

Simone Venturim Bernardino

**CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS
COLUNARES PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marta
Elisa Rosso Dotto.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a.
Juliana Eccher.

Florianópolis
2017

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

Bernardino, Simone Venturim
Caracterização de cristais líquidos colunares para
aplicações em dispositivos optoeletrônicos / Simone
Venturim Bernardino ; orientadora, Marta Elisa
Rosso Dotto, coorientadora, Juliana Eccher, 2017.
186 p.

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

Inclui referências.

1. Física. 2. Semicondutor orgânico. 3. Cristal
líquido colunar. 4. Perileno. I. Rosso Dotto, Marta
Elisa. II. Eccher, Juliana . III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Física. IV. Título.

Este trabalho é dedicado à
minha família e ao meu
namorado Alessandro.

AGRADECIMENTOS

À Deus por permitir a concretização desta etapa acadêmica e por toda experiência nela adquirida.

À minha família que sempre me apoiou e torceu por mim.

Ao meu namorado, amigo e físico Alessandro Alves por todo ensinamento, troca de experiência na prática experimental e companheirismo no desenvolvimento das atividades desta dissertação.

Aos amigos que sempre torceram por mim.

Aos Profs. Drs. Marta Elisa Rosso Dotto, Juliana Eccher e Ivan Bechtold pela oportunidade de realizar este trabalho e pelas experiências e conhecimentos compartilhados.

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

Ao Pós-doutorando Cleber Marchiori pelo conhecimento compartilhado.

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

Aos membros do grupo de Síntese de Cristais Líquidos do Prof. Dr. Hugo Gallardo, em especial à Marli Ferreira e Deise Pereira pela colaboração nas caracterizações químicas.

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

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

Aos amigos especiais da Colina Andréa Duarte e Hamilton.

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

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

“Na vida, nada deve ser temido,
apenas compreendido”. (Marie Curie)

RESUMO

Como semicondutores orgânicos, os cristais líquidos discóticos colunares apresentam propriedades vantajosas, entre elas, a auto-organização, a auto-cura dos defeitos estruturais, a possibilidade de alinhamento de forma controlada, levando à alta mobilidade dos portadores de carga, além da facilidade de processamento em solução. Isto torna os cristais líquidos discóticos colunares promissores na aplicação em dispositivos optoeletrônicos orgânicos. Este trabalho visa caracterizar dois materiais líquidos cristalinos discóticos colunares inéditos, derivados do centro perileno, a fim de investigar suas propriedades intrínsecas para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. As mesofases foram caracterizadas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia de luz polarizada (MOLP) e difração de raios X (DRX). As propriedades ópticas foram investigadas através da espectroscopia UV-Visível e da espectroscopia de fotoluminescência. O estudo da fotoluminescência em função da temperatura mostrou a redução da emissão na mesofase discótica colunar devido à quantidade significativa de agregados, e ao aumento do processo de decaimento não radioativo. Os tempos de vida do estado excitado dos materiais puros e misturados foram medidos em solução e no estado sólido. Os níveis de energia HOMO e LUMO do composto M1 foram determinados por voltametria de pulso diferencial, e para o composto D2 os níveis de energia foram extraídos da literatura. Nas caracterizações morfológicas, obtidas por AFM, o composto M1 apresentou domínios granulares enquanto o composto D2 apresentou domínios granulares e domínios alongados com o aumento da espessura. Na análise morfológica dos CLs após três tipos de tratamento térmico, foi observado que o tratamento térmico aplicado encadeou significativamente um aumento da rugosidade, além do surgimento de “vales” em toda a superfície do filme. Na análise dos CLs variando o solvente, o composto M1 apresentou melhor resultado morfológico usando clorofórmio como solvente, enquanto o composto D2 apresentou resultado morfológico satisfatório para os três solventes estudados. Na análise óptica e morfológica dos CLs após o tratamento térmico dos filmes para as três espessuras diferentes os compostos M1 e D2 apresentaram comportamento distinto, no entanto ambos apresentaram uma

morfologia homogênea, plana e com textura suave. As medidas de mobilidade dos materiais líquidos cristalinos foram estudadas em três estruturas: ITO/PEDOT:PSS/CL/Au, para determinar a mobilidade de buracos; Al/CL/Al para determinar a mobilidade de elétrons, e ITO/PEDOT:PSS/CL/Al para determinar a mobilidade efetiva do dispositivo. As mobilidades foram mensuradas a partir da aplicação de um modelo teórico às curvas experimentais de densidade de corrente em função do potencial aplicado.

Palavras-chave: Semicondutor orgânico, Cristal líquido colunar, Perileno.

ABSTRACT

Among the organic semiconductors, the columnar discotic liquid crystals present advantageous properties, such as, self-organization, self-healing of the structural defects, the possibility to control the alignment on surfaces, leading to the high mobility of the charge carriers, besides the ease of processing in solution. These make columnar discotic liquid crystals promising for application in organic optoelectronic devices. This work aims to characterize two new columnar discotic liquid crystalline materials derived from the perylene core and to investigate its intrinsic properties for application in optoelectronic devices. The mesophases were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), polarized light microscopy (MOLP) and X-ray diffraction (XRD). Optical properties were investigated through UV-Visible spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The study of photoluminescence as a function of temperature showed the reduction of the emission in the columnar mesophase due to the significant amount of aggregates and to the increase of the nonradioactive decay process. The excited state lifetimes of the pure and mixed materials were measured in solution and in the film. The HOMO and LUMO energy levels of compound M1 were determined by differential pulse voltammetry, and compound D2 energy levels were extracted from the literature. In the morphological characterization the compound M1 presented granular domains while the compound D2 presented both granular and elongated domains, as in the pure perilenes. In the morphological analysis of the LCs after three types of thermal treatment, it was shown that the applied heat treatment significantly increased the roughness, in addition to the appearance of "valleys" on the entire surface of the film. In the analysis of the CLs varying the solvent, the compound M1 presented better morphological result with the chloroform as solvent, whereas the compound D2 satisfactory presented morphological results with the three studied solvents. In the optical and morphological analysis of the CLs after another thermal treatment, in three different thicknesses, the compounds M1 and D2 presented a distinct behavior, however both presented an homogeneous, flat and smooth texture morphology. The mobility of the liquid crystalline materials were studied in three

structures: ITO / PEDOT: PSS / CL / Au, to determine the mobility of holes; Al / CL / Al structure to determine electron mobility and ITO / PEDOT: PSS / CL / Al to determine the effective mobility of the device. The mobility was measured from the application of a theoretical model to the experimental curves of current density as a function of the applied potential.

Keywords: Organic semiconductors. Columnar liquid crystal. Perylene.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2-1**– Display flexível usando tecnologia de transistores de filmes finos orgânicos da Plastic Logic combinado com materiais de plano frontal OLED da Novald GmbH (Dresden, Alemanha) à esquerda. Painel solar flexível embutido no teto de uma parada de ônibus usando material orgânico (Massachusetts, EUA) à direita..... 39
- Figura 2-2**– Ilustração do (a) sistema π -conjugado representado pelo poliacetileno e em (b) da hibridização sp^2 para a molécula de eteno com suas respectivas ligações σ e π 41
- Figura 2-3** – Ilustração dos níveis energéticos dos orbitais ligante e anti-ligante no carbono em relação à função trabalho do metal (ϕ), como por exemplo o cálcio..... 42
- Figura 2-4** - a) Densidade de estados LUMO (linha sólida) e estados LUMO ocupado (linha pontilhada) para um semicondutor líquido-cristalino desordenado. b) As linhas horizontais indicam os níveis de energia de moléculas individuais em um conjunto de moléculas desordenadas. A seqüência das setas mostra um caminho arbitrário para um elétron transitar através do conjunto molecular. 43
- Figura 2-5** - Representação esquemática do estado fundamental singleto (S_0), primeiro estado excitado singleto (S_1) e estado tripleto (T_1) e dos fenômenos de fluorescência, fosforescência e cruzamento entre sistemas. 44
- Figura 2-6** – Imagem de alguns dos cientistas envolvidos na história dos cristais líquidos. (a) Friedrich Reinitzer (1857–1927), (b) Otto Lehmann (1855–1922), (c) Georges Friedel (1865–1933), (d) Carl W. Oseen (1878–1944), (e) Hans Zöcher (1893–1969), (f) George W. Gray (1926), (g) James L. Fergason (1934), (h) Pierre- Gilles de Gennes (1932–2007)..... 48

Figura 2-7 – Esquema ilustrativo da relação da mesofase líquido-cristalina com a fase líquida e com a fase sólida.	49
Figura 2-8 - Ilustração dos cristais líquidos termotrópicos na (a) mesofase calamítica e na (b) mesofase discótica, onde \mathbf{n} representa o vetor diretor.	50
Figura 2-9 – Ilustração da característica estrutural dos CLs (a) calamíticos, com um núcleo rígido e duas cadeias flexíveis e dos CLs (b) discóticos, com um núcleo rígido e seis cadeias flexíveis.	51
Figura 2-10 – Ilustração das mesofases colunares (a) hexagonal (Col_{hex}), (b) retangular (Col_r), (c) oblíqua (Col_{ob}), (d) plástica (Col_p), (e) helicoidal e (f) lamelar.	52
Figura 2-11 – Representação da mesofase colunar atuando como um sistema de condução quase unidimensional.	53
Figura 2-12 – Representação do (a) alinhamento homeotrópico (face-on) e (b) alinhamento planar (edge-on) da mesofase discótica colunar. A seta na ilustração indica a direção do transporte de carga.	54
Figura 2-13 – Estrutura mais simples de um OLED: eletrodo/camada emissora/eletrodo.	55
Figura 2-14 – Diagrama de energia e ilustração de um processo ideal de funcionamento de um OLED na estrutura de monocamada. Sob polarização direta o processo se divide em quatro etapas: 1) Injeção, 2) transporte das cargas, 3) formação do éxciton e 4) recombinação do éxciton com emissão de luz. A espessura da camada orgânica é representada por d . ϕ_A e ϕ_C são as funções trabalho do anodo e do catodo. $\phi_{B,n}$ e $\phi_{B,e}$ são as barreiras de ativação para injeção de elétrons e buracos.	56

Figura 2-15 – Curva característica de um diodo.....	58
Figura 2-16 – Estrutura básica da célula fotovoltaica orgânica em (a) monocamada, (b) heterojunção de bicamada e em (c) heterojunção de volume.....	59
Figura 2-17 – Diagrama de energia e ilustração de um processo ideal de funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica na estrutura de heterojunção de bicamada. O processo se divide em seis etapas: 1) Absorção de fótons, 2) Formação do éxciton, 3) Difusão do éxciton 4) Dissociação do éxciton, 5) transporte dos portadores de carga e 6) coleta dos portadores de carga no eletrodo correspondente.....	60
Figura 2-18 – Curva característica $J \times V$ de uma célula fotovoltaica sob iluminação e no escuro.....	62
Figura 3-1 – Estrutura molecular dos materiais líquido-cristalinos colunares (a) dinaftoperilenotetracarboxidiimidazóis (M1) e (b) perilenotetracarboxílico diimida (D2).....	63
Figura 3-2 – Esquema dos níveis de energia dos compostos M1 e D2.....	64
Figura 4-1 – Ilustração do fenômeno da birrefringência, sendo esta uma característica dos cristais e dos cristais líquidos.....	65
Figura 4-2 – Ilustração de um difratograma com os índices de Miller em destaque nas reflexões.	67
Figura 4-3 – Ilustração das distâncias associadas às reflexões de Bragg (d_{100} , d_{110} e d_{200}), o parâmetro de rede a e a distância entre os discos (001).....	69

- Figura 4-4** – Representação esquemática do diagrama de Jablonski das transições vibrônicas no processo de absorção e de fluorescência.70
- Figura 4-5** – Ilustração do espectro de absorbância, a linha base do espectro, a reta sobre a máxima inclinação da banda de menor energia e o ponto de intersecção entre estas retas, para o cálculo do band gap óptico.71
- Figura 4-6** – Imagem do experimento de fotoluminescência em função da temperatura do material D2.72
- Figura 4-7** – Curva característica $J \times V$ para um diodo ideal com os quatros regimes de condução: ôhmico, SCLC limitado por armadilhas, TFL limitado preenchido por armadilha e SCLC livre de armadilhas.77
- Figura 4-8** - Imagem do porta-amostra utilizado nas medições elétricas.79
- Figura 4-9** – Imagem das soluções do composto M1 (à direita) e D2 (à esquerda), na concentração de 10 mg/mL em clorofórmio.80
- Figura 4-10** – Imagem dos filmes de CLs com (a) deposição por spin coating e em (b) com deposição por casting, na concentração de 10 mg/mL em clorofórmio.82
- Figura 4-11**– Representação esquemática do digrama de energia dos cristais líquidos M1 e D2 na estrutura Al/CL/Al e ilustração da arquitetura deste dispositivo (abaixo).....83
- Figura 4-12** – Imagens do (a) substrato de vidro demarcado com fita térmica para evaporação do alumínio, do (b) eletrodo (anodo) de Al evaporado sobre o substrato de vidro, do (c) filme fino de

CL sobre o eletrodo (anodo) de Al evaporado e do (d) dispositivo confeccionado para determinar a mobilidade de elétrons..... 84

Figura 4-13 – Representação esquemática do digrama de energia dos cristais líquidos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au e ilustração da arquitetura deste dispositivo (abaixo). 85

Figura 4-14 – Imagem da (a) lâmina vidro/ITO demarcada com a fita isolante, em (b) lâminas de vidro/ITO demarcadas com fita isolante e com solução aquosa de zinco, em (c) deposição do PEDOT:PSS por spin coating sobre a lâmina de vidro/ITO decapada e em (d) dispositivo confeccionado para determinar a mobilidade de buracos..... 86

Figura 4-15– Representação esquemática do digrama de energia dos cristais líquidos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al e ilustração da arquitetura deste dispositivo (abaixo). 89

Figura 4-16– Imagens das (a) lâminas vidro/ITO demarcada com a fita isolante para o dispositivo de monocamada e em (b) dispositivo confeccionado na estrutura de monocamada..... 90

Figura 5-1– Sequência de texturas ópticas observadas para o composto M1 durante o resfriamento a partir da (a) fase líquida isotrópica na (b) transição da fase líquido isotrópica para a mesofase líquido-cristalina em 283 °C, (c) no surgimento de hexágonos confirmando a simetria hexagonal da mesofase em 184 °C, (d) no aumento do número de hexágonos no crescimento da mesofase Col_{hex} em 173 °C, (e) na mesofase Col_{hex} em 148 °C e (f) na temperatura ambiente. A espessura da camada de CL entre duas lâminas de vidro é da ordem de micrômetros (μm). Ampliação de 200×..... 92

Figura 5-2 – Sequência de texturas ópticas observadas para o composto D2 durante o aquecimento a partir de (a) 30 °C, em (b) 123 °C na mesofase característica Col_{hex} e no resfriamento a partir da (c) fase líquida isotrópica em 170 °C, na (d) transição da fase líquido isotrópica para mesofase líquida cristalina em 155°C, (e) textura da mesofase Col_{hex} com presença de domínios homeotrópicos e planares em 133 °C e em (f) textura da mesofase Col_{hex} na temperatura ambiente. As texturas foram obtidas a partir da amostra do composto D2 em filme casting na concentração de 10 mg/mL em clorofórmio confinado entre duas lâminas de vidro. Ampliação de 200×.94

Figura 5-3- Termogramas do cristal líquido M1 (a) obtidos durante o ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 30°C/min e do cristal líquido D2 (b) obtidos durante o ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min.....96

Figura 5-4- Difratoograma obtido para o material M1, na temperatura de 255 °C com a região de alto ângulo em destaque.98

Figura 5-5- Difratoograma obtido para o material D2, na temperatura de 120 °C.99

Figura 5-6 - Difratoogramas obtidos para os materiais M1 (superior) e D2 (inferior), a temperatura ambiente após o processo de resfriamento a partir da fase líquido isotrópica. 100

Figura 5-7- Espectros de absorvância obtidos para o composto M1, em solução e em filme fino, em clorofórmio, à temperatura ambiente..... 101

Figura 5-8 - Espectros de fotoluminescência para o composto M1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme

fino, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 517 nm em filme e 541 nm em solução..... 102

Figura 5-9- Espectros de absorbância obtidos para o composto D2, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente. 103

Figura 5-10- Espectros de fotoluminescência para o composto D2, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 500 nm em filme e 523 nm em solução..... 104

Figura 5-11- Espectros de fotoluminescência (PL) do composto D2 obtidos durante o processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até a fase líquida isotrópica..... 106

Figura 5-12- Espectros de fotoluminescência (PL) do composto D2 obtidos durante o resfriamento a partir da fase líquida isotrópica até a temperatura ambiente. 107

Figura 5-13- Espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) dos compostos M1 e D2 puros e misturados nas proporções 1:1, 3:1 e 1:3 e em filme em clorofórmio. Em (a) absorbância normalizada em solução, em (b,c) fotoluminescência em solução, em (d) absorbância normalizada em filme e em (e,f) fotoluminescência em filme. O comprimento de onda de excitação foi de 500 nm em filme e 524 nm em solução..... 108

Figura 5-14 – Espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) dos compostos M1 e D2 puros em solução de clorofórmio..... 114

Figura 5-15 – Espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) dos compostos M1 e D2 puros em filme. 115

Figura 5-16 - Curvas de decaimentos para os compostos M1 e D2 puros e misturados em (a) solução e em (b) filme. 116

Figura 5-17- Voltametria de pulso diferencial obtido para o material M1 em relação ao par redox Fc^+/Fc 117

Figura 5-18– Imagens obtidas por AFM (10 μm x 10 μm) da superfície do filme fino do cristal líquido M1 na estrutura vidro/CL nas concentrações de (a) 3,5 mg/mL, (b) 6,7 mg/mL, (c) 8,8 mg/mL, (d) 10,0 mg/mL e (e) 20,0 mg/mL, produzido em solução de clorofórmio. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem de AFM 3D..... 119

Figura 5-19 - Imagens obtidas por AFM (10 μm x 10 μm) da superfície do filme fino do cristal líquido D2 na estrutura vidro/CL nas concentrações de (a) 3,5 mg/mL, (b) 6,7 mg/mL, (c) 8,8 mg/mL, (d) 10,0 mg/mL e (e) 20,0 mg/mL, depositados por solução usando clorofórmio. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1) e em (3) Imagem de AFM 3D..... 123

Figura 5-20 - Imagem de AFM (45 μm x 45 μm) do composto M1 na estrutura vidro/PEDOT:PSS/CL: (a) na temperatura ambiente antes do TT (b) tratamento térmico por 10 segundos em 217 °C seguido de resfriamento rápido, (c) tratamento térmico a partir do resfriamento do líquido isotrópico (279 °C) até a temperatura ambiente na taxa de 5 °C/min e (d) tratamento térmico em 255 °C por 3 horas, seguido de resfriamento rápido. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem de AFM 3D..... 127

Figura 5-21- Imagem de AFM (45 μm x 45 μm) do composto D2 na estrutura vidro/PEDOT:PSS/CL nas situações: (a) na temperatura ambiente antes do TT (b) tratamento térmico por 10

segundos seguido de resfriamento rápido , (c) tratamento térmico a partir do resfriamento do líquido isotrópico (164 °C) até a temperatura ambiente na taxa de 5 °C/min e (d) tratamento térmico em 125 °C por 3 horas, seguido de resfriamento rápido. Em (1) Imagem AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem AFM 3D. 130

Figura 5-22 – Imagem de AFM (10 µm x 10 µm) do composto M1 na estrutura vidro/ITO/ PEDOT:PSS/CL na concentração de 5 mg/mL nos solventes: (a) clorofórmio (b) heptano e (c) tolueno, na temperatura ambiente. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem de AFM 3D. 134

Figura 5-23 – Imagem de AFM (10 µm x 10 µm) do composto D2 na estrutura vidro/ITO/ PEDOT:PSS/CL na concentração de 10 mg/mL nos solventes: (a) clorofórmio (b) heptano e (c) tolueno, na temperatura ambiente. Em (1) Imagem AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem AFM 3D. 136

Figura 5-24 - Espectros de absorção do composto M1 em filme fino nas espessuras de (a) 20 nm (b) 30 nm e (c) 40 nm sem tratamento térmico e com tratamento térmico. 139

Figura 5-25- Imagem de AFM (10 µm x 10 µm) da superfície do filme fino do cristal líquido M1 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/M1 nas espessuras: (a) 20 nm sem tratamento térmico, (b) 20 nm com tratamento térmico, (c) 30 nm sem tratamento térmico, (d) 30 nm com tratamento térmico, (e) 40 nm sem tratamento térmico e (f) 40 nm com tratamento térmico. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem de AFM 3D. 141

Figura 5-26– Espectros de absorção do composto D2 em filme fino nas espessuras de (a) 20 nm (b) 30 nm e (c) 40 nm sem tratamento térmico e com tratamento térmico. 145

Figura 5-27- Imagem de AFM ($10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$) da superfície do filme fino do cristal líquido D2 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/M1 nas espessuras: (a) 20 nm sem tratamento térmico, (b) 20 nm com tratamento térmico, (c) 30 nm sem tratamento térmico, (d) 30 nm com tratamento térmico, (e) 40 nm sem tratamento térmico e (f) 40 nm com tratamento térmico. Em (1) Imagem AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem AFM 3D. 147

Figura 5-28– Caracterização elétrica do composto M1 na estrutura Al/CL/Al. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas... 152

Figura 5-29 – Caracterização elétrica do composto D2 na estrutura Al/CL/Al. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas... 154

Figura 5-30 – Mobilidade de elétrons (μ_e) dos compostos (a) M1 e (b) D2 em função do campo elétrico (E) aplicado na estrutura Al/CL/Al nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. As mobilidades foram determinadas a partir dos valores de μ_0 e γ apresentados na tabela 5.11, utilizando o modelo proposto na seção 4.1.6.1..... 157

Figura 5-31– Caracterização elétrica do composto M1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico para as espessuras de 20, 30 e 40nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilha..... 158

Figura 5-32– Caracterização elétrica do composto D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico para as espessuras de 20, 30 e 40nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas. 160

Figura 5-33– Mobilidade de buracos (μ_b) dos compostos (a) M1 e (b) D2 em função do campo elétrico (E) aplicado na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. As mobilidades foram determinadas a partir dos valores de μ_0 e γ apresentados na tabela 5.12, utilizando o modelo proposto na seção 4.1.6.1. 163

Figura 5-34– Curva do logaritmo da densidade de corrente em função do potencial aplicado (J x V) dos compostos (a) M1 e (b) D2 nas espessuras de 20, 30 e 40 nm na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. 165

Figura 5-35– Caracterização elétrica do composto M1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas

espessuras de 20,30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas..... 166

Figura 5-36 – Caracterização elétrica do composto D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas..... 168

Figura 5-37 – Mobilidade efetiva (μ) dos compostos (a) M1 e (b) D2 em função do campo elétrico (E) aplicado na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. As mobilidades foram determinadas a partir dos valores de μ_0 e γ apresentados na tabela 5.14, utilizando o modelo proposto na seção 4.1.6.1..... 171

Figura 5-38 – Espectro de eletroluminescência do dispositivo do composto M1 na espessura de 30 nm obtido com potencial aplicado em 7 V. 173

LISTA DE TABELAS

Tabela 5-1 – Temperaturas de transições de fase dos compostos M1 e D2 no processo de aquecimento e de resfriamento. 97

Tabela 5-2– Dados obtidos através dos difratogramas para os compostos M1 na mesofase colunar de geometria hexagonal em 255 °C e para o composto D2 na mesofase colunar de geometria hexagonal em 120 °C..... 99

Tabela 5-3– Dados de absorção e emissão em clorofórmio e em filme e o rendimento quântico em solução para os compostos M1 e D2. 105

Tabela 5-4– Rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos M1 e D2 puros e nas misturas em proporções 3:1, 1:1 e 1:3, em solução de clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm..... 112

Tabela 5-5 – Dados dos tempos de vidas do estado excitado (τ) e suas respectivas contribuições (A%) em solução e em filme para os compostos M1 e D2. 113

Tabela 5-6– Dados obtidos a partir das medidas de voltametria de pulso diferencial para o material M1. Para o material D2 os dados foram retirados da literatura. 118

Tabela 5-7 – Valores de rugosidade (10 μm x 10 μm) e espessura (95 μm x 95 μm) para os filmes do cristal líquido M1, para as concentrações de 3,5 mg/mL, 6,7 mg/mL, 8,8 mg/mL, 10,0mg/mL e 20,0 mg/mL..... 122

Tabela 5-8– Dados da rugosidade (10 μm x 10 μm) e espessura (95 μm x 95 μm) para os filmes do cristal líquido D2, nas concentrações de 3,5 mg/mL, 6,7 mg/mL, 8,8 mg/mL, 10,0mg/mL e 20,0 mg/mL..... 126

Tabela 5-9– Dados da rugosidade para os filmes do cristal líquido M1 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas respectivas espessuras com e sem tratamento térmico..... 144

Tabela 5-10– Dados da rugosidade para os filmes do cristal líquido D2 na estrutura Vidro/ITO/PEDOT:PSS/D2 nas respectivas espessuras com e sem tratamento térmico..... 150

Tabela 5-11 – Valores obtidos para os parâmetros μ_0 e γ dos compostos M1 e D2 na estrutura Al/CL/Al a partir do modelo proposto na seção 4.1.6.1..... 156

Tabela 5-12 – Valores obtidos para os parâmetros μ_0 e γ dos compostos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au a partir do modelo proposto na seção 4.1.6.1. 162

Tabela 5-13– Valores obtidos da mobilidade de elétrons (μ_e) e de buracos (μ_b) dos compostos M1 e D2 para um campo elétrico de aproximadamente 10^6 V/cm. 164

Tabela 5-14– Valores obtidos para os parâmetros μ_0 e γ dos compostos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al a partir do modelo proposto na seção 4.1.6.1..... 170

Tabela 5-15 – Valores obtidos da mobilidade efetiva (μ) dos compostos M1 e D2 para um campo elétrico de aproximadamente 10^6 V/cm..... 172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CL	Cristal líquido
OLED	Diodo orgânico emissor de luz (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
OPV	Fotovoltaico orgânico (<i>Organic Photovoltaic</i>)
OFET	Transistor orgânico de efeito de campo (<i>Organic Field Effect Transistor</i>)
PTCDI	Perileno-3,4,9-10-tetracarboxdiimida
PDI	Perileno tetracarboxílico diimida
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
CLD	Cristal líquido discótico
Col_{hex}	Mesofase colunar hexagonal
Col_r	Mesofase colunar retangular
Col_{ob}	Mesofase colunar oblíqua
Col_p	Mesofase colunar plástica
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
AFM	Microscopia de força atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
VDP	Voltametria de pulso diferencial
SCLC	Corrente limitada por carga espacial (<i>Space Charge Limited Current</i>)
J	Densidade de corrente
V	Potencial
E	Intensidade do campo elétrico
e	Carga elementar do elétron
ε	Constante dielétrica
ε₀	Permissividade do vácuo
μ	Mobilidade dos portadores de carga
K	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
ρ	Densidade de carga
γ	Coefficiente de Poole-Frenkel

μ_0	Mobilidade para campo elétrico nulo
d	Espessura do filme orgânico
λ	Comprimento de onda
ITO	Óxido de índio dopado com estanho (<i>Indium Tin Oxide</i>)
PEDOT:PSS	Poli(3-4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonado)
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>)
EL	Eletroluminescência (<i>Electroluminescence</i>)
$E_{\text{gap-el}}$	Energia da banda proibida eletroquímica
$E_{\text{gap-op}}$	Energia da banda proibida óptica
$E_{\text{oxidação}}$	Potencial de oxidação
$E_{\text{redução}}$	Potencial de redução
E_{BE}	Energia de ligação do éxciton
TT	Tratamento térmico
I_{SC}	Corrente de curto-circuito
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
FF	Fator de preenchimento (<i>Fill Factor</i>)
IPCE	Fótons incidentes convertidos em elétrons (<i>Incident Photon to Converted Electron</i>)
η	Eficiência de conversão
η_{ww}	Eficiência de potência
η_{p}	Eficiência luminosa de potência
η_{L}	Eficiência luminosa de corrente
EQE	Eficiência quântica externa
TFL	Limitado preenchido por armadilha (<i>Trap Full Limit</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	35
1.1	Objetivos gerais	37
1.1.1	Objetivos específicos.....	37
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	39
2.1	Semicondutores orgânicos	39
2.2	Cristais líquidos	45
2.2.1	Contexto histórico	45
2.2.2	O estado líquido cristalino e sua classificação ..	48
2.2.3	Cristais líquidos colunares.....	51
2.3	Dispositivos optoeletrônicos.....	55
2.3.1	Diodo orgânico emissor de luz	55
2.3.2	Célula fotovoltaica orgânica.....	58
3	MATERIAIS	63
4	MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .	65
4.1	Métodos de caracterização.....	65
4.1.1	Microscopia óptica de luz polarizada	65
4.1.2	Difração de raios X.....	66
4.1.3	Espectroscopia de absorção e de fotoluminescência.....	70
4.1.4	Tempo de vida no estado excitado	72
4.1.5	Microscopia de força atômica.....	74
4.1.6	Caracterização elétrica.....	75
4.2	Preparação das amostras	80
4.2.1	Preparo das soluções.....	80
4.2.2	Corte e limpeza dos substratos de vidro	81

4.2.3	Deposição das soluções.....	81
4.3	Confecção dos dispositivos	82
4.3.1	Dispositivo para determinar a mobilidade de elétrons.....	83
4.3.2	Dispositivo para determinar a mobilidade de buracos.....	85
4.3.3	Dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al.....	88
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
5.1	Caracterização mesomórfica	91
5.1.1	Microscopia óptica de luz polarizada.....	91
5.1.2	Calorimetria diferencial de varredura	95
5.1.3	Difração de raios X	97
5.2	Caracterização óptica	101
5.2.1	Absorção e fotoluminescência dos materiais ...	101
5.2.2	Fotoluminescência variando a temperatura.....	105
5.2.3	Tempo de vida dos CLs no estado excitado.....	108
5.3	Caracterização eletroquímica	117
5.4	Caracterização morfológica.....	118
5.5	Análise morfológica dos CLs após tratamento térmico.....	126
5.6	Análise morfológica dos CLs variando o solvente...	133
5.7	Análise óptica e morfológica dos CLs após tratamento térmico em três espessuras distintas	138
5.8	Caracterização elétrica	151
5.8.1	Mobilidades dos materiais	151
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	175

7	REFERÊNCIAS	179
8	ANEXO	185
8.1	Modelo teórico para as curvas J x V	185

1 INTRODUÇÃO

No início do século XXI o ramo da eletrônica passou por uma nova evolução devido ao progresso do desenvolvimento e da compreensão dos semicondutores orgânicos, os quais adaptam as vantagens eletrônicas dos materiais semicondutores com os benefícios químicos. ^[1, 2] Os semicondutores orgânicos têm a capacidade de absorver e emitir luz e conduzir eletricidade, além disso, sua estrutura pode ser modificada por síntese química proporcionando, por exemplo, materiais com propriedades ópticas distintas. Estas características levam ao aumento na utilização de materiais orgânicos na eletrônica a cada ano. ^[2, 3] Atualmente os semicondutores orgânicos são objeto de grande interesse devido às suas aplicações em novas gerações de dispositivos optoeletrônicos, tais como os diodos emissores de luz (OLEDs - *Organic Light Emitting Diode*), as células fotovoltaicas orgânicas (OPVs - *Organic Photovoltaics*), os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs- *Organic Field Effect Transistors*), sensores, células de memória e transistores emissores de luz. ^[4] Estes materiais possibilitam a construção de dispositivos flexíveis, leves e com baixo custo de processamento através de uma variedade de técnicas como impressão, roll to roll, deposição por solução e deposição a vácuo. Isto torna os semicondutores orgânicos materiais atraentes para aplicações em dispositivos móveis com telas flexíveis e transparentes, monitores, painéis de iluminação, entre outros. ^[2, 3, 5]

A mobilidade de portadores de carga nos materiais orgânicos revela a eficiência do transporte de carga no dispositivo, uma vez que a mobilidade controla a velocidade de comutação dos OFETs, a intensidade dos OLEDs e a separação de carga nas OPVs. ^[5, 6] Os avanços na eletrônica orgânica tem se dado com o aumento contínuo da mobilidade de carga nos semicondutores orgânicos, os quais já superaram a mobilidade do silício amorfo (aproximadamente $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) aplicado comercialmente em monitores de tela plana. Porém, apesar da alta mobilidade já alcançada, os materiais orgânicos apresentam algumas limitações na estabilidade e na processabilidade. ^[5]

Os semicondutores orgânicos são geralmente divididos em moléculas pequenas e polímeros. Enquanto as moléculas pequenas são processadas por evaporação térmica a alto vácuo, os

polímeros são depositados a partir de solução. Estes materiais podem ter suas propriedades, como bandgap, solubilidade, estabilidade, entre outras, ajustadas alterando apenas a composição química. ^[4] Os materiais orgânicos à base de perileno diimida tetracarboxílico (PTCDIs) estão sendo investigados em OLEDs, OFETs, OPVs, entre outros, devido ao seu baixo custo, alto coeficiente de absorção, alta afinidade eletrônica e estabilidade fotoquímica e térmica. ^[7]

Dentre os semicondutores orgânicos, alguns materiais apresentam uma mesofase líquido cristalina estável entre o estado sólido e o estado líquido isotrópico e, portanto, estes materiais são chamados de cristais líquidos (CLs). ^[8, 9] Os CLs são considerados materiais promissores como semicondutores, pois apresentam auto-organização molecular capaz de resultar em mobilidades elevadas para os portadores de cargas, atingindo a mesma ordem de grandeza obtida para o silício amorfo. Além disso, os CLs podem ser facilmente processados por solução, assim como os polímeros ou por deposição a vácuo como as moléculas pequenas. Estes materiais, sob tratamento térmico adequado, possuem a capacidade de auto-cura dos defeitos estruturais, os quais podem atuar como armadilhas para os portadores de carga, reduzindo a condutividade elétrica. ^[10, 11] A mesofase é frequentemente sensível à aplicação de campo elétrico, campo magnético e efeitos de superfície, e a física destes materiais é normalmente incluída na grande área da “matéria mole” por serem materiais altamente deformáveis. Estas propriedades conduzem a muitos fenômenos não vistos em fases condensadas ordinárias, possibilitando aplicações em novas tecnologias. ^[12, 13]

Os cristais líquidos são classificados em termotrópicos e liotrópicos, apresentando diferentes fases, dependendo das mudanças na ordem orientacional e posicional das moléculas. Nos termotrópicos as transições de fase ocorrem principalmente sob influência da temperatura, enquanto que nos liotrópicos o parâmetro determinante é a concentração em um solvente adequado. Nos CLs termotrópicos, as mesofases são distintas, de acordo com a anisometria das moléculas. As moléculas que apresentam formato de bastão dão origem às fases calamíticas, sendo estas classificadas em nemática, colestérica e esmética. As moléculas que apresentam forma de disco formam as fases discóticas, e são subdivididas em nemática e colunar. Algumas

moléculas, entre elas as com forma de banana, são denominadas mesógenos não convencionais e emergiram como um novo campo de pesquisa na área de cristais líquidos.^[14, 15]

Nos cristais líquidos discóticos colunares a magnitude da mobilidade de carga é estabelecida fundamentalmente pelo grau de ordem e pela sobreposição dos orbitais π no interior das colunas. Assim, quando alinhados, eles são semicondutores quase unidimensionais e apresentam elevada mobilidade de portadores de carga. Outras características dos CLs discóticos colunares são a alta solubilidade em solventes orgânicos, a alta facilidade de processamento, a auto-organização e a capacidade de auto-cura dos defeitos estruturais. Estas propriedades tornam os CLDs colunares como promissores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, como os OLEDs e OPVs.^[6, 16, 17]

1.1 Objetivos gerais

Este trabalho visa caracterizar dois materiais inéditos eletronicamente complementares, ambos CLs colunares contendo centro aromático perileno e analisar as propriedades intrínsecas para potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

1.1.1 Objetivos específicos

- ❖ Caracterizar a mesofase colunar dos materiais, por meio de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC), e difração de raios X (DRX);
- ❖ Caracterizar as propriedades ópticas em solução e no estado sólido, através de espectroscopia de absorvância UV-Visível e espectroscopia de fotoluminescência;
- ❖ Investigar o comportamento da fotoluminescência em função da temperatura;
- ❖ Analisar o tempo de vida do estado excitado dos materiais individuais e misturados;
- ❖ Caracterizar morfologicamente os filmes finos, utilizando a microscopia de força atômica (AFM);

- ❖ Investigar os aspectos morfológicos dos filmes após tratamento térmico, por meio da microscopia de força atômica;
- ❖ Estudar a morfologia dos filmes finos na estrutura de dispositivo, usando três solventes distintos no preparo das soluções;
- ❖ Analisar o comportamento óptico e morfológico dos filmes finos, variando a espessura dos mesmos na estrutura de dispositivo, antes e após tratamento térmico;
- ❖ Determinar a mobilidade de buracos e a mobilidade de elétrons dos materiais, por meio da aplicação de um modelo teórico às curvas experimentais de densidade de corrente em função do potencial aplicado ($J \times V$), obtidas para os dispositivos com eletrodos similares;
- ❖ Determinar a mobilidade dos portadores de carga aplicando o modelo teórico às curvas experimentais de densidade de corrente em função do potencial aplicado obtidas para os dispositivos fabricados com eletrodos dissimilares.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Semicondutores orgânicos

Os semicondutores orgânicos são materiais à base de carbono e apresentam propriedades típicas dos semicondutores, entre elas, absorção e emissão de luz no espectro visível e condutividade elétrica suficiente para o funcionamento de dispositivos eletrônicos.^[2] O mercado industrial tem investido significativamente em dispositivos eletrônicos orgânicos (Figura 2-1), pela possibilidade de construir dispositivos de grande porte, baixo peso, flexíveis e, principalmente, com baixo custo.^[4, 18]

Figura 2-1– Display flexível usando tecnologia de transistores de filmes finos orgânicos da Plastic Logic combinado com materiais de plano frontal OLED da Novaled GmbH (Dresden, Alemanha) à esquerda. Painel solar flexível embutido no teto de uma parada de ônibus usando material orgânico (Massachusetts, EUA) à direita.



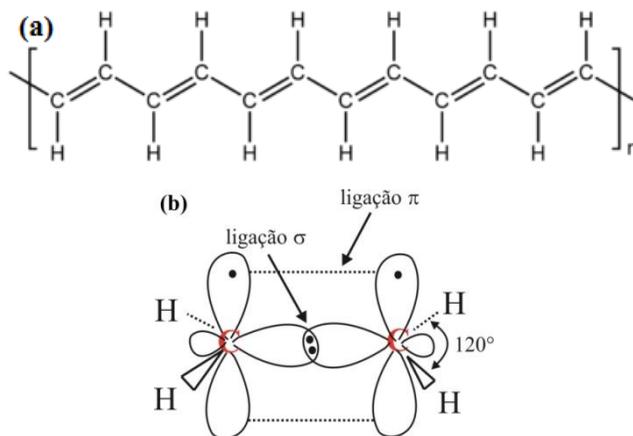
Fonte: Crédito e fabricação Plastic Logic (à esquerda) e Konarka Technologies, Inc (à direita).

Os materiais orgânicos apresentam uma natureza semicondutora distinta dos materiais inorgânicos. No semicondutor inorgânico a condutividade intrínseca está na faixa de 10^{-8} a $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, enquanto que nos semicondutores orgânicos a condutividade é basicamente extrínseca, sendo resultante da injeção de cargas pelos eletrodos, da dopagem ou da dissociação de pares elétron-buraco fotogerados. Nos semicondutores inorgânicos à temperatura ambiente, a energia térmica é suficiente para quebrar as ligações covalentes, resultando na geração de portadores de carga intrínsecos. Em contrapartida, nos semicondutores orgânicos, devido ao grande *bandgap*, cerca de 2 a 3 eV, a geração de portadores de carga intrínsecos dificilmente ocorre. A geração de pares elétron-buraco nos semicondutores

orgânicos ocorre em uma pequena faixa do espectro visível (400-600 nm), sendo este um fator limitante para aplicações optoeletrônicas. Outro contraste é a constante dielétrica, que nos inorgânicos é alta ($\epsilon=11$), e assim, os efeitos Coulombianos entre o elétron e buraco não são significativos, devido à blindagem dielétrica, enquanto que nos semicondutores orgânicos ela é baixa ($\epsilon=3,5$), e as interações Coulombianas são significativas, de modo que qualquer par elétron-buraco criado por excitação óptica é ligado por energia coulombiana de 0,5-1,0 eV.^[2]

Os polímeros são adequados para misturas, uma vez que quando misturados eles são termodinamicamente mais estáveis e menos vulneráveis à cristalização.^[1] Estes materiais possuem um sistema π -conjugado, caracterizados pela alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia principal (Figura 2-2a). Este sistema conjugado é formado pelos orbitais p_z hibridizados dos átomos de carbono das moléculas (Figura 2-2 b).^[1, 3] Uma vez que o carbono no estado fundamental possui seis elétrons, os quais estão dispostos na configuração $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, ele só pode fazer duas ligações covalentes. Caso um dos elétrons se movesse do orbital 2s para o orbital $2p_z$ vazio, ele passaria a realizar quatro ligações covalentes, no entanto, a energia de ligação excederia a energia necessária para promover um elétron do orbital 2s para o orbital $2p_z$. Logo, quando outros átomos como hidrogênio ou outro carbono, por exemplo, se aproximam do átomo de carbono as forças externas coexistentes compensam a diferença de energia entre os orbitais 2s e 2p, tornando-os degenerados e gerando orbitais híbridos a partir da combinação linear dos orbitais 2s e 2p.^[2]

Figura 2-2– Ilustração do (a) sistema π -conjugado representado pelo poliacetileno e em (b) da hibridização sp^2 para a molécula de eteno com suas respectivas ligações σ e π .



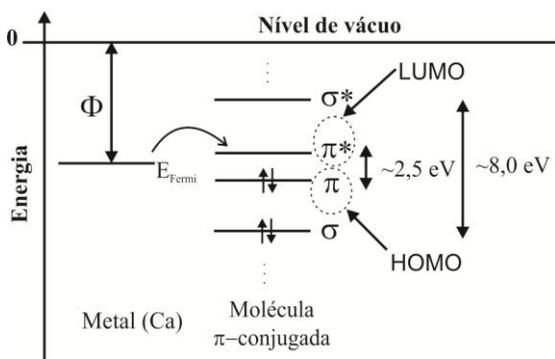
Fonte: Figura adaptada a partir da referência [01].

As moléculas π -conjugadas são referidas como semicondutores do tipo-p quando os portadores majoritários são os buracos e tipo-n quando os portadores majoritários são os elétrons. Entre os semicondutores orgânicos predominam os materiais tipo-p, e a maioria dos materiais tipo-n têm seus portadores aprisionados por oxidantes como oxigênio ou água quando estão em condições ambientes.^[5]

Nos semicondutores orgânicos a banda de condução é conhecida como LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e a banda de valência denomina-se HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*).^[19] A Figura 2-3 mostra os orbitais ligantes (σ , π) e a sequência dos orbitais antiligantes (π^* , σ^*), onde o HOMO (orbital ligante) e o LUMO (orbital antiligante) são chamados de orbitais de fronteira. Quando a diferença energética entre os orbitais de fronteira é muito maior do que a energia térmica, há o aparecimento da faixa de energia proibida, isto é, o bandgap. Assim, quando um elétron é injetado na molécula, ele entrará no orbital vazio que está com energia mais baixa, o LUMO. De forma similar, a injeção de buracos equivale a remover um elétron do HOMO para o eletrodo. A injeção de elétrons ou buracos depende da função trabalho do eletrodo (ϕ) e

dos níveis de energia HOMO e LUMO das moléculas. Se os orbitais de fronteira são σ e σ^* cujo o bandgap é alto (~ 8 eV), torna-se mais difícil ocorrer a injeção de carga a partir dos eletrodos em sólidos moleculares. Porém, se as transições ocorrem entre os orbitais π e π^* , cujo bandgap é próximo de ($2,5 \pm 0,5$) eV, os níveis de energia são favoráveis para a injeção a partir de eletrodos com materiais adequados, e com isso, esta estrutura é propícia para aplicações em semicondutores orgânicos.^[2, 3]

Figura 2-3 – Ilustração dos níveis energéticos dos orbitais ligante e anti-ligante no carbono em relação à função trabalho do metal (Φ), como por exemplo o cálcio.



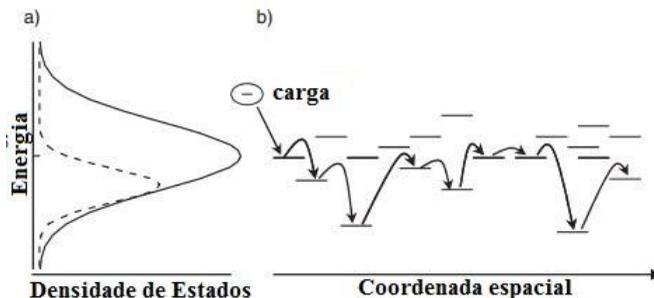
Fonte: Figura adaptada a partir da referência [02].

Na absorção da luz, quando os orbitais de fronteira são σ e σ^* , as transições ocorrem na faixa espectral ultravioleta, e quando os orbitais de fronteira são π e π^* as transições podem ocorrer na faixa espectral visível. Isto também se aplica à emissão de luz, ou seja, na transição de um elétron do LUMO para o HOMO. Como cada molécula pode ter o bandgap controlado pelo grau de conjugação, as propriedades optoeletrônicas dos materiais orgânicos podem ser ajustadas por síntese química.^[1, 3]

As bandas de energia HOMO e LUMO nos semicondutores orgânicos apresentam certa desordem posicional e energética, logo não podem ser consideradas como nos semicondutores inorgânicos, os quais possuem duas bandas de energia deslocalizadas separadas por um bandgap. Nos

semicondutores orgânicos, a densidade de estados é ampliada devido à desordem (ver Figura 2-4a) e pode ser modelada por uma distribuição Gaussiana de energia, resultando em estados localizados. Assim, o transporte dos portadores de carga é realizado através do “salto”, ou seja, os portadores de carga saltam de sítio em sítio, através das interações π - π (Figura 2-4b). De forma que o salto para um estado de energia maior requer energia de ativação, sendo este menos provável do que o salto para um estado de energia menor. Em temperaturas elevadas o transporte de carga é beneficiado, uma vez que os portadores de carga recebem energia necessária para superarem as barreiras, e saltarem entre os estados vizinhos.^[19-22]

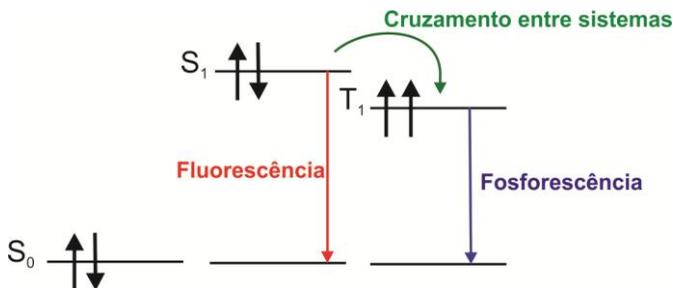
Figura 2-4 - a) Densidade de estados LUMO (linha sólida) e estados LUMO ocupado (linha pontilhada) para um semiconductor líquido-cristalino desordenado. b) As linhas horizontais indicam os níveis de energia de moléculas individuais em um conjunto de moléculas desordenadas. A seqüência das setas mostra um caminho arbitrário para um elétron transitar através do conjunto molecular.



Fonte: Figura extraída da referência [21].

O desempenho dos dispositivos está relacionado com a eficiência do transporte de carga, analisado através da mobilidade dos portadores de carga nos materiais orgânicos.^[5] A maioria dos semicondutores orgânicos desordenados apresenta defeitos estruturais e/ou impurezas, que podem atuar como armadilhas para os portadores de carga, reduzindo a mobilidade eletrônica.^[19]

Figura 2-5 - Representação esquemática do estado fundamental singlete (S_0), primeiro estado excitado singlete (S_1) e estado tripleto (T_1) e dos fenômenos de fluorescência, fosforescência e cruzamento entre sistemas.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [17].

Quando comparado com o silício amorfo os sólidos moleculares orgânicos são ligados por interações de van der Waals, implicando em uma ligação intermolecular consideravelmente mais fraca. Portanto, na fraca deslocalização das funções de onda eletrônica, as propriedades ópticas e o transporte de carga são afetadas. Esta deslocalização eletrônica nos semicondutores orgânicos acarreta em um estado de spin bem definido (singlete e tripleto), como em moléculas isoladas, sendo este um fator importante para a fotofísica destes materiais. A Figura 2-5 apresenta o primeiro estado excitado singlete (S_1), o estado tripleto (T_1) e o estado fundamental, sendo este o estado singlete com o nível HOMO contendo dois elétrons de spins opostos. A emissão radiativa de fluorescência ocorre a partir do estado excitado singlete, e de fosforescência decorre do estado tripleto, onde este processo é ineficiente em materiais orgânicos. O fenômeno de cruzamento entre sistemas realiza-se a partir da transição $S_1 \rightarrow T_1$, porém este processo é fraco em compostos orgânicos. Portanto, a eficiência quântica da eletroluminescência em OLEDs é limitada.^[1, 17] Além disso, os éxcitons (par elétron-buraco) são usualmente localizados em uma molécula tendo uma energia de ligação em torno de 0,5 a 1,0 eV. Com isso, na OPV esta energia de ligação precisa ser superada antes de dissociar o par elétron-buraco. Outra consequência é a pequena largura de banda proibida em relação aos semicondutores inorgânicos, resultando em mobilidades na faixa de 1 a 10 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ a temperatura ambiente.^[1, 3]

Os semicondutores inorgânicos apresentam mobilidades elevadas, porém são frágeis e difíceis de serem processados. De forma geral, os semicondutores orgânicos se classificam em moléculas pequenas, e em polímeros. Os polímeros apresentam facilidade no processamento através de solução e satisfazem os requisitos de fabricação de dispositivos optoeletrônicos de baixo custo, no entanto apresentam baixa mobilidade. Os cristais líquidos (CLs) apresentam uma situação intermediária, devido ao seu estado auto-organizado e ao dinamismo no processamento, mantendo uma significativa ordem supramolecular.^[5]

Os CLs têm fases intermediárias entre o estado sólido e o estado líquido, de maneira que as moléculas podem se movimentar como no estado líquido, devido às partes flexíveis da molécula, constituída por longas cadeias laterais, e ao mesmo tempo possuem ordenamento molecular como no estado sólido, sendo este comportamento provocado pelas interações de van der Waals entre os núcleos rígidos.^[2] Nos CLDs, as moléculas podem se empacotar umas sobre as outras formando macroestruturas colunares, com considerável sobreposição dos orbitais π . Esta auto-organização favorece a migração quase unidimensional dos portadores de carga com capacidade para alcançar elevadas mobilidades.^[10, 23]

2.2 Cristais líquidos

2.2.1 Contexto histórico

O botânico austríaco Friedrich Reinitzer, em 1888, nos seus estudos experimentais, ao aquecer benzoato de colesterila e acetato de colesterila, notou que ambos os compostos apresentavam dois pontos de fusão distintos. O benzoato de colesterila fundiu a 145,5 °C, ficando turvo e viscoso, e ao aumentar a temperatura para 178,5 °C o composto tornou-se isotrópico, claro e transparente, típico do estado líquido, sendo este fenômeno reversível. O outro composto, acetato de colesterila, apresentou um ponto de fusão a 94,8 °C e outro ponto de fusão em 114,3 °C.^[8, 9] Reinitzer acreditava que este fenômeno ocorria devido à presença de impurezas, porém, mesmo após várias tentativas e refinamento das amostras, ele observava sempre o mesmo comportamento nos compostos. Como Reinitzer não conseguia explicar este fenômeno, em 14 de março de 1888,

ele escreveu ao jovem físico alemão Otto Lehmann uma carta com 16 páginas descrevendo os dois pontos de fusão encontrados e junto enviou amostras dos dois materiais. Lehmann, posteriormente, confirmou as observações de Reinitzer, e percebeu que estava lidando com um novo estado da matéria, compreendido entre o estado sólido e o estado líquido, e apresentado apenas por certos materiais de forma fluida e turva. Ele também verificou que este estado mostrava uma dupla refração. Em 1889, em um artigo, Lehmann denominou estes materiais de cristais líquidos de fluxo ou cristais líquidos viscosos. Em seus estudos Lehmann encontrou compostos que exibiram até três pontos de fusão, e todas suas pesquisas se encontram em um livro intitulado “Liquid Crystals”. Nesta época vários cientistas foram céticos, afirmando que não passava de uma mistura de componentes sólidos e líquidos, enquanto outros subestimaram a importância do fenômeno.

Ludwig Gattermann, em 1890, publicou um artigo com a síntese completa de p-azoxyanisole, sendo este um material líquido cristalino entre 116 °C a 134 °C. Este material, por ter um método de síntese bem definido e por ter uma faixa de temperatura acessível, se tornou a escolha para os estudos seguintes referentes às propriedades dos cristais líquidos.^[9]

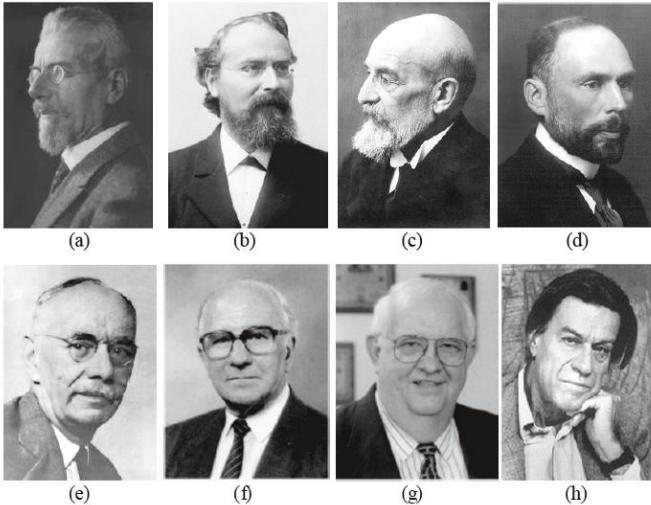
Em 1904, os cristais líquidos foram comercializados pela primeira vez.^[8] Nos anos posteriores o físico químico Rudolf Schenck de Marburg registrou 24 novos materiais líquidos cristalinos. Neste contexto, outro cientista importante foi o químico alemão Daniel Vorländer, da Universidade de Hall, que juntamente com seus alunos sintetizou centenas de materiais líquidos cristalinos, e pela primeira vez pode-se observar que um mesmo material podia apresentar mais de uma fase líquida cristalina.^[9, 24] Em 1922, George Friedel, um cristalógrafo, esclareceu que conforme seus aspectos estruturais, os CLs apresentam três tipos de organização molecular: esméctica, nemática e colestérica, e propôs o termo mesofase para descrever a fase líquido-cristalina. Em contrapartida, C. Mauguin estudou o comportamento do CL em filme fino (entre 10 a 150 µm) quando confinado entre placas, e verificou que eles se orientavam com campo magnético. Assim, Vsevolod Freédericksz e seu grupo de pesquisa no Instituto Físico-Técnico de Leningrad analisaram teoricamente os alinhamentos dos CLs por meio do campo magnético. Além disso, Carl W. Oseen e Hans Zöcher

desenvolveram um modelo matemático macroscópico para o estudo dos cristais líquidos e introduziram o parâmetro de ordem. Neste momento, a comunidade científica acreditou que as características relevantes já haviam sido descobertas, com isso diminuiu-se o interesse sobre os cristais líquidos. [8, 9, 24]

Na década de 1950, os trabalhos de Glenn Brown, George W. Gray e Charles Frank avigoraram o interesse em cristais líquidos; além do mais, Wilhelm Maier e Alfred Saupe, neste período, formularam uma teoria molecular dos CLs. [9] O interesse comercial nos cristais líquidos começou a crescer na década de 60, visto que na 2ª Conferência de Cristais Líquidos, realizada na Universidade de Kent em agosto de 1968, Heilmair apresentou o primeiro mostrador à base de cristais líquidos que funcionava à temperatura ambiente, o que fortaleceu o ressurgimento do interesse científico por esses materiais. A partir disso, começou a produção de mostradores para relógios, calculadoras, equipamentos de escritório, computadores, televisão miniatura, etc.; este progresso, nos estudos destes materiais, também culminou em um esclarecimento do funcionamento da membrana celular, assim como o entendimento de algumas doenças como a arteriosclerose e alguns tipos de anemia. [9, 24]

Em 1991, Pierre-Gilles de Gennes, em Paris, ganhou o Prêmio Nobel em prol dos seus estudos sobre a expansão da teoria das transições de fase de Lev Davidovich Landau em cristais líquidos, proporcionado à descrição do fenômeno da ordem molecular na mesofase líquida cristalina. [9] A Figura 2-6 apresenta alguns dos cientistas envolvidos na história dos cristais líquidos.

Figura 2-6 – Imagem de alguns dos cientistas envolvidos na história dos cristais líquidos. (a) Friedrich Reinitzer (1857–1927), (b) Otto Lehmann (1855–1922), (c) Georges Friedel (1865–1933), (d) Carl W. Oseen (1878–1944), (e) Hans Zöcher (1893–1969), (f) George W. Gray (1926), (g) James L. Ferguson (1934), (h) Pierre- Gilles de Gennes (1932–2007).



Fonte: Figura extraída da referência [09].

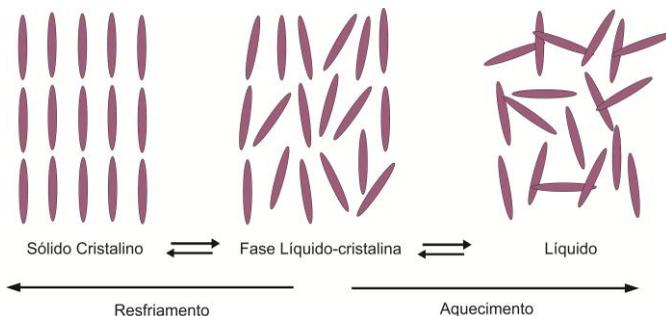
Atualmente, os cristais líquidos são competitivos com outras tecnologias, devido à facilidade de processabilidade, custo e durabilidade, encontrando aplicações em tecnologia de display e dispositivos optoeletrônicos.^[8, 13]

2.2.2 O estado líquido cristalino e sua classificação

Os cristais líquidos apresentam um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem posicional de longo alcance e orientacional do sólido cristalino, e a desordem de longo alcance do líquido isotrópico, conforme Figura 2-7. De forma que, com o aumento da temperatura há um aumento no grau de desordem. Os CLs possuem propriedades anisotrópicas como os sólidos cristalinos e propriedades fluidas como os líquidos isotrópicos. Contudo, assim como nos sólidos, líquidos e gases, as fases líquido-cristalinas são estados termodinamicamente estáveis da matéria. A forma molecular do cristal líquido, as interações moleculares específicas e a auto-

organização são fatores importantes, os quais conduziram à formação de diversas fases líquido-cristalinas. Estas mesofases são frequentemente sensíveis a pequenas perturbações, como campo elétrico e magnético e efeitos de superfície.^[12]

Figura 2-7 – Esquema ilustrativo da relação da mesofase líquido-cristalina com a fase líquida e com a fase sólida.

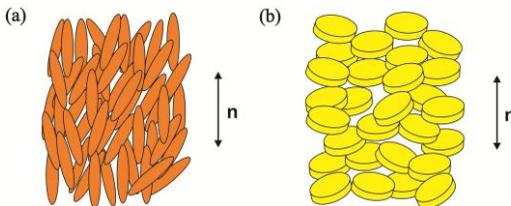


Fonte: Figura adaptada a partir da referência [08].

As moléculas do cristal líquido são propensas a se alinharem em paralelo umas com as outras devido às interações π - π , como consequência, as fases líquido-cristalinas apresentam ordem orientacional de longo alcance. As fases líquido-cristalinas são geralmente divididas em duas categorias: mesofases liotrópicas e mesofases termotrópicas. O termo mesofase vem da palavra grega meso, que significa "entre", ou seja, entre a fase cristal e a fase líquida. As mesofases liotrópicas são atingidas por dissolução do material anfifílico (constituído de uma parte polar e hidrofílica e uma parte apolar e hidrofóbica) em solventes adequados, sendo neste caso, a concentração o parâmetro mais importante para as transições de fase. As mesofases termotrópicas são alcançadas por efeito da temperatura sobre o material puro ou sobre uma mistura dos materiais durante o processo de aquecimento do sólido cristalino ou resfriamento do líquido isotrópico. Os cristais líquidos descobertos por Reinitzer e pelos primeiros pesquisadores eram todos termotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos são investigados principalmente nos campos da bioquímica, biofísica e biônica, sendo a membrana de uma célula biológica constituída por CLs liotrópicos assim como os esteróides, glicolípidos, fosfolípidos, lipossomas.^[8, 9, 12]

Para que os cristais líquidos termotrópicos exibam mesofase, o mesógeno, isto é, a molécula responsável pela formação da fase líquido-cristalina, deve apresentar característica anisométrica. ^[25] O mesógeno consiste normalmente em um núcleo rígido, com uma ou várias cadeias flexíveis que circundam o núcleo, impedindo que o mesmo cristalize completamente. ^[26] A direção de orientação média das moléculas é fornecida por um vetor unitário chamado diretor (\mathbf{n}). Geralmente, os cristais líquidos termotrópicos são distinguidos em calamíticos ou discóticos, conforme a forma molecular das moléculas constituintes. A denominação calamítica é dada às moléculas que apresentam formato de bastão (Figura 2-8a). Elas representam a maioria das fases líquido-cristalinas tradicionais e formam as fases classificadas em nemática, colestérica e esméctica.

Figura 2-8 - Ilustração dos cristais líquidos termotrópicos na (a) mesofase calamítica e na (b) mesofase discótica, onde \mathbf{n} representa o vetor diretor.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

Nos calamíticos, uma característica estrutural comum é um núcleo relativamente rígido e dois grupos terminais flexíveis (Figura 2-9a). Os mesógenos discóticos, são assim chamados devido a sua forma molecular de disco (Figura 2-8b). A característica estrutural comum é a ligação de seis grupos terminais flexíveis a um núcleo rígido (Figura 2-9b). Na fase colunar, as moléculas se auto-organizam em colunas e estas colunas podem se arranjar de formas diferentes, levando à mesofases: colunar hexagonal, retangular, cúbicas, etc. Além disso, as moléculas discóticas também podem formar fases nemáticas. ^[14, 15, 27]

Figura 2-9 – Ilustração da característica estrutural dos CLs (a) calamíticos, com um núcleo rígido e duas cadeias flexíveis e dos CLs (b) discóticos, com um núcleo rígido e seis cadeias flexíveis.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

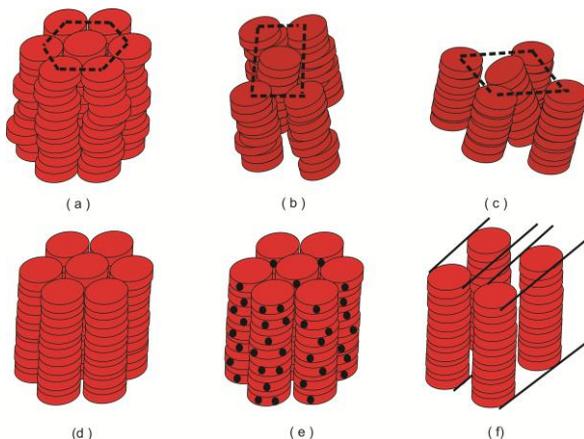
Os mesógenos não convencionais são aqueles que exibem propriedades extraordinárias. Alguns desses mesógenos, como o de forma de banana, se tornaram um novo campo de pesquisa na área de cristais líquidos.^[14]

A caracterização da mesofase pode ser feita por diversas técnicas experimentais. A primeira identificação da mesofase é feita por microscopia óptica de luz polarizada, pela visualização das texturas características. A calorimetria diferencial de varredura é realizada para determinar as temperaturas de transição e as entalpias associadas com as transições. Utiliza-se a difração de raios X para confirmar o arranjo estrutural e a presença de ordem de longo alcance da mesofase.^[8, 13]

2.2.3 Cristais líquidos colunares

Em 1977, Chandrasekhar descobriu os cristais líquidos discóticos (CLDs), e desde então, estes materiais têm atraído a atenção de muitos pesquisadores. S. Kumar fez uma revisão detalhada dos aspectos químicos dos CLDs, e relatou a existência de seis fases colunares distintas: colunar hexagonal (Col_{hex}) (Figura 2-10a), colunar retangular (Col_r) (Figura 2-10b), colunar oblíqua (Col_{ob}) (Figura 2-10c), colunar plástica (Col_p) (Figura 2-10d), colunar helicoidal (Figura 2-10e) e colunar lamelar (Figura 2-10f). As mesofases colunar hexagonal e colunar retangular são as mais comumente observadas.^[6, 12, 17] É importante ressaltar que alguns materiais líquido-cristalinos apresentam polimorfismo, ou seja, a existência de mais de uma mesofase colunar.^[16]

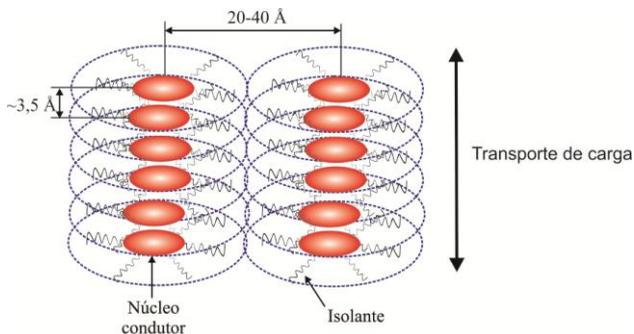
Figura 2-10– Ilustração das mesofases colunares (a) hexagonal (Col_{hex}), (b) retangular (Col_r), (c) oblíqua (Col_{ob}), (d) plástica (Col_p), (e) helicoidal e (f) lamelar.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [17].

Na mesofase colunar, conforme mostra a Figura 2-11, a distância intracolunar, ou seja, a distância núcleo-núcleo ao longo da direção da coluna é tipicamente da ordem de 3,5 Å, a qual é suficiente para permitir o salto dos portadores de carga entre as moléculas vizinhas, ao longo do eixo colunar. A distância intercolunar, ou seja, a distância entre duas colunas adjacentes, é tipicamente da ordem de 20-40 Å, dependendo do comprimento das cadeias laterais. Com isso, as interações entre as moléculas vizinhas dentro de uma mesma coluna (intracolunares) são mais fortes do que as interações entre as colunas vizinhas (intercolunares). Além disso, as cadeias flexíveis em torno do núcleo atuam como isolantes, levando a anisotropia na mobilidade. As colunas dos CLDs alinhados são referidas como fios condutores quase unidimensionais, de forma que a estrutura do núcleo conjugado regula suas propriedades eletrônicas, enquanto que as cadeias periféricas flexíveis juntamente com os núcleos aromáticos controlam a auto-organização. ^[6, 12]

Figura 2-11 – Representação da mesofase colunar atuando como um sistema de condução quase unidimensional.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [12].

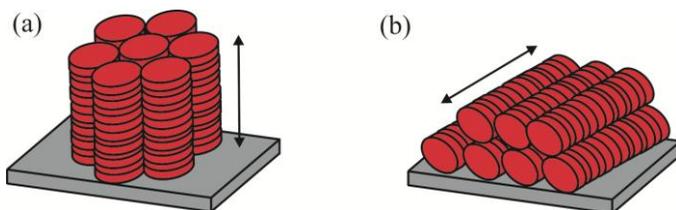
A magnitude da mobilidade de carga nos CLDs é determinada, fundamentalmente, pelo grau de ordem, pelo dinamismo dos discos (movimentos rotacionais e translacionais das moléculas), e pela sobreposição dos orbitais π ao longo das colunas. Com isso, a capacidade de controlar a ordem estrutural e o alinhamento dos CLDs é crucial para se obter uma mobilidade de portadores de carga elevada ($0,2-1,3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Dependendo do potencial de ionização ou da afinidade eletrônica, os CLDs, sob algumas condições, podem ser portadores de elétrons, ou de buracos ou de ambos. No entanto, na literatura os CLDs, em sua maioria, são transportadores de buracos. [6, 16, 17]

Os CLDs possuem propriedades vantajosas para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos orgânicos, entre elas a predisposição para automontagem de longo alcance, capacidade de auto-cura dos defeitos estruturais, facilidade de processamento, alta solubilidade em solventes orgânicos e alta mobilidade dos portadores de carga. [6] As propriedades ópticas anisotrópicas são as características mais notáveis dos CLs para as aplicações em dispositivos. Devido à sua forma e anisotropia de polarização, eles são birrefringentes, exibindo propriedades distintas. Assim, a ordem e, portanto, a birrefringência podem ser manipuladas, por exemplo, com a ajuda de campos magnéticos, elétricos ou ópticos bastante fracos. [13]

O alinhamento dos CLDs pode ser obtido de maneira homeotrópica (face-on), no qual os discos se alinham com o eixo

colunar perpendicular ao substrato e, portanto, o transporte de carga ocorre perpendicular à superfície (Figura 2-12a), sendo este tipo de alinhamento ideal para dispositivos OPVs e OLEDs. Em contrapartida, no alinhamento planar (edge-on) as colunas adotam uma configuração paralela ao substrato e, assim, o transporte de carga ocorre de forma paralela à superfície (Figura 2-12b), conforme requerido para dispositivos OFETs. Diversas técnicas têm sido aplicadas para alinhar CLDs, entre eles o tratamento térmico, a aplicação de campo magnético, campo elétrico e tratamentos de superfícies. Além disso, a partir do lento resfriamento da fase isotrópica, pode-se conduzir ao alinhamento homeotrópico, com o CL confinado entre duas superfícies sólidas.^[6, 17, 22]

Figura 2-12 – Representação do (a) alinhamento homeotrópico (face-on) e (b) alinhamento planar (edge-on) da mesofase discótica colunar. A seta na ilustração indica a direção do transporte de carga.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [6].

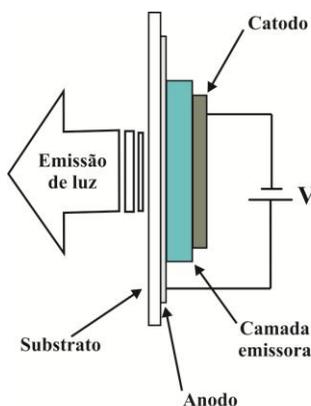
Um conceito bem explorado no campo dos CLDs está relacionado com a ordem molecular. Aumentando o tamanho do núcleo aromático das moléculas discóticas acarretará em um aumento da mobilidade dos portadores de cargas. Porém, as moléculas com núcleos aromáticos maiores têm temperaturas de transição da fase líquido-cristalina para a fase isotrópica bem elevada e, além disso, apresentam solubilidade fraca. Uma forma de melhorar as propriedades de condução dos CLDs está na incorporação de nanopartículas metálicas e semicondutoras nas fases colunares. Portanto, o aumento da condutividade nos CL termotrópicos discóticos é um desafio de engenharia.^[12, 16]

2.3 Dispositivos optoeletrônicos

2.3.1 Diodo orgânico emissor de luz

A estrutura básica de um diodo orgânico emissor de luz (OLED) é apresentada na Figura 2-13, onde a camada emissora é intercalada entre dois eletrodos (anodo e catodo), de forma que um dos dois eletrodos deve ser transparente (ou semitransparente) para permitir a passagem de luz. ^[3, 17, 19]

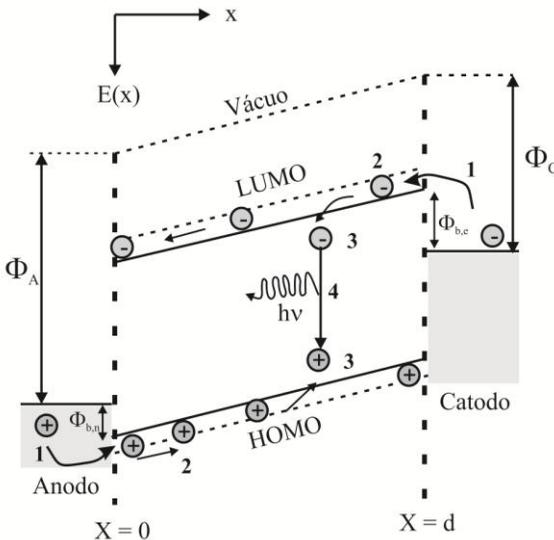
Figura 2-13 – Estrutura mais simples de um OLED: eletrodo/camada emissora/eletrodo.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [17].

O princípio de funcionamento do OLED conforme pode ser visto na Figura 2-14, consiste na polarização direta (aplicação de potencial negativo no catodo, e aplicação de potencial positivo no anodo), onde o catodo injeta elétrons no LUMO da camada emissora e o anodo injeta buracos no HOMO da camada emissora. Em seguida, os elétrons e os buracos são transportados na camada emissora, até formarem o éxciton. Em seguida, ocorre a recombinação do éxciton resultando na geração de um fóton, ou seja, na emissão de luz.

Figura 2-14 – Diagrama de energia e ilustração de um processo ideal de funcionamento de um OLED na estrutura de monocamada. Sob polarização direta o processo se divide em quatro etapas: 1) Injeção, 2) transporte das cargas, 3) formação do éxciton e 4) recombinação do éxciton com emissão de luz. A espessura da camada orgânica é representada por d . ϕ_A e ϕ_C são as funções trabalho do anodo e do catodo. $\phi_{B,n}$ e $\phi_{B,e}$ são as barreiras de ativação para injeção de elétrons e buracos.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [16].

Para que ocorra a injeção de elétrons e buracos na camada emissora, as barreiras de ativação de buracos e elétrons, $\phi_{B,n}$ e $\phi_{B,e}$, respectivamente, precisam ser superadas. O espectro de emissão da camada emissora está diretamente relacionado com o seu bandgap. O contato do eletrodo com a camada emissora gera uma tensão interna, isto é, um campo interno é incorporado. No entanto, o transporte dos portadores de carga não ocorre quando não há uma tensão externa sendo aplicada, pois somente quando a tensão externa é maior em magnitude do que a tensão interna, que pode haver um fluxo de corrente. ^[17, 19]

Após a formação do éxciton, o par elétron-buraco pode formar um estado excitado singleto ou tripleto, sendo que em ambos os estados de excitação o éxciton pode decair radiativamente e, assim, contribuir para a eletroluminescência. Embora nos OLEDs seja predominante a fluorescência dos

éxcitons singletos, existem também importantes emissores de tripleto. ^[19]Em equilíbrio térmico o dispositivo pode apresentar barreiras de energia para o transporte dos portadores de carga e, também podem ocorrer recombinações fora da camada ativa ou mesmo perdas por decaimento não radioativo ou por vibração da rede (fônon), reduzindo a eficiência do OLED. Com isso, para auxiliar e reduzir as barreiras energéticas para a injeção dos portadores, aplica-se materiais como o PEDOT:PSS (poli (3,4-etilenodioxitiofeno)) para a função de transporte de buracos e, em contrapartida, materiais como a hidroxiquinolina de alumínio (Alq3) para o transporte de elétrons. ^[3]

No OLED de monocamada em seu estado estacionário, ao injetar elétrons e buracos na mesma quantidade por unidade de tempo, a recombinação ocorrerá mais próxima do catodo, se a mobilidade de buracos for muito maior do que a mobilidade de elétrons. Com isso, ocorrerá um aumento na recombinação não radiativa e, conseqüentemente, uma redução na eficiência luminosa. Por outro lado, se forem injetados elétrons e buracos em quantidade diferentes por unidade de tempo, a carga em excesso não contribuirá para a emissão de luz e assim também reduzirá a eficiência do OLED. ^[19]

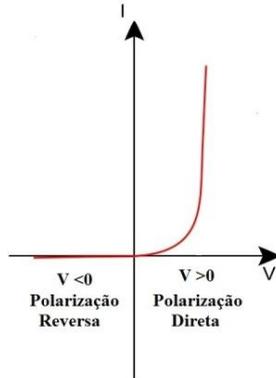
Com o intuito de aumentar a eficiência dos OLEDs estudos mostram que é necessário o uso do estado tripleto e também reduzir as perdas por reflexão. Além disso, empregar uma camada de emissão com rendimento quântico mais elevado e manter o equilíbrio na injeção de elétrons e buracos. Outra proposta é fabricar OLEDs com diversas camadas emissoras, das quais cada uma estimularia cada etapa do processo da eletroluminescência sem perturbar os demais processos. ^[19]

As características fundamentais para um bom funcionamento do OLED são um transporte eficiente de carga e uma emissão efetiva. Assim, os CLDs colunares, por serem excelentes transportadores de carga, chamaram a atenção para aplicação em OLEDs. Wendorff mostrou pela primeira vez o uso de CLDs em OLEDs de monocamada, em seguida, Bacher apresentou OLEDs de bicamada com compostos de trifênileno polimérico. ^[17]

A Figura 2-15 apresenta a curva característica de um diodo, em que na polarização direta há passagem de corrente elétrica. O desempenho de um OLED é caracterizado através da eficiência de potência (η_{pw}), eficiência luminosa de potência (η_p),

eficiência luminosa de corrente (η_L) e eficiência quântica externa (EQE). As características típicas do OLED são representadas por meio de um gráfico J-V-L (densidade de corrente - tensão - luminância), e geralmente a luminância é proporcional à densidade de corrente, apontando que a eficiência quântica é constante em uma faixa de corrente ampla. [3, 28]

Figura 2-15 – Curva característica de um diodo.

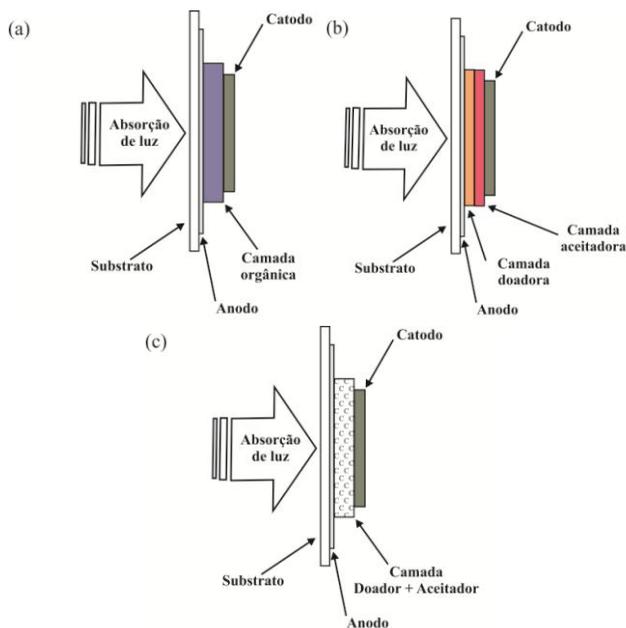


Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

2.3.2 Célula fotovoltaica orgânica

A célula fotovoltaica orgânica tem a função de converter energia luminosa em energia elétrica. A estrutura básica de um OPV de monocamada, apresentada na Figura 2-16a, é formada por uma camada ativa intercalada entre dois eletrodos, uma camada transparente com a função de coletar buracos e outra com a função de coletar elétrons. Na estrutura básica de heterojunção de bicamada (Figura 2-16b) a camada ativa é formada por duas camadas: uma doadora de elétrons e outra aceitadora de elétrons, que são intercaladas entre dois eletrodos como na estrutura de monocamada. Em contrapartida, na estrutura básica de heterojunção de volume (Figura 2-16c) a camada ativa é formada pela mistura de dois materiais, um doador de elétrons e outro aceitador de elétrons também intercalado entre dois eletrodos. [3, 17]

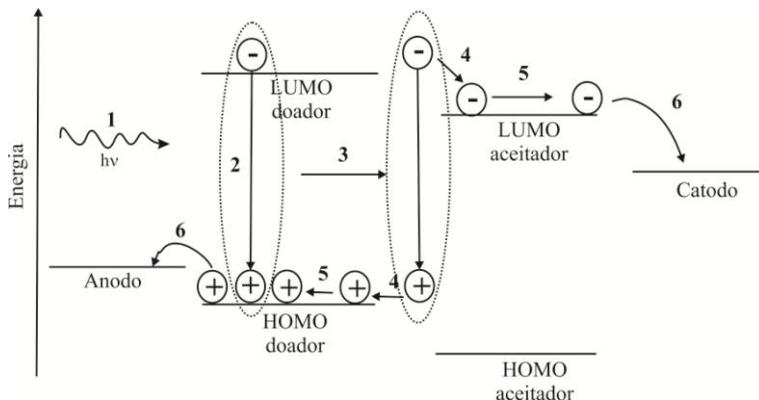
Figura 2-16 – Estrutura básica da célula fotovoltaica orgânica em (a) monocamada, (b) heterojunção de bicamada e em (c) heterojunção de volume.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

Na célula fotovoltaica orgânica de heterojunção de bicamada (Figura 2-17) o elétron da camada ativa, ao absorver fótons, transita do estado fundamental para o estado excitado. Logo, o elétron no estado excitado forma o éxciton (par elétron-buraco) fortemente ligado. Em seguida, ocorre a difusão do éxciton até a interface entre a camada doadora e a camada aceitadora. Na interface o éxciton é dissociado, e assim os portadores de carga são transportados (elétron no LUMO do aceitador e o buraco no HOMO do doador), de forma que a diferença das funções trabalho dos eletrodos gera um campo elétrico interno que causa a coleta destes portadores livres pelos respectivos eletrodos. ^[3, 17, 19]

Figura 2-17 – Diagrama de energia e ilustração de um processo ideal de funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica na estrutura de heterojunção de bicamada. O processo se divide em seis etapas: 1) Absorção de fótons, 2) Formação do éxciton, 3) Difusão do éxciton, 4) Dissociação do éxciton, 5) transporte dos portadores de carga e 6) coleta dos portadores de carga no eletrodo correspondente.



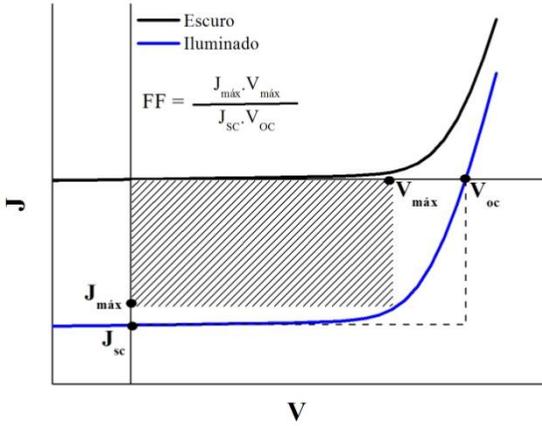
Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

O mecanismo de absorção dos fótons é o primeiro parâmetro importante, pois está diretamente relacionado com a quantidade de éxcitons formados. O éxciton formado se move, por saltos, entre sítios vizinhos, de forma que a eficiência do transporte é limitada pelo comprimento de difusão, ou seja, pela distância a qual os éxcitons podem percorrer antes de recombinarem. A energia de ligação do éxciton (E_{BE}) é da ordem de 0,4 a 1,2 eV em materiais orgânicos e à temperatura ambiente $E_{BE} \gg KT$, onde K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Assim, os éxcitons formados não podem ser dissociados termicamente. Logo, para ocorrer a dissociação dos éxcitons a energia de ligação precisa ser superada. Além disso, a dissociação do éxciton deve ocorrer em uma escala de tempo inferior a 100 fs na interface doador-aceitador, uma vez que os processos concorrentes, como a recombinação radiativa (fluorescência e fosforescência), a recombinação não radiativa por reação de fônon (calor) e processos de recombinação nos eletrodos metálicos, ocorrem em uma escala de tempo de nanosegundos ou sub-nanosegundos.^[17, 19]

Os cristais líquidos discóticos colunares como camada ativa nas OPVs são vantajosos em relação a outros materiais orgânicos. Eles exibem uma mesofase altamente ordenada quando alinhados homeotropicamente, oferecendo grande comprimento de difusão do éxciton e alta mobilidade dos portadores de carga, sendo estes parâmetros fundamentais para a eficiência da célula fotovoltaica orgânica. Além disso, os núcleos aromáticos π -conjugados são grandes, gerando uma absorção ao longo do espectro solar. Os CLDs mais promissores investigados para células fotovoltaicas são as porfirinas, ftalocianinas, trifenilenos, perilenos e derivados. Em 1990, Gregg publicou o primeiro filme de porfirina com efeito fotovoltaico na estrutura de monocamada. Anos mais tarde, Petritsch relatou o desempenho de uma célula fotovoltaica em heterojunção de bicamada composta por um derivado de ftalocianina como doadora e um derivado de perileno como aceitador. Uma melhoria no desempenho das células fotovoltaicas orgânicas foi marcada pela heterojunção de volume composta pelo doador HBC (hexabenzocoronene) com o composto aceitador perileno, em que se alcançou uma eficiência quântica externa máxima de 34% e uma eficiência de conversão de energia (*IPCE*) em torno de 2%. Atualmente, existem também estudos de células fotovoltaicas orgânicas compostas por cristais líquidos discótico como doadores e polímeros como aceitadores em busca de um melhor desempenho.^[17]

As grandezas mensuráveis da célula fotovoltaica são a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de preenchimento (*FF*), eficiência quântica externa (*EQE*) e a eficiência de conversão (η). A curva característica de uma célula fotovoltaica corrente-tensão no escuro é típica de um diodo, conforme mostrado na figura 2.18. A curva com iluminação muda na faixa de corrente negativa ($J < 0$) devido aos portadores de carga fotogerados (Figura 2-18).^[3, 17]

Figura 2-18 – Curva característica J x V de uma célula fotovoltaica sob iluminação e no escuro.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

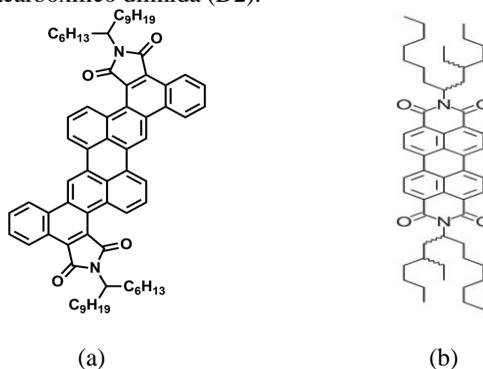
3 MATERIAIS

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

Os materiais derivados do centro perileno normalmente apresentam alto coeficiente de absorção e alto rendimento quântico de fluorescência. Com isso, esses materiais se tornam candidatos promissores para aplicações em células fotovoltaicas orgânicas (OPVs), diodos orgânicos emissores de luz (OLED) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs).^[29]

Na figura 3.1 estão apresentadas as estruturas moleculares dos CLs colunares estudados: dinaftoperileno-tetracarboxidiimidas (Figura 3-1a) de peso molecular de 1039,4 g/mol e o perileno-tetracarboxílico diimida (Figura 3-1b) de peso molecular de 839,2 g/mol. Neste trabalho para simplificar a nomenclatura os materiais foram denominados M1 (dinaftoperileno-tetracarboxidiimidas) e D2 (perileno-tetracarboxílico diimida).

Figura 3-1 – Estrutura molecular dos materiais líquido-cristalinos colunares (a) dinaftoperileno-tetracarboxidiimidas (M1) e (b) perileno-tetracarboxílico diimida (D2).



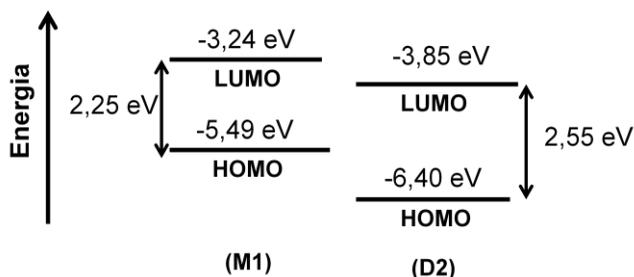
Fonte: Figura adaptada a partir das referências [30 e 31].

O material M1 apresenta mesofase colunar de simetria hexagonal, sendo esta mesofase estável e persistindo até a temperatura ambiente após o resfriamento a partir da fase

isotrópica. De forma que este material, em 279 °C, transita da mesofase colunar hexagonal para a fase isotrópica. Além disso, os valores dos níveis de energia HOMO (-5,49 eV) e LUMO (-3,24 eV), obtidos por voltametria de pulso diferenciado, indicam que o material M1 é consideravelmente menos deficiente de elétrons do que os perilenos-3,4,9,10-tetracarboxidiimidás (PTCDIs) semelhantes, ou seja, um doador de elétrons que pode ser aplicado em dispositivos de heterojunção combinadas com materiais do tipo PTCDIs.^[30]

O material D2 apresenta mesofase colunar de simetria hexagonal à temperatura ambiente, persistindo após o resfriamento a partir da fase isotrópica. Sendo que este composto, em 164 °C, transita da mesofase colunar hexagonal para a fase isotrópica. Os perileno-tetracarboxílico diimidás (PDIs) são uma classe elevada de materiais aceitadores de elétrons fortemente fluorescentes para optoeletrônica orgânica. Os níveis de energia HOMO (-6,40 eV) e LUMO (-3,85 eV) do composto D2, que se encontra na literatura, e os níveis de energia do composto M1 são complementares eletronicamente (ver Figura 3-2), sendo assim promissores para aplicação em OPVs. O composto M1 será um possível doador de elétrons por ter baixo potencial de ionização e o composto D2 um possível aceitador de elétrons por possuir alta afinidade eletrônica.^[31]

Figura 3-2 – Esquema dos níveis de energia dos compostos M1 e D2.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

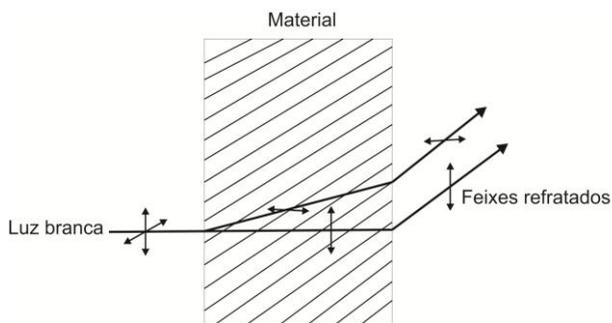
4.1 Métodos de caracterização

Neste trabalho os métodos utilizados para a caracterização dos materiais estão descritos a seguir.

4.1.1 Microscopia óptica de luz polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) é um método essencial para estudar as texturas exibidas pelas mesofases dos CLs. No MOLP a luz é polarizada por um prisma de quartzo chamado de polarizador. A luz polarizada passa pela amostra e, conseqüentemente, por um segundo prisma, denominado analisador. Quando o polarizador e analisador estão descruzados - os feixes luminosos têm um trajeto paralelo – a amostra pode ser observada. Se o analisador tem o seu eixo formando um ângulo reto com o polarizador (cruzado) nenhuma luz é alcançada, logo o campo de visão é escuro.^[15]

Figura 4-1 – Ilustração do fenômeno da birrefringência, sendo esta uma característica dos cristais e dos cristais líquidos.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [32].

Os materiais líquidos cristalinos possuem uma propriedade física denominada birrefringência ou anisotropia óptica, na qual a luz branca que atravessa o material é dividida em dois feixes refratados com ângulos distintos, e que se propagam paralelos entre si. Esses dois feixes são polarizados e se propagam perpendicularmente um ao outro (Figura 4-1).^[32]

Devido à propriedade de birrefringência dos materiais líquidos cristalinos, quando o polarizador e o analisador de um microscópio óptico estão cruzados ocorre uma defasagem nas componentes do campo elétrico da luz, formando assim uma imagem denominada textura. Assim, as mesofases são identificadas por meio da observação dessas texturas ópticas e comparando-as com as texturas existentes na literatura. Além disso, utiliza-se o método do MOLP para verificar se a mesofase está alinhada homeotropicamente. Ao posicionarmos a amostra do material no seu estado líquido cristalino com o polarizador e o analisador cruzados, se o campo de visão é preto, tem-se então um alinhamento homeotrópico. Pois, neste caso, o eixo óptico coincide com o eixo colunar e assim, ocorre a extinção da luz. No MOLP quando o material está na fase isotrópica e o polarizador e o analisador estão cruzados, o campo de visão também é escuro.

Para investigar a textura exibida pelo material M1 uma pequena quantidade do pó foi colocada entre duas lâminas de vidro. Em seguida, foi iniciado o processo de aquecimento da amostra até a temperatura da fase isotrópica, e posteriormente foi iniciado o processo de resfriamento. As imagens das texturas foram capturadas nesta etapa até a temperatura ambiente. O material D2 foi investigado através de um filme depositado por casting entre duas lâminas de vidro, de forma que passou pelo mesmo procedimento citado anteriormente.

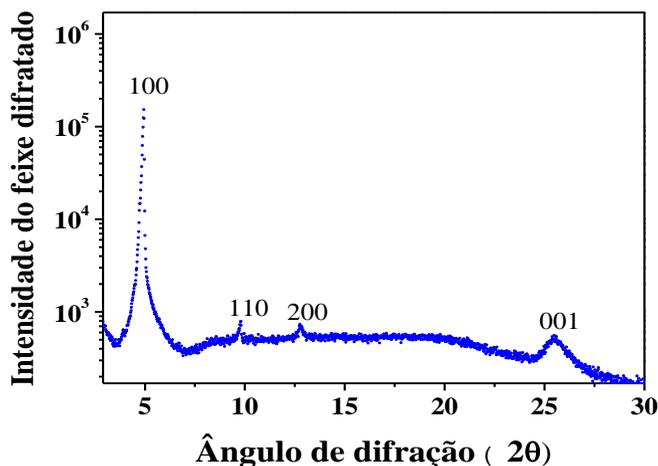
Nesta caracterização realizada pela mestrandia utilizou-se o microscópio óptico de luz polarizada pertencente ao grupo de pesquisa LOOSA (Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos) do Departamento de Física da UFSC. O MOLP é do modelo Olympus BX 50 equipado com um estágio de aquecimento modelo Mettler Toledo FP-82 com controle de temperatura de 0,1 °C de precisão. As imagens foram capturas por uma câmera acoplada ao microscópio.

4.1.2 Difração de raios X

A difração de raios X corresponde ao espalhamento da radiação eletromagnética provocado pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos que compõem o material estudado. Neste método, utiliza-se o material em pó, para que exista uma orientação aleatória do composto, ou seja,

assegurar que algumas das partículas estejam orientadas em relação ao feixe de raios X, assim as condições de difração da lei de Bragg ($2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda$) são satisfeitas. A Figura 4-2 é um difratograma com a intensidade do feixe difratado em função dos ângulos de difração 2θ de uma amostra.

Figura 4-2 – Ilustração de um difratograma com os índices de Miller em destaque nas reflexões.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

Para um material líquido cristalino um espectro de DRX geralmente é dividido em reflexões de Bragg na região de baixo ângulo ($2\theta \sim 3^\circ - 10^\circ$) e reflexões na região de alto ângulo ($2\theta \sim 20^\circ - 25^\circ$). O surgimento de reflexões nestas regiões é um indicativo qualitativo do grau de ordem presente na mesofase, de forma que quanto mais intensa for a primeira reflexão e quanto maior for a quantidade de reflexões secundárias, mais organizada é a mesofase. As reflexões na região de baixo ângulo estão relacionadas com as distâncias entre os planos moleculares e a reflexão mais larga na região de alto ângulo está relacionada às distâncias entre as colunas vizinhas na mesofase colunar e entre os discos em uma mesma coluna. ^[22, 33]

As distâncias interplanares dos planos (d_{hkl}) do material líquido cristalino são determinadas pela razão entre a posição da

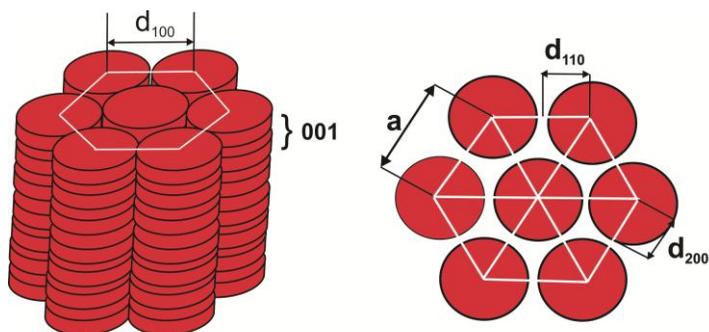
primeira reflexão em relação às demais reflexões na região de baixo ângulo. Para uma mesofase colunar hexagonal as razões são: $1 = d_{100}$, $\sqrt{3} = d_{100}/d_{110}$, $2 = d_{100}/d_{200}$, $\sqrt{7} = d_{100}/d_{210}$, $3 = d_{100}/d_{300}$, $\sqrt{12} = d_{100}/d_{220}\dots$, o aparecimento destas reflexões está relacionado à periodicidade de longo alcance da estrutura hexagonal. A partir das reflexões observadas nesta região é possível obter a distância intercolunar (parâmetro de rede a) utilizando a seguinte relação^[22, 34]:

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + 2d_{200} + \dots), \quad (4.1)$$

em que n é o número de reflexões de Bragg, pois há casos em que determinadas reflexões não aparecem no difratograma.

O difratograma da figura 4.2 ilustra a mesofase colunar hexagonal, onde a reflexão de Bragg (100) está associada ao diâmetro da molécula. A reflexão de Bragg (001) observada na região de alto ângulo ($2\theta \sim 25^\circ$) está relacionada com a distância entre as moléculas discóticas de uma mesma coluna (distância intracolunar). O aparecimento desta reflexão indica a existência de ordem posicional de curto alcance no interior das colunas. Estas correlações correspondem a uma distância média entre os discos de aproximadamente $3,5 \text{ \AA}$.^[2,3] A Figura 4-3 mostra o parâmetro de rede a e as distâncias associadas às reflexões de Bragg d_{100} , d_{110} , d_{200} , bem como, a distância entre os discos (001) para um cristal líquido discótico com mesofase colunar hexagonal.^[34, 35]

Figura 4-3 – Ilustração das distâncias associadas às reflexões de Bragg (d_{100} , d_{110} e d_{200}), o parâmetro de rede a e a distância entre os discos (001).



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

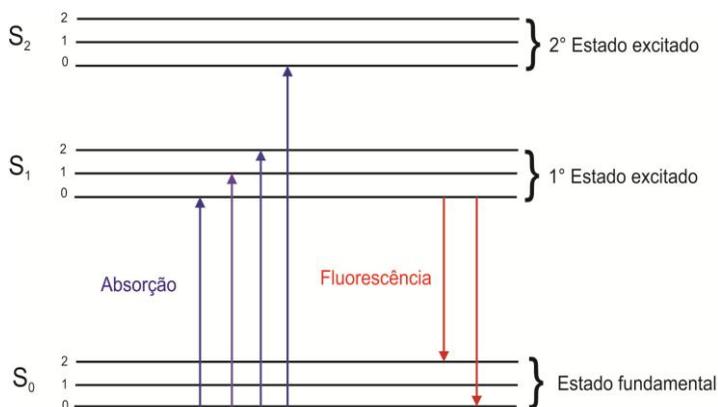
Para preparar as amostras utilizou-se o estágio de aquecimento Mettler Toledo FP82, em que uma pequena quantidade do material foi depositada sobre uma lâmina de vidro e a mesma foi aquecida até a temperatura da fase isotrópica com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Em seguida, a amostra foi resfriada até atingir a temperatura ambiente. A partir disso, a amostra foi então colocada na câmara do difratômetro sobre uma unidade de controle de temperatura TCU2000 (Anton Paar) e a mesma foi novamente aquecida até a temperatura da fase líquida isotrópica e os dados foram coletados durante o resfriamento da amostra para temperaturas pré-programadas acima e abaixo das temperaturas de transições de fase obtidas por meio do DSC.

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

4.1.3 Espectroscopia de absorção e de fotoluminescência

A absorção de um fóton com energia maior ou igual ao *band gap* da molécula, consiste na transição de um elétron do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), ou seja, a temperatura ambiente a maioria das moléculas se encontra no nível mais baixo de energia vibracional (S_0 – estado fundamental), assim a absorção de um fóton pode levar a molécula para um dos níveis vibracionais de S_1 , S_2 ... (estado excitado), conforme mostra a Figura 4-4. Quando a molécula se encontra no estado excitado S_1 e decai para o estado fundamental emitindo radiação, este fenômeno é dito fluorescência (figura 4.4).

Figura 4-4 – Representação esquemática do diagrama de Jablonski das transições vibrônicas no processo de absorção e de fluorescência.

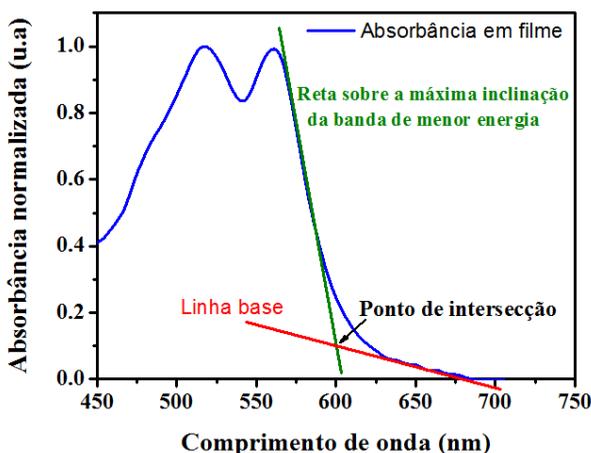


Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

Na medida de fotoluminescência, a emissão não depende do comprimento de onda de excitação e o seu espectro é localizado em comprimentos de onda maiores do que o espectro de absorção, devido à relaxação vibracional. Frequentemente o espectro de fluorescência apresenta uma resposta especular ao espectro de absorção.^[36]

As medidas de absorção UV-Visível e de fotoluminescência dos materiais estudados foram realizadas em solução e em filmes finos produzidos por spin coating. A partir do espectro de absorção em filme fino, calculou-se o “*band gap*” óptico dos materiais, conforme a literatura. O comprimento de onda para se determinar o valor de *band gap* é dado pelo ponto de intersecção da linha base do espectro e a reta sobre a máxima inclinação da banda de menor energia, conforme mostrado na Figura 4-5. Com isso, o *band gap* é calculado através da expressão $E = \frac{hc}{\lambda}$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e λ é o comprimento de onda.^[37]

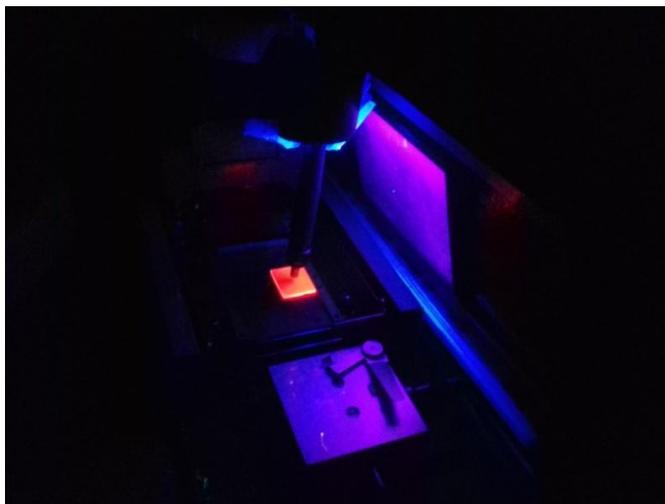
Figura 4-5 – Ilustração do espectro de absorbância, a linha base do espectro, a reta sobre a máxima inclinação da banda de menor energia e o ponto de intersecção entre estas retas, para o cálculo do *band gap* óptico.



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

A fotoluminescência em função da temperatura foi coletada a partir da produção de filme casting do material D2. Para a realização da medida o filme casting foi posicionado sobre uma placa de aquecimento e iluminado com uma lâmpada UV ($\lambda_{\text{longo}} = 365 \text{ nm}$). A intensidade da radiação emitida foi capturada por meio de uma fibra óptica localizada próxima ao filme (Figura 4-6). Os espectros foram obtidos durante o processo de aquecimento e de resfriamento do material.

Figura 4-6 – Imagem do experimento de fotoluminescência em função da temperatura do material D2.



Fonte: Imagem capturada pela autora.

As medidas de absorvância foram realizadas pela mestranda onde se utilizou o equipamento Ocean optics de modelo USB4000 Fiber Optic Spectromete, pertencente ao grupo de pesquisa LOOSA (Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos) do Departamento de Física da UFSC. Para as medidas de fotoluminescência a mestranda utilizou o fluorímetro de modelo F-7000 Fluorescence spectrophotometer da Hitachi, pertencente ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares, do Departamento de Química da UFSC.

4.1.4 Tempo de vida no estado excitado

Os processos fotofísicos, fotoquímicos e fotobiológicos podem ser compreendidos a partir do conhecimento da dinâmica dos estados excitados. Assim, o estudo do tempo de vida no estado excitado é utilizado em espectroscopia de fluorescência a fim de se obter informações sobre reações intermoleculares tais

como: formação de dímeros, excímeros, exciplexos, transferência de energia entre outras.^[36]

O dímero é constituído pela junção de dois monômeros, ou seja, é formado pela ligação de duas moléculas. Quando o dímero é formado por dois monômeros idênticos, de forma que um esteja no estado fundamental e o outro esteja no estado excitado tem-se a formação do excímero. Caso o dímero seja formado por monômeros de espécies diferentes, o termo utilizado normalmente é exciplexo. Estas moléculas possuem interação repulsiva no estado fundamental, mas atrativa quando uma delas está no estado excitado. Portanto, a emissão gera a dissociação do complexo. Quando há formação de excímero/exciplexo o espectro de emissão é deslocado para o vermelho em comparação ao espectro de emissão do monômero, a estrutura vibrônica é perdida, o espectro se torna mais alargado e o tempo de vida é mais longo.^[19, 38]

A fluorescência resolvida no tempo é uma técnica utilizada para medir decaimentos de intensidade ou decaimentos de anisotropia. A amostra é excitada por um pulso de luz e a resposta de fluorescência é registrada como uma função do tempo na escala de nanosegundos.^[36, 38]

Neste trabalho as medidas do tempo de vida no estado excitado foram realizadas em solução, usando o clorofórmio como solvente, e em filme nos compostos puros e misturados nas proporções (M1:D2): 3:1, 1:3 e 3:1. As curvas de decaimento de fluorescência resolvidas no tempo foram registradas usando a técnica de contagem de fóton único correlacionada ao tempo. A excitação foi proporcionada utilizando um laser de diodo pulsado de 401 nm com taxas de repetição variando de 5,0 a 20 MHz. A fluorescência foi coletada perpendicularmente à excitação e passada por meio de um polarizador ajustado ao ângulo mágico. O sistema de detecção consistiu de um monocromador e um fotomultiplicador de bases multicanais (Hamamatsu R3809U-50). Os tempos de vida (τ) foram obtidos por encaixe dos decaimentos de fluorescência a uma convolução da função de resposta do instrumento e uma soma de exponenciais usando o software FluoFits. As parcelas de resíduos ponderados e qui-quadrado reduzido (χ^2) foram utilizadas para determinar com precisão a qualidade dos acessórios durante o procedimento de análise.^[39]

Estas medidas, do tempo de vida, foram realizadas pelo grupo do Prof. Dr. Thiago Cazati do Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

4.1.5 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*) é um método que permite o mapeamento de superfícies em escala atômica e/ou nanométrica. Este método é fundamental para analisar a morfologia das superfícies, obter informações de rugosidade e espessuras dos filmes finos dos materiais estudados.

As imagens obtidas pelo AFM são geradas através da varredura da amostra, em que são medidas as forças de atração ou repulsão (da ordem de 10^{-12} N), entre a superfície da amostra e uma ponteira fixada na extremidade livre da alavanca (*cantilever*). No AFM, um sistema óptico é composto por um laser e um fotodetector, que determina o quanto a alavanca deflete nos eixos x e y, devido às variações de altura da superfície. O AFM possui alguns modos de operação, entre eles: i) o modo contato, em que a varredura da amostra por intermédio da ponteira mantém a menor distância possível na faixa das distâncias interatômicas e as forças envolvidas neste modo são as forças de repulsão; ii) o modo não contato é um modo de operação em que somente forças de interação de longo alcance interagirão, no caso van der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético, uma vez que a alavanca é mantido a distâncias em torno de 10 a 100 nm da amostra. Além disso, ele vibra próximo de sua frequência de ressonância, a fim de que a ponteira identifique a interação atrativa entre os átomos; iii) o modo contato intermitente é intermediário ao modo não contato e contato, em que a alavanca vibra próximo da sua frequência de ressonância. A ponteira é posicionada próxima à amostra, a fim de que sua oscilação vertical toque a amostra por um período de tempo muito curto e salte. Esta técnica é aplicada em amostras cujas superfícies a serem analisadas sejam consideradas macias, como os polímeros, pois a influência da força lateral pode gerar uma deformação ou danificar a amostra.^[40]

Nas caracterizações morfológicas deste trabalho foram obtidas imagens em diferentes áreas no modo contato

intermitente. Em seguida, foi feito um risco no filme, usando uma agulha para a análise da espessura, de forma que a varredura foi realizada em mais de uma região do risco, a fim de se obter um valor médio de espessura. O tratamento das imagens e a análise da rugosidade, do tamanho dos grãos e da espessura do filme foi determinado pelo software WSxM 5.0 Develop 8.2 [I.Horcas et al.Rev.Sci.Instrument,78,013705(2007)]

Para as medidas de AFM realizadas pela mestranda utilizou-se o microscópio de força atômica da Nanosurf modelo FlexAFM no modo de varredura contato intermitente, ponta: TAP 190Al/-G, frequência: 190 KHz, constante de mola: 48 N/m, taxa de varredura: 1linha/segundo, resolução (512 x 512) pixels, pertencente ao grupo de pesquisa LOOSA (Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos) do Departamento de Física da UFSC. Também foi utilizado para a análise de espessura o perfilômetro da Bruker, multiusuário do Departamento de Física da UFSC, de modelo Dektak XT Entry System.

4.1.6 Caracterização elétrica

4.1.6.1 Mobilidade dos materiais

Em semicondutores orgânicos as técnicas convencionais mais utilizadas para determinar a mobilidade dos portadores de carga são: Tempo de Voo (TOF – *Time Of Flight*), Extração da Corrente pelo Aumento Linear da Tensão (CELIV – *Current Extraction by Linear Increasing Voltage*) e corrente limitada por carga espacial (SCLC, *Space Charge Limited Current*).

O modelo SCLC foi proposto por Rose e Lampert, e nesta teoria, considera-se que a corrente elétrica é limitada pelo acúmulo de carga ao longo do volume do semicondutor orgânico, devido à incapacidade do mesmo de transportar as cargas que são injetadas pelos eletrodos.

Para um baixo potencial elétrico aplicado, e desprezando possíveis barreiras de injeção, espera-se um comportamento ôhmico, uma vez que a densidade de portadores injetados seja próxima da densidade dos portadores livres (n) termicamente gerados, resultando em uma mobilidade baixa. Assim, neste caso,

a relação entre a densidade de corrente (J) e o potencial elétrico aplicado (V) é dada por:

$$J = \frac{e\mu nV}{d} \quad (4.2)$$

onde, e é a carga elétrica elementar, μ é a mobilidade elétrica dos portadores de carga e d é a espessura do filme fino.

Com o aumento do potencial aplicado, ocorre o aumento dos portadores de carga injetados, quando n se torna desprezível em relação aos mesmos, tem-se a predominância do mecanismo SCLC. A carga acumulada causa redução no campo elétrico aplicado ao semiconductor, o que resulta na redução da velocidade dos portadores de carga, uma vez que ela é proporcional ao campo elétrico. Isto faz com que a corrente elétrica seja limitada no dispositivo. Neste caso a densidade de corrente é dada pela lei de Mott-Gurney:

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu \varepsilon \varepsilon_0 V^2}{d^3} \quad (4.3)$$

em que ε é a constante dielétrica do material orgânico e ε_0 é a permissividade do espaço livre.

Na presença de armadilhas rasas, a mobilidade passa a ser modulada por um fator θ , que é definido pela razão entre n e a densidade total de portadores de carga (livres e armadilhados). Neste caso o regime é dito SCLC limitado por armadilhas rasas, e o campo elétrico não é alterado significativamente, mantendo-se assim uma dependência aproximadamente quadrática de J e a expressão que caracteriza este regime é dada por:

$$J \approx \frac{9}{8} \frac{\mu \theta \varepsilon \varepsilon_0 V^2}{d^3} \quad (4.4)$$

Com o aumento do potencial aplicado a densidade de portadores de carga injetada aumenta, de maneira a preencher todas as armadilhas, regime conhecido como limitado preenchido por armadilha (*TFL – Trap Full Limit*). Assim, os portadores que são injetados estão livres para condução (SCLC livre de armadilhas), e a densidade de corrente é dada pela equação (4.3).

Como os semicondutores orgânicos têm alta concentração de armadilhas, não é comum atingir este regime. [22, 41, 42].

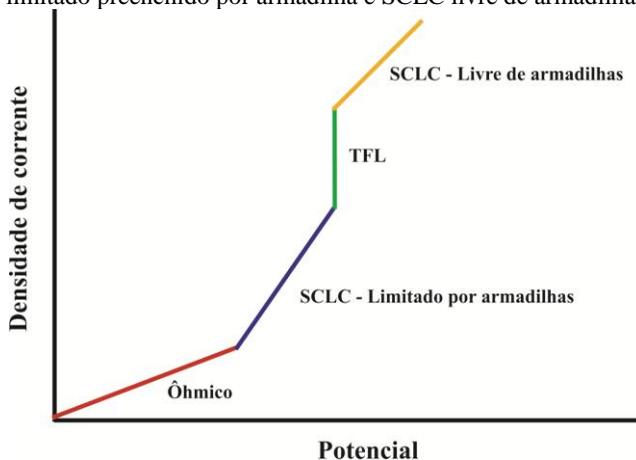
Para armadilhas profundas, θ será dependente do campo elétrico (distribuição exponencial) fazendo com que a densidade de corrente aumente com uma dependência superior à quadrática. Neste caso J é expressa analiticamente por:

$$J = \mu e N_c \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e N_t (m + 1)} \right)^m \left(\frac{2m + 1}{m + 1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (4.5)$$

em que N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução, N_t a densidade das armadilhas, m é a razão entre a temperatura característica T_c , que especifica o decaimento da distribuição exponencial, e T a temperatura.

A Figura 4-7 mostra o comportamento ideal de um diodo com os quatro regimes de condução.

Figura 4-7 – Curva característica $J \times V$ para um diodo ideal com os quatro regimes de condução: ôhmico, SCLC limitado por armadilhas, TFL limitado preenchido por armadilha e SCLC livre de armadilhas.



Fonte: Figura adaptada a partir da referência [22].

Nas curvas experimentais $J \times V$ deste trabalho, a dependência quadrática da corrente com o potencial aplicado foi observada apenas em alguns casos. Assim, a fim de modelar o regime SCLC – limitado por armadilhas observado

experimentalmente, utilizou-se o modelo teórico elaborado durante a tese de Juliana Eccher em colaboração com o Prof. Dr. Gregório C. Faria, do Instituto de Física de São Carlos – USP.^[22, 43] Este modelo foi desenvolvido com base no modelo de Bässler, o qual assume que o movimento dos portadores de carga em um sólido desordenado pode ser descrito por uma mobilidade dependente do campo elétrico (\mathbf{E}) dentro de uma densidade de estados gaussiana:

$$\mu = \mu_0^* e^{-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2} e^{\gamma\sqrt{E}} = \mu_0(T) e^{\gamma\sqrt{E}} \quad (4.6)$$

Onde μ_0 representa a mobilidade de carga para campo nulo, σ é a largura da densidade de estados Gaussianos, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, \mathbf{E} o campo elétrico e γ o coeficiente de Poole-Frenkel, o qual representa a assimetria dos poços potenciais gerados pelo campo elétrico. A partir da combinação da equação:

$$J = ne\mu E \quad (4.7)$$

com a equação de Poisson:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}, \quad \rho = ne \quad (4.8)$$

e com a equação 4.6, obteve-se a equação que relaciona a espessura (x) e a intensidade do campo elétrico (\mathbf{E}):

$$x = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\mu_0 e^{\gamma\sqrt{E}} \left(\gamma^3 E^{3/2} - 3\gamma^2 E + 6\gamma E^{1/2} - 6 \right)}{J\gamma^4} \quad (4.9)$$

A relação final de J x V foi obtida através da integração do campo elétrico (\mathbf{E}) em relação à espessura (x).

$$V = \int_0^d E(x) dx = Ex \Big|_0^d - \int_0^{Ed} x(E) dE \quad (4.10)$$

A partir do ajuste teórico sobre as curvas experimentais J x V , determina-se os parâmetros livres μ_0 e γ . Posteriormente, a

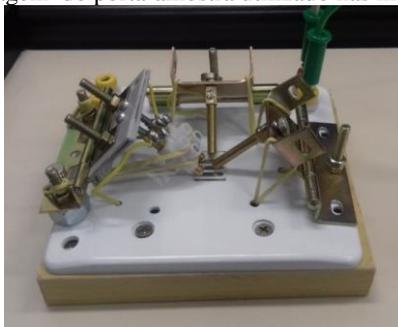
mobilidade dos portadores de carga é obtida a partir da equação 4.6, sendo o campo elétrico corrigido, uma vez que ele varia com a espessura da amostra (equação 4.9). Este modelo pode ser aplicado quando $J \propto V^n$, para $n \geq 2$.

O modelo foi desenvolvido e aplicado às curvas experimentais utilizando-se o programa Mathematica 9.0. No anexo desta dissertação encontra-se um exemplo dos ajustes realizados pela mestranda, assim como o algoritmo desenvolvido originalmente.

4.1.6.2 Medições elétricas

As medições de corrente versus tensão dos dispositivos estudados foram realizadas pela mestranda utilizando um eletrômetro da SourceMeter® Keithley 2450 e para o controle e aquisição da medida foi utilizado o software KickStart. Também foi utilizado o eletrômetro da Keysight do modelo B2902A e para o controle e aquisição da medida foi utilizado o software Quick IV Measurement. As medições dos dispositivos foram realizadas por meio do porta-amostra (Figura 4-8) dentro da Glovebox. O porta-amostra foi construído pelo aluno de mestrado Alessandro Lopes Alves. Os equipamentos utilizados são pertencentes ao grupo de pesquisa LOOSA (Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos) do Departamento de Física da UFSC.

Figura 4-8 - Imagem do porta-amostra utilizado nas medições elétricas.



Fonte: Imagem capturada pela autora.

4.2 Preparação das amostras

4.2.1 Preparo das soluções

Inicialmente os materiais foram pesados na balança analítica, e em seguida foi adicionado o solvente, por meio de uma micropipeta. Para a homogeneização da solução foram realizados dois processos. Primeiramente a solução foi aquecida em “banho maria” com agitação magnética por trinta minutos. Posteriormente, a solução foi agitada no ultrassom por mais trinta minutos. Ambos os processos foram repetidos, a fim de se obter um melhor resultado na solubilidade. Para o controle da temperatura foi utilizado um multímetro com termopar. A Figura 4-9 mostra as soluções após os procedimentos descritos anteriormente.

Figura 4-9 – Imagem das soluções do composto M1 (à direita) e D2 (à esquerda), na concentração de 10 mg/mL em clorofórmio.



Fonte: Imagem capturada pela autora.

Nas caracterizações de microscopia óptica de luz polarizada e nas caracterizações ópticas utilizou-se a concentração de 10 mg/mL em clorofórmio para ambos os materiais. Para as caracterizações morfológicas utilizou-se as concentrações de 3,5 mg/mL, 6,7 mg/mL, 8,8 mg/mL, 10 mg/mL e 20 mg/mL em clorofórmio para ambos os compostos. Para as caracterizações dos dispositivos utilizou-se as concentrações de 3,5 mg/mL, 6,7 mg/mL, 8,8 mg/mL e 20 mg/mL em clorofórmio para o composto M1 e para o composto D2 utilizou-se as

concentrações de 3,5 mg/mL, 6,7 mg/mL e 8,8 mg/mL em heptano.

Nesta etapa foi utilizada a balança analítica Shimadzu de modelo AUW220D, o aquecedor magnético MS 400 Magnetic Stirrer e uma lavadora ultrassônica Unique de modelo UltraCleaner 1400.

4.2.2 Corte e limpeza dos substratos de vidro

As lâminas de vidro foram cortadas com um cortador de vidro, na dimensão 1,25 cm x 1,5 cm e submetidas ao processo de limpeza. Inicialmente as lâminas foram lavadas individualmente utilizando detergente e água, a fim de promover uma pré-limpeza. Depois as lâminas foram posicionadas em um cesto de teflon na posição vertical, de maneira que uma lâmina não encostasse na outra, e o cesto foi colocado em um béquer com acetona e levado ao ultrassom por trinta minutos. Posteriormente, as lâminas foram lavadas com água destilada e o processo anterior foi repetido com álcool etílico e depois com água destilada. Após este processo de limpeza, as lâminas foram levadas ao forno ($T \sim 100^\circ\text{C}$) para secagem, por cerca de 5 minutos.

Antecedendo o processo de deposição do filme, os substratos de vidro passam pelo processo de tratamento UV-Ozônio, onde são expostos à luz UV em atmosfera ambiente por 4 minutos.

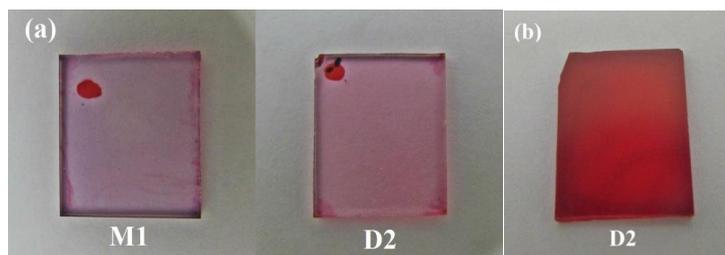
Nesta etapa foram utilizadas lâminas de vidros da KASVI do modelo K5-7101 e uma lavadora ultrassônica Unique de modelo USC-1400.

4.2.3 Deposição das soluções

As soluções dos cristais líquidos foram depositadas por spin coating, usando uma micropipeta com volume de 80 μL , de maneira a cobrir todo o substrato de vidro. Para as caracterizações ópticas, morfológicas e dos dispositivos, as soluções foram depositadas com velocidade de rotação de 2000rpm e com tempo de rotação de 30 segundos. Os filmes foram submetidos a um processo de annealing na temperatura de 50 $^\circ\text{C}$ por quinze minutos, a fim de remover qualquer resíduo do solvente. Nas caracterizações de microscopia óptica de luz

polarizada e na fotoluminescência variando a temperatura do composto D2 a solução foi depositada por casting. Em ambos os métodos (spin coating e casting) as deposições foram realizadas em atmosfera e temperatura ambiente. A Figura 4-10 apresenta as imagens dos filmes dos CLs em estudo com deposição por spin coating e por casting.

Figura 4-10 – Imagem dos filmes de CLs com (a) deposição por spin coating e em (b) com deposição por casting, na concentração de 10mg/mL em clorofórmio.



Fonte: Imagem capturada pela autora.

Nesta etapa, foi utilizado o spin-coater da marca CHEMAT Technology de modelo SM-100 e uma placa de aquecimento da KASVI de modelo K40-1820H.

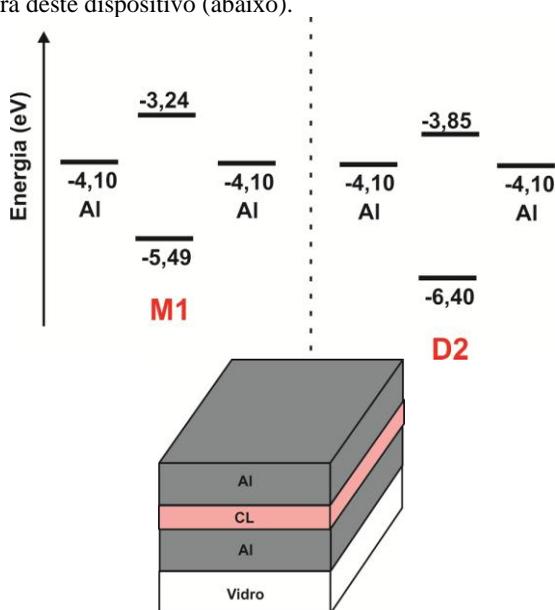
4.3 Confeção dos dispositivos

Neste trabalho foram confeccionados três tipos de dispositivos. Para cada tipo de dispositivo, variou-se a espessura da camada ativa em 20 nm, 30 nm e 40 nm baseando-se nos níveis de energia dos materiais estudados e dos materiais comerciais utilizados. ^[44, 45] Dois destes dispositivos com eletrodos similares foram planejados para determinar a mobilidade de elétrons e de buracos. Um dispositivo com eletrodos dissimilares foi planejado para investigar as propriedades de transporte, injeção de carga e também avaliar o comportamento retificador.

4.3.1 Dispositivo para determinar a mobilidade de elétrons

No dispositivo para determinar a mobilidade de elétrons, a camada ativa está disposta entre dois eletrodos de alumínio, onde o eletrodo que tem a função de anodo foi evaporado sobre a lâmina de vidro e o eletrodo de alumínio que tem a função de catodo foi evaporado sobre o filme de cristal líquido. O diagrama de energia dos CLs M1 e D2 e a arquitetura deste dispositivo para determinar a mobilidade de elétrons estão ilustrados na Figura 4-11.

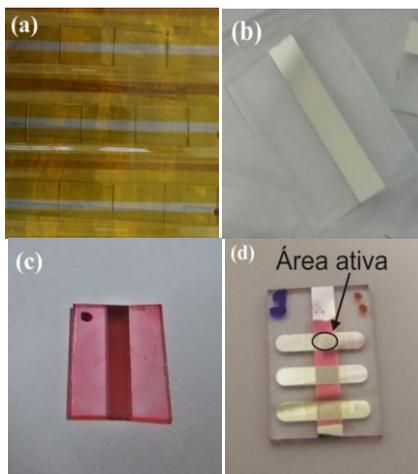
Figura 4-11– Representação esquemática do digrama de energia dos cristais líquidos M1 e D2 na estrutura Al/CL/Al e ilustração da arquitetura deste dispositivo (abaixo).



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

Para a evaporação do alumínio os substratos de vidro foram fixados no porta-amostra com fita térmica (Figura 4-12a), deixando descoberta uma região retangular de 15 mm x 3 mm. Esta demarcação foi realizada com auxílio do paquímetro.

Figura 4-12 – Imagens do (a) substrato de vidro demarcado com fita térmica para evaporação do alumínio, do (b) eletrodo (anodo) de Al evaporado sobre o substrato de vidro, do (c) filme fino de CL sobre o eletrodo (anodo) de Al evaporado e do (d) dispositivo confeccionado para determinar a mobilidade de elétrons.



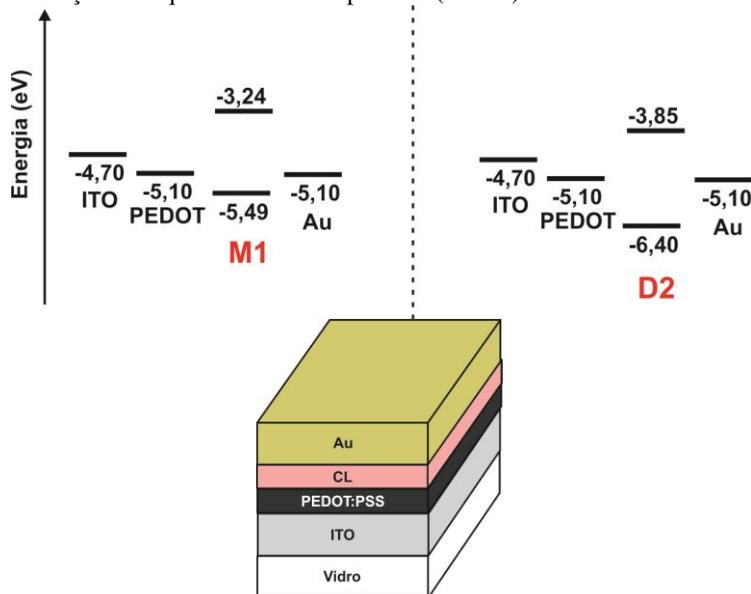
Fonte: Imagens capturadas pela autora.

Os substratos de vidro com alumínio evaporado (Figura 4-12b) foram colocados na placa de aquecimento a 70 °C por 5 minutos. O fato de aquecer as lâminas de alguma forma tornou a superfície das mesmas mais “aderentes” à solução de CL, o que pode ser constatado por comparação com outros filmes que foram feitos sem este processo. Em seguida, a deposição do filme fino de cristal líquido sobre o alumínio evaporado (Figura 4-12c) foi realizada conforme seção 4.2.3. Foi realizada a remoção do filme de CL fora da área ativa, a fim de se evitar curtos-circuitos e também para que o contato com o alumínio na medida elétrica seja mais rígido, uma vez que o alumínio estará apenas sobre o vidro. Por fim, foi realizada a evaporação do alumínio com taxa de 0,5 Å/s e espessura de 100nm sobre o filme fino de cristal líquido finalizando a confecção do dispositivo (Figura 4-12d).

4.3.2 Dispositivo para determinar a mobilidade de buracos

No dispositivo para determinar a mobilidade de buracos, o filme de cristal líquido está disposto entre dois eletrodos. O eletrodo que tem a função de anodo é o ITO/PEDOT:PSS e o eletrodo que tem a função de catodo é um filme de ouro evaporado sobre o filme de cristal líquido. Uma vez que o ouro não adere no substrato de vidro utilizou-se o ITO/PEDOT:PSS como anodo, pois o mesmo tem função trabalho semelhante à função trabalho do ouro. O diagrama de energia dos CLs M1 e D2 e a arquitetura deste dispositivo para determinar a mobilidade de buracos estão ilustrados na Figura 4-13.

Figura 4-13 – Representação esquemática do digrama de energia dos cristais líquidos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au e ilustração da arquitetura deste dispositivo (abaixo).

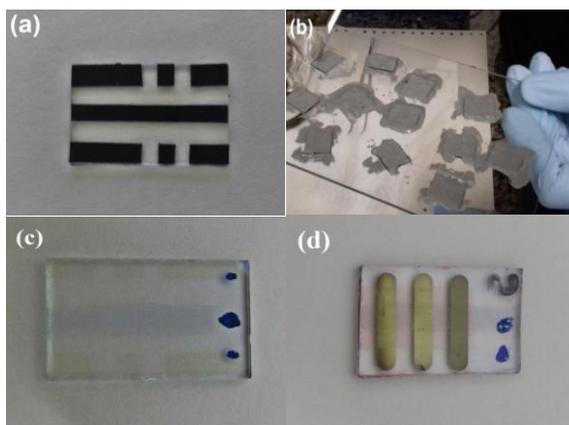


Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

Inicialmente as lâminas de vidro/ITO foram cortadas na dimensão de 1,8 cm x 1,3 cm. Em seguida foi realizado o processo de decapagem do ITO que consiste em delimitar a área do ITO sobre o vidro que não será removida, permitindo um maior controle sobre a região efetiva do dispositivo e evitando

curto circuito entre os eletrodos. Com a fita isolante foi delimitada a região do ITO sobre o vidro (3 mm de largura) (Figura 4-14a). Depois foi preparada uma solução aquosa de zinco e a mesma foi aplicada sobre toda a lâmina (Figura 4-14b). Posteriormente as lâminas foram levadas ao forno ($T \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$) por 5 minutos. Logo, as lâminas foram imersas individualmente em béqueres com soluções de ácido clorídrico e água destilada nas seguintes proporções: 2:1, 1:1, 1:2, respectivamente. Ao entrar em contato com o ácido, o zinco reage, formando cloreto de zinco, que por sua vez reage com o ITO desprotegido formando sais de estanho e índio, os quais são solúveis em água. Depois as mesmas foram imersas em dois béqueres com água destilada para remoção dos resíduos do ácido clorídrico. Para finalizar este processo, a fita isolante foi removida das lâminas, e as mesmas foram limpas individualmente com acetona, e depois com detergente e água corrente a fim de remover a cola da fita isolante.

Figura 4-14 – Imagem da (a) lâmina vidro/ITO demarcada com a fita isolante, em (b) lâminas de vidro/ITO demarcadas com fita isolante e com solução aquosa de zinco, em (c) deposição do PEDOT:PSS por spin coating sobre a lâmina de vidro/ITO decapada e em (d) dispositivo confeccionado para determinar a mobilidade de buracos.



Fonte: Imagens capturadas pela autora.

A fim de promover uma melhor adesão do PEDOT:PSS sobre a lâmina foi realizado o processo de hidrofilição das

lâminas vidro/ITO decapadas. A hidrofilição é realizada com duas soluções: a primeira foi preparada com 12 mL de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) e 28 mL de H₂SO₄ (ácido sulfúrico), adicionado lentamente, por ser uma reação fortemente exotérmica. Já a segunda solução foi preparada com 30 mL de água Milli-Q, 5 mL de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) e 5 mL de NH₄OH (hidróxido de amônio). Inicialmente as lâminas decapadas foram colocadas no béquer, de maneira que uma não fique sobre a outra, e em seguida a primeira solução foi depositada, e logo foi iniciado o banho de ultrassom por 1 hora. Prontamente, as lâminas foram mergulhadas uma a uma na água destilada a fim de remover todo o resíduo da primeira solução. Posteriormente as lâminas foram colocadas em outro béquer e em seguida a segunda solução foi depositada e o banho de ultrassom foi realizado por 30 minutos. Depois, as lâminas foram mergulhadas uma a uma na água destilada a fim de remover todo o resíduo da segunda solução. E por fim, as lâminas foram secas uma a uma com nitrogênio.

Após o processo de hidrofilição, foi realizado a deposição do PEDOT:PSS por spin coating usando uma micropipeta com volume de 150 µL para cobrir toda a lâmina de vidro/ITO decapada. Os filmes finos de PEDOT:PSS foram produzidos em uma única deposição com três rampas de configuração:

1° Velocidade de rotação de 500 rpm e tempo de rotação de 2 segundos.

2° Velocidade de rotação de 1500 rpm e tempo de rotação de 30 segundos.

3° Velocidade de rotação de 3000 rpm e tempo de rotação de 30 segundos.

Com esta configuração o filme fino de PEDOT:PSS obteve uma espessura de 45 nm. Em seguida os filmes foram limpos na parte inferior da lâmina e na região do filme fora da região efetiva do dispositivo, com cotonete umedecido com água (Figura 4-14c). Após o processo de limpeza, os filmes passaram por um processo de tratamento térmico, na temperatura de 110 °C por 5 minutos. Em sequência o filme fino de cristal líquido foi depositado conforme seção 4.2.3. Para os dispositivos com filmes finos de CL de espessura de 20 nm foi realizado um tratamento térmico logo após a deposição. Este tratamento térmico consiste em aquecer o filme até a temperatura da mesofase líquida

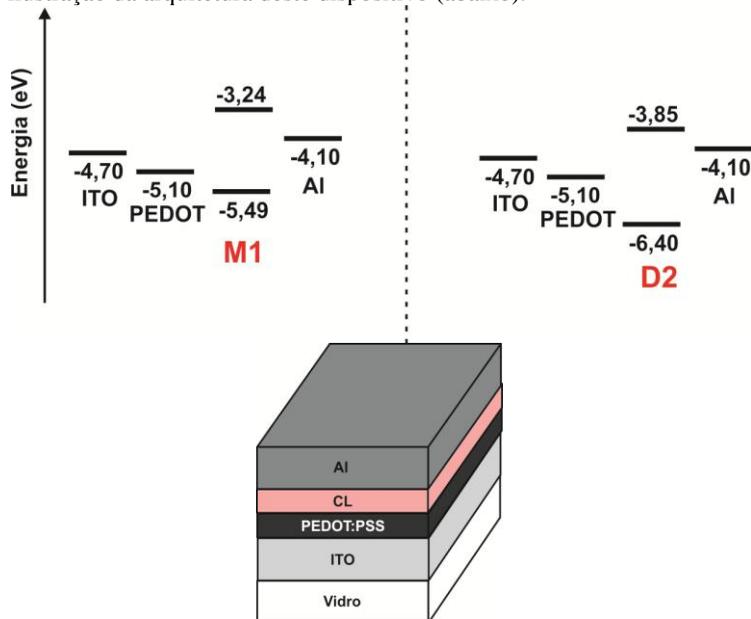
cristalina dos materiais M1 e D2, 255 °C e 120 °C, respectivamente, a partir da temperatura ambiente. A partir disso, os filmes permaneceram por 1 hora nesta temperatura. Em seguida, a placa de aquecimento é desligada e o processo de resfriamento ocorre lentamente até a temperatura ambiente. A temperatura da placa de aquecimento foi monitorada por meio do multímetro com termopar.

Por fim, foi realizada a evaporação do ouro com taxa de 0,5 Å/s e espessura de 100 nm sobre o filme fino de cristal líquido finalizando a confecção do dispositivo (Figura 4-14d).

4.3.3 Dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al

Para o dispositivos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al o eletrodo ITO/PEDOT:PSS, que atua como anodo, é o responsável pela injeção de buracos no OLED ou coleta dos buracos na célula fotovoltaica, enquanto que o eletrodo de alumínio, que atua como catodo, é o responsável pela injeção de elétrons no OLED ou coleta dos elétrons na célula fotovoltaica. O diagrama de energia e a arquitetura deste dispositivo estão ilustrados na Figura 4-15.

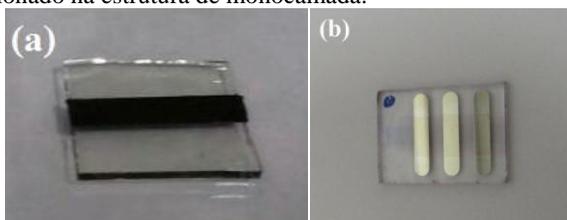
Figura 4-15– Representação esquemática do digrama de energia dos cristais líquidos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al e ilustração da arquitetura deste dispositivo (abaixo).



Fonte: Ilustração elaborada pela autora.

A construção deste dispositivo é similar ao dispositivo para determinar a mobilidade de buracos (seção 4.3.2) até a etapa da deposição do CL. Porém, a delimitação do ITO no substrato de vidro com fita isolante foi feita de forma diferente conforme Figura 4-16a com 3 mm de largura. A evaporação do alumínio foi realizada com taxa de 0,5 Å/s e espessura de 100 nm sobre o filme fino de cristal líquido finalizando a confecção do dispositivo (Figura 4-16b).

Figura 4-16– Imagens das (a) lâminas vidro/ITO demarcada com a fita isolante para o dispositivo de monocamada e em (b) dispositivo confeccionado na estrutura de monocamada.



Fonte: Imagens capturadas pela autora.

Para a evaporação dos eletrodos de alumínio e de ouro dos dispositivos utilizou-se a evaporadora multiusuária do departamento de Física Thermionics Laboratory.inc de modelo VE-160-PVD.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

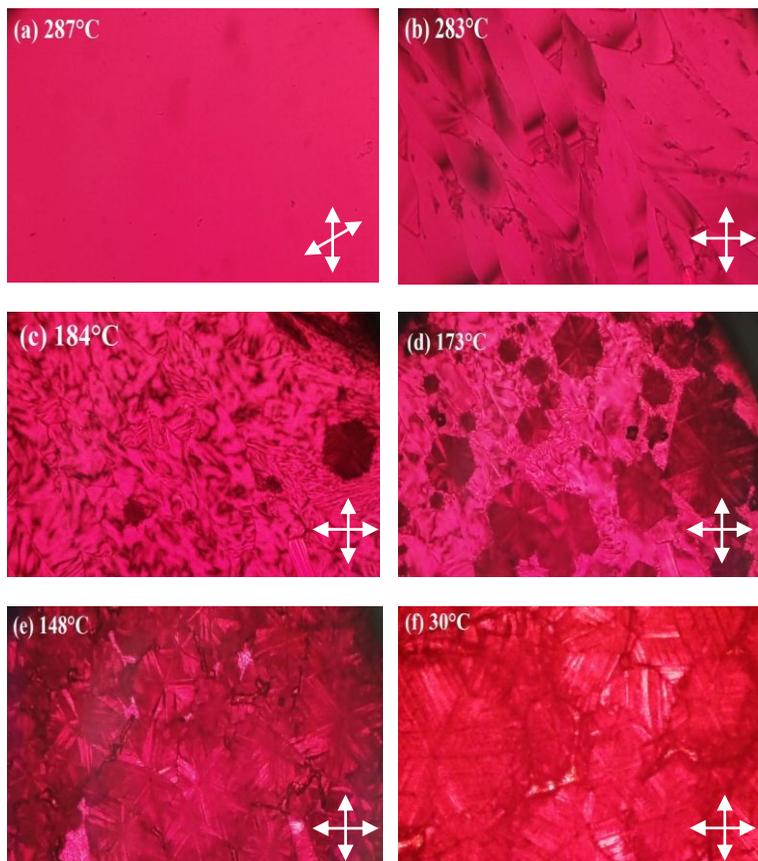
5.1 Caracterização mesomórfica

5.1.1 Microscopia óptica de luz polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada é um método essencial para caracterizar os CLs, pois através dele pode-se identificar as temperaturas de transição de fase e o tipo de mesofase. A identificação da mesofase é feita comparando as texturas exibidas pela amostra com as texturas existentes na literatura.^[15]

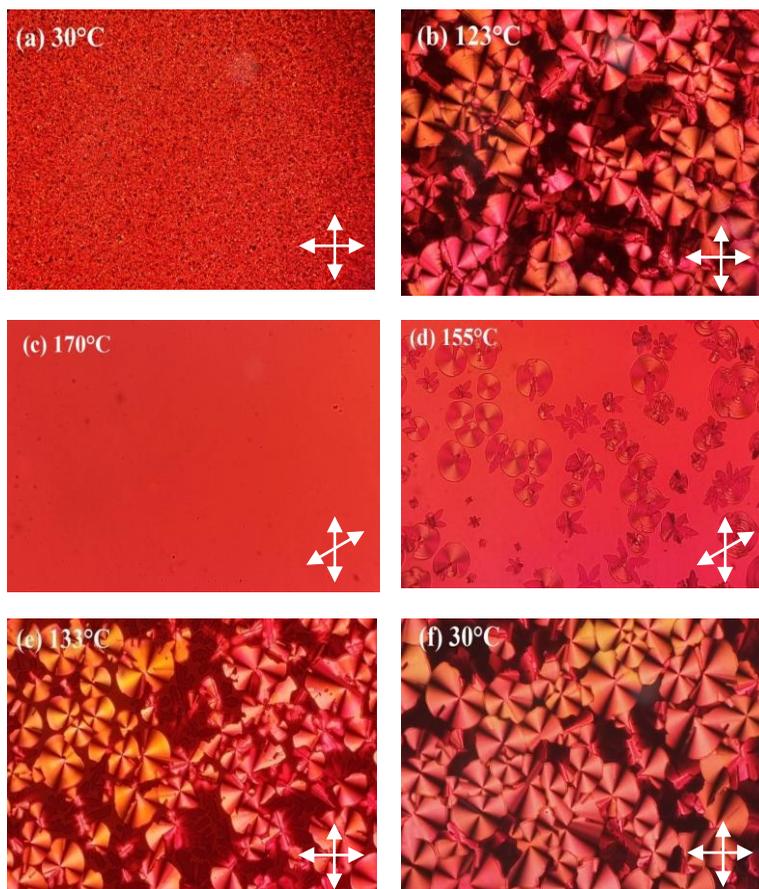
As imagens de MOLP do composto M1 foram capturadas no processo de resfriamento do CL a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente com uma taxa de 5 °C/min. Em 287 °C a fase líquido isotrópica pode ser observada (Figura 5-1a); a textura na transição da fase líquido isotrópica para mesofase líquida cristalina foi observada em 283 °C (Figura 5-1b); o crescimento de hexágonos indicando orientação homeotrópica na mesofase colunar hexagonal foi observado em 184 °C (Figura 5-1c); a evolução dos hexágonos foi observada em 173 °C (Figura 5-1d); a textura da mesofase Col_{hex} é observada em 148 °C (Figura 5-1e), e à temperatura ambiente observa-se que a organização foi preservada (Figura 5-1f).

Figura 5-1– Sequência de texturas ópticas observadas para o composto M1 durante o resfriamento a partir da (a) fase líquida isotrópica na (b) transição da fase líquido isotrópica para a mesofase líquido-cristalina em 283 °C, (c) no surgimento de hexágonos confirmando a simetria hexagonal da mesofase em 184 °C, (d) no aumento do número de hexágonos no crescimento da mesofase Col_{hex} em 173 °C, (e) na mesofase Col_{hex} em 148 °C e (f) na temperatura ambiente. A espessura da camada de CL entre duas lâminas de vidro é da ordem de micrômetros (μm). Ampliação de 200×.



As imagens de MOLP do composto D2 foram capturadas no processo de aquecimento e de resfriamento do CL a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente. Em ambos os processos utilizou-se uma taxa de 10 °C/min. No início do processo de aquecimento foi observada a textura da mesofase colunar hexagonal com domínios pequenos (Figura 5-2a). Em 123°C observa-se uma textura focal cônica, característica da mesofase Col_{hex} (Figura 5-2b).^[15] No processo de resfriamento em 170 °C a Figura 5-2c mostra a fase líquido isotrópica. A textura da transição da fase líquido isotrópica para a mesofase líquida cristalina foi observada em 155 °C (Figura 5-2d). Na figura 5.2e tem-se a textura da mesofase Col_{hex} em 133 °C com a presença de domínios birrefringentes com orientação planar e domínios parcialmente homeotrópicos. A partir da Figura 5-2f observa-se que a mesofase Col_{hex} é preservada à temperatura ambiente.

Figura 5-2 – Sequência de texturas ópticas observadas para o composto D2 durante o aquecimento a partir de (a) 30 °C, em (b) 123 °C na mesofase característica Col_{hex} e no resfriamento a partir da (c) fase líquida isotrópica em 170 °C, na (d) transição da fase líquido isotrópica para mesofase líquida cristalina em 155 °C, (e) textura da mesofase Col_{hex} com presença de domínios homeotrópicos e planares em 133 °C e em (f) textura da mesofase Col_{hex} na temperatura ambiente. As texturas foram obtidas a partir da amostra do composto D2 em filme casting na concentração de 10 mg/mL em clorofórmio confinado entre duas lâminas de vidro. Ampliação de 200×.



5.1.2 Calorimetria diferencial de varredura

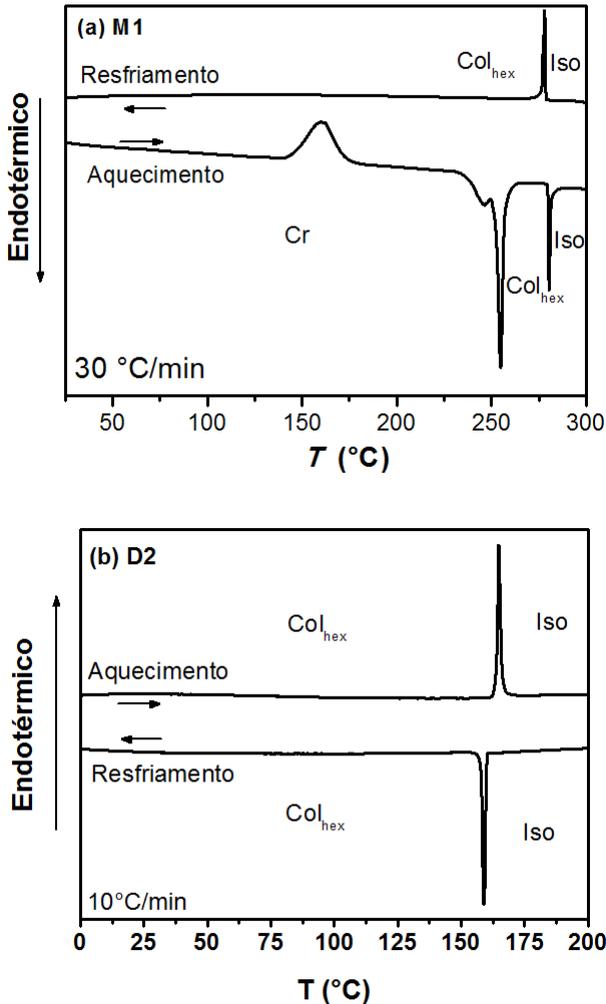
A calorimetria diferencial de varredura (*DSC - Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica que permite determinar as temperaturas nas quais as transições de fase dos CLs ocorrem. Nos termogramas a área do pico está correlacionada com o fluxo de calor envolvido na transição (entalpia em J/g), e quanto mais estreito e intenso for o pico, indica que uma fase ordenada está envolvida na transição.

No processo de aquecimento o termograma obtido para o cristal líquido M1 (Figura 5-3a) apresenta dois picos endotérmicos, um em 253,8 °C correspondendo à transição da fase cristalina para a mesofase Col_{hex} e o outro em 279,8 °C relacionado com a transição da mesofase Col_{hex} para a fase líquida isotrópica. Além disso, o composto M1 apresenta um pico exotérmico referente à cristalização (ou pré-cristalização) do material durante o aquecimento. Isto ocorre porque o material apresenta um comportamento líquido-cristalino super-resfriado, ou seja, ele não cristaliza no processo de resfriamento somente no processo de aquecimento.

No termograma obtido para o cristal líquido D2 durante o aquecimento (Figura 5-3b) apenas um único pico endotérmico é apresentado, indicando que a mesofase Col_{hex} é estável até 164 °C onde ocorre a transição para a fase líquido isotrópica. Nenhuma transição associada à cristalização foi observada para este composto.

No processo de resfriamento para ambos os cristais líquidos (Figura 5-3) apenas um único pico é observado. Uma vez que este pico representa a transição do estado líquido isotrópico para o estado líquido cristalino, os resultados de DSC corroboram com as imagens de MOLP, indicando que ambos os materiais preservam a organização da mesofase à temperatura ambiente, o que os torna atrativos para aplicações práticas. No composto M1 esta transição ocorre em 277,7 °C enquanto que para o composto D2 esta transição ocorre em 160 °C.

Figura 5-3- Termogramas do cristal líquido M1 (a) obtidos durante o ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 30 °C/min e do cristal líquido D2 (b) obtidos durante o ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min.



De forma resumida, a Tabela 5-1 apresenta as temperaturas de transição de fase dos cristais líquidos M1 e D2.

Tabela 5-1 – Temperaturas de transições de fase dos compostos M1 e D2 no processo de aquecimento e de resfriamento.

Composto	Transição de fase	T _{aquecimento}	T _{resfriamento}
M1	Cr - Col _{hex}	253,8 °C	-
M1	Col _{hex} – Iso	279,8 °C	277,7 °C
D2	Col _{hex} – Iso	164,0 °C	160,0 °C

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

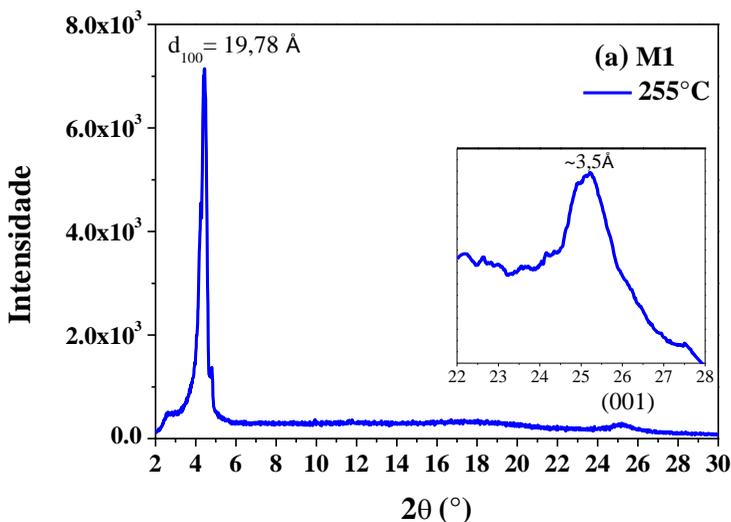
5.1.3 Difração de raios X

As investigações de difração de raios X foram realizadas para determinar a organização estrutural da mesofase líquido-cristalina apresentada pelos materiais M1 e D2. As reflexões foram coletadas durante o processo de resfriamento a partir da temperatura da fase líquido isotrópica até a temperatura ambiente.

Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 5-4 para o material M1 em 255 °C e na Figura 5-5 para o material D2 em 120 °C.

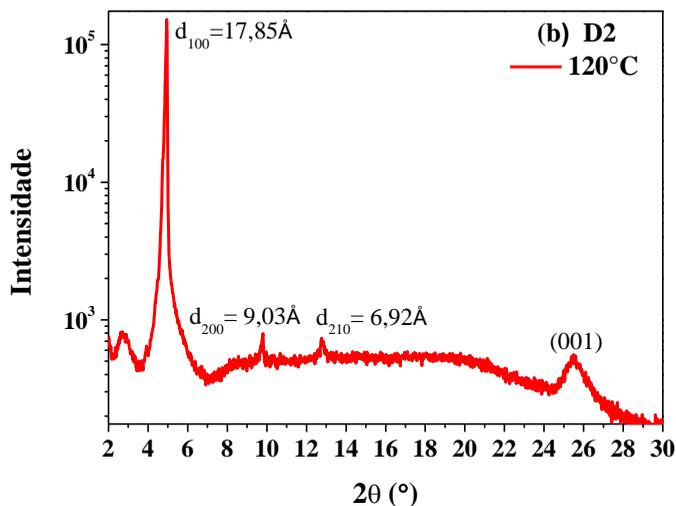
O difratograma obtido pelo material M1 (Figura 5-4) apresentou na região de baixo ângulo uma única reflexão em $2\theta = 4,43^\circ$, a qual está associada ao espaçamento $d_{100} = 19,78 \text{ \AA}$, correspondendo ao diâmetro molecular medido. Na literatura o aparecimento de uma única reflexão na região de baixo ângulo é atribuído à mesofase colunar hexagonal.^[46, 47] Na região de alto ângulo, o difratograma apresentou uma reflexão mais larga (001) em torno de $2\theta = 25,14^\circ$, indicando que a distância média entre os discos é de $3,54 \text{ \AA}$. Em termos de condução eletrônica a presença da reflexão (001) indica a existência de periodicidade no empacotamento intracolunar com uma considerável sobreposição dos orbitais π , levando a um transporte eficiente dos portadores de carga ao longo das colunas. Conforme visto na seção 4.1.2 é possível calcular o parâmetro de rede a por meio da equação 4.1. Assim, o composto M1 apresenta um parâmetro de rede de $22,84 \text{ \AA}$.

Figura 5-4- Difratoograma obtido para o material M1, na temperatura de 255 °C com a região de alto ângulo em destaque.



No difratograma obtido pelo material D2 (Figura 5-5) a reflexão principal foi observada em $2\theta = 4,94^\circ$, sendo que esta reflexão $d_{100} = 17,85 \text{ \AA}$, representa o diâmetro da molécula. Além disso, mais duas reflexões secundárias foram observadas na região de baixo ângulo, uma em $2\theta = 9,82^\circ$ ($d_{200} = 9,03 \text{ \AA}$), e outra em $2\theta = 12,80^\circ$ ($d_{210} = 6,92 \text{ \AA}$). A razão entre os espaçamentos d_{100} e d_{200} corresponde a aproximadamente dois, obedecendo assim à relação 1:2. A razão entre as distâncias d_{100} e d_{210} corresponde a relação $1:\sqrt{7}$. Ambas são características do arranjo hexagonal das colunas, conforme foi descrito na seção 4.5.1.2. Na região de alto ângulo, o difratograma apresentou a reflexão ampla (001) em torno de $2\theta = 25,51^\circ$, indicando que a distância média entre os discos é de $3,49 \text{ \AA}$. A partir destas reflexões o parâmetro de rede a encontrado para o composto D2 foi de $20,87 \text{ \AA}$.

Figura 5-5- Difratoograma obtido para o material D2, na temperatura de 120 °C.

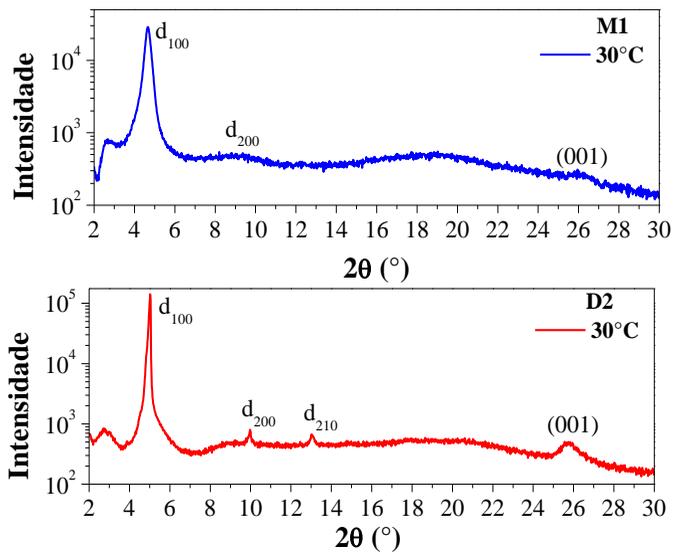


A partir dos resultados de DRX nota-se que pelo fato do composto D2 apresentar mais reflexões na região de baixo ângulo, a ordem colunar hexagonal se propaga por distâncias maiores do que no composto M1. Os dados obtidos a partir das medidas de DRX para os compostos M1 e D2 estão descritos na Tabela 5-2.

Tabela 5-2- Dados obtidos através dos difratogramas para os compostos M1 na mesofase colunar de geometria hexagonal em 255 °C e para o composto D2 na mesofase colunar de geometria hexagonal em 120 °C.

Composto	Mesofase	$d_{\text{observado}}$ (Å)	Parâmetro de rede a (Å)
M1	Col _{hex} – 255 °C	$d_{100} = 19,78$ $(001) = 3,54$	22,84
D2	Col _{hex} – 120 °C	$d_{100} = 17,85$ $d_{200} = 9,03$ $d_{210} = 6,92$ $(001) = 3,49$	20,87

Figura 5-6 - Difratogramas obtidos para os materiais M1 (superior) e D2 (inferior), a temperatura ambiente após o processo de resfriamento a partir da fase líquido isotrópica.



Com o propósito de confirmar os resultados obtidos através das análises de DSC e MOLP, em que a organização colunar hexagonal da mesofase é preservada à temperatura ambiente, a Figura 5-6 mostra os difratogramas coletados em 30°C após o resfriamento a partir do isotrópico. Através dos difratogramas é visto que o parâmetro de rede a do composto D2 não é afetado pela variação da temperatura. No entanto, no composto M1 observa-se o surgimento da reflexão d_{200} , indicando uma mesofase mais organizada após o processo de resfriamento, e o novo parâmetro de rede é de $22,01 \text{ \AA}$. A ausência de novas reflexões na região de alto ângulo concorda com os resultados obtidos por DSC e MOLP, em que nos dois compostos a cristalização não foi observada após o processo de resfriamento.

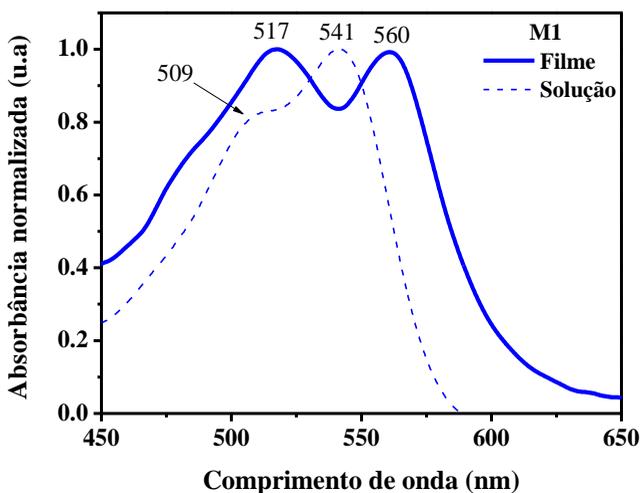
5.2 Caracterização óptica

5.2.1 Absorção e fotoluminescência dos materiais

Os espectros de absorção e de fotoluminescência dos materiais foram mensurados em solução, usando o clorofórmio como solvente, e no estado sólido (filme fino), a partir da concentração de 10 mg/mL à temperatura ambiente. As Figuras 5-7 e 5-9 mostram os espectros de absorção e as Figuras 5-8 e 5-10 apresentam os espectros de fotoluminescência, para os compostos M1 e D2, respectivamente.

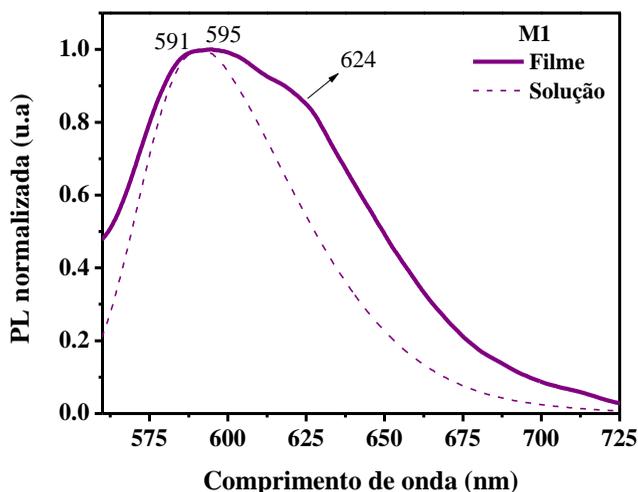
O espectro de absorção em solução para o composto M1 (Figura 5-7) apresenta duas bandas com máximos em 509 nm e 541 nm, as quais são atribuídas às transições eletrônicas 0-1 e 0-0, respectivamente. No estado sólido, há um ganho na estrutura vibrônica e o espectro é mais alargado com um deslocamento para o vermelho dos máximos (da ordem de 19 nm), devido à agregação molecular resultante das interações intermoleculares π - π .^[48, 49]

Figura 5-7- Espectros de absorbância obtidos para o composto M1, em solução e em filme fino, em clorofórmio, à temperatura ambiente.



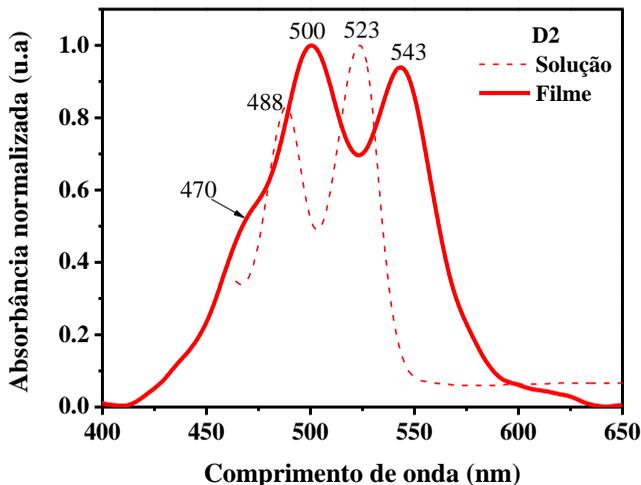
O espectro de emissão do composto M1 em solução e em filme (Figura 5-8) foi obtido a partir da excitação no comprimento de onda de máxima absorção, em 541 nm e 517 nm, respectivamente. O espectro de fotoluminescência em solução apresenta emissão máxima em 591 nm. Em filme, além do máximo, observa-se também um ombro em torno de 624 nm e um alargamento do espectro de emissão em relação à solução.

Figura 5-8 - Espectros de fotoluminescência para o composto M1, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 517nm em filme e 541 nm em solução.



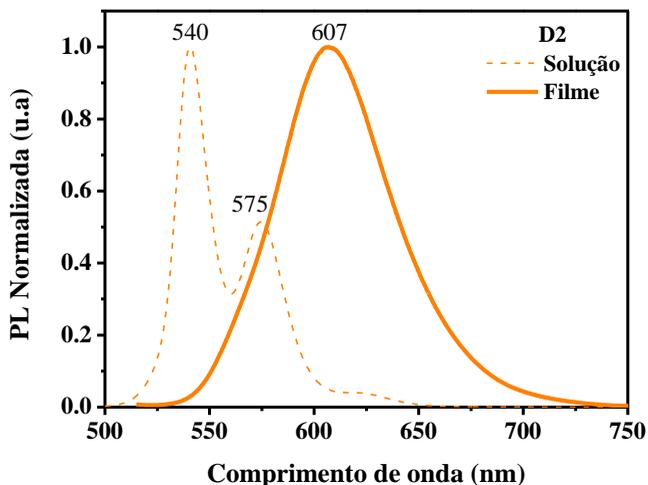
O espectro de absorção em solução do composto D2 (Figura 5-9) apresenta duas bandas vibrônicas bem definidas, com máximos em 488 nm e 523 nm. A partir da solução para o estado sólido, há uma inversão da intensidade relativa das bandas de absorção e o espectro torna-se mais alargado com o surgimento de um ombro pronunciado em 470 nm. Conforme discutido anteriormente, estas mudanças no espectro a partir de solução para filme podem ser atribuídas à formação de agregados moleculares, devido às fortes interações π - π . Na literatura, a inversão da intensidade das bandas a partir de solução para filme, é um indício da formação de estados excímeros.^[48]

Figura 5-9- Espectros de absorvância obtidos para o composto D2, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente.



O espectro de emissão do composto D2 em solução e em filme (Figura 5-10) foi obtido a partir da excitação no comprimento de onda de máxima absorção, em 523 nm e 500 nm, respectivamente. O espectro de fotoluminescência em solução é uma imagem especular da absorção, sendo esta uma característica típica de derivados de perilenos.^[7, 50] Os máximos de emissão foram obtidos em 540 nm e 575 nm. Em filme houve uma perda da estrutura vibrônica acompanhada de um deslocamento para o vermelho de 67 nm para o máximo de emissão (607 nm). Estas alterações no espectro de PL são típicas da fotoluminescência de excímeros.^[29, 48]

Figura 5-10– Espectros de fotoluminescência para o composto D2, em solução utilizando clorofórmio como solvente e em filme fino, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 500nm em filme e 523 nm em solução.



A partir dos resultados os compostos M1 e D2 derivados de perileno diimida, como esperado, exibem boas propriedades ópticas na região espectral visível.^[48]

A energia do *band gap* óptico ($E_{\text{gap-op}}$) dos compostos M1 e D2 foi determinada a partir dos espectros de absorção em filme (seção 4.1.3) e os valores obtidos foram de 2,12 eV, e 2,19 eV, respectivamente.

O composto M1 que apresenta uma maior extensão de conjugação π , também apresentou um menor *band gap* óptico quando comparado ao composto D2.

Os dados obtidos através da caracterização óptica estão resumidos na Tabela 5-3.

Tabela 5-3– Dados de absorção e emissão em clorofórmio e em filme e o rendimento quântico em solução para os compostos M1 e D2.

Composto	$\lambda_{\text{absorção}}$ (nm)		$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)		$E_{\text{gap-op}}$ (eV)*	Φ_{PL} (%)**
	Solução	Filme	Solução	Filme		
M1	509	517	591	592	2,12	27,9
	541	560				
D2	488	500	540	607	2,19	89,4
	523	543	575			

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

** Em solução com excitação em 401 nm.

5.2.2 Fotoluminescência variando a temperatura

O processo da fotoluminescência variando a temperatura foi realizado para o material D2 em um filme depositado por casting. A Figura 5-11 apresenta os espectros de fotoluminescência obtidos durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente até a fase líquida isotrópica. A Figura 5-12 apresenta os espectros de fotoluminescência obtidos durante o resfriamento a partir da fase líquida isotrópica até a temperatura ambiente.

No processo de aquecimento (Figura 5-11a), observou-se que no intervalo da mesofase Col_{hex} (30 °C – 150 °C) ocorreu uma redução na intensidade de emissão com o aumento da temperatura. Isto é esperado para os materiais semicondutores orgânicos, uma vez que há uma quantidade significativa de agregados devido às interações π - π , e também um aumento da probabilidade dos processos de decaimento não radiativos com o aumento da temperatura.^[51] Após a transição da mesofase Col_{hex} para a fase líquida isotrópica (170 °C), é notável um aumento da intensidade de emissão. Isto é devido à ausência de agregados na fase isotrópica, caracterizada pela perda da ordem molecular e, conseqüentemente, aumento da desordem molecular. Na Figura 5-11b observou-se que com o aumento da temperatura o pico de máxima emissão apresentou um deslocamento para a região do azul (de 633 nm para 623 nm). Isto ocorre devido à excitação das moléculas praticamente isoladas, uma vez que o orbital π é mais localizado, resultando na emissão de luz com energia maior.^[22]

Figura 5-11- Espectros de fotoluminescência (PL) do composto D2 obtidos durante o processo de aquecimento a partir da temperatura ambiente até a fase líquida isotrópica.

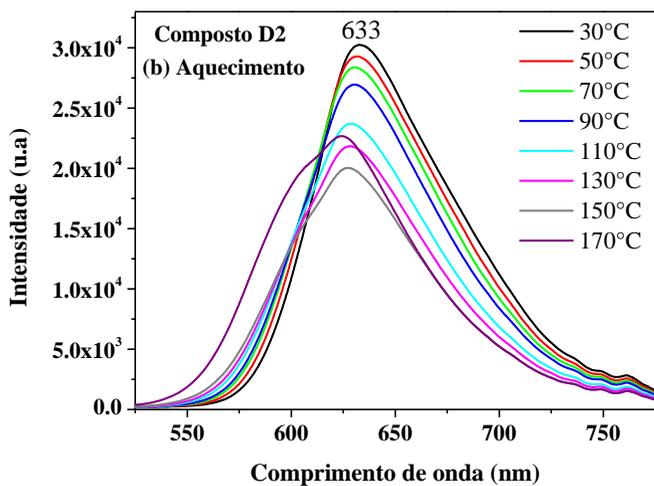
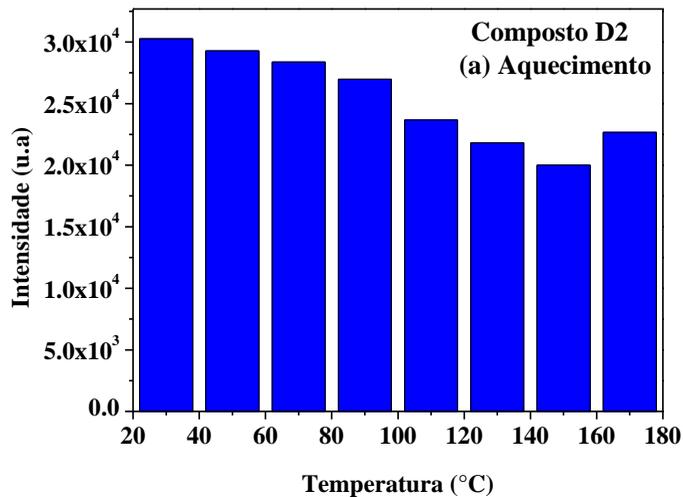
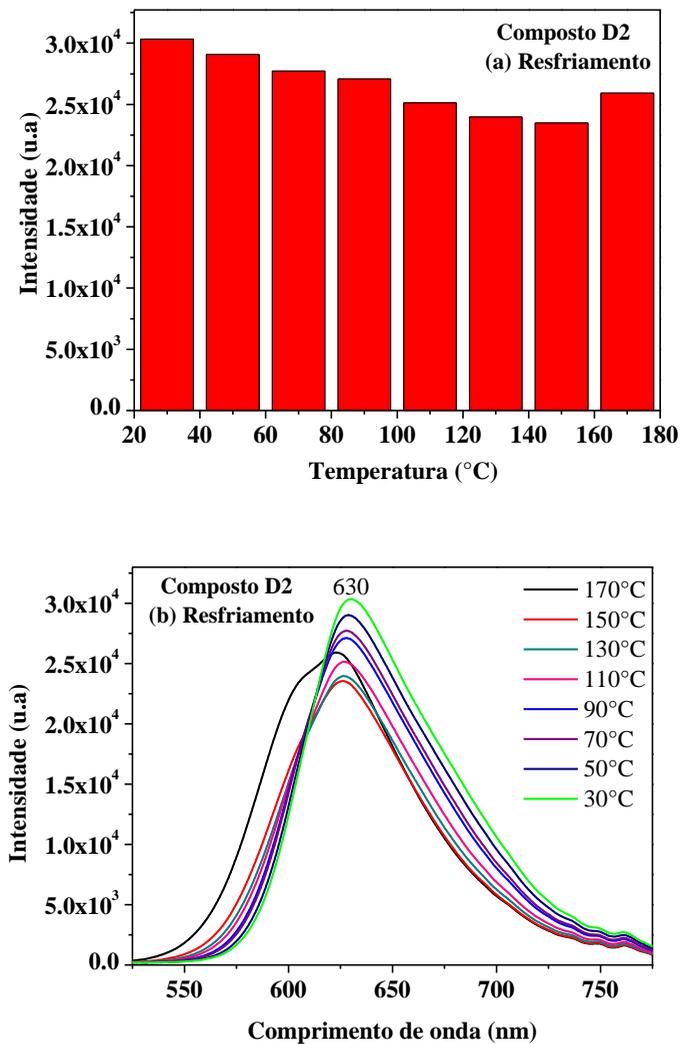


Figura 5-12- Espectros de fotoluminescência (PL) do composto D2 obtidos durante o resfriamento a partir da fase líquida isotrópica até a temperatura ambiente.



Conforme a Figura 5-12, no processo de resfriamento o mesmo comportamento foi observado, confirmando a

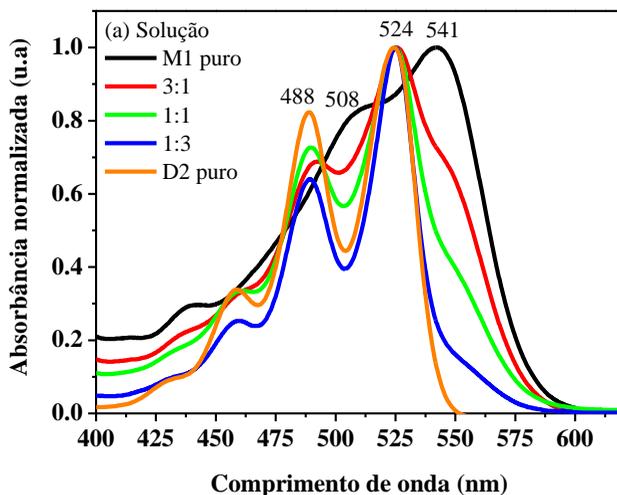
reversibilidade das interações de agregação molecular com a temperatura.

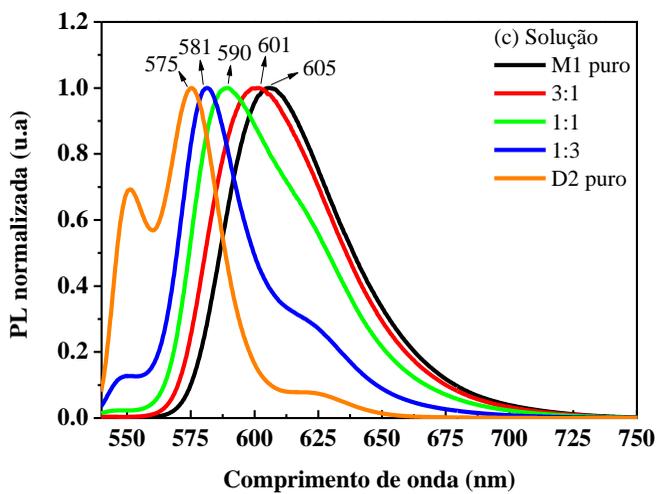
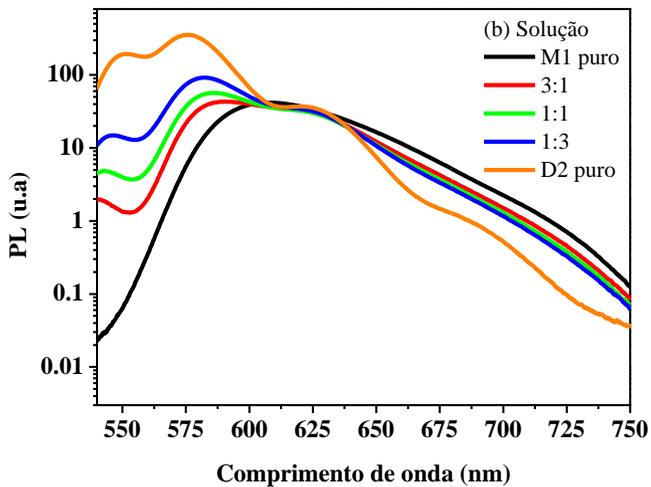
5.2.3 Tempo de vida dos CLs no estado excitado

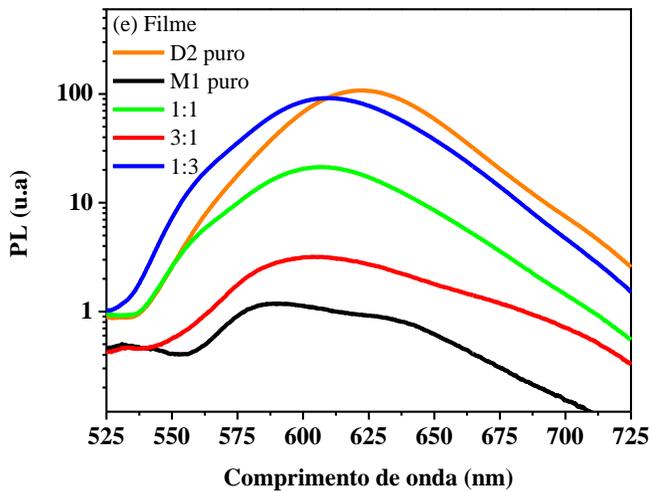
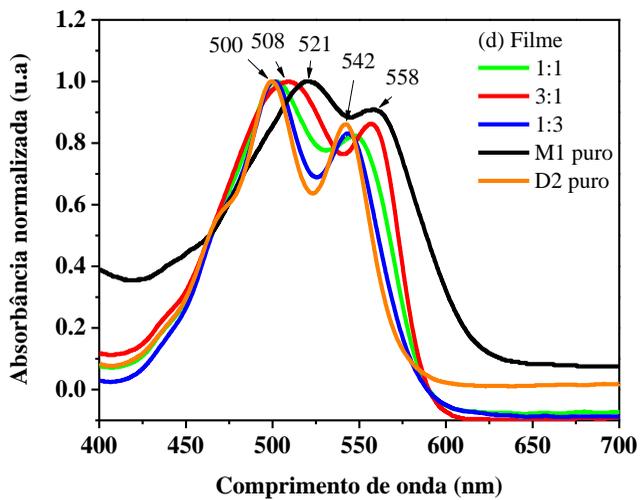
O tempo de vida do estado excitado dos compostos M1 e D2, puros e misturados nas proporções (M1:D2) 1:1, 3:1 e 1:3, respectivamente, foi mensurado através do método de pulso usando contagem de fótons único correlacionada no tempo.

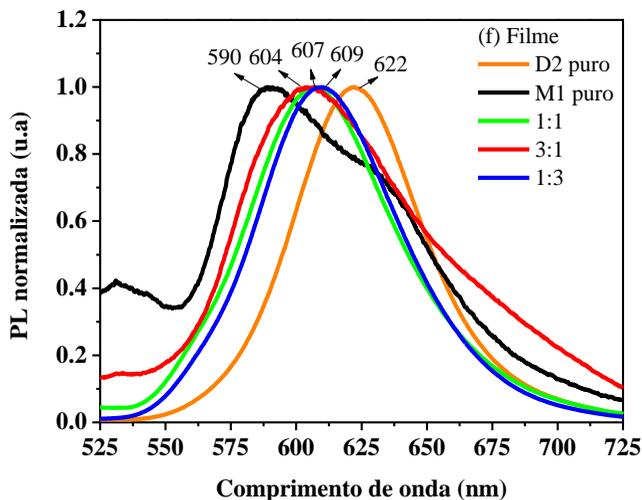
Os espectros de absorção e de fotoluminescência dos compostos M1 e D2 puros e misturados nas proporções 1:1, 3:1 e 1:3 e em filme em clorofórmio são mostrados na Figura 5-13.

Figura 5-13– Espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) dos compostos M1 e D2 puros e misturados nas proporções 1:1, 3:1 e 1:3 e em filme em clorofórmio. Em (a) absorvância normalizada em solução, em (b,c) fotoluminescência em solução, em (d) absorvância normalizada em filme e em (e,f) fotoluminescência em filme. O comprimento de onda de excitação foi de 500 nm em filme e 524 nm em solução.









A absorvância e a fotoluminescência (PL) das misturas 3:1, 1:1 e 1:3 (Figura 5-13a-c) em solução retratam a preservação das características vibrônicas dos compostos puros M1 e D2, de maneira que na PL a energia máxima de decaimento das misturas está posicionada entre o máximo da energia de decaimento dos compostos M1 e D2 puros. As energias associadas à estes máximos são 2,06 eV, 2,10 eV e 2,16 eV para as misturas 3:1, 1:1 e 1:3, respectivamente. Estes valores de energia não correspondem à transferência de carga do LUMO do composto D2 para o HOMO do composto M1 (1,64 eV) ou do LUMO do composto M1 para o HOMO do composto D2 (3,16 eV). Em solução, os rendimentos quânticos de fluorescência de M1 e D2 e das respectivas misturas estão listadas na Tabela 5-4. É possível observar que conforme aumenta-se a proporção do composto D2, maior é o rendimento quântico de fluorescência da mistura. Uma vez que o rendimento quântico do composto D2 puro é maior do que o rendimento quântico do composto M1 puro.

Tabela 5-4– Rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos M1 e D2 puros e nas misturas em proporções 3:1, 1:1 e 1:3, em solução de clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.

Composto	Φ_{PL} (%)
M1 puro	27,9
3:1	30,3
1:1	44,9
1:3	57,7
D2 puro	89,4

No estado sólido, os espectros de absorção e de PL das misturas 3:1, 1:1 e 1:3 (Figura 5-13d-f) também apresentam bandas características dos materiais puros M1 e D2, no entanto quando comparado aos espectros em solução observa-se uma inversão na intensidade das bandas e alargamento dos espectros de absorção. Além disso, os espectros de emissão apresentam um deslocamento para o vermelho (*red-shift*) e uma perda na estrutura vibrônica, sugerindo a formação de agregação molecular típica da fluorescência de excímeros. O máximo da banda de emissão das misturas 3:1, 1:1 e 1:3 em filme é 604 nm, 607 nm e 609nm, respectivamente, e estão posicionados entre as bandas de emissão dos materiais M1 e D2 puros. A energia associada a estes máximos é 2,04 eV, 2,03 eV e 2,02 eV, respectivamente, de forma que no estado sólido também não ocorre transferência de carga entre o HOMO de um composto e o LUMO do outro. Isto sugere que na emissão dos sistemas combinados não há formação dos estados excíplexos.^[52]

Os tempos de vida do estado excitado dos compostos M1 e D2, em solução e em filmes em clorofórmio, depositados por spin coating, ambos excitados em 401 nm estão listados na Tabela 5-5.

Tabela 5-5 – Dados dos tempos de vidas do estado excitado (τ) e suas respectivas contribuições (A%) em solução e em filme para os compostos M1 e D2.

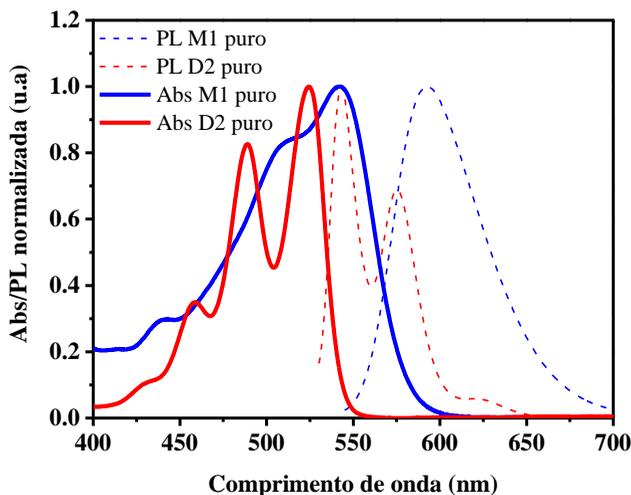
Composto	$\lambda_{\max}(\text{nm})^a$	$\tau_1(\text{ns})$	$A_1(\%)$	$\tau_2(\text{ns})$	$A_2(\%)$	$\tau_3(\text{ns})$	$A_3(\%)$	χ^2
Solução								
M1 puro ^b	605	2,64±0,02	100	---	---	---	---	0.974
D2 puro ^b	575	5,90±0,02	100	---	---	---	---	1.002
3:1 ^b	601	2,74±0,03	98,70	5,91±0,05	1,30	---	---	0.907
1:1 ^b	590	2,83±0,05	91,36	5,85±0,09	8,64	---	---	0.976
1:3 ^b	581	2,73±0,05	74,78	5,88±0,04	25,22	---	---	0.943
Filme								
M1 puro	592	2,62±0,08	3,82	0,58±0,02	28,19	0,09±0,01	67,99	1.005
D2 puro	607	19,0±0,1	70,44	5,7±0,9	9,75	0,4±0,2	19,81	0.979
3:1	600	2,6±0,2	0,59	0,50±0,03	5,47	0,07±0,02	93,94	0.947
1:1	600	2,4±0,1	3,76	0,54±0,02	13,99	0,078±0,004	82,24	0.940
1:3	600	2,57±0,03	17,43	0,55±0,06	22,06	0,080±0,007	60,51	0.973

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

^b 0,17 g/L.

Os tempos de vida observados em solução para os compostos M1 e D2 puros, 2,64 e 5,90 ns, respectivamente, são atribuídos à emissão monomérica de derivados de perileno conforme já observado.^[39] O decaimento da fluorescência das misturas 3:1, 1:1 e 1:3 em 601 nm, 590 nm e 581 nm, respectivamente, apresenta dois tempos de vida, de forma que estes dois tempos de vida são respectivamente o tempo de vida monomérico dos compostos M1 e D2 puros. Isto indica que as propriedades emissivas individuais são preservadas nas misturas. No entanto, a emissão do composto M1 tem maior contribuição (A%) para a fluorescência destas misturas. Este resultado pode estar associado com a sobreposição espectral entre a emissão de D2 e a absorção de M1, ou seja, transferência de energia. Em solução 67% do espectro de PL do composto D2 sobrepõe ao espectro de absorção de M1 (ver Figura 5-14).

Figura 5-14 – Espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) dos compostos M1 e D2 puros em solução de clorofórmio.

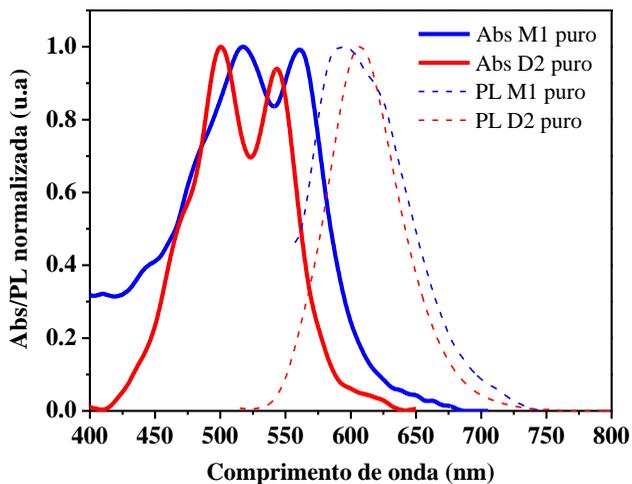


Em filme o decaimento de fluorescência apresentou três tempos de vida tanto nos compostos M1 e D2 puros quanto nas misturas. Para o composto M1 puro o tempo de vida do estado excitado mais longo (2,62 ns) refere-se à emissão monomérica (solução), enquanto que os outros dois tempos de vida mais curtos de 0,58 ns e 0,09 ns indicam a agregação das moléculas ocasionadas pelas interações π - π e dominam a PL do composto M1, conforme mostrado pelas contribuições ($A_2 + A_3$).^[53] O composto D2 puro em filme apresentou o tempo de vida do estado excitado bem mais longo do que observado em solução. Este tempo de vida de 19 ns pode ser atribuído à emissão de excímeros, uma vez que o tempo de vida de excímero é geralmente maior do que o tempo de vida dos monômeros.^[52] Conforme já discutido na seção 5.2.1, os espectros de absorção e de fotoluminescência do composto D2 puro em filme quando comparado aos espectros em solução apresentaram inversão das bandas de absorção acompanhando do *red-shift* dos espectros de fotoluminescência, de forma que isto colabora para a formação de excímeros. O tempo de vida de 5,7 ns do composto D2 puro se refere ao tempo de vida monomérico enquanto que o tempo de vida mais curto (0,4 ns) pode ser relacionado à emissão de

agregados. A principal contribuição para a fluorescência do composto D2 puro provém da emissão de excímeros (70,44%) seguida da emissão de agregados (19,81%).

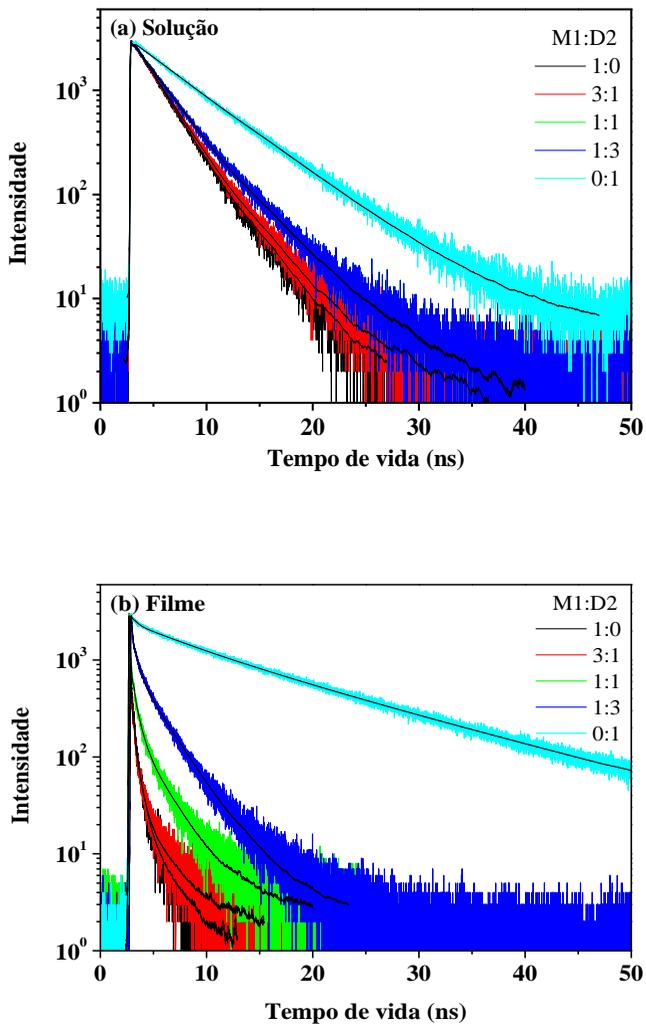
As misturas nas proporções 3:1, 1:1 e 1:3 em filme apresentam três tempos de vidas variando entre 2,6 ns e 0,074 ns, onde é possível identificar a contribuição individual da emissão monomérica do composto M1 (~2,64 ns), porém com menor contribuição quando comparado em solução, o que pode estar associado à redução da sobreposição do espectro de emissão do composto D2 com o espectro de absorção do composto M1, de 67% em solução para 32% em filme (ver Figuras 5-14 e 5-15). Os dois tempos curtos dominam a emissão nas três misturas e são atribuídas à emissão de espécies agregadas. As contribuições de cada tempo de vida varia com o aumento da concentração do composto D2. Logo, isto pode indicar que o composto D2 favorece a formação de espécies monoméricas do composto M1 ou inibem a formação de espécie agregada correspondente ao tempo mais curto.

Figura 5-15 – Espectros de absorção e de fotoluminescência (PL) dos compostos M1 e D2 puros em filme.



As curvas de decaimentos das medidas realizadas estão na Figura 5-16.

Figura 5-16 - Curvas de decaimentos para os compostos M1 e D2 puros e misturados em (a) solução e em (b) filme.



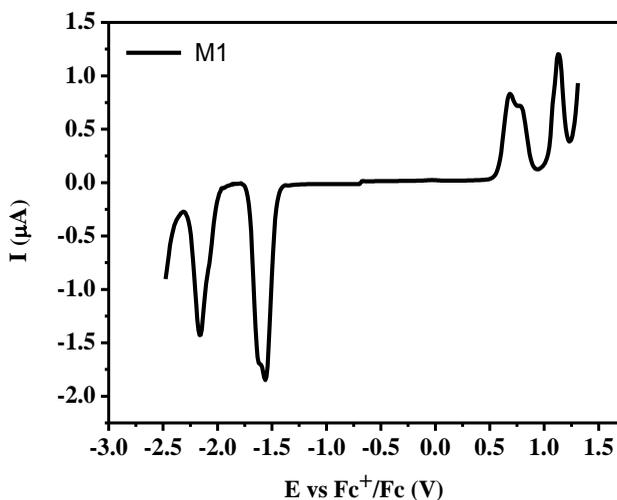
Neste trabalho as medidas de tempo de vida foram realizadas pelo grupo do Prof Dr. Thiago Cazati do Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

5.3 Caracterização eletroquímica

Com a finalidade de determinar os níveis de energia HOMO e LUMO dos cristais líquidos estudados, o comportamento redox do material M1 foi investigado por voltametria de pulso diferencial (VPD). A voltametria do material D2 se encontra na literatura (apenas com diferentes cadeias alquílicas).^[13,14]

A Figura 5-17 apresenta a voltametria de pulso diferencial do material M1 em diclorometano.

Figura 5-17- Voltametria de pulso diferencial obtido para o material M1 em relação ao par redox Fc^+/Fc .



A partir da medida de voltametria para o composto M1, três processos de oxidação em +0,69 V, +0,78 V e +1,13 V e três processos de redução em -1,56 V, -1,62 V e -2,16 V foram observados. Usando o potencial do par Fc^+/Fc , em relação ao

nível de vácuo como -4,8 eV, e com os primeiros potenciais de oxidação e redução determinou-se o valor dos níveis de energia E_{HOMO} e E_{LUMO} através das relações:

$$E_{\text{LUMO}} = -E_{\text{redução}} - 4,80 \text{ eV}$$

e

$$E_{\text{HOMO}} = -E_{\text{oxidação}} - 4,80 \text{ eV}$$

Assim, os níveis de energia E_{HOMO} e E_{LUMO} para o composto M1 foram de -5,49 eV e -3,24 eV, respectivamente. Os valores dos níveis de energia E_{HOMO} e E_{LUMO} e o *band gap* eletroquímico e óptico dos compostos M1 e D2 estão listados na Tabela 5-6.

Tabela 5-6– Dados obtidos a partir das medidas de voltametria de pulso diferencial para o material M1. Para o material D2 os dados foram retirados da literatura.

Composto	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{\text{gap-el}}$ (eV)	$E_{\text{gap-op}}^*$ (eV)
M1	-5,49	-3,24	2,25	2,12
D2	-6,40	-3,85	2,55	2,19

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

O *band gap* eletroquímico ($E_{\text{gap-el}}$) é ligeiramente maior do que o *band gap* óptico ($E_{\text{gap-op}}$), devido à barreira interfacial para a injeção de carga entre o analito e o eletrodo de trabalho.^[54, 55] Nota-se que os níveis de energia desses materiais são complementares eletronicamente tornando-os promissores para aplicação em OPVs.

Neste trabalho a medida de voltametria de pulso diferencial foi realizada pelo grupo do Dr. Harald Bock do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, Universidade de Bordeaux, França.

5.4 Caracterização morfológica

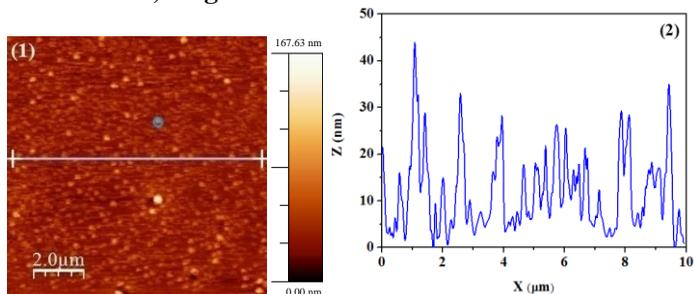
Em dispositivos eletrônicos orgânicos um aspecto importante a ser considerado é a morfologia e a rugosidade da superfície dos filmes finos que compõem a camada ativa. Isto se

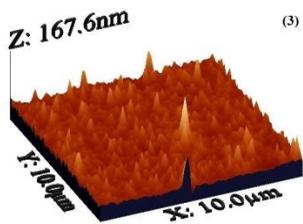
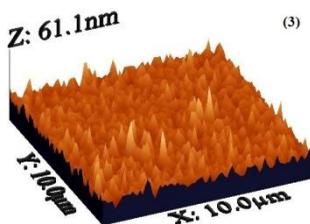
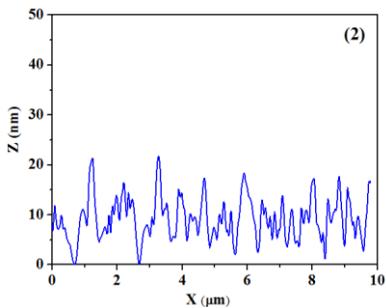
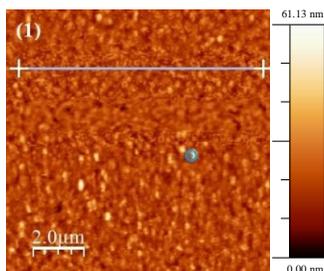
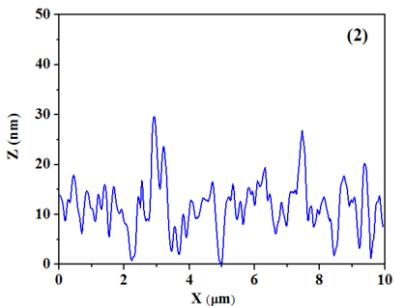
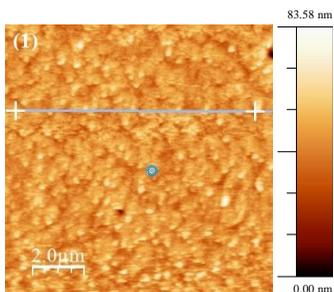
deve ao fato de que superfícies muito rugosas podem originar curtos-circuitos ao longo da área ativa do dispositivo, assim como uma interface ruim pode gerar grande resistência elétrica entre as camadas. Outro parâmetro importante para o dispositivo é a espessura da camada ativa. Por estes motivos, a morfologia, a rugosidade média de superfície e a espessura dos filmes finos (depositados por spin coating) foram estudadas por microscopia de força atômica.

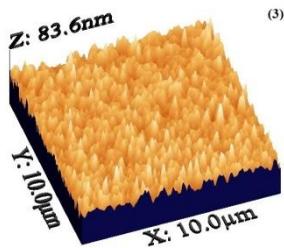
As imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) do filme fino do cristal líquido M1 produzido em clorofórmio em cinco concentrações distintas, na estrutura vidro/CL são mostradas na Figura 5-18. As soluções para as concentrações utilizadas de 3,5mg/mL, 10,0 mg/mL e 20,0 mg/mL foram preparadas conforme descrito na seção 4.2.1. Já para as concentrações de 6,7mg/mL e 8,8 mg/mL, após o preparo das soluções (seção 4.2.1), foi necessário fazer um processo de agitação magnética por 20 h e 5 h, respectivamente, visto que ambas as soluções não apresentavam boa diluição.

Figura 5-18– Imagens obtidas por AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) da superfície do filme fino do cristal líquido M1 na estrutura vidro/CL nas concentrações de (a) 3,5 mg/mL, (b) 6,7 mg/mL, (c) 8,8 mg/mL, (d) 10,0mg/mL e (e) 20,0 mg/mL, produzido em solução de clorofórmio. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem de AFM 3D.

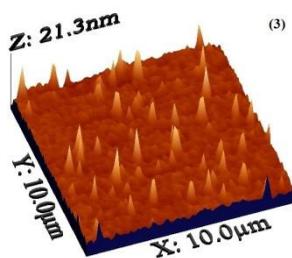
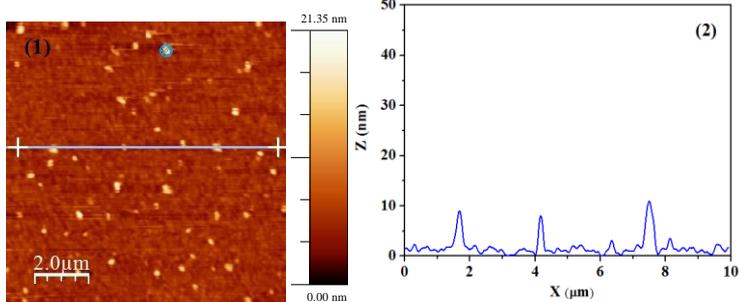
a) M1 – 3,5 mg/mL



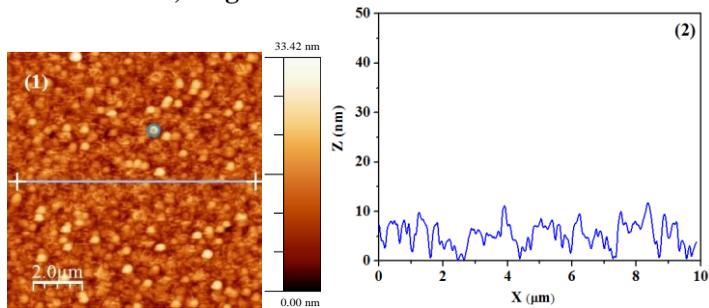
**b) M1 – 6,7 mg/mL****c) M1 – 8,8 mg/mL**

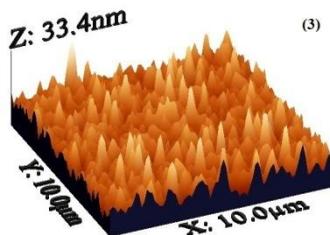


d) M1 – 10,0 mg/mL



e) M1 – 20,0 mg/mL





Os domínios granulares são vistos nas imagens de AFM 2D nas cinco concentrações. O diâmetro médio dos grãos é de $0,4\mu\text{m}$ na concentração de $3,5\text{ mg/mL}$, $0,5\mu\text{m}$ nas concentrações de $6,7\text{ mg/mL}$, $8,8\text{ mg/mL}$ e 10 mg/mL e de $0,6\mu\text{m}$ na concentração de 20 mg/mL . A partir disso nota-se que, com o aumento da concentração, o aspecto morfológico é preservado, porém, o diâmetro médio do grão aumenta podendo indicar um aumento no tamanho dos domínios. Este aumento no tamanho dos domínios pode estar relacionado com uma ordem colunar hexagonal de maior alcance para o CLD. ^[6] Os perfis destacados nas imagens 2D revelam em todas as concentrações, uma superfície áspera com alturas variando de $0\text{-}50\text{ nm}$, de forma que a rugosidade varia com a concentração (ver Tabela 5-7). As imagens 3D mostram a distribuição uniforme dos grãos e regiões de agregação.

Observa-se, também, que com o aumento da concentração há um aumento da espessura, e que os filmes mais espessos apresentaram rugosidade de superfície mais baixa.

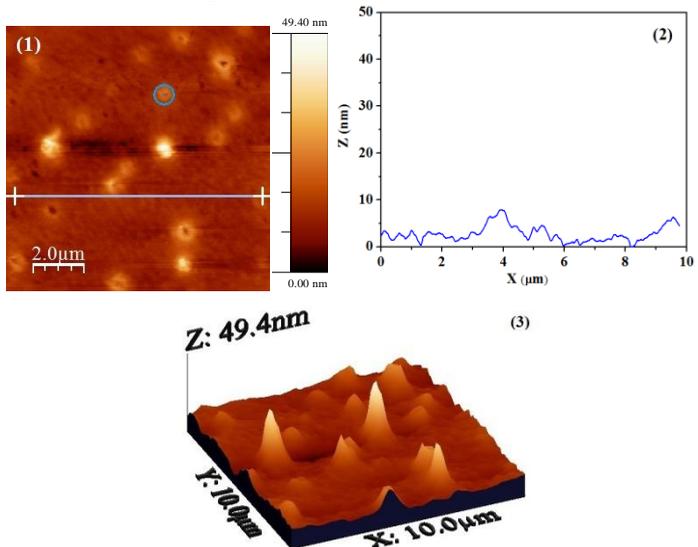
Tabela 5-7 – Valores de rugosidade ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) e espessura ($95\mu\text{m} \times 95\mu\text{m}$) para os filmes do cristal líquido M1, para as concentrações de $3,5\text{ mg/mL}$, $6,7\text{ mg/mL}$, $8,8\text{ mg/mL}$, $10,0\text{ mg/mL}$ e $20,0\text{ mg/mL}$.

Filme fino	Concentração (mg/mL)	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)
M1	3,5	10,34	18 ± 2
	6,7	4,38	28 ± 2
	8,8	5,78	41 ± 2
	10,0	1,18	49 ± 2
	20,0	3,66	130 ± 2

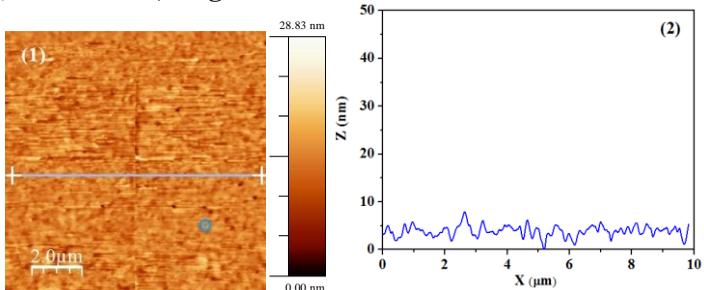
As imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) do filme fino do cristal líquido D2 depositados a partir de clorofórmio em cinco concentrações distintas na estrutura vidro/CL são mostradas na Figura 5-19. As soluções foram preparadas conforme seção 4.2.1.

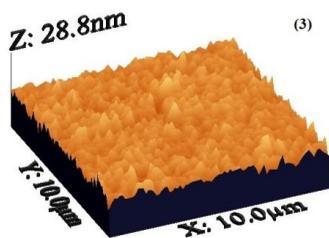
Figura 5-19 - Imagens obtidas por AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) da superfície do filme fino do cristal líquido D2 na estrutura vidro/CL nas concentrações de (a) 3,5 mg/mL, (b) 6,7 mg/mL, (c) 8,8 mg/mL, (d) 10,0mg/mL e (e) 20,0 mg/mL, depositados por solução usando clorofórmio. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1) e em (3) Imagem de AFM 3D.

a) D2 – 3,5 mg/mL

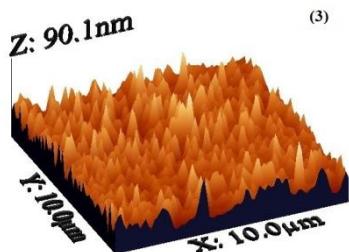
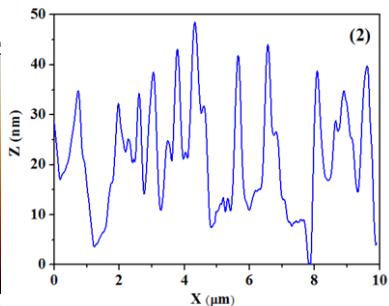
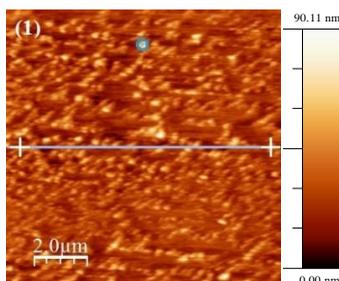


b) D2 – 6,7 mg/mL

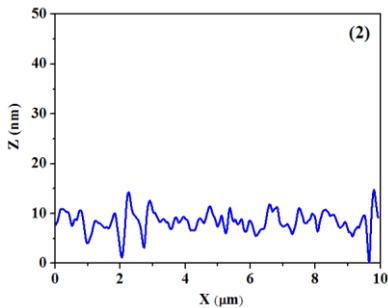
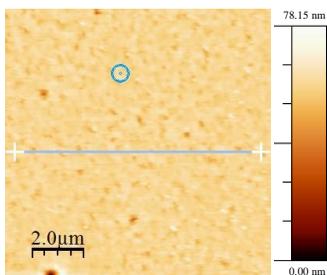


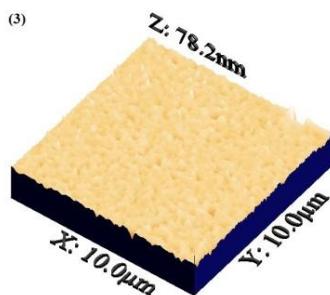


c) D2 – 8,8 mg/mL

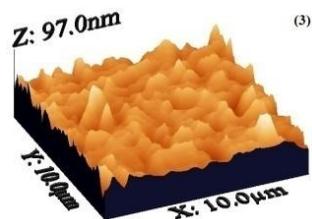
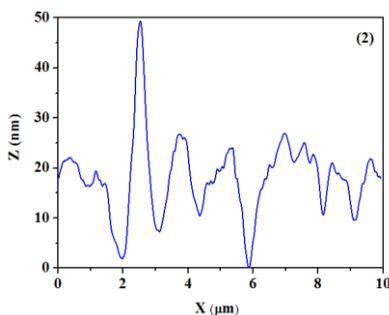
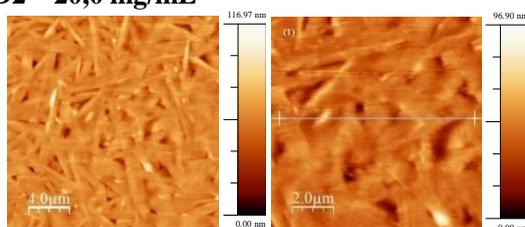


d) D2 – 10,0 mg/mL





e) **D2 – 20,0 mg/mL**



Uma morfologia granular também é vista nas imagens de AFM 2D do composto D2 em quatro concentrações (3,5 mg/mL, 6,7 mg/mL, 8,8 mg/mL e 10 mg/mL). O tamanho médio dos grãos é de 0,8 μm nas concentrações de 3,5 mg/mL e 10,0 mg/mL e de 0,5 μm nas concentrações de 6,7 mg/mL e 8,8 mg/mL. Na concentração de 20 mg/mL a morfologia exibe domínios alongados, típica dos compostos de perileno ^[56]. Nos perfis de linha destacadas nas imagens 2D, em todas as concentrações, observa-se uma superfície áspera com alturas variando de 0-50nm, refletindo em uma variação de rugosidade em função da concentração (ver Tabela 5-8). As imagens 3D do composto D2

também mostram uma distribuição uniforme de grãos, e de domínios alongados na concentração de 20 mg/mL, juntamente com a formação de agregação, como no composto M1.

Tabela 5-8– Dados da rugosidade (10 μm x 10 μm) e espessura (95 μm x 95 μm) para os filmes do cristal líquido D2, nas concentrações de 3,5mg/mL, 6,7 mg/mL, 8,8 mg/mL, 10,0 mg/mL e 20,0 mg/mL.

Filme fino	Concentração (mg/mL)	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)
D2	3,5	3,48	16 \pm 2
	6,7	1,58	28 \pm 2
	8,8	8,73	47 \pm 2
	10,0	2,48	57 \pm 2
	20,0	7,69	140 \pm 2

Como observado no composto M1, para o composto D2 a espessura aumentou com o aumento da concentração. Também foi possível obter filmes mais concentrados, ou seja, mais espessos, como no caso de 6,7 mg/mL e 10 mg/mL, com rugosidades baixas quando comparados por exemplo a concentração de 3,5 mg/mL.

Assim, considerando que para aplicação em eletrônica orgânica requer-se filmes com baixa rugosidade e superfícies uniformes, os cristais líquidos M1 e D2 são possíveis candidatos para produção de dispositivos orgânicos.

5.5 Análise morfológica dos CLs após tratamento térmico

Para compreender os semicondutores orgânicos aplicados em dispositivos optoeletrônicos é fundamental o estudo da morfologia, do crescimento e da estruturação dos filmes finos orgânicos.^[57] Com isso, este estudo tem o propósito de analisar a morfologia de superfície dos filmes finos dos cristais líquidos M1 e D2 após o tratamento térmico na estrutura vidro/PEDOT:PSS/CL, buscando uma morfologia adequada para dispositivos optoeletrônicos, com probabilidade de curtos-circuitos reduzida. Com este intuito, os filmes foram submetidos à três tratamentos térmicos: i – filme na temperatura da mesofase Col_{hex} por 10 s seguido de resfriamento rápido; ii – Tratamento térmico a partir do resfriamento do filme na temperatura líquida

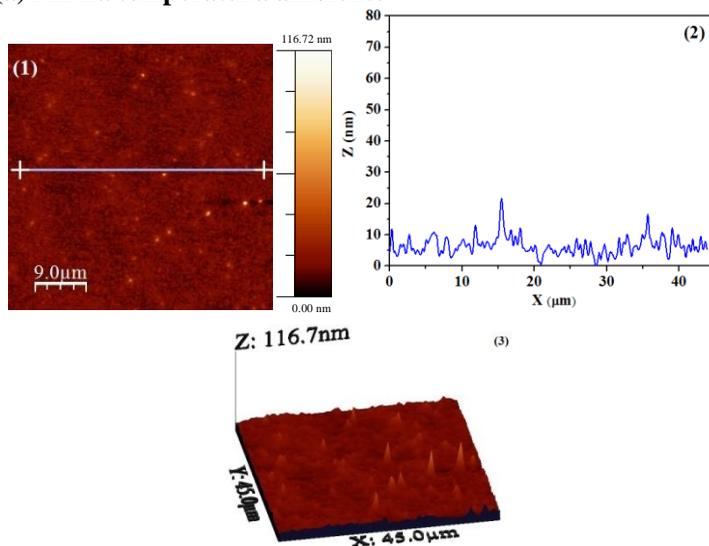
isotrópica até a temperatura ambiente na taxa de 5 °C/min e iii – Tratamento térmico do filme na temperatura de aproximadamente 30 °C abaixo da temperatura da fase líquida isotrópica do CL por 3 horas, seguido de resfriamento rápido.

O PEDOT:PSS foi diluído em isopropanol na proporção de 2 para 1 e depositado pela técnica de spin coating na velocidade de rotação de 3000 rpm e no tempo de rotação de 20 segundos. A solução de CL foi preparada em clorofórmio na concentração de 10 mg/mL e também depositada por spin coating na velocidade de rotação de 2000 rpm e no tempo de rotação de 30 segundos.

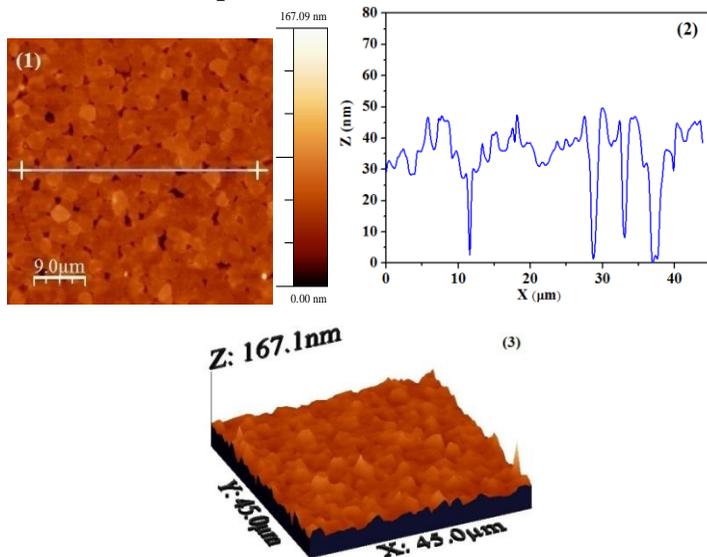
As imagens obtidas por AFM (45 μm x 45 μm) do composto M1 na estrutura vidro/PEDOT:PSS/CL após a realização do tratamento térmico são mostradas na Figura 5-20.

Figura 5-20 - Imagem de AFM (45 μm x 45 μm) do composto M1 na estrutura vidro/PEDOT:PSS/CL: (a) na temperatura ambiente antes do TT (b) tratamento térmico por 10 segundos em 217 °C seguido de resfriamento rápido, (c) tratamento térmico a partir do resfriamento do líquido isotrópico (279 °C) até a temperatura ambiente na taxa de 5°C/min e (d) tratamento térmico em 255 °C por 3 horas, seguido de resfriamento rápido. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem de AFM 3D.

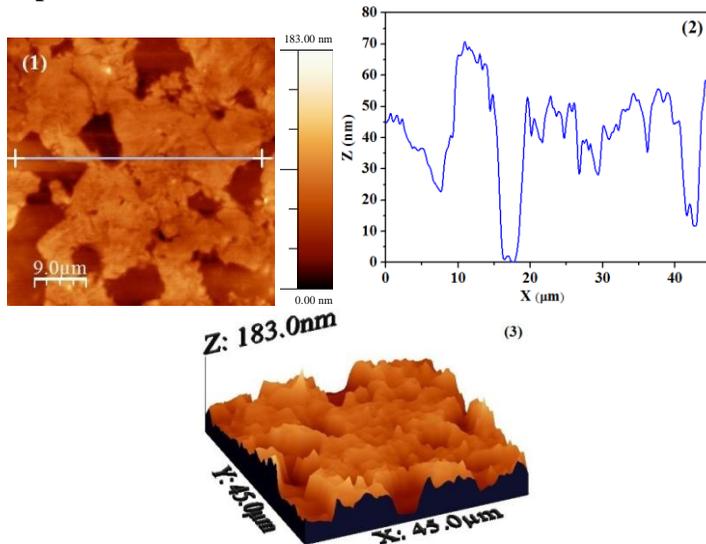
(a) M1 na temperatura ambiente



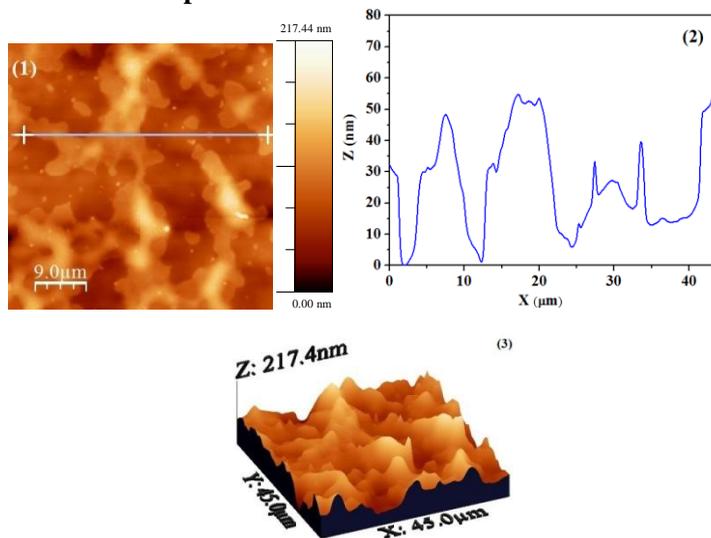
(b) Tratamento térmico em 271 °C por 10 segundos, seguido de resfriamento rápido.



(c) Resfriamento do líquido isotrópico (279 °C) até a temperatura ambiente na taxa de 5 °C/minuto.



d) Tratamento térmico em 255 °C por 3 horas, seguido de resfriamento rápido.

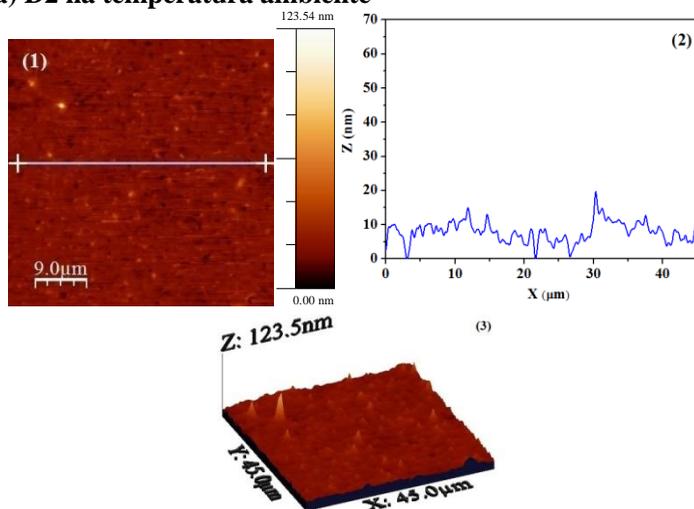


Na temperatura ambiente (Figura 5-20a) o composto M1 em filme na estrutura vidro/PEDOT:PSS/M1 apresenta domínios granulares. No perfil de linha destacada na imagem de AFM 2D mostra uma superfície áspera com rugosidade de 3,17 nm. A imagem 3D retrata uma distribuição superficial uniforme dos grãos e de agregados. No tratamento térmico por 10 s (Figura 5-20b) a superfície apresenta pequenos vales, devido à aglomeração do material. O perfil de linha apresenta os vales e uma morfologia que preserva as características da morfologia da Figura 5-20a, e uma rugosidade de 7,60 nm. A homogeneidade da superfície é vista na imagem 3D. No tratamento térmico a partir do processo de resfriamento do líquido isotrópico até a temperatura ambiente (Figura 5-20c) ocorre um aumento considerável dos vales, e conseqüentemente uma superfície rugosa de 17,82 nm. A aglomeração do material é ainda mais acentuada no tratamento térmico por 3 horas (Figura 5-20d) em que há um aumento consideravelmente nos vales, acarretando uma superfície mais rugosa (22,71 nm).

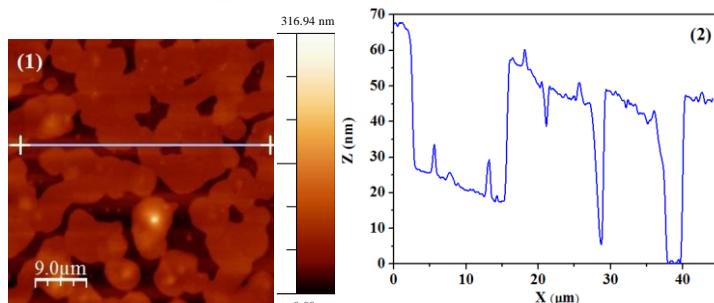
A Figura 5-21 apresenta as imagens obtidas por AFM ($45\mu\text{m} \times 45\mu\text{m}$) para o composto D2 na estrutura vidro/PEDOT:PSS/CL após a realização do tratamento térmico.

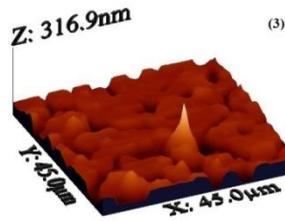
Figura 5-21- Imagem de AFM ($45\mu\text{m} \times 45\mu\text{m}$) do composto D2 na estrutura vidro/PEDOT:PSS/CL nas situações: (a) na temperatura ambiente antes do TT (b) tratamento térmico por 10 segundos seguido de resfriamento rápido, (c) tratamento térmico a partir do resfriamento do líquido isotrópico ($164\text{ }^\circ\text{C}$) até a temperatura ambiente na taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e (d) tratamento térmico em $125\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, seguido de resfriamento rápido. Em (1) Imagem AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem AFM 3D.

(a) D2 na temperatura ambiente

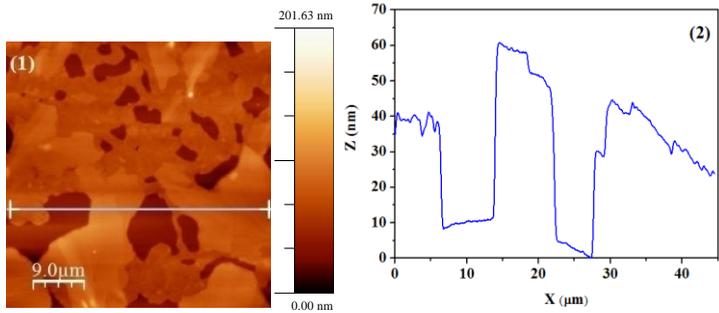


(b) Tratamento térmico em $158\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 segundos, seguido de resfriamento rápido.

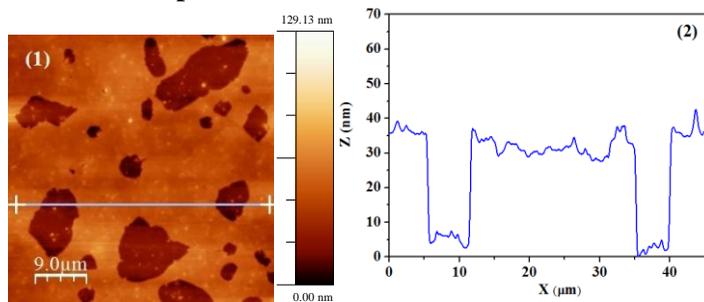


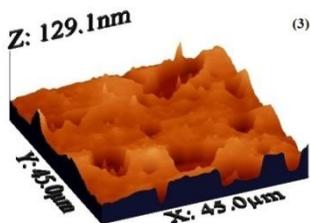


(c) Resfriamento do líquido isotrópico (164 °C) até a temperatura ambiente na taxa de 5 °C/minuto.



d) Tratamento térmico em 125 °C por 3 horas, seguido de resfriamento rápido.





O composto D2 na estrutura vidro/PEDOT:PSS/CL também apresenta domínios granulares na temperatura ambiente (Figura 5-21a) como o composto M1. O perfil de linha destacada na imagem de AFM 2D mostra uma superfície áspera de forma que a rugosidade é de 3,50 nm. A imagem 3D retrata uma superfície homogênea com presença de picos. No tratamento térmico por 10 s (Figura 5-21b) observa-se uma mudança morfológica significativa, a superfície apresenta o surgimento de vales com profundidade em torno de 50 nm, indicando o início de aglomeração do material. O perfil de linha apresenta uma superfície áspera também, e a rugosidade aumentou para 19,91nm. No tratamento térmico a partir do processo de resfriamento do líquido isotrópico até a temperatura ambiente (Figura 5-21c) a presença de vales também é visto nas imagens 2D e 3D. O tamanho dos vales aumenta gerando uma rugosidade é bem expressiva (15,17 nm). No tratamento térmico por 3 horas (Figura 5-21d) os vales têm profundidade média de 35 nm, e a superfície do filme apresenta rugosidade de 11,68 nm, sendo que neste tratamento ocorre uma acomodação do material onde se observa uma morfologia mais homogênea nas regiões que contém o material.

Nos três tratamentos térmicos aplicados em ambos os materiais, observou-se um aumento significativo na rugosidade e surgimento de vales nos filmes. Estes vales podem ser prejudiciais ao dispositivo optoeletrônico dependendo de sua profundidade, como por exemplo, na estrutura do dispositivo de monocamada a interface entre a camada inorgânica (eletrodo de Al ou Au) e a camada orgânica (camada ativa) poderia acarretar curto-circuito. O surgimento de tais vales pode ser explicado pelo não confinamento do filme de CL, uma vez que os CLs são auto-organizáveis e as moléculas nesta situação estudada apresentam

alto grau de liberdade para se deslocarem resultando na formação não uniforme das colunas na superfície do filme.

5.6 Análise morfológica dos CLs variando o solvente

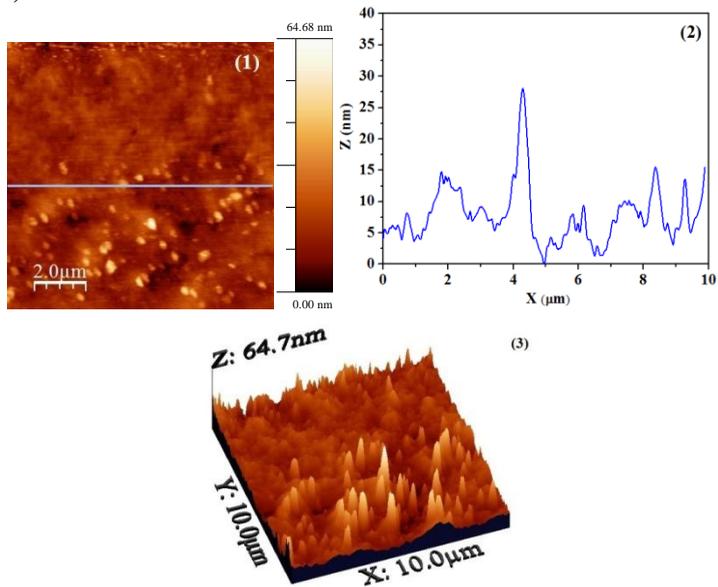
Este estudo tem o propósito de analisar a morfologia de superfície dos filmes finos dos cristais líquidos, M1 e D2, em três solventes distintos para a camada ativa do dispositivo vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL, a fim de identificar o melhor solvente a ser utilizado no próximo estudo de tratamento térmico com diferentes espessuras e na caracterização elétrica em concentrações baixas.

A deposição do PEDOT:PSS foi realizada conforme seção 4.3.2. A solução do composto M1 foi preparada conforme seção 4.2.1 variando o solvente: clorofórmio, heptano e tolueno em uma concentração de 5 mg/mL, uma vez que para a concentração de 10 mg/mL as soluções em heptano e tolueno apresentaram saturação intensa. No entanto, mesmo com a concentração mais baixa (5 mg/mL) a solução em heptano e tolueno continuaram apresentando comportamento de saturação. As soluções foram depositadas por spin coating na velocidade de rotação de 2000rpm e tempo de rotação de 30 segundos.

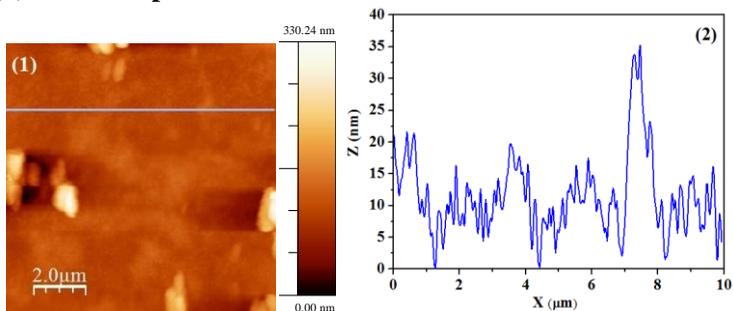
As imagens obtidas por AFM (10 μm x 10 μm) do composto M1 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL mudando o solvente são mostradas na Figura 5-22.

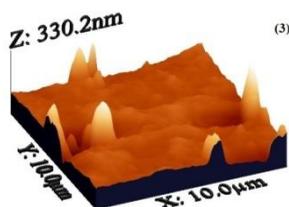
Figura 5-22 – Imagem de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) do composto M1 na estrutura vidro/ITO/ PEDOT:PSS/CL na concentração de $5\ \text{mg/mL}$ nos solventes: (a) clorofórmio (b) heptano e (c) tolueno, na temperatura ambiente. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem de AFM 3D.

(a) M1 em clorofórmio

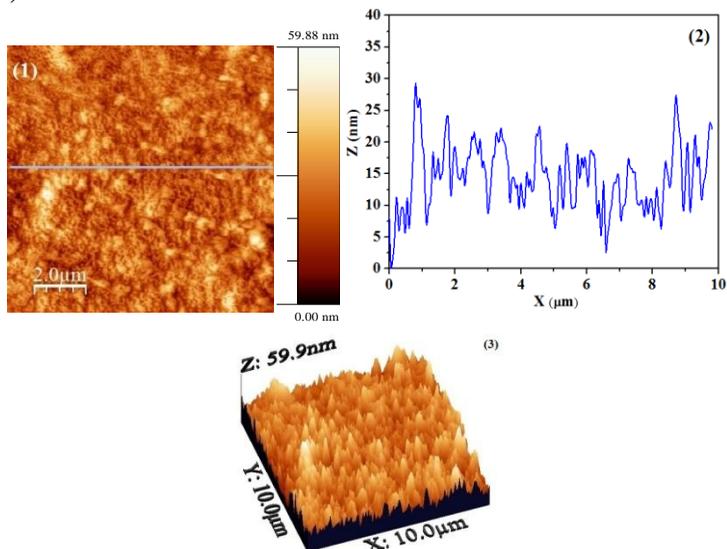


(b) M1 em heptano





(c)M1 em tolueno



O composto M1 em clorofórmio (Figura 5-22a) apresenta domínios granulares. No perfil de linha destacada na imagem de AFM 2D mostra uma superfície áspera, em que a rugosidade é de 4,44 nm. A imagem 3D retrata regiões com picos mais altos. Em heptano (Figura 5-22b) o composto M1 apresenta nas imagens de AFM 2D e 3D domínios granulares maiores e dispersos na superfície. O perfil mostra uma superfície mais áspera do que a Figura 5-22a, uma vez que o tamanho médio do grão aumentou significativamente para 1 μ m, ocasionando uma rugosidade mais acentuada de 11,00 nm. Em tolueno (Figura 5-22c) o composto M1 apresentou domínios granulares distribuídos uniformemente por toda a superfície, conforme as imagens de AFM 2D e 3D. O perfil de linha destacado na imagem de AFM 2D apresenta uma

superfície áspera, e conseqüentemente, uma rugosidade de 6,20nm.

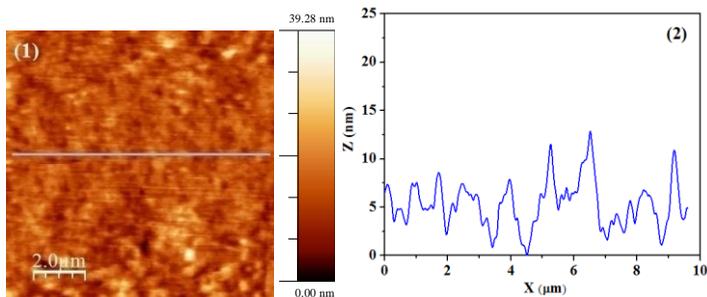
O composto M1 mostrou bom resultado morfológico em clorofórmio e em tolueno. No entanto, em tolueno as imagens obtidas pelo AFM de 45 μm x 45 μm apresentaram regiões com estruturas globulares maiores em locais isolados. Com esses resultados, optou-se para o próximo estudo e a caracterização elétrica com baixas concentrações do composto M1 a utilização do clorofórmio como solvente, uma vez que a solução não apresentou comportamento de saturação.

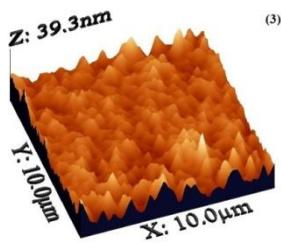
A solução do composto D2 foi preparada conforme seção 4.2.1 em três solventes distintos: clorofórmio, heptano e tolueno na concentração de 10 mg/mL. De forma que em nenhum dos três solventes o composto D2 apresentou comportamento de saturação. As soluções foram depositadas por spin coating na velocidade de rotação de 2000 rpm e tempo de rotação de 30 segundos.

As imagens obtidas por AFM (10 μm x 10 μm) do composto D2 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nos três solventes são mostradas na Figura 5-23.

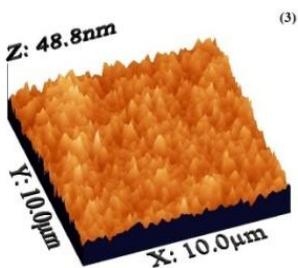
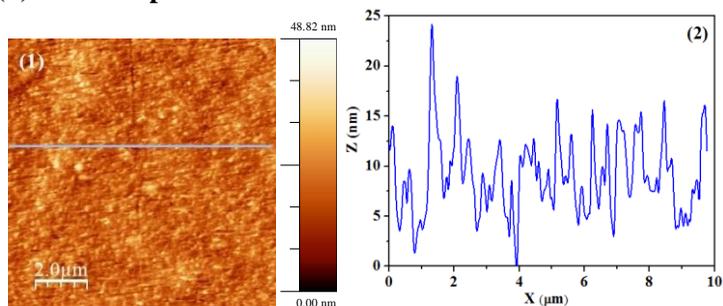
Figura 5-23 – Imagem de AFM (10 μm x 10 μm) do composto D2 na estrutura vidro/ITO/ PEDOT:PSS/CL na concentração de 10mg/mL nos solventes: (a) clorofórmio (b) heptano e (c) tolueno, na temperatura ambiente. Em (1) Imagem AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem AFM 3D.

(a) D2 em clorofórmio

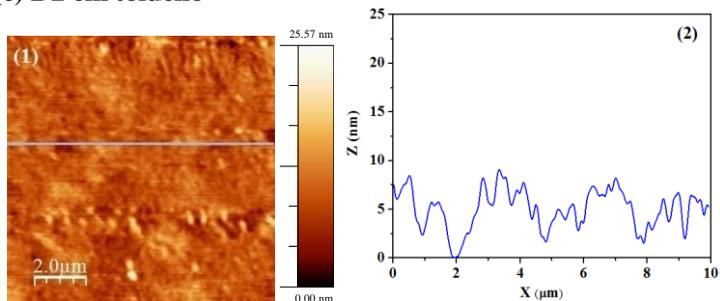


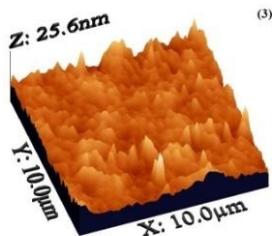


(b) D2 em heptano



(c) D2 em tolueno





O composto D2 nos três solventes apresentou domínios granulares e uma morfologia superficial homogênea e uniforme com presença de regiões com agregados. Outra característica comum é o perfil áspero, de forma que as rugosidades nos três solventes foram baixas e próximas: 3,42 nm em clorofórmio, 3,30nm em heptano e 2,09 nm em tolueno.

O composto D2 apresentou bom resultado morfológico nos três solventes estudados. Assim, pelo fato do composto D2 em heptano apresentar uma superfície mais uniforme dentre os três solventes, no próximo estudo e na caracterização elétrica do composto D2 em concentrações baixas optou-se pelo uso deste solvente.

5.7 Análise óptica e morfológica dos CLs após tratamento térmico em três espessuras distintas

Conforme seção 5.5 os tratamentos térmicos aplicados não resultaram em uma morfologia adequada para dispositivos optoeletrônicos com o propósito de reduzir a probabilidade de ocorrência de curtos-circuitos. Assim, na busca de alcançar tal objetivo este estudo tem o propósito de analisar outro tipo de tratamento térmico em filmes finos do composto M1 e D2 na estrutura de dispositivo vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL em três espessuras distintas.

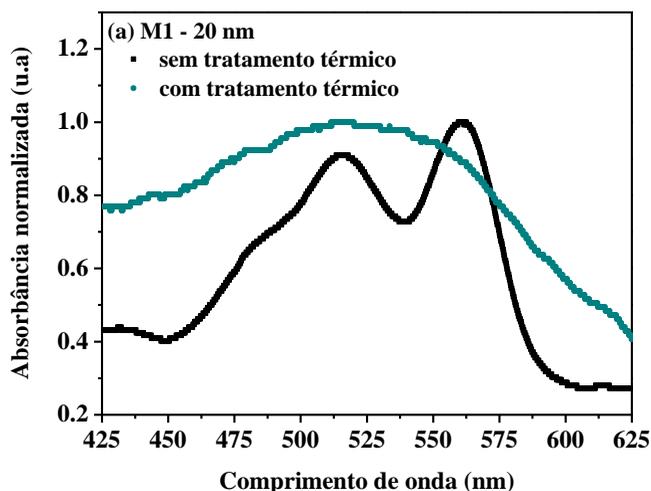
A deposição do PEDOT:PSS foi realizada conforme seção 4.3.2. As soluções dos compostos M1 e D2 foram preparadas conforme seção 4.2.1 nas concentrações de 3,5 mg/mL, 6,7mg/mL e 8,8 mg/mL em clorofórmio e em heptano, respectivamente, que correspondem as espessuras de aproximadamente 20, 30 e 40 nm. As soluções foram depositadas

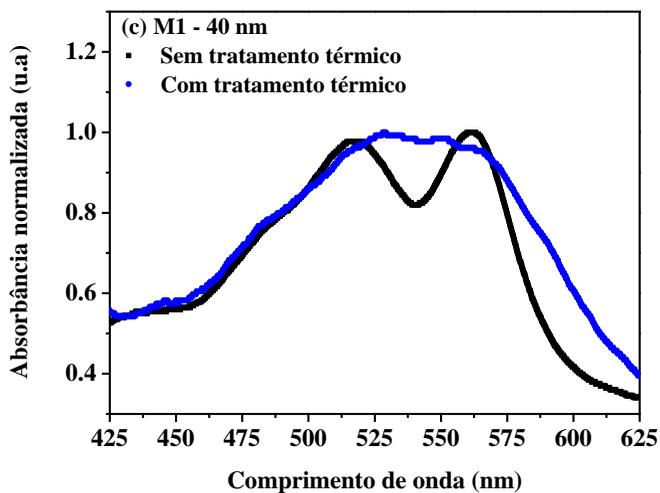
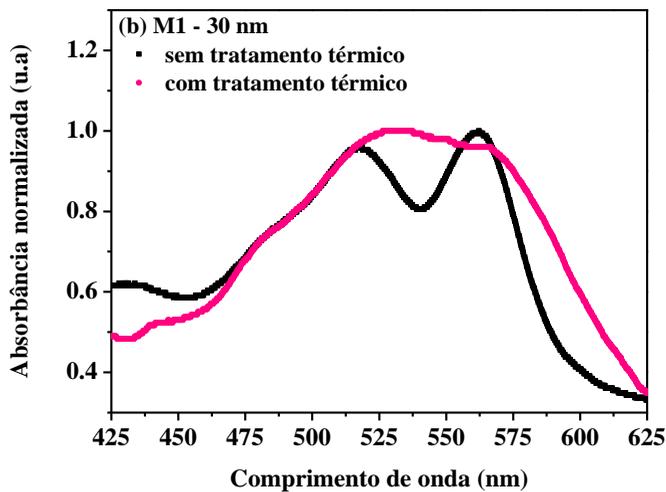
por spin coating na velocidade de rotação de 2000 rpm e tempo de rotação de 30 segundos.

O tratamento térmico consiste no aquecimento da estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL a partir da temperatura ambiente até a temperatura da mesofase líquida cristalina do material com uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Em seguida, a permanência por 1 hora nesta temperatura e por fim o resfriamento a partir da mesofase líquido-cristalina até a temperatura ambiente com uma taxa de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Os espectros de absorção do composto M1 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas três espessuras com e sem tratamento térmico são mostradas na Figura 5-24.

Figura 5-24 - Espectros de absorção do composto M1 em filme fino nas espessuras de (a) 20 nm (b) 30 nm e (c) 40 nm sem tratamento térmico e com tratamento térmico.



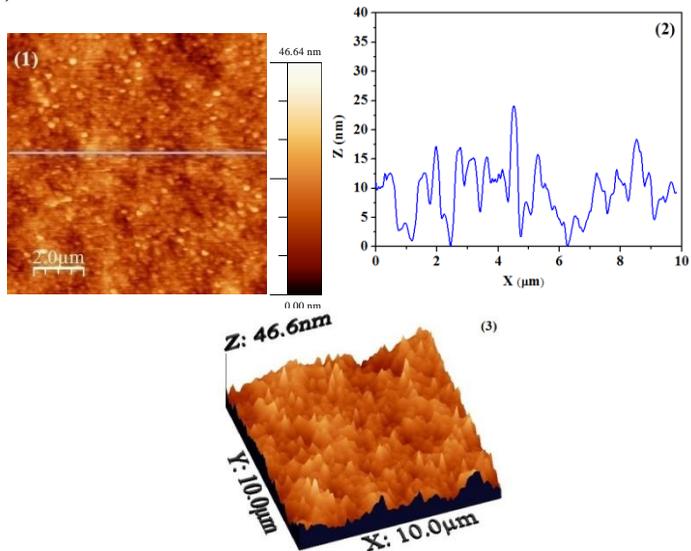


A partir dos espectros de absorção é possível observar que nas três espessuras após o tratamento térmico a estrutura fina de antes desaparece dando forma a uma única banda mais alargada, o que sugere um aumento da agregação nos filmes.

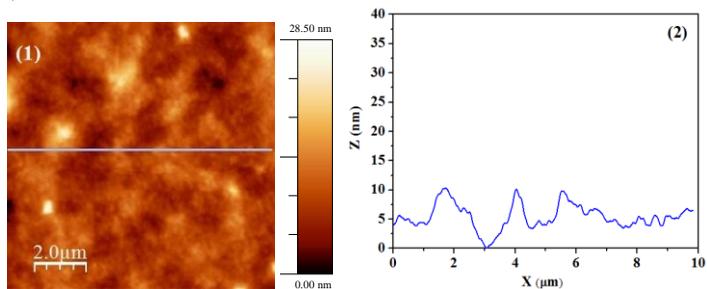
A Figura 5-25 apresenta imagens ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes finos do cristal líquido M1, produzidos na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/M1 nas três espessuras de 20 nm, 30 nm e 40 nm com e sem tratamento térmico.

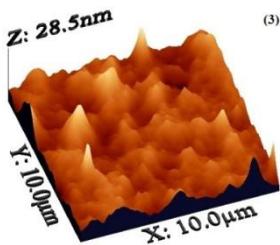
Figura 5-25- Imagem de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) da superfície do filme fino do cristal líquido M1 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/M1 nas espessuras: (a) 20 nm sem tratamento térmico, (b) 20 nm com tratamento térmico, (c) 30 nm sem tratamento térmico, (d) 30 nm com tratamento térmico, (e) 40 nm sem tratamento térmico e (f) 40 nm com tratamento térmico. Em (1) Imagem de AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem de AFM 3D.

(a) M1 – 20 nm sem tratamento térmico.

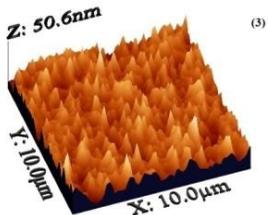
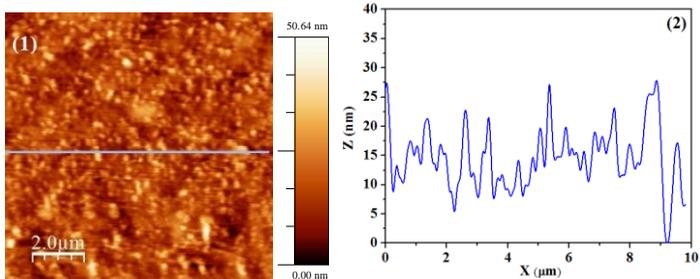


(b) M1 – 20 nm com tratamento térmico.

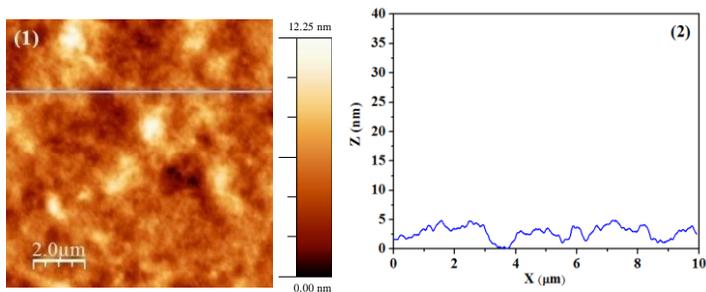


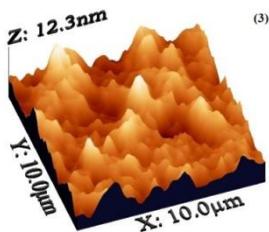


(c) M1 – 30 nm sem tratamento térmico.

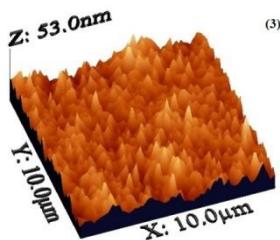
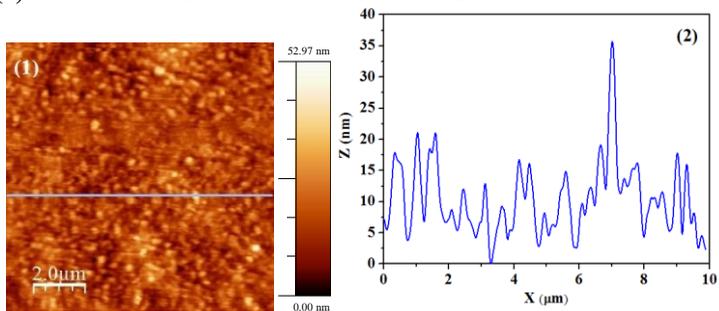


(d) M1 – 30 nm com tratamento térmico.

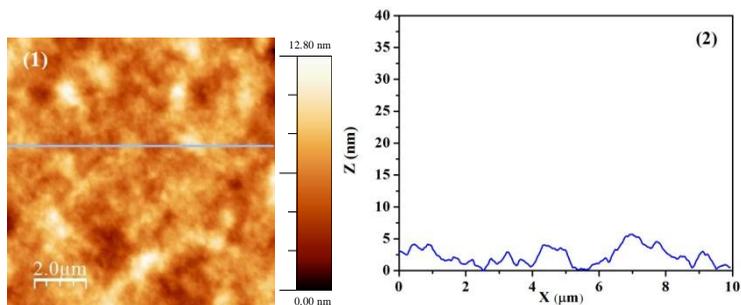


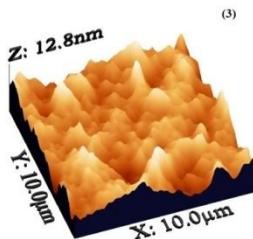


(e) M1 – 40 nm sem tratamento térmico.



(f) M1 – 40 nm com tratamento térmico.





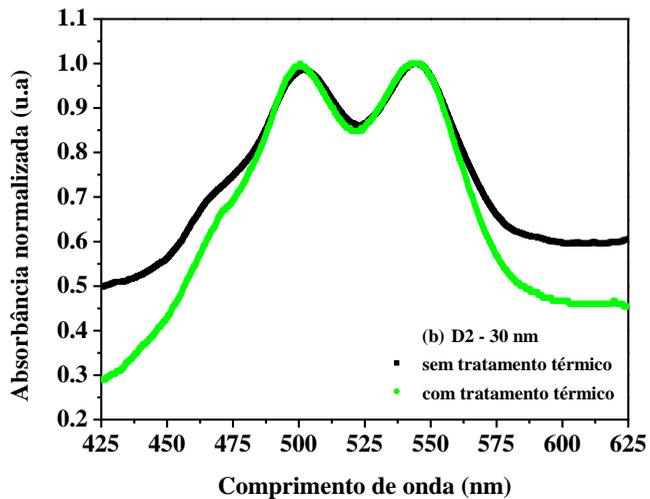
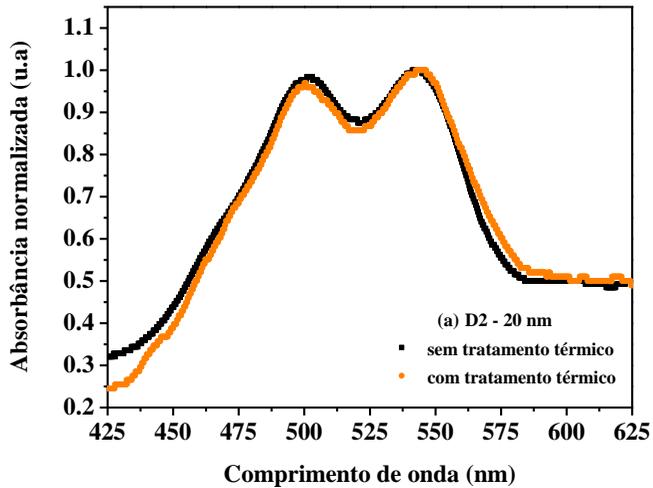
Nas imagens obtidas por AFM (Figura 5-25) o composto M1 nas três espessuras sem tratamento térmico apresentou domínios granulares com uma distribuição morfológica superficial homogênea. Com o tratamento térmico, nas três espessuras, as superfícies apresentaram características morfológicas similares, uma vez que o perfil de linha apresentou redução na aspereza superficial, e conseqüentemente ocorreu uma redução significativa na rugosidade dos filmes após o tratamento térmico (ver Tabela 5-9). Isto sugere que houve uma reorganização do material.

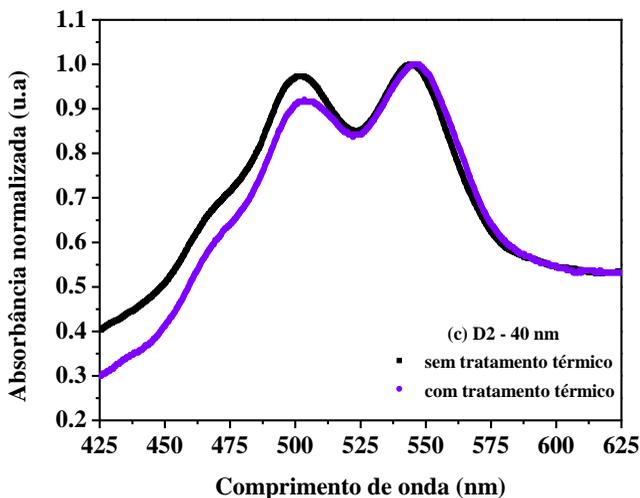
Tabela 5-9– Dados da rugosidade para os filmes do cristal líquido M1 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas respectivas espessuras com e sem tratamento térmico.

Espessura (nm)	Rugosidade sem tratamento térmico (nm)	Rugosidade com tratamento térmico (nm)
20	4,08	2,66
30	5,49	1,58
40	5,09	1,49

Os espectros de absorção do composto D2 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/CL nas três espessuras com e sem tratamento térmico são mostradas na Figura 5-26.

Figura 5-26– Espectros de absorção do composto D2 em filme fino nas espessuras de (a) 20 nm (b) 30 nm e (c) 40 nm sem tratamento térmico e com tratamento térmico.



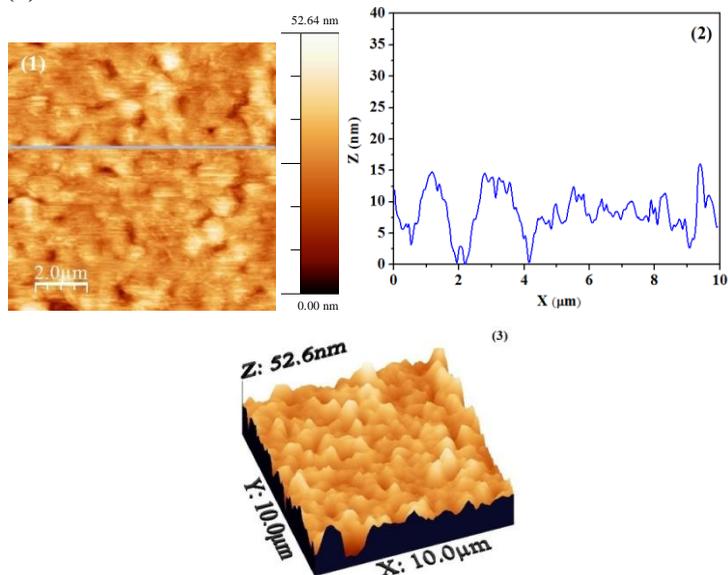


A partir dos espectros de absorção observa-se que diferente do composto M1, o composto D2 após o tratamento térmico preservou a estrutura fina das bandas, porém houve uma pequena redução na intensidade em algumas regiões do espectro. Isto sugere uma presença menor de agregados após o tratamento térmico realizado no composto D2.

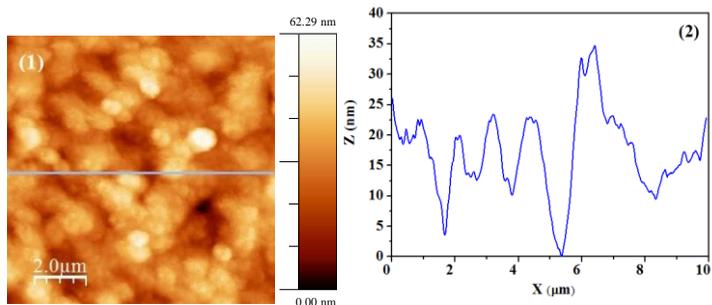
A Figura 5-27 apresenta imagens ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes finos do cristal líquido D2, produzidos na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/D2 nas espessuras de 20 nm, 30 nm e 40nm, antes e após o tratamento térmico.

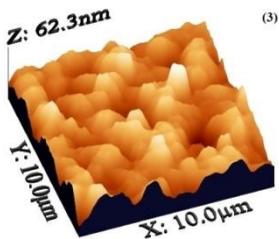
Figura 5-27- Imagem de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) da superfície do filme fino do cristal líquido D2 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/M1 nas espessuras: (a) 20 nm sem tratamento térmico, (b) 20 nm com tratamento térmico, (c) 30 nm sem tratamento térmico, (d) 30 nm com tratamento térmico, (e) 40 nm sem tratamento térmico e (f) 40 nm com tratamento térmico. Em (1) Imagem AFM 2D, em (2) Perfil de linha realçado na figura (1), e em (3) Imagem AFM 3D.

(a) D2 – 20 nm sem tratamento térmico.

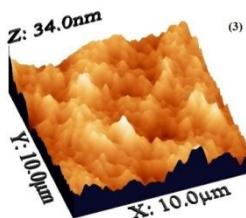
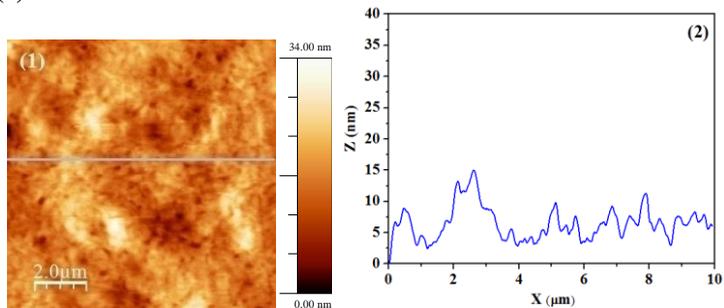


(b) D2 – 20 nm com tratamento térmico.

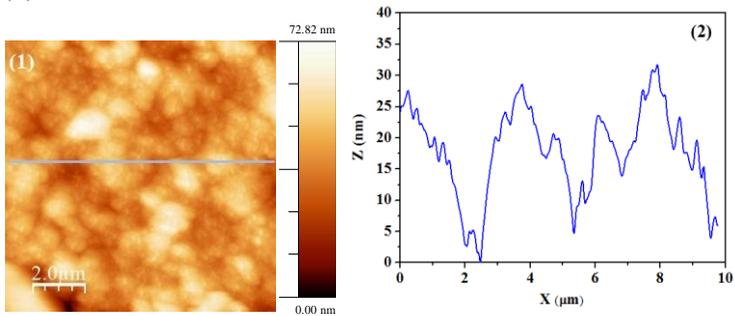


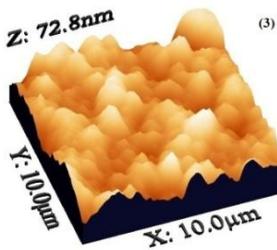


(c) D2 – 30 nm sem tratamento térmico.

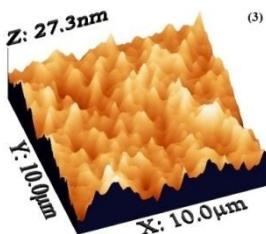
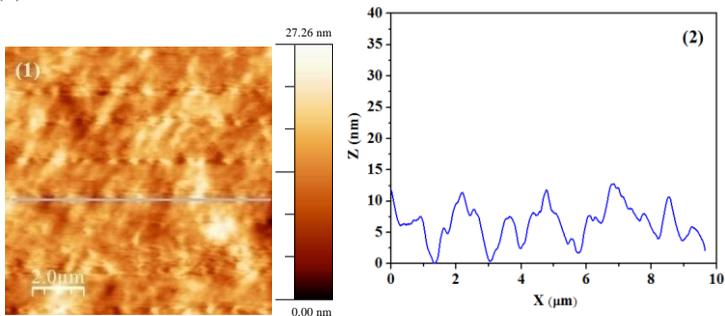


(d) D2 – 30 nm com tratamento térmico.

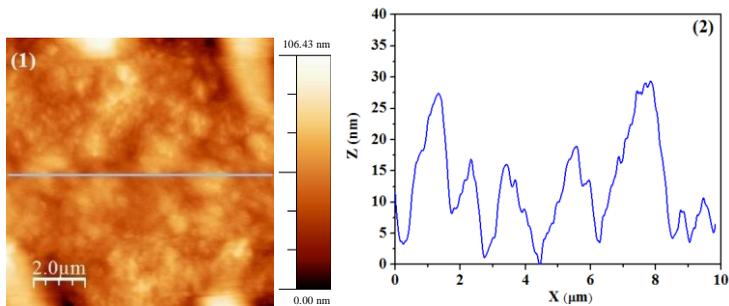


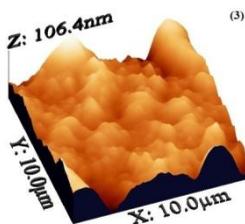


(e) D2 – 40 nm sem tratamento térmico.



(f) D2 – 40 nm com tratamento térmico.





Nas imagens obtidas por AFM (Figura 5-27) o composto D2 nas três espessuras sem tratamento térmico apresentou domínios granulares com superfície uniforme e regiões com aglomerados, porém mais plana do que o composto M1. Após o tratamento térmico as superfícies nas três espessuras apresentaram uma mudança significativa da morfologia superficial, permanecendo homogênea. Além disso, o perfil de linha apresentou aumento na superfície áspera nas três espessuras, acarretando o aumento na rugosidade dos filmes com tratamento térmico (ver Tabela 5-10).

Tabela 5-10– Dados da rugosidade para os filmes do cristal líquido D2 na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/D2 nas respectivas espessuras com e sem tratamento térmico.

Espessura (nm)	Rugosidade sem tratamento térmico (nm)	Rugosidade com tratamento térmico (nm)
20	4,52	8,00
30	3,81	8,56
40	2,96	12,78

Portanto, os tratamentos térmicos realizados nos compostos M1 e D2 apresentaram comportamentos distintos, porém não apresentaram vales em seus filmes como no tratamento térmico aplicado na seção 5.5. Logo, acredita-se que em espessuras baixas este tratamento térmico trará uma redução na probabilidade de curtos-circuitos nos dispositivos optoeletrônicos, uma vez que este tratamento térmico modificou as características intrínsecas dos filmes finos (absorção, morfologia superficial e rugosidade), mantendo a superfície uniforme, plana e uma textura mais suave.

5.8 Caracterização elétrica

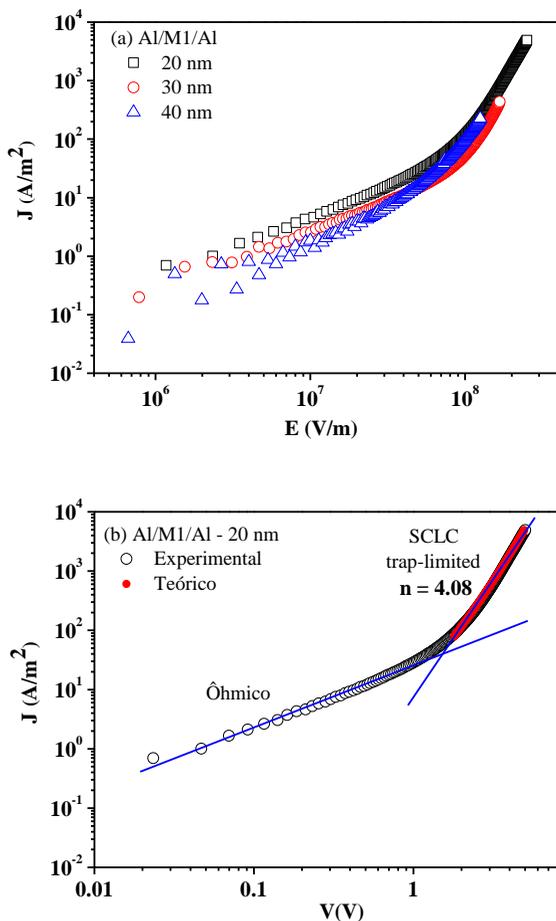
5.8.1 Mobilidades dos materiais

Para as medidas de mobilidade utilizou-se três tipos de estrutura monocamada: i) Al/CL/Al para determinar a mobilidade de elétrons do material; ii) ITO/PEDOT:PSS/CL/Au para determinar a mobilidade de buracos do material e iii) ITO/PEDOT:PSS/CL/Al para determinar a mobilidade efetiva de dispositivo. Os CLs foram aplicados nestes dispositivos na sua forma desordenada, ou seja, sem alinhamento. Para todos os casos foram estudadas as espessuras de 20 nm, 30 nm e 40 nm, para que no futuro se possa construir uma OPV balanceando-se a mobilidade dos materiais. As etapas de preparo destas três estruturas estão descritas na seção 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3, respectivamente, e para a espessura de 20 nm na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au foi realizado o tratamento térmico proposto na seção 5.7 antes da deposição do eletrodo de alumínio, uma vez que não foi possível obter curvas ($I \times V$) nestas espessuras sem tratamento térmico devido a curtos-circuitos. A partir dos dados obtidos nas curvas experimentais ($I \times V$), as curvas teóricas foram ajustadas utilizando o modelo descrito na seção 4.1.6.1, onde foram obtidos os parâmetros μ_0 e γ . A partir disto as curvas de mobilidade em função do campo elétrico foram graficadas, de acordo com a equação 4.6.

As curvas experimentais dos cristais líquidos M1 e D2 nas três espessuras apresentaram dependência linear da densidade de corrente em função do potencial aplicado para baixos potenciais. A partir do regime ôhmico ($n \sim 1$) a injeção dos portadores de carga tornou-se limitada por carga espacial, regime SCLC. No ajuste teórico foi utilizado o intervalo do potencial aplicado acima do ponto de inflexão entre o regime ôhmico e o regime SCLC limitado por armadilhas, até o potencial máximo aplicado. De acordo com a literatura a constante dielétrica para os CLs é de aproximadamente 3,0. Assim, este valor foi utilizado na equação do ajuste.^[39]

As Figuras 5-28 e 5-29 apresentam as caracterizações elétricas dos compostos M1 e D2, respectivamente, na estrutura Al/CL/Al nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.

Figura 5-28– Caracterização elétrica do composto M1 na estrutura Al/CL/Al. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas.



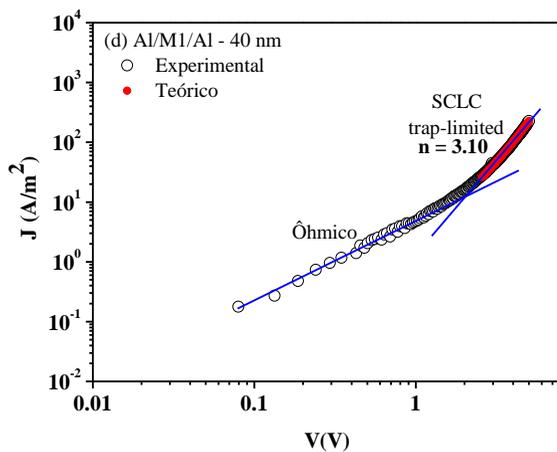
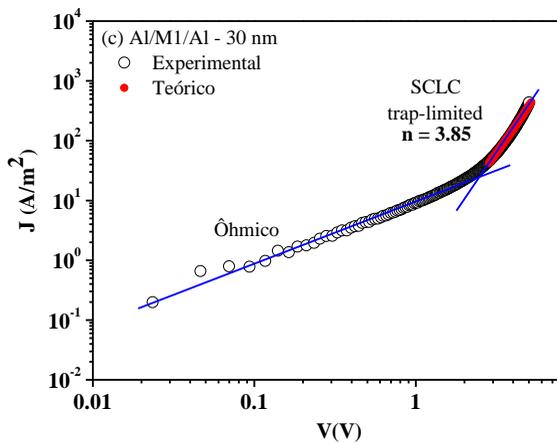
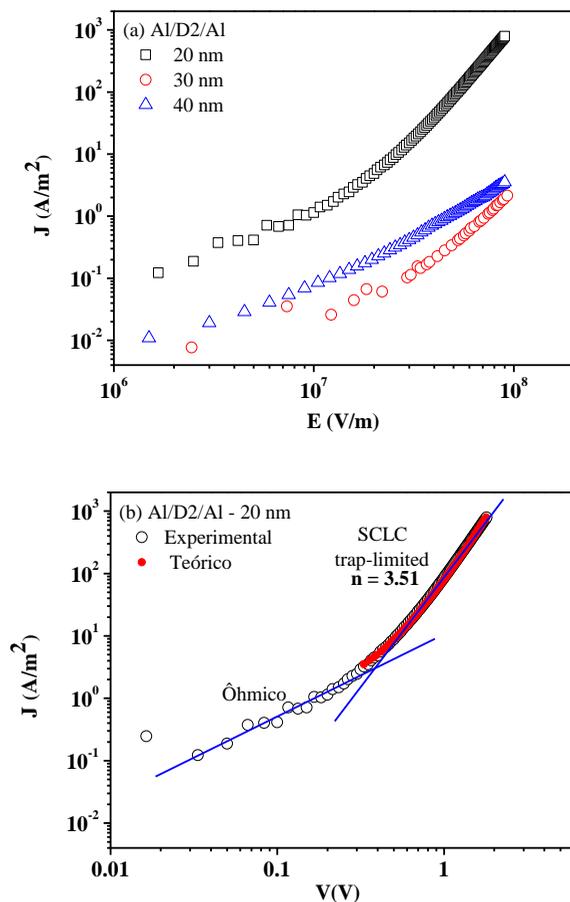
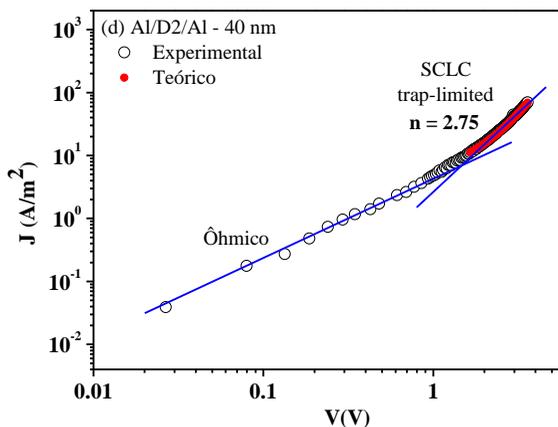
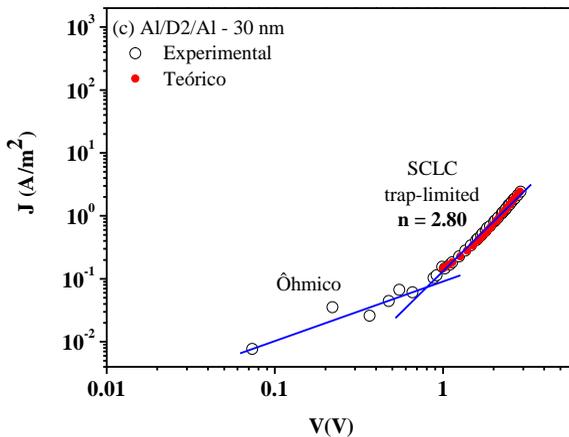


Figura 5-29 – Caracterização elétrica do composto D2 na estrutura Al/CL/Al. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas.





Os ajustes obtidos para o regime SCLC limitado por armadilhas nos compostos M1 e D2 apresentaram concordância com as curvas experimentais e os valores dos parâmetros de μ_0 e γ obtidos a partir destes ajustes, estão listados na Tabela 5-11.

Tabela 5-11 – Valores obtidos para os parâmetros μ_0 e γ dos compostos M1 e D2 na estrutura Al/CL/Al a partir do modelo proposto na seção 4.1.6.1.

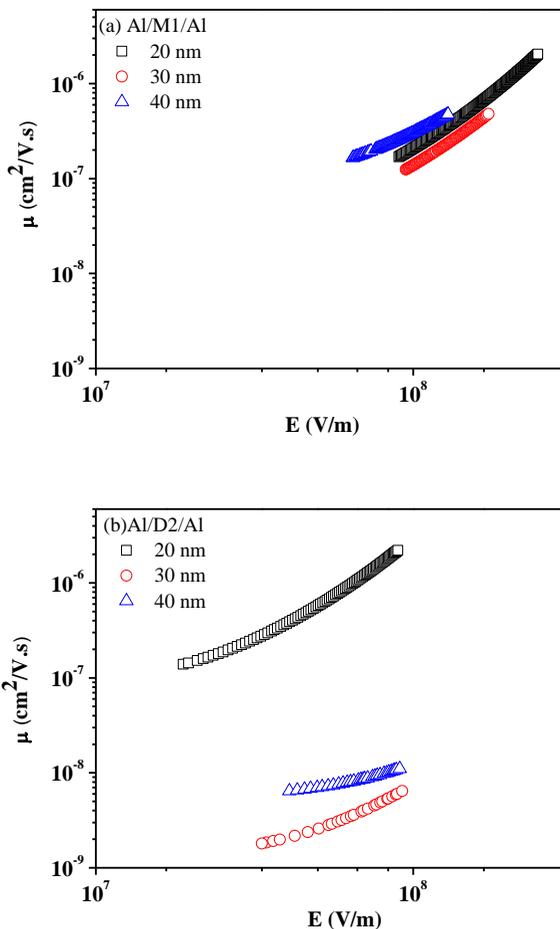
Parâmetros	M1		
	20 nm	30 nm	40 nm
μ_0 (cm ² /V.s)	2,85x10 ⁻⁹	2,00x10 ⁻⁹	7,80x10 ⁻⁹
γ (cm/V) ^{1/2}	3,80x10 ⁻³	3,75x10 ⁻³	3,20x10 ⁻³
	D2		
	20 nm	30 nm	40 nm
μ_0 (cm ² /V.s)	7,99x10 ⁻⁹	1,20x10 ⁻¹⁰	5,20x10 ⁻¹⁰
γ (cm/V) ^{1/2}	5,35x10 ⁻³	3,65x10 ⁻³	2,70x10 ⁻³

Os parâmetros μ_0 e γ nas três espessuras do composto M1 apresentam mesma ordem de grandeza, o que mostra que a espessura neste caso não influenciou nestes parâmetros. No composto D2 somente o parâmetro γ nas três espessuras apresentou mesma ordem de grandeza. Uma vez que o parâmetro μ_0 no dispositivo com espessura de 20nm apresentou uma ordem de grandeza a menos com relação as outras duas espessuras, o que sugere que o resultado deste parâmetro foi influenciado pela espessura.

O gráfico da mobilidade efetiva (μ) dos compostos M1 e D2 na estrutura Al/CL/Al, no regime SCLC limitado por armadilhas em função do campo elétrico aplicado nas três espessuras analisadas, está apresentado na Figura 5-30.

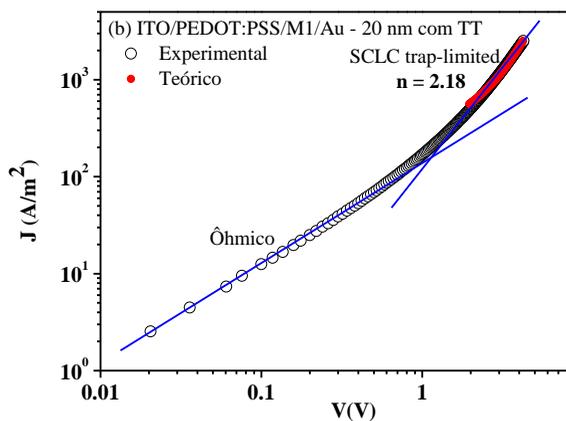
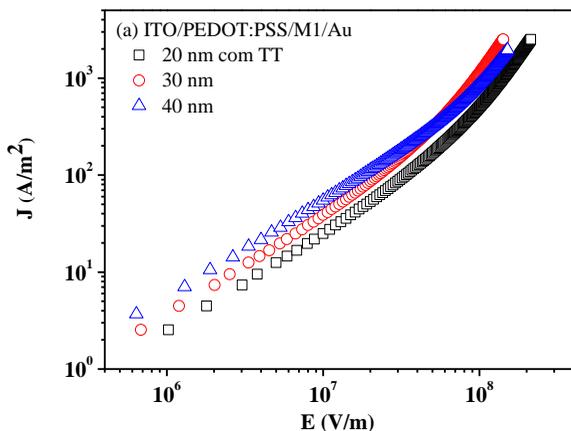
A Figura 5-30a mostra que no composto M1 o transporte de carga teve maior mobilidade no dispositivo com espessura de 40nm, seguido do dispositivo com espessura de 20 nm e 30 nm, respectivamente. No entanto, os valores da mobilidade de elétrons nas três espessuras apresentam mesma ordem de grandeza quando comparadas para o mesmo campo elétrico. No composto D2 (Figura 5-30b) o gráfico mostra que o transporte de carga teve maior mobilidade no dispositivo com espessura de 20nm, seguido do dispositivo com espessura de 40 nm e 30 nm, respectivamente. No entanto, os valores da mobilidade no dispositivo com espessura de 20 nm apresentou aumento em duas ordens de grandeza quando comparado às outras duas espessuras no mesmo campo elétrico. Isto se deve ao fato do composto D2 apresentar maior valor do parâmetro γ e, conseqüentemente, maior densidade de corrente, na espessura de 20 nm.

Figura 5-30 – Mobilidade de elétrons (μ_e) dos compostos (a) M1 e (b) D2 em função do campo elétrico (E) aplicado na estrutura Al/CL/Al nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. As mobilidades foram determinadas a partir dos valores de μ_0 e γ apresentados na tabela 5.11, utilizando o modelo proposto na seção 4.1.6.1.



As Figuras 5-31 e 5-32 apresentam as caracterizações elétricas dos compostos M1 e D2, respectivamente, na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au para as espessuras de 20, 30 e 40 nm.

Figura 5-31– Caracterização elétrica do composto M1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico para as espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilha.



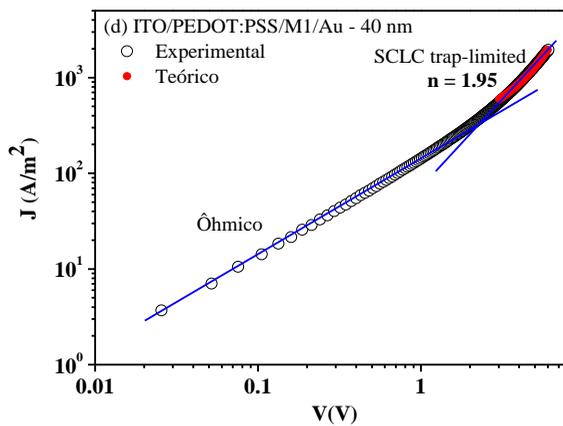
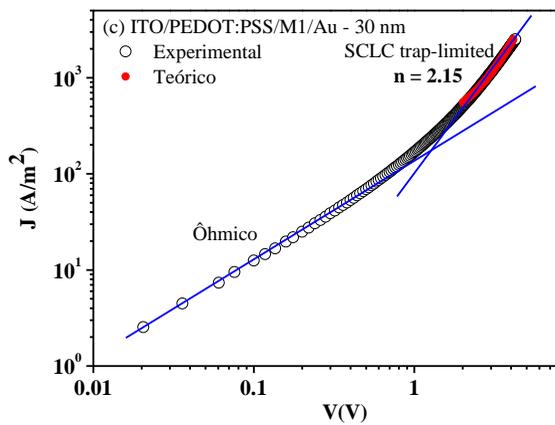
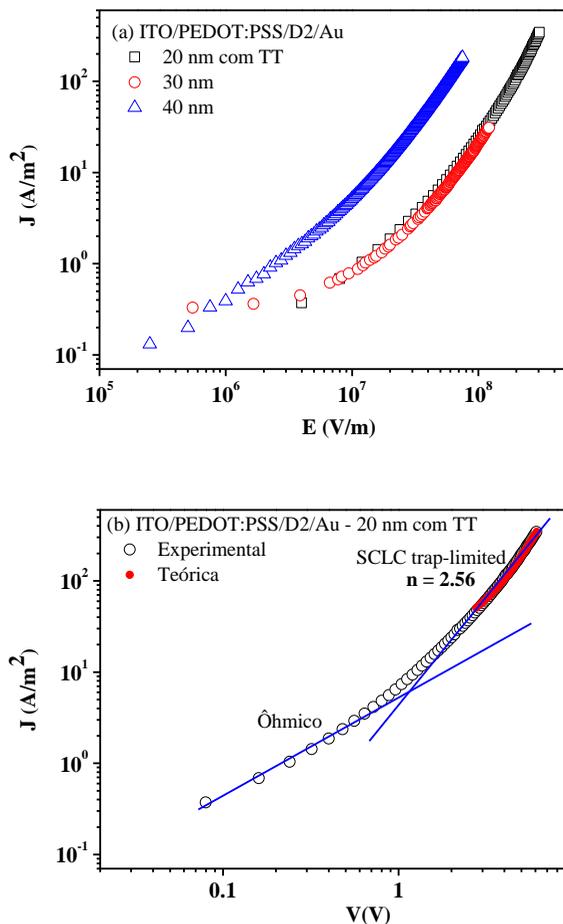
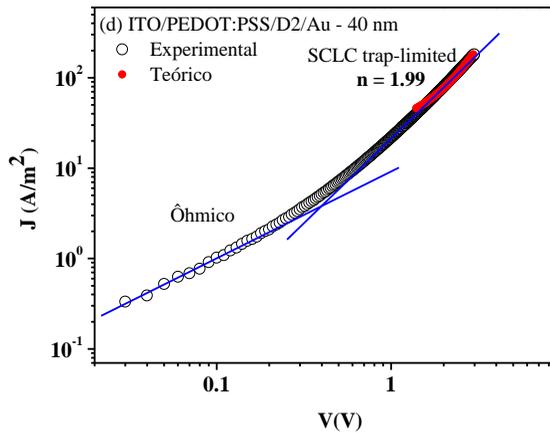
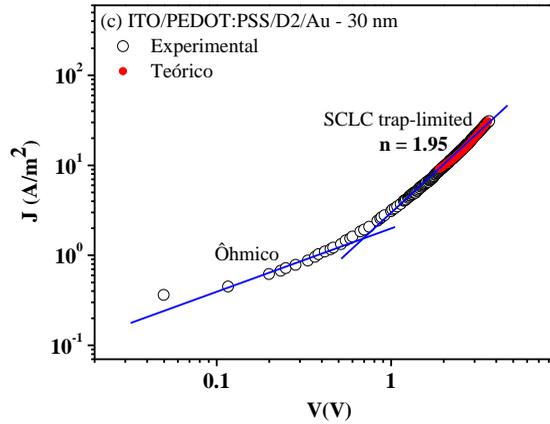


Figura 5-32– Caracterização elétrica do composto D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico para as espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas.





Os ajustes obtidos para o regime SCLC limitado por armadilhas nos compostos M1 e D2 apresentaram concordância com as curvas experimentais. Os valores obtidos para os parâmetros de μ_0 e γ , a partir destes ajustes realizados, estão listados na Tabela 5-12.

Tabela 5-12 – Valores obtidos para os parâmetros μ_0 e γ dos compostos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au a partir do modelo proposto na seção 4.1.6.1.

Parâmetros	M1		
	20 nm	30 nm	40 nm
μ_0 (cm ² /V.s)	$3,10 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^{-7}$	$1,05 \times 10^{-7}$
γ (cm/V) ^{1/2}	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,41 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$
	D2		
	20 nm	30 nm	40 nm
μ_0 (cm ² /V.s)	$1,60 \times 10^{-9}$	$1,89 \times 10^{-9}$	$3,86 \times 10^{-8}$
γ (cm/V) ^{1/2}	$1,78 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^{-3}$	$3,12 \times 10^{-3}$

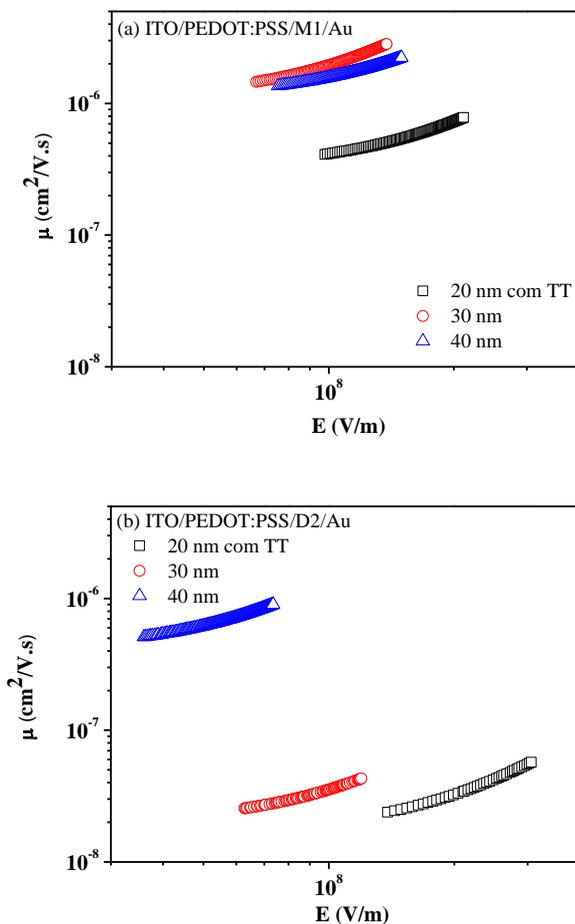
O parâmetro γ nas três espessuras dos compostos M1 e D2 apresentou mesma ordem de grandeza, o que mostra que a espessura neste caso não influenciou neste parâmetro. O parâmetro μ_0 nos dispositivos do composto M1 nas espessuras de 30 nm e 40 nm apresentaram aumento em duas ordens de grandeza comparado ao dispositivo de 20 nm de espessura. No composto D2 o dispositivo de 40 nm de espessura apresentou aumento em uma ordem de grandeza com relação aos dispositivos de 20 e 30 nm.

O gráfico da mobilidade de buracos (μ_b) dos compostos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au, no regime SCLC limitado por armadilhas em função do campo elétrico aplicado nas três espessuras analisadas estão apresentados na figura 5.33.

A Figura 5-33a mostra que no composto M1 o transporte de carga teve maior eficiência no dispositivo com espessura de 30nm, seguido do dispositivo com espessura de 40 nm e 20 nm, respectivamente. No entanto, os valores da mobilidade de elétrons nas três espessuras apresentam mesma ordem de grandeza quando comparadas para o mesmo campo elétrico. No composto D2 (Figura 5-33b) o gráfico mostra que o transporte de carga teve maior eficiência no dispositivo com espessura de 40nm, seguido do dispositivo com espessura de 30 nm e 20 nm, respectivamente. De forma que o valor da mobilidade de buracos no dispositivo com espessura de 40 nm apresentou aumento em uma ordem de grandeza quando comparado às outras duas espessuras. Isto pode ser justificado pelo fato do valor da rugosidade ser mais baixa no dispositivo de 40 nm, seguido do dispositivo de 30 nm e 20 nm. Nota-se que os dispositivos com espessura de 20 nm nos dois compostos apresentaram valores de

mobilidades inferiores aos de espessura de 30 nm e 40 nm que não sofreram tratamento térmico. Isto mostra que o tratamento térmico nesta espessura influenciou na redução dos curtos-circuitos, porém não tornou os materiais mais ordenados.

Figura 5-33– Mobilidade de buracos (μ_b) dos compostos (a) M1 e (b) D2 em função do campo elétrico (E) aplicado na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Au nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. As mobilidades foram determinadas a partir dos valores de μ_0 e γ apresentados na tabela 5.12, utilizando o modelo proposto na seção 4.1.6.1.



A Tabela 5-13 apresenta de forma resumida os valores de mobilidades de elétrons e de buracos dos materiais M1 e D2 para um campo elétrico de aproximadamente 10^6 V.

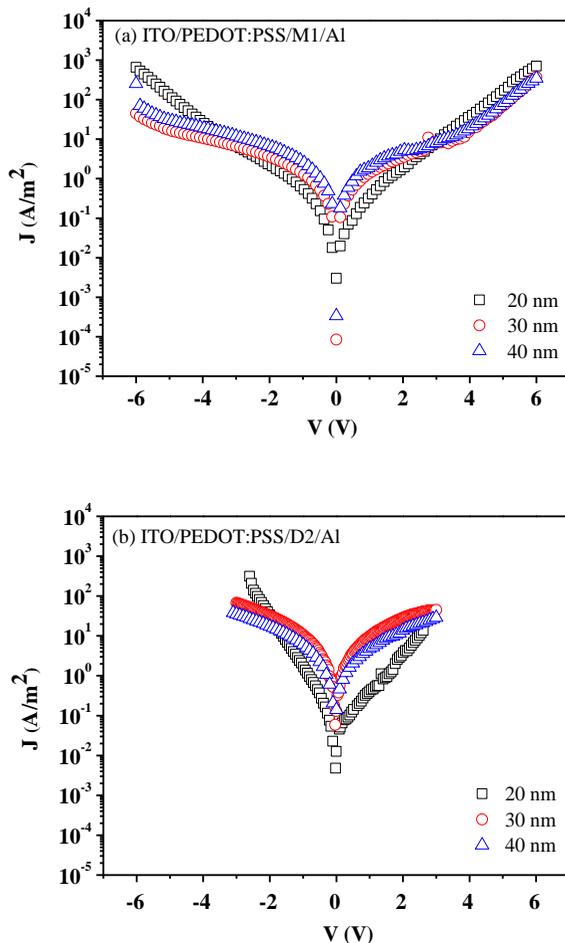
Tabela 5-13– Valores obtidos da mobilidade de elétrons (μ_e) e de buracos (μ_b) dos compostos M1 e D2 para um campo elétrico de aproximadamente 10^6 V/cm.

Composto	20 nm	30 nm	40 nm	Mobilidade
M1	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	μ_e
M1	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	μ_b
D2	10^{-6}	10^{-8}	10^{-8}	μ_e
D2	10^{-7}	10^{-7}	10^{-6}	μ_b

Os valores de mobilidade dos materiais M1 e D2 nas duas estruturas apresentadas mostra que conforme esperado o composto M1 nas três espessuras analisadas tem maior mobilidade de portadores de buracos, isto se deve ao fato deste composto apresentar favorecimento nas barreiras de energia. No entanto, o composto D2 na espessura de 20 nm mostrou maior mobilidade de portadores de elétrons, enquanto que nas espessuras de 30 nm e 40 nm ele apresentou maior mobilidade de portadores de buracos. Assim, para a construção de uma OPV em que o composto M1 será um possível doador de elétrons, e o composto D2 um possível aceitador de elétrons, pode-se utilizar qualquer uma das três espessuras do composto M1 combinada com a espessura de 20 nm do composto D2, a fim de que a mobilidade de buracos e elétrons esteja balanceada.

As Figuras 5-34, 5-35, 5-36, 5-37 e 5-38 apresentam as caracterizações elétricas dos compostos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al nas espessuras de 20, 30 e 40 nm.

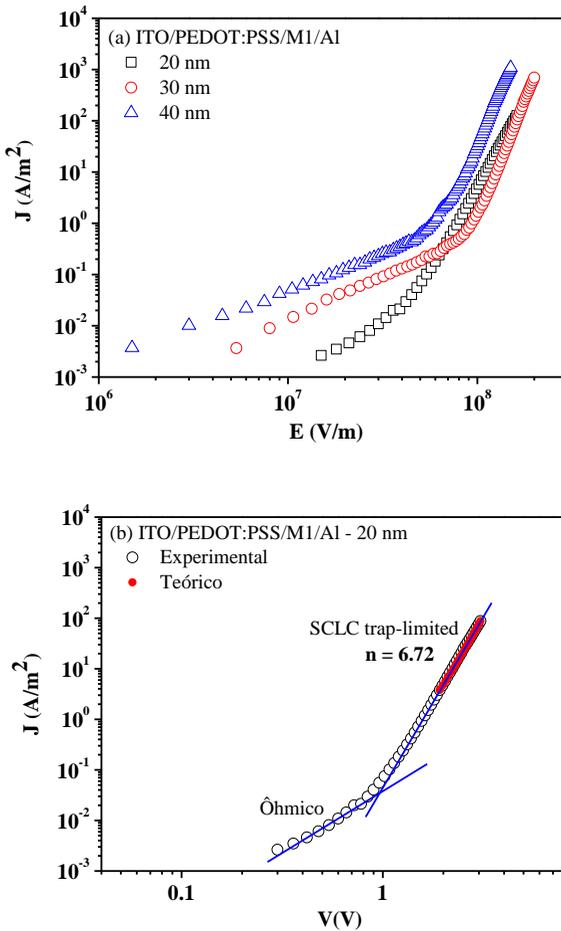
Figura 5-34– Curva do logaritmo da densidade de corrente em função do potencial aplicado ($J \times V$) dos compostos (a) M1 e (b) D2 nas espessuras de 20, 30 e 40 nm na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al.



Como pode ser visto na Figura 5-34 os dois compostos (M1 e D2) na estrutura de ITO/PEDOT:PSS/CL/Al não apresentaram retificação. No entanto, levando-se em conta o diagrama de energia dos materiais nesta estrutura, um grau de retificação era esperado em relação ao observado

experimentalmente. Portanto, este resultado pode ser devido ao fato dos materiais não estarem alinhados, ou seja, desordenados.

Figura 5-35– Caracterização elétrica do composto M1 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas.



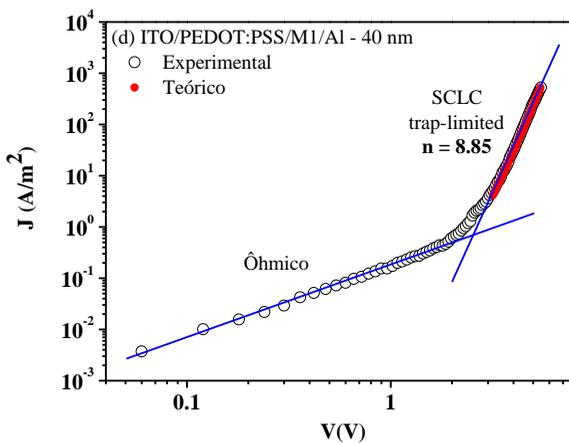
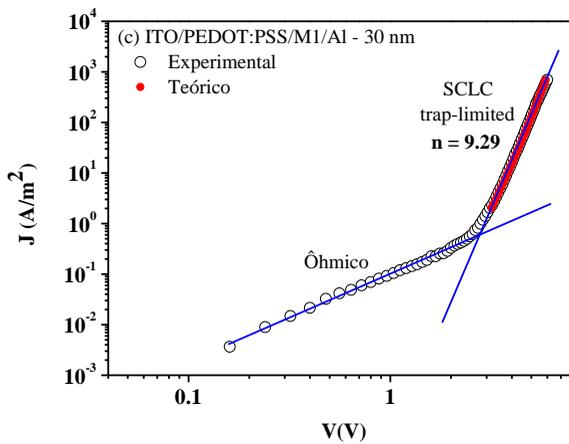
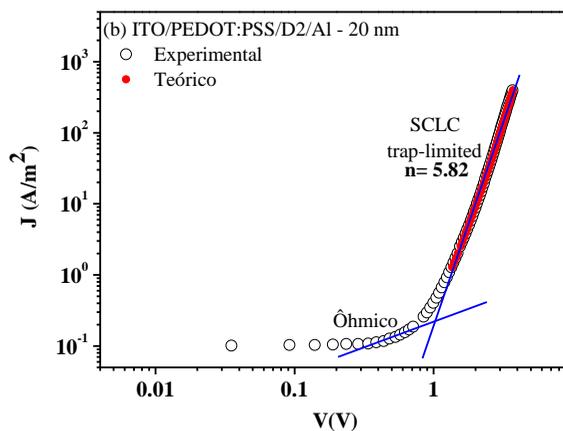
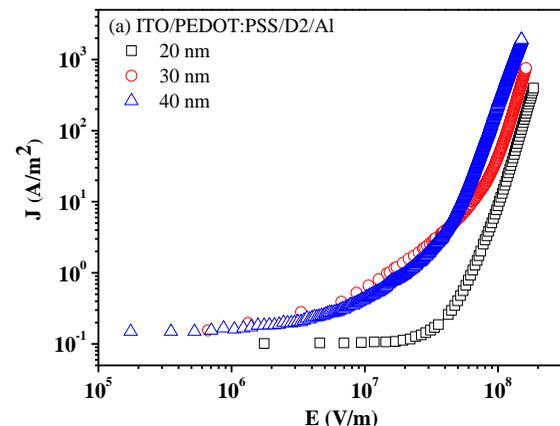
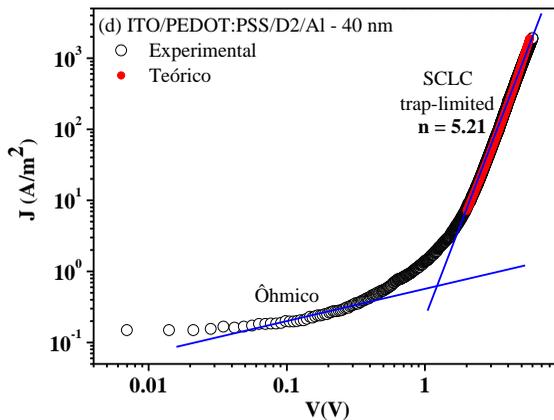
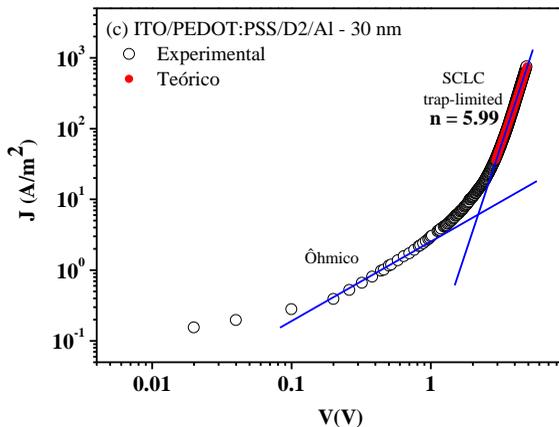


Figura 5-36 – Caracterização elétrica do composto D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. Em (a) densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. Em (b), (c) e (d) gráficos da curva experimental da densidade de corrente em função do potencial aplicado nas espessuras de 20, 30 e 40 nm respectivamente, com seus respectivos ajustes teóricos aplicados no regime SCLC limitado por armadilhas.





Os ajustes obtidos para o regime SCLC limitado por armadilhas nos compostos M1 e D2 apresentaram concordância com as curvas experimentais e os valores obtidos a partir destes ajustes, dos parâmetros de μ_0 e γ estão listados na Tabela 5-14.

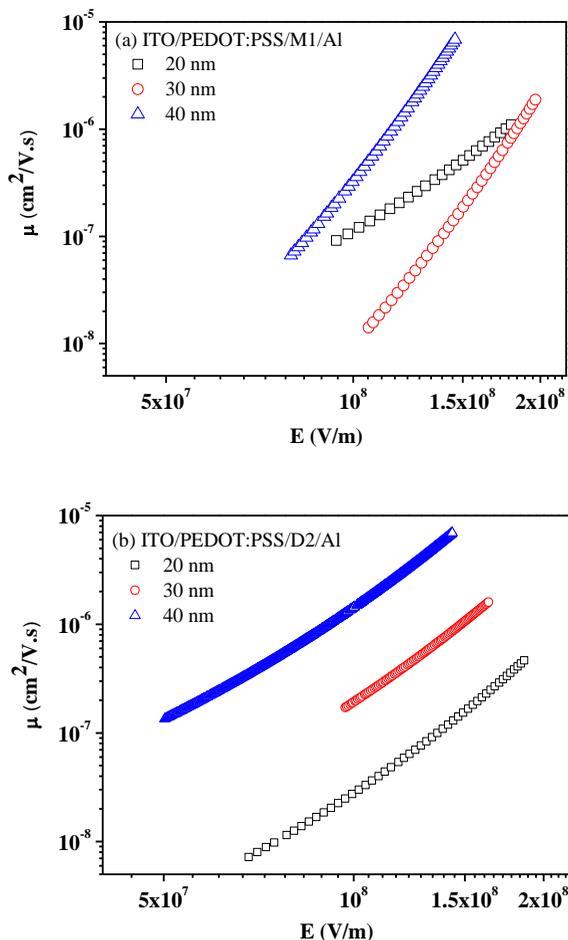
Tabela 5-14– Valores obtidos para os parâmetros μ_0 e γ dos compostos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al a partir do modelo proposto na seção 4.1.6.1.

Parâmetros	M1		
	20 nm	30 nm	40 nm
μ_0 (cm ² /V.s)	$9,00 \times 10^{-13}$	$1,00 \times 10^{-14}$	$7,50 \times 10^{-14}$
γ (cm/V) ^{1/2}	$9,20 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$
	D2		
	20 nm	30 nm	40 nm
μ_0 (cm ² /V.s)	$8,00 \times 10^{-12}$	$6,10 \times 10^{-11}$	$3,00 \times 10^{-10}$
γ (cm/V) ^{1/2}	$7,50 \times 10^{-3}$	$7,40 \times 10^{-3}$	$7,80 \times 10^{-3}$

O parâmetro γ nas espessuras de 30 nm e 40 nm do composto M1 apresentou aumento em uma ordem de grandeza quando comparado ao dispositivo com espessura de 20 nm. Isto mostra que a espessura neste caso influenciou neste parâmetro. O parâmetro μ_0 nos dispositivos do composto M1 na espessura de 20 nm apresentou aumento em uma ordem de grandeza comparado aos dispositivos de 30 nm e 40 nm de espessura. No composto D2 o parâmetro γ nos dispositivos das três espessuras apresentaram mesma ordem de grandeza. O parâmetro μ_0 na espessura de 40 nm apresentou aumento em duas ordens de grandeza em comparação ao dispositivo com 20 nm de espessura.

A Figura 5-37 apresenta o gráfico da mobilidade efetiva (μ) dos compostos M1 e D2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al, no regime SCLC limitado por armadilhas em função do campo elétrico aplicado para as três espessuras analisadas.

Figura 5-37 – Mobilidade efetiva (μ) dos compostos (a) M1 e (b) D2 em função do campo elétrico (E) aplicado na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al nas espessuras de 20, 30 e 40 nm. As mobilidades foram determinadas a partir dos valores de μ_0 e γ apresentados na tabela 5.14, utilizando o modelo proposto na seção 4.1.6.1.



O gráfico de mobilidade em função do campo elétrico (Figura 5-37) mostra que para os compostos M1 e D2, os dispositivos com espessura de 40 nm e 30 nm apresentaram aumento na mobilidade em uma ordem de grandeza quando comparados à mobilidade do dispositivo de 20 nm de espessura

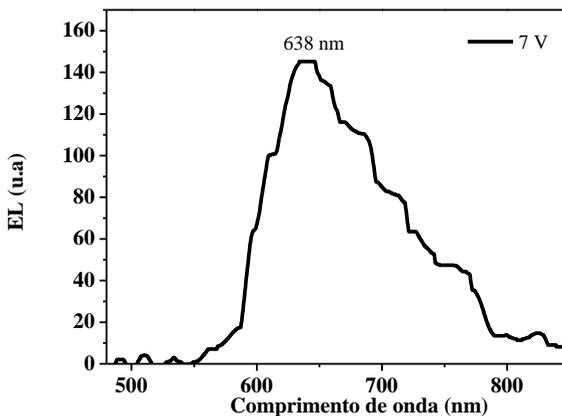
para um mesmo campo elétrico, como pode ser observado na Tabela 5-15. De forma que a ordem de grandeza das mobilidades encontradas nestes dispositivos nas três espessuras estudadas, está de acordo com os valores típicos observados na literatura em CLs semelhantes desalinhados.^[59]

Tabela 5-15 – Valores obtidos da mobilidade efetiva (μ) dos compostos M1 e D2 para um campo elétrico de aproximadamente 10^6 V/cm.

Mobilidade ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)			
Composto	20 nm	30 nm	40 nm
M1	10^{-7}	10^{-6}	10^{-6}
D2	10^{-7}	10^{-6}	10^{-6}

A Figura 5-38 mostra o espectro de eletroluminescência adquirido para o dispositivo do composto M1 na espessura de 30nm com potencial aplicado em 7 V. A intensidade máxima da eletroluminescência está centrada em 638 nm, correspondendo a uma eletroluminescência vermelha, a qual apresenta um *red-shift* de 78 nm em relação à intensidade máxima de emissão observada (560 nm) para o espectro de fotoluminescência em filme (Figura 5-8). A emissão de eletroluminescência em $\lambda = 638$ nm, indica que para o composto M1 na espessura de 30nm o éxciton recombina com a emissão de um fóton de energia $\approx 1,94$ eV. A energia de ligação do éxciton para o composto M1 pode ser determinado a partir da equação da energia do éxciton dada por: $E_{\text{ex}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} - E_{\text{BE}}$, em que E_{BE} é a energia de ligação para o éxciton. Assim, temos que a energia de ligação do éxciton para o composto M1 é de $\approx 0,31$ eV.

Figura 5-38 – Espectro de eletroluminescência do dispositivo do composto M1 na espessura de 30 nm obtido com potencial aplicado em 7 V.



O resultado de eletroluminescência do composto M1 foi apresentado com o propósito de contribuir para a caracterização de dispositivo, e também para possíveis comparações futuras entre os demais dispositivos investigados.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A caracterização dos cristais líquidos inéditos (M1 e D2), ambos com centro perileno diimida, foram realizadas a fim de investigar a potencialidade destes materiais como camada ativa em estrutura de diodo. Estes materiais exibem a mesofase colunar hexagonal em um amplo intervalo de temperatura, incluindo a temperatura ambiente, sendo vantajoso para aplicações práticas.

Através da análise térmica de DSC, da microscopia óptica de luz polarizada e da difração de raios x verificou-se a estabilidade térmica da mesofase colunar hexagonal. As caracterizações ópticas mostraram que estes compostos exibem absorção e emissão de luz na região visível do espectro eletromagnético. A medida de fotoluminescência em função da temperatura para o composto D2 apresentou uma redução da intensidade de emissão com o aumento da temperatura na mesofase colunar, e um aumento da emissão na transição para a fase isotrópica, sendo este processo reversível. Este efeito foi atribuído à formação de agregados na estrutura colunar auto-organizada. As medidas de absorção e de fotoluminescência das misturas dos dois materiais nas proporções de 3:1, 1:1 e 1:3 em solução e no estado sólido, retrataram a preservação das características vibrônicas dos compostos puros (M1 e D2). No entanto, no espectro de emissão no estado sólido a formação de agregação molecular pôde ser vista. Além disso, o estado exciplexo não foi observado. A medida do tempo de vida do estado excitado em solução mostrou um único tempo de vida atribuído à emissão monomérica dos materiais puros. Nas misturas em solução foram observados dois tempos de vida, sendo estes referentes aos tempos de vida monoméricos dos compostos puros. No entanto, a emissão do composto M1 teve maior contribuição para a fluorescência destas misturas. Em filme o decaimento de fluorescência apresentou três tempos de vida tanto para os materiais puros quanto para as misturas. Nos materiais puros um tempo de vida refere-se à emissão monomérica enquanto que os outros dois tempos de vida indicaram agregação das moléculas, sendo este prevalecido na medida para o composto M1. Neste caso, para o composto D2 prevaleceu o tempo de vida de emissão monomérica. As misturas em filme apresentaram um tempo de vida referente à emissão

monomérica do composto M1 e dois tempos mais curtos atribuídos à emissão de espécies agregadas, sendo que estes tempos curtos foram prevalecidos nas misturas. Na caracterização eletroquímica observou-se que os níveis de energia dos dois materiais são complementares eletronicamente tornando-os promissores para aplicação em OPV. A caracterização morfológica do composto M1 mostrou domínios granulares em todas as concentrações analisadas. O composto D2 mostrou domínios granulares e domínios alongados. Na análise morfológica dos CLs realizada para três tipos de tratamento térmico observou-se um aumento significativo da rugosidade e o surgimento de vales nos filmes, podendo ser prejudicial para o dispositivo optoeletrônico. Na análise dos CLs variando o solvente o composto M1 apresentou melhor resultado morfológico com o clorofórmio. Enquanto que o composto D2 apresentou bom resultado morfológico nos três solventes estudados. Na análise óptica e morfológica dos CLs após outro tipo de tratamento térmico em três espessuras distintas o composto M1 na medida de absorção apresentou desaparecimento da estrutura fina observada antes do tratamento térmico, dando forma a uma estrutura única de banda mais alargada. Além disso, os domínios granulares foram reduzidos de maneira bem expressiva, a superfície ficou mais plana com textura suave e a rugosidade foi reduzida. O composto D2 na medida de absorção preservou a estrutura fina de antes do tratamento térmico. Além disso, os domínios granulares aumentaram significativamente e a rugosidade também aumentou. No entanto, a superfície permaneceu homogênea, plana e com textura suave. O transporte de carga no regime SCLC limitado por armadilhas foi modelado assumindo uma dependência da mobilidade com o campo elétrico de acordo com o modelo de Poole-Frenkel. As medidas de mobilidade dos CLs nas estruturas de Al/CL/Al e ITO/PEDOT:PSS/CL/Au mostraram que o composto M1 nas três espessuras tem facilidade maior no transporte de buracos, isto se deve ao fato deste composto apresentar favorecimento nas barreiras de energia. No entanto, o composto D2 no dispositivo com espessura de 20 nm mostrou ter facilidade maior no transporte de portadores de elétrons. Assim, para a construção de uma OPV pode-se utilizar qualquer uma das três espessuras do composto M1 combinada com a espessura de 20 nm do composto D2, a fim de que a mobilidade de buracos e

elétrons seja balanceada. Na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al os dispositivos dos dois materiais não apresentaram retificação nas três espessuras analisadas, e acredita-se que este comportamento ocorreu devido a falta de alinhamento do material. Além disso, os compostos M1 e D2 nos dispositivos de 40 nm e 30 nm de espessura apresentaram aumento na mobilidade em uma ordem de grandeza quando comparados à mobilidade do dispositivo de 20 nm de espessura para um mesmo campo elétrico. No entanto, a ordem de grandeza da mobilidade encontrada nos dispositivos está de acordo com a literatura. O espectro de eletroluminescência adquirido pelo dispositivo do composto M1 com 30 nm de espessura exibiu uma banda de emissão na região do vermelho.

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

- ❖ Estudar a mobilidade dos materiais M1 e D2 para diferentes temperaturas;
- ❖ Estudar a mobilidade dos materiais M1 e D2 para diferentes solventes;
- ❖ Aprofundar os estudos de DRX a fim de relacionar tais resultados com a caracterização elétrica;
- ❖ Investigar um solvente antagônico ao material M1, a fim de aplicar os dois cristais líquidos em uma célula fotovoltaica orgânica na estrutura de heterojunção de bicamada;
- ❖ Investigar o alinhamento homeotrópico dos materiais M1 e D2 de maneira individual e misturados;
- ❖ Caracterizar os materiais misturados, com o objetivo de aplicá-los em célula fotovoltaica orgânica na estrutura de heterojunção de volume.
- ❖ A fim de aprimorar o desempenho dos dispositivos citados, empregar camadas transportadoras de buracos e camadas transportadoras de elétrons.

O desenvolvimento deste trabalho fortaleceu a linha de pesquisa do grupo de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos do Departamento de Física da UFSC. Além disso, este trabalho contribuiu para a pesquisa científica e tecnológica

do país na utilização de cristais líquidos como semicondutores orgânicos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

7 REFERÊNCIAS

1. Brütting, W., *Introduction to the physics of organic semiconductors*. 2006: Wiley Online Library.
2. Köhler, A. and H. Bässler, *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*. 2015: John Wiley & Sons.
3. Ferreira, M., et al., *Grandes áreas da nanociência e suas aplicações*. Vol. 2. 2016: Elsevier Brasil.
4. Koch, N., *Organic electronic devices and their functional interfaces*. ChemPhysChem, 2007. 8(10): p. 1438-1455.
5. Ruiz, C., et al., *Organic semiconductors toward electronic devices: high mobility and easy processability*. The journal of physical chemistry letters, 2012. 3(11): p. 1428-1436.
6. Kaafarani, B.R., *Discotic liquid crystals for optoelectronic applications*. Chemistry of Materials, 2010. 23(3): p. 378-396.
7. K.R., D.C.A.S.C.S., *Synthesis and Self-Assembly of Some Newly Synthesized Perylene Tetracarboxylic Diimide*. Research & Reviews: Journal of Chemistry, 2016. Volume 5(3): p. 34-44.
8. An, J.-G., et al., *Characterization of liquid crystals: a literature review*. Reviews on Advanced Materials Science, 2016. 44(4): p. 398-406.
9. Cristaldi, D.J., S. Pennisi, and F. Pulvirenti, *Liquid crystal display drivers: Techniques and circuits*. 2009: Springer Science & Business Media.
10. Cornil, J., et al., *Charge transport in discotic liquid crystals: a molecular scale description*. Advanced Materials, 2002. 14(10): p. 726-729.
11. Bushby, R., et al., *Molecular engineering of triphenylene-based discotic liquid crystal conductors*. Optoelectronics review, 2005. 13(4): p. 269.
12. Kumar, S., *Discotic liquid crystal-nanoparticle hybrid systems*. NPG Asia Materials, 2014. 6(1): p. e82.
13. Mohanty, S., *Liquid crystals—The 'fourth' phase of matter*. Resonance, 2003. 8(11): p. 52-70.
14. Achten, R., *Banana-shaped liquid crystals*. 2006.

15. Dierking, I., *Textures of liquid crystals*. 2003: John Wiley & Sons.
16. Khan, A.A., et al., *Homologous binary mixtures and improved hole conduction of self-assembled discotic liquid crystals*. *Organic Electronics*, 2016. 36: p. 35-44.
17. Li, Q., *Liquid crystals beyond displays: chemistry, physics, and applications*. 2012: John Wiley & Sons.
18. Mermer, Ö., et al., *Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices*. *Solid State Communications*, 2005. 134(9): p. 631-636.
19. Schwoerer, M. and H.C. Wolf, *Organic molecular solids*. 2007: John Wiley & Sons.
20. Cantatore, E. and E. Meijer. *Transistor operation and circuit performance in organic electronics*. in *Solid-State Circuits Conference, 2003. ESSCIRC'03. Proceedings of the 29th European*. 2003. IEEE.
21. O'Neill, M. and S.M. Kelly, *Ordered materials for organic electronics and photonics*. *Advanced Materials*, 2011. 23(5): p. 566-584.
22. Eccher, J., *Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações eletrônicas [Tese - Doutorado em Física]*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2014.
23. Anthony, J.E., et al., *n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics*. *Advanced Materials*, 2010. 22(34): p. 3876-3892.
24. Ramos, J.J.M., *Cristais líquidos*. *Boletim da Sociedade Portuguesa de química*, 1993. 48: p. 44.
25. Collings, P.J., *Liquid crystals: nature's delicate phase of matter*. 2002: Princeton University Press.
26. Hamley, I.W., *Introduction to soft matter: synthetic and biological self-assembling materials*. 2013: John Wiley & Sons.
27. Bechtold, I.H., *Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2005. 27(3): p. 333-342.
28. Geffroy, B., P. Le Roy, and C. Prat, *Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies*. *Polymer International*, 2006. 55(6): p. 572-582.

29. Gupta, R.K., et al., *Self-assembly of luminescent N-annulated perylene tetraesters into fluid columnar phases*. *Soft matter*, 2015. 11(18): p. 3629-3636.
30. Ferreira, M., et al., *Columnar Liquid-Crystalline Dinaphthoperylenetetra-carboxydiimides*. *Chemistry–A European Journal*, 2015. 21(11): p. 4391-4397.
31. Pereira de Oliveira Santos, D.M., et al., *Stabilization of the Columnar Mesophase of Perylenediimide by Racemic Triple Tails*. *Chemistry–A European Journal*, 2016. 22(22): p. 7389-7393.
32. Brown, G.H. and J.J. Wolken, *Liquid crystals and biological structures*. 1979.
33. D. Demus, J.G., G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*. 1998. Volume 1.
34. Laschat, S., et al., *Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007. 46(26): p. 4832-4887.
35. Sienkowska, M.J., et al., *Photoconductivity of liquid crystalline derivatives of pyrene and carbazole*. *Journal of Materials Chemistry*, 2007. 17(14): p. 1392-1398.
36. Valeur, B. and M.N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles and applications*. 2012: John Wiley & Sons.
37. Hellström, S., et al., *Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells*. *Dalton Transactions*, 2009(45): p. 10032-10039.
38. Lakowicz, J., *Principles of fluorescence spectroscopy. 2nd ed*1999. NY, USA.: New, 1999.
39. Eccher, J., et al., *Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives*. *Journal of Luminescence*, 2016. 180: p. 31-37.
40. Herrmann, P.S., et al., *Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros*. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 1997. 97: p. 51-61.
41. Blom, P., M. De Jong, and M. Van Munster, *Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly (p-phenylene vinylene)*. *Physical Review B*, 1997. 55(2): p. R656.
42. Mott, N.F. and R.W. Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*. 1940.

43. Eccher, J., et al., *Order induced charge carrier mobility enhancement in columnar liquid crystal diodes*. ACS applied materials & interfaces, 2013. 5(22): p. 11935-11943.
44. Haynes, W.M., *CRC handbook of chemistry and physics*. 2014: CRC press.
45. PEDOT Poly(3,4-ethilenodioxitiófeno)-poly(estireno sulfonado). Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=pt®ion=BR&gclid=COerwueRjtQCFRcHkQodaL4IHA>. Acesso em: 26 de maio de 2017.
46. Alvarez, L., et al., *Supramolecular chirality of columnar mesophases consisting of H-bonded complexes of melamine and polycatenar benzoic acids*. Journal of Materials Chemistry, 2006. 16(38): p. 3768-3773.
47. Hayer, A., et al., *Highly fluorescent crystalline and liquid crystalline columnar phases of pyrene-based structures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(15): p. 7653-7659.
48. Kozma, E., et al., *Synthesis and characterization of new electron acceptor perylene diimide molecules for photovoltaic applications*. Dyes and Pigments, 2013. 99(2): p. 329-338.
49. Chang, C.-W., H.-Y. Tsai, and K.-Y. Chen, *Green perylene bisimide dyes: synthesis, photophysical and electrochemical properties*. Materials, 2014. 7(8): p. 5488-5506.
50. R., D.C.A.S.C.S.K., *Spectroscopic Studies of the Optical, Thermal and Morphological Properties of a Newly Synthesized Self-Assembled PTCDI*. Canadian Chemical Transactions, 2016. 4(3): p. 267-283.
51. Benning, S., et al., *Fluorescent columnar liquid crystalline 3, 4, 9, 10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylene*s. Liquid Crystals, 2000. 27(7): p. 901-906.
52. Shepherd, W.E., et al., *Energy transfer and exciplex formation and their impact on exciton and charge carrier dynamics in organic films*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011. 2(5): p. 362-366.
53. Apostol, P., et al., *High rectification in organic diodes based on liquid crystalline phthalocyanines*. Physical

- Chemistry Chemical Physics, 2015. 17(48): p. 32390-32397.
54. Huo, L., et al., *Low band gap dithieno [3, 2-b: 2', 3'-d] silole-containing polymers, synthesis, characterization and photovoltaic application.* Chemical Communications, 2009(37): p. 5570-5572.
 55. Zhu, R., et al., *Di-Channel Polyfluorene Containing Spiro-Bridged Oxadiazole Branches.* Macromolecular rapid communications, 2005. 26(21): p. 1729-1735.
 56. Schmidt-Mende, L., et al., *Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics.* Science, 2001. 293(5532): p. 1119-1122.
 57. Chkoda, L., et al., *Temperature-dependent morphology and structure of ordered 3, 4, 9, 10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) thin films on Ag (111).* Chemical Physics Letters, 2003. 371(5): p. 548-552.

8 ANEXO

8.1 Modelo teórico para as curvas J x V

Algoritmo desenvolvido para realizar os ajustes teóricos nas curvas experimentais de densidade de corrente em função da voltagem aplicada no regime SCLC limitado por armadilhas, utilizando o programa Mathematica 9.0.

```
dados = Import["C:\\Users\\Simone\\Desktop\\Ajustes_MarLi_Al-20nm_2\\M1-20nm-Al-Al.txt", "TSV"];
|importa
```

```
dim = Dimensions[dados][[1]]
|dimensões
```

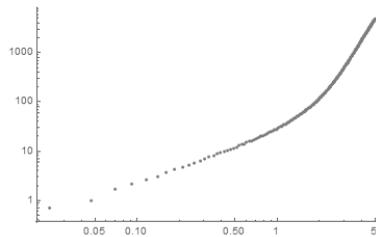
```
tensao = Table[dados[[i]][[1]], {i, 1, dim}];
|tabela
```

```
corrente = Table[dados[[i]][[2]], {i, 1, dim}];
|tabela
```

```
Transpose[{tensao, corrente}];
|transposição
```

```
ListLogLogPlot[dados]
|gráfico log-log de uma lista de valores
```

218



```
d = 3 * (8.85 * 10^-12);
```

```
m = 0.285 * 10^-12; (*ajustar*)
```

```
g = 3.73 * 10^-4; (*ajuste*)
```

```
j = corrente;
```

```
l = 2 * 10^-8;
```

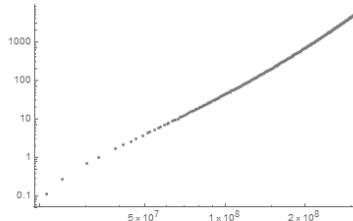
```
campoi = Table[FindRoot[{(2 + d * m) * (g^3 * x^(3/2) * E^(g * Sqrt[x]) - 3 * g^2 * x * E^(g * Sqrt[x]))
```

```
- l * 6 * E^(g * Sqrt[x]) + 6 * g * Sqrt[x] * E^(g * Sqrt[x])} / (g^4 * corrente[[i]]) - l = 0, {x, 1000000000}], {i, dim}];
```

```
camppcorrente = Transpose[{Table[campoi[[i]][[1]][[2]], {i, dim}], corrente}];
|transposição |tabela
```

```
ListLogLogPlot[camppcorrente, PlotRange -> All]
```

```
|gráfico log-log de uma lista de valores |intervalo do g: |tudo
```



```
campo = Table[campoi[[i]][[1]][[2]], {i, dim}];
|tabela
```

```
voltage = Table[Evaluate[1 * campo[[i]] - ((2 * d * m) / (g^4) * corrente[[i]]) * ((2 * g^2 * campo[[i]]^2) * E^ (g * Sqrt[campo[[i]]]) +
  (120 / g^2) * E^ (g * Sqrt[campo[[i]]]) - ((14 * g * campo[[i]]^(3/2)) * E^ (g * Sqrt[campo[[i]]]))
  - (((120 / g) * Sqrt[campo[[i]]]) * E^ (g * Sqrt[campo[[i]]]) + ((54 * campo[[i]]) * E^ (g * Sqrt[campo[[i]]]) + 6 * campo[[i]])), {i, dim}];
```

dados;

```
curva = Transpose[{Table[voltage[[i]], {i, dim}], corrente}];
```

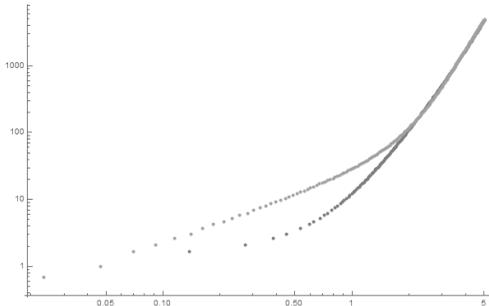
```
ListLogLogPlot[{curva, dados}] (*fazer ajuste aqui*)
```

```
mobi = Table[Evaluate[m * 10^4 E^ (g * Sqrt[campo[[i]]]), {i, dim}];
```

```
mobvsfield = Transpose[{Table[voltage[[i]], {i, dim}], mobi}];
```

```
Export["C:\Users\Simone\Desktop\Ajustes_Marli_Al-20nm_2\Xv_teorico_M1-20nm-Al-Al.dat", curva]
```

```
Export["C:\Users\Simone\Desktop\Ajustes_Marli_Al-20nm_2\Mobilidade_M1-20nm-Al-Al.dat", mobvsfield]
```



```
ListLogLogPlot[mobvsfield]
```

gráfico log-log de uma lista de valores

