban *et al.*, “Overview on Different Types of Solar Cells: An Update,” 2023, doi: 10.3390/app13042051.
- [8] “Organic solar cells by infinityPV - fast roll-to-roll (R2R) printing & coating - YouTube.” Accessed: Oct. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=zeVKiaif9po>
- [9] “Lundberg Design.” Accessed: Sep. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.lundbergdesign.com/project/sfmta-bus-shelters>
- [10] L. Pauling, “The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules,” *J Am Chem Soc*, vol. 53, no. 4, pp. 1367–1400, 1931, doi: 10.1021/ja01355a027.
- [11] J. Welch, “Organic Chemical Systems, Theory,” *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, pp. 435–457, 2003, doi: 10.1016/b0-12-227410-5/00542-1.
- [12] I. Fleming and D. Williams, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Springer, 2019.

- [13] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*. 2012. doi: 10.1002/9783527654949.
- [14] D. Ma and Y. Chen, "Springer Series in Materials Science 250 Organic Semiconductor Heterojunctions and Its Application in Organic Light-Emitting Diodes." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/856>
- [15] J. Eccher, "Cristais Líquidos Discóticos Como Semicondutores Orgânicos Para Aplicações Eletrônicas," Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014. [Online]. Available: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/128645>
- [16] Edinburgh Instruments, "What is a Jablonski Diagram (Perrin-Jablonski Diagram)?," <https://www.edinst.com/us/blog/jablonski-diagram-2/>.
- [17] J. E. Frost and G. A. Jones, "A quantum dynamical comparison of the electronic couplings derived from quantum electrodynamics and Förster theory: Application to 2D molecular aggregates," *New J Phys*, vol. 16, Nov. 2014, doi: 10.1088/1367-2630/16/11/113067.
- [18] J. Eccher, A. C. B. Almeida, T. Cazati, H. von Seggern, H. Bock, and I. H. Bechtold, "Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives," *J Lumin*, vol. 180, pp. 31–37, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2016.08.012.
- [19] N. J. Hestand and F. C. Spano, "Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer," *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 15. American Chemical Society, pp. 7069–7163, Aug. 08, 2018. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00581.
- [20] A. S. Klymchenko and J. Nanosci Lett, "Emerging field of self-assembled fluorescent organic dye nanoparticles," 2013. [Online]. Available: [www.simplex-academic-publishers.com](http://www.simplex-academic-publishers.com)
- [21] Q. Zhao, X. Yu, J. Liu, Z. Xie, and Y. Han, "Increasing H-aggregation of p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> to improve photovoltaic efficiency by solvent vapor annealing," *Org Electron*, vol. 37, pp. 6–13, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2016.05.044.
- [22] J. Clark, J. F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, and C. Silva, "Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy," *Appl Phys Lett*, vol. 94, no. 16, 2009, doi: 10.1063/1.3110904.

- [23] A. S. Klymchenko and J. Nanosci Lett, "Emerging field of self-assembled fluorescent organic dye nanoparticles Some of the authors of this publication are also working on these related projects: Fluorescent nanoparticles for biosensing and bioimaging View project Formation of Fluorescent Polymeric Nanoparticles using Microfluidics View project Journal of Nanoscience Letters Emerging field of self-assembled fluorescent organic dye nanoparticles," 2013. [Online]. Available: [www.simplex-academic-publishers.com](http://www.simplex-academic-publishers.com)
- [24] F. C. Spano and H. Yamagata, "Vibronic coupling in J-aggregates and beyond: A direct means of determining the exciton coherence length from the photoluminescence spectrum," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 18, pp. 5133–5143, May 2011, doi: 10.1021/jp104752k.
- [25] H. Yamagata and F. C. Spano, "Strong photophysical similarities between conjugated polymers and J-aggregates," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 5, no. 3. pp. 622–632, Feb. 06, 2014. doi: 10.1021/jz402450m.
- [26] Y. Oeda *et al.*, "Exciton scattering, k selection rule, exciton bandwidth in pyrene microcrystallites, and lattice relaxation energy for the origin of V luminescence," 1996.
- [27] T. P. Formariz, M. C. Cocenza Urban, A. A. Da Silva, M. P. Daflon Gremião, and A. G. De Oliveira, "Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos," *Revista Brasileira de Ciências Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2005. doi: 10.1590/s1516-93322005000300003.
- [28] H. K. Bisoyi and S. Kumar, "Liquid-crystal nanoscience: An emerging avenue of soft self-assembly," *Chem Soc Rev*, 2011, doi: 10.1039/b901793n.
- [29] H. K. Bisoyi and Q. Li, "Stimuli directed alignment of self-organized one-dimensional semiconducting columnar liquid crystal nanostructures for organic electronics," *Progress in Materials Science*. 2019. doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.03.005.
- [30] B. J. Boehm, H. T. L. Nguyen, and D. M. Huang, "The interplay of interfaces, supramolecular assembly, and electronics in organic semiconductors," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 31, no. 42, 2019, doi: 10.1088/1361-648X/ab2ac2.

- [31] I. H. Bechtold, "Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2005, doi: 10.1590/s0102-47442005000300006.
- [32] J. J. Brown, G. H., & Wolken, "Membranes," in *Liquid Crystals and Biological Structures*, 1979, pp. 156–162. doi: 10.1016/b978-0-12-136850-0.x5001-1.
- [33] J. Eccher, "Estudo de mesofases líquido-cristalinas através de processamento digital de texturas ópticas," Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- [34] P. P. Abatti, "Síntese de compostos curvados contendo derivados de enxofre como grupos espaçadores," Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- [35] A. A. Vieira, "Cristais líquidos colunares luminescentes com arquiteturas helicoidais," Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- [36] W. H. de Vertogen, Ger, Jeu, "Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals," in *Springer Series in Chemical Physics*, Springer, 1988.
- [37] L. Demus, D.; Richter, *Textures of Liquid Crystals*. 1978.
- [38] S. Laschat *et al.*, "Discotic liquid crystals: From tailor-made synthesis to plastic electronics," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, no. 26. pp. 4832–4887, 2007. doi: 10.1002/anie.200604203.
- [39] R. J. Bushby and S. M. Kelly, *Liquid Crystalline Semiconductors Materials: Materials, Properties and Applications*, vol. 104. 2008.
- [40] J. Eccher, G. C. Faria, H. Bock, H. Von Seggern, and I. H. Bechtold, "Order induced charge carrier mobility enhancement in columnar liquid crystal diodes," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 11935–11943, Nov. 2013, doi: 10.1021/am403681q.
- [41] A. Ng, X. Liu, C. H. To, A. B. Djurišić, J. A. Zapien, and W. K. Chan, "Annealing of P3HT:PCBM blend film - The effect on its optical properties," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 10, pp. 4247–4259, May 2013, doi: 10.1021/am4004232.
- [42] T. Brunet, O. Thiebaut, É. Charlet, H. Bock, J. Kelber, and É. Grelet, "Anchoring transition in confined discotic columnar liquid crystal films," *EPL*, vol. 93, no. 1, 2011, doi: 10.1209/0295-5075/93/16004.
- [43] C. Y. Liu and A. J. Bard, "In-situ regrowth and purification by zone melting of organic single-crystal thin films yielding significantly enhanced optoelectronic

- properties,” *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 8, pp. 2353–2362, 2000, doi: 10.1021/cm000353x.
- [44] A. Tracz, J. Krzysztof Jeszka, T. Pakula, and J. K. Jeszka, “Zone casting-A universal method of preparing oriented anisotropic layers of organic materials MC Simulations of Polymer Brushes by Controlled Radical Polymerization Method (Grafting From) View project Maestro project leadered by prof. K. Matyjaszewski View project Zone casting-a universal method of preparing oriented anisotropic layers of organic materials,” 2004. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/200158450>
- [45] E. Pouzet *et al.*, “Homeotropic alignment of a discotic liquid crystal induced by a sacrificial layer,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 32, pp. 14398–14406, Aug. 2009, doi: 10.1021/jp9035343.
- [46] J. Kelber, M. F. Achard, B. Garreau-De Bonneval, and H. Bock, “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*, vol. 17, no. 29, pp. 8145–8155, Jul. 2011, doi: 10.1002/chem.201100939.
- [47] S. Kumagai *et al.*, “Nitrogen-Containing Perylene Diimides: Molecular Design, RobustAggregated Structures, and Advances in n-Type OrganicSemiconductors,” *Acc. Chem. Res*, vol. 01, p. 8, 2023, doi: 10.1021/acs.accounts.1c00548.
- [48] J. D. Yuen *et al.*, “Perylene-diimide-based n-type semiconductors with enhanced air and temperature stable photoconductor and transistor properties,” *Dyes and Pigments*, vol. 174, p. 108014, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2019.108014.
- [49] S. Gámez-Valenzuela *et al.*, “Extended  $\pi$ -Conjugation and Structural Planarity Effects of Symmetrical D- $\pi$ -A- $\pi$ -D Naphthalene and Perylene Diimide Semiconductors on n-Type Electrical Properties,” *Chemistry – A European Journal*, Aug. 2023, doi: 10.1002/CHEM.202301639.
- [50] C. Li and H. Wonneberger, “Perylene Imides for Organic Photovoltaics: Yesterday, Today, and Tomorrow,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 613–636, Feb. 2012, doi: 10.1002/ADMA.201104447.
- [51] L. G. Franca *et al.*, “Delayed Fluorescence by Triplet-Triplet Annihilation from Columnar Liquid Crystal Films,” *ACS Appl Electron Mater*, vol. 4, no. 7, pp.

- 3486–3494, Jul. 2022, doi: 10.1021/ACSAELM.2C00432/SUPPL\_FILE/EL2C00432\_SI\_001.PDF.
- [52] Alessandro Lopes Alves, “CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS DISCÓTICOS DERIVADOS DE PIRENO E PERILENO PARA APLICAÇÕES EM ELETRÔNICA ORGÂNICA,” Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- [53] J. Kelber, M. F. Achard, B. Garreau-De Bonneval, and H. Bock, “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*, vol. 17, no. 29, pp. 8145–8155, Jul. 2011, doi: 10.1002/chem.201100939.
- [54] E. Westphal, I. H. Bechtold, and H. Gallardo, “Synthesis and optical/thermal behavior of new Azo photoisomerizable discotic liquid crystals,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 3, pp. 1319–1328, Feb. 2010, doi: 10.1021/ma902460c.
- [55] J. E. Lydon, *Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, properties and applications*, vol. 169. Springer Netherlands, 2013.
- [56] J. Grebenkemper, “Powder X-ray Diffraction,” Chemistry LibreTexts. Accessed: Jul. 26, 2023. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Instrumentation\\_and\\_Analysis/Diffraction\\_Scattering\\_Techniques/Powder\\_X-ray\\_Diffraction](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumentation_and_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/Powder_X-ray_Diffraction)
- [57] N. Godbert, A. Crispini, M. Ghedini, M. Carini, F. Chiaravalloti, and A. Ferrise, “LCDiXRay: A user-friendly program for powder diffraction indexing of columnar liquid crystals,” *J Appl Crystallogr*, vol. 47, no. 2, pp. 668–679, 2014, doi: 10.1107/S1600576714003240.
- [58] E. Grelet, S. Dardel, H. Bock, M. Goldmann, E. Lacaze, and F. Nallet, “Morphology of open films of discotic hexagonal columnar liquid crystals as probed by grazing incidence X-ray diffraction,” *European Physical Journal E*, vol. 31, no. 4, pp. 343–349, Apr. 2010, doi: 10.1140/epje/i2010-10586-2.
- [59] L. Fukshansky, “Revisiting the hexagonal lattice: on optimal lattice circle packing,” Nov. 2009, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/0911.4106>

- [60] John M. Seddon, "Structural Studies of Liquid Crystals by X-ray Diffraction," in *Handbook of Liquid Crystals*, vol. Vol. 1, D. Demus, G. Goodby, W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Eds., WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998, pp. 635–656.
- [61] P. Jonathan. Eaton and Paul. West, *Atomic force microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [62] BudgetSensors, "Tap150Al-G: Soft Tapping Mode AFM Probe with Aluminum Reflective Coating." Accessed: Aug. 01, 2023. [Online]. Available: <https://www.budgetsensors.com/soft-tapping-mode-afm-probe-aluminum-tap150al>
- [63] D. Leadley, " Atomic Force Microscopy (AFM)," WARWICK Department of Physics - Course Handbook for Research Students. Accessed: Aug. 02, 2023. [Online]. Available: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/afm/>
- [64] M. Tortonese, " Cantilevers and tips for atomic force microscopy ," *IEEE Eng Med Biol Mag*, vol. 16, no. 2, pp. 28–33, 1997.
- [65] M. K. Khan, Q. Y. Wang, and M. E. Fitzpatrick, "Atomic Force Microscopy (AFM) for Materials Characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., 2016, pp. 1–16. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00001-8.
- [66] S. Hellström, F. Zhang, O. Inganäs, and M. R. Andersson, "Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells," *Dalton Transactions*, no. 45, pp. 10032–10039, 2009.
- [67] NIST, "2018 CODATA Value: Planck constant in eV/Hz," The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. Accessed: Aug. 02, 2023. [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?hev>
- [68] S. V. Bernardino, "Caracterização de cristais líquidos colunares para aplicações em dispositivos optoeletrônicos," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.
- [69] C. B. Costa, "Propriedades Fotofísicas da Hidróxido Ftalocianina de Alumínio em diferentes meios," Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO, Ouro Preto - MG, 2016.
- [70] N F Gurney and R W Mott, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2nd ed. New York: Dover, 1964.

- [71] G. C. Faria, "Structure and dynamics of poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-co-benzothiadiazole) (F8BT) and correlations with its electrical properties," Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [72] L. Delta Technologies, "Corning® Boro-Aluminosilicate Glass Products." Accessed: Jul. 17, 2023. [Online]. Available: <http://www.delta-technologies.com/products.asp?C=1>
- [73] H. Kim *et al.*, "Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices," *J Appl Phys*, vol. 86, no. 11, pp. 6451–6461, 1999, doi: 10.1063/1.371708.
- [74] Cristian Andrey Momoli Salla, "MOLÉCULAS PEQUENAS LUMINESCENTES: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM OLEDs PROCESSADOS POR SOLUÇÃO," Tese de Doutorado, Programa de Pós- Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2019.
- [75] R. Schlaf, H. Murata, and Z. H. Kafafi, "Work function measurements on indium tin oxide films," 2001. [Online]. Available: [www.elsevier.nl/locate/elspecRapidcommunication](http://www.elsevier.nl/locate/elspecRapidcommunication)
- [76] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, "Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies," *J Appl Phys*, vol. 87, no. 1, pp. 295–298, Jan. 2000, doi: 10.1063/1.371859.
- [77] C. H. Stadtlober, "Caracterização de nanocompósitos de um cristal líquido colunar com nanotubos de carbono de paredes múltiplas," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.
- [78] D. Alemu, H. Y. Wei, K. C. Ho, and C. W. Chu, "Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells," *Energy Environ Sci*, vol. 5, no. 11, pp. 9662–9671, Nov. 2012, doi: 10.1039/c2ee22595f.
- [79] H. T. Cai *et al.*, "Intrinsic ambipolar transport for the traditional conducting or hole transport ionic blend polymer PEDOT:PSS," *Polymer (Guildf)*, vol. 180, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.121732.
- [80] D. R. Lide, M. Eleanor Lide David Alston Lide, and J. Grace Eileen Lide David Austell Whitcomb Kate Elizabeth Whitcomb, "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004," 2003.

- [81] L. G. França, "CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO CRISTAL LÍQUIDO COLUNAR DERIVADO DO PERILENO E INVESTIGAÇÃO DE PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E ENERGIA PARA PARES DE DIFERENTES CRISTAIS LÍQUIDOS," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.
- [82] G. Schweicher *et al.*, "Homeotropic and planar alignment of discotic liquid crystals: The role of the columnar mesophase," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 24, pp. 5867–5874, Dec. 2009, doi: 10.1021/CM902634R/SUPPL\_FILE/CM902634R\_SI\_001.PDF.
- [83] S. Ogi, V. Stepanenko, K. Sugiyasu, M. Takeuchi, and F. Würthner, "Mechanism of self-assembly process and seeded supramolecular polymerization of perylene bisimide organogelator," *J Am Chem Soc*, vol. 137, no. 9, pp. 3300–3307, 2015, doi: 10.1021/ja511952c.
- [84] B. L. Diffey, "Sources and measurement of ultraviolet radiation." [Online]. Available: [www.academicpress.com](http://www.academicpress.com)
- [85] J. Ferguson, "Absorption and emission spectra of the perylene dimer," *J Chem Phys*, vol. 44, no. 7, pp. 2677–2683, 1966, doi: 10.1063/1.1727110.
- [86] K. Balakrishnan *et al.*, "Effect of side-chain substituents on self-assembly of perylene diimide molecules: Morphology control," *J Am Chem Soc*, vol. 128, no. 22, pp. 7390–7398, Jun. 2006, doi: 10.1021/ja061810z.
- [87] S. Herbst, B. Soberats, P. Leowanawat, M. Lehmann, and F. Würthner, "A Columnar Liquid-Crystal Phase Formed by Hydrogen-Bonded Perylene Bisimide J-Aggregates," *Angewandte Chemie*, vol. 129, no. 8, pp. 2194–2197, Feb. 2017, doi: 10.1002/ange.201612047.
- [88] Z. Chen *et al.*, "Photoluminescence and conductivity of self-assembled  $\pi$ - $\pi$  stacks of perylene bisimide dyes," *Chemistry - A European Journal*, vol. 13, no. 2, pp. 436–449, 2007, doi: 10.1002/chem.200600889.
- [89] A. Furube, M. Murai, Y. Tamaki, S. Watanabe, and R. Katoh, "Effect of aggregation on the excited-state electronic structure of perylene studied by transient absorption spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 20, pp. 6465–6471, May 2006, doi: 10.1021/jp060649b.
- [90] Z. Guo, X. Zhang, Y. Wang, and Z. Li, "Supramolecular Self-Assembly of Perylene Bisimide Derivatives Assisted by Various Groups," *Langmuir*, vol. 35, no. 2, pp. 342–358, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b02964.

