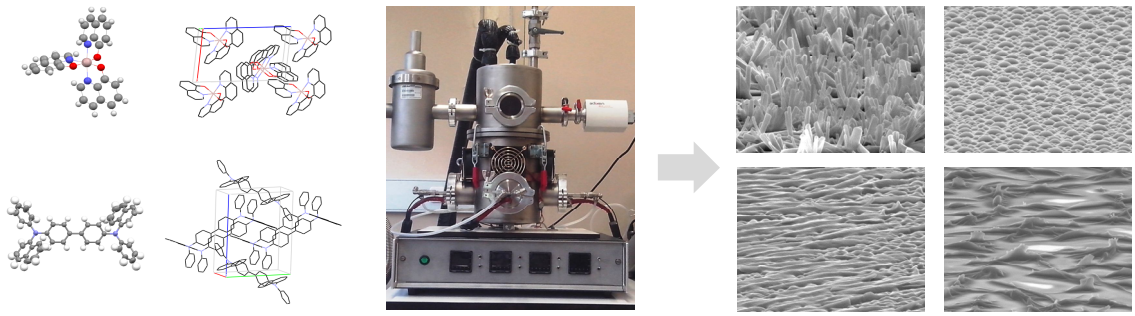


Estudo Termodinâmico e Morfológico de Filmes Finos de Materiais Semicondutores Orgânicos

José Carlos da Silva Costa
3º Ciclo de Estudos em Química
Departamento de Química e Bioquímica
2015

Orientador
Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos
Professor Associado do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Resumo

Neste trabalho efetuou-se um estudo termodinâmico, estrutural e supramolecular de materiais semicondutores orgânicos (OSCs) utilizados em OLEDs, OPVs e OFETs, nomeadamente, complexos metálicos, trifenilaminas, derivados de polímeros condutores (oligoacenos e oligotiofenos) e líquidos iónicos (ILs).

Para a maioria dos OSCs, a análise das estruturas cristalográficas permitiu derivar alguns parâmetros supramoleculares relevantes. Em alguns casos, a conformação molecular foi estudada a partir de espetroscopia de ^{1}H-NMR e FTIR. A espetroscopia de UV-Vis (em solução) facultou o estudo das transições eletrónicas de cada composto, assim como, a estimativa de energias de *band gap*.

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foi usada no estudo térmico de vários OSCs e possibilitou a determinação de temperaturas de fusão e propriedades termodinâmicas de transição fásica. Dada a importância dos materiais amorfos/*glass* no desempenho de OLEDs, em alguns casos, a análise das temperaturas de transição vítrea foi correlacionada com a conformação molecular, simetria e flexibilidade de cada OSC.

Os métodos de efusão de Knudsen permitiram obter a dependência das pressões de vapor com a temperatura e derivar propriedades termodinâmicas associadas ao equilíbrio de sublimação. Os parâmetros supramoleculares e a análise termodinâmica do processo de transição fásica permitiram obter valores (molares, mássicos e volúmicos) de entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação para todos os compostos sólidos estudados, facultando uma análise comparativa da estabilidade das fases condensadas de cada material.

Neste trabalho, foi construído e testado um sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (Thin Film VD). Este sistema possibilita a medição de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen e a deposição de filmes finos, compósitos e/ou materiais híbridos sobre diferentes substratos. A medição de pressões de vapor foi testada com vários compostos orgânicos. Foram produzidos filmes finos/compósitos de uma série de OSCs sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com óxido de índio dopado com estanho (ITO). A topografia das nanoestruturas formadas foi estudada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

Relativamente aos resultados experimentais, a análise estrutural e supramolecular dos complexos metálicos (Mq_3) permitiu distinguir duas diferentes conformações, meridional (*mer*-) e facial (*fac*-). Contrariamente ao observado noutros estudos, os resultados experimentais e computacionais deste trabalho sugerem que a diferença de estabilidade entre isómeros é relativamente pequena. A isomerização *mer-fac*, detetada por DSC, foi relacionada com a maior entropia em fase sólida do isómero facial, favorecido termodinamicamente a temperaturas altas. A análise termodinâmica do processo de sublimação demonstrou similaridade nas energias coesivas das fases sólidas de *mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3 e a maior simetria de *fac*-Inq_3 refletiu-se num menor valor de entropia de sublimação.

Com base em resultados termodinâmicos relativos a uma série de trifenilaminas, foi proposto um modelo que relaciona as temperaturas de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g): moléculas não planares de elevada simetria apresentam uma relação de $T_g/T_m \approx 2/3$, enquanto moléculas não planares de baixa simetria seguem uma relação de $T_g/T_m \approx 3/4$. Para duas trifenilaminas específicas, TPB e TDAB, a diferenciação termodinâmica e morfológica dos filmes formados (nanocristais para TDAB, nanoestruturas amorfas para TPB) foi relacionada com a dimerização de TPB em fase líquida.

Para as séries de oligoacenos e oligotiofenos, as propriedades estruturais, termofísicas e termodinâmicas foram relacionadas com o número de anéis presente em cada oligómero. A correlação, na maioria dos casos, conduziu a uma regressão linear, permitindo estimar propriedades termodinâmicas para oligómeros de cadeia longa. Nos oligotiofenos verificaram-se diferenciações estruturais e termodinâmicas entre isómeros α e β e verificou-se uma mudança de tendência entre α-3T (α-tertiofeno) e α-4T (α-quatertiofeno) e a existência de um efeito par-ímpar.

A aplicabilidade/versatilidade do sistema de deposição de filmes finos foi demonstrada com a deposição de líquidos iónicos. Para a série assimétrica $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8), por vaporização sob pressão reduzida a diferentes tempos de efusão, foram produzidas nanoestruturas/nanogotículas sobre a superfície de ITO. De acordo com os resultados obtidos, as propriedades topográficas de filmes finos de ILs mostraram ser dependentes das tensões superficial e interfacial e, em concordância com outros estudos termofísicos, observou-se uma mudança de tendência no número de nanogotículas formadas à superfície de ITO a partir de $[C_6C_1im][Ntf_2]$.

Palavras-chave: Materiais Semicondutores Orgânicos; OLEDs; OPVs; Filmes Finos; Deposição sob Pressão Reduzida; Transição Fásica.

Abstract

This work presents thermodynamic, structural and supramolecular studies of a series of relevant organic semiconductor materials (OSCs) used in OLEDs, OPVs and OFETs, such as organometallic compounds, triphenylamine derivatives and conductive polymer derivatives (polyacene and polithiophene oligomers), and ionic liquids.

For most OSCs the analysis of crystallographic structures allowed to derive some relevant supramolecular parameters. In some cases, a molecular conformational study was performed by ^{1}H-NMR and FTIR spectroscopy. The UV-Vis spectroscopy (in solution) has provided the study of electronic transitions, as well as the estimation of band gap energies.

The solid-solid and solid-liquid transitions, melting temperatures and thermodynamic parameters of fusion were derived from differential scanning calorimetry (DSC). The glass transition temperatures, which are crucial parameters for the performance of glass and amorphous materials for OLEDs, were correlated with the molecular conformation, symmetry and flexibility of each OSC.

Knudsen effusion methods were used to obtain the dependence of vapor pressure with temperature, as well as to derive the thermodynamic properties of sublimation. Along with some crystal lattice parameters, the analysis of phase transition thermodynamics allowed the determination of enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation (molar, specific and volumic values) for each series of compounds. The results provided a comparison of the solid phase stability of each material.

In this work, a thin film vacuum deposition system (Thin Film VD) was assembled and tested. This system is able to measure vapor pressures based in the Knudsen effusion method, and produce thin films, nanostructures, composites and hybrid materials on different substrates. The vapor pressure measurements were tested with several organic compounds. Thin films and composites of some OSCs were produced on surfaces of indium tin oxide coated glass substrates (ITO). The topographic analysis of the nanostructures produced was carried out by scanning electronic microscopy.

According to the experimental results, the structural and supramolecular analysis of organometallic compounds (Mq_3) has shown the existence of two possible isomers: meridional (*mer*-) and facial (*fac*-). In opposition to some literature reports, the experimental and computational results of this work suggest that energetic differentiation between *mer*- and *fac*- isomers is relatively low. The *mer-fac* isomerization, which has been experimentally observed by DSC, was related with the higher entropy in the solid phase of the facial isomer, which therefore is thermodynamically favored at high temperatures. The thermodynamic analysis of the sublimation equilibria has shown similar cohesive energies for solids *mer*-Alq_3 and *mer*-Gaq_3. Additionally, the higher symmetry of *fac*-Inq_3 was related with the observed lower entropy change of sublimation.

Based on the thermodynamic data for a series of triphenylamine derivatives, a relation between melting (T_m) and glass transition temperatures (T_g) was proposed: $T_g/T_m \approx 2/3$ for nonplanar molecules with high symmetry; $T_g/T_m \approx 3/4$ for nonplanar molecules with low symmetry. For two triphenylamine derivatives, TPD and TDAB, the thermodynamic and morphological differentiation of their thin films, produced by vacuum deposition (nanocrystals for TDAB; amorphous nanostructures for TPB), were correlated with the dimerization of TPB in the liquid phase.

For the series of oligoacenes and oligothiophenes the structural, thermophysical and thermodynamic properties were related with the number of rings presented in each oligomer. A linear correlation was obtained in most cases, which was useful for predicting the thermodynamic properties of oligomers with longer chain length. In the case of oligothiophenes, structural and thermodynamic differentiations between α and β isomers were observed. Concerning the α-series, a trend change between α-3T (α-terthiophene) and α-4T (α-quaterthiophene), and an odd-even effect, were observed.

Additionally, the applicability and versatility of the thin film vacuum deposition system were demonstrated by the deposition of several ionic liquids. For the asymmetric series $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8) some nanostructures were produced by vacuum deposition onto ITO surfaces, using different effusion times. According to the results obtained, the topographic properties of ILs were found to be dependent on their surface and interfacial tensions. Furthermore, by analyzing the number of clusters produced, a trend shift was found in $[C_6C_1im][Ntf_2]$ (critical alkyl length), which is in accordance with other thermophysical studies.

Keywords: Organic Semiconductor Materials; OLEDs; OPVs; Thin Films; Vacuum Deposition; Phase Transition.

Agradecimentos

Aos meus pais e à minha irmã, por todo o amor, apoio e carinho.

À Bárbara, pelo amor e presença insuperáveis, carinho, apoio, incentivo e enorme compreensão.

Ao Professor Doutor Luís M. N. B. F. Santos, meu orientador, agradeço a excelência dos seus ensinamentos, confiança, incentivo e pela oportunidade concedida em trabalhar na área dos materiais.

Ao Doutor Carlos Lima, ao Doutor Tiago Galvão e ao Mestre Rui Rocha, pela motivação, incentivo e cooperação na procura de respostas científicas relativas aos resultados desta dissertação.

Ao Sr. Manuel Carlos Torres agradeço a ajuda técnica e disponibilidade prestada na construção de um sistema de deposição de filmes finos.

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP), ao Centro de Investigação em Química (CIQ), ao grupo de Investigação *Nanostructures & Self-organization* e ao Centro de Materiais da UP (CEMUP), pelas condições disponibilizadas para a execução deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Social Europeu, o financiamento ao Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (projeto estratégico PEst-C/QUI/UI0081/2013) e a concessão da bolsa de doutoramento de referência SFRH/BD/74367/2010.

Ao Colégio Internato dos Carvalhos e à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto agradeço todos os valores incutidos durante o meu percurso académico.

À minha família, amigos, colegas e professores, por todos os momentos de amizade, companheirismo, incentivo e apoio ao longo destes anos.

Objetivos Fundamentais e Âmbito da Dissertação

Os principais propósitos desta dissertação envolvem estudos termofísicos, termodinâmicos e estruturais de diversos materiais semicondutores orgânicos (OSCs) de importância para a ciência e engenharia dos materiais e com aplicabilidade em dispositivos eletrónicos, com ênfase em díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Pretende-se uma contribuição para a otimização do planeamento molecular e/ou composição fásica em materiais promissores e o desenvolvimento de competências específicas do grupo de trabalho na área dos filmes finos e nanoestruturas com aplicabilidade eletrónica.

No seguimento do trabalho desenvolvido em projetos anteriores do grupo de investigação, foram determinadas diversas propriedades termodinâmicas de transição fásica (fusão, sublimação e vaporização), através de estudos de volatilidade e estabilidade térmica de alguns semicondutores orgânicos, recorrendo ao método de efusão de Knudsen tradicional e/ou incorporado com microbalança de cristal de quartzo e à calorimetria diferencial de varrimento. Em alguns casos, a análise espetroscópica permitiu analisar estruturalmente uma série de OSCs e derivar/estimar energias de *band gap*.

Atendendo aos objetivos propostos, o conhecimento das propriedades termodinâmicas associadas ao equilíbrio de fases sólido/líquido-gás permitiu otimizar o processo de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida, nomeadamente: velocidade de formação do filme; espessura do filme; características superficiais do filme/nanoestruturas. Foram estudados diversos materiais semicondutores orgânicos e/ou complexos metálicos com grande aplicabilidade em OLEDs, nomeadamente, derivados da trifenilamina (transportadores de lacunas), tris-8-hidroxiquinolinatos (transportadores de eletrões e/ou eletroluminescentes), oligotiofenos e oligoacenos (oligómeros de polímeros condutores de elevada mobilidade de carga), assim como uma família de líquidos iónicos (ILs, materiais promissores para o aumento da eficiência de diversos dispositivos eletrónicos).

Para a deposição de filmes finos (compósitos e/ou materiais híbridos) foi desenvolvido e otimizado, no âmbito desta dissertação, um sistema de deposição sob pressão reduzida através de quatro fornos independentes que permitem a efusão seletiva de materiais de acordo com a sua volatilidade. Este pode também funcionar como um sistema de efusão de Knudsen tradicional, o qual possibilita a determinação de pressões de vapor. Para vários sistemas, a deposição de filmes finos foi efetuada

sobre placas de vidro com revestimento de óxido de índio-estanho (ITO) e sobre cristais de quartzo revestidos a ouro. A caracterização morfológica e estrutural dos filmes foi efetuada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

Estudos na área de filmes finos e multicamadas para OLEDs (emissores de luz e também dispositivos de imagem e iluminação) são de grande relevância no desenvolvimento tecnológico atual, pelo que este projeto contribui para o desenvolvimento de uma área relevante de estudo no grupo de investigação.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos principais. No capítulo 1 é apresentada uma contextualização teórica das propriedades fundamentais de diversos polímeros condutores e semicondutores orgânicos (com ênfase na mobilidade de carga e respetiva condutividade elétrica) e a aplicação destes materiais (sob a forma de filmes finos) em dispositivos eletrónicos: dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs); células solares orgânicas fotovoltaicas (OPVs); células solares sensibilizadas por corante (DSSCs); transístores orgânicos de efeito de campo (OFETs). Adicionalmente, são apresentados diversos processos de deposição de filmes finos (com e sem auxílio de precursor) e os mecanismos que regulam a sua formação e crescimento.

O capítulo 2 descreve toda a metodologia experimental deste projeto, com ênfase na caracterização estrutural de OSCs, medição experimental de pressões de vapor e estudos termodinâmicos de transição fásica, análise topográfica de filmes finos depositados por sublimação/vaporização sob pressão reduzida sobre diferentes substratos e métodos computacionais de química quântica.

No capítulo 3 são descritos todos os componentes do sistema de deposição de filmes finos, compósitos e/ou materiais híbridos desenvolvido neste trabalho (sistema Thin Film VD) e apresentados os resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor e respetiva deposição de filmes finos de OSCs e ILs por sublimação/vaporização sob pressão reduzida.

No último capítulo (capítulo 4) são apresentadas propriedades estruturais, termofísicas e termodinâmicas de algumas séries de OSCs que, para alguns sistemas, são relacionadas com a morfologia dos filmes finos produzidos por sublimação sob pressão reduzida. Adicionalmente, são apresentados resultados experimentais relativos à determinação de volatilidades (com o sistema Thin Film VD) de uma série de álcoois perfluorados. No fim deste capítulo, é apresentada e discutida, a topografia de uma série de filmes finos de líquidos iónicos, depositados por vaporização sob pressão reduzida em substratos de vidro revestidos com ITO.

Índice Geral

Resumo III
Abstract V
Agradecimentos VII
Objetivos Fundamentais e Âmbito da Dissertação IX
Índice Geral XI
Índice de Tabelas XVII
Índice de Figuras XXV
Lista de Abreviaturas e Símbolos XXXIX
Constantes e Unidades XLVII

Capítulo 1. Contextualização Teórica 1
1.1. Energia e Sustentabilidade 3
1.2. Materiais Orgânicos com Aplicação Eletrónica 4
1.2.1. Polímeros Condutores 4
1.2.2. Líquidos Iónicos 6
1.3. Materiais Condutores, Semicondutores e Isoladores 7
1.3.1. Teoria de Bandas para a Condução Elétrica 9
1.4. Semicondutores Tipo *P* e Tipo *N* 11
1.4.1. Semicondutores Orgânicos 12
1.5. Condutividade Elétrica de Semicondutores 14
1.5.1. Modelo de Solitões, Polarões e Bipolarões 15
1.5.2. Mobilidade de Carga 19
1.5.3. Mobilidade de Carga em Semicondutores Orgânicos 20
1.5.4. Fatores que Influenciam a Mobilidade de Carga de OSCs 23
1.5.4.1. Empacotamento Molecular 23
1.5.4.2. Desordem Molecular 24
1.5.4.3. Temperatura 25
1.5.4.4. Campo Elétrico 27
1.5.4.5. Impurezas 27
1.5.4.6. Pressão 28
1.5.4.7. Tamanho e Massa Molecular 29

Índice geral

1.5.5. Mecanismos de Transferência de Carga 30
1.5.5.1. Regime de *Hopping* e Regime de Bandas 32
1.6. Díodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) 37
1.6.1. Eletroluminescência em OLEDs 40
1.6.2. Materiais Transportadores de Lacunas 42
1.6.3. Materiais Transportadores de Eletrões 43
1.6.4. Materiais Injetores e Bloqueadores de Carga 44
1.6.5. Materiais Eletroluminescentes 46
1.6.6. Líquidos Iónicos 47
1.6.7. Eficiência Quântica de Emissão 48
1.7. Células Solares Orgânicas Fotovoltaicas (OPVs) 50
1.7.1. Mecanismos de Produção de Energia Elétrica em OPVs 51
1.7.2. Materiais Doadores de Eletrões (D) 53
1.7.3. Materiais Aceitadores de Eletrões (A) 54
1.7.4. Elétrodos 54
1.7.5. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSCs) 55
1.7.5.1. Corantes 57
1.7.5.2. Óxidos Semicondutores 58
1.7.5.3. Eletrólitos 58
1.8. Transístores Orgânicos de Efeito de Campo (OFETs) 61
1.8.1. Transístores Metal-Isolador-Semicondutor, Metal-Semicondutor e de Filme Fino. 62
1.8.2. Transístores de Filme Fino: OFETs 64
1.8.3. Transístores Orgânicos Eletroluminescentes (OLETs) 66
1.9. Filmes Finos e Técnicas de Deposição 67
1.9.1. Nanotecnologia 67
1.9.2. Técnicas de Deposição de Filmes Finos 69
1.9.2.1. Deposição com Auxílio de Precursor 70
1.9.2.1.1. Revestimento por Centrifugação (*Spin Coating*, SC) 70
1.9.2.1.2. Galvanoplastia/Eletrodeposição 73
1.9.2.1.3. Deposição em Banho Químico (CBD) 76
1.9.2.1.4. Deposição Química em Fase Gasosa (CVD) 80
1.9.2.1.5. Deposição por Camada Atómica (ALD) 84
1.9.2.2. Deposição sem Auxílio de Precursor (Deposição física, PVD) 87

1.9.2.2.1. Deposição por Sublimação/Vaporização sob Pressão Reduzida 88
1.9.2.2.2. Deposição por Pulverização Catódica (*Sputtering*) 93
1.9.2.2.3. Deposição por Laser Pulsado (PLD) 96
1.9.2.2.4. Deposição por Arco Catódico (arc-PVD) 97
1.9.2.2.5. Deposição por *Electrospray* e *Electrospinning* 98
1.9.3. Formação de Filmes Finos 100
Referências 110

Capítulo 2. Metodologia Experimental 135

2.1. Síntese, Purificação e Caracterização de Semicondutores Orgânicos 137
2.1.1. Semicondutores Orgânicos Estudados e Respetiva Purificação 138
2.1.2. Síntese de Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina 144
2.1.3. Caracterização Estrutural de Semicondutores Orgânicos 145
2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC): Equilíbrio Sólido-Líquido 152
2.2.1. Procedimento Experimental e Calibração do DSC 157
2.2.1.1. Calibração das Escalas de Temperatura e de Potência 158
2.2.2. Temperaturas e Propriedades Termodinâmicas de Fusão 164
2.2.3. Temperaturas de Transição Vítrea 166
2.3. Determinação de Pressões de Vapor: Equilíbrio Sólido/Líquido-Gás 167
2.3.1. Pressões de Vapor 167
2.3.2. Métodos para Determinação de Pressões de Vapor 168
2.3.3. Equações Utilizadas no Cálculo de Pressões de Vapor 168
2.3.3.1. Equação de Clapeyron 169
2.3.3.2. Equação de Clausius-Clapeyron 171
2.3.3.3. Propriedades Termodinâmicas de Sublimação/Vaporização Padrão a T=298.15 K 173
2.3.3.4. Equação de Clarke - Glew 177
2.3.4. Método de Efusão de Knudsen 178
2.3.4.1. Aplicação do Método de Efusão de Knudsen em Condições Reais 179
2.3.4.1.1. Fatores Corretivos ao Orifício de Efusão 179
2.3.4.1.2. Aproximação a um Regime de Fluxo Molecular 181

Índice geral

2.3.4.1.3. Condensação de Vapor Efundido sobre a Fase Condensada 182
2.3.4.1.4. Difusão Superficial 182
2.3.4.1.5. Associação Molecular em Fase Gasosa e Alteração da Massa Molar 183
2.3.5. Método de Efusão de Knudsen Incorporado com Microbalança de Cristal de Quartzo (KEQCM) 184
2.3.5.1. Microbalança de Cristal de Quartzo 184
2.3.5.1.1. Modelo de Sauerbrey 185
2.3.5.2. Relação entre a Pressão de Vapor e a Variação de Frequência do Cristal 189
2.3.5.3. Descrição do Sistema KEQCM 191
2.3.5.4. Perfil dos Resultados Experimentais Obtidos por KEQCM 193
2.3.5.5. Procedimento Experimental 195
2.4. Medição de Capacidades Caloríficas em Fase Condensada 197
2.5. Análise Topográfica de Filmes Finos por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) 199
2.6. Cálculos Computacionais de Química Quântica 202
Referências 203

Capítulo 3. Construção e Teste de um Sistema de Deposição de Filmes Finos por Sublimação/ Vaporização sob Pressão Reduzida (Thin Film VD) 213

3.1. Considerações Gerais 215
3.2. Thin Film VD 217
3.2.1. Câmara de Vácuo 219
3.2.2. Sistema de Vácuo 220
3.2.3. Fornos 220
3.2.4. Células de Efusão 221
3.2.5. Sistema de Suporte de Substratos 224
3.2.6. Sistema Elétrico 225
3.2.7. Sistema de Medição e Controlo de Temperatura 226

Índice geral

3.2.8. Procedimento Experimental 229
3.2.8.1. Determinação de Pressões de Vapor 229
3.2.8.2. Deposição de Filmes Finos 231
3.2.8.2.1. Limpeza dos Substratos 233
3.3. Determinação de Pressões de Vapor e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica com o Sistema Thin Film VD 234
3.4. Deposição de Filmes Finos com o Sistema Thin Film VD 259
3.5. Considerações Finais e Perspetivas Futuras do Sistema Thin Film VD 284
Referências 286

Capítulo 4. Resultados Obtidos, Análise e Discussão 289
4.1. Considerações Gerais 291
4.2. Análise Estrutural de Materiais Semicondutores Orgânicos (OSCs) 293
4.2.1. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq_3) 293
4.2.2. Materiais Derivados da Trifenilamina 304
4.2.3. Oligoacenos e Oligotiofenos 309
4.2.4. Energias de *Band Gap* de Materiais Semicondutores Orgânicos 315
4.3. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq3) - Materiais Transportadores de Eletrões/Eletroluminescentes 326
4.3.1. Estabilidade Térmica, Transições Vítreas e Equilíbrio Sólido-Líquido 326
4.3.2. Equilíbrio Sólido-Gás 331
4.3.3. Capacidades Caloríficas e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica a *T*=298.15 K 336
4.3.4. Diagramas de Fases 341
4.3.5. Resultados Finais, Análise e Discussão 343
4.4. Derivados da Trifenilamina - Materiais Transportadores de Lacunas 347
4.4.1. Estabilidade Térmica, Transições Vítreas e Equilíbrio Sólido-Líquido 347
4.4.2. Equilíbrio Sólido-Gás 356
4.4.3. Capacidades Caloríficas e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica a *T*=298.15 K 363
4.4.4. Diagramas de Fases 367

Índice geral

4.4.5. Resultados Finais, Análise e Discussão 368
4.5. Oligómeros de Polímeros Condutores - Oligoacenos e Oligotiofenos 375
4.5.1. Equilíbrios de Transição Fásica 375
4.5.2. Diagramas de Fases 383
4.5.3. Resultados Finais, Análise e Discussão 386
4.6. Determinação de Pressões de Vapor com o Sistema Thin Film VD 405
4.6.1. Álcoois Perfluorados 406
4.7. Influência das Propriedades Estruturais e Termodinâmicas das Fases Condensadas na Morfologia dos Filmes Finos Produzidos por Sublimação sob Pressão Reduzida 417
4.7.1. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq_3) 418
4.7.2. Materiais Derivados da Trifenilamina 421
4.7.3. Outros Sistemas 423
4.8. Análise Topográfica de Filmes Finos de Líquidos Iónicos Depositados com o Sistema Thin Film VD 425
Considerações Finais 449
Referências 451
Anexos 465

Índice de Tabelas

Capítulo 1.

Tabela 1.1.	Condutividade elétrica de alguns polímeros conjugados dopados.	8
Tabela 1.2.	Natureza química, carga e spin de solitões, polarões e bipolarões.	15
Tabela 1.3.	Valores de energias de reorganização de oligoacenos calculados por DFT.	34
Tabela 1.4.	Processos químicos de um dispositivo DSSC.	58

Capítulo 2.

Tabela 2.1.	Estrutura molecular, proveniência, tipo de purificação e graus de pureza dos materiais semicondutores orgânicos utilizados neste trabalho.	138
Tabela 2.2.	Resultados detalhados para a síntese de complexos metálicos derivados da hidroxiquinolina (Mq_3).	145
Tabela 2.3.	Massas de composto calibrante (*m*), temperaturas de fusão experimentais (T_{onset}) e temperaturas de fusão recomendadas pela literatura (T_{fus} lit.) para o *o*-terfenil, ácido benzoico, índio, trifenileno, estanho, perileno e zinco.	158
Tabela 2.4.	Massas (*m*) e massas molares (*M*), temperaturas (T_{fus} lit.) e entalpias de fusão recomendadas pela literatura ($\Delta_{fus}H$ lit.), áreas relativas aos picos de fusão (A_{pico}) e valores de calibração de potência (*K*) para os calibrantes estudados.	161

Capítulo 3.

Tabela 3.1.	Espessura e diâmetro dos orifícios das células de Knudsen.	224
Tabela 3.2.	Dados relativos à calibração de temperatura dos sensores Pt100.	227
Tabela 3.3.	Parâmetros para derivação dos valores de temperatura a partir das leituras de voltagem.	228
Tabela 3.4.	Estrutura molecular e entalpias de sublimação recomendadas para o ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona, 1,3,5-trifenilbenzeno e perileno.	234
Tabela 3.5.	Parâmetros geométricos relativos a cada um dos orifícios de efusão.	238
Tabela 3.6.	Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do ácido benzoico com o sistema Thin Film VD.	239
Tabela 3.7.	Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do antraceno com o sistema Thin Film VD.	241

Índice de Tabelas

Tabela 3.8.	Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do trifenileno com o sistema Thin Film VD.	243
Tabela 3.9.	Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor da benzantrona com o sistema Thin Film VD.	245
Tabela 3.10.	Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do 1,3,5-trifenilbenzeno com o sistema Thin Film VD.	247
Tabela 3.11.	Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do perileno com o sistema Thin Film VD.	249
Tabela 3.12.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o ácido benzoico, obtidas com o sistema Thin Film VD.	254
Tabela 3.13.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o antraceno, obtidas com o sistema Thin Film VD.	254
Tabela 3.14.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o trifenileno, obtidas com o sistema Thin Film VD.	255
Tabela 3.15.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para a benzantrona, obtidas com o sistema Thin Film VD.	255
Tabela 3.16.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o 1,3,5-trifenilbenzeno, obtidas com o sistema Thin Film VD.	255
Tabela 3.17.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o perileno, obtidas com o sistema Thin Film VD.	256
Tabela 3.18.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a T=298.15 K, do ácido benzoico, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.	257
Tabela 3.19.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a T=298.15 K, do antraceno, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.	257

Índice de Tabelas

Tabela 3.20.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, do trifenileno, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.	257
Tabela 3.21.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, da benzantrona, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.	258
Tabela 3.22.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, do 1,3,5-trifenilbenzeno, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.	258
Tabela 3.23.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, do perileno, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.	258
Tabela 3.24.	Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 1).	261
Tabela 3.25.	Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 2).	263
Tabela 3.26.	Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 3).	266
Tabela 3.27.	Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 4).	269
Tabela 3.28.	Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de Gaq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 4).	269
Tabela 3.29.	Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de rubreno numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 5).	271
Tabela 3.30.	Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de NPB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 5).	272
Tabela 3.31.	Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de Inq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 5).	272
Tabela 3.32.	Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/Inq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).	275
Tabela 3.33.	Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de Inq_3 /NPB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).	275
Tabela 3.34.	Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/rubreno numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).	276

Índice de Tabelas

Tabela 3.35.	Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/Inq_3/NPB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).	276
Tabela 3.36.	Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/rubreno/Inq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).	277
Tabela 3.37.	Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/Inq_3/NPB/Inq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).	277
Tabela 3.38.	Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de IL/TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 7).	280
Tabela 3.39.	Dados experimentais relativos à deposição de materiais híbridos de IL+TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 7).	280
Tabela 3.40.	Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de IL/Gaq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 7).	281
Tabela 3.41.	Dados experimentais relativos à deposição de materiais híbridos de IL+Gaq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 7).	281

Capítulo 4.

Tabela 4.1.	Estabilidade molecular relativa entre isómeros *mer*- e *fac*- de Mq_3, calculada por diferentes métodos computacionais de química quântica.	302
Tabela 4.2.	Parâmetros relativos à estrutura tridimensional de OSCs em fase sólida.	314
Tabela 4.3.	Absortividades molares máximas, energias relativas aos máximos de absorção, energias de *band gap* e respetivos comprimentos de onda de *absorption edge* para complexos metálicos e derivados da trifenilamina.	320
Tabela 4.4.	Absortividades molares máximas, energias relativas aos máximos de absorção, energias de *band gap* e respetivos comprimentos de onda de *absorption edge* para oligoacenos e oligotiofenos.	321
Tabela 4.5.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de Alq_3.	329
Tabela 4.6.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de Gaq_3.	329

Índice de Tabelas

Tabela 4.7.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de Inq_3.	329
Tabela 4.8.	Temperatura de transição *mer-fac* ($T_{mer \rightarrow fac}$), temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de transição vítrea (T_g), entalpias ($\Delta_s^l H_m^o$) e entropias ($\Delta_s^l S_m^o$) molares de fusão para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.	330
Tabela 4.9.	Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.	332
Tabela 4.10.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.	335
Tabela 4.11.	Entalpias, entropias, energias de Gibbs de sublimação padrão (à temperatura média experimental e a T=298.15 K) e pressões de vapor a T=298.15 K para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.	338
Tabela 4.12.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de fusão a T=298.15 K para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.	340
Tabela 4.13.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização a T=298.15 K para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.	340
Tabela 4.14.	Propriedades termodinâmicas de fusão, sublimação e vaporização a T=298.15 K para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.	343
Tabela 4.15.	Volume de célula (V), número de moléculas por unidade de célula (Z), volume molar (V_m), densidade (ρ), entalpia ($\Delta_s^g h_v^o$), entropia ($\Delta_s^g s_v^o$) e energia de Gibbs ($\Delta_s^g g_v^o$) volúmica de sublimação padrão, a T=298.15 K, para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.	344
Tabela 4.16.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de DDP.	348
Tabela 4.17.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de *p*-TTP.	348
Tabela 4.18.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de TPB.	348
Tabela 4.19.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de TPD.	349
Tabela 4.20.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de TDAB.	349
Tabela 4.21.	Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de *m*-MTDAB.	349

Índice de Tabelas

Tabela 4.22.	Temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de transição vítrea (T_g), entalpias ($\Delta_s^l H_m^o$) e entropias ($\Delta_s^l S_m^o$) molares de fusão para alguns derivados da trifenilamina.	350
Tabela 4.23.	Temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização (T_c) e temperaturas de fusão (T_m) para uma série de derivados da trifenilamina.	353
Tabela 4.24.	Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para DDP e *p*-TTP.	356
Tabela 4.25.	Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para TPB e TDAB.	357
Tabela 4.26.	Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para NPB e α-NPD.	357
Tabela 4.27.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD.	362
Tabela 4.28.	Capacidades caloríficas em fase sólida ($C_{p,m}^o$ (s)) e fase gasosa ($C_{p,m}^o$ (g)) e respetivos valores de $\Delta_s^g C_{p,m}^o$, a T=298.15 K, para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB e *m*-MTDAB.	363
Tabela 4.29.	Entalpias, entropias, energias de Gibbs de sublimação padrão (à temperatura média experimental e a T=298.15 K) e pressões de vapor a T=298.15 K para TPA, DDP, *p*-TTP, TPB. TDAB, NPB e α-NPD.	364
Tabela 4.30.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de fusão a T=298.15 K para TPA, DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB e *m*-MTDAB.	366
Tabela 4.31.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização a T=298.15 K para TPA. DDP, *p*-TTP, TPB e TDAB.	366
Tabela 4.32.	Propriedades termodinâmicas de fusão, sublimação e vaporização a T=298.15 K para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD.	368
Tabela 4.33.	Volume de célula (V), número de moléculas por unidade de célula (Z), volume molar (V_m), densidade (ρ), entalpia ($\Delta_s^g h_v^o$), entropia ($\Delta_s^g s_v^o$) e energia de Gibbs ($\Delta_s^g g_v^o$) volúmica de sublimação padrão, a T=298.15 K, para DDP, TPB, TDAB e NPB.	372
Tabela 4.34.	Constantes de equilíbrio de auto-associação, K_{ass}, e energias de Gibbs molares padrão, $\Delta_{ass}G_m^o$, em $CDCl_3$, a T=295 K, para TPD e *m*-MTDAB.	373

Índice de Tabelas

Tabela 4.35.	Energias de interação eletrónica, $\Delta_{int}E_m$ (corrigidas para BSSE e não corrigidas para ZPE) calculadas com um nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p)//M06-2X/cc-pVDZ para dímeros em fase gasosa de TPB e TDAB.	373
Tabela 4.36.	Temperaturas de fusão (T_m), entalpias ($\Delta_s^l H_m^o$) e entropias ($\Delta_s^l S_m^o$) molares de fusão para uma série de oligoacenos e oligotiofenos. Capacidades caloríficas molares e mássicas em fase sólida a T=298.15 K.	376
Tabela 4.37.	Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para alguns oligoacenos.	377
Tabela 4.38.	Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para alguns oligotiofenos.	378
Tabela 4.39.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.	380
Tabela 4.40.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de fusão a T=298.15 K para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.	381
Tabela 4.41.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação a T=298.15 K para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.	381
Tabela 4.42.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização a T=298.15 K para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.	382
Tabela 4.43.	Propriedades termodinâmicas de fusão, sublimação e vaporização a T=298.15 K para uma série de oligoacenos.	386
Tabela 4.44.	Propriedades termodinâmicas de fusão, sublimação e vaporização a T=298.15 K para uma série de oligotiofenos.	387
Tabela 4.45.	Constantes de equilíbrio de auto-associação, K_{ass}, e energias de Gibbs molares padrão, $\Delta_{ass}G_m^o$, em vários solventes, a T=295 K, para alguns oligotiofenos.	394
Tabela 4.46.	Energias de interação eletrónica, $\Delta_{int}E_m$ (corrigidas para BSSE e não corrigidas para ZPE) calculadas a níveis de teoria B97D/6-31+G(d,p) e MP2/cc-pVDZ//B97D/6-31+G(d,p) para dímeros (paraleo e antiparalelo) em fase gasosa de tiofeno, bitiofenos (2T), tertiofenos (3T) e α-quatertiofeno (4T).	395
Tabela 4.47.	Volume de célula (V), número de moléculas por unidade de célula (Z), volume molar (V_m), densidade (ρ), entalpia ($\Delta_s^g h_v^o$), entropia ($\Delta_s^g s_v^o$) e energia de Gibbs ($\Delta_s^g g_v^o$) volúmica de sublimação padrão, a T=298.15 K, para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.	399

Índice de Tabelas

Tabela 4.48.	Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor de 11:1 FTOH com o sistema Thin Film VD.	407
Tabela 4.49.	Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor de 13:1 FTOH com o sistema Thin Film VD.	408
Tabela 4.50.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para 11:1 FTOH, obtidas com o sistema Thin Film VD.	409
Tabela 4.51.	Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para 13:1 FTOH, obtidas com o sistema Thin Film VD.	410
Tabela 4.52.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a T=298.15 K, de 11:1 FTOH, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.	410
Tabela 4.53.	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a T=298.15 K, de 13:1 FTOH, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.	411
Tabela 4.54.	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão (molares e mássicos), a T=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados.	411
Tabela 4.55.	Capacidades caloríficas (molares e específicas) em fase sólida (C_p^o (s)), a T=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).	414
Tabela 4.56.	Número de nanogotículas e percentagem de ocupação da superfície de ITO, relativamente à vaporização sob pressão reduzida (com tempos de efusão de 15, 30 e 60 minutos) de ILs da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8).	442

Índice de Figuras

Capítulo 1.

Figura 1.1.	Estrutura molecular de alguns polímeros condutores.	5
Figura 1.2.	Condutividade elétrica de materiais isoladores, semicondutores e condutores.	8
Figura 1.3.	Diagrama energético das bandas de valência (VB), condução (CB) e *band gap* de condutores, semicondutores e isoladores.	10
Figura 1.4.	Representação esquemática da estrutura molecular de um semicondutor de silício do tipo *p* por adição de um átomo de boro e de um semicondutor tipo *n* por adição de um átomo de fósforo.	12
Figura 1.5.	Modelo de solitões para um polímero condutor degenerado.	17
Figura 1.6.	Modelo de polarões e bipolarões para um polímero condutor não degenerado.	17
Figura 1.7.	Estrutura esquemática de solitões positivos, neutros e negativos em poliacetilenos.	18
Figura 1.8.	Estrutura esquemática de polarões e bipolarões positivos e negativos em politiofenos.	18
Figura 1.9.	Estrutura de alguns materiais semicondutores orgânicos.	21
Figura 1.10.	Anisotropia na mobilidade de carga de um cristal de pentaceno em função do ângulo polar.	23
Figura 1.11.	Dependência da mobilidade de carga com a temperatura num cristal de naftaleno.	25
Figura 1.12.	Estrutura molecular de impurezas típicas em cristais de pentaceno e de rubreno.	28
Figura 1.13.	Estrutura molecular de poli-3-hexiltiofenos (P3HT).	29
Figura 1.14.	Representação esquemática das superfícies de energia potencial para a molécula de antraceno no estado neutro (1) e catiónico (2).	34
Figura 1.15.	Influência das estruturas cristalinas e do tamanho molecular na mobilidade de carga de oligotiofenos.	35
Figura 1.16.	Representação esquemática de um OLED em monocamada, bicamada, tricamada e multicamada.	38
Figura 1.17.	Representação esquemática do processo de eletroluminescência.	40
Figura 1.18.	Estrutura molecular de alguns materiais transportadores de lacunas.	42

Índice de Figuras

Figura 1.19.	Estrutura molecular de alguns materiais transportadores de eletrões.	43
Figura 1.20.	Estrutura molecular de materiais injetores e bloqueadores de lacunas.	45
Figura 1.21.	Estrutura molecular de alguns materiais orgânicos eletroluminescentes.	46
Figura 1.22.	Estrutura molecular de alguns grupos catiónicos de líquidos iónicos com potencial funcional em OLEDs.	47
Figura 1.23.	Eficiência de emissão e tempo de vida para OLEDs vermelhos, verdes e azuis.	49
Figura 1.24.	Estrutura esquemática de um OPV em bicamada.	51
Figura 1.25.	Mecanismo fotovoltaico de um OPV em bicamada.	51
Figura 1.26.	Estrutura esquemática de um OPV em heterojunção.	53
Figura 1.27.	Estrutura molecular de alguns materiais doadores de eletrões para OPVs.	53
Figura 1.28.	Estrutura molecular de materiais aceitadores de eletrões para OPVs.	54
Figura 1.29.	Estrutura molecular do sistema polimérico PEDOT:PSS - poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estireno sulfonato).	55
Figura 1.30.	Estrutura esquemática de um DSSC.	56
Figura 1.31.	Estrutura molecular de corantes típicos de DSSCs.	57
Figura 1.32.	Evolução temporal dos dispositivos fotovoltaicos.	60
Figura 1.33.	Representação esquemática de dispositivos OFET.	62
Figura 1.34.	Representação esquemática de um OFET.	65
Figura 1.35.	Evolução temporal da mobilidade de carga em OFETs.	65
Figura 1.36.	Estrutura esquemática de um transístor orgânico eletroluminescente (OLET).	66
Figura 1.37.	Dimensões representativas de alguns micro e nanomateriais.	68
Figura 1.38.	Processos de deposição de filmes finos.	69
Figura 1.39.	Representação esquemática do processo de formação de filmes finos de dois polímeros imiscíveis por *spin coating*.	71

Índice de Figuras

Figura 1.40.	Topografia de cristais de rubreno e de TDAB depositados por *spin coating* em superfícies de vidro revestidas por ITO.	72
Figura 1.41.	Representação esquemática do processo de galvanoplastia de um determinado substrato com um filme de cobre.	73
Figura 1.42.	Topografia de nanoestruturas de ouro de diferentes rugosidades depositadas sobre filmes de TCO por eletrodeposição.	74
Figura 1.43.	Topografia de nanoestruturas cristalinas de ZnO depositadas sobre filmes finos de pentaceno e de ftalocianina de cobre (CuPc) por eletrodeposição.	75
Figura 1.44.	Representação esquemática de um sistema de deposição em banho químico.	76
Figura 1.45.	Estruturas topográficas de filmes finos de ZnO formados a partir de métodos de deposição em banho químico.	77
Figura 1.46.	Processo sol-gel: deposição por *spin coating* e por *dip coating*.	78
Figura 1.47.	Estruturas topográficas de filmes finos, dopados e não dopados, de ZnO formados a partir do método sol-gel.	79
Figura 1.48.	Processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química.	80
Figura 1.49.	Representação esquemática dos processos de deposição química em fase gasosa.	82
Figura 1.50.	Topografia de um filme de grafeno tipo *n* formado através de deposição química em fase gasosa.	83
Figura 1.51.	Representação esquemática do processo de deposição química em camada atómica.	85
Figura 1.52.	Representação esquemática do processo de deposição química em camada molecular.	85
Figura 1.53.	Deposição química em camada atómica (ALD) de óxido de alumínio em grafeno.	86
Figura 1.54.	Representação esquemática do processo de deposição química em camada atómica de óxido de alumínio em grafeno puro (a) e grafeno dopado com um derivado ácido do perileno (PTCA) (b).	87
Figura 1.55.	Representação esquemática de um sistema de deposição por sublimação/vaporização térmica sob pressão reduzida.	89
Figura 1.56.	Representação esquemática do sistema de deposição física por feixe de eletrões (EBPVD).	90

Índice de Figuras

Figura 1.57.	Topografia de uma nanocamada de alumínio depositada por sublimação sob pressão reduzida por efeito de Joule e por feixe de eletrões.	91
Figura 1.58.	Topografia de filmes finos de pentaceno depositados por sublimação sob pressão reduzida em substratos de SiO_2.	92
Figura 1.59.	Representação esquemática do sistema de deposição física por *sputtering*.	93
Figura 1.60.	Topografia de filmes finos de óxido de zinco não dopados (a,e) e filmes de óxido de zinco dopados com alumínio (b,f), gálio (c,g) e índio (d,h), depositados por pulverização catódica em substratos de vidro.	95
Figura 1.61.	Representação esquemática do sistema de deposição física por laser pulsado (PLD).	96
Figura 1.62.	Topografia de filmes finos de ZnO depositados por um processo de laser pulsado, numa superfície revestida por ITO.	97
Figura 1.63.	Topografia de filmes finos de ZnO depositados pelo método de arco catódico num substrato de silício.	98
Figura 1.64.	Representação esquemática do sistema de deposição por *electrospray*.	99
Figura 1.65.	Topografia de filmes finos de um polímero derivado do fluoreno (F8BT) depositados em substratos de ITO por um processo de deposição por *electrospray*, utilizando vários solventes.	100
Figura 1.66.	Representação esquemática dos modelos de crescimento de filmes finos.	101
Figura 1.67.	Representação esquemática do processo de nucleação e crescimento de filmes finos.	102
Figura 1.68.	Representação esquemática do processo de coalescência de ilhas.	103
Figura 1.69.	Representação gráfica da energia de Gibbs em função do raio do *cluster*.	105
Figura 1.70.	Diferentes morfologias de *clusters* e respetivos ângulos de contacto com a superfície.	106
Figura 1.71.	Topografia de filmes finos de pentaceno depositados por sublimação sob pressão reduzida em substratos de SiO_2, a várias taxas de deposição e diferentes temperaturas de substrato.	107

Índice de Figuras

Figura 1.72.	Topografia de filmes finos de pentaceno obtidos por deposição orgânica em fase gasosa em substratos de SiO_2 (a) (c) (e) e substratos de SiO_2 tratados com ODTS (*octadecyltrichlorosilane*) (b) (d) (f) a diferentes temperaturas de substrato, pressões de deposição e taxas de deposição.	108
Figura 1.73.	Topografia de filmes finos de GZO obtidos por deposição em *sputtering* à temperatura ambiente e variação da pressão de árgon utilizada.	109

Capítulo 2.

Figura 2.1.	Processo de purificação sob pressão reduzida de uma amostra de Alq_3.	144
Figura 2.2.	Representação esquemática do sistema ótico do espetrofotómetro de UV-Vis.	146
Figura 2.3.	Representação esquemática das transições eletrónicas em materiais com *band gaps* diretos ou indiretos.	147
Figura 2.4.	Método para a determinação da energia de *band gap* de um semicondutor por espetroscopia UV-Vis.	149
Figura 2.5.	Representação esquemática de transições eletrónicas entre orbitais ligantes/não ligantes e orbitais antiligantes.	150
Figura 2.6.	Representação esquemática de um DSC de compensação de potência.	154
Figura 2.7.	Representação de um termograma típico de DSC.	154
Figura 2.8.	Obtenção da temperatura de fusão (A) e de transição vítrea (B) por DSC.	156
Figura 2.9.	Representação gráfica de T_{fus}(lit.) = f (<T_{onset}>) para calibração da escala de temperatura do DSC.	160
Figura 2.10.	Representação gráfica de <K> = f (<T_{fus}(lit.)) para calibração da escala de potência do DSC.	163
Figura 2.11.	Diagrama de fases esquemático de uma substância.	169
Figura 2.12.	Ciclo termodinâmico para o cálculo da entalpia de sublimação/vaporização à temperatura média a partir dos valores obtidos experimentalmente.	174
Figura 2.13.	Imagem do cristal de quartzo revestido com um elétrodo de ouro.	184
Figura 2.14.	Representação esquemática do modelo de Sauerbrey.	185
Figura 2.15.	Representação esquemática do sistema KEQCM.	192

Índice de Figuras

Figura 2.16.	A: Imagem da instalação completa de KEQCM; B: representação esquemática da câmara de vácuo.	192
Figura 2.17.	Perfil típico dos resultados obtidos numa experiência de KEQCM.	194
Figura 2.18.	Representação esquemática do microcalorímetro de alta precisão para determinação de capacidades caloríficas em fase condensada pelo método de *drop*, a *T*=298.15 K.	198
Figura 2.19.	Imagem do microscópio eletrónico de varrimento FEG ESEM - FEI Quanta 400 FEG ESEM.	199
Figura 2.20.	Variedade de radiações emitidas na interação de um feixe de eletrões com a superfície de um sólido.	200
	Capítulo 3.	
Figura 3.1.	Imagem do sistema de deposição de filmes .	217
Figura 3.2.	Representação esquemática do sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida, Thin Film VD.	218
Figura 3.3.	Câmara de vácuo do sistema Thin Film VD.	219
Figura 3.4.	A - Representação esquemática da posição dos fornos na câmara; B - imagem de um forno individual.	221
Figura 3.5.	Representação esquemática e imagens de uma célula de efusão do sistema Thin Film VD.	222
Figura 3.6.	Imagens microscópicas dos orifícios das células de Knudsen.	223
Figura 3.7.	Imagens do sistema de suporte e refrigeração de substratos.	224
Figura 3.8.	Sistema elétrico do Thin Film VD.	226
Figura 3.9.	Representação gráfica de $T=f(ddp)$ para todos os controladores de temperatura.	228
Figura 3.10.	Representação gráfica de $\ln(p)=f(1/T)$ para ácido benzoico (A) e antraceno (B).	251
Figura 3.11.	Representação gráfica de $\ln(p)=f(1/T)$ para trifenileno (C) e benzantrona (D).	252
Figura 3.12.	Representação gráfica de $\ln(p)=f(1/T)$ para 1,3,5-trifenilbenzeno (E) e perileno (F).	253
Figura 3.13.	Representação gráfica de $\ln(p)=f(1/T)$ para o TDAB.	260

Índice de Figuras

Figura 3.14.	Topografia da superfície do substrato de vidro revestido por ITO.	261
Figura 3.15.	Topografia de nanoestruturas de TDAB, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida.	262
Figura 3.16.	Topografia de nanoestruturas de TDAB, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida.	264
Figura 3.17.	Topografia de nanoestruturas de TDAB, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida.	267
Figura 3.18.	Topografia de nanoestruturas de TDAB e Gaq_3, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida.	270
Figura 3.19.	Topografia de nanoestruturas de rubreno, NPB e Inq_3, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida.	273
Figura 3.20.	Topografia dos compósitos bicamada (NPB/Inq_3; Inq_3/NPB; NPB/rubreno) e multicamada (NPB/Inq_3/NPB; NPB/rubreno/Inq_3; NPB/Inq_3/NPB/Inq_3), depositados sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida.	278
Figura 3.21.	Topografia da superfície de ITO, dos compósitos bicamada (IL/TDAB; IL/Gaq_3) e dos materiais híbridos (IL+TDAB; IL+Gaq_3), depositados sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação/vaporização sob pressão reduzida.	282
	Capítulo 4.	
Figura 4.1.	Configuração estrutural dos isómeros meridional (*mer*-) e facial (*fac*-) de tris-8-hidroxiquinolinato de M(III): *mer*-Mq_3 e *fac*-Mq_3; M = Al, Ga, In.	293
Figura 4.2.	Caracterização estrutural de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3 por ^{1}H-NMR em $CDCl_3$, a *T*=298 K.	294
Figura 4.3.	Caracterização estrutural de 8-Hq, Alq_3, Gaq_3 e Inq_3 por FTIR, a *T*=298 K.	295
Figura 4.4.	Estrutura molecular e distâncias atómicas relevantes obtidas a partir da análise cristalográfica de estruturas de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3, a *T*=293 K.	297
Figura 4.5.	Estruturas moleculares e tridimensionais de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.	298

Índice de Figuras

Figura 4.6.	Estruturas otimizadas em fase gasosa por M06-2X/6-31+G(d,p)/SDD dos isómeros *mer*- e *fac*- de Alq_3 e Gaq_3.	300
Figura 4.7.	Estruturas otimizadas em fase gasosa por M06-2X/6-31+G(d,p)/SDD dos isómeros *mer*- e *fac*- de Inq_3 e Tlq_3.	301
Figura 4.8.	Estruturas otimizadas em fase gasosa por DFT/B3LYP/6-31+g(d,p) de DDP, TPB, TDAB e NPB.	304
Figura 4.9.	Caracterização estrutural de DDP e *p*-TTP por FTIR, a *T*=298 K.	305
Figura 4.10.	Caracterização estrutural de TPB e TPD por FTIR, a *T*=298 K.	305
Figura 4.11.	Caracterização estrutural de TDAB e *m*-MTDAB por FTIR, a *T*=298 K.	305
Figura 4.12.	Estruturas moleculares e tridimensionais de DDP, TPB, NPB e TDAB.	308
Figura 4.13.	Estruturas otimizadas em fase gasosa por DFT/B3LYP/6-31+g(d,p) de uma série de oligoacenos e oligotiofenos.	309
Figura 4.14.	Estruturas moleculares e tridimensionais de antraceno, tetraceno, pentaceno e rubreno.	312
Figura 4.15.	Estruturas moleculares e tridimensionais de α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-6T, α-7T e α-8T.	313
Figura 4.16.	Espetros de UV-Vis da 8-hidroxiquinolina e respetivos complexos metálicos de Al, Ga e In.	316
Figura 4.17.	Espetros de UV-Vis de derivados da trifenilamina.	317
Figura 4.18.	Espetros de UV-Vis de oligoacenos.	318
Figura 4.19.	Espetros de UV-Vis de oligotiofenos.	319
Figura 4.20.	Representação esquemática das energias de *band gap* de uma série de semicondutores orgânicos: complexos metálicos; trifenilaminas; oligoacenos; oligotiofenos.	325
Figura 4.21.	Termogramas obtidos por DSC para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.	327
Figura 4.22.	Termograma característico para Alq_3.	328
Figura 4.23.	Representação gráfica de $\ln(p)=f(1/T)$ para *mer*-Alq_3.	333
Figura 4.24.	Representação gráfica de $\ln(p)=f(1/T)$ para *mer*-Gaq_3.	333
Figura 4.25.	Representação gráfica de $\ln(p)=f(1/T)$ para *fac*-Inq_3.	334

Índice de Figuras

Figura 4.26.	Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.	334
Figura 4.27.	Diagramas de fases de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.	342
Figura 4.28.	Termograma obtido por DSC para TDATA.	352
Figura 4.29.	Relação entre as temperaturas de transição vítrea e de fusão para uma série de derivados da trifenilamina, incluindo valores experimentais determinados para *p*-TTP, TPB, TPD e *m*-MTDAB.	354
Figura 4.30.	Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para DDP.	358
Figura 4.31.	Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para *p*-TTP.	358
Figura 4.32.	Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para TPB.	359
Figura 4.33.	Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para TDAB.	359
Figura 4.34.	Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para NPB.	360
Figura 4.35.	Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para α-NPD.	360
Figura 4.36.	Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD.	361
Figura 4.37.	Diagramas de fases de DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD.	367
Figura 4.38.	Representação gráfica das entalpias molares de fusão (○), entalpias molares de vaporização (Δ) e entalpias molares de sublimação padrão (□), a T=298.15 K, para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD.	369
Figura 4.39.	Representação gráfica das entropias molares de fusão (○), entropias molares de vaporização (Δ) e entropias molares de sublimação padrão (□), a T=298.15 K, para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD.	370
Figura 4.40.	Representação gráfica das energias de Gibbs molares de fusão (○), energias de Gibbs molares de vaporização (Δ) e energias de Gibbs molares de sublimação padrão (□), a T=298.15 K, para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD.	370
Figura 4.41.	Geometrias otimizadas em M06-2X/cc-pVDZ para dímeros em fase gasosa de TPB e TDAB.	373
Figura 4.42.	Diagramas de entalpia e entropia para a fusão e sublimação de TDAB (esquerda) e TPB (direita).	374

Índice de Figuras

Figura 4.43.	Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.	379
Figura 4.44.	Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.	379
Figura 4.45.	Diagramas de fases de naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.	383
Figura 4.46.	Diagramas de fases de α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.	384
Figura 4.47.	Representação gráfica das pressões de vapor no ponto triplo de oligoacenos e oligotiofenos.	385
Figura 4.48.	Representação gráfica das entalpias molares de fusão (○), entalpias molares de vaporização (Δ) e entalpias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno.	388
Figura 4.49.	Representação gráfica das entropias molares de fusão (○), entropias molares de vaporização (Δ) e entropias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno.	389
Figura 4.50.	Representação gráfica das energias de Gibbs molares de fusão (○), energias de Gibbs molares de sublimação (Δ) e energias de Gibbs molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno.	389
Figura 4.51.	Representação gráfica das entalpias molares de fusão (○), entalpias molares de vaporização (Δ) e entalpias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para tiofeno, α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.	390
Figura 4.52.	Representação gráfica das entropias molares de fusão (○), entropias molares de vaporização (Δ) e entropias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para tiofeno, α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.	390
Figura 4.53.	Representação gráfica das energias de Gibbs molares de fusão (○), energias de Gibbs molares de vaporização (Δ) e energias de Gibbs molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para tiofeno, α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.	391
Figura 4.54.	Temperaturas de fusão de oligoacenos e oligotiofenos.	393
Figura 4.55.	Geometrias otimizadas em B97D/6-31+G(d,p) para dímeros de α-2T e β-2T (paralelo e antiparalelo).	396

Índice de Figuras

Figura 4.56.	Exemplos de empilhamento ótimo (a), não-ótimo (b) e parcial (c e d) em dímeros de oligotiofenos.	396
Figura 4.57.	Diagramas de entalpia e entropia para a fusão e sublimação de isómeros bitiofeno (α e β).	397
Figura 4.58.	Comparação esquemática de $\Delta_{ass}G_m^0$ (○) e T_{fus} (□) para oligotiofenos lineares evidenciando uma mudança de tendência entre α-3T e α-4T em ambas as correlações.	398
Figura 4.59.	Representação gráfica do efeito par-ímpar na energia de Gibbs de sublimação de oligotiofenos.	400
Figura 4.60.	Representação gráfica das entalpias volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.	401
Figura 4.61.	Representação gráfica das entropias volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.	401
Figura 4.62.	Representação gráfica das energias de Gibbs volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.	402
Figura 4.63.	Representação gráfica das entalpias volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-5T e α-6T.	402
Figura 4.64.	Representação gráfica das entropias volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-5T e α-6T.	402
Figura 4.65.	Representação gráfica das energias de Gibbs volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-5T e α-6T.	403
Figura 4.66.	Representação gráfica das densidades de oligoacenos e oligotiofenos.	403
Figura 4.67.	Estrutura molecular de 1H,1H-perfluorododecan-1-ol (11:1 FTOH) e 1H,1H-perfluorotetradecan-1-ol (13:1 FTOH).	406
Figura 4.68.	Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para 11:1 FTOH e 13:1 FTOH.	409
Figura 4.69.	Representação gráfica das entalpias molares de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).	412
Figura 4.70.	Representação gráfica das entropias molares de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).	412

Índice de Figuras

Figura 4.71.	Representação gráfica das energias de Gibbs molares de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).	413
Figura 4.72.	Representação gráfica das capacidades caloríficas molares em fase sólida, a *T*=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).	414
Figura 4.73.	Representação gráfica das temperaturas de fusão para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).	415
Figura 4.74.	Representação gráfica dos tempos de retenção de uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH) num cromatógrafo em fase gasosa.	415
Figura 4.75.	Imagens topográficas de filmes finos de Mq_3 produzidos por sublimação sob pressão reduzida.	418
Figura 4.76.	Imagens topográficas de filmes finos de Mq_3 (*mer*-Alq_3 e *fac*-Inq_3) produzidos por sublimação sob pressão reduzida.	419
Figura 4.77.	Imagens topográficas de filmes finos de TPB e TDAB produzidos por sublimação sob pressão reduzida sobre a superfície de ouro e de ITO.	421
Figura 4.78.	Imagens topográficas de filmes finos de TDAB, rubreno, NPB e Inq_3 produzidos por sublimação sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	424
Figura 4.79.	Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_1C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	426
Figura 4.80.	Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_2C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	427
Figura 4.81.	Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_3C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	428
Figura 4.82.	Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	429
Figura 4.83.	Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_5C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	430
Figura 4.84.	Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_6C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	431

Índice de Figuras

Figura 4.85.	Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_7C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	432
Figura 4.86.	Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_8C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO.	433
Figura 4.87.	Exemplificação da coalescência entre duas nanogotículas de $[C_2C_1im][Ntf_2]$.	434
Figura 4.88.	Topografia (vista de cima e vista de lado) de nanoestruturas de ILs (C1C1im a C4C1im) produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (30 minutos de efusão).	435
Figura 4.89.	Topografia (vista de cima e vista de lado) de nanoestruturas de ILs (C5C1im a C8C1im) produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (30 minutos de efusão).	436
Figura 4.90.	Topografia (vista de cima e vista de lado) de nanoestruturas de ILs (C1C1im a C4C1im) produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (60 minutos de efusão).	437
Figura 4.91.	Topografia (vista de cima e vista de lado) de nanoestruturas de ILs (C5C1im a C8C1im) produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (60 minutos de efusão).	438
Figura 4.92.	Topografia de nanoestruturas de ILs produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (150 minutos de efusão).	439
Figura 4.93.	Representações gráficas do número e área ocupada (%) pelas nanogotículas de IL (sobre a superfície de ITO) em função do seu tamanho.	441
Figura 4.94.	Representação gráfica do número de nanogotículas em função do valor de *n* do líquido iónico da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8).	443
Figura 4.95.	Representação gráfica da percentagem de ocupação de nanogotículas sobre a superfície de ITO em função do valor de *n* do líquido iónico da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8).	443
Figura 4.96.	Representação gráfica da tensão superficial em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica das séries $[C_nC_1im][Ntf_2]$ e $[C_nC_nim][Ntf_2]$ e de *n*-alcanos de cadeia longa.	444
Figura 4.97.	Representações gráficas das entalpias e entropias molares de vaporização padrão, a T=298.15 K, em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$.	441

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Símbolo/Abreviatura	Significado
a	Declive
A	Materiais aceitadores de eletrões
A	Absorvância
abs.max.	Máximo de absorção
AACVD	Deposição química em fase gasosa assistida por aerossol
Absorption edge (a.e.)	Comprimento de onda a partir do qual se deriva a energia de *band gap*
Aerosol Jet	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
AFM	Microscopia de força atómica
ALCVD	Deposição química em fase gasosa por camada atómica
ALD	Deposição por Camada Atómica
$(AlMe_3)_2$	Trimetilalumínio
Al_2O_3	Óxido de alumínio
Alq_3	Tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III)
amu	Unidades de massa atómica
Annealing	Tratamento térmico
A_o	Área do orifício de efusão
APCVD	Deposição química em fase gasosa à pressão atmosférica
arc-PVD	Deposição por arco catódico
b	Ordenada na origem
Band bending	Curvatura de bandas
Band gap	Banda proibida
BCP	Batocuproína (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10- fenantrolina)
BJT	Transístor bipolar de junção
BSE	Eletrões retrodifundidos
BSSE	*Basis set superposition error*
Bulk	Material original, ordenado, de massa e volume bem definidos
B3LYP	Funcional hibrido de três parâmetros de Becke com o termo de correlação de Lee, Yang eParr
c	Concentração
c	Velocidade da luz no vazio
CAL	Comprimento crítico da cadeia alquílica
CAS	*Chemical Abstracts Service*
cat-CVD	Deposição catalítica em fase gasosa
CB	Banda de condução
CBD	Deposição em banho químico
CCVD	Deposição química em fase gasosa sob combustão
$CDCl_3$	Clorofórmio deuterado
$CHCl_3$	Clorofórmio
Clusters	Pequenos agregados atómicos
$[C_nC_1im][Ntf_2]$	Família de líquidos iónicos de catião imidazólio com cadeia alquílica e anião bistriflamida (série assimétrica)
$[C_nC_nim][Ntf_2]$	Família de líquidos iónicos de catião imidazólio com cadeia alquílica e anião bistriflamida (série simétrica)

Coating	Revestimento da superfície de um substrato
Cold finger	Condensador de dedo frio
Control.	Controlador
corr.	Corrigido
$C_{p,m}^{o}$	Capacidade calorífica molar padrão
c_p^{o}	Capacidade calorífica específica (mássica) padrão
CryoSEM	Microscopia eletrónica de varrimento a baixas temperaturas
CSD	Deposição em solução química
CuPc	Ftalocianina de cobre
CVD	Deposição química em fase gasosa
C1; C2; C3; C4	Células de efusão
C60	Fulereno C60
C70	Fulereno C70
D	Materiais doadores de eletrões
D	Coeficiente de difusão
D/A	Doador/aceitador
ddp	Diferença de potencial
DDP	1,4-bis(difenilamino)benzeno
DFT	Teoria do funcional da densidade
Dip Coating	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
DLICVD	Deposição química em fase gasosa com injeção direta de líquido
DMA	Análise mecânica dinâmica
Doctor Blade	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
D_s	Difusividade dos átomos adsorvidos
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DSSCs	Células Solares Sensibilizadas por Corante
e	Carga do eletrão
E	Energia
ebic	*Electron beam induced current*
EBL	Camada bloqueadora de eletrões
EBPVD	Deposição física por feixe de eletrões
E_g	Energia de *band gap*
EIL	Camada injetora de eletróes
EL	Eletroluminescência
Electronic Coupling	Acoplamento eletrónico
Electrospinning	Um dos processos de deposição de filmes finos sem auxílio de precursor
Electrospray	Um dos processos de deposição de filmes finos sem auxílio de precursor
EML	Camada emissiva/eletroluminescente
en	Etilenodiamina
ETL	Camada transportadora de eletrões
Exp.	Experiência
f	Frequência linear
F	Amplitude do campo elétrico
fac-	Conformação meridional

FET	Transístor de efeito de campo
FID	Detetor de ionização de chama
Flat	Conformação planar
FTIR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FTOHs	*Fluorotelomer alcohols* (álcoois perfluorados)
fus	Fusão
F8BT	Polímero derivado do fluoreno
g	Fase gasosa
g	Fator geométrico
G	Energia de Gibbs
gap	Hiato
Gaq_3	Tris(8-hidroxiquinolinato) de gálio (III)
GC	Cromatografia gasosa
GZO	Óxido de gálio dopando com zinco
h	Constante de Planck
H	Entalpia
HBL	Camada bloqueadora de lacunas
Herringbone	Conformação em "espinha de peixe"
HFCVD	Deposição química em fase gasosa de filamento quente
HIL	Camada injetora de lacunas
HOMO	Orbital ocupada de maior energia
Hopping	"salto"
HPCVD	Deposição química e física (híbrida) em fase gasosa
HTL	Camada transportadora de lacunas
I	Intensidade de luz
ICTAC	Confederação internacional de análise térmica e calorimetria
ILs	Líquidos iónicos
Inkjet Printing	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
Inq_3	Tris(8-hidroxiquinolinato) de índio (III)
ISCs	Semicondutores inorgânicos
ITC	Calorimetria isotérmica de titulação
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
I&D	Investigação e desenvolvimento
J	Fluxo de partículas
J_e	Fluxo de partículas (obtido de acordo com a pressão de vapor em equilíbrio)
JFETs	Transístor de efeito de campo de junção
K (DSC)	Constante de calibração
K	Constante de equilíbrio
K_{ass}	Constante de equilíbrio de auto-associação
k_B, *k*	Constante de Boltzmann
k^{CT}	Taxa de transferência de carga
KEQCM	Método de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal de quartzo
KHO	Hidróxido de potássio
K_n	Número de Knudsen

l	Fase líquida
l	Espessura
L	Comprimento ótico
LEDs	Díodos emissores de luz (inorgânicos)
LiF/Al	Cátodo bicamada de fluoreto de lítio e alumínio metálico
lit.	Literatura
LPCVD	Deposição química em fase gasosa a pressões baixas, inferiores à pressão atmosférica
LUMO	Orbital desocupada de menor energia
LVSEM	Microscopia eletrónica de varrimento a pressões reduzidas
m	Massa de substância
m-	Substituição *meta*
M	Massa molar
max.	Máximo
MCl_3	Tricloreto metálico
mer-	Conformação meridional
MESFET	Metal-semicondutor-FET
Metering Rod	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
MISFET	Metal-isolador-semicondutor-FET
m-MTDAB	1,3,5-tris[(3-metilfenil)fenilamino]benzene
MOCVD	Deposição química em fase gasosa metal-orgânica
MOSFETs	Metal-óxido-semicondutor-FET
MPCVD	Deposição química em fase gasosa assistida por micro-ondas de plasma
MP2	Método perturbacional Möller-Plesset de segunda ordem
Mq_3	Complexo metálico derivado da 8-hidroxiquinolina
n	Densidade de eletrões
n	Quantidade de substância
n	Nº de átomos de carbono
NaF/Al	Cátodo bicamada de fluoreto de sódio e alumínio metálico
n-MOSFET	Metal-óxido-semicondutor(tipo *n*)-FET
NMR	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear
NPD	N,N′-Di(1-naftil)-N,N′-difenil-(1,1′-bifenil)-4,4′-diamina; também abreviado por NPB
NPB	N,N′-Di(1-naftil)-N,N′-difenil-(1,1′-bifenil)-4,4′-diamina; também abreviado por NPD
NREL	Laboratório nacional de energia renovável (USA)
N_s	Densidade de estados na superfície
N_3	Corante N_3; complexo de ruténio
o-	Substituição *orto*
OC_1C_{10}-PPV	Derivados de poli-*p*-fenilvinilenos
ODTS	*octadecyltrichlorosilane*
OFETs	Transístores orgânicos de efeito de campo; transístores de filme fino
*o*FTOHs	*Ortho-fluorotelomer alcohols* (álcoois perfluorados)
OLEDs	Dispositivos (díodos) orgânicos emissores de luz
OLETs	Transístores orgânicos emissores de luz
OPVs	Células solares orgânicas fotovoltaicas

OSCs	Semicondutores orgânicos
OTS	*Octyltriethoxysilane*
p	Densidade de lacunas
p	Pressão
p-	Substituição *para*
p_e	Pressão de vapor em equilíbrio
PA	Poliacetileno
PAC	Poliacenos
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PANI	Polianilina
PbS	Sulfureto de chumbo
PDAs	Personal digital assistants
PECVD	Deposição química em fase gasosa incrementada por plasma
PEDOT:PSS	Sistema polimérico poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estireno sulfonato)
PF	Polifluorenos
PICVD	Deposição química em fase gasosa foto-iniciada
PID	Proporcional integral derivativo
PLD	Deposição por Laser Pulsado
PLEDs	Dispositivos (díodos) orgânicos emissores de luz (poliméricos)
p-MOSFET	Metal-óxido-semicondutor(tipo *p*)-FET
PPP	Poli-*p*-fenilenos
PPV	Poli-*p*-fenilvinilenos
PPY	Polipirróis
PPyr	Polipirenos
Pt	Platina
PTCA	Derivado ácido do perileno
PTH	Politiofenos
p-TTP	N,N′-difenil-N,N′-di-p-tolilbenzeno-1,4-diamina
Pt100	Termorresistência de platina de 100 Ω a 0ºC
PVs	Células solares fotovoltaicas (inorgânicas)
P3HT	Poli-3-hexiltiofeno
q	Calor
QCM	Microbalança de cristal de quartzo
QSPR	Métodos de determinação de relações quantitativas estrutura-propriedade
r	Raio
r	Coeficiente de correlação linear
R	Taxa de deposição
R	Constante dos gases ideais
ref.	Referência
RPECVD	Deposição química em fase gasosa incrementada por plasma à distância
rpm	Rotações por minuto
RTCVD	Deposição química em fase gasosa termicamente rápida
s	Fase sólida
S	Spin
S	Entropia
SA:V	Razão entre a área de superfície e o volume ocupado

SC	*Spin coating*
Scattering	Dispersão de carga
SCLC	Método de corrente limitada por carga espacial
Screen Printing	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
SE	Eletrões secundários
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
SiO_2	Óxido de silício
Slot-casting	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
SMOLEDs	Dispositivos (díodos) orgânicos emissores de luz (semicondutores orgânicos)
Spin Coating	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
Sputtering	Deposição por Pulverização Catódica
Spray-coating	Um dos processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química
S_q	Sensibilidade de massa da microbalança de cristal de quartzo
sub	Sublimação
t	Tempo
t	Acoplamento eletrónico
T	Tiofeno
T	Temperatura
TA	Análise térmica
T_c	Temperatura de cristalização
TCOs	Óxidos transparentes e condutores
TDAB	1,3,5-tris(difenilamino)benzene
TDATA	4,4′,4″-tris(difenilamino)trifenilamina
TFT	Transístor de filme fino
TG	Termogravimetria
T_g	Temperatura de transição vítrea
Thin Film VD	Sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida
TiO_2	Dióxido de titânio
Tlq_3	Tris(8-hidroxiquinolinato) de tálio (III)
T_m; T_{fus}	Temperatura de fusão (*melting*)
TMA	Trimetilamina
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Método de tempo de voo
TOLEDs	OLEDs transparentes
T_{onset}	Temperatura de fusão (DSC)
TPAs	Trifenilaminas
TPB	Tetra-N-fenilbenzidina
TPD	N,N′-Bis(3-metilfenil)-N,N′-difenilbenzidina
Trap (cold trap)	Dispositivo (arrefecido com N_2 líquido) que impede a contaminação da bomba de vácuo pela amostra, bem como, a contaminação da amostra com vapores libertados pela bomba de vácuo
Trapping	Retenção de carga
TVE	Evaporação térmica em vácuo

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Twisted	Distorção conformacional
UE	União Europeia
UHVCVD	Deposição química em fase gasosa a pressões ultrabaixas
UV-Vis	Espetroscopia eletrónica de ultravioleta-visível
v	Velocidade
V	Volume
vap	Vaporização
VB	Banda de valência
V_m	Volume molar
W	Constante de calibração do sistema KEQCM
Z	Número de moléculas por unidade de célula
Z	Fator de compressibilidade
ZnO	Óxido de zinco
ZnPc	Ftalocianina de zinco
ZPE	Energia de ponto zero
^{1}H-NMR	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear aplicada a núcleos de hidrogénio
11:1 FTOH	1H,1H-perfluorododecan-1-ol
13:1 FTOH	1H,1H-perfluorotetradecan-1-ol
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
8-Hq	8-hidroxiquinolina
α-NPD	2,2′-dimetil-N,N′-di-[(1-naftil)-N,N′-difenil]-1,1′-bifenil-4,4′-diamina
α-2T	α-bitiofeno
α-3T	α-tertiofeno
α-4T	α-quatertiofeno
α-5T	α-quinquetiofeno
α-6T	α-sexitiofeno
α-7T	α-septitiofeno
α-8T	α-octitiofeno
β-2T	β-bitiofeno
β-3T	β-tertiofeno
$\Delta_s^l C_{p,m}^o$	Variação de capacidade calorífica molar padrão associada ao processo de fusão
$\Delta_s^g C_{p,m}^o$	Variação de capacidade calorífica molar padrão associada ao processo de sublimação
$\Delta_l^g C_{p,m}^o$	Variação de capacidade calorífica molar padrão associada ao processo de vaporização
ΔE	Energia de ativação
$\Delta_{int} E_m$	Energia de interação eletrónica
$\Delta_{ass} G_m^o$	Energia de Gibbs molar padrão de auto-associação
$\Delta_s^l G_m^o$	Energia de Gibbs molar padrão de fusão
$\Delta_s^g G_m^o$	Energia de Gibbs molar padrão de sublimação
$\Delta_l^g G_m^o$	Energia de Gibbs molar padrão de vaporização
$\Delta_s^l g^o$	Energia de Gibbs mássica padrão de fusão
$\Delta_s^g g^o$	Energia de Gibbs mássica padrão de sublimação
$\Delta_l^g g^o$	Energia de Gibbs mássica padrão de vaporização
$\Delta_s^g g_v^o$	Energia de Gibbs volúmica padrão de sublimação
$\Delta_s^l H_m^o$	Entalpia molar padrão de fusão
$\Delta_s^g H_m^o$	Entalpia molar padrão de sublimação
$\Delta_l^g H_m^o$	Entalpia molar padrão de vaporização

Lista de Abreviaturas e Símbolos

$\Delta_s^l h^o$	Entalpia mássica padrão de fusão
$\Delta_s^g h^o$	Entalpia mássica padrão de sublimação
$\Delta_l^g h^o$	Entalpia mássica padrão de vaporização
$\Delta_s^g h_v^o$	Entalpia volúmica padrão de sublimação
$\Delta_s^l S_m^o$	Entropia molar padrão de fusão
$\Delta_s^g S_m^o$	Entropia molar padrão de sublimação
$\Delta_l^g S_m^o$	Entropia molar padrão de vaporização
$\Delta_s^l s^o$	Entropia mássica padrão de fusão
$\Delta_s^g s^o$	Entropia mássica padrão de sublimação
$\Delta_l^g s^o$	Entropia mássica padrão de vaporização
$\Delta_s^g s_v^o$	Entropia volúmica padrão de sublimação
$\Delta_{nuc} G$	Energia de Gibbs de nucleação
$\Delta_{sup} G$	Energia de Gibbs de superfície
$\Delta_{vol} G$	Energia de Gibbs volúmica
$\Delta_{s,l}^g V_m$	Variação de volume molar associada a um processo de transição fásica
ε	Absortividade molar
ε	Constante de calibração do microcalorímetro de alta precisão
σ	Condutividade elétrica
σ	Diâmetro da colisão molecular
σ	Número de simetria molecular externa
μ	Potencial químico
μ	Mobilidade de carga
μ_e	Mobilidade de carga de eletrões
μ_p	Mobilidade de carga de lacunas
μ_∞	Mobilidade de carga a uma temperatura infinita
θ	Ângulo de contacto
θ	Temperatura do ponto triplo
φ	Fluxo de energia
ρ	Massa volúmica
λ	Energia de reorganização
λ	Comprimento de onda
λ	Percurso livre médio
$\lambda_{a.e.}$	Comprimento de onda de *absorption edge*
λ_{rel}	Energia de relaxamento
ν	Número de onda
η	Rendimento
ω	Frequência angular
ω_o	Fator de Clausing
$<x^2>$	Média dos valores quadráticos relativos ao deslocamento de carga
$<T>$	Temperatura média

Nota: Optou-se nesta dissertação pela utilização de abreviaturas em inglês.

Constantes e Unidades

Nesta dissertação adotou-se o Sistema Internacional de Unidades. Utilizaram-se em alguns casos múltiplos e submúltiplos de unidades do Sistema Internacional, com base na grandeza dos valores a que essas unidades se referem. As massas molares de todos os compostos referenciados neste trabalho foram determinadas com base nos valores de massas atómicas, retirados da tabela de massas atómicas padrão de 2007 recomendada pela IUPAC. [a)] As constantes fundamentais foram obtidas de acordo com as recomendações do CODATA. [b)]

Os valores experimentais determinados neste trabalho são apresentados sob a forma de $\langle x \rangle \pm \left(t \times s / \sqrt{n} \right)$, sendo $\langle x \rangle$ a média dos resultados experimentais, *s* o desvio padrão, *n* o número de experiências independentes e *t* obtido a partir da distribuição de probabilidade estatística *t* de Student. Adicionalmente, para o cálculo do erro total foi considerada a incerteza associada à calibração dos aparelhos de medição e utilizada a expressão de propagação de erros.

Conversões entre unidades aplicadas nesta dissertação*:*

Temperatura
T / K = (θ / ºC) + 273.15

Pressão
1 bar = 10^5 Pa
1 atm = 101325 Pa
1 cal = 4.184 J

Energia
1 E_h (Hartree) = $4.359744 \cdot 10^{-18}$ J
1 E_h (Hartree) = 2625.500 kJ·mol^{-1}
1 eV = $1.60217657 \cdot 10^{-19}$ J

Comprimento
1 μm = 10^{-6} m
1 nm = 10^{-9} m
1 Å = 10^{-10} m

Constantes fundamentais:

Constante dos gases, R = 8.3144621 J·K^{-1}·mol^{-1}
Constante de Avogadro, N_A = $6.02214129 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Constante de Boltzman, k_B = $1.3806488 \cdot 10^{-23}$ J·K^{-1}
Constante de Planck, h = $6.02606957 \cdot 10^{-34}$ J·s
Velocidade da luz no vazio, c = 299792458 m·s^{-1}
Carga elementar, e = $1.602176565 \cdot 10^{-19}$ C
Constante de massa atómica, m_u = $1.660538921 \cdot 10^{-27}$ kg

[a)] M. Wieser; M. Berglund, Atomic Weights of the Elements 2007 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2131-2156;

[b)] CODATA: http://physics.nist.gov/constants, 10 de Abril de 2015.

Capítulo 1. Contextualização Teórica

1.1. Energia e Sustentabilidade
1.2. Materiais Orgânicos com Aplicação Eletrónica
  1.2.1. Polímeros Condutores
  1.2.2. Líquidos Iónicos
1.3. Materiais Condutores, Semicondutores e Isoladores
  1.3.1. Teoria de Bandas para a Condução Elétrica
1.4. Semicondutores Tipo *P* e Tipo *N*
  1.4.1. Semicondutores Orgânicos
1.5. Condutividade Elétrica de Semicondutores
  1.5.1. Modelo de Solitões, Polarões e Bipolarões
  1.5.2. Mobilidade de Carga
  1.5.3. Mobilidade de Carga em Semicondutores Orgânicos
  1.5.4. Fatores que Influenciam a Mobilidade de Carga de OSCs
    1.5.4.1. Empacotamento Molecular
    1.5.4.2. Desordem Molecular
    1.5.4.3. Temperatura
    1.5.4.4. Campo Elétrico
    1.5.4.5. Impurezas
    1.5.4.6. Pressão
    1.5.4.7. Tamanho e Massa Molecular
  1.5.5. Mecanismos de Transferência de Carga
    1.5.5.1. Regime de *Hopping* e Regime de Bandas
1.6. Díodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)
  1.6.1. Eletroluminescência em OLEDs
  1.6.2. Materiais Transportadores de Lacunas
  1.6.3. Materiais Transportadores de Eletrões
  1.6.4. Materiais Injetores e Bloqueadores de Carga
  1.6.5. Materiais Eletroluminescentes
  1.6.6. Líquidos Iónicos
  1.6.7. Eficiência Quântica de Emissão

1.7. Células Solares Orgânicas Fotovoltaicas (OPVs)
1.7.1. Mecanismos de Produção de Energia Elétrica em OPVs
1.7.2. Materiais Doadores de Eletrões (D)
1.7.3. Materiais Aceitadores de Eletrões (A)
1.7.4. Elétrodos
1.7.5. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSCs)
1.7.5.1. Corantes
1.7.5.2. Óxidos Semicondutores
1.7.5.3. Eletrólitos
1.8. Transístores Orgânicos de Efeito de Campo (OFETs)
1.8.1. Transístores Metal-Isolador-Semicondutor, Metal-Semicondutor e de Filme Fino.
1.8.2. Transístores de Filme Fino: OFETs
1.8.3. Transístores Orgânicos Eletroluminescentes (OLETs)
1.9. Filmes Finos e Técnicas de Deposição
1.9.1. Nanotecnologia
1.9.2. Técnicas de Deposição de Filmes Finos
1.9.2.1. Deposição com Auxílio de Precursor
1.9.2.1.1. Revestimento por Centrifugação (*Spin Coating*, SC)
1.9.2.1.2. Galvanoplastia/Eletrodeposição
1.9.2.1.3. Deposição em Banho Químico (CBD)
1.9.2.1.4. Deposição Química em Fase Gasosa (CVD)
1.9.2.1.5. Deposição por Camada Atómica (ALD)
1.9.2.2. Deposição sem Auxílio de Precursor (Deposição física, PVD)
1.9.2.2.1. Deposição por Sublimação/Vaporização sob Pressão Reduzida
1.9.2.2.2. Deposição por Pulverização Catódica (*Sputtering*)
1.9.2.2.3. Deposição por Laser Pulsado (PLD)
1.9.2.2.4. Deposição por Arco Catódico (arc-PVD)
1.9.2.2.5. Deposição por *Electrospray* e *Electrospinning*
1.9.3. Formação de Filmes Finos
Referências

1.1. Energia e Sustentabilidade

Os grandes avanços alcançados nos últimos anos pela ciência e engenharia dos materiais orgânicos semicondutores (OSCs), juntamente com novas abordagens para a construção e caracterização de materiais estruturados e nanoestruturados, levaram a uma revolução na conceção de dispositivos eletrónicos orgânicos e híbridos, tais como díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células orgânicas fotovoltaicas (OPVs), transístores orgânicos de efeito de campo (OFETs), e transístores orgânicos emissores de luz (OLETs). [1.1-1.6] Os trabalhos nesta área assumem grande relevância no desenvolvimento de novas fontes de energia renovável, o qual é impulsionado pela crescente preocupação sobre o aquecimento global e o esgotamento na oferta de fontes de combustíveis fósseis. Nos últimos anos, o número de publicações científicas nas áreas da energia, eletrónica de materiais orgânicos e líquidos iónicos tem aumentando significativamente, aproximando-se das necessidades atuais da sociedade. [1.7-1.12]

A investigação e desenvolvimento nesta área tiveram um grande impulso desde a década de noventa, com o objetivo de se aumentar a eficiência elétrica, custo de produção e tempo de vida de vários dispositivos eletrónicos. Existem atualmente empresas como a KODAK, a DUPONT e a SONY, que têm apresentado soluções tecnológicas para o fabrico de dispositivos de imagem e outras como a OSRAM, NOVALED e a PHILIPS que se concentram no desenvolvimento de dispositivos de iluminação. A nível da União Europeia, esta área de investigação foi considerada prioritária, o que levou à formação de um grande consórcio para I&D envolvendo empresas e centros de investigação. [1.13] Atualmente, mais de 20% de toda a energia elétrica produzida no planeta é utilizada para iluminação, produzindo uma elevada quantidade de gases de efeito estufa. A iluminação OLED é, pelo menos, 5 vezes mais eficiente do que a iluminação incandescente convencional e pode resultar numa grande diminuição na emissão de gases de efeito estufa. [1.13]

Relativamente a dispositivos de imagem, o interesse energético em semicondutores orgânicos decorre da possibilidade de se produzirem dispositivos de baixo custo, grande área, leves, flexíveis e capazes de substituir os convencionais dispositivos inorgânicos em televisores, monitores, computadores portáteis, PDAs, relógios, telemóveis, entre outros. Os materiais semicondutores orgânicos apresentam elevada estabilidade térmica, facilidade de síntese e purificação e menor custo que os típicos semicondutores de silício. [1.14-1.16]

1.2. Materiais Orgânicos com Aplicação Eletrónica

1.2.1. Polímeros Condutores

Os semicondutores orgânicos derivam dos polímeros condutores, materiais capazes de conduzir a corrente elétrica. A ideia de que um sólido orgânico pode apresentar uma condutividade elétrica semelhante à dos metais foi proposta há mais de meio século. Porém, as tentativas para se obter um polímero condutor fracassaram durante vários anos e só na década de 70, uma classe de polímeros foi preparada com a capacidade de conduzir eletricidade com uma condutividade elétrica característica dos metais à temperatura ambiente. [1.17, 1.18]

A descoberta dos polímeros condutores ocorreu, acidentalmente, no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (PA), um estudante de Shirakawa produziu um filme parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes superior à necessária. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com Alan Heeger e Alan MacDiarmid, averiguou que, após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme flexível se tornava numa folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica aumentava consideravelmente ($\sigma = 10^3$ S/m). A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. [1.17, 1.18]

A descoberta dos polímeros condutores foi tão revolucionária que o Prémio Nobel da Química (2000) foi concedido aos três investigadores pelos seus trabalhos pioneiros na área. [1.19] O número de trabalhos e publicações nesta área continua em crescimento exponencial, incrementando o número de investigadores e unidades de investigação dedicadas aos materiais com interesse eletrónico e tecnológico.

As classes mais importantes de polímeros condutores englobam os politiofenos (PTH), poliacenos (PAC), polifluorenos (PF), polipirenos (PPyr), polifuranos, poliazulenos, poliacetilenos (PA), poli-*p*-fenilenos (PPP), poli-*p*-fenilvinilenos (PPV), polipirróis (PPy), policarbazóis, poliindóis, poliazepinas, poli(sulfetos de *p*-fenileno) e polianilinas (PANI).[1.20-1.25] A estrutura molecular de alguns polímeros condutores de grande relevância tecnológica está esquematizada na figura 1.1.

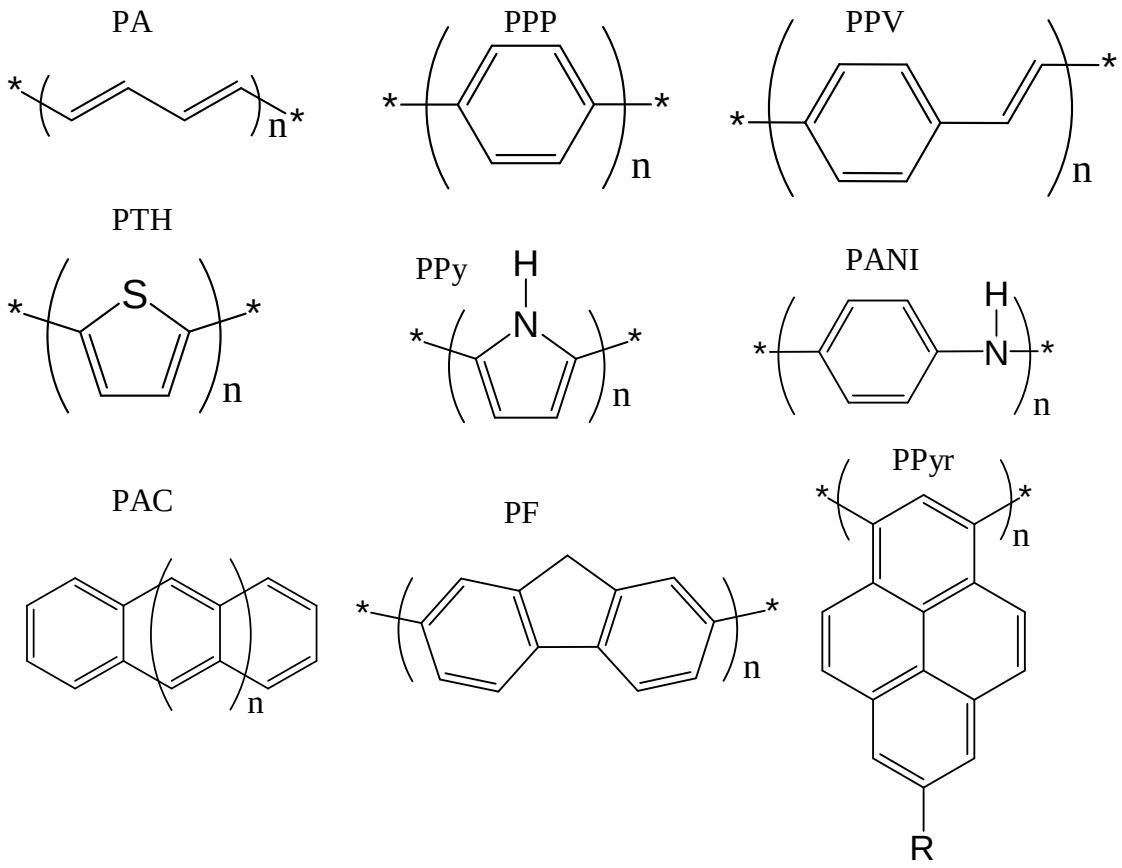


Figura 1.1. Estrutura molecular de alguns polímeros condutores: poliacetilenos (PA); poli-*p*-fenilenos (PPP); poli-*p*-fenilvinilenos (PPV); politiofenos (PTH); polipirróis (PPy); polianilinas (PANI); poliacenos (PAC); polifluorenos (PF); polipirenos (PPyr).

Oligómeros de polímeros condutores e seus derivados fazem parte dos materiais semicondutores orgânicos. A condutividade elétrica destes materiais resulta da deslocalização eletrónica ao longo do esqueleto polimérico (polímeros conjugados). Por apresentarem propriedades elétricas, magnéticas e óticas típicas de metais e semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores e seus derivados são designados de "metais sintéticos". Os polímeros conjugados possuem várias aplicações devido à sua química, eletroquímica, estabilidade térmica, condutividade elétrica no estado oxidado, versatilidade estrutural, facilidade de síntese e baixo custo de produção. Como exemplo de aplicações podem-se referir transístores de efeito de campo (OFETs), dispositivos eletroluminescentes, díodos emissores de luz (OLEDs), células solares fotovoltaicas (OPVs), moduladores de luz, resistências fotoquímicas, baterias, sensores químicos, interruptores fotocromáticos, microcavidades e *lasers*. [1.26-1.29]

1.2.2. Líquidos Iónicos

Neste trabalho é proposta a utilização de líquidos iónicos (ILs) como componentes de filmes finos para OLEDs. ILs são geralmente constituídos por um catião orgânico e um anião inorgânico e podem ser aplicados em diversos processos físico-químicos tais como métodos de separação (extração), síntese, catálise, eletroquímica, cromatografia, entre outros. Por comparação com solventes orgânicos convencionais, o uso de líquidos iónicos pode ser vantajoso, devido à baixa volatilidade e à condutividade térmica e elétrica destes materiais. Um grande número de propriedades de ILs, tais como a temperatura de fusão, o carácter ácido ou básico, a tensão superficial, solubilidade em água e em solventes orgânicos, pode ser ajustado pela modificação do anião, do catião, ou de ambos.

Segundo vários autores, os líquidos iónicos apresentam algumas propriedades comuns tais como a alta viscosidade, condutividade elétrica, elevada condutividade térmica e muito baixa pressão de vapor à temperatura ambiente. Contudo, estudos recentes e mais aprofundados englobando a determinação de propriedades termofísicas de ILs mostraram que a maioria dessas propriedades varia com o tamanho da cadeia alquílica presente no líquido iónico. [1.30-1.35] Os líquidos iónicos estudados neste trabalho derivam do catião imidazólio, cujas volatilidades, tensões superficiais e viscosidades foram previamente determinadas no grupo de investigação. [1.36-1.40] Uma característica peculiar destes compostos é a grande variação das suas propriedades em função da natureza do anião, assim como da cadeia alquílica associada ao catião imidazólio. O grande interesse na utilização de líquidos iónicos baseia-se nos princípios da química verde, visando processos químicos ambientalmente mais limpos e seletivos, sendo uma das preocupações, a substituição de solventes orgânicos nocivos. [1.41-1.43]

A possibilidade de utilizar líquidos iónicos em dispositivos eletrónicos surge como uma tarefa ambiciosa para o seu *design* e eficiência. É proposto que os ILs possam ser utilizados como componentes de uma das camadas do OLED, sob a forma de compósitos ou materiais híbridos com alguns semicondutores orgânicos. A diferenciação estrutural dos ILs, que deriva da existência simultânea de regiões com forte localização de carga e elevada aromaticidade, pode ser muito útil no balanceamento de cargas no interior do dispositivo. O conhecimento já adquirido de algumas propriedades termofísicas de ILs é um suporte importante para a formação de filmes finos destes compostos por métodos de deposição física.

1.3. Materiais Condutores, Semicondutores e Isoladores

De acordo com as suas propriedades elétricas, os materiais podem ser classificados como isoladores, semicondutores, condutores e supercondutores. Um material isolador apresenta uma condutividade elétrica baixa (elevada resistividade). De forma distinta aos isoladores, nos materiais condutores de eletricidade a resistividade é baixa. Os materiais semicondutores apresentam uma condutividade e resistividade elétrica intermédia entre isoladores e condutores. Os semicondutores são isolantes a temperaturas baixas, um comportamento contrário ao observado nos metais (condutores). A condutividade dos materiais semicondutores inorgânicos aumenta de forma acentuada com a temperatura. Geralmente, os materiais inorgânicos utilizados na indústria eletrónica incluem os semicondutores de germânio e de silício, os arsenetos de gálio ou índio, o nitreto de gálio e o sulfeto de cádmio.

A supercondutividade é verificada em materiais capazes de conduzir corrente elétrica a temperaturas próximas do zero absoluto. A resistividade elétrica da maioria dos condutores metálicos diminui com a temperatura, embora esse decréscimo seja limitado pela existência de impurezas no metal. Apesar desse decréscimo, verifica-se resistência à circulação livre de cargas elétricas mesmo a temperaturas baixas. No entanto, no caso de um supercondutor, a resistividade elétrica é praticamente inexistente a temperaturas próximas de 0 K, pelo que a condução elétrica destes materiais é bastante elevada abaixo da temperatura crítica (temperatura, a partir da qual a resistividade do material tende para zero). Alguns materiais apresentam temperaturas críticas mais altas, viabilizando novas perspetivas no desenvolvimento de supercondutores próximos da temperatura ambiente. [1.44-1.48]

O esquema da figura 1.2. ilustra as diferentes condutividades exibidas por materiais condutores, semicondutores e isoladores. Os condutores apresentam geralmente uma condutividade elétrica superior a 10^3 S/cm, os isoladores um valor inferior a 10^{-7} S/cm e os semicondutores um valor intermédio de acordo com o grau de dopagem. Os supercondutores podem atingir condutividades elétricas superiores a 10^{16} S/cm. Os polímeros são geralmente materiais isoladores elétricos, no entanto, a classe dos polímeros conjugados apresenta semicondutividade que pode ser incrementada pela adição de espécies dopantes. [1.49-1.53] A tabela 1.1. apresenta a condutividade de alguns polímeros condutores após dopagem com outros materiais.

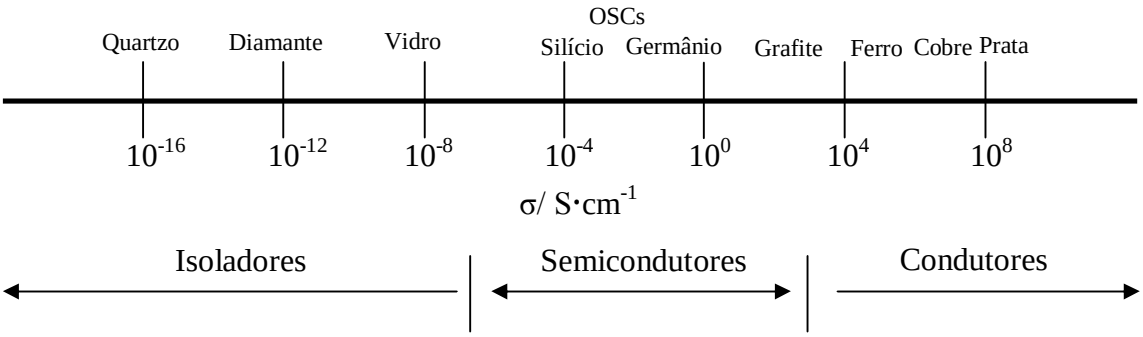


Figura 1.2. Condutividade elétrica de materiais isoladores, semicondutores e condutores.

Tabela 1.1. Condutividade elétrica de alguns polímeros conjugados dopados. (Adaptado de [1.24]).

Polímero conjugado	Material dopante	σ/ S·cm^{-1}
Poliacetileno	I_2; Br_2, Li; Na; AsF_5	10^4
Polipirrol	BF_4^-; ClO_4^-; Tos	10^3
Politiofeno	BF_4^-; ClO_4^-; $FeCl_4^-$; Tos	10^3
Poli(3-alquil-tiofeno)	BF_4^-; ClO_4^-; $FeCl_4^-$	10^3-10^4
Poli(sulfeto de *p*-fenileno)	AsF_5	500
Poli-*p*-fenilvinileno	AsF_5	10^4
Poli-*p*-fenileno	AsF_5; Li; K	10^3
Poliazuleno	BF_4^-; ClO_4^-	1
Polifurano	BF_4^-; ClO_4^-	100
Polianilina	HCl	200

1.3.1. Teoria de Bandas para a Condução Elétrica

O conceito de condução elétrica em sólidos pode ser explicado pela teoria de bandas. Os eletrões de cada átomo estão sujeitos à interação com átomos vizinhos, pelo que os níveis de energia ocupados por cada eletrão são perturbados pela vizinhança atómica. Assim, uma aproximação de um grande número de átomos resulta num grande número de níveis com energia semelhante. Desta forma, forma-se uma banda de energia quase contínua ao invés dos níveis de energia perfeitamente discretos e quantificados que cada átomo possuía na sua forma individual. [1.54, 1.55] Os eletrões de valência encontram-se ligados a átomos individuais, ocupando as orbitais mais externas do núcleo e constituem a banda de valência (VB), que é inerte do ponto de vista da condução elétrica. Os eletrões de condução, pouco atraídos pelo núcleo, encontram-se na banda de condução (CB), movimentando-se livremente na estrutura atómica do material condutor. Assim, as orbitais completamente preenchidas formam a banda de valência, enquanto as orbitais vazias ou semipreenchidas formam a banda de condução. A diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução assume um papel determinante para as propriedades condutoras de um determinado material. Na idealidade, num condutor perfeito a diferença de energia entre as duas bandas (*band gap*) é nula. A *band gap* (E_g) é também designada de banda proibida, visto que nela não existem níveis de energia que possam ser ocupados pelos eletrões. Num semicondutor *a band gap* é pequena, enquanto num isolador a *band gap* é demasiado larga, pelo que os eletrões estão praticamente impedidos de ocupar a banda de condução, impedindo o fluxo de cargas elétricas.

Um sólido é geralmente considerado um condutor quando a energia da sua *band gap* é nula, semicondutor se a *band gap* é inferior a 3 eV e isolador para *gaps* superiores a 3 eV. [1.56-1.58] Os materiais semicondutores podem ser inorgânicos (ISCs) ou orgânicos (OSCs), sendo que nos OSCs a HOMO (orbital ocupada de maior energia) e a LUMO (orbital desocupada de menor energia) são análogas à banda de valência e de condução, respetivamente. [1.59,1.60] A relação energética entre as bandas de condução e de valência de materiais isoladores, semicondutores e condutores está esquematizada na figura 1.3.

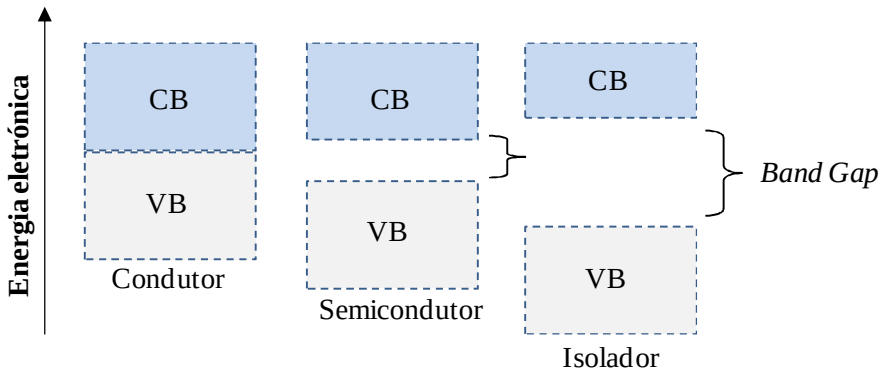


Figura 1.3. Diagrama energético das bandas de valência (VB), condução (CB) e *band gap* de condutores, semicondutores e isoladores.

Um polímero condutor apresenta uma energia de *band gap* compreendida entre 1 e 3 eV. De acordo com a estrutura molecular de oligómeros de polímeros condutores (figura 1.1.), o seu esqueleto polimérico consiste em sistemas π conjugados nos quais se encontram os eletrões π, pouco atraídos a um átomo individual. A conjugação eletrónica é característica de sistemas moleculares que alternam entre ligações simples e ligações duplas, das quais resulta a presença de eletrões deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. O poliacetileno é um sistema modelo que corrobora que a presença de um sistema π-conjugado é um requisito para que um material orgânico possa ser semicondutor/condutor. As desvantagens dos materiais cujos sistemas poliméricos apresentam deslocalização eletrónica são as fracas propriedades mecânicas e a baixa solubilidade, dificultando muitas das potenciais aplicações tecnológicas. Um polímero cuja condutividade seja muito reduzida pode facilmente tornar-se condutor por processos de dopagem. O mecanismo de dopagem de oligómeros de polímeros condutores difere do observado nos tradicionais semicondutores inorgânicos. [1.61]

1.4. Semicondutores Tipo *P* e Tipo *N*

Os semicondutores tradicionais (inorgânicos) apresentam uma energia de *band gap* na ordem de 1 eV. O silício (*band gap* ≈ 1.2 eV) e o germânio (*band gap* ≈ 0.8 eV) são os semicondutores de maior relevância na indústria eletrónica. [1.62-1.65] A temperaturas baixas são isoladores, visto que dificilmente um eletrão de valência consegue passar para a banda de condução. No entanto, por aumento da temperatura é possível a transição eletrónica e na presença de um campo elétrico externo o material torna-se semicondutor. Quando um eletrão salta para a banda de condução deixa uma lacuna na banda de valência. Assim que um eletrão ocupa esse nível ocorre o movimento de uma carga positiva (lacuna). Este mecanismo é típico de semicondutores puros - semicondutores intrínsecos. Os semicondutores extrínsecos derivam dos semicondutores intrínsecos por dopagem com outras substâncias (muitas vezes designadas de impurezas), aperfeiçoando o seu comportamento elétrico.

A condução de corrente elétrica em semicondutores ocorre através do movimento de eletrões e de lacunas, que em conjunto formam os transportadores de carga. Por adição de espécies dopantes é incrementado o número de transportadores de carga existentes no semicondutor: designado do tipo *p* quando o número de lacunas é preponderante e do tipo *n* quando o número de eletrões predomina. A dopagem de um semicondutor condiciona a localização de regiões do tipo *p* e tipo *n* (junções *p-n*) responsáveis pelo desempenho destes materiais em dispositivos eletrónicos. Agentes dopantes aceitadores de eletrões dão origem a semicondutores do tipo *p*, enquanto dopantes doadores de eletrões originam semicondutores do tipo *n*.

O silício é um semicondutor intrínseco que apresenta quatro eletrões de valência (configuração eletrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) responsáveis pelas ligações covalentes formadas pelos seus átomos. Junções *p-n* num cristal único de silício (ou germânio) originam vários tipos de dispositivos semicondutores tais como díodos de junção *p-n* e transístores *p-n-p.* Os dopantes mais comuns são os elementos dos grupos 13 e 15 da tabela periódica. Os elementos do grupo 13, tais como o boro, alumínio, gálio e índio, apresentam três eletrões de valência fazendo deles aceitadores de eletrões e originando semicondutores extrínsecos do tipo *p*. Por dopagem, quando um ou mais desses elementos substitui átomos de silício no cristal, são criadas lacunas que se movem em torno da estrutura contribuindo para o transporte de carga (transporte de lacunas). Por sua vez, elementos do grupo 15, tais como o fósforo e o arsénio, apresentam cinco eletrões de valência e podem atuar como doadores de eletrões, originando semicondutores extrínsecos do tipo *n*. Num cristal de silício dopado com átomos de fósforo é incrementado o número de eletrões, fazendo deste

material um bom transportador de carga. A figura 1.4 ilustra a estrutura molecular de semicondutores extrínsecos tipo *p* e tipo *n*.

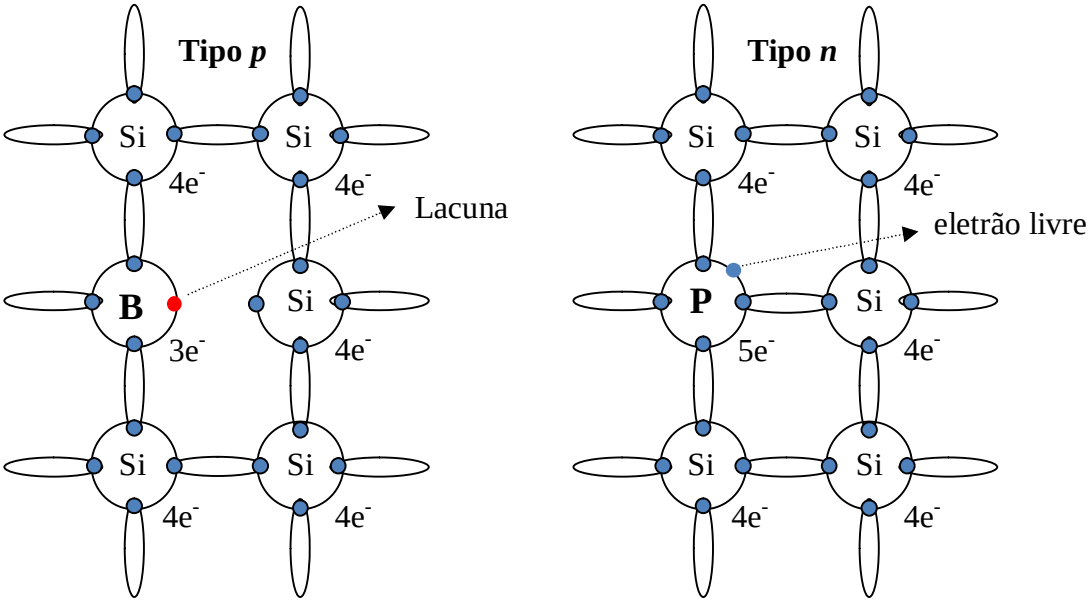


Figura 1.4. Representação esquemática da estrutura molecular de um semicondutor de silício do tipo *p* por adição de um átomo de boro e de um semicondutor tipo *n* por adição de um átomo de fósforo.

1.4.1. Semicondutores Orgânicos

A semicondutividade em materiais orgânicos é exibida em compostos orgânicos e organometálicos com elevada deslocalização eletrónica, maioritariamente derivados dos polímeros condutores. Tal como nos semicondutores inorgânicos tradicionais, a condutividade elétrica pode ser incrementada por dopagem e o mecanismo de condução está associado ao transporte de lacunas e eletrões. No entanto, contrariamente aos semicondutores usuais, no caso dos OSCs a dopagem ocorre por um processo de oxidação ou redução ao invés da substituição de átomos.

A oxidação traduz-se na formação de um semicondutor orgânico do tipo *p* e a redução na formação de um semicondutor orgânico do tipo *n*. A dopagem tipo *p* pode, por exemplo, ser realizada por adição de halogéneos e a dopagem tipo *n* por adição de metais alcalinos, como exemplificado nas equações 1.1 e 1.2 referentes à dopagem do poliacetileno (PA).

$$[\mathrm{CH}]_n + \frac{3}{2}a\mathrm{X}_2 \rightarrow [\mathrm{CH}]_n^{a+} + a\mathrm{X}_3^- \quad (1.1)$$

$$[\mathrm{CH}]_n + a\mathrm{M} \rightarrow [\mathrm{CH}]_n^{a-} + a\mathrm{M}^+ \quad (1.2)$$

em que $[\mathrm{CH}]_n$ traduz o poliacetileno, X o átomo de halogéneo que promove a oxidação e M o metal alcalino que promove a redução. Assim, na dopagem tipo *p* (oxidação) é retirado um eletrão à cadeia polimérica, enquanto na dopagem tipo *n* (redução) um eletrão é adicionado. De acordo com as equações apresentadas, no caso da oxidação, a espécie halogenada (aceitador de eletrões) atrai um eletrão do poliacetileno, pelo que este fica sob a forma catiónica; no caso da redução o metal cede um eletrão (doador de eletrões) ao PA e este fica sob a forma aniónica. [1.61]

Tomando como exemplo o poliacetileno, verifica-se que os semicondutores orgânicos, além do sistema π-conjugado, podem apresentar contra-iões devido a fenómenos de dopagem, pelo que a estrutura do material orgânico e a natureza do agente dopante contribuem para a condutividade elétrica dos OSCs. Processos de dopagem podem ser efetuados por métodos químicos e eletroquímicos, bem como por intermédio de métodos fotoquímicos (para OPVs) e métodos de injeção de carga (para OLEDs). [1.61]

O grau de dopagem em semicondutores inorgânicos é bastante reduzido, contudo, pode atingir 50 % nos polímeros condutores. A densidade de carga nos semicondutores orgânicos é bastante mais elevada que aquela que os típicos semicondutores de silício apresentam, no entanto, devido aos defeitos e falhas cristalinas, a mobilidade de eletrões e lacunas é bastante menor nos materiais orgânicos, condicionando fortemente a sua condução elétrica.

1.5. Condutividade Elétrica de Semicondutores

A condutividade elétrica (σ) é a propriedade essencial para que um material possa ser designado de condutor. Quando a condutividade se deve apenas à presença de eletrões, σ pode ser expressa de acordo com a equação 1.3.

$$\sigma = n \times e \times \mu_e \quad (1.3)$$

em que *e* é carga do eletrão, *n* a densidade de eletrões e μ_e a mobilidade de carga. Esta equação, característica dos metais, pode ser aplicada aos semicondutores tipo *n*. Para semicondutores tipo *p* a condutividade induzida pela presença de lacunas expressa-se segundo a equação 1.4.

$$\sigma = p \times e \times \mu_p \quad (1.4)$$

em que, neste caso, *p* denomina a densidade de lacunas e μ_p a sua mobilidade. No caso de um semicondutor que apresente transportadores de eletrões e lacunas, a condutividade total é calculada de acordo com a equação 1.5.

$$\sigma = e \times \left(n \times \mu_n + p \times \mu_p \right) \quad (1.5)$$

A densidade de carga é superior em semicondutores orgânicos dopados, no entanto, a mobilidade de carga é mais elevada em semicondutores inorgânicos, pelo que, estes apresentam geralmente maior condutividade. Nos metais, os eletrões "livres" assumem o papel de transportadores de carga na presença de um campo elétrico externo, enquanto que nos semicondutores o transporte de carga é balanceado por eletrões e por lacunas produzidos maioritariamente por dopagem tipo *n* e tipo *p*. [1.66]

1.5.1. Modelo de Solitões, Polarões e Bipolarões

O transporte de carga em polímeros condutores é descrito por um modelo de bandas em que as propriedades elétricas do semicondutor se encontram fortemente dependentes da energia de *band gap*. Os processos de dopagem promovem significativamente a formação de espécies carregadas com condutividade elétrica. As cadeias poliméricas são carregadas negativamente num processo de redução e positivamente num processo de oxidação. A eletroneutralidade do polímero é garantida pela formação de contra-iões que se difundem ao longo da cadeia polimérica.

Este mecanismo, inicialmente implementado para caracterizar defeitos em sólidos inorgânicos, foi proposto por Brédas nos anos 80 e designa-se por modelo de polarões e bipolarões [1.67,1.68] que concomitantemente com o modelo de solitões, [1.68,1.69] descreve a condutividade elétrica em polímeros condutores e seus oligómeros. A carga, o spin e a natureza química associada a estes estados eletrónicos são apresentadas na tabela 1.2.

Tabela 1.2. Natureza química, carga e spin de solitões, polarões e bipolarões. (Adaptado de [1.61]).

Estado eletrónico	Natureza química	Carga	Spin
Solitão positivo	Catião	+e	0
Solitão negativo	Anião	-e	0
Solitão neutro	Radical neutro	0	1/2
Polarão positivo	Radical positivo	+e	1/2
Polarão negativo	Radical negativo	-e	1/2
Bipolarão positivo	Dicatião	+2e	0
Bipolarão negativo	Dianião	-2e	0

Um mecanismo de oxidação-redução leva à remoção ou injeção de um eletrão à cadeia polimérica sendo originado um catião (solitão positivo) ou um anião (solitão negativo) cujo spin é nulo (S=0). O modelo de solitões aplica-se a polímeros condutores que apresentam estados degenerados (iguais níveis de energia), nomeadamente, o poliacetileno. Neste modelo, a condução do eletrão requer que as bandas estejam totalmente preenchidas no estado fundamental. [1.61,1.70] No entanto, o

modelo de solitões não explica o comportamento da maioria dos polímeros conjugados, nomeadamente o politiofeno e a polianilina (polímeros que apresentam estados não degenerados). Nestes, a remoção inicial de um eletrão induz a formação de um estado eletrónico denominado por polarão, ao qual se associa uma distorção da cadeia polimérica para uma nova estrutura de maior afinidade eletrónica, pelo que a localização de carga num oligómero é energeticamente favorecida por oxidação com distorção do esqueleto polimérico.

Contrariamente ao solitão, um polarão define-se como um estado eletrónico de spin 1/2 (S=1/2), acompanhado por uma distorção na rede polimérica e a presença de dois estados eletrónicos de diferente energia, posicionados entre a banda de valência e a banda de condução, em que o estado de menor energia é ocupado por um eletrão. A remoção de um segundo eletrão origina um novo estado eletrónico designado por bipolarão de spin nulo (S=0) e uma maior distorção da rede polimérica. Os bipolarões também formam dois estados eletrónicos, embora mais próximos energeticamente. Com níveis de dopagem bastante elevados, estes estados (polarão e bipolarão) podem ser alargados e originar bandas. [1.61,1.71,1.72] As bandas de bipolarões são responsáveis pela diminuição da energia de *band gap* e pelo aumento da condutividade elétrica.

Os modelos de solitões, polarões e bipolarões estão esquematizados nas figuras 1.5 e 1.6. Solitões e polarões positivos são obtidos por oxidação, enquanto solitões e polarões negativos são obtidos por redução. A oxidação e a redução podem ser facilmente induzidas por dopagem do polímero condutor com halogéneos e metais alcalinos, respetivamente. A figura 1.7 ilustra as estruturas esquemáticas de solitões de poliacetileno (degenerado) e na figura 1.8 estão esquematizadas as estruturas de polarões e bipolarões de politiofeno (não degenerado).

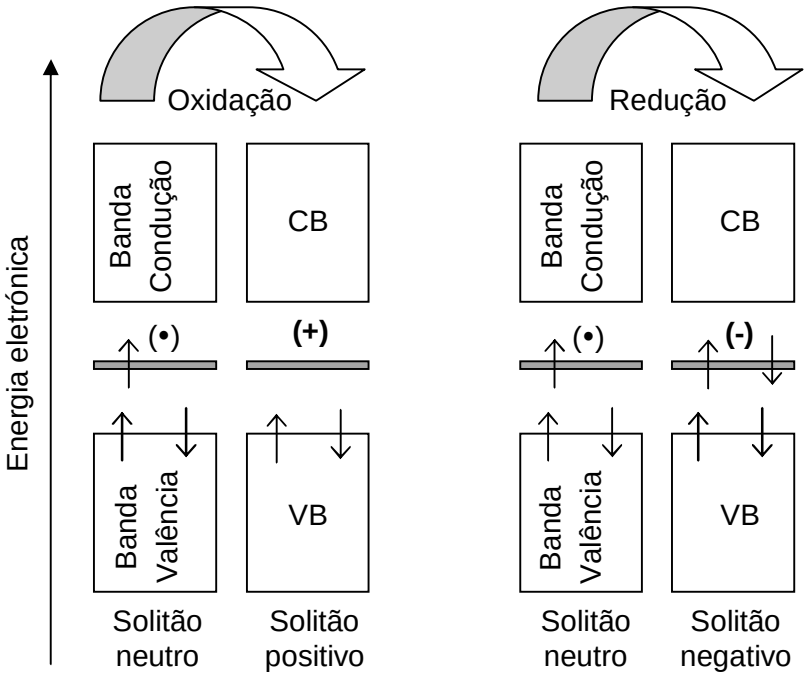


Figura 1.5. Modelo de solitões para um polímero condutor degenerado.

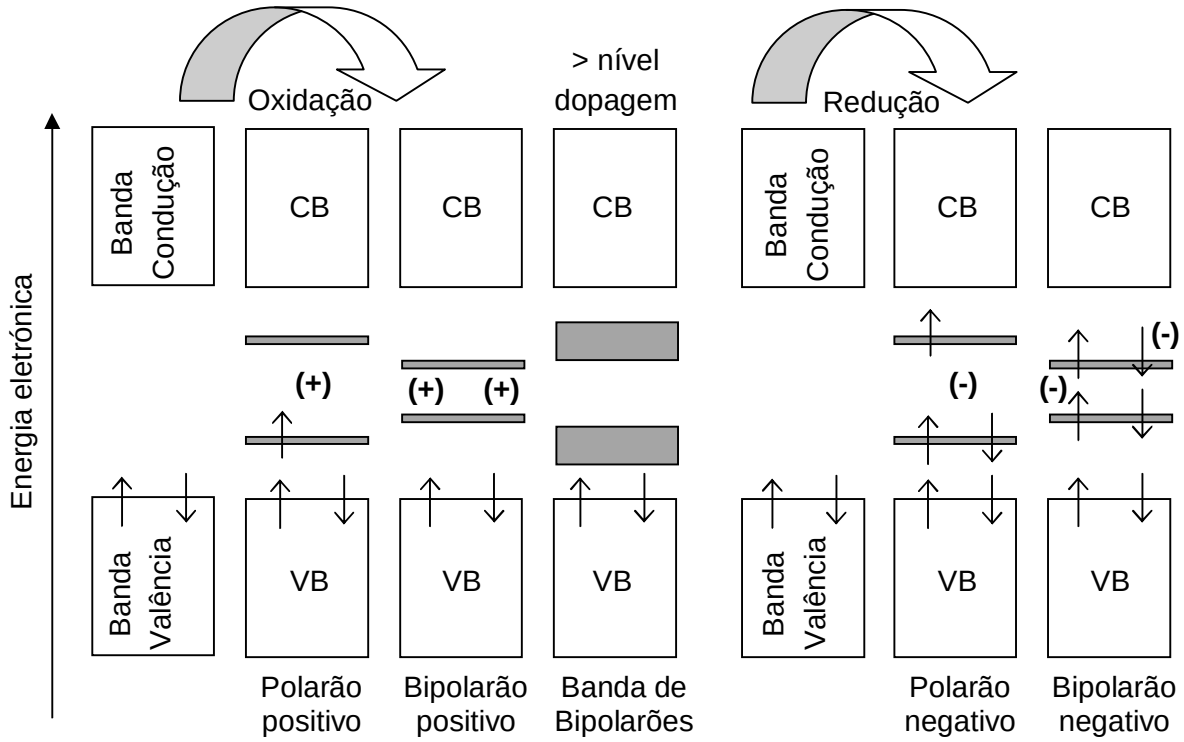


Figura 1.6. Modelo de polarões e bipolarões para um polímero condutor não degenerado.

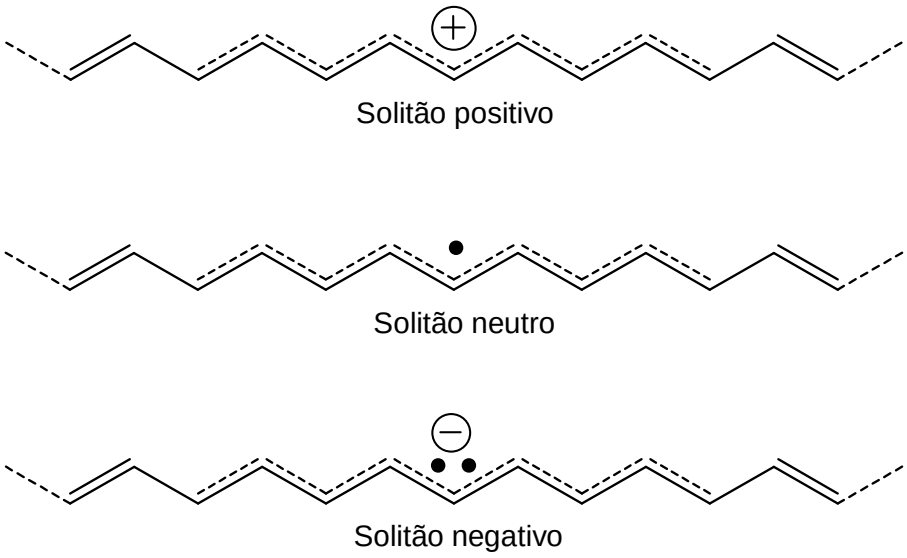


Figura 1.7. Estrutura esquemática de solitões positivos, neutros e negativos em poliacetilenos.

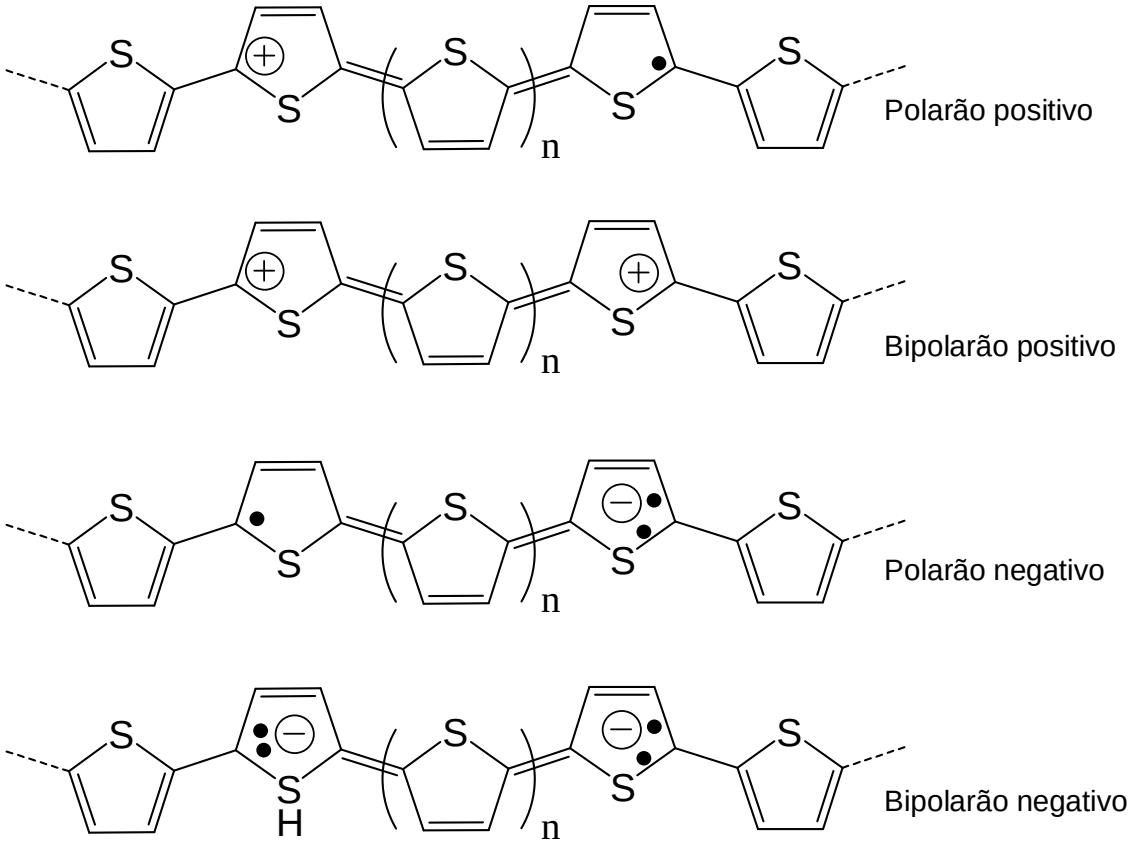


Figura 1.8. Estrutura esquemática de polarões e bipolarões positivos e negativos em politiofenos.

O modelo de solitões, polarões e bipolarões é o modelo atualmente aceite para descrever a condutividade elétrica em polímeros condutores. Assim, os transportadores de carga em polímeros condutores diferem dos eletrões característicos da condução em metais e semicondutores inorgânicos. A dopagem de semicondutores orgânicos assume uma relevância extrema para a condutividade de oligómeros de polímeros condutores, podendo também ser vantajosa para um aumento de solubilidade.

Nos últimos trinta anos, o avanço científico e tecnológico no desenvolvimento de novos polímeros condutores permitiu aumentar exponencialmente a condutividade e solubilidade destes materiais. Naarmann e seus colaboradores reportaram que o poliacetileno pode apresentar uma condutividade elétrica superior a 10^4 S/cm [1.73], comparável à condutividade de metais tradicionais como por exemplo o chumbo. A condutividade de PA dopado continua a ser incrementada e um valor de 10^5 S/cm foi obtido por Tsukomoto. [1.74] Elevadas condutividades elétricas foram também verificadas para oligómeros dopados de poliacenos, [1.75] poli-*p*-fenilvinileno, [1.76] politiofenos, [1.77] polipirróis [1.78] e polianilinas. [1.79].

1.5.2. Mobilidade de Carga

O rápido desenvolvimento desta área de investigação levou vários autores a desenvolver ou aperfeiçoar modelos para interpretação do transporte de carga em semicondutores orgânicos. OSCs podem ser divididos em duas categorias: pequenas moléculas, nomeadamente derivados de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e oligómeros/polímeros condutores. A síntese e dopagem de derivados de polímeros condutores e semicondutores orgânicos são realizadas de acordo com a preferência de condução de carga: transporte de lacunas ou transporte de eletrões. A condução elétrica está fortemente limitada por falhas e defeitos estruturais da rede cristalina que afeta a mobilidade de eletrões e lacunas.

A propriedade mais importante que caracteriza o transporte de carga em OSCs é a mobilidade dos transportadores de eletrões ou lacunas. [1.2] Na ausência de um campo elétrico externo, o transporte ocorre unicamente de forma difusiva de acordo com a equação 1.6.

$$\left\langle x^2 \right\rangle = n \times D \times t \quad (1.6)$$

em que $\left\langle x^2 \right\rangle$ descreve a média dos valores quadráticos relativos ao deslocamento de carga, *D* é o coeficiente de difusão, *t* o tempo e *n* um valor fixo relativo a um sistema unidimensional (*n*=2), bidimensional (*n*=4) ou tridimensional (*n*=6). O coeficiente de difusão relaciona-se com a mobilidade de carga de acordo com a equação de Einstein-Smoluchowski, equação 1.7.

$$\mu = \frac{e \times D}{k_B \times T} \quad (1.7)$$

em que *e* denota a carga do eletrão, *T* a temperatura, k_B é a constante de Boltzmann e μ a mobilidade de carga.

A aplicação de um campo elétrico externo induz a migração de cargas ao longo do material orgânico e a mobilidade de carga é obtida de acordo com a equação 1.8.

$$\mu = \frac{v}{F} \quad (1.8)$$

em que v é a velocidade das cargas e *F* a amplitude do campo elétrico. A mobilidade de carga é geralmente expressa em $cm^2/(V \cdot s)$. [1.2] A mobilidade de carga pode ser determinada por várias técnicas experimentais, das quais se destacam o método de tempo de voo (TOF), [1.80-1.85] o método de efeito de campo (FET) [1.86,1.87] e o método de corrente limitada por carga espacial (SCLC). [1.88-1.91]

1.5.3. Mobilidade de Carga em Semicondutores Orgânicos

O transporte de carga em moléculas orgânicas é um dos temas de maior estudo e impacte para a física e engenharia eletrónica. Em alguns sistemas, por processos de sublimação sob pressão reduzida, é possível a formação de cristais bem definidos, o que impulsiona o estudo das suas propriedades elétricas. A mobilidade de carga à temperatura ambiente varia geralmente entre 0.1 e 20 $cm^2/(V \cdot s)$ para materiais cristalinos, sendo normalmente inferior para compostos amorfos. A estrutura dos materiais semicondutores orgânicos de maior relevância e estudo é apresentada na figura 1.9.

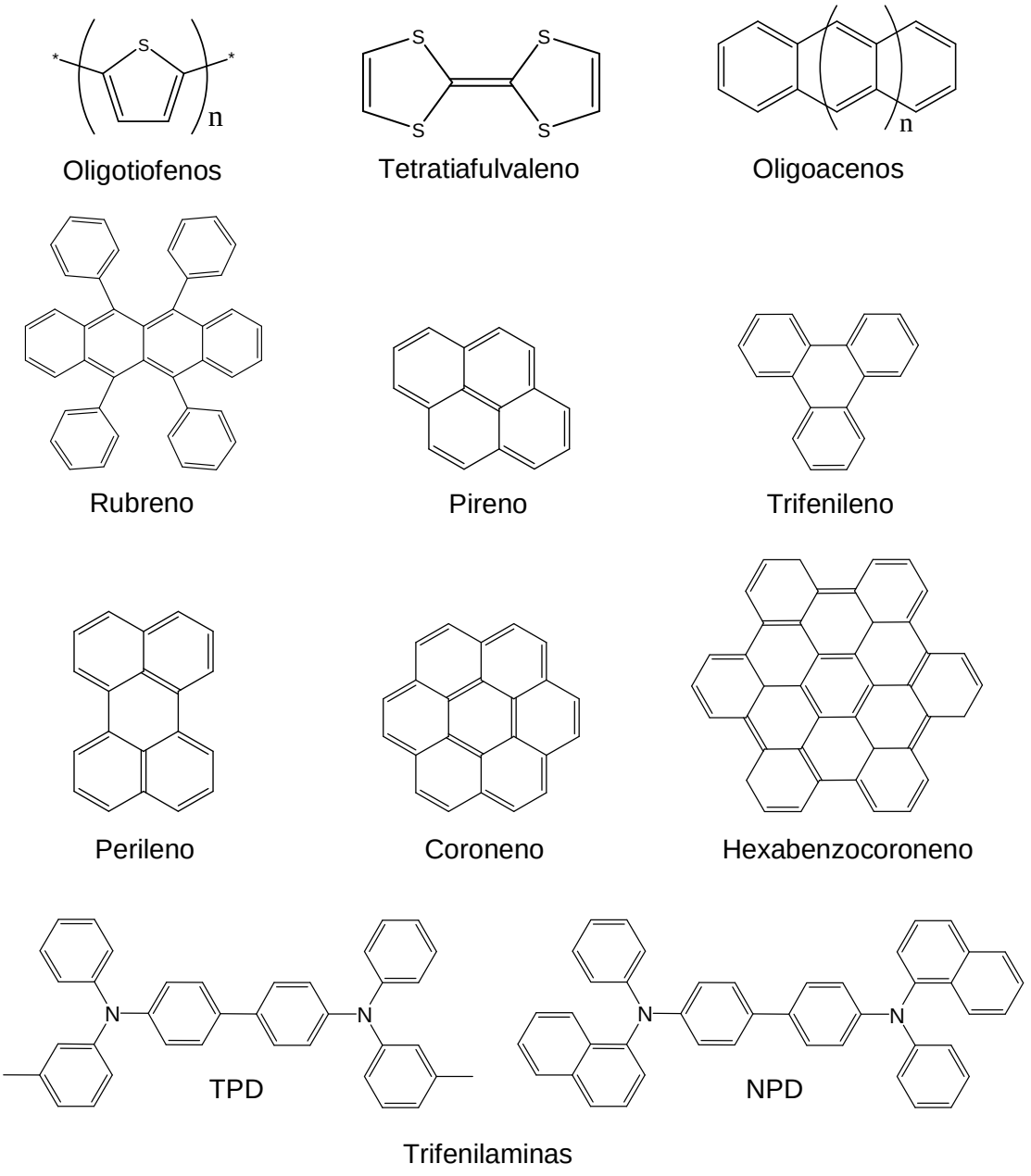


Figura 1.9. Estrutura de alguns materiais semicondutores orgânicos: oligotiofenos; tetratiafulvalenos; oligoacenos; rubreno; pireno; trifenileno, perileno; coroneno; hexabenzocoroneno; trifenilaminas.

Os semicondutores orgânicos apresentados, em conjunto com oligómeros derivados dos polímeros condutores (figura 1.1), foram muito explorados durante as últimas décadas e possibilitam novas abordagens para o *design* de dispositivos eletrónicos termicamente estáveis, flexíveis e menos dispendiosos que os semicondutores usuais. [1.80,1.92,1.93]

A classe dos oligómeros derivados dos poliacenos (oligoacenos) é uma das classes de maior interesse e aplicação eletrónica. O tetraceno (*n*=4), pentaceno (*n*=5) e o rubreno (derivado do tetraceno) apresentam estruturas cristalinas bem definidas e são modelos clássicos para a compreensão da mobilidade de carga em semicondutores orgânicos.

O pentaceno e o rubreno são os compostos de maior ênfase no desenvolvimento de novos dispositivos orgânicos devido à elevada mobilidade de carga que apresentam. O pentaceno apresenta várias estruturas polimórficas, facto que suporta a investigação das relações entre o transporte de carga e a estrutura cristalina. [1.2,1.94,1.95] Os oligotiofenos são utilizados como semicondutores do tipo *p* e foram responsáveis pelo desenvolvimento do primeiro transístor orgânico, constituído por sexitiofeno. As estruturas cristalinas da maioria dos oligotiofenos e derivados foram apresentadas por diversos autores e complementam os estudos relativos a mecanismos de transporte de carga. Com a utilização de substituintes fluorados é possível a funcionalização sob a forma de semicondutores tipo *n*. [1.2,1.96,1.97] Materiais derivados de trifenileno, hexabenzocoroneno, perileno e ftalocianinas metálicas constituem cristais líquidos discóticos. Apesar de não apresentarem cristalinidade, a mobilidade de carga é bastante eficiente nestes compostos (≈0.5 $cm^2/(V{\cdot}s)$), o que lhes confere elevada aplicabilidade em OLEDs. [1.2,1.98] Os derivados da trifenilamina são utilizados como componentes de OLEDs (transportadores de lacunas). As trifenilaminas apresentadas na figura 1.9 (TPD e NPD) são as mais utilizadas devido às elevadas temperaturas de transição vítrea que apresentam. [1.2,1.99,1.100] Derivados do perileno, pireno, tetratiafulvaleno e fulerenos (C60 e C70) são também utilizados em diversos dispositivos devido às propriedades semicondutoras tipo *n* de alguns perilenos, à condução ou supercondução das formas oxidadas de derivados do tetratiafulvaleno e ao uso de derivados do C60 e C70 como aceitadores eletrónicos amplamente utilizados em células solares (OPVs). [1.2,1.101,1.102]

A mobilidade de carga em polímeros conjugados é um dos tópicos de maior estudo na área dos OLEDs, OFETs e OPVs. Para compostos cuja estrutura é desordenada, a mobilidade é relativamente baixa (10^{-6} a 10^{-3} $cm^2/(V{\cdot}s)$). A mobilidade é superior para estruturas que possuam características de auto-organização, as quais podem ser exploradas para gerar estruturas ordenadas. A presença de um grupo de características de cristal-líquido aumenta, geralmente, a mobilidade de carga. [1.103,1.104] A mobilidade de carga em semicondutores orgânicos é influenciada por diversos fatores. Alguns exemplos são apresentados no subcapítulo 1.5.4.

1.5.4. Fatores que Influenciam a Mobilidade de Carga de OSCs

Um transporte de carga eficiente exige que as lacunas/eletrões possam mover-se livremente de molécula em molécula, sem possibilidade de serem retidas (*trapping*) e/ou dispersas (*scattering*). Como tal, existem diversos fatores que influenciam a mobilidade dos transportadores de carga, tais como o empacotamento molecular, a desordem, a presença de falhas e impurezas, a temperatura, a pressão, o campo elétrico, as características dos transportadores de carga e o tamanho das moléculas. [1.2]

1.5.4.1. Empacotamento Molecular

A anisotropia no transporte de carga está relacionada com as posições relativas ocupadas pelas moléculas que interagem, o que depende do empacotamento cristalino. Em muitos casos, moléculas conjugadas não substituídas cristalizam numa estrutura em *herringbone* por camadas. Neste empacotamento, o transporte de carga é realizado eficientemente no interior de cada uma das camadas (transporte bidimensional, 2D), mas menos eficiente entre elas. A anisotropia na mobilidade de carga foi verificada experimentalmente num cristal de pentaceno em função do ângulo polar (mobilidade varia de 0.7 a 2.3 $cm^2/(V \cdot s)$), tal como esquematizado na figura 1.10.

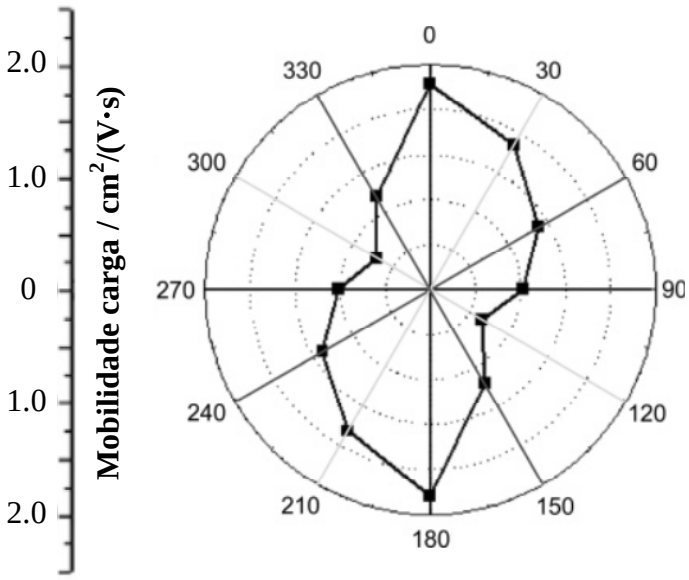


Figura 1.10. Anisotropia na mobilidade de carga de um cristal de pentaceno em função do ângulo polar. (Adaptado de [1.105]).

O carácter 2D do transporte de carga na maioria dos cristais orgânicos tem aplicações na performance dos dispositivos eletrónicos, visto que a transferência de carga entre as camadas é muito sensível às posições relativas das moléculas. A estrutura em *herringbone* por camadas não é a mais favorável para o transporte de carga, dado que as interações intermoleculares são reduzidas devido à distância entre moléculas adjacentes. [1.2] Assim, é importante gerar estruturas cristalinas cujo empacotamento molecular seja propício a uma maior eficiência no transporte de carga, nomeadamente conformações em que as moléculas adjacentes estejam face a face, maximizando as interações intermoleculares.

Alguns modelos foram desenvolvidos por Anthony e colaboradores para derivados de pentaceno [1.106] e por Rovira e colaboradores para derivados do tetratiafulvaleno. [1.107] No entanto, os métodos teóricos de química quântica e mecânica molecular não se mostraram suficientemente eficazes na previsão do empacotamento cristalino de semicondutores orgânicos, pelo que modelos que simulem a conformação cristalina que maximiza a transferência de carga entre moléculas adjacentes continuam em desenvolvimento. [1.108,1.109]

A variação da mobilidade de carga em função do empacotamento cristalino foi verificada para alguns derivados do tetratiafulvaleno, sendo observada uma variação de mobilidade entre 10^{-5} e 1 $cm^2/(V \cdot s)$. [1.107] As mudanças no empacotamento cristalino são também responsáveis por fenómenos de cristalocromismo (mudança de cor do cristal), os quais são verificados em diversos derivados do perileno. [1.110-1.112]

1.5.4.2. Desordem Molecular

Existem dois tipos distintos de desordem: desordem diagonal e desordem afastada da diagonal. A desordem diagonal reflete flutuações na energia das orbitais HOMO e LUMO de moléculas individuais ou segmentos da camada molecular. A desordem afastada da diagonal está relacionada com alterações na força das interações intermoleculares entre moléculas adjacentes ou segmentos moleculares, nomeadamente modificações das suas posições relativas e orientação. No caso de moléculas com cadeias moleculares flexíveis, a liberdade conformacional leva a uma distribuição de ângulos de torsão entre moléculas adjacentes contribuindo para uma maior desordem diagonal. A desordem diagonal pode também ser induzida por efeitos eletrostáticos e de polarização através de moléculas vizinhas, os quais levam a flutuações no empacotamento cristalino local. [1.2,1.113,1.114] Através da distribuição dos

níveis de energia HOMO e LUMO por cálculos computacionais para polímeros conjugados foram observados desvios energéticos entre 50 e 100 meV. [1.115,1.116]

Os fenómenos de desordem podem ser verificados por modificações das condições de deposição de filmes finos, nomeadamente a temperatura, a natureza do substrato e a espessura do filme. Estas variações foram testadas para o pentaceno e observaram-se alterações de mobilidade de carga em seis ordens de grandeza. [1.117]

1.5.4.3. Temperatura

A dependência da mobilidade de carga com a temperatura é bastante distinta entre cristais bem definidos e materiais desordenados. No caso de cristais, a mobilidade diminui com o aumento de temperatura, como sugerido pela equação 1.7, relativa a metais e semicondutores tradicionais. A figura 1.11. apresenta a variação da mobilidade com a temperatura para um cristal de naftaleno.

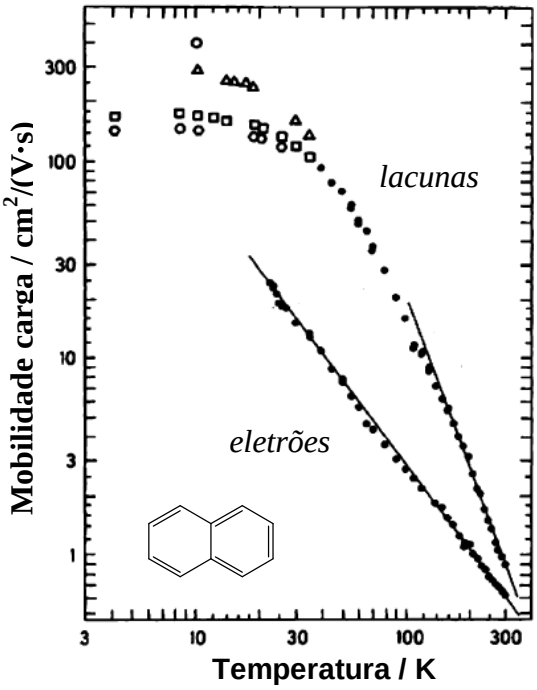


Figura 1.11. Dependência da mobilidade de carga com a temperatura num cristal de naftaleno. (Adaptado de [1.118]).

Em cristais de semicondutores orgânicos, embora a mobilidade de carga diminua com a temperatura, verifica-se um aumento de condutividade elétrica, devido a um grande incremento na densidade de transportadores de carga. Contrariamente, nos metais, a condutividade elétrica diminui com o aumento de temperatura. Nestes a

densidade de carga é pouco incrementada pelo aumento de temperatura e a diminuição de mobilidade torna-se preponderante. Por aumento de temperatura, os modos normais de vibração são alterados (aumento da concentração de fonões), o que leva a uma mudança de direção e/ou energia dos transportadores de carga (*scattering*), alterando o fluxo de cargas e diminuindo a mobilidade de carga. A dependência da mobilidade de carga com a temperatura segue a relação $\mu \propto T^{-n}$ em que *n* pode apresentar valores compreendidos entre 0.5 e 3, valores dependentes da magnitude do *scattering*. [1.2] Este fenómeno varia de acordo com o empacotamento cristalino tal como evidenciado para o bifenil. [1.119,1.120] Como ilustrado para o naftaleno (figura 1.11.), para temperaturas inferiores a 10 K, a mobilidade das lacunas é superior a 300 $cm^2/(V \cdot s)$, o que indica que nesta gama de temperaturas a mobilidade de lacunas em cristais ordenados de semicondutores orgânicos pode ser da ordem das centenas de $cm^2/(V \cdot s)$.

Em sistemas mais desordenados, o transporte de carga ocorre normalmente por um mecanismo de *hopping* (processo pelo qual a carga é transferida de molécula em molécula), ativado termicamente. A temperaturas elevadas o transporte é mais eficiente, visto que está disponível energia suficiente para ultrapassar as barreiras energéticas criadas pela desordem. A mobilidade de carga relaciona-se com a temperatura de acordo com a equação 1.9, derivada da lei de Arrhenius.

$$\mu(T) = \mu_{\infty} \times \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B \times T}\right) \quad (1.9)$$

em que μ_{∞} denota a mobilidade de carga a uma temperatura infinita e ΔE a energia de ativação, cujo valor aumenta com a quantidade de desordem.[1.2] Estima-se que, em derivados de poli-*p*-fenilvinilenos com baixas mobilidades de carga (< 10^{-6} $cm^2/(V \cdot s)$), ΔE esteja compreendido entre 0.3 e 0.5 eV.[1.121] Em amostras de poli-3-hexiltiofeno (P3HT) com mobilidades na ordem de 10^{-4} e 10^{-5} $cm^2/(V \cdot s)$, estima-se um valor de ΔE de 0.13 eV; [1.122] em amostras de P3HT com grande mobilidade de carga (≈ 0.1 $cm^2/(V \cdot s)$) estimam-se valores de ΔE compreendidos entre 0.02 e 0.04 eV. [1.116]

1.5.4.4. Campo Elétrico

Tal como verificado para a temperatura, a dependência da mobilidade de carga com o campo elétrico é também bastante distinta entre cristais orgânicos e materiais desordenados. Em cristais ultrapuros um aumento do campo elétrico induz uma redução de mobilidade de eletrões e lacunas. [1.105] Em materiais desordenados, altas mobilidades de cargas são favorecidas com a aplicação de campos elétricos elevados. A relação entre as duas variáveis segue um comportamento de Poole-Frenkel, de acordo com a equação 1.10. [1.123-1.126]

$$\mu(F) = \mu_{o} \times \exp\left(\gamma \times \sqrt{F}\right) \quad (1.10)$$

onde *F* é o campo elétrico e γ é um parâmetro dependente da temperatura, derivado a partir da equação 1.11.

$$\gamma = B \times \left[\frac{1}{k_B \times T} - \frac{1}{k_B \times T_{o}} \right] \quad (1.11)$$

em que *B* é uma constante característica do sistema e T_o é geralmente bastante superior à temperatura ambiente.

Podem ocorrer exceções, como demonstrado num estudo por TOF em cadeias de poli-3-hexiltiofeno (P3HT), do qual se derivou o valor de T_o = 250 K [1.124-1.127]. Para esse sistema, γ apresenta um valor negativo abaixo de 250 K, pelo que nesse caso a mobilidade de carga é desfavorecida com um aumento do campo elétrico. [1.128]

1.5.4.5. Impurezas

Uma grande quantidade de material impuro afeta fortemente a mobilidade de carga ao longo da malha cristalina, nomeadamente quando as energias das orbitais HOMO e LUMO das impurezas são equivalentes às verificadas para o material puro. Na maioria dos casos, o conhecimento acerca da natureza química das impurezas é de difícil determinação. Palstra e colaboradores mostraram que moléculas de pentacenoquinona (figura 1.12.) são as impurezas mais significativas em cristais de pentaceno [1.129] e podem atingir concentrações de cerca de 0.7 %. A purificação de

uma amostra de pentaceno pode reduzir a concentração de impurezas para 0.07 %, o que resulta num aumento de mobilidade de carga.

Foram já obtidas mobilidades superiores a 35 $cm^2/(V \cdot s)$ à temperatura ambiente e de 58 $cm^2/(V \cdot s)$ a T=225 K para uma amostra cristalina de pentaceno ultrapuro (mobilidade de carga num cristal aumenta com a diminuição de temperatura). [1.129] Em amostras de tetraceno, foi também reportada a presença de impurezas de derivados de quinonas. [1.2,1.130] Kloc e colaboradores determinaram a natureza química de algumas impurezas presentes em cristais de rubreno, cujas estruturas são apresentadas na figura 1.12. [1.2]

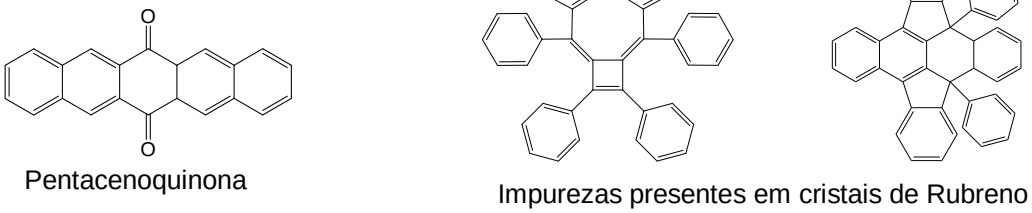


Figura 1.12. Estrutura molecular de impurezas típicas em cristais de pentaceno e de rubreno.

1.5.4.6. Pressão

A aplicação de uma pressão externa nos materiais altera a condução de carga verificada através dos cristais. Com uma pressão hidrostática superior a 0.3 GPa verifica-se, em cristais de tetraceno e pentaceno, um grande aumento do movimento de cargas entre as moléculas constituintes. [1.131] Tal facto correlaciona-se com a redução das distâncias intermoleculares entre as moléculas adjacentes. De forma análoga, Bard e colaboradores verificaram que, por aplicação de uma pressão externa de 0.2 GPa em derivados da porfirina, a circulação de cargas ao longo do material era significativamente aumentada. Considera-se que com o aumento da pressão o mecanismo de transferência de carga é alterado passando de um regime de *hopping* para um regime de bandas. [1.132] Os dois mecanismos de transferência de carga são abordados em detalhe em 1.5.5.

1.5.4.7. Tamanho e Massa Molecular

A influência da massa e tamanho molecular na mobilidade de carga é de difícil análise, visto que o acoplamento eletrónico entre moléculas adjacentes é bastante condicionado pelo empacotamento cristalino. Por exemplo, derivados de tetratiafulvalenos com massas moleculares semelhantes apresentam valores diferentes de mobilidade de carga devido ao diferente empacotamento cristalino adotado. [1.2] Desta forma, a análise do tamanho e massa molecular deve ser aferida apenas em sistemas cujo empacotamento cristalino seja bastante análogo. Warman e colaboradores mediram as mobilidades de carga para uma série de moléculas discóticas e observaram uma relação linear entre a mobilidade carga e o número de átomos de carbono na molécula, o que indica uma maior mobilidade para massas moleculares superiores. [1.134] Para cadeias poliméricas de P3HT (figura 1.13.) foi também verificado que a mobilidade de lacunas é incrementada em quatro ordens de magnitude quando o grau de polimerização passa de 20 para 220. Este aumento é atribuído a modificações na conformação do esqueleto polimérico e ao seu empacotamento cristalino. [1.2,1.135,1.136]

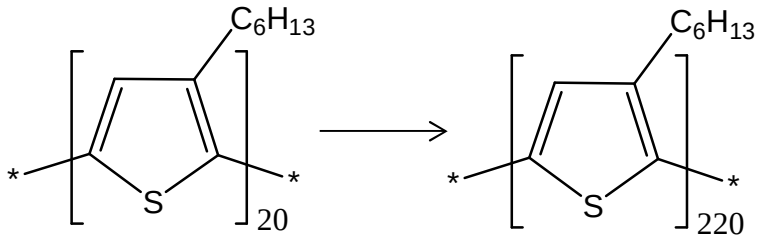


Figura 1.13. Estrutura molecular de poli-3-hexiltiofenos (P3HT).

1.5.5. Mecanismos de Transferência de Carga

Os mecanismos responsáveis para o transporte de carga em semicondutores orgânicos não geram consenso na literatura, no entanto, como referido, dois grandes regimes de transporte são considerados: regime em bandas e regime de *hopping*. [1.2,1.3,1.86,1.137-1.140]

O regime em bandas, típico de semicondutores inorgânicos, é maioritariamente verificado em cristais orgânicos e sistemas que apresentem características de auto-organização; o regime de *hopping* é observado em materiais mais desordenados e a condução de carga não segue os pressupostos dos típicos semicondutores inorgânicos. Como visto em 1.5.4., a mobilidade de carga num sistema ordenado diminui com o aumento de temperatura e intensidade do campo elétrico, no entanto, em sistemas desordenados, nas mesmas condições, verifica-se um aumento de mobilidade de carga. Para a mesma temperatura e campo elétrico, a mobilidade em sistemas ordenados é geralmente bastante superior à observada em sistemas desordenados.

Num regime de bandas os transportadores de carga encontram-se deslocalizados ao longo de todo o sistema molecular. Esta deslocalização leva a uma equiprobabilidade de se encontrar um transportador de carga em qualquer localização do OSC, pelo que este mecanismo é definido por um transporte coerente. Num regime via *hopping* os transportadores de carga estão localizados numa molécula única. A geometria e orientação dos cristais condiciona o mecanismo de transferência de carga, gerando diferentes mobilidades e direções. Este mecanismo de transporte é considerado incoerente pelo facto de cada transferência de carga entre moléculas adjacentes (salto, *hopping*) ser independente de *hoppings* anteriores. [1.141-1.143]

Um regime em bandas requer estruturas fortemente ordenadas e cristais de elevados graus de pureza. Este regime é favorecido a baixas temperaturas; nestas condições, as vibrações das moléculas adjacentes acopladas são menores o que proporciona um eficiente acoplamento eletrónico (*electronic coupling*). Desta forma, a mobilidade de carga em sistemas ordenados aumenta com a diminuição de temperatura. A temperaturas elevadas as moléculas apresentam elevados graus de vibração, o que diminui drasticamente o acoplamento eletrónico. Assim, um aumento de vibrações intra- e intermoleculares leva a uma diminuição de mobilidade dos transportadores de carga e a uma diminuição de condutividade elétrica.

Estruturas cristalinas ordenadas contribuem para um melhor acoplamento eletrónico entre moléculas adjacentes ou unidades poliméricas. Em estruturas altamente ordenadas de polímeros condutores as funções de onda dos

transportadores de carga estão deslocalizadas ao longo de todo o sistema. No entanto, a presença de polarões e solitões (figuras 1.7. e 1.8.) indicam que a cristalinidade não é perfeita, visto que a formação destas entidades carregadas induz uma alteração de geometria e relaxamento molecular. Os polarões e solitões não são geralmente observados em estruturas com deslocalização completa. Por outro lado, no caso do poliacetileno, apesar da deslocalização eletrónica, verificam-se estruturas relativamente desordenas e a presença de solitões é sempre observada.

Na ausência de defeitos químicos ou físicos a natureza do transporte de carga depende das interações eletrão-fonão. Um fonão é uma quase-partícula originada a partir da oscilação térmica dos átomos (vibrações). No caso de semicondutores inorgânicos tradicionais, as interações eletrão-fonão são usualmente inferiores às interações eletrónicas, pelo que apenas contribuem para um aumento de processos de dispersão de carga (*scattering*). [1.2,1.144] Contrariamente, em sistemas de semicondutores orgânicos as interações eletrão-fonão são geralmente significativas, podendo até superar as interações eletrónicas. Nestes casos, o acoplamento eletrão-fonão conduz à formação de polarões. [1.145]

As propriedades eletrónicas, óticas e de transporte de carga são bastante condicionadas pela geometria molecular, distâncias intermoleculares, empacotamento cristalino, pressão e temperatura, entre outros. Estas condicionantes podem facilmente contribuir para uma alteração das posições de equilíbrio dos átomos, afetando diversos parâmetros microscópicos. A influência destes parâmetros nas coordenadas de vibração (fonões) atómicas é responsável pela maior ou menor intensidade do acoplamento eletrão-fonão.

Nos casos em que as interações eletrão-fonão são significativas, o transporte de carga segue um regime de *hopping*, visto que o acoplamento eletrónico é dificultado. Frequentemente, por variação de temperatura, os modos de vibração moleculares e a agitação térmica levam a um incremento exponencial de interações eletrão-fonão e diminuição do acoplamento eletrónico. Neste caso, com aumento de temperatura, é possível que um regime de bandas se transforme num regime de *hopping*. [1.146]

1.5.5.1. Regime de *Hopping* e Regime de Bandas

A transferência de carga em semicondutores orgânicos resulta da ação de dois tipos de interações, as eletrónicas (eletrão-eletrão) e as resultantes das vibrações moleculares (eletrão-fonão). O acoplamento eletrónico depende fortemente da estrutura e geometria molecular, assim como das vibrações moleculares e respetiva desordem. Num regime de *hopping*, as cargas localizam-se em zonas específicas levando à formação de polarões e a uma mudança de geometria. Aquando da transferência de carga ocorre excitação molecular, pelo que eletrões ou lacunas permanecem durante algum tempo em moléculas individuais até que os núcleos relaxem e se acomodem em novos estados eletrónicos. Por aplicação de um campo elétrico os transportadores de carga movem-se ao longo das estruturas cristalinas, de uma molécula para a molécula mais próxima, sendo que a molécula que recebe a carga encontra-se inicialmente no estado neutro e após a transferência torna-se carregada. [1.147]

A transferência de carga é descrita pelas equações 1.12 e 1.13, que traduzem a reação de auto-transferência de lacunas e eletrões, respetivamente.

$$M + M^{\cdot +} \overset{k^{CT}}{\rightarrow} M^{\cdot +} + M \quad (1.12)$$

$$M^{-} + M \overset{k^{CT}}{\rightarrow} M + M^{-} \quad (1.13)$$

A taxa de transferência de carga, k^{CT}, depende fortemente da energia de reorganização (*λ*) e do acoplamento eletrónico (*t*) entre as moléculas adjacentes, de acordo com a equação 1.14, que deriva da teoria de Marcus. [1.148]

$$k^{CT} = \frac{\sqrt{\pi}}{\hbar} \times t^2 \times \frac{1}{\sqrt{\lambda \times k_B \times T}} \times e^{\left[-\lambda/(4 \times k_B \times T)\right]} \quad (1.14)$$

T é a temperatura, e $\hbar$ e k_B são constantes fundamentais. A energia de reorganização é a energia associada às modificações da geometria molecular que decorrem da ionização de M a $M^{\cdot +}$ e do relaxamento de $M^{\cdot +}$ a M (M denomina um oligómero semicondutor orgânico). Este parâmetro, em conjunto com o acoplamento eletrónico,

definem a mobilidade de carga em moléculas orgânicas. λ pode ser subdividida em duas componentes, intramolecular e intermolecular: a energia de reorganização intramolecular está diretamente relacionada com a geometria dos estados neutros e ionizados; a energia de reorganização intermolecular é a energia necessária para polarizar o meio circundante devido à acomodação de carga na molécula. Se a geometria da molécula inicial for semelhante à da molécula final, a transferência de eletrões ocorre sem interferência das interações eletrão-fonão (vibrações moleculares reduzidas). Neste caso o regime de transferência de carga seria alterado para um regime em bandas (regime ideal para um condutor). De acordo com a equação 1.14, uma menor energia de reorganização e um valor elevado de acoplamento eletrónico contribuem para um incremento na taxa de transferência eletrónica.

O diagrama da figura 1.14. ilustra as superfícies de energia potencial para os estados fundamental (1) e ionizado (2) da molécula de antraceno (considera-se como exemplo o transporte de lacunas e respetivo estado neutro e catiónico). A conversão do estado neutro no estado ionizado envolve uma transição vertical (i) (transição de Franck-Condon), [1.149] seguida de um relaxamento para o mínimo de energia potencial do estado ionizado (λ_{rel} (2)). O processo inverso (ii) (conversão do estado ionizado para o estado neutro) é acompanhado de um novo relaxamento energético (λ_{rel} (1)). Assim, a energia de reorganização é obtida pela soma das duas energias de relaxamento apresentadas [$\lambda = \lambda_{rel}(1) + \lambda_{rel}$ (2)]. Em diversos sistemas os dois relaxamentos apresentam energias idênticas, pelo que a energia de reorganização pode ser estimada considerando duas vezes a energia de relaxamento da molécula ($2 \times \lambda_{rel}$ (1)).

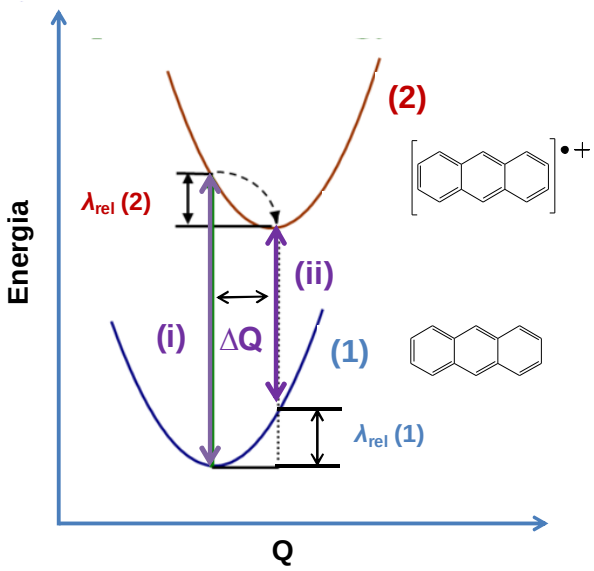


Figura 1.14. Representação esquemática das superfícies de energia potencial para a molécula de antraceno no estado neutro (1) e catiónico (2). Transições verticais ((i) e (ii)); deslocamento do modo normal (ΔQ); energias de relaxamento (λ_{rel} (1) e λ_{rel} (2)). (Adaptado de [2]).

A energia de reorganização (λ) diminui com o aumento do tamanho molecular. Para uma série de oligoacenos (naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno), o pentaceno apresenta a menor energia de reorganização, pelo que este composto apresenta, teoricamente, maior taxa de transferência eletrónica (k^{CT}) e maior mobilidade de carga. Adicionalmente, o pentaceno também apresenta um maior acoplamento eletrónico. A tabela 1.3. apresenta os valores de λ calculados através de cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade, DFT, para oligoacenos. [1.143,1.150,1.151]

Tabela 1.3. Valores de energias de reorganização de oligoacenos calculados por DFT.

Composto	Energia de reorganização
Naftaleno	0.187 eV[1.143]
Antraceno	0.137 eV[1.150]
Tetraceno	0.114 eV[1.150]
Pentaceno	0.098 eV[1.151]

O empacotamento cristalino e o tamanho molecular influenciam a energia de reorganização e o acoplamento eletrónico, pelo que condicionam fortemente a mobilidade de carga. De uma forma análoga ao verificado para oligoacenos, em oligotiofenos a energia de reorganização diminui com o aumento do número de anéis e a mobilidade de lacunas é incrementada. As estruturas cristalinas dos oligotiofenos

podem-se apresentar de duas formas distintas: Z=2 (duas moléculas por unidade de célula), correspondente a uma temperatura mais alta; Z=4 (quatro moléculas por unidade de célula), estrutura correspondente a uma temperatura mais baixa. Verifica-se que a mobilidade de carga é três a quatro vezes superior nas estruturas definidas a uma temperatura mais alta, visto que o empacotamento cristalino para Z=2 favorece a transferência de carga (maior acoplamento eletrónico). Para a série compreendida entre o bitiofeno (α-2T) e o octatiofeno (α-8T), a mobilidade de carga tende a aumentar, devido à diminuição da energia de reorganização com o aumento da cadeia polimérica, como evidenciado pelo esquema da figura 1.15. [1.152]

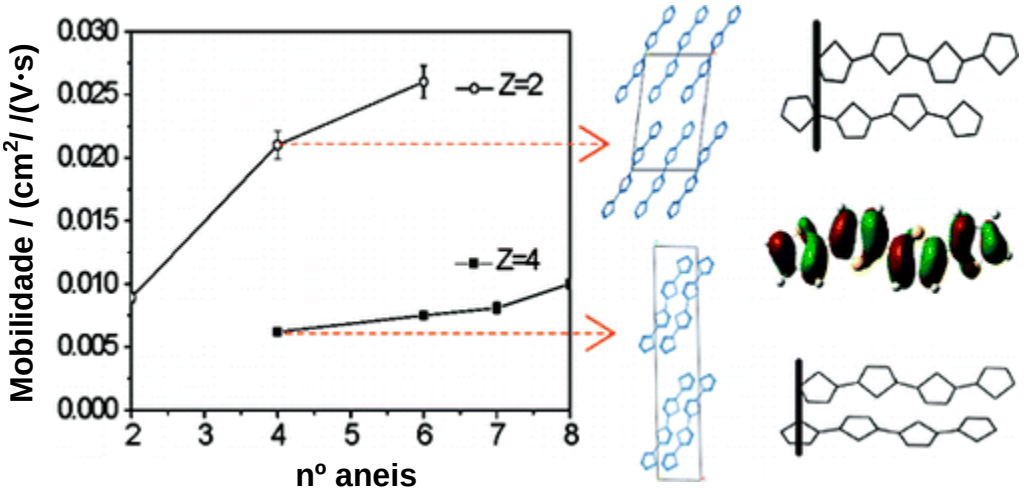


Figura 1.15. Influência das estruturas cristalinas e do tamanho molecular na mobilidade de carga de oligotiofenos. (Adaptado de [1.152]).

A teoria de Marcus é bastante utilizada na previsão de mobilidades de carga em semicondutores orgânicos, no entanto apresenta algumas limitações. Por exemplo, o comportamento semicondutor varia de acordo com a temperatura, seja em cristal ou em filme fino. O acoplamento eletrónico é derivado a partir de uma estrutura de um cristal único e a equação de Marcus não considera as modificações no acoplamento que podem ocorrer por aumento de temperatura. Tal comportamento é de difícil previsão. Adicionalmente, a componente intermolecular da energia de reorganização é muitas vezes desprezada, sendo ela também de difícil determinação.

Em síntese, a avaliação exata de todos os parâmetros que regulam a mobilidade de carga em semicondutores orgânicos é uma tarefa complexa. O mecanismo de transporte de carga em OSCs é bastante mais complexo do que o verificado para os semicondutores tradicionais, essencialmente pelo facto de que nos inorgânicos o mecanismo segue um regime de bandas, enquanto nos orgânicos dois regimes de transporte são evidenciados: regime de bandas e regime de *hopping*. A

complexidade dos mecanismos em moléculas orgânicas deriva do facto de não se verificarem apenas interações eletrão-eletrão, mas também interações eletrão-fonão devido aos mecanismos de vibração molecular desencadeados. Estes contribuem para uma menor eficiência do acoplamento eletrónico e, dessa forma, a mobilidade de carga e respetiva condutividade elétrica são diminuídas. O mecanismo de *hopping* é geralmente descrito pela teoria de Marcus, que considera dois fatores cruciais para a mobilidade de carga: energia de reorganização e acoplamento eletrónico. O regime de bandas é verificado em sistemas mais ordenados, enquanto o regime de *hopping* é geralmente caraterístico de sistemas desordenados. Contudo, esta é uma área que procura ainda respostas definitivas e um mecanismo de transporte consensual ainda não foi apresentado. Dependendo da geometria e tamanho moleculares, empacotamento cristalino, pressão externa, temperatura e campo elétrico, os dois regimes de transporte podem ser verificados. Um exemplo típico e que não gera consenso na literatura é o caso do rubreno. Este material apresenta uma energia de reorganização bastante elevada (em comparação com tetraceno e pentaceno), no entanto apresenta uma das maiores mobilidades de lacunas verificadas em compostos orgânicos à temperatura ambiente (≈ 20 $cm^2/(V \cdot s)$). [1.153,1.154]

O controlo de todos os parâmetros que influenciam a mobilidade de carga e respetiva condutividade elétrica é essencial no *design* de dispositivos orgânicos baseados em cristais únicos ou em filmes finos, nomeadamente OLEDs, OPVs e OFETs, cujos mecanismos são apresentados nos subcapítulos seguintes.

1.6. Díodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)

OLEDs são díodos emissores de luz constituídos por um conjunto de nanofilmes de semicondutores orgânicos (OSCs) que, na presença de um campo elétrico, apresentam propriedades de transporte de carga e/ou de eletroluminescência. Existem duas famílias principais de díodos orgânicos emissores de luz, aqueles baseados em pequenas moléculas de semicondutores orgânicos (SMOLEDs ou simplesmente OLEDs) e aqueles que se baseiam em polímeros condutores (PLEDs).

O interesse nestes dispositivos resulta da possibilidade de se usarem compostos orgânicos semicondutores com boa estabilidade térmica e mobilidade de carga, de forma a potenciar a substituição dos LEDs convencionais (constituídos por semicondutores inorgânicos) por dispositivos flexíveis, de menor custo e grande área. Um vasto número de filmes finos de OSCs pode ser produzido e utilizado de acordo com as propriedades óticas e de transporte de carga de cada filme individual. As estruturas típicas de um OLED, em monocamada, bicamada, tricamada ou multicamada de nanofilmes orgânicos, estão esquematizadas na figura 1.16.

Um OLED é tipicamente composto por uma ou mais camadas de materiais orgânicos, situadas entre dois elétrodos, o ânodo (geralmente ITO - óxido de índio dopado com estanho) e o cátodo, todos depositados num substrato. A eficiência e tempo de vida de um dispositivo OLED aumenta com o número de camadas, sendo por isso bastante superior para os dispositivos em tricamada e multicamada. Estas moléculas orgânicas são eletricamente condutoras devido à total ou parcial deslocalização de eletrões π ao longo da molécula. Os eletrões e lacunas gerados a partir dos elétrodos recombinam-se e libertam energia sob a forma de luz (eletroluminescência).

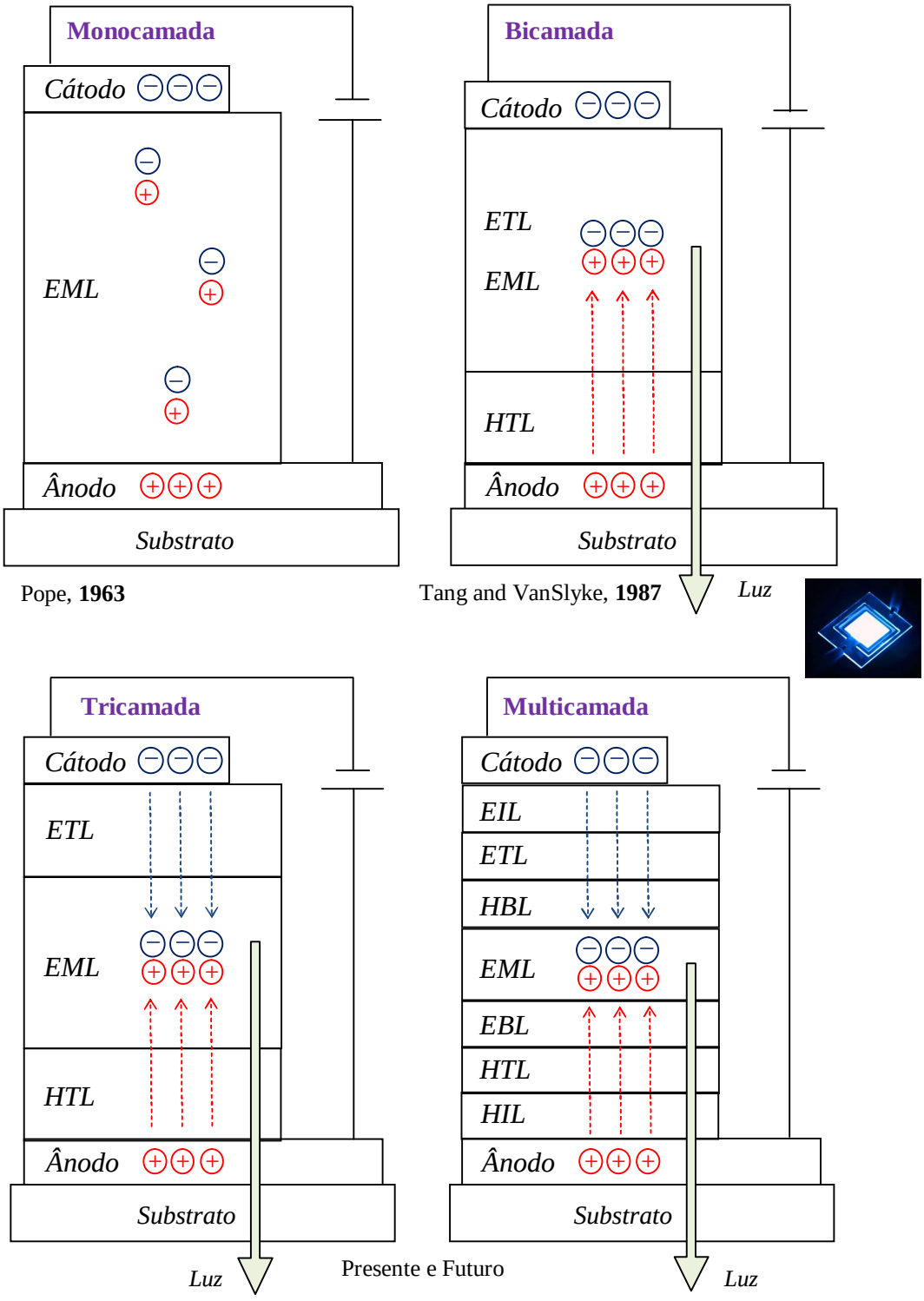


Figura 1.16. Representação esquemática de um OLED em monocamada, bicamada, tricamada e multicamada: substrato; ânodo; camada injetora de lacunas (HIL); camada transportadora de lacunas (HTL); camada bloqueadora de eletrões (EBL); camada eletroluminescente/emissiva (EML); camada bloqueadora de lacunas (HBL); camada transportadora de eletrões (ETL); camada injetora de eletrões (EIL); cátodo.

A eletroluminescência foi inicialmente verificada em compostos inorgânicos, impulsionando o desenvolvimento de LEDs durante várias décadas. [1.155] A eletroluminescência em compostos orgânicos foi primordialmente verificada em amostras de antraceno, no ano de 1963 por Martin Pope, [1.156] embora com eficiências e tempos de vida significativamente inferiores à dos compostos inorgânicos. Apesar de não ser possível o desenvolvimento de um OLED monocamada eficiente, o trabalho de Pope foi basilar para o desenvolvimento de OLEDs estáveis, eficientes e com grandes tempos de vida.

No final dos anos 1980, Tang e VanSlyke, assim como Saito e Tsutsui, impulsionaram a pesquisa de novos materiais orgânicos eletroluminescentes e desenvolveram uma nova geração de díodos emissores de luz com compostos orgânicos fluorescentes. [1.157] O trabalho destes investigadores permitiu a criação do primeiro OLED nos laboratórios da Eastman Kodak. Em 1990, Jeremy Burroughes, Richard Friend e Donald Bradley descobriram que determinadas estruturas de polímeros condutores poderiam ser montadas de forma a possibilitar a emissão de luz. [1.158] Criavam-se assim os PLEDs. Nos últimos anos, a pesquisa de materiais orgânicos eletroluminescentes evoluiu exponencialmente, sendo a base de muitos artigos de revisão. [1.159-1.161] Num dispositivo em monocamada as mobilidades de eletrões e lacunas são bastante distintas, pelo que a recombinação ocorre em diferentes regiões e com perda de carga junto dos elétrodos, o que resulta numa baixa eficiência quântica de emissão de luz. No dispositivo em tricamada ideal as mobilidades de carga são balanceadas pelas camadas transportadores de carga (ETL e HTL) e as cargas recombinam-se numa região ótima, ou seja na camada eletroluminescente (camada emissiva), EML. Em alguns casos, são ainda utilizadas outras camadas de compostos, nomeadamente camadas injetoras e bloqueadoras de eletrões/lacunas, com a finalidade de otimizar a região de recombinação e aumentar a injeção de transportadores de carga no interior do dispositivo (dispositivo multicamada).

1.6.1. Eletroluminescência em OLEDs

Ao contrário da fotoluminescência, que resulta do processo de absorção de fotões (radiação eletromagnética), levando a uma excitação e posterior emissão de luz (decaimento radiativo do estado excitado), a eletroluminescência (EL) é um processo de emissão de luz resultante da ação de um campo elétrico num substrato. Na EL a excitação resulta da recombinação de transportadores de carga de sinal contrário (eletrões e lacunas) que são injetados num semicondutor inorgânico ou orgânico na presença de um circuito externo. Na figura 1.17. é apresentado o processo esquemático da eletroluminescência.

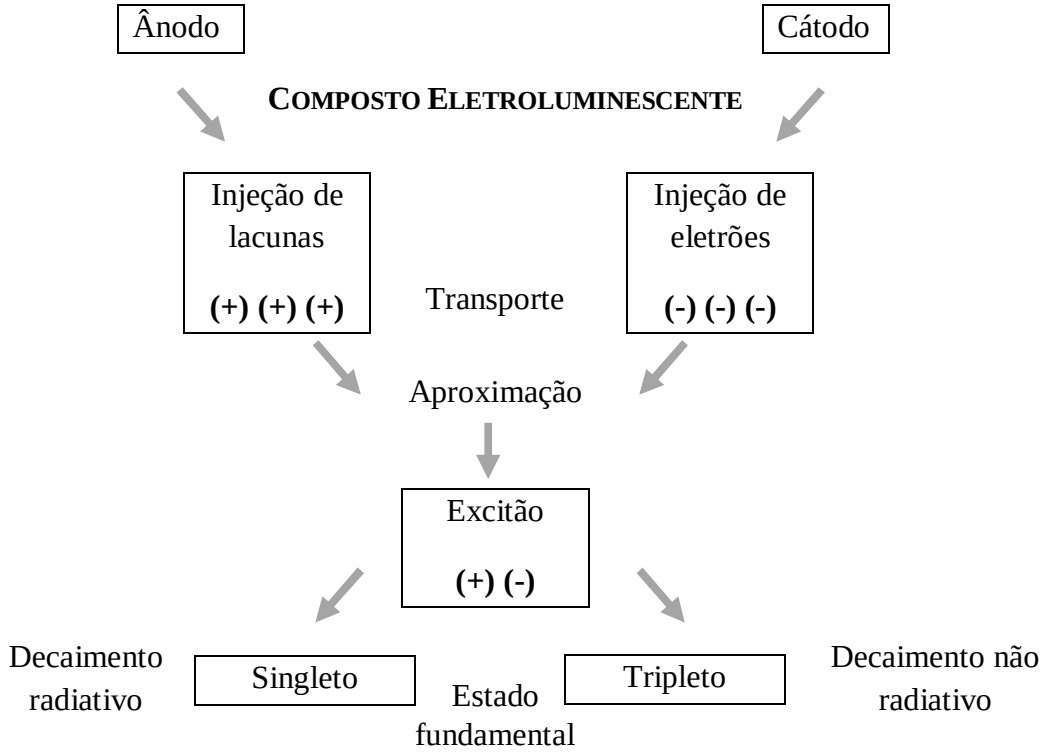


Figura 1.17. Representação esquemática do processo de eletroluminescência.

Sucintamente, quando é aplicada uma voltagem externa entre os elétrodos as lacunas são injetadas através do ânodo, usualmente um óxido transparente condutor (TOC), nomeadamente óxido de índio dopado com estanho (ITO), e os eletrões injetados através do cátodo (metal ou liga metálica). Em muitos casos, o número de transportadores de carga é aumentado pela utilização de uma camada injetora de lacunas (HIL) e uma camada injetora de eletrões (EIL). O transporte de carga é

efetuado pela camada transportadoras de lacunas, HTL, e pela camada transportadora de eletrões, ETL. As lacunas são transportadas através da orbital ocupada de maior energia (HOMO) da HTL, correspondente à banda de valência dos semicondutores inorgânicos. Os eletrões são transportados através da orbital não ocupada de menor energia (LUMO) da ETL, correspondente à banda de condução nos semicondutores inorgânicos. Eletrões e lacunas migram de camada em camada até que se aproximam e permanecem numa mesma região, designada zona de recombinação. O encontro entre estas partículas de carga distinta dá origem a um estado ligado neutro, designado de excitão (quasi-partícula), que deve formar-se preferencialmente na camada eletroluminescente (EML).

À formação do excitão está associada uma libertação de energia que pode ser transferida para os estados moleculares excitados de singleto e tripleto da EML. A luz é produzida na camada orgânica eletroluminescente pelo rápido decaimento dos estados moleculares excitados de singleto, sendo que a cor emitida está dependente da diferença energética entre esses estados e o estado fundamental. Uma parte significativa de energia é dissipada pelo decaimento não radiativo dos estados excitados de tripleto e nos últimos anos alguns estudos científicos centraram-se na transferência dessa energia para centros emissores. [1.162,1.163] Estas etapas fundamentam o processo de eletroluminescência em OLEDs.

Um controlo perfeito da mobilidade dos transportadores de carga é essencial para a eficiência dos dispositivos, pelo que os pressupostos apresentados em 1.5. são fundamentais no *design* de OLEDs com elevada taxa de emissividade. Os subcapítulos seguintes descrevem cada uma das classes de OSCs em SMOLEDs: injetores, bloqueadores e transportadores de carga e materiais eletroluminescentes.

1.6.2. Materiais Transportadores de Lacunas

Os derivados da trifenilamina (TPA) apresentam boas mobilidades de carga (na ordem dos 10^{-3} a 10^{-4} $cm^2/(V \cdot s)$) e constituem uma das mais importantes camadas de filmes orgânicos em OLEDs: a camada transportadora de lacunas. A excelente performance de derivados da TPA é atribuída à boa mobilidade/transporte de lacunas, bloqueamento do fluxo de eletrões, estabilidade na forma oxidada, boa adesão à superfície do ânodo e baixa barreira energética entre a energia da HOMO e a função de trabalho do elétrodo. [1.164-1.166] Derivados do carbazol e do fluoreno são também boas alternativas à TPA. [1.167,1.168]

Considerando os derivados da trifenilamina, o N,N´-bis(1-naftil)-N,N´-difenil-1,1´-bifenil-4,4´-diamina (NPB) e o N,N´-difenil-N,N´-bis(3-metilfenil)(1,1´-bifenil)-4,4´-diamina (TPD) são os mais utilizados em OLEDs. A utilização de derivados metilados mostra-se bastante promissora devido ao aumento da temperatura de transição vítrea nestes compostos. A utilização de materiais amorfos como transportadores de lacunas mostra-se bastante eficiente no processo de eletroluminescência nestes dispositivos. A figura 1.18. apresenta alguns dos principais materiais transportadores de lacunas.

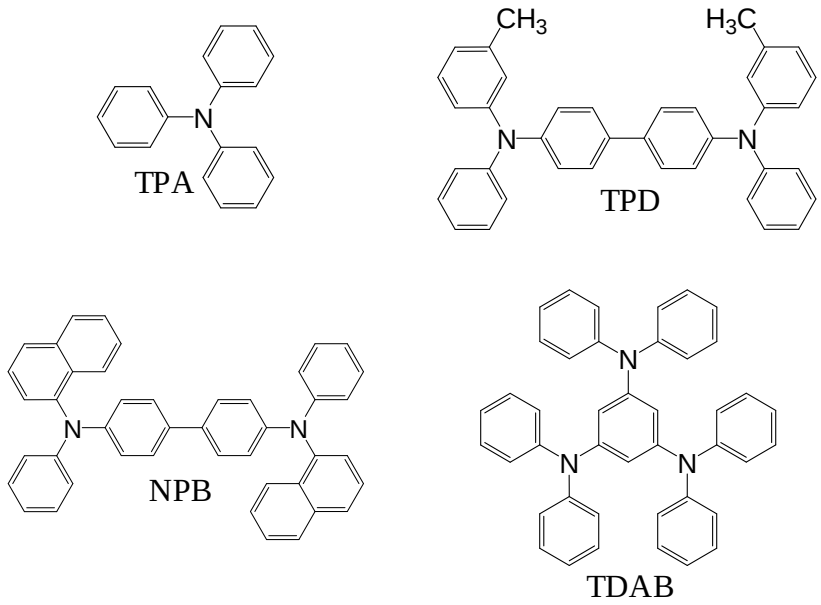


Figura 1.18. Estrutura molecular de alguns materiais transportadores de lacunas: trifenilamina (TPA); N,N´-difenil-N,N´-bis(3-metilfenil)(1,1´-bifenil)-4,4´-diamina (TPD); N,N´-bis(1-naftil)-N,N´-difenil-1,1´-bifenil-4,4´-diamina (NPB); 1,3,5-tris(difenilamino)benzeno (TDAB).

1.6.3. Materiais Transportadores de Eletrões

Os compostos orgânicos transportadores de eletrões apresentam menores mobilidades de carga (cerca de 10^{-6} $cm^2/(V \cdot s)$) quando comparados com os compostos orgânicos transportadores de lacunas. Ao longo dos anos, vários transportadores de eletrões têm sido estudados como componentes de OLEDs, nomeadamente aqueles que apresentam o grupo oxadiazol. [1.169] Contudo, o material transportador de eletrões mais estudado e utilizado é o tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III) (Alq_3), devido à sua estabilidade térmica, facilidade de síntese e purificação e fácil deposição como filme fino. Além de ser um bom condutor de eletrões, o Alq_3 é também um bom material eletroluminescente e pode ser facilmente dopado com materiais fluorescentes de acordo com a cor que se pretende emitir. [1.170-1.172] Bons transportadores de eletrões devem ser estáveis na forma reduzida e apresentar elevadas temperaturas de transição vítrea. Geralmente, estes compostos transportam os eletrões através de um mecanismo de *hopping* que envolve a formação de espécies aniónicas das moléculas envolvidas. [1.173]

Alguns dos compostos orgânicos transportadores de eletrões amplamente utilizados em OLEDs (quelatos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina) estão apresentados na figura 1.19.

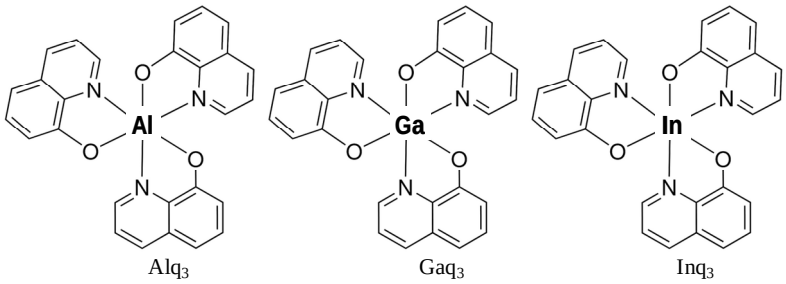


Figura 1.19. Estrutura molecular de alguns materiais transportadores de eletrões: tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III) (Alq_3); tris(8-hidroxiquinolinato) de gálio (III) (Gaq_3); tris(8-hidroxiquinolinato) de índio (III) (Inq_3).

1.6.4. Materiais Injetores e Bloqueadores de Carga

Nos OLEDs a eficiência da luminescência dos dispositivos depende de uma injeção de cargas eficiente para dentro das camadas orgânicas subsequentes através dos elétrodos do dispositivo. Geralmente, para se conseguir uma menor voltagem e a máxima eficiência possível é necessário um bom contacto elétrico entre a camada orgânica e os injetores de carga. Desta forma, tanto a injeção como o transporte de carga constituem um papel muito importante no sentido de se otimizar a eficiência dos OLEDs. Uma injeção e transporte de carga desbalanceado resulta num excesso de corrente (lacunas ou eletrões) que não contribui para a emissão de luz, mas apenas para um aumento de processos não radiativos devido à interação dos excitões com o excesso de corrente de carga.

Geralmente, a injeção de eletrões provenientes do cátodo não é muito eficiente, visto que a barreira de potencial entre o contacto metálico e as orbitais moleculares não ocupadas de menor energia da ETL é bastante elevada, o que contribui para uma baixa mobilidade de carga no dispositivo. Para uma injeção de eletrões mais eficiente, devem ser utilizados metais com baixa função de trabalho, tais como o potássio, o sódio, o lítio, o magnésio e o cálcio. De entre os metais mais citados como cátodos para OLEDs o magnésio é o mais indicado (baixa função de trabalho, 3.66 eV). No entanto, o alumínio, apesar de ter uma função de trabalho superior (4.28 eV), é talvez o mais utilizado em trabalhos de pesquisa, visto ser bastante estável e de fácil deposição. [1.174] A maioria destes metais é quimicamente muito reativa, o que os torna suscetíveis à oxidação e à corrosão. Sendo assim, a melhor solução é a utilização de ligas metálicas, minimizando dessa forma os processos de degradação. Em OLEDs multicamada são frequentemente utilizadas camadas injetoras de eletrões (EIL), sendo o cátodo bicamada de fluoreto de lítio (ou fluoreto de sódio) e alumínio metálico (LiF/Al; NaF/Al) o mais utilizado, visto ser termodinamicamente estável no contacto com o metal e também com o Alq_3 (ETL). [1.175] Segundo a literatura, a eficiência dos dispositivos que utilizam este cátodo bicamada é notoriamente superior àqueles que não utilizam o fluoreto de lítio como injetor de eletrões. [1.176,1.177]

Ao contrário dos injetores de eletrões, o contacto para a injeção de lacunas requer um elétrodo de alta função de trabalho para um bom contacto com as orbitais moleculares ocupadas de maior energia da HTL. Nos OLEDs a barreira de potencial para a injeção de lacunas é normalmente quantificada de acordo com a diferença energética entre a função de trabalho do ânodo e o potencial de ionização do composto orgânico transportador de lacunas. O ânodo deve ser transparente para que

a luz emitida na camada eletroluminescente não saia pelas laterais mas sim através das camadas adjacentes até ao ânodo. Por esta razão, o metal é substituído por uma camada de óxidos transparentes e condutores (TCOs). [1.178,1.179] Em alguns OLEDs o metal do cátodo é também substituído por TCOs, dando origem a OLEDs transparentes (TOLEDs). [1.180,1.181] Existem vários tipos de óxidos transparentes e condutores, sendo que o mais utilizado é o ITO (óxido de índio dopado com estanho). Este apresenta boa condutividade, transparência e alta função de trabalho, estando já estudado e funcionalizado em diversos tipos de OLEDs descritos na literatura. Da mesma forma que o cátodo, também o ânodo em bicamada se apresenta como uma mais valia para a otimização do transporte de carga (neste caso de lacunas). Assim, podem ser inseridas junto ao ITO outras camadas (HIL) com alguns nanómetros de espessura, contribuindo para uma melhor injeção de carga. O composto mais utilizado para a injeção de lacunas (dupla camada com o ITO) é a ftalocianina de cobre (CuPc). [1.182]

A introdução de camadas bloqueadoras de carga (HBL, EBL) revela-se importante para o aumento da eficiência, estabilidade e tempo de vida dos dispositivos eletrónicos. A introdução de bloqueadores de carga permite uma eficiente recombinação de cargas junto da camada eletroluminescente. O *bathocuproine* (BCP) é um material com o nível HOMO situado a 6,7 eV e um nível LUMO a 3,2 eV e é visto como um excelente bloqueador à passagem de lacunas. [1.183] A estrutura de alguns materiais injetores e bloqueadores de carga é apresentada na figura 1.20.

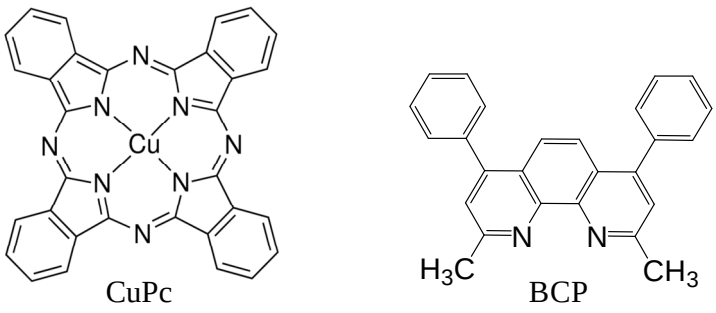


Figura 1.20. Estrutura molecular de materiais injetores e bloqueadores de lacunas: ftalocianina de cobre (CuPc, injetor de carga); bathocuproine (BCP, bloqueador de carga).

1.6.5. Materiais Eletroluminescentes

Anteriormente (em 1.6.2. e 1.6.3.) foram apresentados alguns materiais transportadores de lacunas e outros transportadores de eletrões. Em alguns casos os materiais orgânicos semicondutores podem simultaneamente apresentar um bom transporte de lacunas e eletrões e são muitas vezes eletroluminescentes. Para se conseguir um OLED eficiente é necessário o balanceamento de cargas dentro dos dispositivos, utilizando materiais específicos como os elétrodos utilizados, transportadores de carga, injetores de carga, bloqueadores de carga e compostos orgânicos eletroluminescentes.

É importante que a formação do excitão ocorra na camada eletroluminescente (figuras 1.16. e 1.17.), local onde são depositados os materiais emissores de luz. Uma condição essencial para um material orgânico ser eletroluminescente é a capacidade de relaxar de um estado excitado (após absorção de energia proveniente da formação do excitão) para o estado fundamental por um processo radiativo. Normalmente, a maioria desses materiais apresenta ligações duplas conjugadas, permitindo a circulação dos eletrões através destas ligações químicas. Alguns dos materiais eletroluminescentes utilizados em dispositivos eletrónicos são apresentados na figura 1.21. Adicionalmente à eletroluminescência apresentada, o pentaceno e o rubreno são materiais orgânicos semicondutores de elevada mobilidade de carga. [1.129,1.153,1.154]

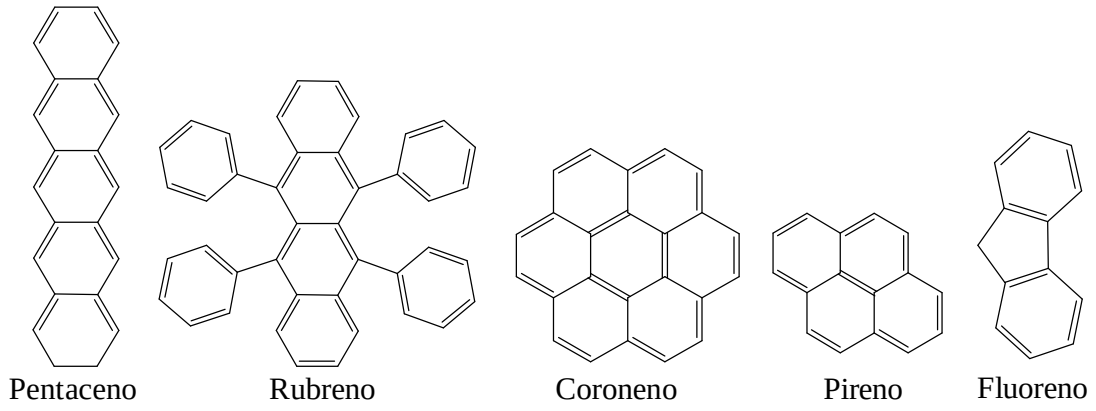


Figura 1.21. Estrutura molecular de alguns materiais orgânicos eletroluminescentes: pentaceno; rubreno; coroneno; pireno; fluoreno.

1.6.6. Líquidos Iónicos

A utilização de líquidos iónicos como componentes de OLEDs surge como uma tarefa ambiciosa para o *design* e eficiência destes dispositivos. Os ILs poderão ser utilizados como componentes de uma das camadas do OLED, nas interfaces das camadas transportadores de lacunas e de eletrões ou mesmo sob a forma de compósitos ou materiais híbridos com alguns semicondutores orgânicos. Estes líquidos apresentam diferenciação estrutural e regiões com forte localização de carga e/ou elevada aromaticidade, pelo que podem ser muito úteis no balanceamento de cargas (eletrões e lacunas) no interior do dispositivo e bastante compatíveis com os OSCs. As boas propriedades físico-químicas de alguns líquidos iónicos, tais como a condutividade elétrica e estabilidade química, são duas mais-valias para um bom desempenho elétrico do OLED. [1.30-1.35] O conhecimento já adquirido de algumas propriedades termofísicas de ILs corrobora na formação de filmes finos destes compostos sob pressão reduzida. [1.36-1.40] Alguns grupos catiónicos de líquidos iónicos são apresentados na figura 1.22., sendo aqueles que apresentam o catião imidazólio e o anião bistriflamida os estudados neste projeto. Recentemente têm já surgido na literatura os primeiros trabalhos que envolvem a aplicação de líquidos iónicos em OLEDs e OPVs, sendo previsível que o seu estudo e funcionalização em dispositivos eletrónicos aumente exponencialmente nos próximos anos. [1.184,1.185]

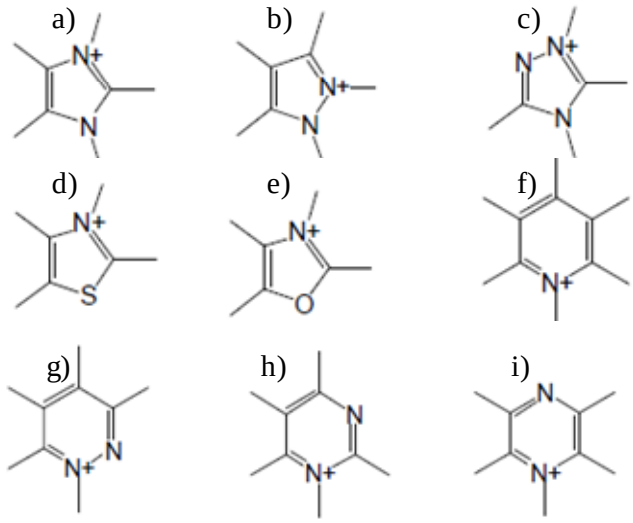


Figura 1.22. Estrutura molecular de alguns grupos catiónicos de líquidos iónicos com potencial funcional em OLEDs: a) imidazólio; b) pirazólio; c) triazólio; d) tiazólio; e) oxazólio; f) piridíneo; g) piridazíneo; h) pirimidíneo; i) pirazíneo.

1.6.7. Eficiência Quântica de Emissão

A eficiência quântica de emissão de luz é definida como a razão entre a quantidade de luz emitida e a quantidade de corrente elétrica aplicada por unidade de área e de tempo. A eficiência quântica pode ser divida em duas medidas: eficiência quântica externa eletroluminescente - razão entre o número de fotões emitidos para o exterior do dispositivo e o número de cargas injetadas; eficiência quântica interna - razão entre o número total de fotões produzidos dentro do dispositivo e o número de cargas injetadas. A eficiência quântica interna é por isso superior à eficiência quântica externa.

Como apresentado na figura 1.17. podem ser formados dois tipos de excitões, de singleto e de tripleto, sendo que apenas no caso dos excitões de singleto o relaxamento é acompanhado de uma conservação de spin e libertação de fluorescência. [1.186,1.187] Sabendo que a proporção de formação de um excitão de singleto para a formação de um excitão de tripleto é de 1 para 4, é esperado que 80 % dos pares eletrão-lacuna (excitões) formados na zona de recombinação sejam dissipados na forma de tripleto e por isso não decaiam sob a forma de emissão de luz. No entanto, grande parte da luz que é formada a partir dos centros emissivos no interior do filme é degenerada devido à reflexão interna total da interface filme-filme ou filme-exterior, pelo que perde-se novamente para o interior do filme. Todas estas razões contribuem para uma baixa eficiência quântica externa de emissão.

Os trabalhos científicos com o intuito de aumentar a eficiência quântica externa dos OLEDs têm sido multiplicados nos últimos anos. Como exemplo, alguns investigadores têm demonstrado que a estabilidade e eficiência destes dispositivos eletrónicos podem ser aumentadas de acordo com as condições de deposição. Forsythe demonstrou que a eficiência no transporte de lacunas do ânodo para o NPB (HTL) é progressivamente reduzida com o aumento da espessura da camada de CuPc, ou seja, depois de um certo limite de espessura a injeção de lacunas é bloqueada e parte da carga não chega à zona de recombinação (EML). [1.188] Lee e colaboradores conseguiram recentemente uma eficiência de 20 % para um OLED azul, embora a maioria dos dispositivos azuis apresente ainda uma eficiência baixa. [1.189,1.190] Poucos OLEDs apresentam eficiências superiores a 25 %, mas foi já obtida uma eficiência de 56.9 % para um OLED verde desenvolvido pelo grupo de investigação de Mikami. [1.191]

OLEDs verdes são bastante mais eficientes que OLEDs vermelhos e azuis, sendo que, no caso dos azuis, o tempo de vida dos dispositivos é bastante reduzido. No entanto, tal como se verifica na figura 1.23., a eficiência de emissão e tempo de vida foram significativamente aumentados durante a última década, pelo que, esta tecnologia de imagem/iluminação está em exponencial desenvolvimento. O desenvolvimento de LEDs azuis foi premiado com o prémio Nobel da Física 2014, o que impulsiona e motiva o desenvolvimento de dispositivos análogos de origem orgânica. A curto prazo, é previsível que os díodos orgânicos venham a substituir completamente os LEDs convencionais (inorgânicos) nas suas diversas aplicações.

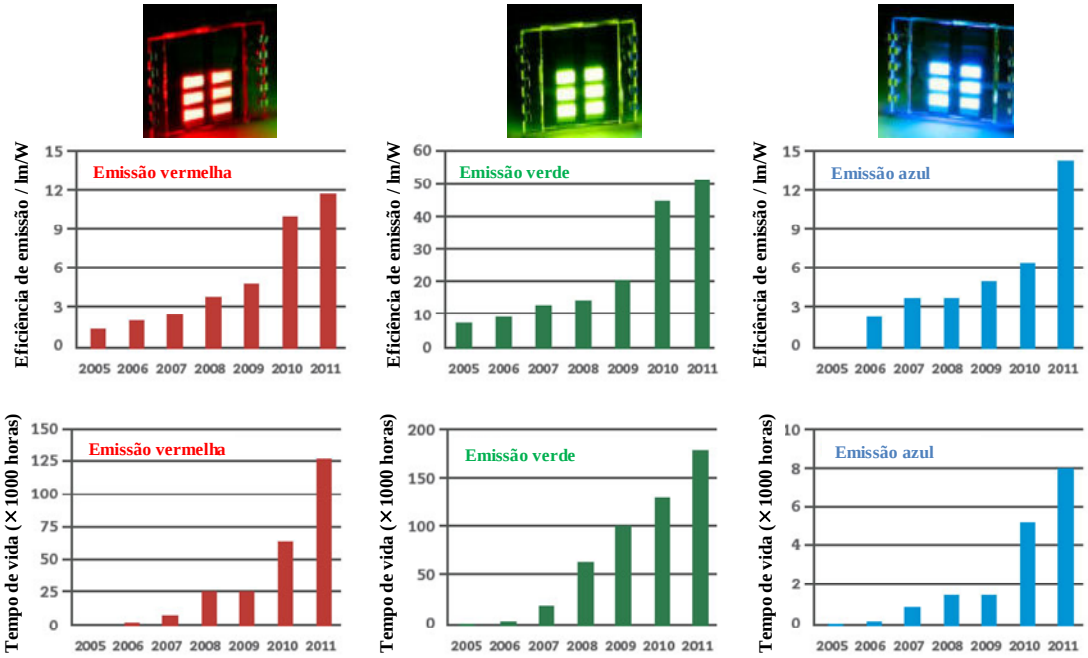


Figura 1.23. Eficiência de emissão e tempo de vida para OLEDs vermelhos, verdes e azuis. (Adaptado de [1.192]).

1.7. Células Solares Orgânicas Fotovoltaicas (OPVs)

O efeito fotovoltaico, conversão de luz em energia elétrica, foi demonstrado primordialmente em estudos de eletrólitos por Becquerel´s (1839) [1.193] e desde então foi aplicado numa vasta gama de materiais. Na era moderna, o primeiro dispositivo fotovoltaico foi reportado por Chapin e colaboradores em 1954. [1.194] Estes investigadores utilizaram uma junção *p-n* de silício e atingiram uma eficiência de 6 %. Este trabalho foi basilar no desenvolvimento de células fotovoltaicas inorgânicas e os mesmos pressupostos são utilizados para as células fotovoltaicas de semicondutores orgânicos (OPVs) e células solares poliméricas (PSCs) estudadas atualmente. [1.195-1.197]

OPVs e PSCs são dispositivos eletrónicos orgânicos que produzem eletricidade a partir da energia solar. Enquanto nos OLEDs, os semicondutores orgânicos/polímeros condutores são utilizados para o transporte de carga e eletroluminescência, no caso dos OPVs o processo é inverso: por aplicação de energia fotovoltaica, os semicondutores e/ou polímeros orgânicos são responsáveis pela separação de cargas e produção de energia elétrica. A possibilidade de se utilizar a luz do sol para produzir energia elétrica é vista como uma solução crucial para uma produção global de energia limpa. É assim uma alternativa sustentável ao uso dos não renováveis combustíveis fósseis.

Estes dispositivos eletrónicos apresentam-se como uma solução tecnológica alternativa às células solares fotovoltaicas tradicionais baseadas em semicondutores inorgânicos (PVs), pelo potencial que apresentam para o fabrico de sistemas fotovoltaicos de menor custo. Este tipo de materiais e tecnologia registou um desenvolvimento impressionante nos últimos anos. Numa fase ainda preliminar de investigação, as células solares orgânicas apresentam eficiências da ordem dos 5%, sendo expectável que possam vir a competir com as PVs convencionais. [1.198,1.199]

A curto/médio prazo, é expectável que os polímeros conjugados e seus oligómeros permitam a generalização do uso de energia fotovoltaica como fonte energética mundial. Comparativamente às PVs de silício, os OPVs apresentam um menor custo e simplicidade de fabrico, são leves e flexíveis. [1.195-1.197] A menor eficiência e instabilidade fotoquímica apresentada por muitos OPVs impedem a substituição total da tecnologia inorgânica dos sistemas fotovoltaicos. No entanto, é previsível que nas próximas décadas, OLEDs e OPVs sejam utilizados à escala global.

1.7.1. Mecanismos de Produção de Energia Elétrica em OPVs

O mecanismo de conversão de luz solar em eletricidade envolve os seguintes processos: absorção de fotões; excitação de eletrões; formação de excitões; difusão de excitões; dissociação de cargas; transporte de cargas. [1.200] Neste mecanismo, é necessária a utilização de materiais orgânicos fotoativos sanduichados entre dois elétrodos. A estrutura esquemática e o mecanismo fotovoltaico de um dispositivo OPV em bicamada são apresentados nas figuras 1.24. e 1.25., respetivamente.

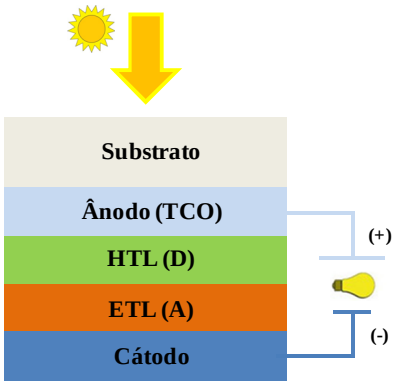


Figura 1.24. Estrutura esquemática de um OPV em bicamada: substrato; elétrodos; camada transportadora de lacunas (HTL); camada transportadora de eletrões (ETL).

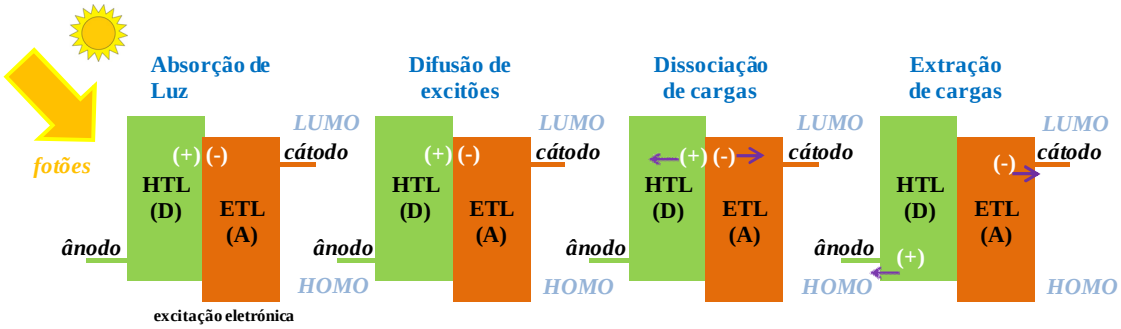


Figura 1.25. Mecanismo fotovoltaico de um OPV em bicamada: absorção de fotões; difusão de excitões; dissociação e transporte de carga; extração de carga.

A estrutura de um OPV requer a utilização de elétrodos, dos quais, o ânodo deve obrigatoriamente ser transparente. Da mesma forma que os OLEDs, são utilizados óxidos transparentes condutores, com ênfase para o ITO. Adicionalmente, e tendo como base uma estrutura em bicamada, é necessária a utilização de camadas fotoativas, uma transportadora de eletrões (ETL) e outra de lacunas (HTL). Nos OPVs, os materiais utilizados na HTL e na ETL são frequentemente designados de materiais doadores e aceitadores eletrónicos, respetivamente. Assim, o material doador (D) doa

eletrões e transporta principalmente lacunas até ao ânodo, enquanto e material aceitador (A) capta e transporta eletrões até ao cátodo. Os materiais doadores de eletrões exibem baixos potenciais de ionização (altas energias HOMO), enquanto os materiais aceitadores apresentam grande afinidade eletrónica (baixa energia LUMO). [1.200,1.201] A maioria dos dispositivos orgânicos apenas absorve uma pequena parte da luz incidente, visto que a energia de *band gap* é muito alta. De acordo com a literatura, uma *band gap* de 1,1 eV (típica do silício; 1100 nm) é necessária para absorver 77% da radiação solar sobre a terra. Por outro lado, sabendo que, a maior parte dos semicondutores orgânicos apresentam *band gaps* superiores a 2,0 eV, a percentagem de luz solar absorvida é limitada a cerca de 30 %. [1.202] A absorção de fotões induz uma excitação de eletrões π da orbital HOMO para a orbital LUMO (π-π*), da qual resulta a formação de excitões (pares eletrão-lacuna). Seguidamente, é necessária a dissociação dos excitões em cargas isoladas que serão transportadas até aos elétrodos. Lacunas e eletrões devem ser rapidamente transportados para os elétrodos, visto que o seu tempo de vida ao longo do transportador de carga é bastante curto. Para tal, é necessário a utilização de um campo elétrico externo, ou produzido nas interfaces das camadas. Este é criado devido à afinidade eletrónica dos materiais constituintes dos elétrodos e o semicondutor orgânico, facilitando a existência de uma barreira de potencial que possibilita a separação e transporte de eletrões e lacunas.

Existem dois principais dispositivos de OPVs: OPVs bicamada e OPVs heterojunção. O modelo em bicamada segue os pressupostos teóricos apresentados por Tang em 1986 e baseia-se nas propriedades de dois tipos de semicondutores orgânicos com afinidades eletrónicas distintas: aceitadores e doadores (figura 1.24.). [1.203] O modelo em heterojunção (figura 1.26.) utiliza na camada fotoativa, uma mistura de materiais (aceitador e doador) com valores adequados de afinidade eletrónica. Com uma heterojunção, o aumento interfacial de regiões *p-n* facilita a dissociação de cargas. Os eletrões movem-se para os domínios onde predominem moléculas aceitadoras e são conduzidos até ao cátodo, enquanto as lacunas são direcionadas em sentido oposto. Nanocamadas com propriedades elétricas específicas são frequentemente adicionadas, com o intuito de se aumentar a absorção de energia solar e/ou promover uma dissociação e transporte de cargas balanceado até cada um dos elétrodos. Usualmente, neste tipo de dispositivos é comum usar o PEDOT:PSS - sistema polimérico poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estireno sulfonato), que é um condutor orgânico alternativo ao ITO (1.7.4.).[1.204,1.205]

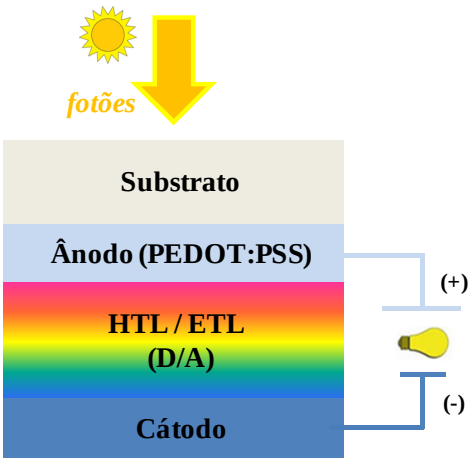


Figura 1.26. Estrutura esquemática de um OPV em heterojunção: substrato; elétrodos; camada fotoativa (HTL/ETL).

1.7.2. Materiais Doadores de Eletrões (D)

Os materiais doadores de eletrões (bons transportadores de lacunas) utilizados em OPVs devem apresentar elevada estabilidade térmica e fotoquímica, baixos potenciais de ionização e estabilidade na forma oxidada. Nos OLEDs, os transportadores de lacunas mais importantes são derivados da trifenilamina, no entanto, estes apresentam energias de *band gap* na ordem dos 3 eV, o que inviabiliza uma eficiente absorção de luz solar. Dessa forma, em OPVs são utilizados materiais mais fotoativos, com ênfase para oligoacenos e oligotiofenos de cadeia longa e ftalocianinas (ZnPc e CuPc), como exemplificado na figura 1.27. Para os compostos apresentados foram determinadas energias de *band gap* de 1.4, 1.7, 2.0 e 2.2 eV para a ZnPc, a CuPc, o pentaceno e o sexitiofeno, respetivamente. [1.206-1.210]

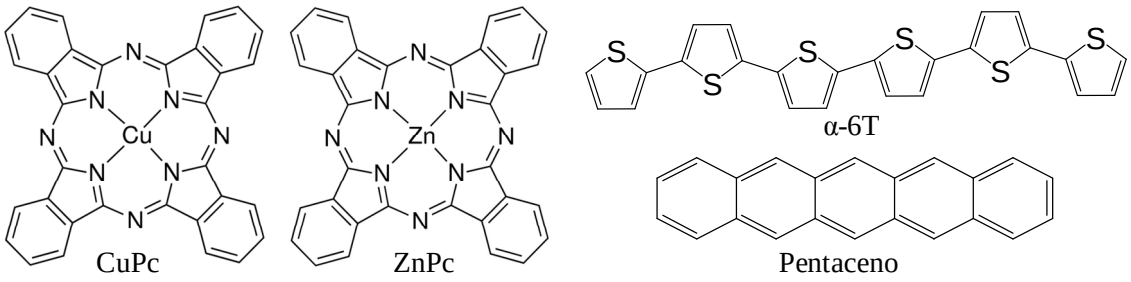


Figura 1.27. Estrutura molecular de alguns materiais doadores de eletrões para OPVs: ftalocianinas de cobre e de zinco (CuPc/ZnPc); α-sexitiofeno (α-6T); pentaceno.

1.7.3. Materiais Aceitadores de Eletrões (A)

Os materiais aceitadores de eletrões devem apresentam grande afinidade eletrónica (baixa energia LUMO) e estabilidade na forma reduzida. Geralmente são utilizados fulerenos, com ênfase para o C60 e C70 (figura 1.28.). Os fulerenos são bastante fotoativos e termicamente muito estáveis (elevados pontos de fusão). São bastante eficientes na dissociação de cargas e transporte de eletrões até ao cátodo. Uma desvantagem da utilização destes compostos é a sua baixa volatilidade e solubilidade, o que impede uma fácil deposição de filmes finos. Assim, são frequentemente introduzidos alguns grupos substituintes de forma a aumentar a sua solubilidade. [1.211,1.212]

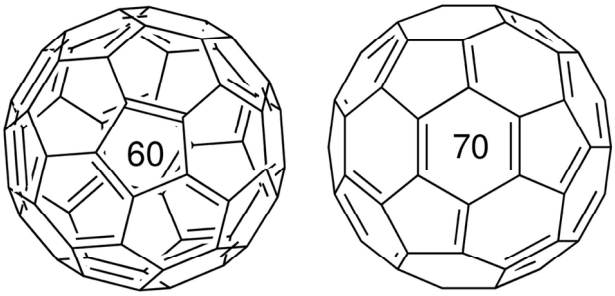


Figura 1.28. Estrutura molecular de materiais aceitadores de eletrões para OPVs: fulerenos C60 e C70.

1.7.4. Elétrodos

Tal como nos dispositivos OLED, devem ser utilizados como cátodo, metais ou ligas metálicas com baixa função de trabalho. A utilização de um cátodo em bicamada com fluoreto de sódio ou de lítio, incrementa a eficiência do elétrodo. Relativamente ao ânodo, o ITO é o óxido transparente condutor amplamente utilizado em todos os dispositivos eletrónicos que necessitam de um elétrodo transparente. No entanto, o uso de ITO tem algumas desvantagens, nomeadamente, a sua sustentabilidade e fabrico: fontes naturais de índio são limitadas; fragilidade mecânica; elevados custos de deposição de ITO sob filme fino. Em termos energéticos, o ITO é responsável por cerca de 50 % do custo de fabrico laboratorial de um OPV. Desta forma, é desejável o uso de alternativas sustentáveis aos óxidos transparentes condutores e nos últimos anos, alguns materiais orgânicos, incluindo polímeros condutores, nanotubos de carbono, grafenos, nanofios metálicos, entre outros, têm sido estudados e aplicados com sucesso como ânodos alternativos em células solares fotovoltaicas. [1.213,1.214] O sistema polimérico poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS)

é o polímero mais utilizado em OPVs devido à elevada transparência, fácil deposição e sustentabilidade. [1.204,1.205] Como desvantagens, o PEDOT:PSS é higroscópico e sensível ao oxigénio e a sua eficiência de condução é bastante inferior à observada com TCOs. A adição de uma nanocamada metálica (prata por exemplo) torna o ânodo bastante mais eficiente, pelo que a utilização de uma bicamada pode ser uma excelente alternativa para incrementar a sua performance. [1.215] A estrutura do sistema polimérico PEDOT:PSS é apresentada na figura 1.29.

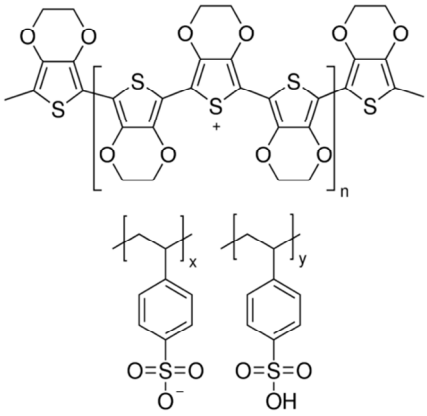


Figura 1.29. Estrutura molecular do sistema polimérico PEDOT:PSS - poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estireno sulfonato).

1.7.5. Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSCs)

DSSCs são células solares constituídas por materiais orgânicos e inorgânicos, sendo por isso designadas de células híbridas. Estes dispositivos foram apresentados por Grätzel em 1991 - prémio de tecnologia do milénio em 2010. [1.216,1.217] Estas células fotovoltaicas apresentam boa resistência mecânica, baixo custo (comparando com os sistemas fotovoltaicos de silício), flexibilidade, cor (de acordo com o corante utilizado), leveza e facilidade de processamento. [1.216-1.218]

Os sistemas DSSCs são constituídos por duas placas de vidro recobertas com TCOs ou outros materiais transparentes similares. Numa das placas (obrigatoriamente transparente) é depositada uma camada de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), que após tratamento térmico é dopada com um corante. Devido à presença do corante, este sistema é sensibilizado na presença de luz. Na outra placa de vidro (não obrigatoriamente transparente) recoberta com um TCO, é depositado um nanofilme de platina ou grafite. [1.218] O contacto entre as duas placas é assegurado pela utilização de um eletrólito, que geralmente é constituído por uma solução de iodo. Posteriormente, a célula deve ser selada, para que não ocorram perdas de eletrólito.

Nestes dispositivos fotovoltaicos é utilizada uma heterojunção fotoativa, que é responsável pela absorção de fotões. A figura 1.30. esquematiza um dispositivo solar sensibilizado por corante (DSSC).

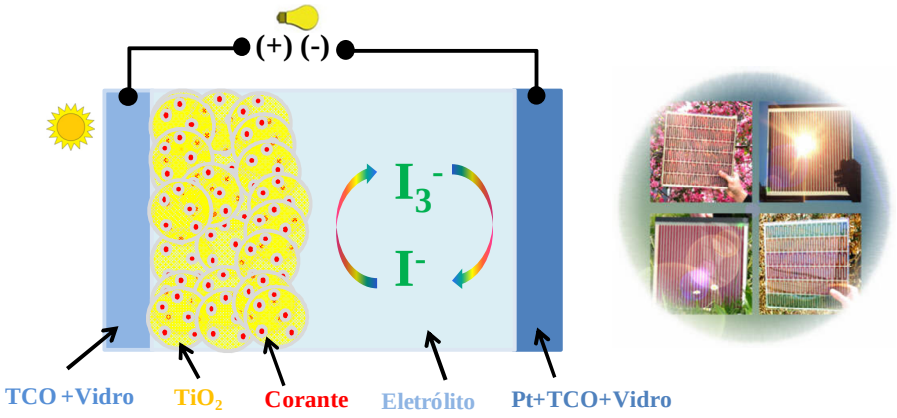


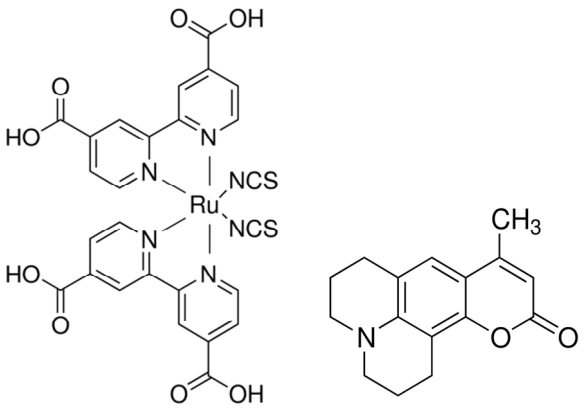
Figura 1.30. Estrutura esquemática de um DSSC: substrato; óxidos transparentes condutores (TCOs); platina (Pt); dióxido de titânio (TiO_2); corante; eletrólito de iodo.

De acordo com o esquema da figura 1.30., a luz solar deve passar através do substrato de vidro que contém o óxido transparente condutor e as nanopartículas de TiO_2. Estas, apenas absorvem uma fração de fotões na zona do ultravioleta. Quando atingem o corante, os fotões induzem a excitação eletrónica. Os eletrões excitados são injetados no óxido semicondutor (TiO_2), produzindo uma separação de cargas que dá origem a eletrões na banda de condução do óxido e estados vazios nas moléculas de corante (lacunas). A energia de *band gap* do TiO_2 é superior a 3eV, pelo que as lacunas originadas no corante encontram uma barreira energética que as impede de se recombinarem com os eletrões ejetados. O óxido encontra-se sob a forma de nanopartículas e um prévio tratamento térmico maximiza a adoção de uma estrutura porosa, viabilizando um aumento da superfície disponível para a adsorção do semicondutor orgânico corante. [1.219] Esta configuração permite que um grande número de eletrões seja conduzido até à banda de condução do óxido e transportado até ao elétrodo transparente, pelo que os DSSCs são bastante eficientes. Do outro lado do circuito, encontra-se o elétrodo constituído por um TCO e uma camada de platina, de onde os eletrões fluem de volta e restabelecem o estado fundamental das moléculas de corante. O eletrólito é responsável pelo transporte de carga, nomeadamente, os iões iodeto do sistema de oxidação-redução da solução de iodo. [1.216,1.217,1.220]

Ao contrário dos OPVs usuais, o mecanismo dos DSSCs é explicado apenas pelo fluxo de eletrões, ao invés da formação/dissociação de excitões e transporte de lacunas. Nestes dispositivos, o par eletrão-lacuna é gerado pelo corante e separado imediatamente após a passagem de um eletrão para a banda de valência do óxido inorgânico. Assim, a seletividade dos contactos entre as nanocamadas destes dispositivos fotovoltaicos é causada por processos cinéticos, ao contrário do campo elétrico requerido em OLEDs e OPVs. [1.221,1.222]

1.7.5.1. Corantes

Os corantes utilizados devem absorver a maior gama possível do espetro solar e devem ser compatíveis com a superfície do semicondutor inorgânico. Os corantes devem apresentar um elevado tempo de vida e estabilidade com a exposição solar. A energia do estado excitado da molécula corante deve ser adequada à energia da banda de condução do óxido, de forma a minimizar as perdas energéticas aquando da transferência do eletrão. As moléculas devem apresentar potenciais de oxidação-redução suficientemente positivos, para que as moléculas excitadas sejam degeneradas pelo eletrólito. De entre os corantes utilizados, destacam-se os complexos de metais de transição (nomeadamente de ruténio) com grupos de ligação carboxilatos, fosfonatos e tiocianatos. [1.223,1.224] Estes promovem uma forte adesão com o óxido inorgânico. Adicionalmente, podem ser utilizadas porfirinas, ftalocianinas e derivados da cumarina. [1.225-1.227] A figura 1.31. apresenta a estrutura molecular de alguns dos corantes semicondutores orgânicos utilizados em DSSCs.



Complexo de ruténio Derivado da cumarina

Figura 1.31. Estrutura molecular de corantes típicos de DSSCs: complexo de ruténio (corante N3) e derivado da cumarina.

1.7.5.2. Óxidos Semicondutores

O TiO_2 é o óxido de referência das células fotovoltaicas sensibilizadas por corante. É um semicondutor inorgânico abundante, sustentável, de baixo custo e fácil deposição sob a forma de filmes finos/nanopartículas. É bastante compatível com o nível LUMO dos corantes derivados de complexos de ruténio e apresenta uma energia de *band gap* de 3.2 eV. [1.228] A grande função deste óxido é suportar as moléculas de corante e fazer o transporte de eletrões. Esta compatibilidade contribui para a boa resistência, estabilidade e eficiência dos dispositivos.

1.7.5.3. Eletrólitos

Os eletrólitos apresentam duas importantes funções: assegurar um bom contacto entre cada uma das camadas e viabilizar a regeneração das espécies oxidadas no corante. Este processo deve ser bastante rápido, para que o corante seja impossibilitado de recuperar o eletrão cedido ao TiO_2 e possa absorver novos fotões, iniciando-se um novo ciclo fotovoltaico. O tempo de vida da espécie oxidada do eletrólito deve ser bastante curto, para que se reduzam as perdas por recombinação. Os eletrólitos típicos destes sistemas são constituídos à base de iodo, pelo facto do nível HOMO dos corantes ser bastante adequado com o potencial oxidação-redução do sistema iodeto/triodeto. As soluções de iodo apresentam elevada permeabilidade em toda a estrutura porosa do óxido semicondutor, sendo por isso essenciais na uniformização do potencial elétrico em todo o nanodispositivo. [1.220]
A tabela 1.4. esquematiza de forma sucinta todos os processos e equações que descrevem as reações químicas num dispositivo DSSC. [1.229,1.230]

Tabela 1.4. Processos químicos de um dispositivo DSSC.

Processo	Equação química
Absorção de um fotão/excitação eletrónica	$S + hv \rightarrow S^*$
Injeção do eletrão no óxido semicondutor	$S^* \rightarrow S^+ + e^-$
Regeneração do corante orgânico	$S^+ + 3/2\ I^- \rightarrow S + 1/2\ I_3^-$
Regeneração do eletrólito de iodo	$1/2\ I_3^- + e^- \rightarrow 3/2\ I^-$
Recombinação na interface do óxido	$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3\ I^-$

As células solares fotovoltaicas sensibilizadas por corante apresentam boa eficiência em relação ao seu custo de produção. De acordo com a literatura, a sua eficiência pode superar os 12 %, pelo que estes dispositivos são bastante mais eficientes que as OPVs. [1.231,1.232] Uma das suas maiores vantagens comparativamente com outros dispositivos eletrónicos é a elevada resistência mecânica. Várias empresas desenvolvem e comercializam DSSCs, nomeadamente, a Solaronix, a TATA-Dyesol, Dyetec-Solar e a Sony Corporation.

A evolução temporal dos dispositivos solares fotovoltaicos está exemplificada na figura 1.32., através de uma ilustração gráfica obtida a partir do laboratório nacional de energia renovável (NREL) dos Estados Unidos, um dos mais importantes centros de investigação e desenvolvimento de energias renováveis no mundo. [1.233] Nos últimos 40 anos, a eficiência energética dos dispositivos foi, extraordinariamente aumentada, pelo que nos próximos anos, é expectável que o desenvolvimento tecnológico permita atingir valores, que hoje em dia, são ainda inalcançáveis.

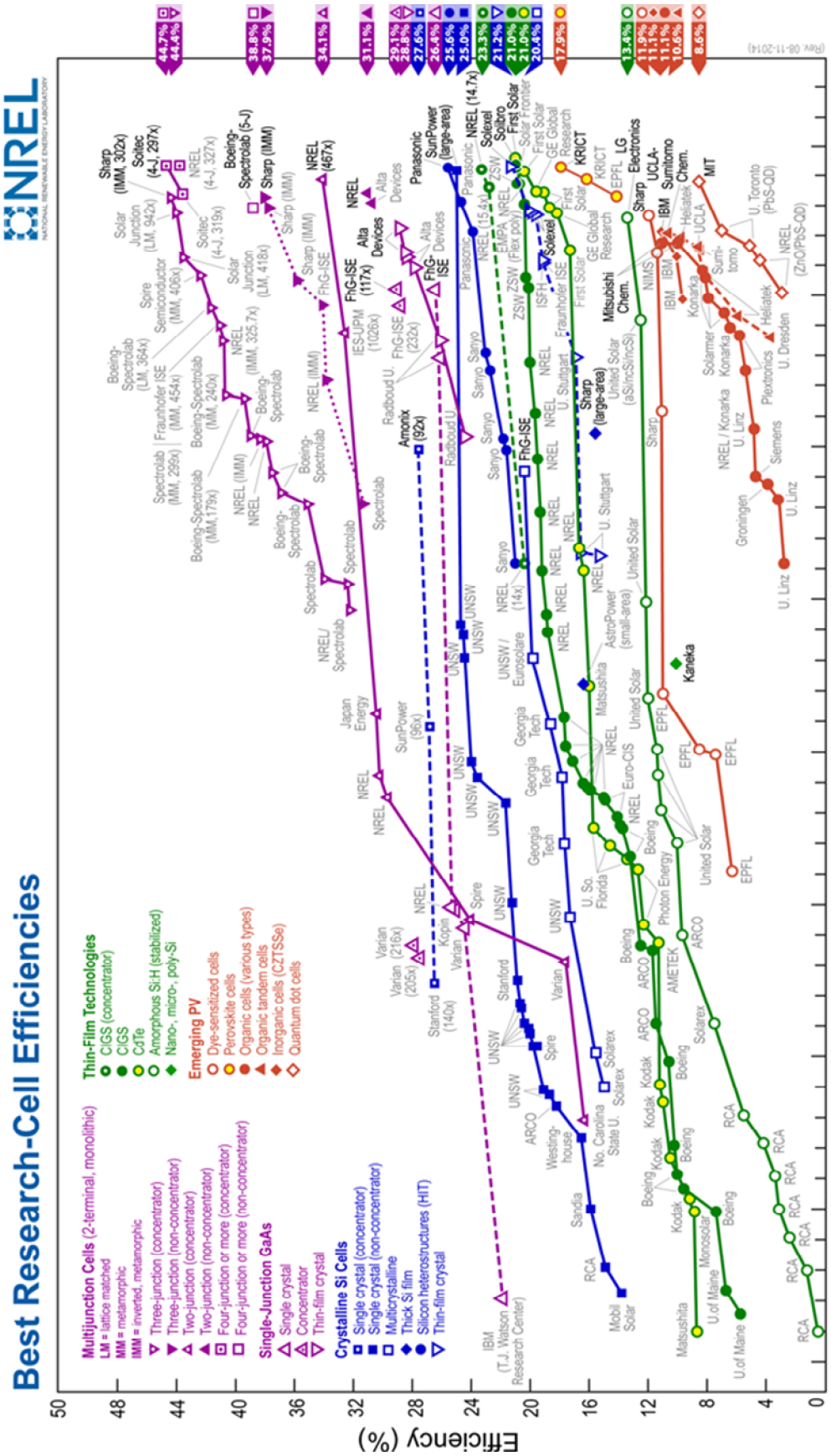


Figura 1.32. Evolução temporal dos dispositivos fotovoltaicos. (Adaptado de [1.233]).

1.8. Transístores Orgânicos de Efeito de Campo (OFETs)

OFETs são dispositivos análogos aos transístores convencionais (FETs) em que o semicondutor inorgânico (silício e/ou germânio) é substituído por um semicondutor orgânico. Estes componentes eletrónicos apresentam várias funções, das quais se destacam a amplificação de um sinal elétrico, a comutação de circuitos, assim como a amplificação/regulação da corrente elétrica. Estes dispositivos foram criados por Lilienfeld em 1926 [1.234] e por Heil em 1934. [1.235] Em 1960, Atalla e Dawon desenvolveram o primeiro MOSFET (transístor de silício), baseando-se no trabalho elaborado por William Shockley sobre o efeito de campo. [1.236] Koezuka apresentou o primeiro OFET em 1987, utilizando oligotiofenos como semicondutores. [1.237]

O funcionamento destes transístores é determinado pelo campo elétrico que atravessa o seu interior, motivo pelo qual são designados de transístores de efeito de campo. Existem duas grandes divisões de transístores, unipolares (FETs) e bipolares. [1.238] A grande diferença entre estes dispositivos baseia-se no tipo de cargas elétricas transportado: lacunas e eletrões no caso dos bipolares; apenas um tipo de carga nos unipolares. De entre os unipolares destacam-se o transístor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) [1.239] e o transístor de efeito de campo de junção (JFET). [1.240] Quando o semicondutor utilizado é do tipo *n*, o transístor designa-se por *n*-MOSFET; um semicondutor do tipo *p* origina um transístor *p*-MOSFET. Os transístores bipolares são bastante mais utilizados e são convencionalmente designados por transístores bipolares de junção (BJT). [1.241] Os FETs apresentam algumas vantagens relativamente aos bipolares: menor área; resistência elétrica (impedância) bastante elevada (amplamente utilizados como interruptores); imunidade à radiação; elevada estabilidade térmica. Contudo, são componentes mais frágeis e têm menor largura de banda que os dispositivos bipolares. [1.242]

Atualmente, computadores, telemóveis, televisores, tablets, PDAs, entre outros, apresentam na sua constituição um vasto número de MOSFETs à base de silício ou óxidos derivados. A excelente semicondutividade, aliada ao desenvolvimento de técnicas de preparação de filmes finos, fazem do silício um elemento revolucionário da sua era. A tecnologia FET dos próximos anos será dominada pelos semicondutores orgânicos, com ênfase para a era do grafeno e seus derivados.

Adicionalmente a todas as aplicações tecnológicas referidas, os transístores de efeito de campo são uma das ferramentas mais importantes no estudo do transporte de carga de materiais sólidos, nomeadamente na determinação de mobilidades de carga em semicondutores orgânicos. Atualmente, alguns estudos demonstram que transístores de alguns derivados dos polímeros condutores são capazes de ultrapassar o desempenho do silício e do germânio.

1.8.1. Transístores Metal-Isolador-Semicondutor, Metal-Semicondutor e de Filme Fino.

No que diz respeito aos FETs, três importantes *designs* microeletrónicos são considerados: metal-isolador-semicondutor-FET (MISFET), dos quais fazem parte os MOSFETs; metal-semicondutor-FET (MESFET); transístor de filme fino (TFT). [1.242-1.246] Ambos os dipositivos são constituídos por uma camada isolante, uma camada semicondutora (orgânica) e elétrodos (fonte, dreno e porta), figura 1.33.

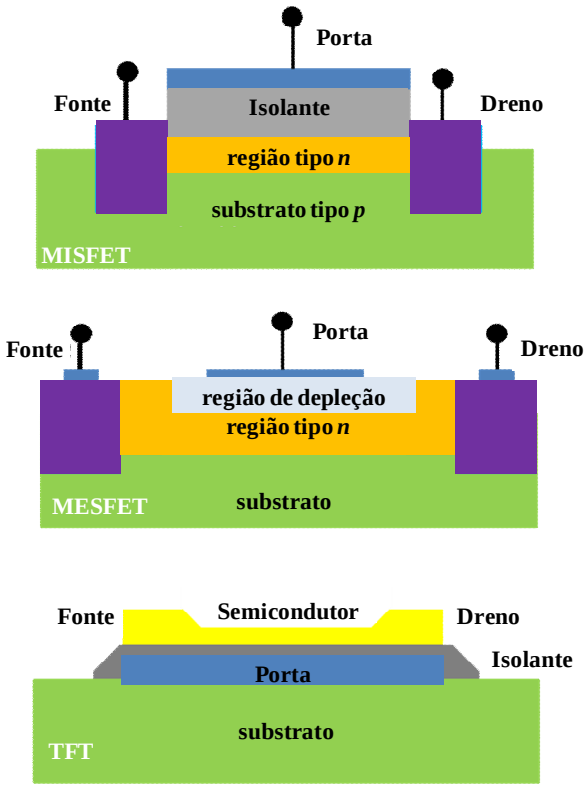


Figura 1.33. Representação esquemática de dispositivos FET: metal-isolador-semicondutor-FET (MISFET); metal-semicondutor-FET (MESFET); transístor de filme fino (TFT).

Os transístores de efeito campo são compostos por duas placas: uma delas funciona como um canal condutor que liga a fonte ao dreno; a outra placa controla a carga elétrica que atravessa o canal (porta). O movimento de cargas dá-se sempre no sentido fonte-dreno, sendo o seu fluxo controlado pela porta (*gate*). O canal condutor é constituído por um material semicondutor, inorgânico no caso dos FETs, orgânico para os OFETs.

Os dispositivos MISFET são amplamente utilizados em microeletrónica, nomeadamente o metal-óxido-semicondutor-FET (MOSFET). Nestes transístores, a fonte e o dreno são conectados por um semicondutor e a porta está separada do canal condutor através de um material isolante. Nos MOSFETs, o material isolante é um óxido de silício. Outros semicondutores de melhores propriedades elétricas que o silício (arseneto de gálio) não formam bons óxidos, pelo que não são adequados em MISFETs. Estes transístores são fabricados num substrato do tipo *p*, constituído por uma placa de silício cristalino que serve de suporte ao dispositivo. O substrato apresenta regiões fortemente dopadas do tipo *n*, essencialmente junto à fonte e junto ao dreno. Sobre o substrato e entre a fonte e o dreno, é utilizada uma pequena camada de óxido de silício (SiO_2) (isolante), e sobre esta encontra-se um metal que constitui a porta. Todas as regiões são unidas através de contactos metálicos. Como evidenciado na figura, o substrato forma duas junções *p*-*n*: região tipo *p* do substrato + dopantes tipo *n* nas regiões da fonte ou do dreno. Estas junções são inversamente polarizadas originando um "canal invertido". Nos MOSFETs a corrente elétrica circula entre a fonte e o dreno do FET e é controlada pela tensão aplicada na porta. Este elétrodo possui uma separação dielétrica dos outros dois (fonte+dreno), dessa forma, a corrente é praticamente nula na porta e existe um campo elétrico que influencia o dreno e a fonte. [1.239]

Nos MESFETs não existem junções *p*-*n*, pelo que a fonte e o dreno estão conectados por uma região do tipo *n*, não existindo por isso uma camada isoladora. Nestes existe uma região de alta resistividade (poucos transportadores de carga): região de depleção. Os MESFETs apresentam um contacto metálico diretamente sobre silício, constituindo um díodo de Schottky. Estes podem apresentar quedas de tensão de 0.7 V e necessitam de alta velocidade de comutação, baixa tensão de alimentação e intensidade de corrente elevada. Nestes dispositivos é geralmente utilizado arseneto de gálio devido à elevada mobilidade eletrónica. [1.246]

1.8.2. Transístores de Filme Fino: OFETs

Os transístores de filme fino (TFT) foram apresentados primordialmente por Weimer em 1962 e são responsáveis pelo *design* dos transístores orgânicos (OFETs). [1.247] Nestes dispositivos, a fonte e o dreno são diretamente depositados sobre o canal de condução, que é constituído por um filme fino de um semicondutor. Um filme fino de um material isolante é depositado entre o semicondutor e a porta. Este dispositivo não apresenta regiões de depleção a separar todos os componentes e o substrato. Na ausência de uma voltagem externa, os eletrões são expelidos a partir da superfície do dispositivo devido aos diferentes níveis de energia do semicondutor e do metal. Tal facto deve-se ao fenómeno de curvatura de bandas (*band bending*). Quando os dois materiais condutores são mantidos em contacto, o nível de Fermi dos estados ocupados mais energéticos dos dois materiais devem igualar-se de forma a se estabelecer o equilíbrio termodinâmico do sistema. As cargas elétricas do material, cujos estados ocupam bandas de energia superior, fluem para o material de energia inferior. Este fluxo é responsável pela existência de um campo elétrico na junção dos dois materiais, mesmo sem a existência uma voltagem externa. Nesta ausência de campo elétrico externo, não se verifica um movimento de transportadores de carga entre a fonte e o dreno. [1.248,1.249] Por aplicação de um campo elétrico externo, ocorre acumulação de eletrões na interface do semicondutor e do metal e formação de uma região altamente condutora.

O desenvolvimento dos polímeros condutores permitiu identificar os materiais semicondutores orgânicos como excelentes alternativas ao silício e desde então o interesse em OFETs cresceu exponencialmente. O desempenho de TFTs de semicondutores orgânicos pode ultrapassar os transístores convencionais. Adicionalmente, mobilidades de carga superiores a 5 $cm^2/(V \cdot s)$ foram já reportadas na literatura. [1.250,1.251] Mobilidades de carga superiores a 20 $cm^2/(V \cdot s)$ foram já encontradas em OFETs de pentaceno e de rubreno. [1.252,1.253]

Devido à excelente mobilidade de carga verificada em OFETs de oligoacenos e/ou oligotiofenos, a tecnologia OFET é bastante mais atrativa que os FETs inorgânicos, nomeadamente, pelo facto de se poderem depositar semicondutores orgânicos com menor custo, maior área e em substratos flexíveis. OFETs são utilizados em displays, painéis de imagens, condensadores, sensores, entre outros.

O substrato mais usual em OFETs é o silício termicamente oxidado, sendo o dióxido utilizado como porta isolante. Podem ser utilizados outros substratos, tais como TCOs que tornam os OFETs completamente transparentes. A camada ativa do dispositivo é normalmente depositada sobre esse substrato através de métodos de evaporação térmica ou deposição em solução (*coating*). Na figura 1.34. é apresentada uma estrutura mais detalhada de um TFT orgânico convencional (OFET).

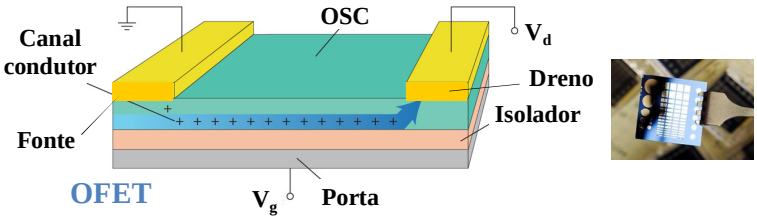


Figura 1.34. Representação esquemática de um OFET: porta, fonte, dreno, isolador e filme fino de um semicondutor orgânico (OSC).

O OSC é separado do elétrodo de porta por um isolador e está em contacto com os elétrodos fonte e dreno. A corrente elétrica que circula entre a fonte o dreno é controlada pela tensão aplicada na porta e pela camada orgânica transportadora de carga. A mobilidade de carga do semicondutor orgânico pode ser determinada por diversos métodos (1.5.2.), sendo o método de tempo de voo o mais utilizado. A mobilidade de carga em OFETs evoluiu exponencialmente e os valores atuais são já comparáveis aos dos transístores de silício, tal como se verifica na figura 1.35. [1.252]

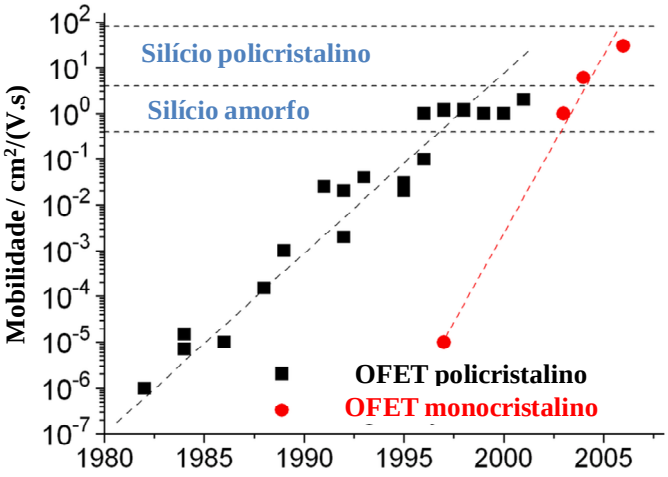


Figura 1.35. Evolução temporal da mobilidade de carga em OFETs. (Adaptado de [1.252]).

1.8.3. Transístores Orgânicos Eletroluminescentes (OLETs)

Sabendo que a corrente elétrica flui através do transístor, é possível que o OFET funcione também como um OLED, originando transístores orgânicos de efeito de campo eletroluminescentes (OLETs). O primeiro OLET apresentado foi constituído por elétrodos em ouro e utiliza tetraceno como semicondutor orgânico. [1.254] Eletrões e lacunas são injetados na fonte e no dreno originando a eletroluminescência do tetraceno (figura 1.36.). Atualmente, existem OLETs de eficiência quântica de emissão superior aos dispositivos OLED análogos, sendo previsível um forte desenvolvimento científico desta tecnologia promissora.

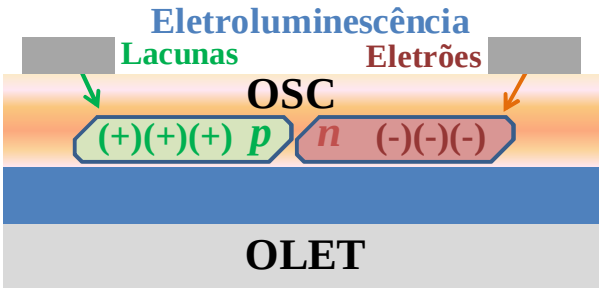


Figura 1.36. Estrutura esquemática de um transístor orgânico eletroluminescente (OLET).

Nos capítulos 1.6, 1.7 e 1.8 foram apresentadas três tecnologias que se baseiam nas propriedades elétricas de polímeros condutores e semicondutores orgânicos derivados: OLEDs; OPVs (dos quais se destacam as DSSCs); OFETs (incluindo os promissores OLETs). As células solares fotovoltaicas, os dispositivos emissores de luz (imagem e de iluminação) e os transístores vão dominar a tecnologia futura e são alternativas tecnológicas altamente sustentáveis aos combustíveis fósseis. No que diz respeito aos semicondutores orgânicos, novos modelos de compreensão da mobilidade de carga estão em constante desenvolvimento e são decisivos no desenvolvimento de novos compostos orgânicos de elevada estabilidade térmica, tempo de vida e eficiência elétrica.

Saliente-se que em todos os dispositivos os materiais orgânicos são utilizados sob a forma de filmes finos (nanocamadas), pelo que o aperfeiçoamento e desenvolvimento de novas e eficientes técnicas de deposição é de crucial interesse (1.9.).

1.9. Filmes Finos e Técnicas de Deposição

1.9.1. Nanotecnologia

A nanotecnologia é a engenharia das coisas extremamente pequenas, que visa a conceção, construção e manipulação de sistemas, cujas unidades fundamentais apresentam dimensões da ordem dos nanómetros. Os materiais nanoestruturados despertam um grande interesse científico e tecnológico, seja sob a forma de *clusters*, filme fino, nanocamadas, nanocompósitos de materiais cristalinos e/ou amorfos, moléculas, entre outros.

Filmes finos são camadas muito finas de um determinado material, com espessura compreendida entre vários nanómetros (nm; 10^{-9} m) e alguns micrómetros (μm; 10^{-6} m). Estes podem ter várias origens, desde filmes metálicos, semicondutores, isoladores, orgânicos ou inorgânicos e são amplamente utilizados nas mais diversas áreas: ótica; mecânica; elétrica; química; magnética. Das diversas aplicações, destacam-se o seu uso na construção de dispositivos semicondutores eletrónicos (OLEDs, OPVs, OFETs), revestimentos óticos, sensores, lentes, espelhos, memórias, baterias, indústria farmacêutica, entre outros. [1.255-1.257] A nanotecnologia, na qual se incluem os filmes finos, é uma área interdisciplinar que abrange diversos tópicos de inúmeras aplicações, tais como produtos de consumo (roupas, alimentos, cosméticos), ambiente, energia, eletrónica e medicina. A nanotecnologia considera a engenharia à escala molecular, construindo-se e manipulando-se sistemas a partir de componentes à nanoescala, à semelhança de células vivas, constituídas por uma variedade de maquinaria molecular. O principal propósito desta área é a criação de estruturas estáveis e promissoras pela manipulação de átomos e moléculas.

Alguns investigadores consideram que Richard Feynman apresentou a primeira exposição técnica da nanotecnologia (1959). [1.258] No entanto, Eric Drexler apresentou a nanotecnologia de forma mais detalhada em algumas das suas obras (1986). [1.259] Dessa forma, Drexler é considerado por muitos o pai da nanotecnologia, sendo também o primeiro doutorado nessa área (1991). Citando Drexler, existem dois tipos de nanotecnologia: a nanotecnologia de fabrico molecular e a nanotecnologia de produtos manipulados à nanoescala (tudo o que tenha nanoestrutura, como por exemplo pequenas partículas ou filmes finos). As dimensões representativas de alguns materiais, com comparação a nível de escala, são esquematizadas na figura 1.37.

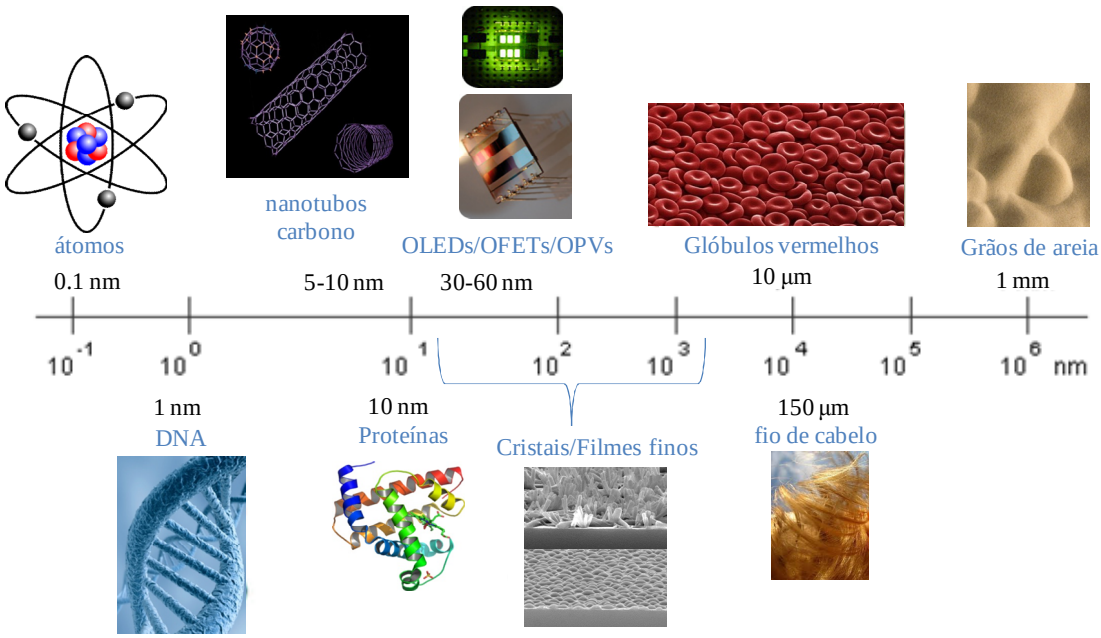


Figura 1.37. Dimensões representativas de alguns micro e nanomateriais.

As propriedades e características dos materiais à escala nanométrica dependem da sua natureza e morfologia. Contudo, a maioria das propriedades é fortemente condicionada pela dimensão dos materiais. Uma propriedade essencial da nanotecnologia é o aumento da área superficial dos nanomateriais comparativamente aos materiais em *bulk*, conferindo-lhe propriedades distintas e com um vasto número de aplicações. Como exemplo, nanopartículas metálicas de prata apresentam coloração amarela e nanopartículas de ouro são vermelhas, ou seja, apresentam propriedades óticas bastante distintas dos materiais que lhes deram origem. No caso das nanoestruturas metálicas, o fenómeno responsável pelas alterações das propriedades óticas é a ressonância plasmónica de superfície, que resulta da interação da radiação eletromagnética com os eletrões presentes na banda de condução do metal e que induz a formação de dipolos nas nanopartículas. Este fenómeno conduz a absorções fortes na gama do visível em metais que apresentem eletrões de condução. [1.260,1.261]

No caso dos filmes finos, as propriedades mecânicas, óticas e elétricas são fortemente influenciadas pela origem, morfologia e espessura do filme, bem como pelas características do substrato. Tomando como exemplo os semicondutores eletrónicos, cuja propriedade mais importante é a condutividade elétrica, verifica-se uma forte dependência desta propriedade com a espessura do filme, nomeadamente, devido a fenómenos de *scattering* de carga na superfície do filme e/ou na interface filme-substrato. [1.2,1.144]

A dependência das características elétricas com a espessura de micro e/ou nanofilmes ou cristais são objeto de investigação sob o ponto de vista da física e da química teórica e/ou experimental. De entre os materiais mais estudados destacam-se algumas cerâmicas dúcteis, metais de elevada dureza e filmes finos, cuja resistividade elétrica varia fortemente com a espessura.

Existe grande controvérsia acerca das implicações atuais e futuras da nanotecnologia, nomeadamente sobre a toxicidade e impactes ambientais dos nanomateriais, assim como os potenciais efeitos na economia global. [1.262-1.264] Em alguns cosméticos, os nanomateriais que atingem camadas mais profundas da pele apresentam toxicidade. Assim, é imperativo uma pesquisa séria acerca de todos os efeitos nefastos para a saúde humana e ambiental antes da livre comercialização destes produtos. O uso da nanotecnologia para fins militares, nomeadamente armas nucleares, é visto como um grande perigo para humanidade, particularmente, se esta tecnologia for utilizada por um "mercado negro", onde pode ser comercializada e explorada sem qualquer tipo de ética.

1.9.2. Técnicas de Deposição de Filmes Finos

A deposição de filmes finos denomina a aplicação de uma micro/nanocamada de um determinado material sobre um substrato (monofilme), sobre uma ou mais nanocamadas previamente depositadas (bicamada ou multicamada) ou sobre outras superfícies e em mistura com outros materiais, formando nanocompósitos e/ou nanomateriais híbridos. As técnicas de deposição de filmes finos são divididas em dois grandes grupos: deposição com auxílio de precursor e deposição física (figura 1.38.).

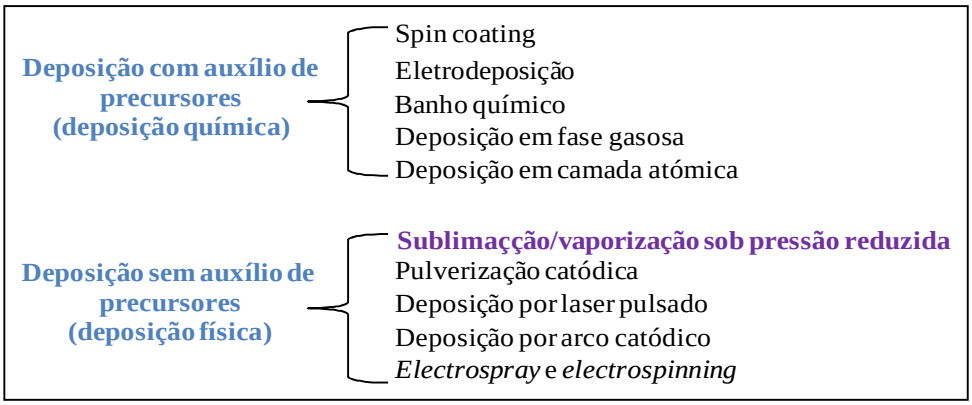


Figura 1.38. Processos de deposição de filmes finos: deposição com auxílio de precursores; deposição sem auxílio de precursores.

1.9.2.1. Deposição com Auxílio de Precursor

Este tipo de deposição utiliza um precursor (líquido, gás ou vapor ionizado), que por um determinado processo químico, é responsável pela formação de um filme fino sob a superfície de um substrato ou material a revestir. De acordo com o precursor utilizado, a deposição subdivide-se em diversas categorias: revestimento por centrifugação (*spin coating*, SC); galvanoplastia/eletrodeposição; deposição em banho químico (CBD); deposição química em fase gasosa (CVD); deposição por camada atómica (ALD).

1.9.2.1.1. Revestimento por Centrifugação (*Spin Coating*, SC)

O *spin coating* é um revestimento por centrifugação e um dos métodos de deposição com auxílio de precursor mais utilizados para filmes finos orgânicos e poliméricos. Tipicamente, este método envolve a deposição de um determinado fluído/resina para o centro de um substrato, rotação a cerca de 3000 rpm (rotações por minuto) e secagem. A aceleração é responsável pelo espalhamento do fluido por todo o substrato, inclusive a sua borda e exterior, do qual resulta a formação de um filme fino na superfície. No caso de um composto sólido, este é previamente solubilizado num solvente apropriado e a solução resultante é depositada de acordo com o mesmo procedimento. O solvente, normalmente volátil, é evaporado durante a secagem e o material sólido é depositado sob a forma de filme fino. [1.265,1.266]

Este processo de deposição é fortemente influenciado pela solubilidade dos materiais, pelo que este não é um bom método para compostos insolúveis. No entanto, é uma técnica vantajosa para vários materiais poliméricos e semicondutores orgânicos de baixa volatilidade. A espessura e morfologia dos filmes, assim como diversas propriedades mecânicas, óticas e elétricas variam de acordo com a natureza do material e com as propriedades do solvente, nomeadamente, a tensão superficial e viscosidade, as forças de ligação/adesão entre o filme e o substrato, a velocidade de rotação, a aceleração, temperatura, pressão, entre outros.

A figura 1.39. esquematiza o processo de *spin coating* de um solvente (ou um fluido) e de dois polímeros imiscíveis dissolvidos num mesmo solvente. [1.267].

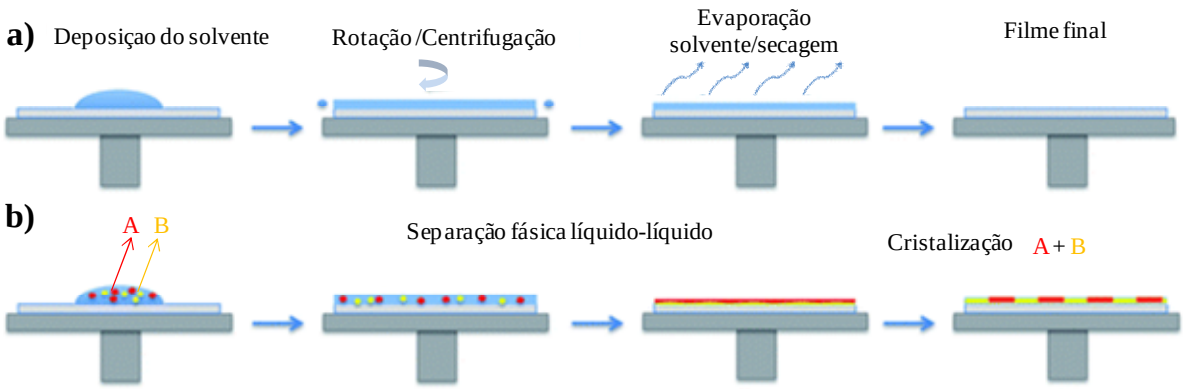


Figura 1.39. Representação esquemática do processo de formação de filmes finos de um solvente (a) e de dois polímeros imiscíveis (b) por *spin coating*. (Adaptado de [1.267]).

No processo descrito, a morfologia final do filme resulta da separação de fases líquido-líquido, que decorre devido à evaporação do solvente e subsequente transição líquido-sólido (cristalização). As propriedades morfológicas do filme são fortemente condicionadas pela natureza individual de cada polímero, nomeadamente, as forças coesivas, a solubilidade, tensão superficial e a viscosidade, pela composição da solução, especificamente, as propriedades do solvente e a proporção entre polímeros e a natureza do substrato, com ênfase para a sua química, rugosidade, tamanho e forma. Adicionalmente, o filme é bastante condicionado pelos parâmetros relativos ao processo de *coating*, tais como a velocidade e tempo de rotação, aceleração e a temperatura e pressão exteriores.

Existem duas formas amplamente utilizadas para a deposição de um fluido num determinado substrato ou material: método estático e método dinâmico. O processo estático consiste na deposição de uma pequena quantidade de solução no centro do substrato e posterior rotação do aparelho de *coating*. No processo dinâmico a deposição da solução ocorre com o substrato em rotação, geralmente a baixas rotações (500 rpm). Geralmente, um processo dinâmico resulta em menos perdas de material. Após a deposição, a rotação é iniciada (ou aumentada no caso do mecanismo estático) para valores típicos que podem variar entre 1500 e 6000 rpm, de acordo com as propriedades do filme e do substrato. A combinação velocidade-rotação-tempo define a espessura final do filme. Normalmente, a aplicação de maiores velocidades de rotação e tempos longos contribui para a formação de filmes mais finos. [1.268,1.269]

Como vantagens deste método de deposição, destacam-se a facilidade na implementação e utilização de sistemas de *coating*, baixo custo e eficiência. É o método mais apropriado para a deposição de materiais poliméricos. Elevadas perdas de material durante a formação dos filmes, insolubilidade de alguns materiais em

diversos solventes, dificuldade de formação de filmes bastante uniformes e estruturados, bem como a impossibilidade de se depositarem sistemas em multicamada, nomeadamente compósitos estruturados, são algumas das desvantagens do *spin coating*. Adicionalmente, a repetibilidade dos processos é bastante dificultada, visto que uma pequena variação de qualquer um dos parâmetros do mecanismo de *coating* condiciona a morfologia, espessura e propriedades do filme formado.

A figura 1.40. ilustra a topografia de filmes finos de rubreno e de 1,3,5-tris(difenilamino)benzeno (TDAB) obtidos por um sistema dinâmico de *spin coating* a 2400 rpm utilizado neste projeto. Estas nanoestruturas foram obtidas sobre placas de vidro revestidas por ITO.

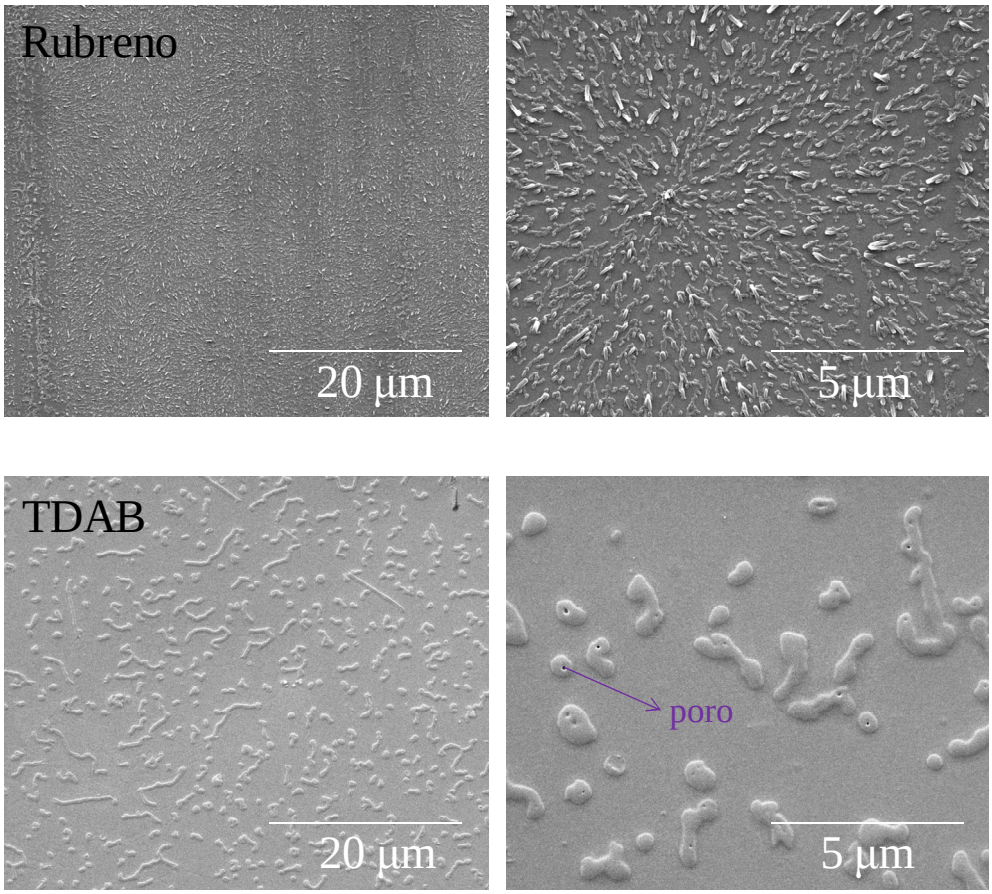


Figura 1.40. Topografia de cristais de rubreno e de TDAB depositados por *spin coating* em superfícies de vidro revestidas por ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento.

1.9.2.1.2. Galvanoplastia/Eletrodeposição

A galvanoplastia (também designada de eletrodeposição) é um processo de revestimento de uma superfície por intermédio de iões metálicos. De acordo com os iões metálicos utilizados na galvanoplastia, o método é dividido em diversos processos: niquelagem (deposição com níquel); cromagem (deposição com crómio); douragem (deposição com ouro); zincagem (deposição com zinco); prateagem (deposição com prata); cobreagem (deposição com cobre), entre outros. Todos os processos baseiam-se em reações químicas de oxidação-redução, através da eletrólise (necessitam de energia elétrica, visto que as reações não são espontâneas). [1.270,1.271] O material que se pretende galvanizar liga-se ao cátodo e a fonte de partículas do filme (metal) ao ânodo. A oxidação do metal é responsável pela formação de um filme fino sobre o material (substrato), tal como se exemplifica na figura 1.41., relativa à deposição de um filme de cobre num determinado substrato.

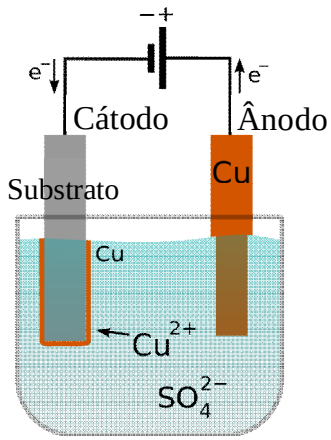


Figura 1.41. Representação esquemática do processo de galvanoplastia de um determinado substrato com um filme de cobre.

Estes processos requerem um elevado grau de limpeza para que a camada metálica adira bem à superfície que se pretende revestir. Frequentemente, diversos polímeros isoladores são galvanizados de forma a se poderem tornar condutores leves e versáteis. Geralmente, este processo de revestimento metálico é utilizado sob a forma de proteção de um metal à corrosão. O revestimento impede o contacto com o ar e humidade, pelo que o metal original é preservado. A proteção é frequentemente necessária quando um determinado metal é pouco resistente á oxidação.
Nesse caso, procede-se à deposição com um filme fino de ouro (douragem), devido à baixa reatividade e tempo de vida deste metal. Filmes metálicos são de elevada importância no *design* de dispositivos eletrónicos.

Como exemplo, a figura 1.42. apresenta a estrutura topográfica de filmes de ouro depositados por eletrodeposição sobre substratos revestidos por uma superfície de óxidos transparentes condutores (TCOs). [1.272]

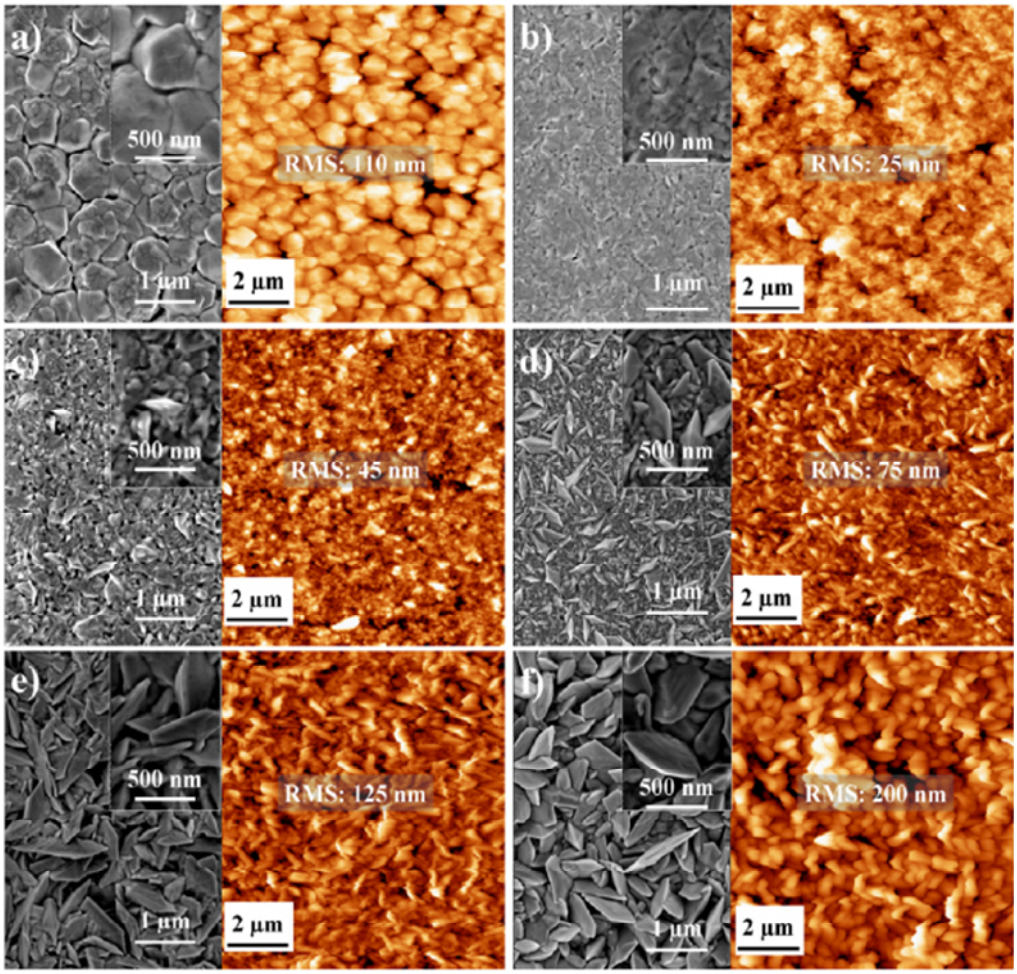


Figura 1.42. Topografia de nanoestruturas de ouro de diferentes rugosidades depositadas sobre filmes de TCO por eletrodeposição: Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento e microscopia de força atómica. (Adaptado de [1.272]).

Métodos eletroquímicos de deposição de filmes finos são uma das ferramentas utilizadas na deposição de outros materiais de importância tecnológica, nomeadamente o óxido de zinco (ZnO). Este semicondutor inorgânico apresenta excelentes propriedades, nomeadamente, transparência, elevada mobilidade de carga e luminescência à temperatura ambiente. Estas propriedades contribuem para inúmeras aplicações eletrónicas do ZnO como componentes em OLEDs e OPVs (sob a forma de elétrodos transparentes). [1.273,1.274]

Os materiais que combinam a flexibilidade dos compostos orgânicos com a estabilidade química e estrutural dos materiais inorgânicos (materiais híbridos e/ou compósitos) apresentam propriedades mais vantajosas que cada um dos materiais apresenta na sua forma isolada.

A preparação de nanoestruturas de ZnO em substratos orgânicos por métodos de eletrodeposição a partir de soluções aquosas é vantajosa relativamente a outros métodos de deposição: a eletrodeposição é um processo simples, de baixo custo e permite um controlo preciso acerca da espessura e morfologia do filme formado. Pode ser aplicada em grande escala por modificação/adaptação dos procedimentos de eletrodeposição existentes para iões metálicos. [1.275,1.276] Nanoestruturas de ZnO com elevada cristalinidade podem ser eletrodepositadas a temperaturas relativamente baixas (<90ºC) sem qualquer tratamento térmico adicional. No entanto, a deposição de semicondutores inorgânicos ou mesmo a típica eletrodeposição de filmes metálicos, sobre a superfície de OSCs, é limitada pela baixa condutividade elétrica e atividade eletroquímica dos semicondutores orgânicos em solução. A figura 1.43. apresenta a estrutura topográfica de nanocristais de ZnO sobre filmes finos de pentaceno e de ftalocianina de cobre, ambos previamente depositados numa superfície de ITO. [1.277]

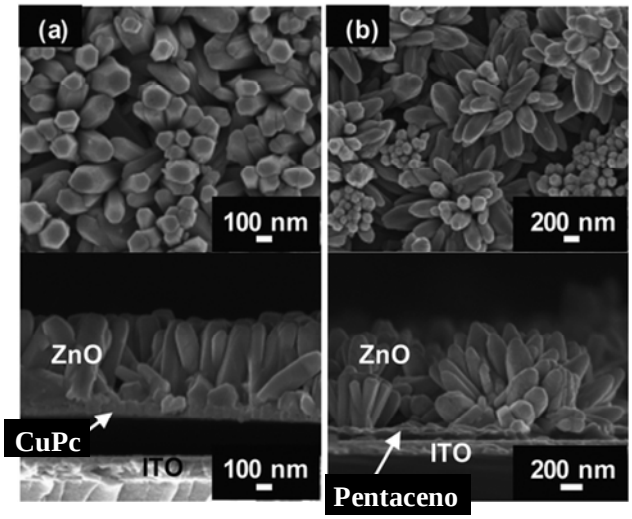


Figura 1.43. Topografia de nanoestruturas cristalinas de ZnO depositadas sobre filmes finos de pentaceno e de ftalocianina de cobre (CuPc) por eletrodeposição. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.277]).

1.9.2.1.3. Deposição em Banho Químico (CBD)

O método de deposição em banho químico, também designado de deposição em solução química (CSD), utiliza um líquido precursor, usualmente uma solução de um material metálico dissolvido num solvente orgânico. Este é um dos métodos mais acessíveis para depositar filmes finos e nanocristais a baixo custo, sendo também aplicado a grande escala. [1.278,1.279] A principal vantagem da CBD é a simplicidade de processos experimentais, visto que apenas requer uma solução, um substrato e dispositivos de montagem, tal como se evidencia na figura 1.44. Após cada deposição a solução é desperdiçada, sendo uma desvantagem deste método. As deposições através do uso de uma solução química originam filmes finos bastante estáveis, aderentes, uniformes e são geralmente reprodutíveis. A duração da deposição, a temperatura da solução química, assim como a natureza do substrato, são fatores influenciadores do crescimento do filme fino.

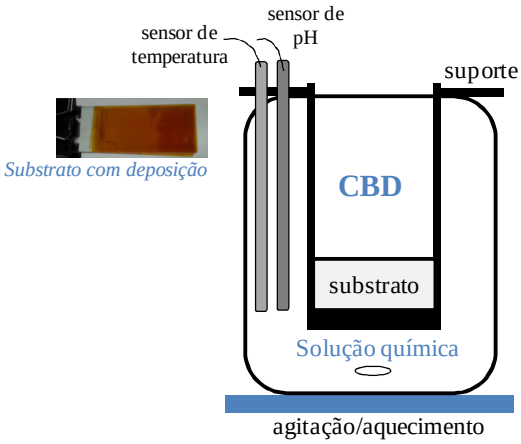


Figura 1.44. Representação esquemática de um sistema de deposição em banho químico.

Esta técnica é bastante utilizada na produção de filmes finos de semicondutores por submersão de substratos transparentes em soluções diluídas que contenham iões metálicos e outros condutores/semicondutores. A primeira deposição de filmes por banho químico remonta a 1919 e descreve a deposição de filmes de sulfureto de chumbo (PbS). Os princípios básicos relativos a este método de deposição foram apresentados em 1982, os quais impulsionaram o desenvolvimento de trabalhos nesta área, principalmente pelo facto de ser possível a produção de filmes finos de elevada estabilidade. [1.280,1.282]

Tal como a eletrodeposição, os métodos de deposição em banho químico são amplamente utilizados na deposição de filmes finos de óxidos metálicos com grande aplicação em OLEDs, OPVs e DSSCs. A deposição CBD destes filmes inorgânicos envolve um mecanismo de precipitação controlada sobre um determinado substrato por processos de hidrólise e/ou condensação de iões e/ou complexos metálicos a partir de soluções aquosas. A morfologia dos cristais/filmes formados é fortemente influenciada pelas condições experimentais, tais como a natureza do ligando e do metal, a temperatura, força iónica, pH, assim como a natureza do substrato. [1.283,1.284] Como exemplo deste tipo de deposição de óxidos semicondutores inorgânicos, a figura 1.45. apresenta a estrutura de filmes finos de óxido de zinco, formados a partir de banhos químicos de soluções de etilenodiamina (en) contendo alguns sais de zinco. Como se observa, a morfologia dos cristais é fortemente condicionada pela solução química utilizada e requer um perfeito controlo de pH e temperatura. [1.285]

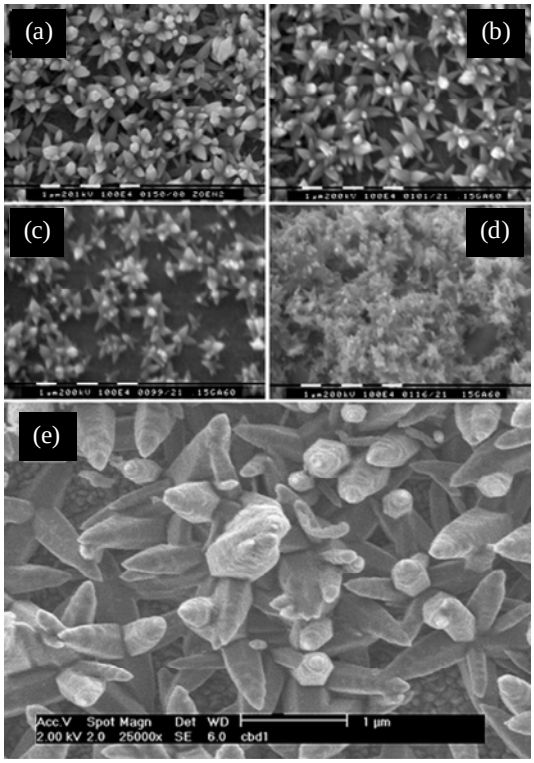


Figura 1.45. Estruturas topográficas de filmes finos de ZnO formados a partir de deposição em banho químico: (a, e) acetato de zinco; (b) cloreto de zinco; (c) metanoato de zinco; (d) sulfato de zinco. *T*=70ºC; pH=11; [Zn]=0.018M; [en]=0.042M. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.285]).

Existem diversas vertentes de métodos de deposição em solução química, das quais se destacam os métodos sol-gel. Estes foram desenvolvidos no final do século XX como métodos alternativos para a produção de materiais cerâmicos a partir de precursores moleculares inorgânicos. São processos amplamente utilizados na produção de óxidos metálicos, nomeadamente de silício e titânio. Os mecanismos sol-gel relacionam-se com a síntese de materiais associada a uma transição entre um sistema sol e um sistema gel, ou seja, uma suspensão coloidal ou solução é convertida num gel através do estabelecimento de ligações entre as espécies moleculares, o qual induz a formação de uma rede sólida tridimensional. Esta conversão baseia-se em reações de hidrólise e policondensação de determinados sais metálicos, tais como cloretos, nitratos e acetatos. [1.286-1.288]

Este processo é bastante explorado na deposição de filmes finos, é um método simples, rápido e barato. O depósito (filme fino) fica exposto ao ar de forma a possibilitar a ocorrência de reações de hidrólise e condensação, ocorrendo dessa forma uma transição sol-gel. O gel final é normalmente híbrido (orgânico+inorgânico). Por secagem e geralmente por tratamento térmico (sinterização/*annealing*), as moléculas de água e grupos orgânicos adicionais são eliminados e o óxido é formado. A deposição do filme sobre um substrato ocorre através de várias técnicas, nomeadamente, o *spin coating* e a imersão vertical (*dip coating*), figura 1.46. O *dip coating* é um processo alternativo ao *spin coating* convencional, é bastante simples e consiste em cinco processos que devem ocorrer de forma sucessiva: imersão; emersão; deposição; secagem e evaporação. O substrato deve ser mergulhado na solução química a uma velocidade e temperatura controladas. Após secagem e evaporação ocorre a hidrólise do depósito e formação do gel. [1.289,1.290]

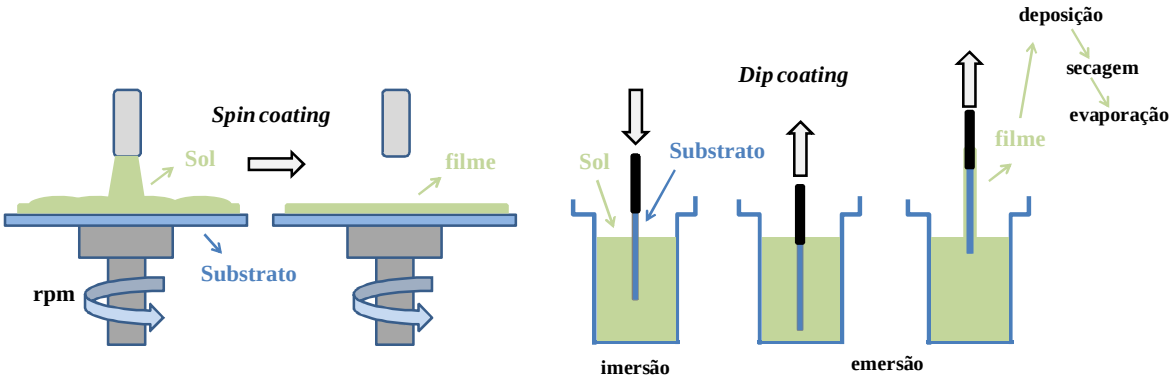


Figura 1.46. Processo sol-gel: deposição por *spin coating* e por *dip coating*.

A figura 1.47. ilustra a estrutura topográfica de cristais de ZnO dopados com alguns metais através de deposição em banho químico via mecanismo sol-gel. Os filmes foram depositados (em substratos de vidro revestidos com óxido de silício) pelo método de *spin coating* a uma velocidade de rotação de 3000 rpm durante 30 s. Após a deposição, os filmes foram colocados a 350 ºC durante 30 minutos, de forma a remover todos os solventes orgânicos. Os filmes foram posteriormente submetidos a dois tratamentos térmicos consecutivos: aquecimento a 600 ºC durante 1 hora em contacto com o ar atmosférico; aquecimento a 500 ºC em atmosfera de azoto com 5 % de hidrogénio durante uma hora. [1.291]

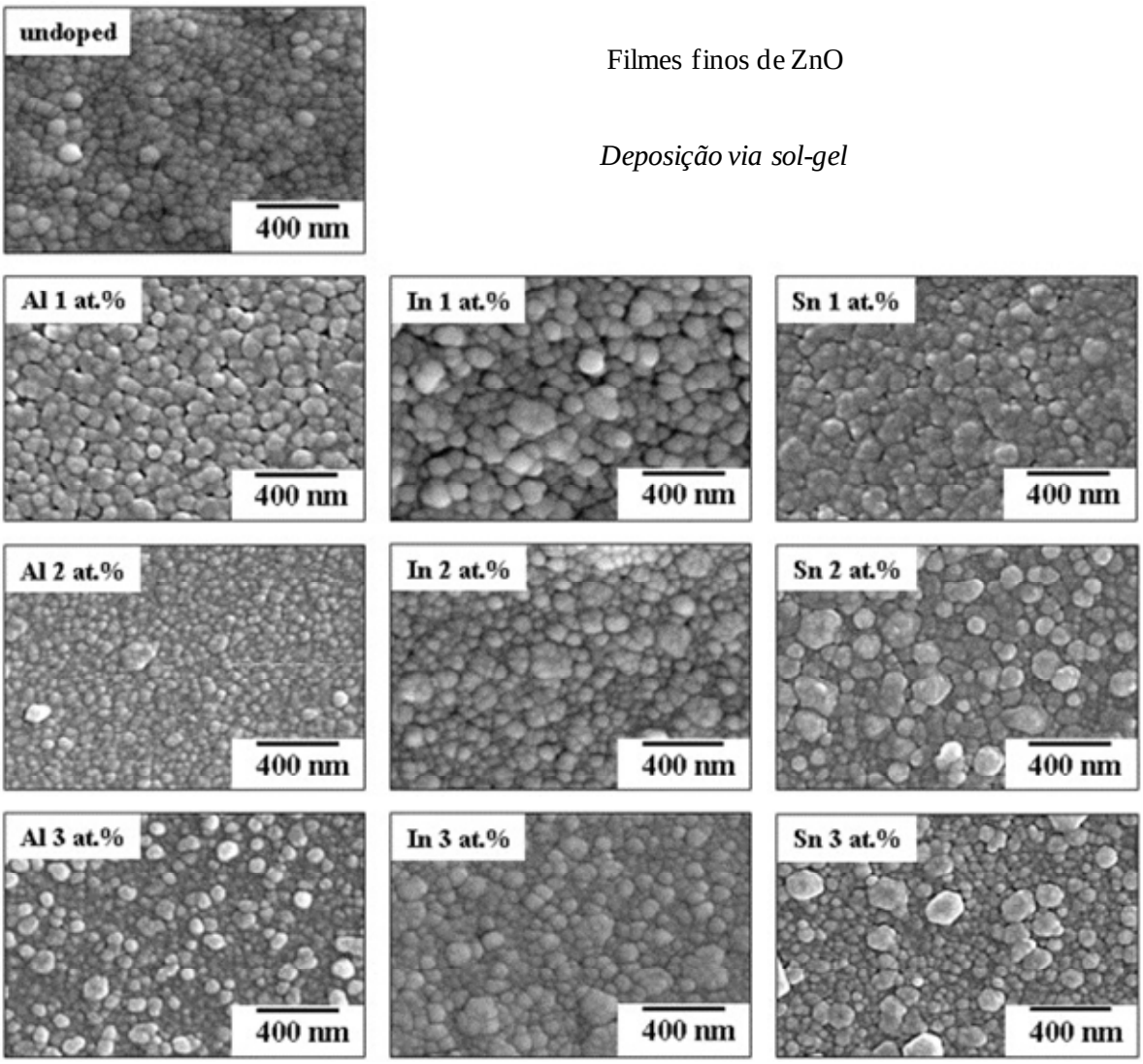


Figura 1.47. Estruturas topográficas de filmes finos, dopados e não dopados, de ZnO formados a partir do método sol-gel. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.291]).

Processos adicionais de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química (métodos sol-gel) são apresentados de forma esquemática na figura 1.48, embora a deposição em banho químico, o *spin coating* e o *dip coating* sejam os mais utilizados.

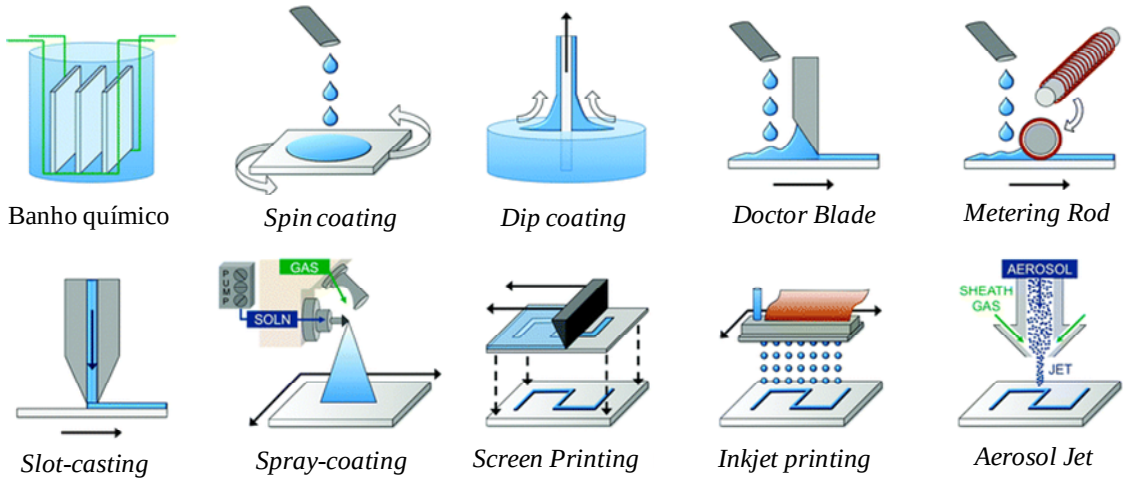


Figura 1.48. Processos de deposição de filmes finos por intermédio de uma solução química. (Adaptado de [1.290]).

1.9.2.1.4. Deposição Química em Fase Gasosa (CVD)

Os métodos de deposição química em fase gasosa utilizam um precursor gasoso, usualmente um halogeneto ou nitreto do elemento que se pretende depositar. A CVD é utilizada na produção de materiais de elevada pureza e estabilidade e uma das técnicas mais importantes da indústria dos semicondutores. Nesta técnica, o substrato é exposto a um ou mais precursores voláteis, os quais reagem/decompõe-se sobre a superfície do substrato originando um filme fino. Usualmente, alguns co-produtos são produzidos, os quais são geralmente removidos pela aplicação de um fluxo de gás inerte. Os métodos de CVD são subdivididos de acordo com a pressão do gás utilizada: deposição química em fase gasosa à pressão atmosférica (APCVD); deposição química em fase gasosa a pressões baixas, inferiores à pressão atmosférica (LPCVD); deposição química em fase gasosa a pressões ultrabaixas (UHVCVD), normalmente inferiores a 10^{-6} Pa. Os mecanismos de deposição a pressões baixas (LPCVD e UHVCVD) são os mais utilizados. [1.292-1.294]

De acordo com as características físicas do gás, os métodos são divididos em: deposição química em fase gasosa assistida por aerossol (AACVD), na qual os precursores (não voláteis) são transportados até ao substrato através de um aerossol

líquido ou gasoso; [1.295] deposição química em fase gasosa com injeção direta de líquido (DLICVD), na qual os precursores estão em fase líquida ou em solução - neste método, a solução é injetada numa câmara de vaporização e o vapor libertado é transportado até ao substrato. Esta técnica promove elevadas taxas de crescimento dos filmes/nanoestruturas formadas. [1.296]

Alguns métodos utilizam parte ou a totalidade do gás precursor de forma ionizada (plasma) e são subdivididos em: deposição química em fase gasosa assistida por micro-ondas de plasma (MPCVD); [1.297] deposição química em fase gasosa incrementada por plasma (PECVD), que utiliza o plasma para aumentar a taxa de reação química dos precursores - este método permite a deposição a baixas temperaturas, uma vantagem extremamente importante no fabrico de filmes finos, nomeadamente, na deposição de semicondutores orgânicos; [1.298] deposição química em fase gasosa incrementada por plasma à distância (RPECVD), similar à deposição PECVD, no entanto, o substrato não é colocado de forma direta à região de descarga do plasma - esta adaptação permite temperaturas de processamento análogas à temperatura ambiente. [1.299]

Existem outras vertentes da CVD: deposição química em fase gasosa por camada atómica (ALCVD), que será descrita em maior detalhe em 1.9.2.1.5; [1.300] deposição química em fase gasosa sob combustão (CCVD), que se baseia na utilização de chamas em atmosfera aberta; [1.301] deposição química em fase gasosa de filamento quente (HFCVD), também conhecida como deposição catalítica em fase gasosa (Cat-CVD), em que um filamento a altas temperaturas é responsável pela decomposição química dos gases precursores - neste processo, as temperaturas do filamento e do substrato são controladas independentemente (temperaturas altas no filamento para permitir a decomposição dos gases e temperaturas baixas no substrato de forma a facilitar a formação dos filmes); [1.302] deposição química e física (híbrida) em fase gasosa (HPCVD), em que os gases são decompostos, concomitantemente com a vaporização/sublimação de um determinado material; [1.303] deposição química em fase gasosa metal-orgânica (MOCVD), cujos precursores gasosos são obrigatoriamente de origem organometálica; [1.304] deposição química em fase gasosa termicamente rápida (RTCVD), que requer lâmpadas de aquecimento ou outros métodos que permitam um aquecimento rápido do substrato - um aquecimento independente do substrato contribui para a diminuição dos processos químicos que levam à formação de co-produtos gasosos; [1.305] epitaxia em fase gasosa; [1.306] deposição química em fase gasosa foto-iniciada (PICVD), processo que utiliza radiação ultravioleta para desencadear reações químicas - é um mecanismo idêntico

às deposições químicas com plasma, visto que os gases ionizados são bons emissores de radiação UV. [1.307]

Em todos os métodos de deposição química em fase gasosa, os gases precursores são introduzidos numa determinada câmara de reação e difundem até à superfície do substrato no qual são adsorvidos. Os elementos adsorvidos reagem entre si formando o filme fino e, por fim, os subprodutos da reação são eliminados da câmara por aplicação de um fluxo de um determinado gãs arrastador. A reação química deve ocorrer somente na superfície do substrato, visto que as reações paralelas em fase gasosa induzem a produção de partículas que se introduzem no filme, diminuindo a sua aderência, densidade e uniformidade. A figura 1.49. esquematiza de forma simplificada o processo de deposição química em fase gasosa.

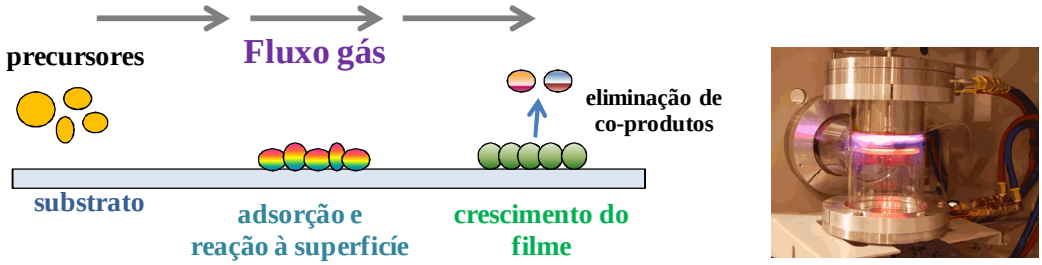


Figura 1.49. Representação esquemática dos processos de deposição química em fase gasosa.

Os métodos de deposição CVD são bastante utilizados na indústria dos semicondutores, nomeadamente em materiais derivados do silício, do germânio e mais recentemente na deposição de filmes finos de grafeno e nanotubos de carbono, dois materiais orgânicos de boa resistência mecânica, estabilidade térmica, condutividade térmica e elétrica e transparência. [1.308-1.310] A utilização de filmes finos de grafeno é bastante promissora e um dos maiores aliciantes da nova era nanotecnológica. Como exemplo, a figura 1.50. ilustra a topografia de filmes finos de grafeno depositados por deposição química em fase gasosa. [1.311]

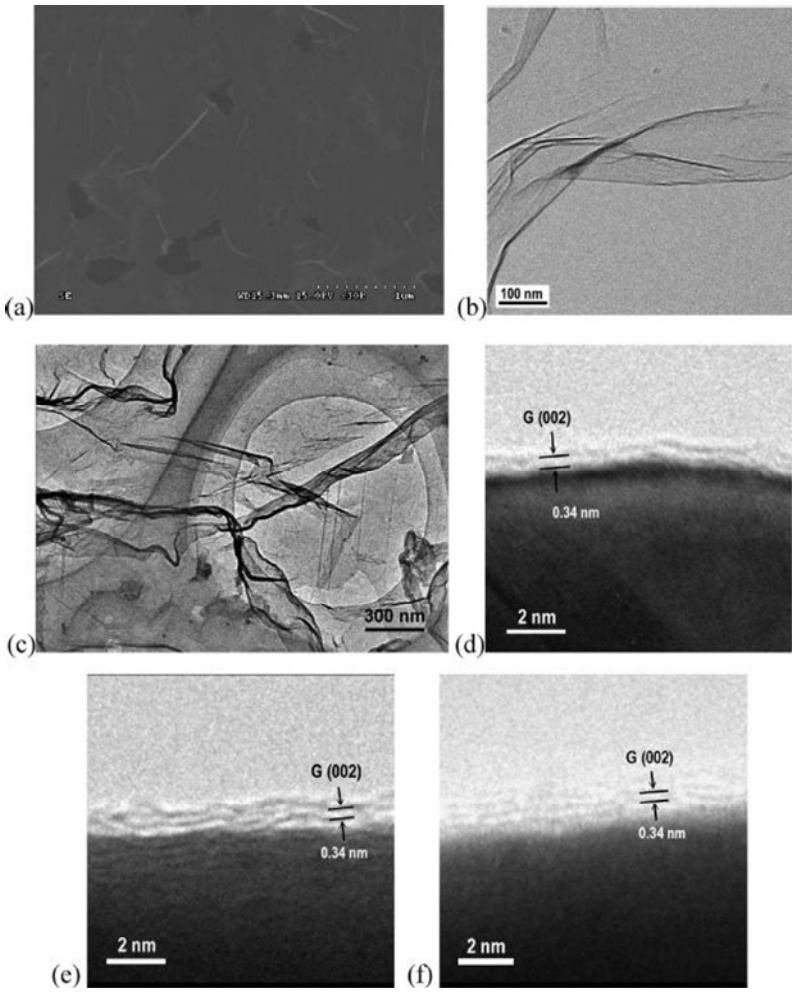


Figura 1.50. Topografia de um filme de grafeno tipo *n* formado através de deposição química em fase gasosa. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (a) e por microscopia eletrónica de transmissão (b-f). (Adaptado de [1.311]).

O filme de grafeno *n*-dopado foi preparado por um processo de CVD, numa superfície de silício revestida com uma nanocamada de 25 nm de cobre. O substrato foi exposto a uma atmosfera de hidrogénio e árgon. A temperatura do sistema foi elevada a 800 ºC e, simultaneamente, foram introduzidos fluxos de metano e de amoníaco, os quais atuaram como precursores de carbono e azoto.

Neste processo, ocorre dissociação dos gases precursores e posterior adsorção de átomos na superfície do substrato. Com a adição de um fluxo de amoníaco, os átomos de azoto são também adsorvidos promovendo a dopagem do grafeno. Desta forma, os métodos CVD são bastante úteis na dopagem de grafeno com outros elementos, sendo esse um processo bastante dificultado com outros métodos. [1.312,1.313]

1.9.2.1.5. Deposição por Camada Atómica (ALD)

A deposição por camada atómica baseia-se em deposições químicas sequenciais em fase gasosa (ALCVD). Os precursores reagem com a superfície do substrato de forma sequencial, ou seja, ocorrem períodos alternados de injeção de material e evacuação do sistema. Assim, cada etapa de injeção de material precursor induz a formação de um único filme fino sobre a superfície do substrato. Este procedimento desencadeia um mecanismo de crescimento de filmes autolimitado, proporcionando a formação de nanoestruturas com controlo preciso da espessura de cada filme depositado. A mudança de precursores possibilita a formação de estruturas multicamada. [1.300,1.314]

Geralmente, o crescimento de cada um dos filmes ocorre de acordo com as seguintes etapas: exposição do substrato ao primeiro precursor; evacuação do sistema de deposição/purga com azoto; exposição ao segundo precursor; nova evacuação do sistema de deposição. Estes passos são repetidos sucessivamente de acordo com a espessura do filme que se pretende obter. [1.300,1.314]

A figura 1.51. representa esquematicamente o processo geral de deposição em camada atómica: inicialmente, um determinado precursor (precursor 1) é injetado no sistema e, posteriormente, adsorvido na superfície do substrato (A); um excesso de material e/ou outros produtos resultantes das reações químicas são expelidos através de uma evacuação ou purga do sistema - desta forma, a uniformidade e espessura do filme são monitorizadas; de seguida, é injetado um segundo precursor (precursor 2), que será adsorvido na superfície do precursor 1, formando o segundo filme (B e C). Novamente, o excesso de material e outros co-produtos são eliminados através de uma evacuação do sistema. O ciclo é repetido até se depositarem as camadas de filme fino pretendidas (no caso de compósitos).

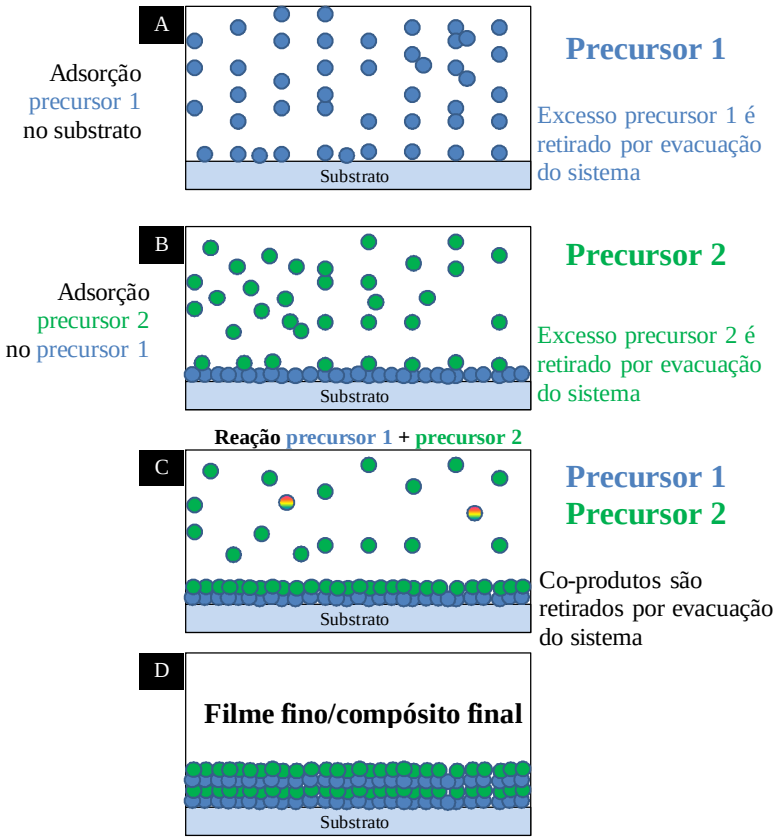


Figura 1.51. Representação esquemática do processo de deposição química em camada atómica.

Quando os precursores são fragmentos moleculares, o método de deposição denomina-se de deposição química em camada molecular (MLD), de acordo com a representação esquemática da figura 1.52. Este método é amplamente utilizado na formação de filmes finos de polímeros condutores, nomeadamente de poliamidas. [1315,1.316]

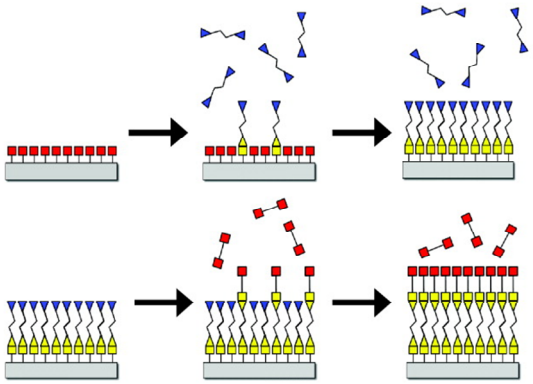


Figura 1.52. Representação esquemática do processo de deposição química em camada molecular. (Adaptado de [1.315]).

A deposição em camada atómica é amplamente utilizada na deposição de óxidos metálicos, com ênfase para o óxido de alumínio (Al_2O_3). [1.317-1.319] Verifica-se que numa superfície de grafeno puro, filmes finos de óxidos metálicos crescem de forma ativa nas bordas do material ou em zonas com maior quantidade de defeitos. Nestes locais, o grafeno apresenta grupos funcionais disponíveis a estabelecer novas ligações, proporcionando o crescimento dos filmes sobre ele depositado (figura 1.53.). Para que o filme possa crescer por toda a superfície é necessário a introdução de dopantes na superfície do grafeno (grupos de superfície). A superfície funcionalizada proporciona que os precursores da deposição em camada atómica possam ser adsorvidos em toda a superfície de grafeno. [1.317]

Neste exemplo, utilizou-se um derivado ácido do perileno como material dopante (figura 1.54.). Este semicondutor orgânico apresenta grande compatibilidade com superfícies de grafeno devido à sua planaridade, sistema π conjugado, simetria e elevadas forças coesivas em fase cristalina, assim como o carácter eletronegativo dos grupos carboxilatos. A deposição em camada atómica foi realizada a uma temperatura de 100ºC e utilizou-se trimetilalumínio ($(AlMe_3)_2$) e água como agentes precursores. [1.317]

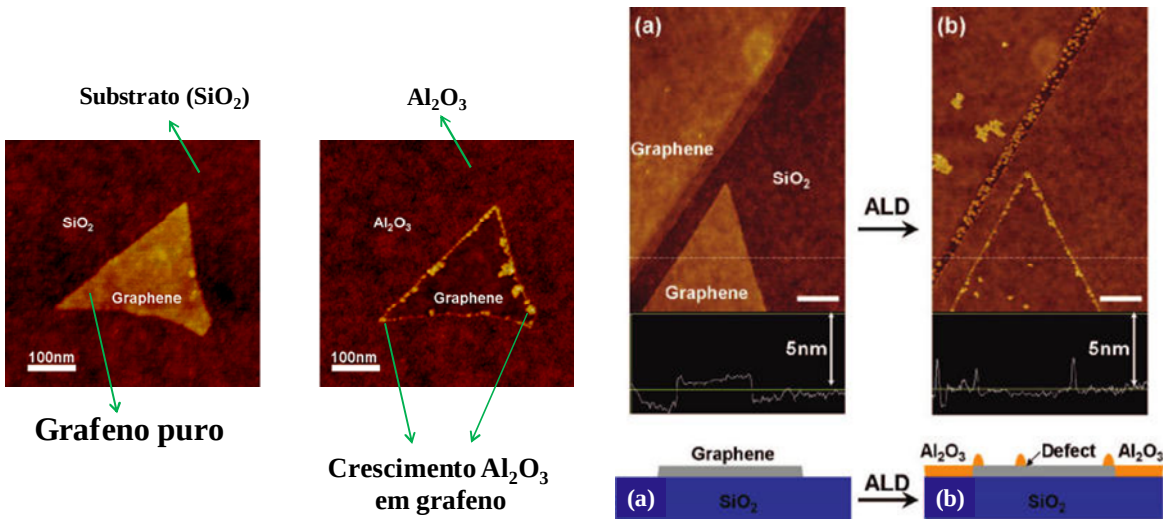


Figura 1.53. Deposição química em camada atómica (ALD) de óxido de alumínio em grafeno: (a) superfície de grafeno puro depositado num substrato revestido a sílica; (b) superfície de grafeno após ALD com óxido de alumínio. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de força atómica. (Adaptado de [1.317]).

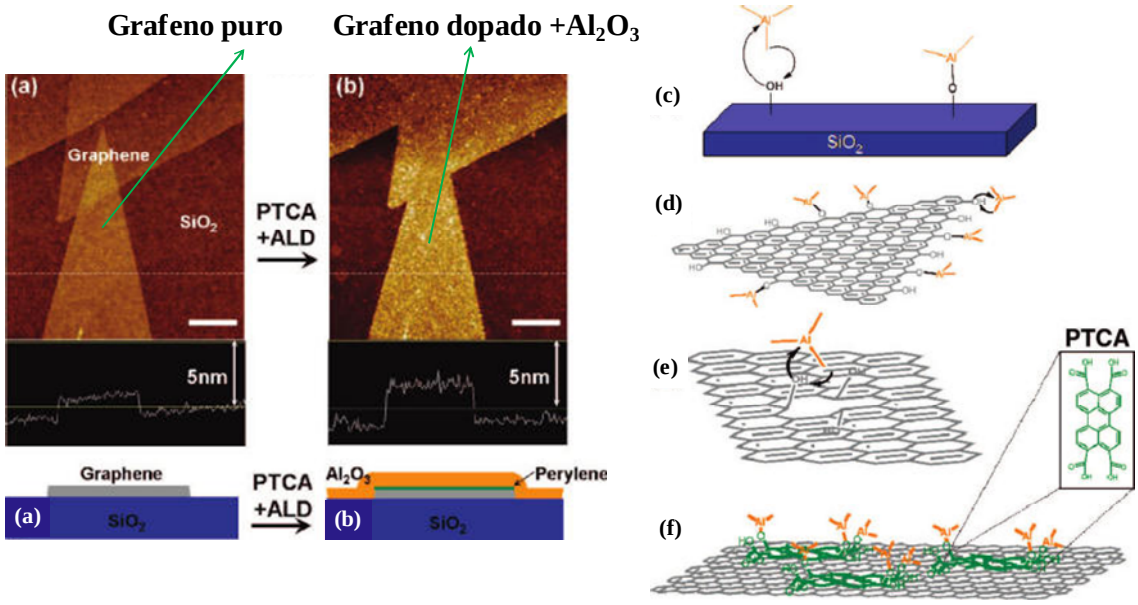


Figura 1.54. Representação esquemática do processo de deposição química em camada atómica de óxido de alumínio em grafeno puro (a) e grafeno dopado com um derivado ácido do perileno (PTCA) (b). Deposição de Al_2O_3 num substrato de SiO_2 (c) e em zonas preferenciais de grafeno puro (bordas e defeitos) (d) (e). Deposição de Al_2O_3 numa superfície de grafeno funcionalizada com PTCA (f). Imagens obtidas por microscopia eletrónica de força atómica. (Adaptado de [1.317]).

1.9.2.2. Deposição sem Auxílio de Precursor (Deposição Física, PVD)

Contrariamente à deposição química, a deposição física de filmes finos (PVD) não requer a ação de qualquer precursor externo. Neste grupo de técnicas de deposição, a produção de filmes finos e/ou nanoestruturas é realizada através de processos físicos mecânicos, eletromecânicos e/ou termodinâmicos. A deposição física inclui a deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida, a pulverização catódica (*sputtering*), a deposição por laser pulsado (PLD), a deposição por arco catódico (Arc-PVD) e a deposição por *electrospray* e/ou *electrospinning*.

Estes métodos envolvem processos puramente físicos, tais como a temperatura, a pressão, a transição fásica (vaporização/sublimação e posterior condensação), descargas elétricas e bombardeamentos de plasma. Ou seja, estas técnicas não envolvem qualquer tipo de reação química envolvendo a superfície do substrato ou do material a ser revestido.

Os métodos de deposição física apresentam diversas vantagens, tais como a elevada pureza dos materiais depositados, controlo de morfologia e espessura dos filmes, possibilidade de se depositarem diversos materiais orgânicos, inorgânicos,

metais e ligas metálicas, são métodos eficientes na deposição de multicamadas, possibilitam a utilização de qualquer substrato, seja ele condutor ou isolador e permitem um controlo da taxa de deposição e monitorização das propriedades dos filmes formados, incluindo o substrato, as interfaces e a superfície.

1.9.2.2.1. Deposição por Sublimação/Vaporização sob Pressão Reduzida

A deposição por sublimação (no caso de um material sólido) ou vaporização (no caso de um material líquido) é um dos métodos mais apropriados para a deposição de filmes finos de semicondutores orgânicos. Usualmente designada por deposição por evaporação térmica em vácuo (TVE), esta técnica requer, preferencialmente, a utilização de pressões bastante reduzidas (deposição em "vácuo"). Tipicamente, o material orgânico é aquecido e consecutivamente vaporizado/sublimado para a câmara de deposição. O vapor condensa no substrato a revestir e o filme fino é formado. Este método é também utilizado na deposição de compostos metálicos e outros materiais, no entanto, requer a utilização de temperaturas de aquecimento bastante elevadas. [1.320-1.323]

Para uma deposição eficiente, os gases presentes no interior da câmara devem ser vestigiais, para que o caminho médio livre das partículas sublimadas/vaporizadas à pressão a que se encontra o sistema, seja superior à distância que separa o material inicial do substrato. Do ponto de vista cinético, ocorre sublimação/vaporização de uma molécula quando a energia cinética correspondente à componente perpendicular à superfície supera a energia necessária para se manterem as interações intermoleculares do material. Termodinamicamente, a transição sólido/líquido-gás ocorre quando a pressão exercida pelo vapor em equilíbrio com o sólido/líquido que lhe deu origem (pressão de vapor em equilíbrio), a uma dada temperatura, iguala a pressão exterior aplicada. Nestes processos de deposição física, o substrato encontra-se a uma temperatura inferior, pelo que as moléculas condensam à sua superfície e o filme fino é formado. Para esta dissertação, foi construído, testado e otimizado um sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida e os mecanismos de deposição estão descritos de forma detalhada no capítulo 3.

A deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida é composta por quatro etapas essenciais: transição fásica (passagem da fase sólida/líquida à fase gasosa); transferência de moléculas sublimadas/vaporizadas desde o material inicial até ao substrato; condensação do vapor sobre a superfície do substrato; crescimento do filme fino. Neste processo, os filmes apresentam elevada pureza devido à quantidade vestigial de gases existente no interior da câmara ("alto vácuo") e verificam-se elevadas taxas de deposição. Comparativamente a outros métodos, é uma técnica de deposição física barata e eficiente, nomeadamente, na produção de nanofilmes em multicamada. Algumas desvantagens deste método envolvem o difícil controlo da rugosidade dos filmes formados, a utilização de temperaturas bastante elevadas para a deposição de metais e ligas metálicas, a impossibilidade de deposição de alguns materiais orgânicos devido à baixa volatilidade e/ou decomposição térmica e a utilização de bombas de vácuo bastante eficientes. Adicionalmente, a limpeza do sistema de deposição é geralmente dificultada devido à insolubilidade de grande parte dos materiais. De acordo com o processo de aquecimento, a deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida pode ser subdividida em deposição térmica (por efeito de joule), [1.324,1.325] deposição por feixe de eletrões, [1.326,1.327] deposição por resistência [1.328] e deposição por indução. [1.329] A figura 1.55. esquematiza um sistema de deposição física por sublimação/vaporização térmica sob pressão reduzida. Neste sistema, o material é colocado num forno e, por aumento de temperatura, o composto sublima/vaporiza e o vapor condensa no substrato (evaporação térmica).

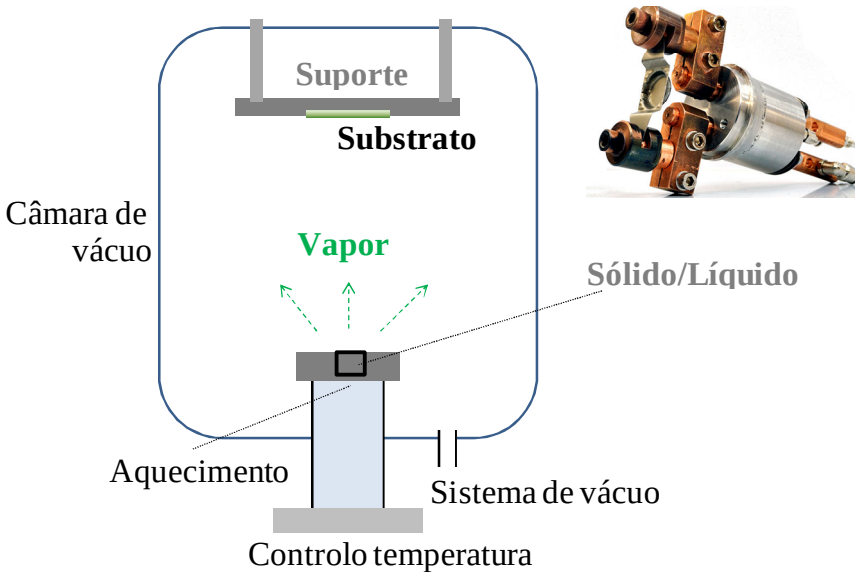


Figura 1.55. Representação esquemática de um sistema de deposição por sublimação/vaporização térmica sob pressão reduzida.

A deposição física por feixe de eletrões (EBPVD) permite a formação de filmes finos de elevada pureza e a utilização de elevadas taxas de deposição (desde 1 nm/min a 100 μm/min). Devido à elevada taxa de deposição, a EBPVD é amplamente utilizada em diversas áreas tecnológicas, com ênfase para a indústria aeroespacial (formação de revestimentos térmicos) e a indústria de semicondutores (formação de filmes finos para OLEDs e OPVs). [1.330-1.332] Este mecanismo de deposição de filmes é idêntico à deposição térmica, no entanto, neste processo é utilizado um feixe de eletrões de elevada energia cinética, que se transforma em energia térmica após incidência sobre a superfície do material. Este feixe é gerado a partir de um filamento de tungsténio em vácuo, eletroluminescente, devido à passagem de uma pequena corrente elétrica. Os eletrões do filamento são extraídos e conduzidos através de campos magnéticos e elétricos até ao material, induzindo a sublimação/vaporização. Geralmente, o cadinho que contém o material é refrigerado, pelo que o material que fica afastado da zona de incidência do feixe não funde. Assim, os problemas de contaminação pelo cadinho são eliminados, sendo esta uma grande vantagem desta técnica. A figura 1.56. esquematiza o sistema de deposição física por feixe de eletrões.

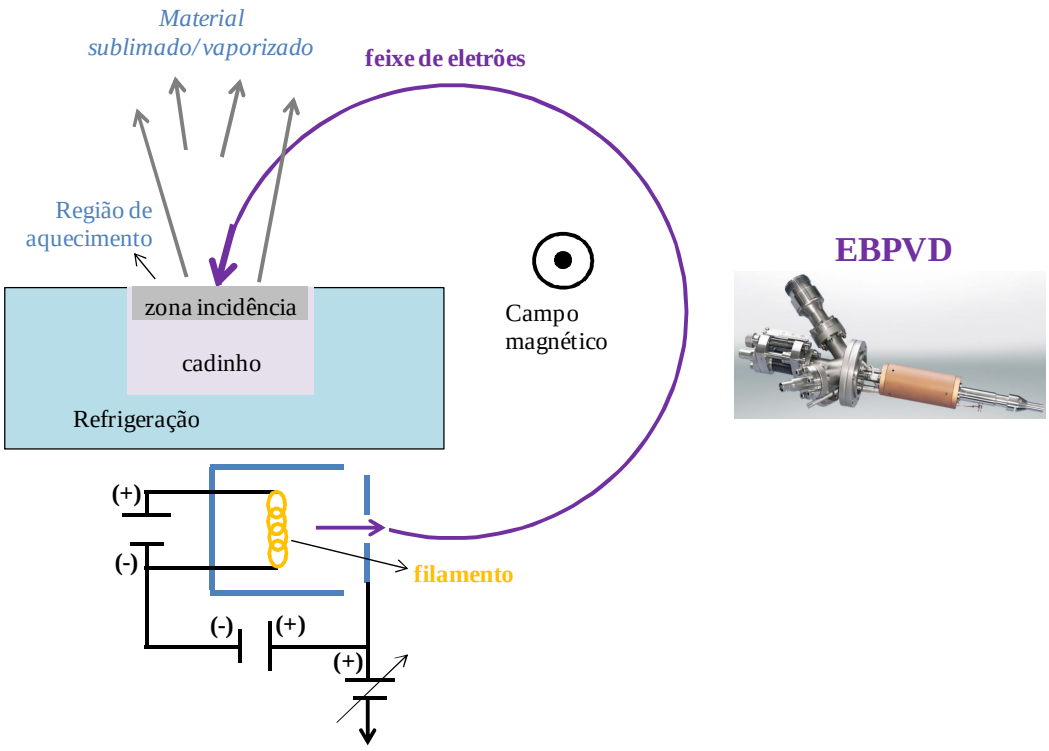


Figura 1.56. Representação esquemática do sistema de deposição física por feixe de eletrões (EBPVD).

O método de deposição física por resistência é um método típico de deposição de materiais metálicos. Por aquecimento a elevadas temperaturas, o composto metálico sublima e condensa na superfície de um substrato arrefecido, formando um filme fino. Neste processo, a sublimação é induzida pela passagem de uma corrente elétrica elevada através de um filamento (normalmente de tungsténio ou molibdénio) de elevada resistência elétrica que contem o material a ser depositado. No método de deposição física por indução, o aquecimento é realizado através de uma fonte de ondas rádio (3 kHz a 300 GHz). Tal como no sistema de deposição física por feixe de eletrões, o cadinho que suporta o material a depositar é arrefecido.

A deposição térmica (por efeito de joule) e a deposição por feixe de eletrões são os métodos de deposição por sublimação/vaporização mais utilizados. A morfologia de nanocamadas de alumínio depositadas por cada um dos métodos de sublimação é apresentada na figura 1.57. [1.332]

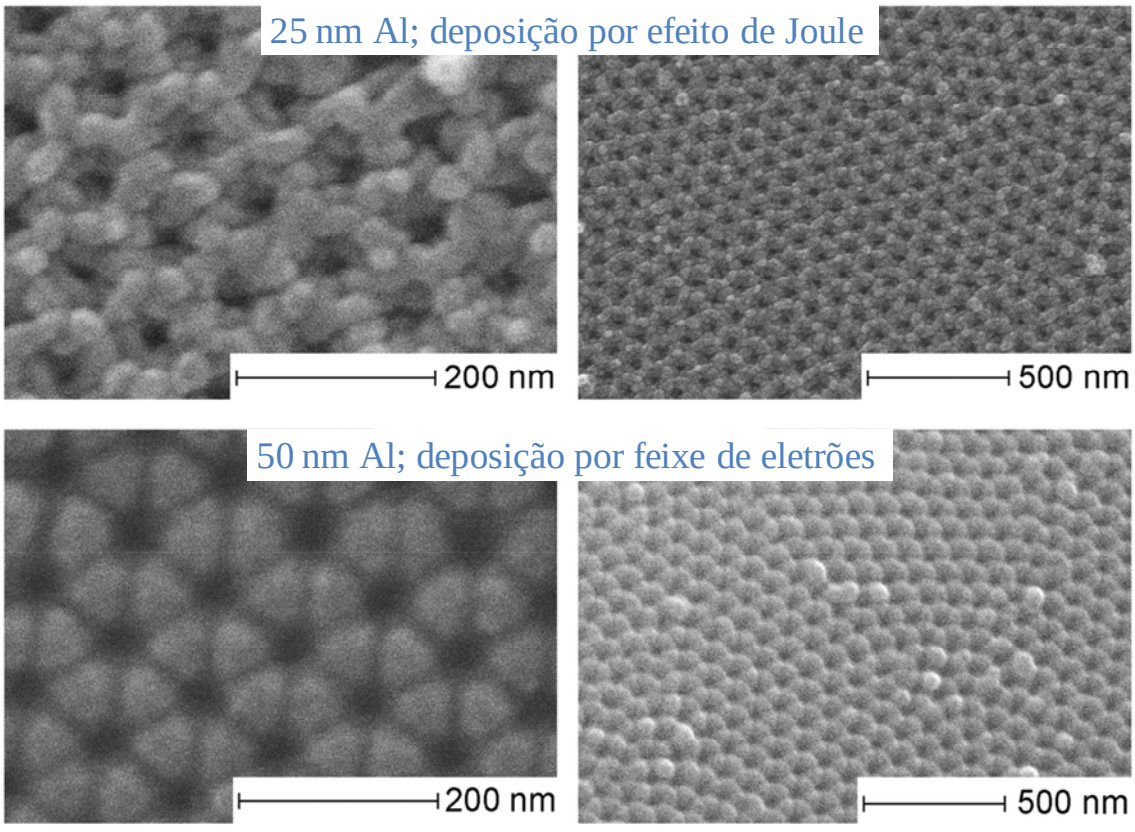


Figura 1.57. Topografia de uma nanocamada de alumínio depositada por sublimação sob pressão reduzida por efeito de Joule e por feixe de eletrões. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.332]).

As deposições físicas por sublimação ou vaporização são também bastante úteis para a formação de filmes finos de compostos orgânicos de baixa solubilidade e cuja deposição em solução é dificultada. Como exemplo, a figura 1.58. apresenta a topografia de filmes finos de pentaceno depositados por sublimação térmica sob pressão reduzida em diferentes substratos e em substratos de diferentes rugosidades.[1.333,1.334]

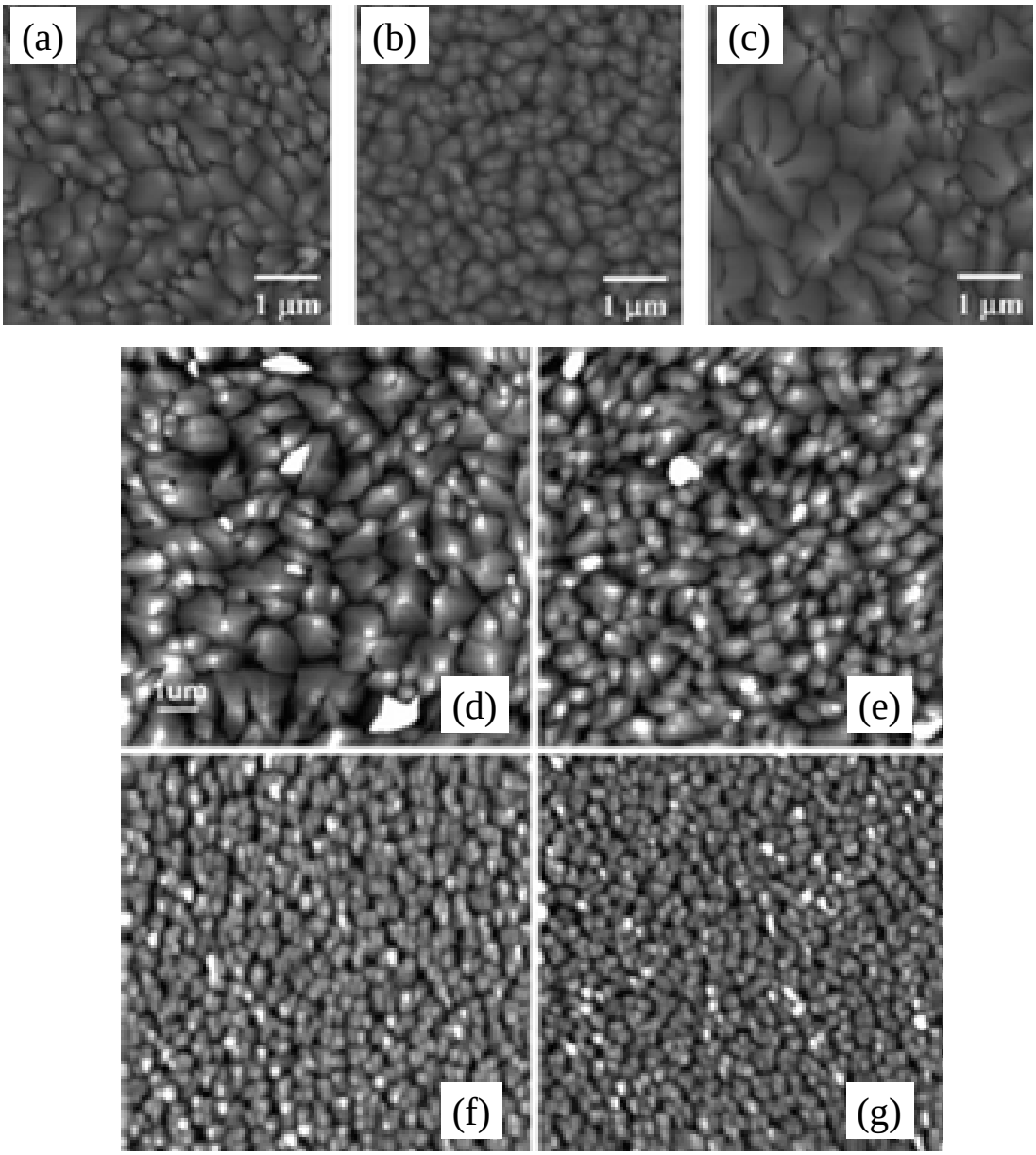


Figura 1.58. Topografia de filmes finos de pentaceno depositados por sublimação sob pressão reduzida em substratos de SiO_2: (a) SiO_2; (b) SiO_2/OTS (*octyltriethoxysilane*); (c) SiO_2 modificado com poliestireno. Deposição de pentaceno em substratos de SiO_2 de diferente rugosidade [(d), 1.7 Å; (e), 7.6 Å; (f), 54 Å; (g), 92 Å]. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.333,1.334]).

1.9.2.2.2. Deposição por Pulverização Catódica (*Sputtering*)

O *sputtering* é um dos métodos físicos mais utilizados na deposição de filmes finos e revestimento de materiais. Neste processo, os filmes são formados por intermédio de átomos que são transportados a partir de uma determinada fonte até um substrato, sendo necessário a utilização de um gás inerte. Por aplicação de uma diferença de potencial (descarga elétrica) entre o substrato (ânodo) e o material a depositar (cátodo, geralmente designado por alvo), o gás inerte é ionizado (plasma) e acelerado até ao cátodo. Posteriormente, o gás embate no cátodo com elevada energia cinética, levando à remoção de átomos da sua superfície (pulverização catódica), que são imediatamente transportados até ao substrato, constituindo um filme fino. O gás inerte mais utilizado em mecanismos de *sputtering* é o árgon.[1.335-1.339]

O *sputtering* é uma técnica bastante versátil, proporciona taxas de deposição elevadas, possibilita o controlo da espessura dos revestimentos e a produção de filmes homogéneos em estruturas planas. Adicionalmente, é um processo ambientalmente sustentável e pode ser utilizado a nível laboratorial ou industrial. A figura 1.59. esquematiza o mecanismo de deposição física por pulverização catódica.

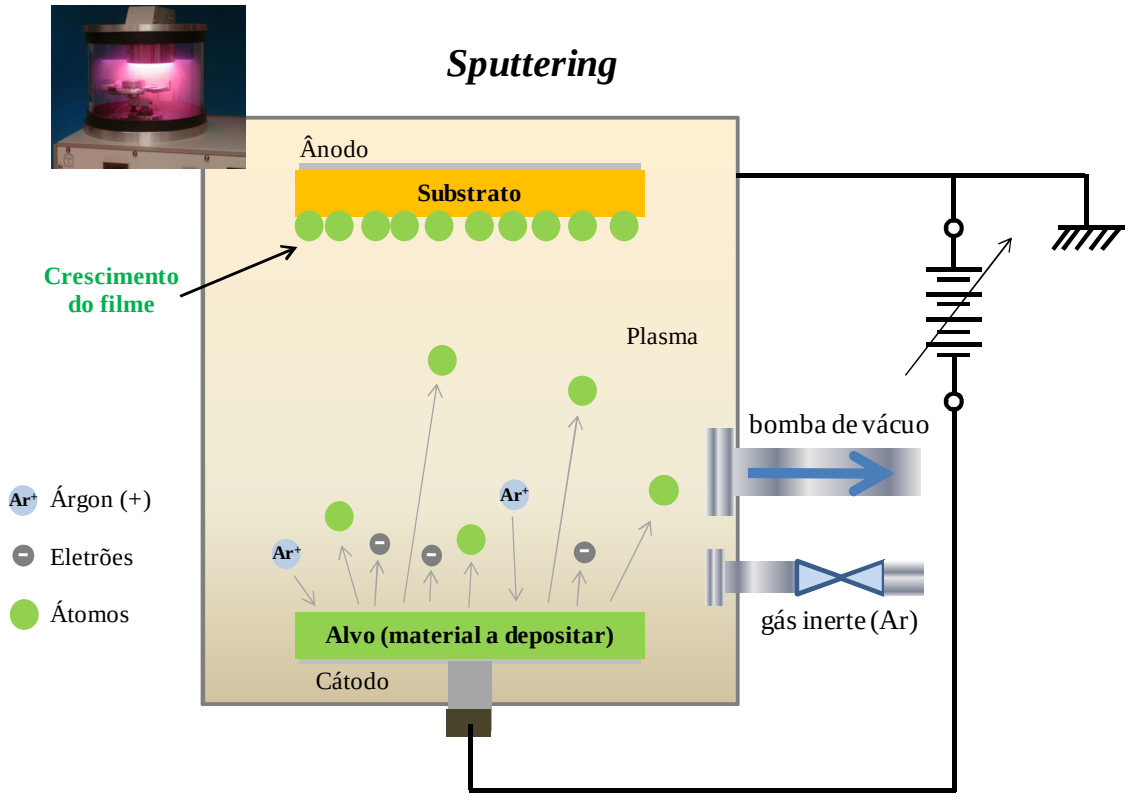


Figura 1.59. Representação esquemática do sistema de deposição física por *sputtering*.

Durante as colisões entre os átomos pulverizados com os constituintes do plasma, pode ocorrer dispersão, pelo que é importante utilizar um sistema de vácuo eficiente, para que a pressão seja relativamente baixa para assegurar o livre percurso médio dos átomos e dessa forma se obter uma boa taxa de deposição. Contudo, um sistema totalmente evacuado não permite uma descarga elétrica sustentada, pelo que é necessário um balanço sustentável entre a quantidade de gás introduzido na câmara e a potência elétrica aplicada para a sua ionização. [1.335-1.339]

O *sputtering* permite trabalhar à temperatura ambiente ou a uma temperatura controlada através de aquecimento do substrato. É um método bastante versátil na deposição de metais e óxidos metálicos, com ênfase para os óxidos transparentes e condutores de elevada importância para os OLEDs e OPVs. [1.340,1.342] Permite a produção de filmes de elevada resistência mecânica e dureza e com boa aderência ao substrato. Este pode ainda ser colocado num sistema de deslocamento, de forma a uniformizar a espessura do revestimento. Adicionalmente, é uma técnica essencial na preparação e pulverização de amostras para análise em microscopia eletrónica de varrimento (SEM). [1.343]

A pulverização catódica pode ser subdivida em diversos processos, dos quais se destacam a pulverização por radiofrequência e a pulverização reativa por magnetrão. A pulverização por radiofrequência é útil na deposição de materiais não condutores. O *sputtering* ocorre normalmente por aplicação de uma corrente contínua que induz a ionização do gás e posterior remoção de eletrões ao alvo. Contudo, se o material a depositar não for condutor, este não poderá funcionar como cátodo, levando a uma acumulação de cargas positivas na sua superfície. Nestes casos, a fonte de tensão contínua é substituída por uma fonte alternada de elevada frequência (entre os 5 e os 30 MHz), que permite a pulverização da maioria dos materiais. [1.344,1.345]

A pulverização reativa por magnetrão utiliza válvulas eletrónicas responsáveis por um confinamento magnético do plasma, para que os eletrões descrevam trajetórias helicoidais. Assim, o percurso efetuado pelos eletrões até atingirem a superfície do cátodo é superior à distância alvo-substrato, o que incrementa o número de colisões entre os eletrões e os átomos de árgon e, consecutivamente, a ionização do gás é mais eficiente. O método de pulverização por magnetrão possibilita o aumento da taxa de deposição de filmes finos de elevada pureza. [1.346,1.347]

A figura 1.60. apresenta a topografia de filmes finos (por microscopia eletrónica de varrimento, SEM, e microscopia de força atómica, AFM) de óxido de zinco puro (ZnO) e óxido de zinco dopado com alumínio, gálio e índio, depositados pela técnica de pulverização reativa por magnetrão em substratos de vidro. As propriedades morfológicas, elétricas e óticas dos filmes de ZnO, assim como filmes de outros óxidos transparentes condutores, podem ser significativamente melhoradas pela utilização de dopantes metálicos. [1.348]

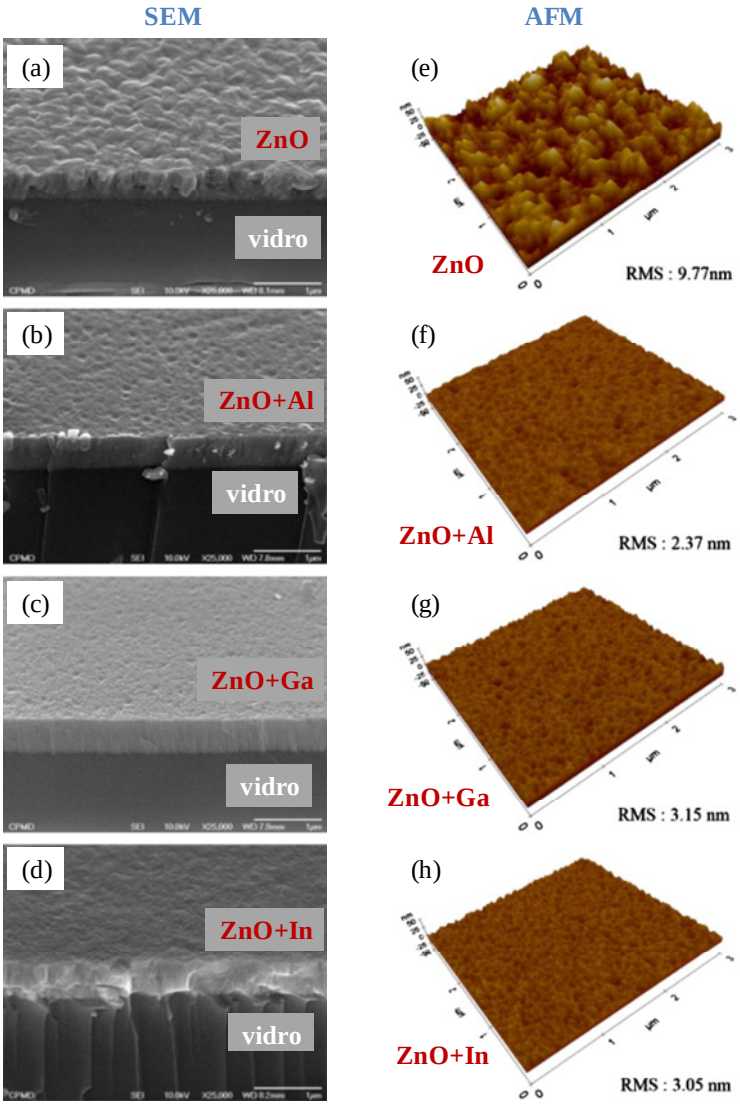


Figura 1.60. Topografia de filmes finos de óxido de zinco não dopados (a) (e) e filmes de óxido de zinco dopados com alumínio (b) (f), gálio (c) (g) e índio (d) (h), depositados por pulverização catódica em substratos de vidro. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento e microscopia eletrónica de força atómica. (Adaptado de [1.348]).

1.9.2.2.3. Deposição por Laser Pulsado (PLD)

Neste processo, é utilizado um feixe de laser para a formação de filmes finos a partir de um determinado material sólido. Ou seja, por incidência do feixe de laser sobre o material, ocorre absorção de energia e posterior sublimação. Tipicamente, o material sublimado é convertido num plasma contendo uma mistura de espécies neutras e carregadas. Os mecanismos deste processo englobam a absorção de radiação e interação laser-alvo, a expansão do plasma e a deposição do filme no substrato. O crescimento e morfologia dos filmes resulta da natureza do substrato, da temperatura de deposição e, especificamente, da energia cinética dos constituintes presentes no plasma. Este parâmetro é influenciado pelo comprimento de onda de excitação, pela duração de aplicação do feixe de laser (pulso), pela intensidade e energia do laser, pela presença/ausência de gases no interior da câmara de deposição, assim como pela formação de contaminantes devido à interação entre o plasma e o substrato. [1.349,1.350]

Apesar de ser uma técnica simples e versátil, a deposição por laser pulsado envolve mecanismos físicos de elevada complexidade, nomeadamente a interação radiação-material e sublimação/vaporização devido á ação do laser (plumas), a formação do plasma, o qual acarreta espécies bastante energéticas, assim como o transporte do material e respetivo crescimento na superfície do substrato. A figura 1.61. esquematiza um sistema de deposição por laser pulsado.

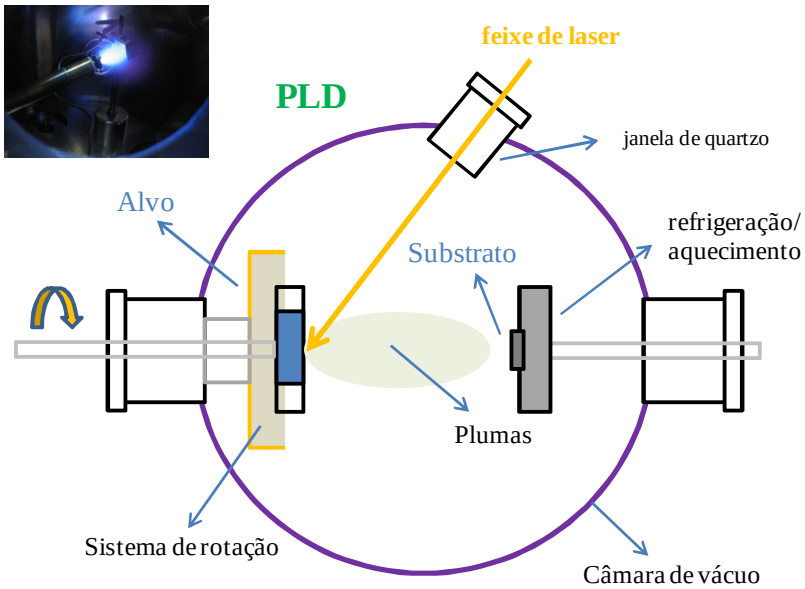


Figura 1.61. Representação esquemática do sistema de deposição física por laser pulsado (PLD).

Da mesma forma que o *sputtering*, a deposição por laser pulsado é amplamente utilizada na deposição de filmes finos de óxidos transparentes condutores, como se exemplifica na figura 1.62, que ilustra a topografia de filmes finos de ZnO depositados sobre uma superfície de ITO. [1.351]

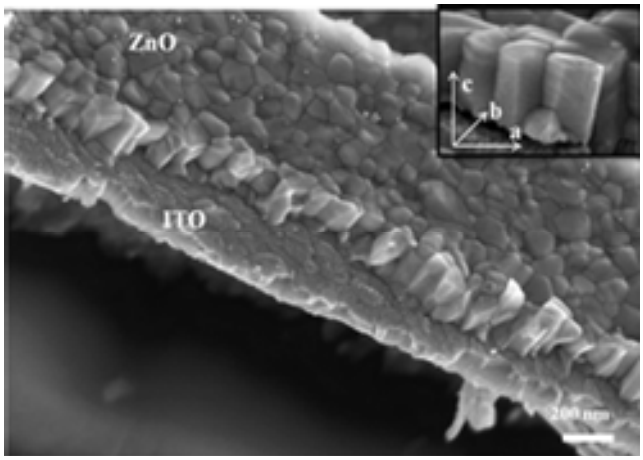


Figura 1.62. Topografia de filmes finos de ZnO depositados por um processo de laser pulsado, numa superfície revestida por ITO. Imagem obtida por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.351]).

1.9.2.2.4. Deposição por Arco Catódico (arc-PVD)

A deposição física por arco catódico é uma técnica semelhante ao *sputtering*, no entanto, utiliza um arco elétrico para a sublimação do material do alvo (cátodo). A utilização deste processo permite a deposição de materiais metálicos, cerâmicos, monofilmes e multicamadas. O processo de sublimação do alvo é iniciado pela aplicação de um arco elétrico de elevada corrente e baixa voltagem sobre a superfície do cátodo. A aplicação de corrente elétrica sobre a superfície do alvo é responsável pelo aparecimento de locais bastante energéticos à sua superfície, de temperatura bastante elevada. Estes locais são sublimados/vaporizados a elevada velocidade, levando à condensação de um filme sobre a superfície do substrato. A ejeção de material da superfície é responsável pela formação de crateras. Seguidamente, a superfície do cátodo é rapidamente regenerada e inicia-se a formação de novos locais energéticos, sublimação de material e formação de novas crateras. [1.352,1.353] A figura 1.63. apresenta a topografia de um filme de ZnO dopado com alumínio, depositado pela técnica de arco catódico num substrato de silício, a uma temperatura de 250ºC e uma pressão de 5×10^{-4} torr. [1.354]

A deposição física por arco catódico é amplamente utilizada em revestimentos cerâmicos de elevada estabilidade, nomeadamente, compostos por nitretos de titânio, alumínio, crómio e zircónio, entre outros). [1.355,1.356]

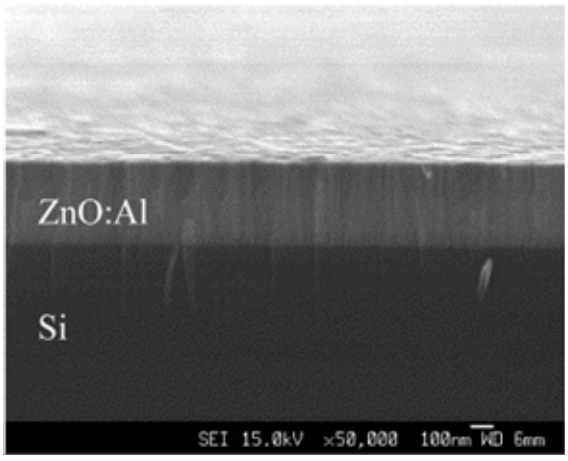


Figura 1.63. Topografia de filmes finos de ZnO depositados pelo método de arco catódico num substrato de silício. Imagem obtida por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.354]).

1.9.2.2.5. Deposição por *Electrospray* e *Electrospinning*

Os processos de deposição por *electrospray* e *electrospinning* são tecnologias que utilizam campos elétricos elevados para produção de partículas e/ou fibras poliméricas. Nestas técnicas, um jato de um líquido ou solução polimérica, colocado num capilar de vidro ou aço-inoxidável, é acelerado e estirado através da aplicação de um campo elétrico. Dependendo das propriedades físicas da solução, o jato estirado pode ser rompido e induz a formação de gotículas que produzem micro/nanopartículas sobre a superfície de um determinado substrato. Se o jato estirado mantiver a sua morfologia (filamentos), verifica-se, após secagem e evaporação do solvente, a formação de fibras de diâmetro micro/nanométrico (filmes finos). Estas técnicas de deposição permitem utilizar soluções de diversas origens e composição, pelo que são aplicáveis em diversos processos de revestimento tecnológico sob a forma de partículas e/ou filamentos. Estes processos de deposição permitem a formação de nanoestruturas de qualquer polímero e apenas são limitados pela insolubilidade dos materiais e outras propriedades físicas e elétricas, contudo o uso de aditivos permite a deposição de qualquer material orgânico polimérico. [1.357-1.359]

A figura 1.64. esquematiza o sistema de deposição por *electrospray*.

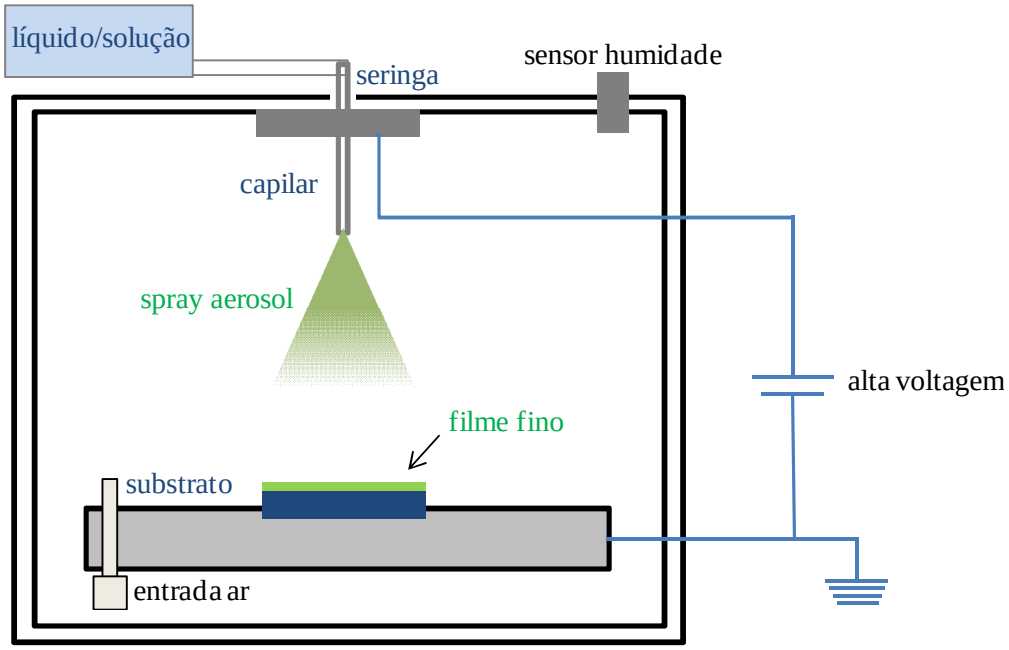


Figura 1.64. Representação esquemática do sistema de deposição por *electrospray*.

As diferenças entre os processos *electrospinning* e *electrospray* são, essencialmente, ao nível das soluções utilizadas e da morfologia das nanoestruturas depositadas. No *electrospinning*, as soluções são geralmente mais viscosas e originam a formação de nanofios ou nano-bastões. Contrariamente, com um processo em *electrospray* são formadas nanopartículas e nano-aglomerados. [1.357-1.359]

O *electrospray* é uma técnica relativamente recente na deposição de filmes finos, contudo, pela utilização deste processo, alguns investigadores japoneses conseguiram desenvolver PLEDs de custo inferior ao dos dispositivos constituídos por filmes finos poliméricos depositados por técnicas de *spin coating*. [1.360] Como exemplo, a figura 1.65. apresenta a morfologia de filmes finos de um polímero derivado do fluoreno (F8BT, com aplicação direta em polímeros orgânicos emissores de luz), depositados por um processo de *electrospray*. Como se observa, a escolha do solvente condiciona a morfologia dos filmes formados. [1.361]

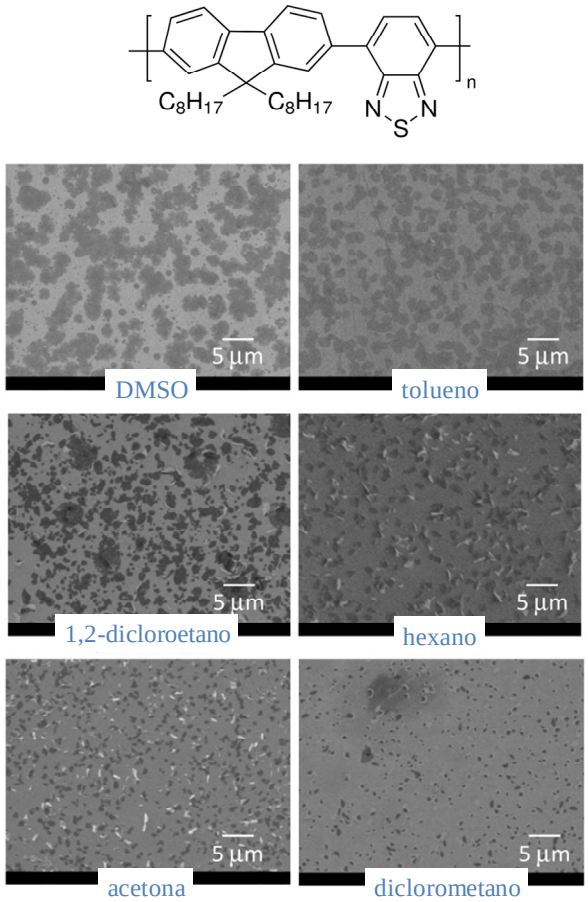


Figura 1.65. Topografia de filmes finos de um polímero derivado do fluoreno (F8BT) depositados em substratos de ITO por um processo de deposição por *electrospray*, utilizando vários solventes. Imagem obtida por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.361]).

1.9.3. Formação de Filmes Finos

Os mecanismos de formação de filmes finos envolvem processos de nucleação e crescimento, nomeadamente: adsorção - após um determinado mecanismo de deposição (com ou sem auxílio de precursores), os átomos interagem com a superfície do material, embora a adesão seja geralmente fraca; difusão superficial - após adesão dos átomos ao substrato, estes movimentam-se ao longo do substrato de forma a se acomodarem em locais energeticamente mais favoráveis; incorporação - estabelecem-se ligações/interações químicas entre os átomos adsorvidos e a superfície; nucleação - os átomos incorporados (adsorvidos) interagem entre si e estabelecem novas ligações químicas; estruturação - após a formação de vários núcleos (geralmente designados por *clusters*), o filme, estrutura e morfologia da camada são definidos; difusão em fase sólida - após a deposição podem ocorrer fenómenos de difusão de algumas espécies constituintes do filme. Todos os processos descritos são

influenciados por diversas condições experimentais: natureza e morfologia do substrato; temperatura do substrato; velocidade de deposição; pressão e natureza dos gases presentes no sistema de deposição; mobilidade superficial dos átomos depositados. [1.362-1.364] Os mecanismos de crescimento dos filmes/nanoestruturas são subdivididos em três modelos essenciais (figura 1.66.): crescimento por ilhas - modelo de Volmer-Weber; crescimento por camadas - modelo de Frank-van de Merwe; crescimento misto (por camadas e por ilhas) - modelo de Stranski-Krastanov. [1.365-1.367]

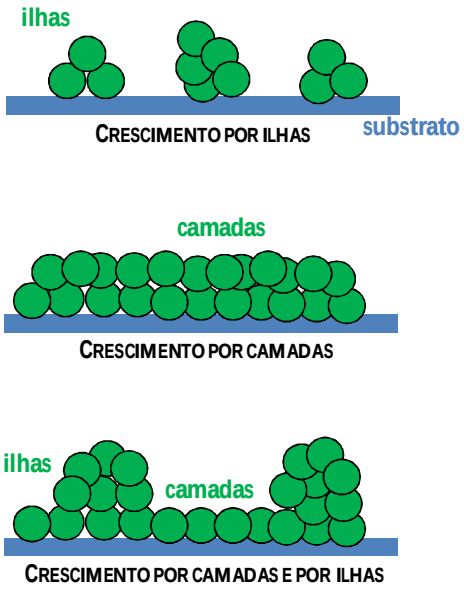


Figura 1.66. Representação esquemática dos modelos de crescimento de filmes finos: crescimento por ilhas - modelo de Volmer-Weber; crescimento por camadas - modelo de Frank-van de Merwe; crescimento misto (por camadas e por ilhas) - modelo de Stranski-Krastanov.

No modelo de crescimento por ilhas, o material depositado apresenta maior afinidade entre si do que com o substrato, verificando-se a formação de zonas preferenciais, nas quais átomos e moléculas interagem formando *clusters*. Este modelo é também verificado quando a difusão superficial é baixa. De forma antagónica, no modelo de crescimento por camadas, o material constituinte do filme apresenta maior afinidade com o substrato do que consigo próprio e/ou apresenta difusão superficial bastante elevada. O modelo misto verifica-se quando a primeira camada apresenta elevada afinidade com o substrato, contudo, após a sua formação, o material tende a aglomerar-se preferencialmente entre si. Em qualquer um dos mecanismos, os processos de adsorção à superfície, difusão superficial, incorporação, nucleação e estruturação, são fortemente condicionados pelos defeitos e/ou presença de impurezas. O processo de nucleação e crescimento de filmes finos está esquematicamente apresentado na figura 1.67. [1.367]

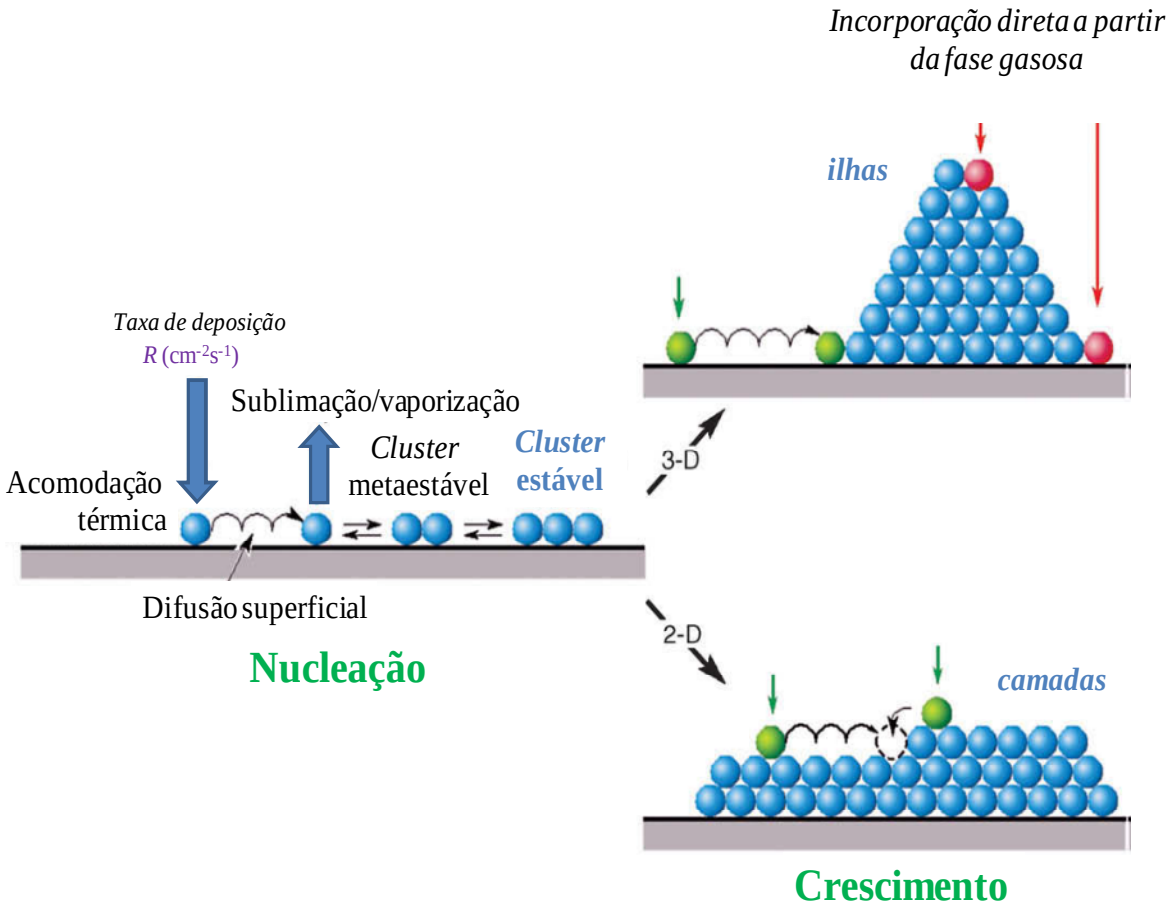


Figura 1.67. Representação esquemática do processo de nucleação e crescimento de filmes finos. (Adaptado de [1.367]).

Inicialmente, o material é adsorvido no substrato a uma determinada taxa de deposição e, consecutivamente, acomodado na superfície. Os átomos/moléculas adsorvidos difundem através da superfície e interagem com outros congéneres formando pequenos *clusters*. Nesta fase pode ocorrer desadsorção do material depositado e respetiva sublimação ou vaporização. A elevadas taxas de deposição (R) e/ou com uma baixa temperatura de substrato, tal que $R>>N_s \times D_s$, em que N_s traduz a densidade de estados na superfície e D_s a difusividade dos átomos adsorvidos, o filme é amorfo. A formação de estruturas amorfas ocorre quando os átomos adsorvidos não têm tempo suficiente para se difundirem ao longo da superfície, de forma a incorporarem locais de menor energia. Ou seja, com elevadas taxas de deposição, a adsorção da primeira camada dos constituintes do filme é imediatamente bombardeada com novos congéneres, enfraquecendo dessa forma a sua difusividade superficial. Nestas condições, a maioria dos materiais de estrutura covalente ou iónica (menores energias de rede que os metais) é facilmente depositada no estado amorfo. [1.367,1.368]

Após a formação dos primeiros *clusters* estáveis, o processo de nucleação é prosseguido para o crescimento do filme: crescimento 3D no caso de um processo de formação de ilhas; crescimento 2D para um processo de formação de camadas; crescimento 2D seguido de um crescimento 3D para um processo misto. Na maioria dos casos, são verificados processos de pós-nucleação, ou seja, uma ou mais ilhas em contacto pode coalescer e originar uma nova ilha, afetando a morfologia e a espessura do filme (figura 1.68.). O filme é concluído quando toda a superfície estiver coberta com o material depositado e/ou todas as ilhas coalescerem, para que possíveis espaços vazios sejam totalmente preenchidos. A obtenção de um filme perfeito é geralmente induzida por tratamentos de superfície adicionais, nomeadamente por sucessivos *annealings* (tratamentos térmicos), de forma a aumentar a difusividade superficial e promover os fenómenos de coalescência. [1.369,1.370]

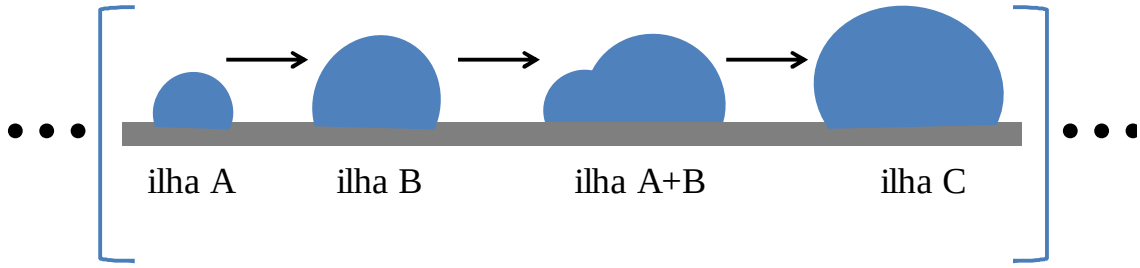


Figura 1.68. Representação esquemática do processo de coalescência de ilhas.

Do ponto de vista termodinâmico, a formação de um *cluster* implica que a sua pressão de vapor em equilíbrio (p_e) é inferior à pressão da fase gasosa externa (p), ou seja, $p/p_e > 0$. Esta razão deve ser bastante elevada, visto que os *clusters* apresentam pressões de vapor mais elevadas que o material correspondente na sua estrutura original, devido à elevada razão entre a área de superfície e o volume ocupados (SA:V).

Na análise termodinâmica do crescimento de filmes finos é conveniente considerar a razão J/J_e, sendo J o fluxo de partículas, que se relaciona com p de acordo com a definição cinética da pressão, equação 1.15. [1.367]

$$J(\mathrm{cm^{-2}s^{-1}}) = \frac{3.513\times10^{22}\times p}{\sqrt{m\times T}} \quad (1.15)$$

em que *m* é a massa molecular em *amu*, *T* a temperatura do vapor em K e *p* a pressão em Torr.

A formação de *clusters* pode ocorrer de forma homogénea ou heterogénea: nucleação homogénea/heterogénea. No processo homogéneo os *clusters* crescem em qualquer local do substrato, enquanto a nucleação heterogénea implica a existência de locais preferenciais para o seu crescimento. A formação de filmes é geralmente condicionada por um processo heterogéneo, cujo mecanismo é bastante mais complexo. Os mecanismos de seguida apresentados referem-se a uma nucleação homogénea.

Como qualquer processo termodinâmico, a energia de Gibbs é o parâmetro que define estabilidade, no caso da nucleação, comanda a formação de *clusters*. A energia de Gibbs de nucleação, $\Delta_{nuc}G$, é obtida a partir da combinação de duas energias que competem entre si: energia de Gibbs de volume, $\Delta_{vol}G$ e energia de Gibbs de superfície, $\Delta_{sup}G$. O primeiro termo descreve a energia libertada para a formação de um *cluster* de volume *V*, ou seja, é a energia por unidade de volume que se liberta na transição fásica (solidificação ou condensação) que ocorre durante a deposição do filme sobre a superfície do substrato. O segundo termo descreve a energia gasta para a criação da interface substrato-*cluster* de área *S*, após a nucleação. O balanço entre os dois termos regula a energia necessária à formação de um *cluster*, equação 1.16. [1.367]

$$\Delta_{nuc}G = S \times \Delta_{sup}G - V \times \Delta_{vol}G \quad (1.16)$$

Considerando um *cluster* de forma esférica, a equação 1.16 pode ser reformulada de acordo com a equação 1.17.

$$\Delta_{nuc}G = 4\pi r^2 \times \Delta_{sup}G - \frac{4}{3}\pi r^3 \times \Delta_{vol}G \quad (1.17)$$

A figura 1.69. apresenta uma representação gráfica da energia de Gibbs em função do raio do *cluster*.

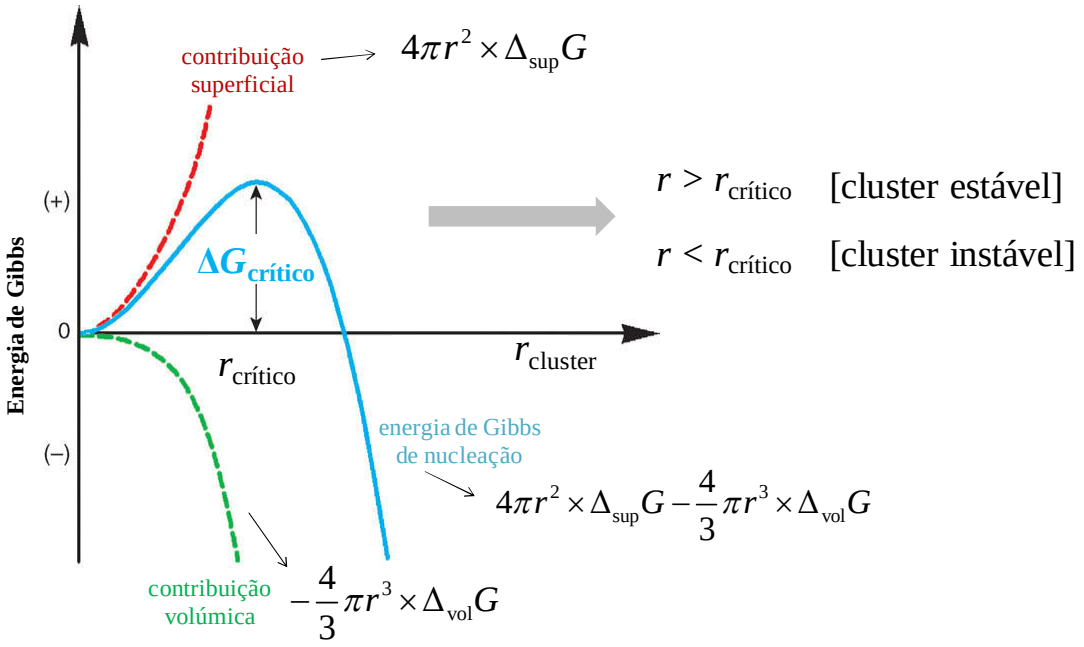


Figura 1.69. Representação gráfica da energia de Gibbs em função do raio do *cluster*. (Adaptado de [1.367]).

Analisando a figura 1.69., verifica-se que a energia de Gibbs de nucleação aumenta com o raio do *cluster* até um determinado valor crítico ($r_{crítico}$), a partir do qual diminui drasticamente. Ou seja, nas condições em que $r < r_{crítico}$, não há formação de *clusters* estáveis e para $r > r_{crítico}$, há formação de *clusters* estáveis e condições propícias ao crescimento do filme. Assim, de acordo com a representação gráfica, o crescimento do filme é potenciado a partir de um determinado raio crítico de nucleação, ou seja, quando $d\Delta G/dr = 0$, equação 1.18. [1.367]

$$\frac{d(\Delta_{nuc} G)}{dr} = 8\pi r_{crítico} \times \Delta_{sup} G - 4\pi r_{crítico}^2 \times \Delta_{vol} G = 0 \quad (1.18)$$

Resolvendo a equação 1.19, obtém-se uma relação direta entre o raio crítico e as energias de Gibbs de superfície e de volume, equação 1.19.

$$r_{crítico} = 2 \times \frac{\Delta_{sup} G}{\Delta_{vol} G} \quad (1.19)$$

Assim, a energia de Gibbs crítica necessária à formação de *clusters* estáveis para uma nucleação homogénea é descrita de acordo com a equação 1.20.

$$\Delta_{nuc} G_{crítica} = \frac{16\pi}{3} \times \frac{\Delta_{sup} G^3}{\Delta_{vol} G^2} \quad (1.20)$$

A nucleação heterogénea é bastante mais complexa e ocorre de forma mais rápida, visto que a barreira energética de nucleação é bastante inferior à superfície. Como apresentado na equação 1.17, a componente de superfície (positiva) é responsável pela barreira energética de nucleação. Contudo, na nucleação homogénea, considera-se uma forma esférica para todos os *clusters*, o que implica uma área de $4\pi r^2$. Na nucleação heterogénea os *clusters* podem apresentar outras formas e menores ângulos de contacto (figura 1.70.), contribuindo para valores de área inferiores a $4\pi r^2$. Assim, nestes casos, a área interfacial e a área superficial são menores e a nucleação é favorecida. [1.367,1.371]

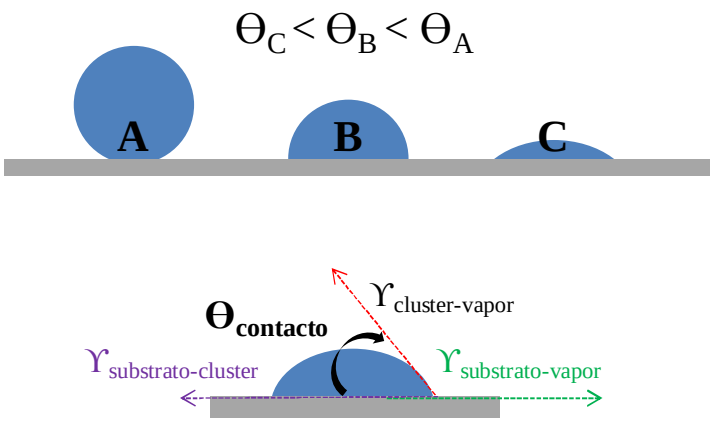


Figura 1.70. Diferentes morfologias de *clusters* e respetivos ângulos de contacto com a superfície.

O ângulo de contacto varia entre 0 e 180º e está dependente das energias interfaciais substrato-*cluster*, *cluster*-vapor e substrato-vapor. Quando o ângulo de contacto é bastante reduzido a barreira energética para a nucleação é baixa. [1.371,1.372]

O conhecimento, previsão e monitorização de todos processos de nucleação e crescimento de filmes finos é geralmente dificultado devido ao elevado número de fatores que influenciam os processos de deposição: temperatura do substrato, natureza, falhas e defeitos da superfície do substrato; pressão do sistema; pureza dos materiais; taxa de deposição, técnica de deposição utilizada, entre outros. As figuras 1.71., 1.72. e 1.73. apresentam alguns exemplos da influência de vários parâmetros de deposição na morfologia de filmes finos. [1.338,1.373,1.374]

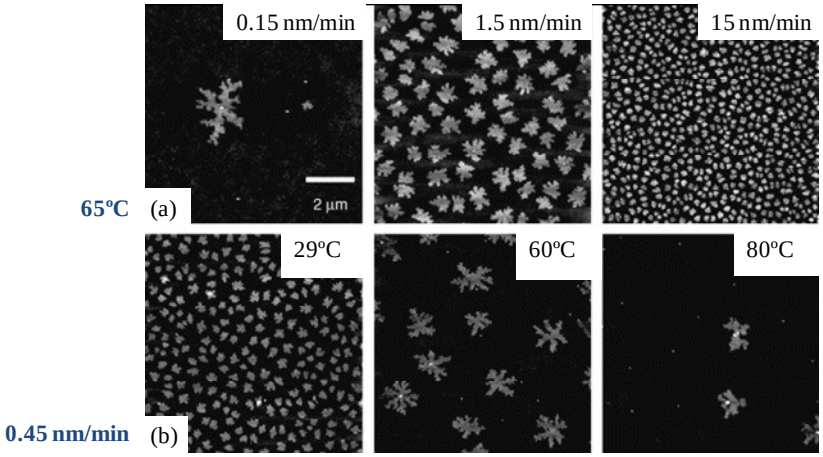


Figura 1.71. Topografia de filmes finos de pentaceno depositados por sublimação sob pressão reduzida em substratos de SiO_2, a várias taxas de deposição e diferentes temperaturas de substrato: (a) diferentes taxas de deposição com o substrato a uma temperatura constante; (b) diferentes temperaturas de substrato com uma taxa de deposição constante. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de força atómica. (Adaptado de [1.373]).

De acordo com a figura 1.71., verifica-se uma forte dependência da densidade de nucleação com a temperatura do substrato e com a taxa de deposição, sendo que no exemplo apresentado, o número de ilhas (*clusters*) aumenta com a taxa de deposição e diminui com o aumento de temperatura.

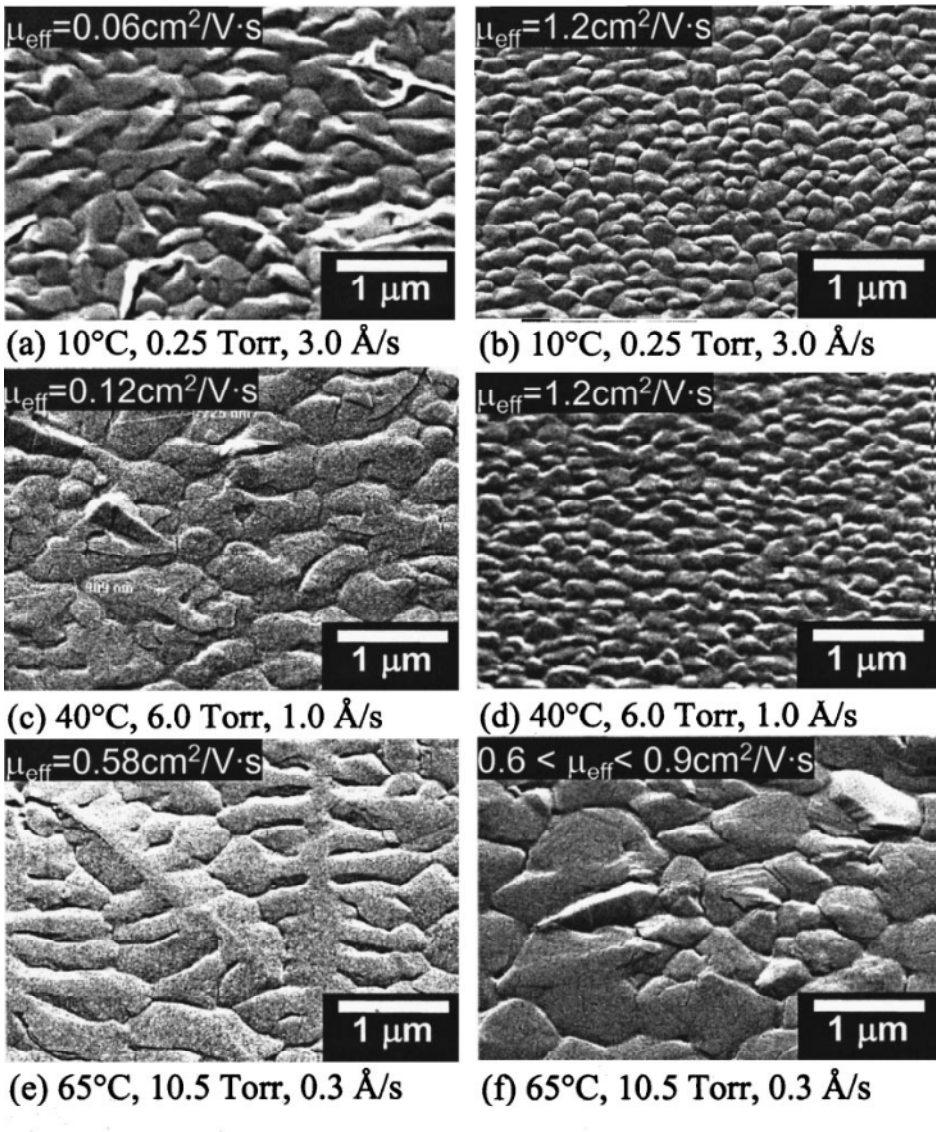


Figura 1.72. Topografia de filmes finos de pentaceno obtidos por deposição orgânica em fase gasosa em substratos de SiO_2 (a) (c) (e) e substratos de SiO_2 tratados com ODTS (*octadecyltrichlorosilane*) (b) (d) (f) a diferentes temperaturas de substrato, pressões de deposição e taxas de deposição. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.374]).

A deposição orgânica em fase gasosa (OPVD) é um método que deriva da deposição química em fase gasosa, cujos precursores, neste caso o pentaceno, são previamente sublimados e transportados com o auxílio de um gás de arraste (N_2). Como se observa (figura 1.72.), a morfologia dos filmes finos é condicionada pela natureza do substrato, pela taxa de deposição e, concretamente no exemplo apresentado, pela pressão de N_2 aplicada na câmara de deposição.

Assim, nos métodos que utilizam precursores gasosos, a pressão no interior do sistema é um parâmetro essencial para a morfologia dos filmes, tal como também ilustra a figura 1.73., relativamente à deposição de filmes de GZO (óxido de gálio dopando com zinco) por um processo de *sputtering* à temperatura ambiente, com variação da pressão de árgon utilizada.

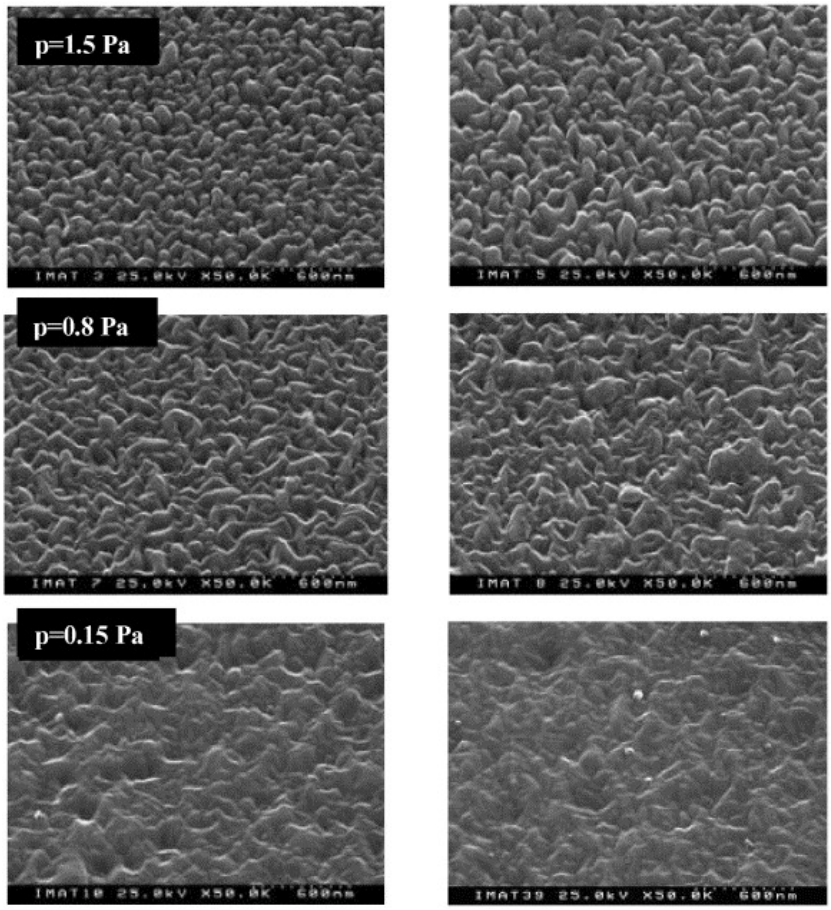


Figura 1.73. Topografia de filmes finos de GZO obtidos por deposição em *sputtering* à temperatura ambiente e variação da pressão de árgon utilizada. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. (Adaptado de [1.338]).

Para esta dissertação, foi construído e testado um sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida de materiais orgânicos semicondutores e líquidos iónicos. A metodologia aplicada, nomeadamente o estudo termodinâmico de transição fásica de materiais transportadores de carga e eletroluminescentes, bem como a produção de filmes finos e respetiva caracterização morfológica são apresentados nos capítulos seguintes.

Referências

[1.1] M. Muccini, A bright future for organic field-effect transistors. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 605-613.

[1.2] V. Coropceanu; J. Cornil; D. A. da Silva Filho; Y. Olivier; R. Silbey; J.-L. Brédas, Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952.

[1.3] Y. Shirota; H. Kageyama, Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.

[1.4] A. C. Arias; J. D. MacKenzie; I. McCulloch; J. Rivnay; A. Salleo, Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3-24.

[1.5] A. Hagfeldt; G. Boschloo; L. Sun; L. Kloo; H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.

[1.6] A. Saeki; Y. Koizumi; T. Aida; S. Seki, Comprehensive Approach to Intrinsic Charge Carrier Mobility in Conjugated Organic Molecules, Macromolecules, and Supramolecular Architectures. *Accounts. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1193-1202.

[1.7] Y. Wang; Y. Sun; B. Song; J. Xi, Ionic liquid electrolytes based on 1-vinyl-3-alkylimidazolium iodides for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell*, **2008**, *92*, 660-666.

[1.8] A. C. Grimsdale; K. L. Chan; R. E. Martin; P. G. Jokisz; A. B. Holmes, Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897-1091.

[1.9] T. M. Clarke; J. R. Durrant, Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *109*, 6736-6767.

[1.10] X. Zhao; X. Zhan, Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3728-3743.

[1.11] C. Wang; H. Dong; W. Hu; Y. Liu; D. Zhu, Semiconducting π-Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey for Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267.

[1.12] L. Torsi; M. Magliulo; K. Manoli; G. Palazzo, Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 8612-8628.

[1.13] www.OLED100.eu, consultado em 10-04-2015.

[1.14] S. Günes; H. Neugebauer; N. S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.

[1.15] A. R. Murphy; J. M. J. Fréchet, Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066-1096.

[1.16] A. Facchetti, Semiconductors for organic transistors. *Mater. Today.* **2007**, *10*, 28-37.

[1.17] H. Shirakawa; E. J. Louis; A. G. MacDiarmid; C. K. Chiang; A. J. Heeger, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$. J. C. S. Chem. Comm. **1977**, 578-580.

[1.18] Handbook of Conducting Polymers (Ed. T. A. Skotheim). Marcel Dekker, New York, **1986** and **1998**.

[1.19] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/**2000**, consultado em 10-04-2015.

[1.20] Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (Ed. H. S. Nalwa). **2004**, *2*: 153-169.

[1.21] Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications (Ed. H. S. Nalwa). **1997**, *4*.

[1.22] C. R. Martin, Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 61-68.

[1.23] R. M. Penner; C. R. Martin, Controlling the Morphology of Electronically Conductive Polymers. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2206-2207.

[1.24] D. Kumar; R. C. Sharma, Advances in Conductive Polymers. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 1053-1060.

[1.25] Z. Cai; C. R. Martin, Electronically Conductive Polymer Fibers with Mesoscopic Diameters Show Enhanced Electronic Conductivities. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4138-4139.

[1.26] F. Jonas; G. Heywang, Technical applications for conductive polymers. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1345-1347.

[1.27] H. H. Kuhn; A. D. Child; W. C. Kimbrell, Toward Real Applications of Conductive Polymers. *Synthetic Met.* **1995**, *71*, 2139-2142.

[1.28] M. Gerard; A. Chaubey; B. D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **2002**, *17*, 345-359.

[1.29] S. Roth; W. Graupner, Conductive polymers: Evaluation of industrial applications. *Synthetic Met.* **1993**, *57*, 3623-3631.

[1.30] D. R. MacFarlane; J. Golding; S. Forsyth; M. Forsyth; G. B. Deacon, Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. *Chem. Commun.* **2001**, 1430-1431.

[1.31] J. M. Crosthwaite; M. J. Muldoon; J. K. Dixon; J. L. Anderson; J. F. Brennecke, Phase Transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, *37*, 559-568.

[1.32] M. J. Earle; J. M. S. S. Esperança; M. A. Gilea; J. N. C. Lopes; L. P. N. Rebelo; J. W. Magee; K. R. Seddon; J. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **2006**, *439*, 831-834.

[1.33] M. Kosmulski; J. Gustafsson; J. B. Rosenholm, Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Termochim. Acta* **2004**, *412*, 47-53.

[1.34] J. S. Wilkes, Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *J. Mol. Catal. Chem.* **2004**, *214*, 11-17.

[1.35] J. Jacquemin; R. Ge; P. Nancarrow; D. W. Rooney; M. F. C. Gomes; A. A. H. Pádua; C. Hardacre, Prediction of Ionic Liquid Properties. I. Volumetric Properties as a Function of Temperature at 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 716-726.

[1.36] M. A. A. Rocha; C. F. R. A. C. Lima; L. R. Gomes; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; I. M. Marrucho; J. M. S. S. Esperança; L. P. N. Rebelo; K. Shimizu; J. N. C. Lopes; L. M. N. B. F. Santos, High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended $[C_nC_1im][Ntf_2]$ Ionic liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10919-10926.

[1.37] C. E. S. Bernardes; K. Shimizu; A. I. M. C. Lobo Ferreira; L. M. N. B. F. Santos; J. N. C. Lopes, Structure and Aggregation in the 1,3-Dialkyl-imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid Family: 2. From Single to Double Long Alkyl Side Chains. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 6885-6895.

[1.38] H. F. D. Almeida; M. G. Freire; A. M. Fernandes; J. A. Lopes-da-Silva; P. Morgado; K. Shimizu; E. J. M. Filipe; J. N. C. Lopes; L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, Cation Alkyl Side Chain Length and Symmetry Effects on the Surface Tension of Ionic Liquids. *Langmuir* **2014**, *30*, 6408−6418.

[1.39] M. A. R. Martins; C. M. S. S. Neves; K. A. Kurnia; A. Luís; L. M. N. B. F. Santos; M. G. Freire; S. P. Pinho; J. A. P. Coutinho, Impact of the cation symmetry on the mutual solubilities between water and imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equil.* **2014**, *375*, 161-167.

[1.40] L. M. N. B. F. Santos; J. N. C. Lopes; J. A. P. Coutinho; J. M. S. S. Esperança, L. R. Gomes; I. M. Marrucho; L. P. N. Rebelo, Ionic Liquids: First Direct Determination of their Cohesive Energy. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *129*, 284-285.

[1.41] L. A. Blanchard; D. Hancu; E. J. Beckman; J. F. Brennecke, Green processing using ionic liquids and CO_2. *Nature* **1999**, *399*, 28-29.

[1.42] M. Armand; F. Endres; D. R. MacFarlane; H. Ohno; B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621-629.

[1.43] R. D. Rogers; K. R. Seddon, Ionic Liquids- Solvents of the Future? *Science* **2003**, *302*, 792-793.

[1.44] Y. Sun; J. A. Rogers, Inorganic Semiconductors for Flexible Electronics. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1897–1916

[1.45] D. B. Mitzi, Solution-processed inorganic semiconductors. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2355-2365.

[1.46] P. Y. Yu; M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.

[1.47] Y. Kamihara; T. Watanabe; M. Hirano; H. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor La[O1-xFx]FeAs (x = 0.05-0.12) with Tc = 26 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3296-3297.

[1.48] Y. Kamihara; H. Hiramatsu; M. Hirano; R. Kawamura; H. Yanagi; T. Kamiya, H. Hosono, Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10012-10013.

[1.49] T. Ishihara; H. Matsuda; Y. Takita, Doped LaGaO3 Pervoskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3801-3803.

[1.50] D. R. Gagnon; J. D. Capistran; F. E. Karasz; R. W. Lenz; S. Antoun, Synthesis, doping, and electrical conductivity of high molecular weight poly(p-phenylene vinylene). *Polymer*, **1987**, *28*, 567-573.

[1.51] M. Pfeiffer; A. Beyer; T. Fritz; and K. Leo; Controlled doping of phthalocyanine layers by cosublimation with acceptor molecules: A systematic Seebeck and conductivity study. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3202-3204.

[1.52] P. Babilo; T. Uda; S. M. Haile, Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 1322-1330.

[1.53] Y. Wang; T. Brezesinsky; M. Antonietti; B. Smarsly, Ordered Mesoporous Sb-, Nb-, and Ta-Doped SnO_2 Thin Films with Adjustable Doping Levels and High Electrical Conductivity. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1373-1378.

[1.54] J. Singleton, Band Theory and Electronic Properties of Solids, Oxford Univ. Press, **2001**.

[1.55] M. Cutler; N. F. Mott, Observation of Anderson Localization in an Electron Gas. *Phys. Rev.* **1969**, *181*, 1336-1340.

[1.56] M. S. Hybertsen; S. G. Louie, Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 5390-5413.

[1.57] W. H. Strehlow; E. L. Cook, Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1973**, *2*, 163-199.

[1.58] H. Morkoç; S. Strite; G. B. Gao; M. E. Lin; B. Sverdlov; M. Burns, Large band gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe based semiconductor device technologies. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 1363-1398.

[1.59] J. L. Brédas; J. P. Calbert; D. A. da Silva Filho; J. Cornil, Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proc. Natl. Acad. Sci.-PNAS* **2002**, *99*, 5804-5809.

[1.60] P. I. Djurovich; E. I. Mayo; S. R. Forrest; M. E. Thompson, Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 515-520.

[1.61] M. Wan, Conducting polymers with micro or nanometer structure. Berlin, Heidelberg: Tsinghua University Press and Springer; **2008**.

[1.62] A. Bludau; A. Onton; W. Heinke, Temperature dependence of the band gap of silicon. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 1846-1848.

[1.63] J. Gryko; P. F. McMillan; R. F. Marzke; G. K. Ramachandran; D. Patton; S. K. Deb; O. F. Sankey, Low-density framework form of crystalline silicon with a wide optical band gap. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R7707-R7710.

[1.64] S. Furukawa; T. Miyasato, Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 5726-5729.

[1.65] M. Cardona; F. H. Pollak, Energy-Band Structure of Germanium and Silicon: the k.p Method. *Phys. Rev. B* **1966**, *142*, 530-543.

[1.66] M. Pfeiffer; K. Leo; X. Zhou; J. S. Huang; M. Hofmann; A. Werner; J. Blochwitz-Nimoth, Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 89-103.

[1.67] J. L. Brédas; J. C. Scott; K. Yakushi; G. B. Street, Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 1023-1025.

[1.68] J. L. Brédas; G. B. Street, Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309-315.

[1.69] W. P. Su; J. R. Schrieffer; A. J. Heeger, Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 2099-2111.

[1.70] A. J. Heeger; S. Kivelson; J. R. Schrieffer; W.-P. Su, Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781-850.

[1.71] A. Alexandrov; J. Ranninger, Theory of bipolarons and bipolaronic bands. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 1796-1801.

[1.72] J. H. Kaufman; N. Colaneri, Evolution of Polaron States into Bipolarons in Polypyrrole. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1005-1008.

[1.73] H. Naaman; N. Theophilou. *Synthetic. Met.* **1897**, *22*, 1-8.

[1.74] J. Tsukamoto. *Adv. Phys.* **1992**, *41*, 509-546.

[1.75] C. Hoffend; M. Diefenbach; E. Januszewski; M. Bolte; H.-W. Lerner; M. C. Holthausen; M. Wagner, Effects of boron doping on the structural and optoelectronic properties of 9,10-diarylanthracenes. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 13826-13837.

[1.76] D. R. Gagnon; J. D. Capistran; F. E. Karasz; R. W. Lenz; S. Antoun, Synthesis, doping, and electrical conductivity of high molecular weight poly(*p*-phenylene vinylene). *Polymer*, 1987, 567-573.

[1.77] R. L. Elsenbaumer; K. Y. Jen; G. G. Miller; L. W. Shacklette, Processible, environmentally stable, highly conductive forms of polythiophene. *Synthetic Met.* **1987**, *18*, 277-282.

[1.78] W. Liang; J. Lei; C. R. Martin, Effect of synthesis temperature on the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole. *Synthetic Met.* **1992**, *52*, 227-239.

[1.79] J.-C. Chiang; A. G. MacDiarmid, Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Met.* **1986**, *13*, 193-205.

[1.80] A. M. van de Craats; J. M. Warman; M. P. de Haas; D. Adam; J. Simmerer; D. Haarer; P. Schuhmacher, The Mobility of Charge Carriers in All Four Phases of the Columnar Discotic Material Hexakis(hexylthio)triphenylene: Combined TOF and PR-TRMC Results. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 823-826.

[1.81] H. Iino; J.Hanna; R. J. Bushby; B. Movaghar; B. J. Whitaker; M. J. Cook, Very high time-of-flight mobility in the columnar phases of a discotic liquid crystal. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 132102.

[1.82] E. Lebedev, Th. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, and W. Brütting, Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2686-2688.

[1.83] A. J. Campbell; D. D. C. Bradley; H. Antoniadis, Dispersive electron transport in an electroluminescent polyfluorene copolymer measured by the current integration time-of-flight method. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2133-2135.

[1.84] R. G. Kepler; P. M. Beeson; S. J. Jacobs; R. A. Anderson; M. B. Sinclair; V. S. Valencia; P. A. Cahill, Electron and hole mobility in tris(8hydroxyquinolinolatoN1,O8) aluminum. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3618-3620.

[1.85] S. A. Choulis; J. Nelson; Y. Kim; D. Poplavskyy; T. Kreouzis; J. R. Durrant; D. D. C. Bradley, Investigation of transport properties in polymer/fullerene blends using time-of-flight photocurrent measurements. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3812-3814.

[1.86] N. Karl, Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Met.* **2003**, *133-134*, 649-657.

[1.87] G. Horowitz; R. Hajlaoui; H. Bouchriha; R. Bourguiga; M. Hajlaoui, The Concept of Threshold Voltage in Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 923-927.

[1.88] T.-Y. Chu; O.-K. Song, Hole mobility of N,N′-bis(naphthalen-1-yl)-N,N′-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 203512.

[1.89] C. Giebeler; H. Antoniadis; D. D. C. Bradley; Y. Shirota, Space-charge-limited charge injection from indium tin oxide into a starburst amine and its implications for organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2448- 2450.

[1.90] P. W. M. Blom; M. J. M. de Jong; J. J. M. Vleggaar, Electron and hole transport in poly(pphenylene vinylene) devices. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3308- 3310.

[1.91] T. Yasuda et al., Carrier Mobilities in Organic Electron Transport Materials Determined from Space Charge Limited Current. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, 5626.

[1.92] Y. Li; P. Sonar; L. Murphy; W. Hong, High mobility diketopyrrolopyrrole (DPP)-based organic semiconductor materials for organic thin film transistors and photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*,
1684-1710.

[1.93] S. Gélinas; A. Rao; A. Kumar; S. L. Smith; A. W. Chin; J. Clark; T. S. van der Poll; G. C. Bazan; R. H. Friend, Ultrafast Long-Range Charge Separation in Organic Semiconductor Photovoltaic Diodes. *Science* **2014**, *343*, 512-516.

[1.94] C. C. Mattheus; G. A. de Wijs; R. A. de Groot; T. T. M. Palstra, Modeling the Polymorphism of Pentacene. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6323-6330.

[1.95] D. Knipp; R. A. Street; A. Völkel; and J. Ho, Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *93*, 347- 355.

[1.96] M.-H. Yoon, A. Facchetti; C. E. Stern; T. J. Marks, Fluorocarbon-Modified Organic Semiconductors: Molecular Architecture, Electronic, and Crystal Structure Tuning of Arene- versus Fluoroarene-Thiophene Oligomer Thin-Film Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5792-5801.

[1.97] A. Facchetti; M.-H. Yoon; C. L. Stern; H. E. Katz; T. J. Marks, Building Blocks for n-Type Organic Electronics: Regiochemically Modulated Inversion of Majority Carrier Sign in Perfluoroarene-Modified Polythiophene Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, *42*, 3900 –3903.

[1.98] S. Sergeyev; W. Pisulab; Y. H. Geerts, Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.

[1.99] S. Naka; H. Okada; H. Onnagawa; Y. Yamaguchi;T. Tsutsui, *Synthetic Met.* **2000**, *111-112*, 331-333.

[1.100] Y. Shirota; H. Kageyama, Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.

[1.101] C. J. Brabec; N. S. Sariciftci; J. C. Hummelen, Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.

[1.102]C. J. Brabec; A. Cravino; D. Meissner; N. S. Sariciftci; T. Fromherz; M. T. Rispens; L. Sanchez; J. C. Hummelen, Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374-380.

[1.103]H. Sirringhaus; R. J. Wilson; R. H. Friend; M. Inbasekaran; W. Wu; E. P. Woo; M. Grell; D. D. C. Bradley, Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406- 408.

[1.104] L. Schmidt-Mende; A. Fechtenkotter; K. Mullen; E. Moons; R. H. Friend; J. D. MacKenzie, Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science* **2001**, *10*, 1119-1122.

[1.105] J. Y. Lee; S. Roth; Y. W. Park, Anisotropic field effect mobility in single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 252106.

[1.106] C. D. Sheraw; T. N. Jackson; D. L. Eaton; J. E. Anthony, Functionalized Pentacene Active Layer Organic Thin-Film Transistors, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2009-2011.

[1.107] M. Mas-Torrent; P. Hadley; S. T. Bromley; X. Ribas; J. Tarrés; M. Mas; E. Molins; J. Veciana; C. Rovira, Correlation between Crystal Structure and Mobility in Organic Field-Effect Transistors Based on Single Crystals of Tetrathiafulvalene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546-8553.

[1.108] A. Gavezzotti, Are Crystal Structures Predictable, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309-314.

[1.109] T. Beyer; T. Lewis; S. L. Price, Which organic crystal structures are predictable by lattice energy minimisation*? Cryst. Eng. Comm.* **2001**, *44*, 1–35.

[1.110] P. M. Kazmaier; R. Hoffmann, A Theoretical Study of Crystallochromy. Quantum Interference Effects in the Spectra of Perylene Pigments. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9684-9691.

[1.111] L. Gisslén; R. Scholz, Crystallochromy of perylene pigments: Influence of an enlarged polyaromatic core region. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 115311.

[1.112] G. Klebe; F. Graser; E. Hadicke; J. Berndt, Crystallochromy as a Solid-State Effect: Correlation of Molecular Conformation, Crystal Packing and Colour in Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Pigments, *Acta Cryst.* **1989**, *B45*, 69-77.

[1.113] S. V. Novikov, Charge-Carrier Transport in Disordered Polymers. *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.* **2003**, *41*, 2584-2594.

[1.114] S. D. Baranovskii; H. Cordes; F. Hensel, Charge-Carrier Transport in Disordered Polymers. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7934-7938.

[1.115] P. W. M. Blom; M. J. M. de Jong; M. G. van Munster, Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly.p-phenylene vinylene, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 656-659.

[1.116] H. Sirringhaus, Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411–2425.

[1.117] C. D. Dimitrakopoulos, Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development* **2001**, *45*, 11-27.

[1.118] W. Warta; N. Karl, Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 1172-1181.

[1.119] N. Karl; K.-H. Kraft; J. Marktanner; M. Munch; F. Schatz; R. Stehle; H.-M. Uhde, Fast electronic transport in organic molecular solids, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 2318.

[1.120] N. M. Plakida; A. V. Belushkin; I. Natkaniec; T. Wasiutynki, The Internal Soft-Mode Phase Transition in Solid Biphenyl. *Phys. Status Solidi B* **1983**, *118*, 129-133.

[1.121] P. W. M. Blom; M. J. M. de Jong; J. J. M. Vleggaar, Electron and hole transport in poly(pphenylene vinylene) devices. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3308- 3310.

[1.122] C. Goh; R. J. Kline; M. D. McGehee; E. N. Kadnikova; J. M. J. Fréchet, Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexyl-thiophene) diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 122110.

[1.123] A. J. Mozer; P. Denk; M. C. Scharber; H. Neugebauer; N. S. Sariciftci, Novel Regiospecific MDMO-PPV Copolymer with Improved Charge Transport for Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2004,** *108,* 5235-5242.

[1.124] W. D. Gill, Drift mobilities in amorphous charge transfer complexes of trinitrofluorenone and polynvinylcarbazole. *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 5033-5040.

[1.125] D. M. Pai, Transient Photoconductivity in Poly(*N*-vinylcarbazole). *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2285-2291.

[1.126] Y. Nagata; C. Lennartz, Atomistic simulation on charge mobility of amorphous tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq 3): Origin of Poole-Frenkel-type behavior. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 034709.

[1.127] A. J. Mozer; N. S. Sariciftci; A. Pivrikas; R. Österbacka; G. Juška; L. Brassat; H. Bässler, Charge carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) probed by transient conductivity techniques: A comparative study. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035214.

[1.128] A. J. Mozer; N. S. Sariciftci, Negative electric field dependence of charge carrier drift mobility in conjugated, semiconducting polymers. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 438-442.

[1.129] O. D. Jurchescu; J. Baas; T. T. M. Palstra, Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061- 3063.

[1.130] A. R. Lacey; L. E. Lyons; J. W. White, The Effect of Impurities on the Fluorescence of Anthracene Crystals containing Tetracene. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3670-3675.

[1.131] Z. Rang; A. Haraldsson; D. M. Kim; P. P. Ruden; M. I. Nathan; R. J. Chesterfield; C. D. Frisbie, Hydrostatic-pressure dependence of the photoconductivity of single-crystal pentacene and tetracene. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2731- 2733.

[1.132] C. Y. Liu; A. J. Bard, Pressure-induced insulator conductor transition in a photoconducting organic liquid-crystal film. *Nature* **2002**, *418*, 162-164.

[1.133] C. Tanase; E. J. Meijer; P. W. M. Blom; D. M. de Leeuw, Unification of the Hole Transport in Polymeric Field-Effect Transistors and Light-Emitting Diodes, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 216601.

[1.134] A. M. van de Craats; J. M. Warman, The Core-Size Effect on the Mobility of Charge in Discotic Liquid Crystalline Materials. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130-133.

[1.135] C. Goh; R. J. Kline; M. D. McGehee; E. N. Kadnikova; J. M. J. Fréchet, Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexyl-thiophene) diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 122110.

[1.136] A. Zen; J. Pflaum; S. Hirschmann; W. Zhuang; F. Jaiser; U. Asawapirom; J. P. Rabe; U. Scherf; D. Neher, Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s in the Performance of Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757-764.

[1.137] V. Podzorov; E. Menard; A. Borissov; V. Kiryukhin; J. A. Rogers; M. E. Gershenson, Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 086602.

[1.138] A. Troisi; G. Orlandi, Charge-Transport Regime of Crystalline Organic Semiconductors: Diffusion Limited by Thermal Off-Diagonal Electronic Disorder. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 086601.

[1.139] G. R. Hutchison; M. A. Ratner; T. J. Marks, Hopping Transport in Conductive Heterocyclic Oligomers: Reorganization Energies and Substituent Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2339-2350.

[1.140] G. R. Hutchison; M. A. Ratner; T. J. Marks, Intermolecular Charge Transfer between Heterocyclic Oligomers. Effects of Heteroatom and Molecular Packing on Hopping Transport in Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16866-16881.

[1.141] V. N. Prigodin; A. J. Epstein, Nature of insulator-metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers. *Synthetic Met.* **2002**, *125*, 43-53.

[1.142] C. Rauch; G. Strasser; K. Unterrainer; W. Boxleitner; E. Gornik, Transition Between Coherent and Incoherent Electron Transport in GaAs/GaAlAs Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3495-3498.

[1.143] J.-L. Brédas; D. Beljonne; V. Coropceanu; Jérôme Cornil, Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in ð-Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5003.

[1.144] H. Sirringhaus; P. J. Brown; R. H. Friend; M. M. Nielsen; K. Bechgaard; B. M. W. Langeveld-Voss; A. J. H. Spiering; R. A. J. Janssen; E. W. Meijer; P. Herwig; D. M. de Leeuw, Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.

[1.145] A. S. Mishchenko; N. Nagaosa, Electron-Phonon Coupling and a Polaron in the t-J Model: From the Weak to the Strong Coupling Regime. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 036402.

[1.146] F. Ortmann; F. Bechstedt; K. Hannewald, Charge transport in organic crystals: interplay of band transport, hopping and electron–phonon scattering. *New J. Phys*. **2010**, 12, 023011.

[1.147] J. C. Sancho-García; A. J. Pérez-Jiménez, Accurate calculation of transport properties for organic molecular semiconductors with spin-component scaled MP2 and modern density functional theory methods. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 024103.

[1.148] R. A. Marcus, Electron transfer reactions in chemistry: theory and experiment. Nobel Lecture, Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, USA. **1992**

[1.149] M. Lax, The Franck Condon Principle and Its Application to Crystals. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1752-1760.

[1.150] V. Coropceanu; M. Malagoli; D. A. da Silva Filho; N. E. Gruhn; T.G. Bill; J. L. Brédas, Hole- and Electron-Vibrational Couplings in Oligoacene Crystals: Intramolecular Contributions. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 275503.

[1.151] N. E. Gruhn; D. A. da Silva Filho; T. G. Bill; M. Malagoli; V. Coropceanu; A. Kahn; J.-L. Brédas, The Vibrational Reorganization Energy in Pentacene: Molecular Influences on Charge Transport. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7918-7919.

[1.152] X. Yang; L. Wang; C. Wang; W. Long; Z. Shuai, Influences of Crystal Structures and Molecular Sizes on the Charge Mobility of Organic Semiconductors: Oligothiophenes. *Chem. Mater.* **2008,** *20,* 3205–3211.

[1.153] D. A. da Silva Filho; E.-G. Kim; J.-L. Brédas, Transport Properties in the Rubrene Crystal: Electronic Coupling and Vibrational Reorganization Energy. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1072-1076.

[1.154] F. Burke; P. Stamenov; J. M. D. Coey, Charge injection, transport and localization in rubrene. *Synthetic Met.* **2011**, *161*, 563-569.

[1.155] C. Feldmann; T. Jüstel; C. R. Ronda; P. J. Schmidt, Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *13*, 511-516.

[1.156] M. Pope; H. P. Kallmann; P. Magnate, Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043.

[1.157] C. W. Tang; S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes. *App. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.

[1.158] J. H. Burroughes; D. D. C. Bradley; A. R. Brown; R. N. Marks; K. Mackay; R. H. Friend; P. L. Burns; A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.

[1.159] J.-S. Park; H. Chae; H. K. Chung; S. I. Lee, Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review. *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, *26*, 034001.

[1.160] B. Geffroy; P. le Roy; C. Prat, Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572-582.

[1.161] N. T. Kalyani; S. J. Dhoble, Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology-A review. *Renew. Sustain. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 2696-2723.

[1.162] A. P. Monkman; H. D. Burrows; L. J. Hartwell; L. E. Horsburgh; I. Hamblett; and S. Navaratnam, Triplet Energies of π-Conjugated Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *86*, 1358-1361.

[1.163] S. T. Hoffmann; E. Scheler; J.-M. Koenen; M. Forster; U. Scherf; P. Strohriegl; H. Bässler; A. Köhler, Triplet energy transfer in conjugated polymers. III. An experimental assessment regarding the influence of disorder on polaronic transport. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 165208.

[1.164] S. Roquet; A. Cravino; P. Leriche; O. Alévêque; P. Frère; J. Roncali, Triphenylamine Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459-3466.

[1.165] B.-C. Wang; H.-R. Liao; J.-C. Chang; L. Chen; J.-T. Yeh, Electronic structure and molecular orbital study of hole-transport material triphenylamine derivatives. *J. Lumin.* **2007**, *124*, 333-342.

[1.166] H. H. Fong; K. C. Lun; S. K. So, Hole transports in molecularly doped triphenylamine derivative. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *353*, 407-413.

[1.167] K.-T. Wong; Y.-M. Chen; Y.-T. Lin; H.-C. Su; C.-c- Wu, Nonconjugated Hybrid of Carbazole and Fluorene: A Novel Host Material for Highly Efficient Green and Red Phosphorescent OLEDs. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5361-5364.

[1.168] Y. Tao; Q. Wang; C. Yang; Q. Wang; Z. Zhang; T. Zou; J. Qin; D. Ma, A Simple Carbazole/Oxadiazole Hybrid Molecule: An Excellent Bipolar Host for Green and Red Phosphorescent OLEDs. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8224-8227.

[1.169] J. F. Wang; G. E. Jabbour; E. A. Mash; J. Anderson; Y. Zhang; P. A. Lee; N. R. Armstrong; N. Peyghambarian; B. Kippelen, Oxadiazole Metal Complex for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater*., **1999**, *11*, 1266-1269.

[1.170] M. D. Halls; H. B. Schlegel, Molecular Orbital Study of the First Excited State of the OLED Material Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2632-2640.

[1.171] M. Brinkmann; G. Gadret; M. Muccini; C. Taliani; N. Masciocchi; A. Sironi, Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III*). J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147-5157.

[1.172] M. Cölle; J. Gmeiner; W. Milius; H. Hillebrecht; w. Brütting, Preparation and Characterization of Blue-Luminescent Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3). *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *13*, 108-112.

[1.173] V. A. Montes; C. P. Bolívar; N. Agarwal; J. Shinar; P. Anzenbacher; Jr. Molecular-Wire Behavior of OLED Materials: Exciton Dynamics in Multichromophoric Alq3-Oligofluorene-Pt(II)porphyrin Triads. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12436-12438.

[1.174] G. E. Jabbour; Y. Kawabe; S. E. Shaheen; J. F. Wang; M. M. Morrell; B. Kippelen; N. Peyghambarian, Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode. *App. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1762-1764.

[1.175] J. Lee; Y. Park; D. Y. Kim; H. Y. Chu; H. Lee; L.-M. Do, High efficiency organic light-emitting devices with Al/NaF cathode. *App. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 173-175.

[1.176] M. Ikai; S. Tokito; Y. Sakamoto; T. Suzuki; Y. Taga, Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer. *App. Phys. Lett.* **2001**, *156*, 156-158.

[1.177] G. E. Jabbour; B. Kippelen; N. R. Armstrong; N. Peyghambarian, Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices. *App. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185-1187.

[1.178] X. Jiang; F. L. Wong; M. K. Fung; S. T. Lee, Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light emitting devices. *App. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1875-1877.

[1.179] K. Ellmer; R. Mientus, Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4620-4627.

[1.180] G. Gu; V. Bulovi; P. E. Burrows; S. R. Forrest; M. E. Thompson, Transparent organic light emitting devices. *App. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2606-2608.

[1.181] P. Görrn; M. Sander; J. Meyer; M. Kröger; E. Becker; H.-H. Johannes; W. Kowalsky; T. Riedl, Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 738-741.

[1.182] Y. Qiu; Y. Gao; P. Wei; L. Wang, Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells. *App. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2628-2630.

[1.183] V. I. Adamovich; S. R. Cordero; P. I. Djurovich; A. Tamayo; M. E. Thompson; B. W. D`Andrade; S. R. Forrest, New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 77-87.

[1.184] S. Baldelli, Probing Electric Fields at the Ionic Liquid-Electrode Interface Using Sum Frequency
Generation Spectroscopy and Electrochemistry. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13049-13051.

[1.185] T. Kim; M. Suh; S. J. Kwon; T. H. Lee; J. E. Kim; Y. J. Lee; J. H. Kim; M. Hong; K. S. Suh, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derived from Poly(ionic liquid) for the Use as Hole-Injecting Material in Organic Light-Emitting Diodes. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1477–1482.

[1.186] H. Yersin, Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1-26.

[1.187] E. M. Gross; J. D. Anderson; A. F. Slaterbeck; S. Thayumanavan; S. Barlow; Y. Zhang; S. R. Marder; H. K. Hall; M. F. Nabor; J.-F. Wang; E. A. Mash; N. R. Armstrong; R. M. Wightman, Electrogenerated Chemiluminescence from Derivatives of Aluminum Quinolate and Quinacridones: Cross-Reactions with Triarylamines Lead to Singlet Emission through Triplet-Triplet Annihilation Pathways. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4972-4979.

[1.188] E. W. Forsythe; M. A. Abkowitz; Y. Cao, Tuning the Carrier Injection Efficiency for Organic Light-Emitting Diodes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3948-3952.

[1.189] S. O. Jeon; S. E. Jang; H. S. Son; J. Y. Lee, External Quantum Efficiency Above 20% in Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1436-1441.

[1.190] S. Tokito; T. Iijima; Y. Suzuri; H. Kita; T. Tsuzuki; F. Sato, Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices. *App. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569-571.

[1.191] A. Mikami, Japan Society of Applied Physics, *56th Spring Meeting*, **2009**.

[1.192] Universal display corporation (UDC-SID-**2011**), www.universaldisplay.com, consultado em 10-04-2015.

[1.193] R. Williams, Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1505-1514.

[1.194] D. M. Chapin; C. S. Fuller; G. L. Pearson, A New Silicon pn Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. App. Phys.* **1954**, *25*, 676-677.

[1.195] A. W. Hains; Z. Liang; M. A. Woodhouse; B. A. Gregg, Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689–6735.

[1.196] S. Günes; H. Neugebauer; N. S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.

[1.197] M. A. Green, Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2007**, *18*, S15–S19.

[1.198] S. E. Shaheen; C. J. Brabec; N. S. Sariciftci; F. Padinger; T. Fromherz; J. C. Hummelen, 2.5% efficient organic plastic solar cells. *App. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841-843.

[1.199] Y. Liang; Z. Xu; J. Xia; S.-T. Tsai; Y. Wu; G. Li; C. Ray; L. Yu., For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135–E138.

[1.200] A. Moliton; J.-M. Nunzi, Review How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 583-600.

[1.201] G. Yu; J. Gao; J. C. Hummelen; F. Wudl; A. J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.

[1.202] J.-M. Nunzi, Organic photovoltaic materials and devices. *C. R. Physique* **2002**, *3*, 523–542.

[1.203] C. W. Tang, Twolayer organic photovoltaic cell. *App. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.

[1.204] Y. H. Kim; C. Sachse; M. L. Machala; C. May; L. M.-Meskamp; K. Leo, Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1076–1081.

[1.205] D. A. Rider; B. J. Worfolk; K. D. Harris; A. Lalany; K. Shahbazi; M. D. Fleischauer; M. J. Brett, J. M. Buriak, Stable Inverted Polymer/Fullerene Solar Cells Using a Cationic Polythiophene Modified PEDOT:PSS Cathodic Interface. *Adv. Funct. Mater.* **2010***, 20,* 2404–2415.

[1.206] P. Peumans; V. Bulovi; S. R. Forrest, Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. *App. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2650-2652.

[1.207] E. Bundgaard; F. C. Krebs, Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell* **2007**, *91*, 954-985.

[1.208] J. Nelson, Organic photovoltaic films, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 87-95.

[1.209] A. B. Tamayo; B. Walker; T.-Q. Nguyen, A Low Band Gap, Solution Processable Oligothiophene with a Diketopyrrolopyrrole Core for Use in Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11545-11551.

[1.210] J. Sakai; T. Taima; T. Yamanari; K. Saito, Annealing effect in the sexithiophene:C70 small molecule bulk heterojunction organic photovoltaic cells. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell* **2009**, *93*, 1149-1153.

[1.211] J. Roncali, Linear π-conjugated systems derivatized with C60-fullerene as molecular heterojunctions for organic photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 483–495.

[1.212] P. A. Troshin; H. Hoppe; J. Renz; M. Egginger; J. Y. Mayorova;. A. E. Goryachev; A. S. Peregudov; R. N. Lyubovskaya; G. Gobsch; N. S. Sariciftci; V. F. Razumov, Material Solubility-Photovoltaic Performance Relationship in the Design of Novel Fullerene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 779–788.

[1.213] Y. Wang; X. Chen; Y. Zhong; F. Zhu; K. P. Loh, Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices. *App. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 063302.

[1.214] M. W. Rowell; M. A. Topinka; M. D. McGehee; H.-J. Prall; G. Dennler; N. S. Sariciftci; L. Hu; G. Gruner, Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *App. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 233506.

[1.215] H. Yang; B. Qu; S. Ma; Z. Chen; L. Xiao; Q, Gong, Indium tin oxide-free polymer solar cells using a PEDOT:PSS/Ag/PEDOT:PSS multilayer as a transparent anode. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2012**, *45* 425102.

[1.216] B. O´Regan; M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.

[1.217] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *444*, 338-344.

[1.218] M. Grätzel, Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841-6851.

[1.219] D. Zhao; T. Peng; L. Lu; P. Cai; P. Jiang; Z. Bian, Effect of Annealing Temperature on the Photoelectrochemical Properties of Dye-Sensitized Solar Cells Made with Mesoporous TiO2 Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8486–8494.

[1.220] W. Kubo; K. Murakoshi; T. Kitamura; S. Yoshida; M. Haruki; K. Hanabusa; H. Shirai; Y. Wada; S. Yanagida, Quasi-Solid-State Dye-Sensitized TiO2 Solar Cells: Effective Charge Transport in Mesoporous Space Filled with Gel Electrolytes Containing Iodide and Iodine. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12809-12815.

[1.221] J. Bisquert; D. Cahen; G. Hodes; S. Ru1hle; A. Zaban, Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8106-8118.

[1.222] M. Grätzel, Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2004**, *164*, 3-14.

[1.223] N. Robertson, Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338 – 2345.

[1.224] C.-Y. Chen; S.-J. Wu; J.-Y. Li; C.-G. Wu; J.-G. Chen; K.-C. Ho, A New Route to Enhance the Light-Harvesting Capability of Ruthenium Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3888–3891.

[1.225] W. M. Campbell; K. W. Jolley; P. Wagner; K. Wagner; P. J. Walsh; K. C. Gordon; L. S.-Mende; M. K. Nazeeruddin; Q. Wang; M. Grätzel; D. L. Officer, Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 11760-11762.

[1.226] E. M. Barea; J. Ortiz; F. J. Pay; F. F.- Lázaro; F. F.- Santiago; A. S.-Santos; J. Bisquert, Energetic factors governing injection, regeneration and recombination in dye solar cells with phthalocyanine sensitizers. *Energy Environ. Sci*., **2010**, *3*, 1985–1994.

[1.227] Z.-S. Wang; Y. Cui; K. Hara; Y. Dan-oh; C. Kasada; A. Shinpo, A High-Light-Harvesting-Efficiency Coumarin Dye for Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1138–1141.

[1.228] N. Serpone, Is the Band Gap of Pristine TiO_2 Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24287-24293.

[1.229] C. Longo; M.-A. De Paoli, Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials. *J. Braz. Chem. Soc.* 2003, 14, 889-901.

[1.230] A. Luque; S. Hegedus; K. Hara; H. Arakawa, Chapter 15. "Dye-Sensitized Solar Cells". Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. John Wiley & Sons **2005**. doi:10.1002/0470014008.ch15.

[1.231] S. Ito; T. N. Murakami; P. Comte; P. Liska; C. Grätzel; M. K. Nazeeruddin; M. Grätzel, Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613–4619.

[1.232] A. Yella; H.-W. Lee; H. N. Tsao; C. Yi; A. K. Chandiran; M. Nazeeruddin; E. W.-G. Diau; C.-Y. Yeh; S. M. Zakeeruddin; M. Grätzel, Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science* **2011**, *334*, 629-634.

[1.233] National Center for Photovoltaics (NCPV) **2014**, http://www.nrel.gov/ncpv/ (http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg), consultado em 10-04-2015.

[1.234] J. E. Lilienfeld, Method and apparatus for controlling electric currents. US 1745175 A, **1930**.

[1.235] O. Heil, Improvements in or relating to electrical amplifiers and other control arrangements and devices. GB 439457, **1934**.

[1.236] K. Dawon, Electric field controlled semiconductor device. US 3102230 A, **1963**.

[1.237] H. Koezuka; A. Tsumura; T. Ando, Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synthetic. Met.* **1987**, *18*, 699-704.

[1.238] R. N. Burger; R. P. Donovanand; H. S. Veloric, Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology, Vol. II , Bipolar and Unipolar Transistors. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 356C-357C.

[1.239] M. Lundstrom, Elementary scattering theory of the Si MOSFET. *IEEE Electron. Device Lett.* **1997**,18, 361-363.

[1.240] V. Radeka; P. Rahek; S. Rescia; E. Gatti; A. Longoni; M. Sampietro; G. Bertuccio; P. Holl; L. Sruder; J. Kemmer, Implanted silicon JFET on completely depleted high-resistivity devices. *IEEE Electron. Device Lett.* **1989**, 10, 91-94.

[1.241] Ryu, S.-H.; A. K. Agarwal; S. Ranbir; J. W. Palmour, 1800 V NPN bipolar junction transistors in 4H-SiC. *IEEE Electron. Device Lett.* **2001**, 22, 124-126.

[1.242] Z. Bao; A. Dodabalapur; A. J. Lovinger, Soluble and processable regioregular poly(3hexylthiophene) for thin film field effect transistor applications with high mobility. *App. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4108-4110.

[1.243] K. Nomura; H. Ohta; K. Ueda; T. Kamiya; M. Hirano; H. Hosono, Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor. *Science* **2003**, *300*, 1269-1272 .

[1.244] C. D. Sheraw; L. Zhou; J. R. Huang; D. J. Gundlach; T. N. Jackson; M. G. Kane; I. G. Hill; M. S. Hammond; J. Campi; B. K. Greening; J. Franci; John L. West, Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates. *App. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1088-1090.

[1.245] Z. Xie; M. S. A. Abdou; X. Lu; M. J. Deen; S. Holdcroft, Electrical characteristics and photolytic tuning of poly(3-hexylthiophene) thin film metal–insulator–semiconductor field-effect transistors (MISFETs), *Can. J. Phys.*, **1992**, *70*, 1171-1177.

[1.246] L. E. Larson, An improved GaAs MESFET equivalent circuit model for analog integrated circuit applications. *IEEE J. Solid State Circ.* **1987**, 22, 567-574.

[1.247] P. K. Weimer, The TFT A New Thin-Film Transistor, *Proc. IEEE* **1962**, *50*, 1462-1469.

[1.248] E. J. Meijer; D. M. de Leeuw; S. Setayesh; E. van Veenendaal; B. -H. Huisman; P. W. M. Blom; J. C. Hummelen; U. Scherf; T. M. Klapwijk, Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 678-682.

[1.249] L.-L. Chua; J. Zaumseil; J.-F. Chang; E. C.-W. Ou; P. K.-H. Ho; H. Sirringhaus; R. H. Friend, General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature* **2005**, *434*, 194-199.

[1.250] P. F. Baude; D. A. Ender; M. A. Haase; T. W. Kelley; D. V. Muyres; S. D. Theiss, Pentacene-based radio-frequency identification circuitry. *App. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3964-3966.

[1.251] E. Lim; B.-J. Jung; M. Chikamatsu; R. Azumi; Y. Yoshida; K. Yase; L.-M. Doc; H.-K. Shim, Doping effect of solution-processed thin-film transistors based on polyfluorene. *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 1416-1420.

[1.252] T. Hasegawa; J. Takeya, Organic field-effect transistors using single crystals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024314.

[1.253] N. Koch, Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 1438-1455.

[1.254] A. Hepp; H. Heil; W. Weise; M. Ahles; R. Schmechel; H. von Seggern, Light-Emitting Field-Effect Transistor Based on a Tetracene, *Thin Film. Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 157406.

[1.255] N. Setter; D. Damjanovic; L. Eng: G. Fox; S. Gevorgian; S. Hong; A. Kingon; H. Kohlstedt; N. Y. Park; G. B. Stephenson; I. Stolitchnov; A. K. Taganstev; D. V. Taylor; T. Yamada; S. Streiffer, Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. *J. App. Phys.* **2006**, *100*, 051606.

[1.256] C. D. Dimitrakopoulos; P. R. L. Malenfant, Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.

[1.257] G. Eda; M. Chhowalla, Graphene-based Composite Thin Films for Electronics. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 814-818.

[1.258] R. P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom. American Physical Society **1959**.

[1.259] K. E. Drexler, Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. Doubleday. **1986**. ISBN 0-385-19973-2.

[1.260] L. Marzan, Nanometals, formation and color. *Materials Today* **2004**, 27-31.

[1.261] S. Eustis; M. A. El-Sayed, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 209-217.

[1.262] S. Friedrichs, J. Schulte, Environmental, health and safety aspects of nanotechnology-implications for the R&D in (small) companies. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 12-18.

[1.263] K. L. Dreher, Health and Environmental Impact of Nanotechnology: Toxicological Assessment of Manufactured Nanoparticles. *Toxicological Sciences*, **2004**, *77*, 3-5.

[1.264] M. A. Albrecht; C. W. Evans; C. L. Raston, Green chemistry and the health implications of nanoparticles. *Green. Chem*., **2006**, *8*, 417-432.

[1.265] J.-F. Chang; B. Sun; D. W. Breiby; M. M. Nielsen; T. I. Sölling; M. Giles; I. McCulloch; H. Sirringhaus, Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High Boiling-Point Solvents. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4772-4776.

[1.266] P. Jiang; M. J. McFarland, Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13778-13786.

[1.267] D. T. W. Toolan; J. R. Howse, Development of in situ studies of spin coated polymer films. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 603-616.

[1.268] A. Mihi; M. Ocaña; H. Míguez, Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2244-2249.

[1.269] Y. Shi; J. Liu; Y. Yang, Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency. *J. App. Phys.* **2000**, *87*, 4254-4263.

[1.270] T. Yoshida; D. Komatsu; N. Shimokawa; H. Minoura, Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 166-169.

[1.271] T. Pauporte; D. Lincot, Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: results on zinc oxide. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3345-3353.

[1.272] J. Elias; M. Gizowska; P. Brodard; R. Widmer; Y. deHazan; T. Graule; J. Michler; L. Philippe, Electrodeposition of gold thin films with controlled morphologies and their applications in electrocatalysis and SERS. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 255705.

[1.273] H. Kim; J. S. Horwitz; W. H. Kim; A. J. Makinen; Z. H. Kafafi; D. B. Chrisey, Doped ZnO thin films as anode materials for organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films* **2002**, *420-421*, 539-543.

[1.274] S. Masuda; K. Kitamura; Y. Okumura; S. Miyatake; H. Tabata; T. Kawai, Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties. *J. App. Phys.* **2003**, *93*, 1624-1630.

[1.275] D. Lincot, Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films* **2005**, *487*, 40-48.

[1.276] T. Yoshida; J. Zhang; D. Komatsu; S. Sawatani; H. Minoura; T. Pauporte; D. Lincot; T. Oekermann; D. Schlettwein; H. Tada; D. Wöhrle; K. Funabiki; M. Matsui; H. Miura; H. Yanagi, Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Adv. Funct. Mater*. **2009**, *19*, 17-43.

[1.277] A. C. Cruickshank; S. E. R. Tay; B. N. Illy; R. Da Campo; S. Schumann; T. S. Jones; S. Heutz; M. A. McLachlan; D. W. McComb; D. J. Riley; M. P. Ryan, Electrodeposition of ZnO Nanostructures on Molecular Thin Films. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3863-3870.

[1.278] P. K. Nair; M. T. S. Nair; V. M. García; O. L. Arenas; Y. Peña; A. Castillo; I. T. Ayala; O. Gomezdaza; A. Sánchez; J. Campos; H. Hu; R. Suárez; M. E. Rincón, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **1998**, *52*, 313-344.

[1.279] X. H. Xia; J.P. Tu; J. Zhang; X. L. Wang; W. K. Zhang; H. Huang, Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **2008**, *92*, 628-633.

[1.280] S. Prabahar; M. Dhanam, CdS thin films from two different chemical baths-tructural and optical analysis. *J. Cryst. Growth* **2005**, *285*, 41-48.

[1.281] H. Khallaf; I. O. Oladeji; G. Chai; L. Chow, Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7306-7312.

[1.282] S. Seghaier; N. Kamoun; R. Brini; A. B. Amara, Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 71-80.

[1.283] P. O'Brien; Tahir Saeed; J. Knowled, Speciation and the nature of ZnO thin films from chemical bath deposition. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1135-1139.

[1.284] H. Zhang; X. Ma, D. Yang, Effects of complexing agent on CdS thin films prepared by chemical bath deposition. *Mater. Lett.* **2003**, *58*, 5-9.

[1.285] K. Govender; D. S. Boyle; P. B. Kenway; Paul O'Brien, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2575-2591

[1.286] J.-H. Lee; K.-H. Ko; B.-O. Park, Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. *J. Cryst. Growth* **2003**, *247*, 119-125.

[1.287] G. Yi; Z. Wu; M. Sayer, Preparation of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electrooptic properties. *J. App. Phys.* **1988**, *64*, 2717-2724.

[1.288] Y.-S. Kim; W.-P. Tai, Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *53*, 4911-4916.

[1.289] R. S. Sonawane; B. B. Kale; M. K. Dongare, Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO2 thin films prepared by sol-gel dip coating. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 52-57.

[1.290] R. M. Pasquarelli; D. S. Ginley; R. O´Hayre, Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5406-5441.

[1.291] J.-H. Lee; B.-O. Park, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 94-99.

[1.292] M. K. Hatalis; D. W. Greve, Large grain polycrystalline silicon by lowtemperature annealing of lowpressure chemical vapor deposited amorphous silicon films. *J. App. Phys.* **1988**, *63*, 2260-2266.

[1.293] K. E. Violette; P. A. O'Neil; M. C. Öztürk, Low temperature selective silicon epitaxy by ultra high vacuum rapid thermal chemical vapor deposition using Si_2H_6, H_2 and Cl_2. *App. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 66-68.

[1.294] M. Ishida; I. Katakabe; T. Nakamura; N. Ohtake, Epitaxial Al_2O_3 films on Si by lowpressure chemical vapor deposition. *App. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 1326-1328.

[1.295] X. Hou; K.-L. Choy, Processing and Applications of Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Chem. Vap. Deposition* **2006**, *12*, 583-596.

[1.296] Z. Li; R. G. Gordon; V. Pallem; H. Li; D. V. Shenai, Direct-Liquid-Injection Chemical Vapor Deposition of Nickel Nitride Films and Their Reduction to Nickel Films. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3060-3066.

[1.297] Y. Liou; A. Inspektor; R. Weimer; R. Messier, Low temperature diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *App. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 631-633.

[1.298] M. Chhowalla; K. B. K. Teo; C. Ducati; N. L. Rupesinghe; G. A. J. Amaratunga; A. C. Ferrari; D. Roy; J. Robertson; W. I. Milne, Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. App. Phys.* **2001**, *90*, 5308-5317.

[1.299] D. V. Tsu; G. Lucovsky; M. J. Mantini, Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 7069-7076.

[1.300] N. Naghavi; S. Spiering; M. Powalla; B. Cavana; D. Lincot, High-Efficiency Copper Indium Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells with Indium Sulfide Buffer Layers Deposited by Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2003**, *11*, 437-443.

[1.301] Y. Liu; S. Zha; M. Liu, Novel Nanostructured Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Combustion Chemical Vapor Deposition (CVD). *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 256-260.

[1.302] S. V. Deshpande; E. Gulari; S. W. Brown; S. C. Rand, Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition. *J. App. Phys.* **1995**, *77*, 6534-6541.

[1.303] C. Zhuang; T. Tan; Y. Wang; S. Bai1; Xiaobai Ma; H. Yang; G. Zhang; Y. He; H. Wen; X. X. Xi; Q. Feng; Z. Gan, Clean MgB_2 thin films on different types of single-crystal substrate fabricated by hybrid physical–chemical vapor deposition. *Supercond. Sci. Technol.* **2009**, *22*, 025002.

[1.304] S. Nakamura; Y. Harada; M. Seno, Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth. *App. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2021-2023.

[1.305] J. Mi; P. Warren; P. Letourneau; M. Judelewicz; M. Gailhanou; M. Dutoit; C. Dubois; J. C. Dupuy, High quality Si1xy Ge x C y epitaxial layers grown on (100) Si by rapid thermal chemical

vapor deposition using methylsilane. *App. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 259-261

[1.306] C. R. Gorla; N. W. Emanetoglu; S. Liang; W. E. Mayo; Y. Lu; M. Wraback; H. Shen, Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. *J. App. Phys.* **1999**, *85*, 2595-2602.

[1.307] K. Chan; K. K. Gleason, Photoinitiated Chemical Vapor Deposition of Polymeric Thin Films Using a Volatile Photoinitiator. *Langmuir* **2005**, *21*, 11773-11779.

[1.308] A. Reina; X. Jia; J. Ho; D. Nezich; H. Son; V. Bulovic; M. S. Dresselhaus; J. Kong, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30-35.

[1.309] X. Li; C. W. Magnuson; A. Venugopal; R. M. Tromp; J. B. Hannon; E. M. Vogel; L. Colombo; R. S. Ruoff, Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2816-2819.

[1.310] J. Kong; A. M. Cassell; H. Dai, Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 567-574.

[1.311] D. Wei; Y. Liu; Y. Wang; H. Zhang; L. Huang; G. Yu, Synthesis of N-Doped Graphene by

Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752-1758.

[1.312] X. Li; H. Wang; J. T. Robinson; H. Sanchez; G. Diankov; H. Dai, Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15939-15944.

[1.313] G. Imamura; K. Saiki, Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene on Pt(111) by Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10000–10005.

[1.314] M. Leskel; M. Ritala, Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5548-5554.

[1.315] S. M. George, Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111-131.

[1.316] M. Putkonen; J. Harjuoja; T. Sajavaara; L. Niinisto, Atomic layer deposition of polyimide thin films. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 664-669.

[1.317] X. Wang; S. M. Tabakman; H. Dai, Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8152-8153.

[1.318] B. Lee; S.-Y. Park; H.-C. Kim; K. Cho; E. M. Vogel; M. J. Kim; R. M. Wallace; J. Kim, Conformal Al_2O_3 dielectric layer deposited by atomic layer deposition for graphene- based nanoelectronics. *App. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 203102.

[1.319] M. D. Groner; F. H. Fabreguette; J. W. Elam; S. M. George, Low-Temperature Al_2O_3 Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 639-645.

[1.320] I. P. M. Bouchoms; W. A. Schoonveld; J. Vrijmoeth; T. M. Klapwijk, Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SIO substrates. *Synthetic. Met.* **1999**, *104*, 175-178.

[1.321] D. J. Gundlach; J. A. Nichols; L. Zhou; T. N. Jackson. Thin-film transistors based on well-ordered thermally evaporated naphthacene films. *App. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2925-2927.

[1.322] N. G. Semaltianos, Thermally evaporated aluminium thin films, *App. Surf. Sci.* **2001**, *183*, 223-229.

[1.323] M. M. El-Nahass; H. M. Zeyada; M. S. Aziz; N.A. El-Ghamaz, Optical properties of thermally evaporated SnS thin films. *Opt. Mater.* **2002**, *20*, 159-170.

[1.324] N. Bouhssira, S. Abed; E. Tomasella; J. Cellier; A. Mosbah; M. S. Aida; M. Jacquet, Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation. *App. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5594-5597.

[1.325] O. A. Fouad; A. A. Ismail; Z. I. Zaki; R.M. Mohamed, Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *62*, 144-149.

[1.326] Y. Nakanishi; A. Miyake; H. Kominami; T. Aoki; Y. Hatanaka; G. Shimaoka, Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation. *App. Surf. Sci.* **1999**, *142*, 233-236.

[1.327] M. Oikawa; K. Toda, Preparation of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films by an electron beam evaporation technique. *App. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 491-492.

[1.328] R. L. Parker; A. Krinsky, Electrical ResistanceStrain Characteristics of Thin Evaporated Metal Films. *J. App. Phys.* **1963**, *34*, 2700-2708.

[1.329] C. J. Brinker; Y. Lu; A. Sellinger; H. Fan, Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-585.

[1.330] C. Yang; H. Fan; Y. Xi; J. Chen; Z. Li, Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO_2 film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation. *App. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2685-2689.

[1.331] A. Tanusevski; D. Poelman, Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **2003**, *80*, 297-303.

[1.332] M. Pashchanka; S. Yadav; T. Cottre; J. J. Schneider, Porous alumina-metallic Pt/Pd, Cr or Al layered nanocoatings with fully controlled variable interference colors. *Nanoscale* **2014**, DOI**:** 10.1039/C4NR03167A.

[1.333] W. Shao; H. Dong; L. Jiang; W. Hu, Morphology control for high performance organic thin film transistors. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 590–600.

[1.334] C. Di; G. Yu; Y. Liu; Y. Guo; X. Sun; J. Zheng; Y. Wen; Y. Wang; W. Wu; D. Zhu, Effect of dielectric layers on device stability of pentacene-based field-effect transistors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 7268-7273.

[1.335] Z. C. Jin; I. Hamberg; C. G. Granqvist, Optical properties of sputterdeposited ZnO:Al thin films. *J. App. Phys.* **1988**, *64*, 5117-5131.

[1.336] D. Mardare; M. Tasca; M. Delibas; G.I. Rusu. On the structural properties and optical transmittance of TiO_2 r.f. sputtered thin films. *App. Surf. Sci.* **2000**, *156*, 200-206.

[1.337] K. Müller, Stress and microstructure of sputterdeposited thin films: Molecular dynamics investigations. *J. App. Phys.* **1987**, *62*, 1796-1799.

[1.338] V. Assuncao; E. Fortunato; A. Marques; H. Aguas; I. Ferreira; M. E. V. Costa; R. Martins, Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature. *Thin Solid Films* **2003**, *427*, 401-405.

[1.339] J. Musila; P. Barocha; J. Vlceka; K. H. Namc; J. G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films* **2005**, *475*, 208-218.

[1.340] I. Baía; B. Fernandes; P. Nunes; M. Quintela; R. Martins, Influence of the process parameters on structural and electrical properties of r.f. magnetron sputtering ITO films. *Thin Solid Films* **2001**, *383*, 244-247.

[1.341] H. Kim; A. Piqué; J. S. Horwitz; H. Mattoussi; H. Murata; Z. H. Kafafi; D. B. Chrisey, Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices. *App. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3444-3446.

[1.342] E. Terzini; P. Thilakan; C. Minarini, Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature. *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, *77*, 110-114.

[1.343] O. Volobujeva; M. Altosaar, J. Raudoja; E. Mellikov, M. Grossberg, L. Kaupmees, P. Barvinschi, SEM analysis and selenization of Cu–In alloy films produced by co-sputtering of metals. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* **2009**, *93*, 11-14.

[1.344] J.-H. Lim; C.-K. Kang; K.-K. Kim; I.-K. Park; D.-K. Hwang; S.-J. Park, UV Electroluminescence Emission from ZnO Light-Emitting Diodes Grown by High-Temperature Radiofrequency Sputtering. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2720-2724.

[1.345] Y. Yoshino; T. Makino; Y. Katayama; T. Hata, Optimization of zinc oxide thin film for surface acoustic wave filters by radio frequency sputtering. *Vacuum* **2000**, *59*, 538-545.

[1.346] P. J. Kelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* **2000**, *56*, 159-172.

[1.347] P. F. Carcia; R. S. McLean; M. H. Reilly; G. Nunes Jr., Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering. *App. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1117-1119.

[1.348] K. U. Sim; S. W. Shin; A. V. Moholkar; J. H. Yun; J. H. Moon; J. H. Kim, Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system. *Curr. App. Phys.* **2010**, *10*, 463-467.

[1.349] D. Dijkkamp; T. Venkatesan; X. D. Wu; S. A. Shaheen; N. Jisrawi; Y. H. MinLee; W. L. McLean; M. Croft, Preparation of YBaCu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material. *App. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 619-621.

[1.350] E. M. Kaidashev; M. Lorenz; H. v. Wenckstern; A. Rahm; H. -C. Semmelhack; K. -H. Han; G. Benndorf; C. Bundesmann; H. Hochmuth; M. Grundmann, High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c -plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition. *App. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3901-3903.

[1.351] J. B. Franklin; B. Zou; P. Petrov; D. W. McComb; M. P. Ryan; M. A. McLachlan, Optimised pulsed laser deposition of ZnO thin films on transparent conducting substrates. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8178-8182.

[1.352] G. M. Pharr; D. L. Callahan; S. D. McAdams; T. Y. Tsui; S. Anders; A. Anders; J. W. Ager III; I. G. Brown; C. S. Bhatia; S. R. P. Silva; J. Robertson, Hardness, elastic modulus, and structure of very hard carbon films produced by cathodic arc deposition with substrate pulse biasing. *App. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 779-781.

[1.353] X. L. Xu; S. P. Lau; J. S. Chen; G. Y. Chen; B. K. Tay, Polycrystalline ZnO thin films on Si (100) deposited by filtered cathodic vacuum arc. *J. Crys. Growth* **2001**, *223*, 201-205.

[1.354] H. W. Lee; S. P. Lau; Y. G. Wang; K. Y. Tse; H. H. Hng; B. K. Tay, Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique. *J. Crys. Growth* **2004**, *268*, 596-601.

[1.355] C.-H. Hsu; M.-L. Chen; K.-L. Lai, Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *421*, 182-190.

[1.356] M. Uchida; N. Nihira; A. Mitsuo; K. Toyoda; K. Kubota; T. Aizawa, Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method. *Surf. Coating Tech.* **2004**, *177-178*, 627-630.

[1.357] I. Uematsu; H. Matsumoto; K. Morota; M. Minagawa; A. Tanioka; Y. Yamagata; K. Inoue, Surface morphology and biological activity of protein thin films produced by electrospray deposition. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269*, 336-340.

[1.358] J. Ju; Y. Yamagata; T. Higuchi, Thin-Film Fabrication Method for Organic Light-Emitting Diodes Using Electrospray Deposition. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4343–4347.

[1.359] D. Li; Y. Wang; Y. Xia, Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 361-366.

[1.360] http://www.oled-info.com/scientist-say-new-tech-could-make-manufacturing-oleds-be inexpensive-printing-newspapers, consultado em 10-04-2015.

[1.361] T. Fukuda; H. Asaki; T. Asano; K. Takagi; Z. Honda; N. Kamata; J. Ju; Y. Yamagata, Surface morphology of fluorene thin film fabricated by electrospray deposition technique using two organic solvents: Application for organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 600-605.

[1.362] J. A. Venables; G. D. T. Spiller; M. Hanbucken, Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.* **1984**, *47*, 399-460.

[1.363] Z. Zhang; M. G. Lagally, Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth, *Science* **1997**, *18*, 377-383.

[1.364] F.-J. M. Heringdorf; M. C. Reuter; R. M. Tromp, Growth dynamics of pentacene thin films. *Nature*, **2001**, *412*, 517-520.

[1.365] J. A. Floro; S. J. Hearne; J. A. Hunter; P. Kotula; E. Chanson; S. C. Seel; C. V. Thompson, The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films. *J. App. Phys.* **2001**, *89*, 4886-4897.

[1.366] E. Bauer; J. van der Merwe, Structure and growth of crystalline superlattices: From monolayer to superlattice. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3657-3671.

[1.367] P. M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition) ISBN: 978-0-8155-2031-3.

[1.368] M. Brinkmann; G. Gadret; M. Muccini; C. Taliani; N. Masciocchi; A. Sironi, Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147-5157.

[1.369] W. D. Nix; B. M. Clemens, Crystallite coalescence: a mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films*. J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 3467-3473.

[1.370] J. S. Tello; A. F. Bower; E. Chason; B. W. Sheldon, Kinetic Model of Stress Evolution during Coalescence and Growth of Polycrystalline Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 216104.

[1.371] N. H. Fletcher, Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 572-576.

[1.372] D. Turnbull, Kinetics of Heterogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 198-203.

[1.373] S. Pratontep; M. Brinkmann; F. Nüesch; L. Zuppiroli, Nucleation and growth of ultrathin pentacene films on silicon dioxide: effect of deposition rate and substrate temperature. *Synthetic Met.* **2004**, *146*, 387-391.

[1.374] M. Shtein; J. Mapel; J. B. Benziger; S. R. Forrest, Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors. *App. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 268-270.

Capítulo 2. Metodologia Experimental

2.1. Síntese, Purificação e Caracterização de Semicondutores Orgânicos
2.1.1. Semicondutores Orgânicos Estudados e Respetiva Purificação
2.1.2. Síntese de Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina
2.1.3. Caracterização Estrutural de Semicondutores Orgânicos
2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC): Equilíbrio Sólido-Líquido
2.2.1. Procedimento Experimental e Calibração do DSC
2.2.1.1. Calibração das Escalas de Temperatura e de Potência
2.2.2. Temperaturas e Propriedades Termodinâmicas de Fusão
2.2.3. Temperaturas de Transição Vítrea
2.3. Determinação de Pressões de Vapor: Equilíbrio Sólido/Líquido-Gás
2.3.1. Pressões de Vapor
2.3.2. Métodos para Determinação de Pressões de Vapor
2.3.3. Equações Utilizadas no Cálculo de Pressões de Vapor
2.3.3.1. Equação de Clapeyron
2.3.3.2. Equação de Clausius-Clapeyron
2.3.3.3. Propriedades Termodinâmicas de Sublimação/Vaporização Padrão a *T*=298.15 K
2.3.3.4. Equação de Clarke - Glew
2.3.4. Método de Efusão de Knudsen
2.3.4.1. Aplicação do Método de Efusão de Knudsen em Condições Reais
2.3.4.1.1. Fatores Corretivos ao Orifício de Efusão
2.3.4.1.2. Aproximação a um Regime de Fluxo Molecular
2.3.4.1.3. Condensação de Vapor Efundido sobre a Fase Condensada
2.3.4.1.4. Difusão Superficial
2.3.4.1.5. Associação Molecular em Fase Gasosa e Alteração da Massa Molar
2.3.5. Método de Efusão de Knudsen Incorporado com Microbalança de Cristal de Quartzo (KEQCM)
2.3.5.1. Microbalança de Cristal de Quartzo
2.3.5.1.1. Modelo de Sauerbrey
2.3.5.2. Relação entre a Pressão de Vapor e a Variação de Frequência do Cristal
2.3.5.3. Descrição do Sistema KEQCM
2.3.5.4. Perfil dos Resultados Experimentais Obtidos por KEQCM
2.3.5.5. Procedimento Experimental
2.4. Medição de Capacidades Caloríficas em Fase Condensada
2.5. Análise Topográfica de Filmes Finos por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)
2.6. Cálculos Computacionais de Química Quântica
Referências

2.1. Síntese, Purificação e Caracterização de Semicondutores Orgânicos

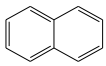
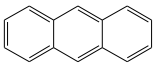
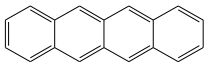
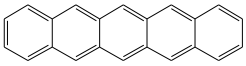
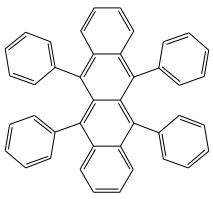
Para esta dissertação foram estudados diversos compostos semicondutores orgânicos de grande ênfase para a ciência e tecnologia dos materiais com aplicação eletrónica, com ênfase para os politiofenos e poliacenos (excelentes modelos de materiais transportadores de carga), trifenilaminas e complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina (amplamente utilizados como transportadores de carga em OLEDs) e uma classe de líquidos iónicos de catião imidazólio e anião bistriflamida. Para todos os compostos foi efetuado um estudo termodinâmico de transição fásica (para alguns, previamente efetuado por outros investigadores), incluindo a determinação de pressões vapor, de grande relevância para a formação de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (capítulo 3). Adicionalmente, alguns materiais foram sintetizados e caracterizados, estruturalmente, por diversas técnicas espetroscópicas. Previamente à utilização/medição e/ou formação de filmes finos, todos os compostos foram devidamente purificados e o grau de pureza foi aferido. Devido à exigência de um grau de pureza elevado, que é estabelecido pelas técnicas utilizadas, nomeadamente as que permitem a determinação de propriedades termofísicas e termoquímicas, é necessário proceder-se a uma purificação contínua, por secagem (líquidos iónicos) e sublimação sob pressão reduzida de alguns semicondutores orgânicos de elevada estabilidade térmica. As purificações foram efetuadas (por sublimação a pressão reduzida) utilizando-se um sublimador de dimensões reduzidas para se minimizarem as perdas de composto. O "mini-sublimador" (figura 2.1.), desenvolvido por Santos et al., tem um forno incorporado, que está equipado com um controlador de temperatura PID (proporcional, integral e diferencial), permitindo a utilização de temperaturas elevadas (até ≈ 623 K) - condição essencial, dada a baixa volatilidade dos compostos estudados.

A avaliação do grau de pureza foi efetuada por cromatografia gasosa (GC) num cromatógrafo Agilent, modelo 4980D, equipado com uma coluna semi-capilar HP-5 de 15 metros de comprimento e 0.53 mm de diâmetro, em que a fase estacionária é constituída por 5 % difenil e 95 % dimetilpolixano, permitindo atingir uma temperatura máxima de 573 K. O GC está também equipado com um detetor de ionização de chama (FID) alimentado por um caudal de 28 $cm^3.min^{-1}$ de hidrogénio. O ar comprimido (caudal = 307 $cm^3.min^{-1}$) foi utilizado como gás arrastador e utilizou-se azoto (caudal = 30 $cm^3.min^{-1}$) como gás auxiliar. O clorofórmio e o diclorometano foram os solventes utilizados nas análises por cromatografia em fase gasosa.

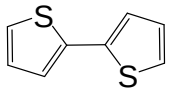
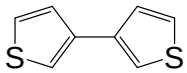
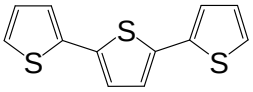
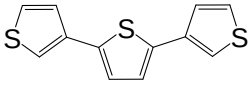
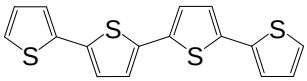
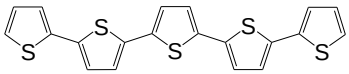
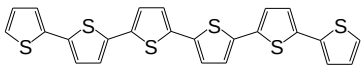
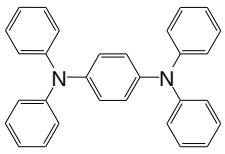
2.1.1. Semicondutores Orgânicos Estudados e Respetiva Purificação

A Tabela 2.1. ilustra a estrutura molecular dos materiais estudados e respetiva proveniência, tipo de purificação e graus de pureza.

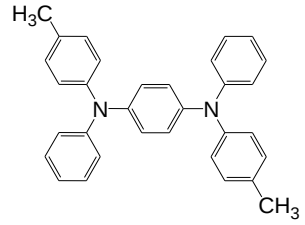
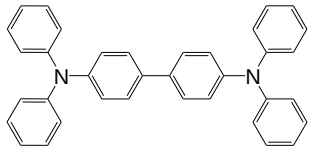
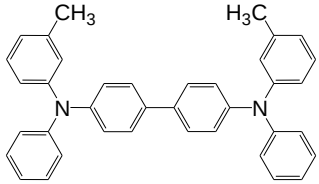
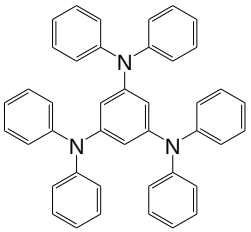
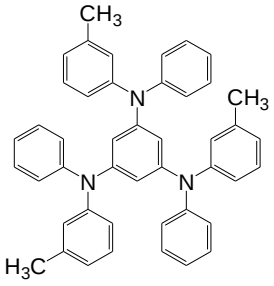
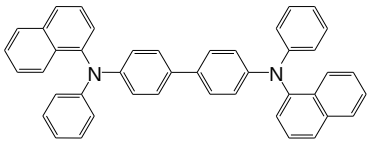
Tabela 2.1. Estrutura molecular, proveniência, tipo de purificação e graus de pureza dos materiais semicondutores orgânicos utilizados neste trabalho.

Composto/ Estrutura Molecular	Proveniência/ Número CAS	Tipo de Purificação	Pureza (inicial/final) *fração mássica*
Oligoacenos *(OSCs transportadores de carga para OFETs/OLETs)*			
Naftaleno 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 91-20-3	Recristalização com metanol/ secagem a pressão reduzida	0.99/0.999
Antraceno 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 120-12-7	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=373K)	0.99/0.999
Tetraceno 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 202-138-9	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=463K)	0.98/0.999
Pentaceno 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 135-48-8	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=523K)	0.99/0.999
Rubreno 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 517-51-11	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=533K)	0.98/0.999

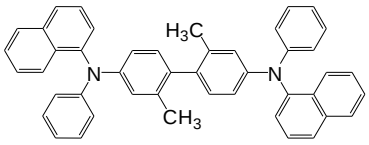
Continuação da tabela 2.1.

Oligotiofenos *(OSCs transportadores de carga para OFETs/doadores de eletrões para OPVs)*			
α-bitiofeno (α-2T) 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 492-97-7	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=303K)	0.97/0.999
β-bitiofeno (β-2T) 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 3172-56-3	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=353K)	0.97/0.999
α-tertiofeno (α-3T) 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 1081-34-1	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=363K)	0.99/0.999
β-tertiofeno (β-3T) 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 82194-16-8	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=373K)	0.97/0.999
α-quatertiofeno (α-4T) 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 5632-29-1	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=423K)	0.96/0.999
α-quinquetiofeno (α-5T) 	TCI Europe N.V. Número CAS: 5660-45-7	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=483K)	0.98/0.999
α-sexitiofeno (α-6T) 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 88493-55-4	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=563K)	0.95/0.999
Derivados da trifenilamina *(transportadores de lacunas para OLEDs)*			
DDP 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 14118-16-2	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=463K)	0.97/0.999

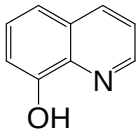
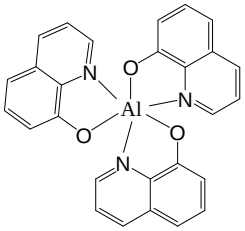
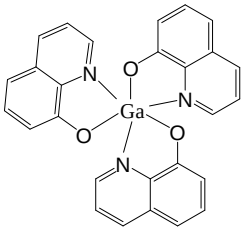
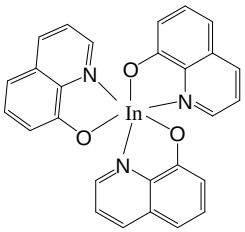
Continuação da tabela 2.1.

p-TPP 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 138171-14-9	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=453K)	0.97/0.999
TPB 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 15546-43-7	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=493K)	0.97/0.999
TPD 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 65181-78-4	Lavagem com metanol/ Secagem sob pressão reduzida	0.99/0.999
TDAB 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 126717-23-5	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=513K)	0.97/0.999
m-MTDAB 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 138143-23-4	Lavagem com metanol/ Secagem sob pressão reduzida	0.97/0.999
NPB/NPD 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 123847-85-8	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=543K)	0.96/0.999

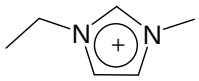
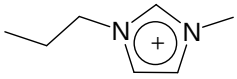
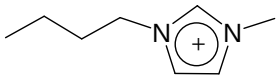
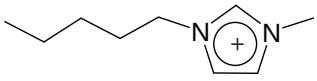
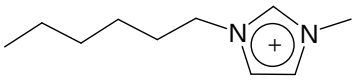
Continuação da tabela 2.1.

α-NPD 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 495416-60-9	Lavagem com metanol/ Secagem sob pressão reduzida	0.97/0.999

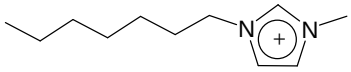
Complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina
(transportadores de eletrões e/ou materiais eletroluminescentes para OLEDs)

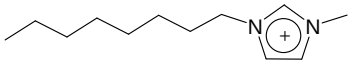
8-hidroxiquinolina (8-Hq) 	Sigma-Aldrich Co. Número CAS: 148-24-3	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=323K)	0.99/0.999
Alq_3 	Sintetizado para esta dissertação	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=603K)	0.999
Gaq_3 	Sintetizado para esta dissertação	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=603K)	0.999
Inq_3 	Sintetizado para esta dissertação	Sublimação sob pressão reduzida (*T*=603K)	0.999

Continuação da tabela 2.1.

Líquidos iónicos *(possíveis constituintes de filmes finos de materiais híbridos para OLEDs e OPVs)*			
$[C_1C_1im][Ntf_2]$  $[C_1C_1im]^+$ $[Ntf_2]^-$	Sigma-Aldrich Co.	Secagem sob pressão reduzida (48 horas) (T=373K)	>0.99
[C2C1im][Ntf2]  $[C_2C_1im]^+$ $[Ntf_2]^-$	IOLITEC	Secagem sob pressão reduzida (48 horas) (T=373K)	>0.99
[C3C1im][Ntf2]  $[C_3C_1im]^+$ $[Ntf_2]^-$	IOLITEC	Secagem sob pressão reduzida (48 horas) (T=373K)	>0.99
[C4C1im][Ntf2]  $[C_4C_1im]^+$ $[Ntf_2]^-$	IOLITEC	Secagem sob pressão reduzida (48 horas) (T=373K)	>0.99
[C5C1im][Ntf2]  $[C_5C_1im]^+$ $[Ntf_2]^-$	IOLITEC	Secagem sob pressão reduzida (48 horas) (T=373K)	>0.99
[C6C1im][Ntf2]  $[C_6C_1im]^+$ $[Ntf_2]^-$	IOLITEC	Secagem sob pressão reduzida (48 horas) (T=373K)	>0.99

Continuação da tabela 2.1.

[C7C1im][Ntf2]  $[C_7C_1im]^+$ $[Ntf_2]^-$	IOLITEC	Secagem sob pressão reduzida (48 horas) (*T*=373K)	>0.99

[C8C1im][Ntf2]  $[C_8C_1im$ $[Ntf_2]^-$	IOLITEC	Secagem sob pressão reduzida (48 horas) (*T*=373K)	>0.99

A sublimação sob pressão reduzida foi o método recorrente para a purificação da maioria dos compostos sólidos. Como exemplo, a figura 2.1. apresenta o processo de purificação de uma amostra de Alq_3, sintetizado a partir da 8-hidroxiquinolina (2.1.2.). Como se observa, um excesso de 8-hidroxiquinolina ainda se encontrava presente na amostra sintetizada. Contudo, devido à sua maior volatilidade, a 8-Hq foi removida por sublimação e condensou numa parte superior do *cold finger*. Posteriormente, o Alq_3 foi sublimado a uma temperatura bastante elevada (*T*=603 K). O mesmo procedimento foi efetuado para as amostras sintetizadas de Gaq_3 e Inq_3.

Não foi possível a purificação por sublimação sob pressão reduzida de algumas trifenilaminas (TPD; *m*-MTDAB; α-NPD), devido à baixa volatilidade/ elevada estabilidade térmica das suas fases sólidas (desde a temperatura ambiente até aos seus pontos de fusão). Os líquidos iónicos foram devidamente desgaseificados sob pressão reduzida, concomitantemente com agitação constante, de forma a eliminar a presença de água.

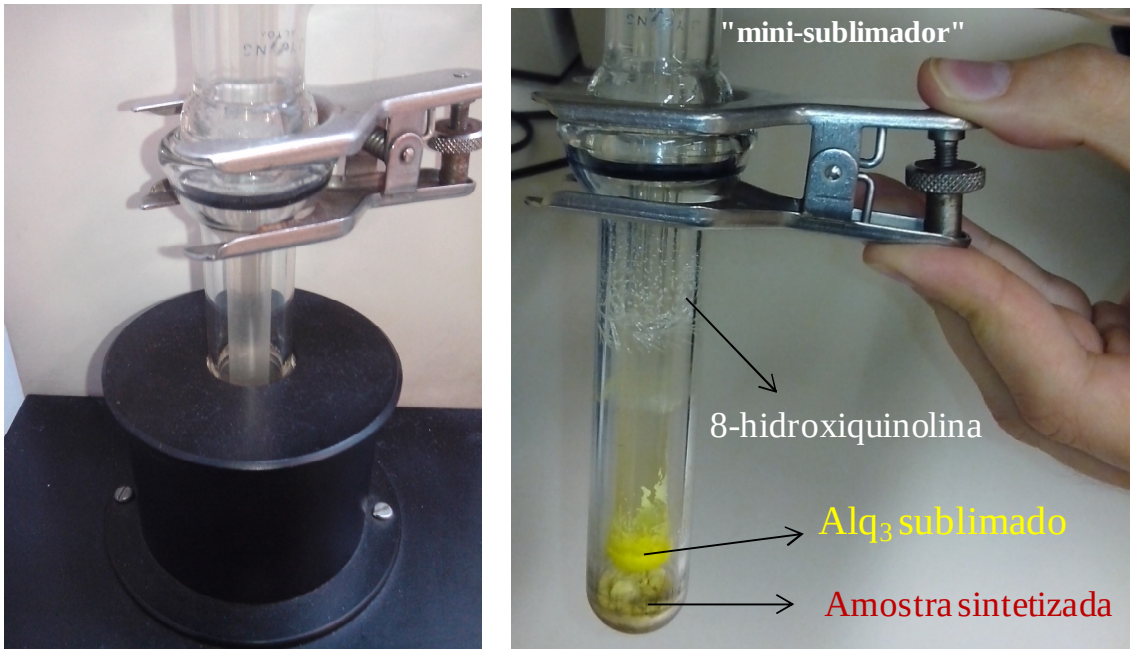


Figura 2.1. Processo de purificação sob pressão reduzida de uma amostra de Alq_3.

2.1.2. Síntese de Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina

Os complexos metálicos derivados da hidroxiquinolina (Mq_3; M=Al,Ga,In; q=8-hidroxiquinolina) foram sintetizados por reação da 8-hidroxiquinolina com o tricloreto metálico respetivo (MCl_3 - fonte de M^{3+}) numa solução de água/etanol. A equação 2.1 traduz a reação de complexação.

$$3C_9H_7NO + M^{3+} \rightarrow Mq_3 + 3H^+ \quad (2.1)$$

Para cada uma das sínteses, foram preparadas três soluções (A, B e C): para a síntese de Alq_3, a solução A foi preparada por adição e agitação de 1.42 g de 8-Hq (0.00978 mol) a 25 mL de etanol, com aquecimento a T≈323 K. A solução B foi preparada por dissolução completa de 0.65 g de cloreto de alumínio hexa-hidratado (0.0027 mol) em 25 mL de água desionizada. A solução C foi preparada por dissolução completa de 1.22 g de hidróxido de potássio (0.0217 mol) em 25 mL de água desionizada. As soluções A e B foram misturadas, mantendo uma agitação constante e T≈323 K. A precipitação de Alq_3 foi induzida por adição da solução C à mistura. Estas condições experimentais foram mantidas na síntese de Gaq_3 [solução A, 1.06 g de 8-Hq (0.00730 mol) em 25 mL de etanol; solução B, 0.47 g de cloreto de gálio (0.0021 mol) em 25 ml de água desionizada; solução C, 1.11 g de hidróxido de

potássio (0.0198 mol) em 25 mL de água desionizada] e de Inq_3 [solução A, 0.97 g de 8-Hq (0.0067 mol) em 25 mL de etanol; solução B, 0.41 g de cloreto de índio (0.0019 mol) em 25 ml de água desionizada; solução C, 1.06 g de hidróxido de potássio (0.0189 mol) em 25 mL de água desionizada]. Os precipitados de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3 foram lavados com etanol e purificados por sublimação sob pressão reduzida a *T*=603 K (tabela 2.1.).

As massas atómicas relativas utilizadas no cálculo de quantidades de substância são recomendadas pela comissão IUPAC em 2007. [2.1] A tabela 2.2. apresenta os resultados detalhados para a síntese de cada complexo.

Tabela 2.2. Resultados detalhados para a síntese de complexos metálicos derivados da hidroxiquinolina (Mq_3).

Composto	*m*(8-Hq)	*m*(MCl_3)	*m*(KHO)	$m_{teórica}$ (Mq_3)	m_{final} (Mq_3)	η
			g			%
Alq_3	1.42	0.65*	1.22	1.24	0.65	52
Gaq_3	1.06	0.47	1.11	1.16	0.81	70
Inq_3	0.97	0.41	1.06	1.01	0.85	84

* correspondente a $AlCl_3.6H_2O$

2.1.3. Caracterização Estrutural de Semicondutores Orgânicos

Para todos os compostos sólidos estudados neste trabalho foi realizado um estudo espetroscópico de UV-Vis (em solução), utilizando um espetrofotómetro Agilent 8453 UV-Vis Spectroscopy System com suporte termostatizado para a amostra. A temperatura do suporte foi controlada por um banho termostático Julabo F25-HP, o qual permite um controlo preciso da temperatura da amostra (*T*=298.15 K). Este sistema combina uma lâmpada de deutério e uma lâmpada de tungsténio, permitindo uma análise espetral nas regiões do visível e ultravioleta/infravermelho próximo. Após atravessar a amostra, a luz é dispersa sobre uma rede de díodos, os quais permitem a obtenção de informação acerca do feixe resultante. Uma representação esquemática deste sistema é apresentada na figura 2.2.

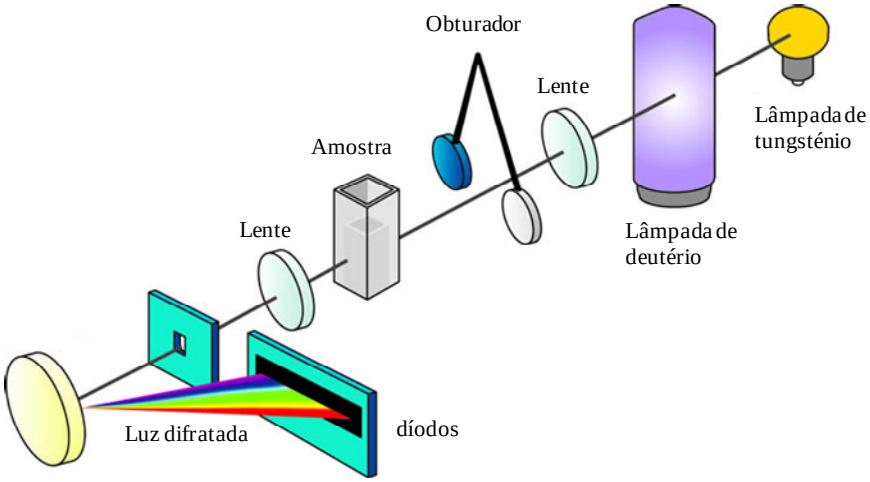


Figura 2.2. Representação esquemática do sistema ótico do espectrofotómetro de UV-Vis. (Adaptado de [2.2]).

A absorção da energia proveniente de radiações eletromagnéticas (região do visível e ultravioleta e infravermelho próximos) promove a ocorrência de transições eletrónicas moleculares das amostras. A lei de Lambert-Beer é utilizada para aferir de forma quantitativa a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação, equação 2.2. [2.3,2.4]

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_o}\right) = \varepsilon \times c \times L \quad (2.2)$$

em que A é a absorvância, I_o a intensidade de luz incidente a um dado comprimento de onda , I a intensidade de luz transmitida pela amostra, L o comprimento ótico percorrido na amostra, c a concentração molar e ε a absortividade molar. De forma a se averiguar o comportamento ótico das amostras, é conveniente uma análise espectroscópica tendo em conta os valores de absortividade molar, para que amostras de diferentes concentrações possam ser comparadas - equação 2.3.

$$\varepsilon = \frac{A}{c \times L} \quad (2.3)$$

Os métodos óticos são ferramentas fáceis, versáteis e essenciais no estudo de potenciais semicondutores orgânicos/inorgânicos para OLEDs e OPVs, especificamente, na previsão/determinação de energias de *band gap*. A absorção de fotões é responsável pelas transições moleculares HOMO-LUMO (π-π*), pelo que a espetroscopia do UV-Vis é um método bastante simples na determinação do *gap* ótico.

A monitorização de energias de *band gap* de sistemas π-conjugados é essencial para a indústria de semicondutores e nanomateriais, visto que as propriedades condutoras dos OSCs estão diretamente condicionadas pelo *gap* ótico (> 4eV - material isolador; < 3eV - material semicondutor). A energia de *band gap* de semicondutores orgânicos pode ser direta ou indireta, de acordo com a posição espacial das bandas de valência e condução, tal como exemplifica a figura 2.3. [2.5-2.7]

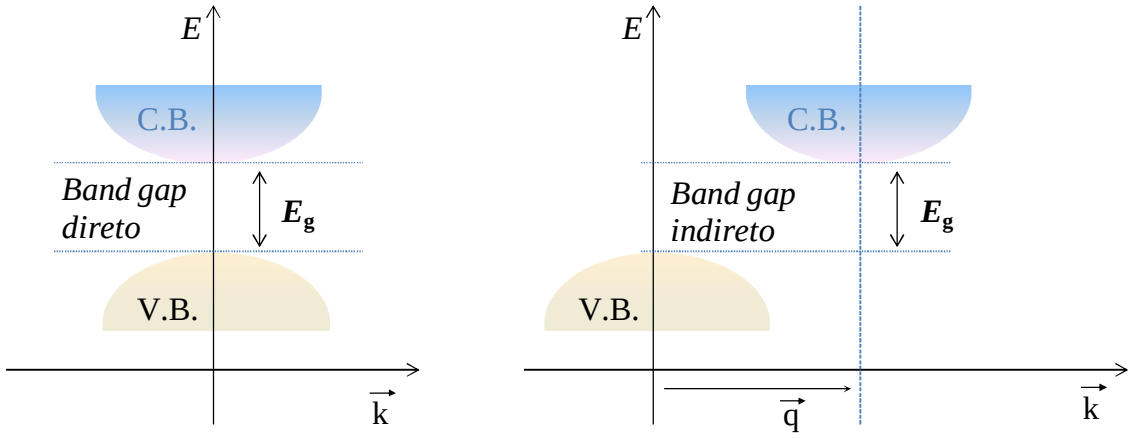


Figura 2.3. Representação esquemática das transições eletrónicas em materiais com *band gaps* diretos ou indiretos.

Para materiais que apresentam *band gaps* diretos, a excitação eletrónica ocorre diretamente levando à formação de um par eletrão-lacuna. A desexcitação do semicondutor (recombinação da lacuna deixada na banda de valência com o eletrão da banda de condução) promove a emissão de fotões, de igual energia à energia de *band gap*. Assim, a energia do fotão emitido é calculado de acordo com a equação 2.4.

$$E_{\text{fotão}} = E_g(\text{direto}) = \hbar \times \omega = h \times f \quad (2.4)$$

Em que E_g é a energia de *band gap* do semicondutor, *h* é a constante de Plank, *ω* e *f* são, respetivamente, as frequências angular e linear do fotão emitido.

Alguns materiais apresentam energias de *band gap* indiretas, nomeadamente, amostras de maior espessura. A variação da energia de *band gap* com a espessura dos filmes finos é uma temática de elevado interesse na investigação de materiais com aplicação eletrónica. [2.8-2.10] Nestes materiais, a probabilidade de recombinação de cargas com emissão de luz (fotões) é diminuta devido ao afastamento espacial entre as orbitais de valência e de condução (deslocamento associado ao vetor q, figura

2.3.). Assim, uma possível emissão de fotões resulta da contribuição da energia de *band gap* direta com uma energia adicional devido a vibrações intrínsecas da rede e respetiva emissão de um fonão de vetor de onda *q*, de forma a manter a posição espacial das bandas de valência e condução. A energia de um fotão emitido nestas condições é calculada de acordo com a equação 2.5.

$$E_{\text{fotão}} = E_g(\text{indireto}) = E_g(\text{direto}) + E(\text{q}) = \hbar \times (\omega + \omega_{\text{q}}) = h \times (f + f_{\text{q}}) \quad (2.5)$$

sendo ω a frequência angular da radiação incidente e ω_{q} a frequência angular relativa à emissão de um fonão de vetor de onda *q* (f e f_{q} são as frequências lineares). Assim, enquanto nos materiais de *band gap* direto a energia absorvida é libertada sob a forma de radiação, nos materiais de *band gap* indireto verifica-se, concomitantemente, emissão de luz (ω) e de calor (ω_{q}). Considerando que os fotões se movem à velocidade da luz no vazio, um valor aproximado da energia de *band gap* direta é derivado a partir da equação 2.6, em que *c* é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda.

$$E_{\text{g}} = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (2.6)$$

Assim, de acordo com a equação 2.6, a determinação experimental do comprimento de onda de absorção permite derivar a energia de *band gap*. Esta determinação é facilmente conseguida através de técnicas de espetroscopia UV-Vis. Tomando como exemplo o perfil de um espetro de absorção, a energia de *band gap* deve ser obtida entre a região de absorção máxima e a região de não absorção. A transição entre a absorção de radiação e respetiva transmissão é gradual, pelo que esta zona permite uma boa estimativa acerca da diferença de energia entre as orbitais de condução e de valência, HOMO-LUMO, no caso dos semicondutores orgânicos.

Esta região é denominada por "*absorption edge* (*a.e.*)" (figura 2.4.) e a determinação do comprimento de onda e respetiva energia de *band gap* são derivadas de acordo com a equação 2.7 - E_{g} é a energia de *band gap* em eV e $\lambda_{\text{a.e.}}$ o comprimento de onda em nm.

$$E_{\text{g}}(\text{eV}) = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda_{a.e.}} \approx \frac{1240}{\lambda_{a.e.}(\text{nm})} \quad (2.7)$$

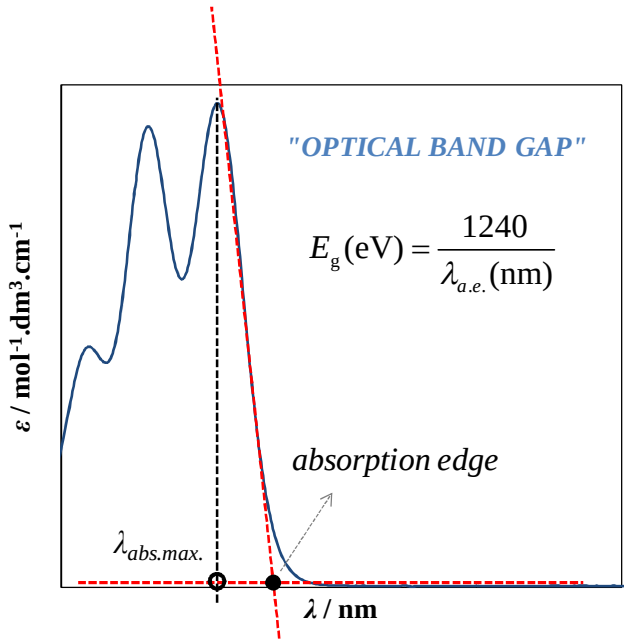


Figura 2.4. Método para a determinação da energia de *band gap* de um semicondutor por espetroscopia UV-Vis.

A energia de *band gap* apresenta uma dependência com a temperatura e com a pressão. Geralmente, diminui com o aumento de temperatura devido a um incremento da amplitude das vibrações térmicas, o qual gera um maior espaçamento entre átomos. A equação de Varshni, equação 2.8, descreve a relação da energia de *band gap* com a temperatura. [2.11-2.13]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.8)$$

E_g (0), α e β são constantes características de cada semicondutor, sendo que E_g (0) traduz a energia de *band gap* no zero absoluto.

O método apresentado na figura 2.4. foi utilizado neste trabalho para a determinação das energias de *band gap* de todos os semicondutores orgânicos estudados. Os espetros UV-Vis foram obtidos para amostras dissolvidas em clorofórmio ($CHCl_3$), em células de quartzo, numa gama de comprimentos de onda compreendida entre 200 e 1100 nm.

A espetroscopia de UV-Vis permite identificar transições eletrónicas relativas à excitação de eletrões no estado fundamental para um estado excitado. Estas transições envolvem a passagem de um eletrão de uma orbital ligante (contendo ligações eletrónicas do tipo σ ou π) ou uma orbital não ligante (n) para orbitais de maior energia, antiligantes (π* ou σ*). As ligações σ resultam da formação de orbitais

moleculares a partir de orbitais atómicas que se encontram no mesmo eixo e se sobrepõem frontalmente (sobreposição de duas orbitais *s* / sobreposição de uma orbital *s* e uma orbital *p* / sobreposição de duas orbitais *p*). As ligações σ encontram-se sempre presentes em ligações simples, duplas e triplas. As ligações π resultam da formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atómicas que se encontrem em eixos paralelos (interação lateral, topo a topo de orbitais *p*). Estas ligações resultam da formação de ligações duplas (uma ligação σ e uma ligação π) e triplas (uma ligação σ e duas ligações π). Podem ocorrer quatro transições eletrónicas distintas: π→π*; n→π*; σ→ σ*; n→ σ*, como se esquematiza na figura 2.5.

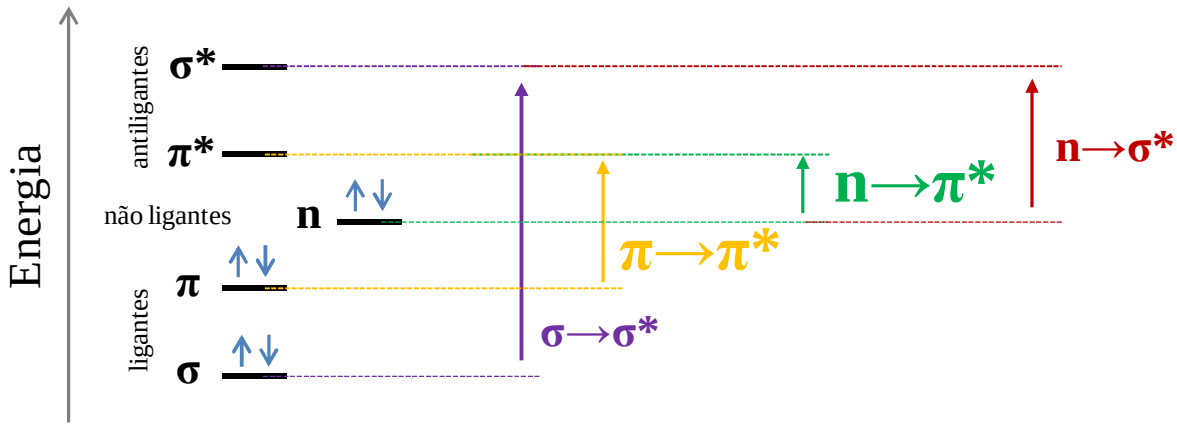


Figura 2.5. Representação esquemática de transições eletrónicas entre orbitais ligantes/não ligantes e orbitais antiligantes.

As transições σ→ σ* e n→ σ* são realizadas por sistemas que contêm ligações σ (mais estáveis). Estas transições são promovidas pela absorção de fotões de elevada energia na zona de ultravioleta energético, geralmente para comprimentos de onda bastante inferiores a 200 nm. Assim, a sua deteção por espetroscopia de UV-Vis é geralmente impossibilitada. As transições eletrónicas π→π* (transições HOMO-LUMO) e n→π* são menos energéticas e determinadas por espetroscopia de UV-Vis para sistemas que apresentam sistemas conjugados. Estas transições ocorrem em toda a gama de UV-Vis, maioritariamente na zona do ultravioleta. Estas transições eletrónicas ocorrem a partir de cromóforos, grupos que apresentam ligações π, sistemas deslocalizados: C=C; C≡C; C=O; NO_2, entre outros. Os cromóforos podem estar associados a grupos auxocromos (grupos ácidos -COOH, -OH, $-SO_3H$ e grupos básicos NHR, NR_2, NH_2, entre outros), os quais alteram o comprimento de onda e a intensidade de absorção. A absorção de fotões por grupos cromóforos conduz a quatro processos distintos que se verificam nos espetros de UV-Vis:

desvio/deslocamento batocrómico - deslocamento da banda de absorção para um comprimento de onda maior (para a zona do vermelho); desvio/deslocamento hipsocrómico - deslocamento da banda de absorção para um comprimento de onda menor (para a zona do azul); efeito hipercrómico - aumento de intensidade de absorção (aumento de absortividade molar); efeito hipocrómico - diminuição de intensidade de absorção (diminuição de absortividade molar).

Como se verifica na figura 2.5., a transição n→π* é menos energética que a transição π→π*. A absortividade molar verificada em transições n→π* é normalmente inferior a 100 $mol^{-1}.dm^3.cm^{-1}$, enquanto a absortividade molar relativa a transições π→π* apresenta valores superiores a 1000 $mol^{-1}.dm^3.cm^{-1}$. A maioria dos sistemas insaturados apresenta mais do que uma transição (da mesma natureza) no espetro de absorção de UV-Vis, como é exemplo o benzeno (apresenta três transições eletrónicas do tipo π→π*).

Concomitantemente à determinação de energias de *band gap*, as transições eletrónicas em sistemas moleculares orgânicos foram obtidas para tris-8-hidroxiquinolinatos, trifenilaminas, oligoacenos e oligotiofenos e os resultados são apresentados e discutidos no capítulo 4.

De forma complementar à espetroscopia de UV-Vis, foi efetuada a caracterização estrutural de alguns semicondutores orgânicos por espetroscopia FTIR, nomeadamente para os complexos metálicos sintetizados e para algumas trifenilaminas. Foi utilizado um espectrofotómetro FTIR Spectrum BX, com um porta amostras ATR Pike Technologies GladiaATR^{TM} a uma temperatura de T=298K. Adicionalmente, para os complexos metálicos foi elaborado um estudo de ^{1}H-NMR em solução de forma a comprovar a conformação estrutural das espécies sintetizadas. Para o estudo de NMR em solução foi utilizado um espetrofotómetro Bruker Avance 300 (300.13 MHz), a uma temperatura de T=298K, utilizando tetrametilsilano (TMS) como material de referência e clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) como solvente. Antes da análise espetrofotométrica, as amostras foram completamente dissolvidas em clorofórmio e mantidas em tubos apropriados para NMR durante 3 dias. Todos os resultados, relativos à caracterização estrutural dos semicondutores orgânicos, são apresentados e discutidos no capítulo 4.

2.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC): Equilíbrio Sólido-Líquido

Para todos os semicondutores orgânicos, as propriedades termodinâmicas associadas a transições fásicas sólido-sólido e/ou sólido-líquido, incluindo temperaturas de fusão e de transição vítrea, foram determinadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC). O conhecimento destas propriedades corrobora na compreensão dos mecanismos fundamentais que condicionam a morfologia e estabilidade de filmes finos, como apresentado e discutido no capítulo 4 desta dissertação.

A calorimetria diferencial de varrimento engloba-se no grupo das técnicas de análise térmica (TA). A análise térmica engloba um grupo de técnicas que permitem estudar propriedades termofísicas de uma substância e/ou a sua reatividade em função da temperatura. As técnicas mais comuns de análise térmica são a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), a análise térmica diferencial (DTA), a termogravimetria (TG), a análise termomecânica (TMA), a análise mecânica dinâmica (DMA) e a calorimetria isotérmica de titulação (ITC). [2.14-2.19]

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica, associado a transições nos materiais, em função da temperatura. Nas técnicas de DSC, a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância em estudo e a referência são submetidas a um mesmo programa de aquecimento, ou arrefecimento, rigorosamente controlado. Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos e exotérmicos, permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas, como por exemplo temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea, grau de cristalinidade de um polímero, diagramas de fases, entalpias de transição de fase e de reação, estabilidade térmica e oxidativa, grau de pureza e cinética de reações. [2.20-2.23]

Todos os calorímetros de DSC têm em comum várias características. A mais importante, e motivo pelo qual são designados por calorímetros diferenciais de varrimento, é que as medições térmicas são efetuadas de modo diferencial e contínuo entre duas células (referência e amostra). De acordo com os princípios operacionais, os calorímetros diferenciais de varrimento podem ser divididos em dois tipos: calorímetros de compensação de potência e calorímetros de fluxo de energia calorífica. [2.24-2.26]

Nos calorímetros de fluxo de energia calorífica, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida em função da temperatura ou do tempo, sob condições de temperatura controlada, sendo a diferença de temperatura proporcional à variação do fluxo de energia. Nestes, existe um conjunto de termopares ligados sob cada uma das plataformas, onde se colocam a amostra e a referência e um segundo conjunto de termopares que mede a temperatura do bloco de aquecimento. O facto da temperatura do bloco de aquecimento ser controlada por um sistema de termopares independentes permite programar a velocidade de aquecimento de forma variada, tornando também possível a realização de ensaios isotérmicos. Assim, quando o bloco de aquecimento é aquecido/arrefecido, a uma velocidade programada, as temperaturas da amostra e da referência aumentam/diminuem, uniformemente. Durante uma transformação (endotérmica ou exotérmica) a amostra absorve ou liberta energia calorífica, o que provoca alterações do fluxo de energia calorífica e consequentemente, variações na diferença de temperatura entre a amostra e a referência, permitindo a estimativa da entalpia associada a essa transformação.

Neste trabalho utilizou-se um DSC de compensação de potência, modelo SETARAM DSC 141. Nestes calorímetros, as células ou plataformas onde se colocam a amostra e a referência encontram-se equipadas individualmente com um sensor de temperatura que mede a temperatura de cada célula individual e uma resistência de aquecimento, como se representa na figura 2.6. Quando se deteta uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência, devido a uma alteração da amostra (fusão, cristalização, decomposição, entre outros), é adicionada energia térmica a uma das células de modo a manter um diferencial de temperaturas nulo entre ambas ($T_{amostra}$ = $T_{referência}$). Uma vez que essa quantidade de energia é equivalente à quantidade de energia absorvida ou libertada na transformação ocorrida na amostra, o seu registo fornece uma medida calorimétrica direta da energia associada à transformação. A figura 2.7. representa uma curva típica de DSC de uma amostra.

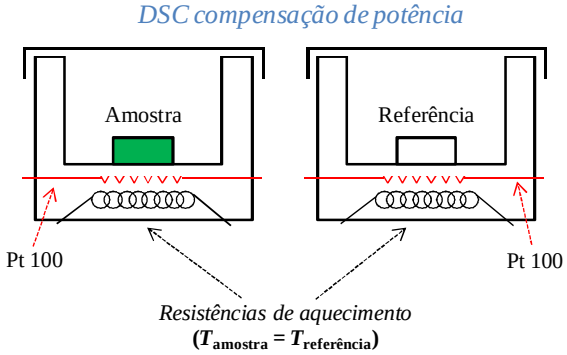


Figura 2.6. Representação esquemática de um DSC de compensação de potência.

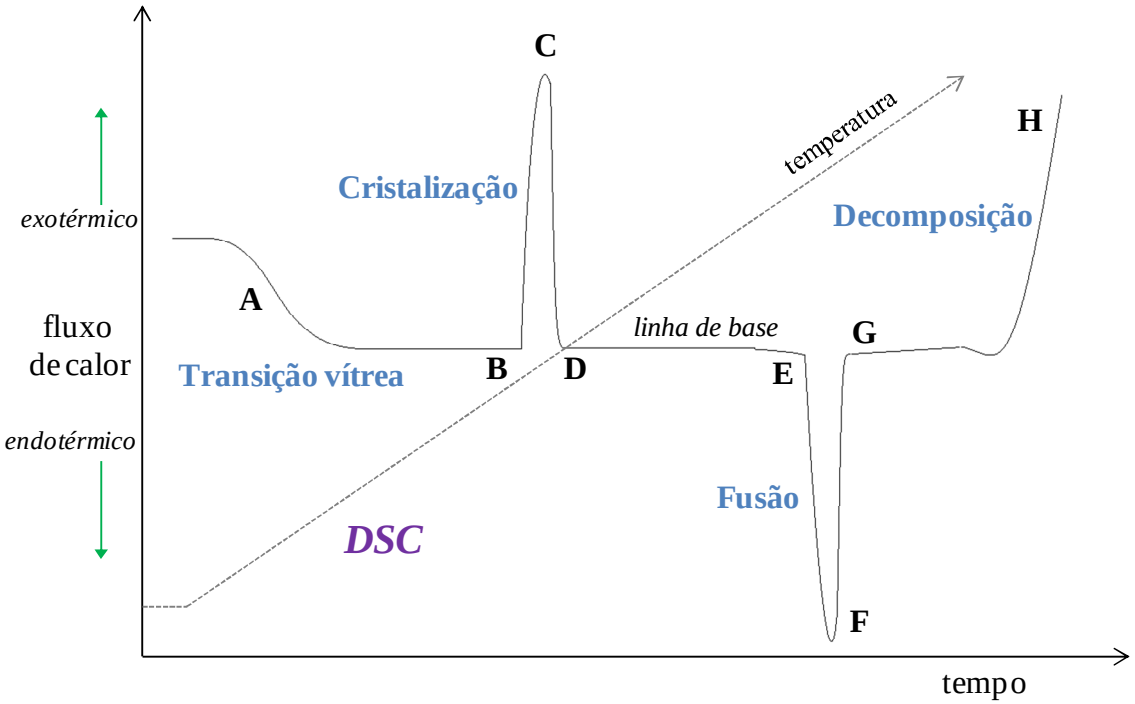


Figura 2.7. Representação de um termograma típico de DSC.

A interpretação do perfil de um termograma de DSC permite a identificação de diferentes regiões. O pico BCD representa um pico exotérmico - a temperatura da amostra aumenta relativamente à temperatura do material de referência. Este pico está relacionado com um decréscimo da entalpia de uma fase ou de um sistema químico. Os picos exotérmicos estão associados a processos de cristalização, oxidação, ou algumas reações de decomposição com libertação de energia calorífica. O segmento EFG ilustra um pico endotérmico que corresponde a uma transição de fase sólido-líquido (fusão), reações de redução e algumas reações de decomposição com absorção de energia calorífica. No ponto A verifica-se um deslocamento relativamente à linha de base, que corresponde à temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea, denotada T_g, é definida como a temperatura a que um sólido amorfo passa a um líquido viscoelástico. [2.27-2.29] A viscoelasticidade é uma propriedade dos materiais que exibem, simultaneamente, características viscosas e características elásticas quando sujeitos a uma deformação. Neste estado "maleável" não há grandes mudanças estruturais, sendo a parte amorfa do material responsável pela transição vítrea. Estas transições surgem sempre acompanhadas de uma variação da capacidade calorífica da amostra. A variação total de entalpia atribuída a um determinado pico, é calculada de acordo com a sua área (formada por exemplo, pelos segmentos BC, CD e DB, no caso do pico exotérmico da figura 2.7.). A

integração das áreas dos picos é efetuada utilizando um programa adequado, SETARAM *software*, permitindo desta forma conhecer a energia envolvida no processo e a temperatura a que este ocorre (temperatura *onset*).

A figura 2.8. representa um termograma típico de uma transição sólido-líquido (fusão), integração e obtenção da temperatura de fusão (A) e o método de integração e determinação da temperatura de transição vítrea (B).

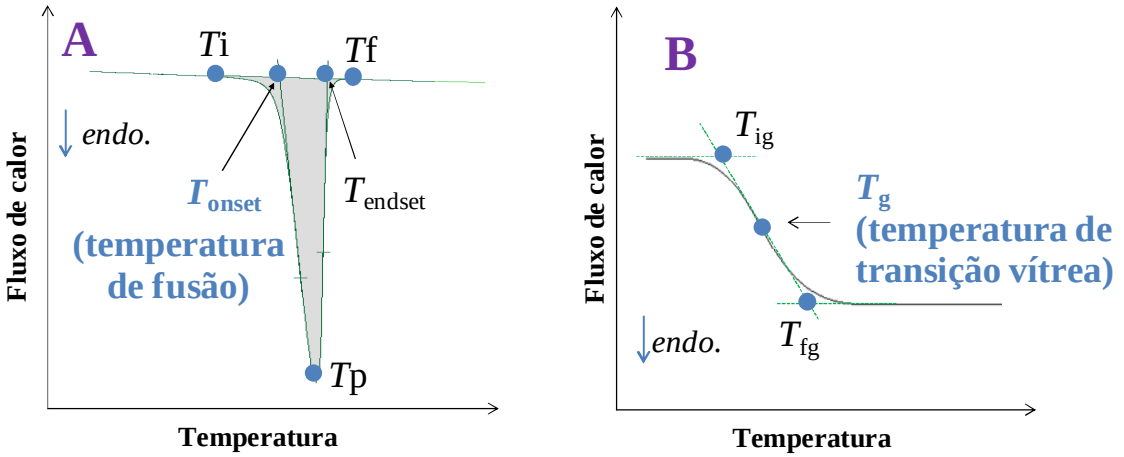


Figura 2.8. Obtenção da temperatura de fusão (A) e de transição vítrea (B) por DSC.

Relativamente ao processo de fusão (figura 2.8. A), T_i é a temperatura inicial do pico, momento em que a curva se desvia da linha de base; T_{onset} corresponde à intersecção entre a linha de base e a tangente ao pico no seu ponto de inflexão, para a esquerda deste. T_p é a temperatura no topo do pico; T_{endset} corresponde à temperatura de intersecção entre a linha de base e a tangente ao pico no seu ponto de inflexão, para a direita deste e T_f é a temperatura final do pico, momento em que a curva volta à linha de base. Para um processo exotérmico, a integração do pico é feita de forma similar à dos processos endotérmicos.

No que diz respeito às transições vítreas (figura 2.8. B), a temperatura inicial da transição, T_{ig}, é obtida pela intersecção entre a linha de base (antes da transição) e a tangente ao ponto de inflexão. A temperatura final da transição, T_{fg}, é obtida pela intersecção entre a linha de base (após a transição) e a tangente ao ponto de inflexão. A temperatura da transição vítrea, T_g, é obtida no ponto de inflexão da curva.

Ao contrário de uma fusão ou cristalização, quando ocorre uma transição vítrea há mudança da linha de base, como se verifica na figura 2.7. Transformações endotérmicas como a fusão e transformações exotérmicas como a cristalização dizem-se transições de primeira ordem. Nestas transições, está associado um calor latente ao processo em causa. Nas transições vítreas passamos a ter transições de segunda

ordem. Estas transições envolvem mudança da capacidade calorífica da amostra, mas ao contrário das transições de primeira ordem, não há calor latente.

Como todos os instrumentos de medição, os aparelhos de DSC apresentam um tempo de atraso na resposta devido à resistência térmica, o que se traduz pelo aparecimento de desvios da linha de base e incorreções na medição, resultantes de artefactos inerentes às medições de transferências de calor e medição de temperatura. Para aumentar o rigor das determinações, o sinal calorimétrico determinado pelo aparelho é calibrado - determina-se uma constante de calibração *K*. Esta constante é função da temperatura, da atmosfera em torno das células e de quaisquer resistências que conduzam a perdas de energia calorífica. As temperaturas de fusão de alguns materiais padrão, nomeadamente ácido benzoico, índio e estanho, são utilizadas para calibrar a temperatura indicada pelo equipamento (calibração de temperatura), enquanto a entalpia de fusão destes compostos é utilizada na calibração do sinal calorimétrico (calibração de potência). [2.30-2.32]

2.2.1. Procedimento Experimental e Calibração do DSC

Neste trabalho foi utilizado um calorímetro diferencial de varrimento de compensação de potência comercial, SETARAM modelo DSC 141. Estudaram-se as transições em fase condensada de vários semicondutores orgânicos. Para tal, efetuou-se um varrimento (velocidade de varrimento de 2 $K \cdot min^{-1}$) num intervalo de temperaturas compreendido entre T=298.15 K e uma temperatura de cerca de 20 a 30 K superior à temperatura de fusão dos compostos em estudo. O varrimento foi realizado sob atmosfera de azoto (50 $mL \cdot min^{-1}$) e utilizaram-se cadinhos de alumínio de 30 µl. Em cada cadinho colocou-se uma massa variável de composto (previamente pulverizado) até cobrir o fundo do cadinho. Utilizou-se uma balança analítica Mettler Toledo UMT2 com uma resolução de 1×10^{-4} mg.

O calorímetro foi calibrado de acordo com um procedimento recomendado. [2.33,2.34] Esta calibração foi realizada por medição do sinal elétrico (expresso em µV) e temperatura de fusão (T_{onset}) de amostras com um elevado grau de pureza: *o*-terfenil (CAS Number: 84-15-1); ácido benzoico (CAS Number: 65-85-0) (*NBS Standard Reference Material*); índio (CAS Number: 7440-74-6); estanho (CAS Number: 7440-31-5); trifenileno (CAS Number: 217-59-4); perileno (CAS Number: 198-55-0); zinco (CAS Number: 7440-76-6). [2.30-2.32] A escala de temperatura e a escala de potência foram devidamente calibradas e foram realizados ensaios concordantes a uma velocidade de varrimento de 2 $K \cdot min^{-1}$, atmosfera de azoto (50 $mL \cdot min^{-1}$) e cadinhos de alumínio com o mesmo volume.

2.2.1.1. Calibração das Escalas de Temperatura e de Potência

Na calibração de um DSC devem ser utilizados como calibrantes, compostos com transições de fase bem definidas. Dependendo do intervalo de temperaturas necessário, podem-se utilizar algumas substâncias orgânicas e inorgânicas de baixa volatilidade e elevado grau de pureza e cujas propriedades termodinâmicas sejam bem conhecidas. Na tabela 2.3. estão apresentados os resultados necessários à calibração da escala de temperatura, de acordo com as temperaturas de fusão do *o*-terfenil, ácido benzoico, índio, trifenileno, estanho, perileno e zinco. A integração dos dados dos termogramas foi realizada de acordo com os procedimentos apresentados nas figuras 2.7. e 2.8.

Tabela 2.3. Massas de composto calibrante (m), temperaturas de fusão experimentais (T_{onset}) e temperaturas de fusão recomendadas pela literatura (T_{fus} lit.) para o *o*-terfenil, ácido benzoico, índio, trifenileno, estanho, perileno e zinco.

Experiência	m_{pesada} / mg	T_{onset} / K	$<T_{onset}>$ / K	T_{fus} (lit.) / K
		_o_-terfenil		
1	8.9211	327.89		
2	11.8395	327.92		
3	6.6089	327.67	327.87	329.35[2.31]
4	8.3190	327.87		
5	14.4717	327.98		
		ácido benzoico		
1	14.9521	394.15		
2	10.7357	394.13		
3	10.0594	394.04	394.13	395.5[2.30]
4	23.4375	394.27		
5	11.5421	394.05		
		índio		
1	28.1278	428.27		
2	57.8737	428.32		
3	27.0494	428.29	428.29	429.8[2.30]
4	50.6491	428.28		
5	28.1211	428.30		

Continuação da tabela 2.3.

		trifenileno		
1	9.3783	469.53	469.66	471.0[2.31]
2	8.2579	469.70		
3	5.3997	469.78		
4	12.2479	469.68		
5	10.1219	469.63		
		estanho		
1	52.0371	503.62	503.67	505.0[2.30]
2	31.3610	503.66		
3	23.1166	503.66		
4	11.3899	503.73		
		perileno		
1	6.5422	549.70	549.75	550.9[2.31]
2	9.4144	549.72		
3	4.3694	549.86		
4	16.7536	549.74		
5	6.1136	549.82		
6	9.6961	549.63		
7	10.0629	549.81		
		zinco		
1	26.3831	692.22	692.22	692.68[2.30]
2	21.9936	692.22		
3	34.8047	692.24		
4	32.1419	692.18		
5	25.1721	692.24		
6	24.1148	692.24		

A representação gráfica de T_{fus} (lit.) = f (<T_{onset}>) permite a obtenção de uma equação de ajuste que possibilita uma determinação exata da temperatura de fusão dos compostos medidos neste DSC, figura 2.9.

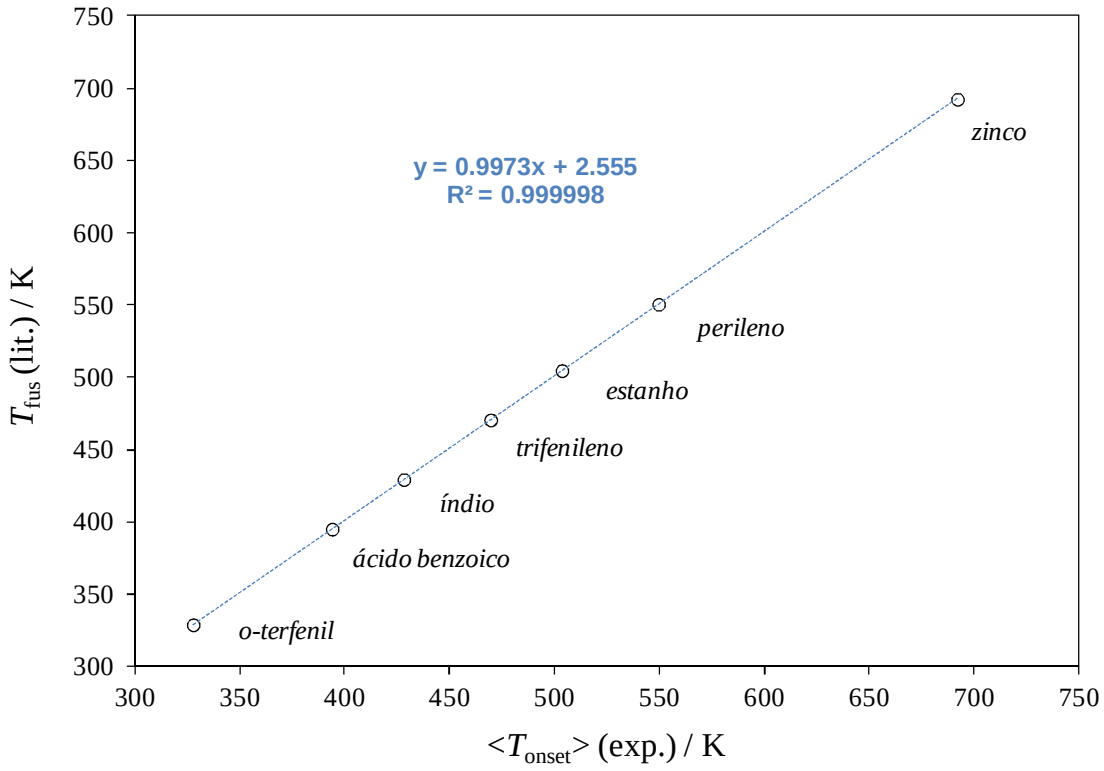


Figura 2.9. Representação gráfica de T_{fus}(lit.) = *f* (<T_{onset}>) para calibração da escala de temperatura do DSC.

Assim, de acordo com a calibração apresentada, a temperatura de fusão de todos os semicondutores orgânicos medidos neste trabalho foi obtida de acordo com a equação 2.9.

$$T_{fusão} = 0.9973 \times T_{onset} + 2.555 \quad (2.9)$$

Na tabela 2.4., estão apresentados os resultados necessários à calibração da escala de potência (energia), de acordo com as entalpias de fusão recomendadas para o *o*-terfenil, ácido benzoico, índio, trifenileno, estanho, perileno e zinco.

Tabela 2.4. Massas (*m*) e massas molares (*M*), temperaturas (T_{fus} lit.) e entalpias de fusão recomendadas pela literatura ($\Delta_{fus}H$ lit.), áreas relativas aos picos de fusão (A_{pico}) e valores de calibração de potência (*K*) para os calibrantes estudados.

Exp.	m_{pesada} / mg	*M* / g.mol^{-1}	T_{fus} (lit.) / K	A_{pico} / µV.s	$\Delta_{fus}H$ (lit.) / J.mol^{-1}	*K* / µV.s.mJ^{-1}	<*K*> / µV.s.mJ^{-1}
				***o*-terfenil**			
1	8.9211			6003.7		9.02	
2	11.8395			8090.4		9.15	
3	6.6089	230.30	329.35[2.31]	4447.1	17191[2.31]	9.01	9.07±0.06
4	8.3190			5643.2		9.09	
5	14.4717			9785.8		9.06	
				ácido benzoico			
1	14.9521			20295.2		9.18	
2	10.7357			14300.2		9.01	
3	10.0594	122.12	395.5[2.30]	13672.0	18063[2.30]	9.19	9.14±0.09
4	23.4375			31973.8		9.22	
5	11.5421			15565.4		9.12	
				índio			
1	28.1278			7478.4		9.29	
2	57.8737			15378.4		9.28	
3	27.0494	114.82	429.75[2.30]	6988.3	3286[2.30]	9.03	9.23±0.12
4	50.6491			13369.7		9.22	
5	28.1211			7493.3		9.31	
				trifenileno			
1	9.3783			9004.0		8.86	
2	8.2579			8226.3		9.19	
3	5.3997	228.29	471[2.31]	5368.5	24740[2.31]	9.17	9.11±0.09
4	12.2479			11970.1		9.02	
5	10.1219			9917.1		9.04	

Continuação da tabela 2.4.

				estanho			
1	52.0371			28724.1		9.14	
2	31.3610			17438.1		9.21	
3	23.1166	118.71	505.08[2.30]	12908.2	7170[2.31]	9.25	9.18±0.05
4	11.3899			6281.8		9.13	
				perileno			
1	6.5422			7689.8		9.31	
2	9.4144			10892.9		9.16	
3	4.3694			5138.7		9.31	
4	16.7536	252.31	550.9[2.31]	19270.5	31870[2.31]	9.11	9.18±0.13
5	6.1136			7022.2		9.09	
6	9.6961			11016.9		9.00	
7	10.0629			11827.1		9.30	
				zinco			
1	26.3831			25857.2		9.12	
2	21.9936			21726.8		9.19	
3	34.8047			34084.4		9.11	
4	32.1419	65.39	692.68[2.30]	32187.3	7026[2.30]	9.32	9.22± 0.09
5	25.1721			25136.3		9.29	
6	24.1148			24067.7		9.29	

O coeficiente de calibração (*K*) é calculado com base no valor da entalpia de fusão (expresso em $J \cdot mol^{-1}$) dos compostos de referência, da massa (*m*) (expressa em miligramas) e massa molar (*M*) (expressa em $g.mol^{-1}$) de cada calibrante e do valor da área do pico, *A* (expresso em μV·s), correspondente à fusão. Os valores de *K* (expresso em $\mu V.s.mJ^{-1}$) apresentados na tabela 2.4. são calculados de acordo com a equação 2.10.

$$K = \frac{A \times M}{m \times \Delta_{fus} H^{o}(\text{lit.})} \quad (2.10)$$

A figura 2.10. corresponde à representação gráfica do coeficiente de calibração (valor médio dos coeficientes de calibração para cada ensaio, <*K*>) em função da temperatura de fusão de literatura, T_{fus} (lit.). As barras de erro assinaladas correspondem ao desvio padrão de cada um dos pontos médios de *K*.

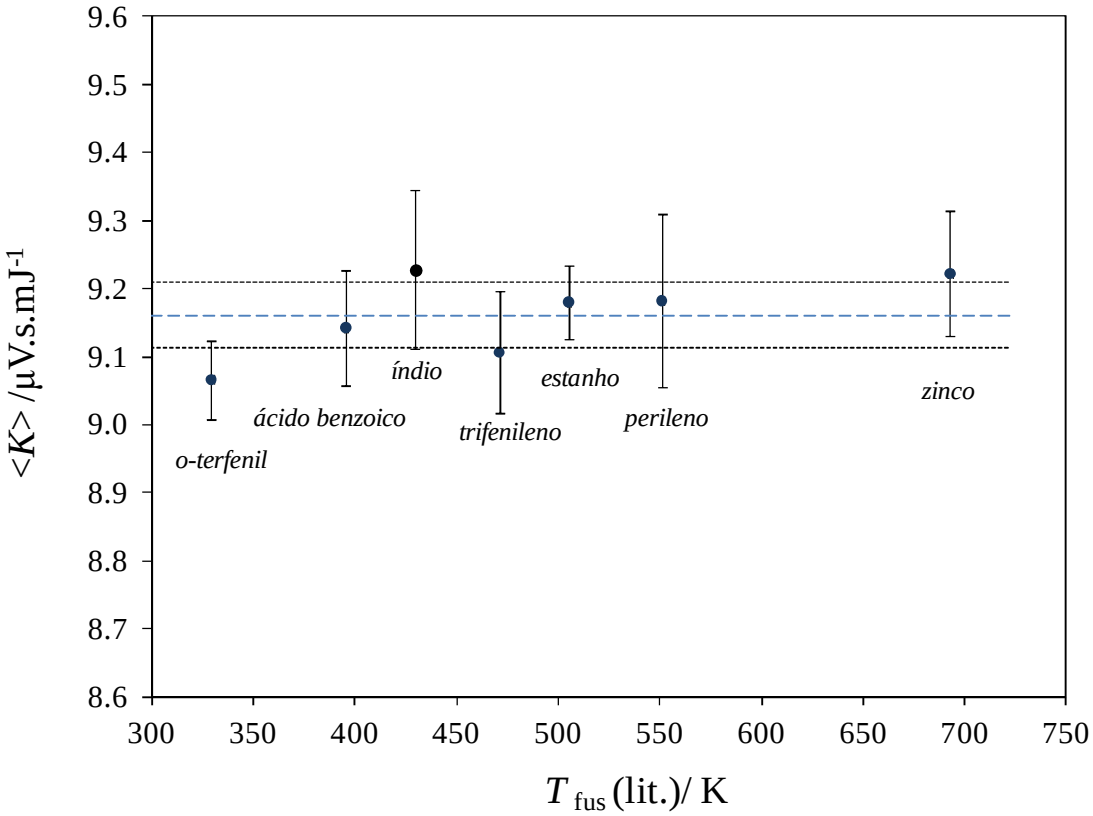


Figura 2.10. Representação gráfica de <*K*> = *f* (<T_{fus}(lit.)) para calibração da escala de potência do DSC.

Dentro do erro experimental, a relação entre os valores de *K* e a temperatura segue uma tendência constante, pelo que a média de todos os valores de <*K*> define a constante de calibração de potência do DSC. A incerteza na calibração do DSC é considerada de acordo com a distribuição *t-student* dos valores determinados: para o conjunto de calibrantes utilizados verifica-se um valor de *K*=9.16±0.05.

Assim, de acordo com a constante de calibração de potência, a entalpia molar de fusão experimental (expressa em J.mol^{-1}) é calculada com base na equação 2.11.

$$\Delta_s^l H^o(T_{fus}) = \frac{A \times M}{m \times K} \quad (2.11)$$

Em que *A* (expresso em μV·s) é a área do pico obtido, *M* (expressa em $g.mol^{-1}$) é a massa molar do composto, *m* (expressa em mg) é a massa de composto pesada e *K* (expresso em $\mu V.s.mJ^{-1}$) é a constante de calibração (*K*=9.16).

Em suma, de acordo com o procedimento experimental do DSC e obtenção dos termogramas e respetiva integração, a temperatura e entalpia de fusão de todos os semicondutores orgânicos estudados neste trabalho foram obtidas a partir das equações 2.9 e 2.11, respetivamente. Todos os resultados relativos ao estudo do equilíbrio fásico sólido-líquido são apresentados e discutidos no capítulo 4.

2.2.2. Temperaturas e Propriedades Termodinâmicas de Fusão

O DSC permite a obtenção direta das temperaturas e entalpias de fusão à temperatura de fusão (equações 2.9 e 2.11). Adicionalmente, as entropias relativas à transição sólido-líquido são derivadas a partir da entalpia de fusão, de acordo com a equação 2.12.

$$\Delta_s^l S^o(T_{fus}) = \frac{\Delta_s^l H^o(T_{fus})}{T_{fus}} \quad (2.12)$$

O conhecimento das entalpias e entropias de fusão, concomitantemente com a determinação das propriedades termodinâmicas associadas aos processos de sublimação/vaporização (abordados em 2.3), são fundamentais para a compreensão dos princípios termodinâmicos que regulam a estabilidade das fases condensadas, de acordo com a maior ou menor capacidade em realizarem transições fásicas. A compreensão da estabilidade termofísica/termoquímica de uma fase sólida ou líquida é essencial para a deposição de filmes finos, nomeadamente por utilização de técnicas de deposição físicas/mecânicas, com ênfase para a deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida.
Para todos os semicondutores orgânicos estudados, os processos e os mecanismos que condicionam a transição fásica foram avaliados e discutidos (capítulo 4).

Relativamente ao equilíbrio sólido-líquido e respetiva transição fásica, a análise das temperaturas de fusão é de crucial interesse como se denota na equação 2.13.

$$T_{\mathrm{fus}} = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H^{\mathrm{o}}(T_{\mathrm{fus}})}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} S^{\mathrm{o}}(T_{\mathrm{fus}})} \quad (2.13)$$

As temperaturas de fusão de um determinado material são obtidas através de contribuições entálpicas e entrópicas associadas à transição fásica. Elevadas entalpias e baixas entropias de transição fásica contribuem para uma maior temperatura de fusão. Entalpias e entropias de transição fásica podem ser relacionadas com a energia coesiva e empacotamento cristalino, assim como com a flexibilidade e simetria das fases condensadas. Uma análise comparativa da estabilidade de vários materiais requer propriedades termodinâmicas referentes a uma mesma temperatura de referência. Por conseguinte, as entalpias e entropias de fusão são convertidas para estados hipotéticos, por ajuste de temperatura, tendo em conta a variação das capacidades caloríficas associadas ao processo de fusão, equações 2.14 e 2.15.

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(T) = \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(T_{\mathrm{fus}}) + \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} \times (T\text{-}T_{\mathrm{fus}}) \quad (2.14)$$

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(T) = \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(T_{\mathrm{fus}}) + \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} \times \ln\left(\frac{T}{T_{\mathrm{fus}}}\right) \quad (2.15)$$

$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H^{\mathrm{o}}$ (T) e $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} S^{\mathrm{o}}$ (T) definem a entalpia e entropia de fusão relativas a um estado hipotético convertido para uma temperatura T e $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} C_p^{\mathrm{o}}$ é a variação das capacidades caloríficas associadas ao processo de fusão, equação 2.16.

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} = C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{l}) - C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{s}) \quad (2.16)$$

A energia de Gibbs é o parâmetro termodinâmico que define a estabilidade de um determinado estado/processo. Para a fusão hipotética, este parâmetro é derivado a partir das entalpias e entropias relativas a uma temperatura T, equação 2.17.

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(T) = \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(T) - T \times \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}(T) \quad (2.17)$$

Geralmente, considera-se uma temperatura de referência de *T*=298.15 K. Tal como as temperaturas de fusão, a energia de Gibbs de fusão é obtida através de contribuições entálpicas e entrópicas. Assim, a análise de ambas as propriedades permite o estudo da estabilidade das fases sólidas de um determinado material relativamente às respetivas fases líquidas. Todos os resultados referentes à fusão de politiofenos, poliacenos, trifenilaminas e complexos metálicos são apresentados e discutidos em detalhe no capítulo 4.

2.2.3. Temperaturas de Transição Vítrea

As temperaturas de transição vítrea são determinadas diretamente de acordo com o procedimento apresentado na figura 2.8. Para ocorrer uma transição vítrea é necessário que a fase condensada seja amorfa. A formação de estruturas amorfas a partir de uma determinada fase cristalina é geralmente induzida, contudo, é necessário ter em conta o facto de alguns materiais não formarem estruturas amorfas. Nos casos em que a sua formação é possível, um processo de fusão, seguido de um rápido arrefecimento conduz geralmente à formação de uma estrutura amorfa. Este procedimento foi utilizado neste trabalho para a formação de estruturas amorfas de algumas trifenilaminas e respetiva determinação de temperaturas de transição vítrea por DSC. Em alguns casos, mesmo com um rápido arrefecimento, observou-se a formação de estruturas cristalinas.

Um processo de sublimação e posterior condensação numa superfície arrefecida é também responsável pela formação de estruturas amorfas. A deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida induz, geralmente, a formação de estruturas amorfas. Filmes finos amorfos são essenciais no *design* de OLEDs, essencialmente no que diz respeito a materiais transportadores de lacunas. Assim, é desejável que os semicondutores orgânicos apresentem elevadas temperaturas de transição vítrea, para que os seus filmes finos se mantenham amorfos numa vasta gama de temperaturas. [2.35-2.38] As temperaturas de transição vítrea são apresentadas e discutidas para uma série de materiais transportadores de lacunas e correlacionadas com a morfologia dos filmes finos depositados por sublimação sob pressão reduzida. Todos os resultados são apresentados e discutidos em detalhe no capítulo 4.

2.3. Determinação de Pressões de Vapor: Equilíbrio Sólido/Líquido-Gás

O conhecimento das pressões de vapor de materiais semicondutores orgânicos é essencial na deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida. Filmes finos de alguns semicondutores orgânicos e líquidos iónicos foram produzidos neste trabalho através de processos de sublimação/vaporização em equilíbrio, de acordo o método de efusão de Knudsen. Durante a efusão dos materiais, uma variação de pressão de vapor do composto efundido resulta em diferentes fluxos de massa e consecutivamente diferentes taxas de deposição. Adicionalmente, a dependência da pressão com a temperatura permite a determinação das propriedades termodinâmicas de transição fásica (sublimação ou vaporização), as quais permitem aferir acerca da estabilidade das fases condensadas.

2.3.1. Pressões de Vapor

A pressão de vapor é uma propriedade física que depende diretamente da temperatura e é responsável pelo grau de volatilidade de um determinado material. À mesma temperatura, quanto maior a pressão de vapor de um sólido/líquido, maior a sua volatilidade. Frequentemente, um valor exato da pressão de vapor de um determinado material é de difícil determinação, principalmente quando se pretende conhecer a sua variação em grandes intervalos de temperatura, ou conhecer com precisão as pressões de vapor para substâncias muito pouco voláteis. Por vezes, a dependência da pressão de vapor com a temperatura é distinta para substâncias estruturalmente semelhantes, pelo que o estabelecimento de correlações credíveis para efetuar estimativas de pressões de vapor, é geralmente dificultado.

O conhecimento das pressões de vapor é importante em situações de derrame de substâncias nocivas, assim como em estudos de higiene e segurança no local de trabalho ou ambientes domésticos. Para além da termoquímica e termofísica, o conhecimento de pressões de vapor de substâncias é essencial na área ambiental e em muitas áreas ligadas à indústria, com ênfase para a formação de filmes finos por deposição física sob pressão reduzida. [2.39-2.43]

2.3.2. Métodos para Determinação de Pressões de Vapor

Existem vários métodos para a determinação de pressões de vapor de substâncias. A escolha de um determinado método varia de acordo com o estado físico da amostra, a precisão requerida, o intervalo de pressões pretendido e também a ordem de grandeza dos valores de pressão e de temperatura. Os métodos para a determinação de pressões de vapor podem ser métodos estáticos, métodos de transpiração ou saturação, métodos de efusão, métodos de cromatografia gasosa e espetroscopia de massa. [2.44-2.48] Para esta dissertação, as pressões de vapor de todos os semicondutores orgânicos foram determinadas pelo método de efusão de Knudsen incorporado com uma microbalança de cristal de quartzo. Os métodos de efusão de Knudsen são métodos típicos para a determinação de entalpias e entropias de sublimação/vaporização a partir da dependência das pressões de vapor com a temperatura (métodos indiretos).

2.3.3. Equações Utilizadas no Cálculo de Pressões de Vapor

Existem várias equações que permitem o cálculo de pressões de vapor. A escolha de uma equação para cálculo e/ou representação das pressões de vapor depende da extensão do intervalo de pressões. Existem algumas equações de aplicação alargada que podem ser utilizadas desde o ponto crítico até ao ponto triplo, enquanto outras apenas se aplicam a intervalos de pressões mais curtos. Na escolha da equação a utilizar é necessário ter em conta a ordem de grandeza das pressões em causa, existindo equações mais apropriadas para a representação de pressões reduzidas e outras, apropriadas para valores de pressão mais altos. As equações que apresentam uma aplicação mais global na comunidade científica são as de Clausius-Clapeyron, [2.49,2.50] a de Antoine [2.51,2.52] e a de Clarke-Glew. [2.53,2.54] Neste trabalho, a equação utilizada para a determinação de pressões de vapor de todos os semicondutores orgânicos estudados, cuja derivação permitiu a obtenção das propriedades termodinâmicas de sublimação, foi a forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron.

2.3.3.1. Equação de Clapeyron

Num diagrama de fases (figura 2.11.) são representadas as linhas de equilíbrio entre as fases sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, respetivamente as linhas de fusão, sublimação e vaporização.

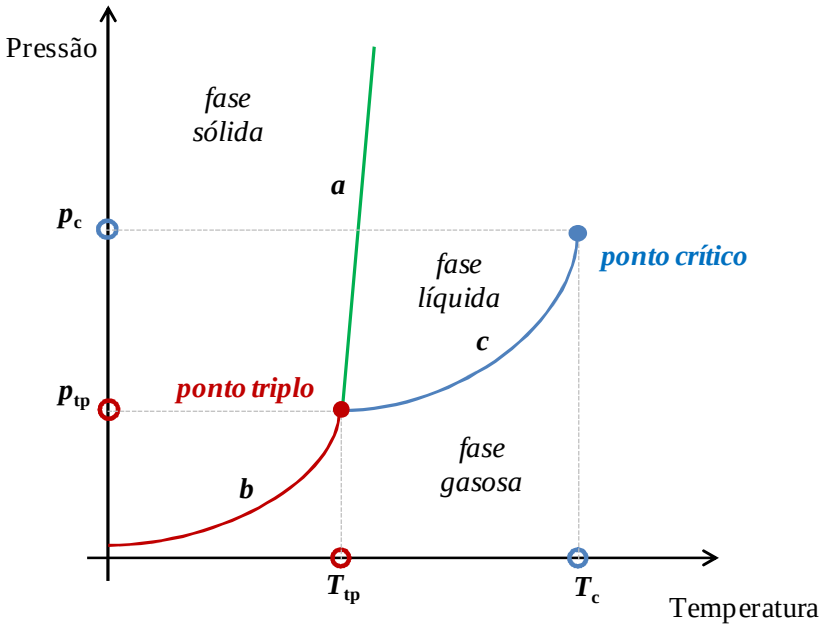


Figura 2.11. Diagrama de fases esquemático de uma substância onde se denotam: a) linha de equilíbrio sólido-líquido; b) linha de equilíbrio sólido-gás; c) linha de equilíbrio líquido-gás; T_{tp} - Temperatura do ponto triplo; p_{tp} - Pressão do ponto triplo; T_c - Temperatura do ponto crítico; p_c - Pressão do ponto crítico.

Ao longo das linhas de equilíbrio sólido-gás e líquido-gás, as fases sólida e líquida, respetivamente, encontram-se em equilíbrio com a fase gasosa. Esta condição de equilíbrio pressupõe que os potenciais químicos da substância, μ, são iguais em ambas as fases, ou seja, no caso da linha de equilíbrio de sublimação, o potencial químico do sólido é igual ao do gás. Analogamente, na linha de equilíbrio de vaporização o potencial químico do líquido é igual ao do gás, equação 2.18.

$$\mu\ (\mathrm{s, l};\ p;\ T) = \mu\ (\mathrm{g};\ p;\ T) \quad (2.18)$$

No caso de uma substância pura, o potencial químico de uma determinada fase correspondente à energia de Gibbs molar dessa fase, equação 2.19.

$$G_m\ (\mathrm{s, l};\ p;\ T) = G_m\ (\mathrm{g};\ p;\ T) \quad (2.19)$$

Por ação de uma variação infinitesimal de pressão, d*p*, o sistema reage e ocorre uma variação infinitesimal de temperatura, d*T*, de forma a ser atingido um novo estado de equilíbrio. Nessas condições é válida a expressão 2.20.

$$G_{\mathrm{m}}\ (\mathrm{s,\ l};\ p+\mathrm{d}p;\ T+\mathrm{d}T) = G_{\mathrm{m}}\ (\mathrm{g};\ p+\mathrm{d}p;\ T+\mathrm{d}T) \quad (2.20)$$

Uma variação infinitesimal da energia de Gibbs de uma fase corresponde à mesma variação infinitesimal da outra fase, equação 2.21.

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}\ (\mathrm{s,\ l}) = \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}\ (\mathrm{g}) \quad (2.21)$$

De acordo com a definição de energia de Gibbs para sistemas fechados, equação 2.22, a expressão 2.21 pode ser descrita de acordo com a equação 2.23.

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}} = -S_{\mathrm{m}} \times \mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}} \times \mathrm{d}p \quad (2.22)$$

$$-S_{\mathrm{m}}(\mathrm{s;l}) \times \mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}(\mathrm{s;l}) \times \mathrm{d}p = -S_{\mathrm{m}}(\mathrm{g}) \times \mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}(\mathrm{g}) \times \mathrm{d}p \quad (2.23)$$

A equação de Clapeyron (equação 2.24) obtém-se por rearranjo da expressão 2.23.

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s,l}} S_{\mathrm{m}}}{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s,l}} V_{\mathrm{m}}} \quad (2.24)$$

Considerando a relação fundamental da termodinâmica, equação 2.25, e tendo em conta que nas linhas de equilíbrio fásico, $\Delta_{\mathrm{s,l}}{}^{\mathrm{g}}G=0$, deduz-se a expressão 2.26.

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \quad (2.25)$$

$$\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s,l}} S_{\mathrm{m}} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s,l}} H_{\mathrm{m}}}{T} \quad (2.26)$$

Da combinação das expressões 2.26 e 2.24 resulta uma forma alternativa para a equação de Clapeyron, equação 2.27. [2.55,2.56]

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s,l}} H_{\mathrm{m}}}{T \times \Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{s,l}} V_{\mathrm{m}}} \quad (2.27)$$

2.3.3.2. Equação de Clausius-Clapeyron

Para valores de pressão inferiores à pressão padrão (10^5 Pa), pode considerar-se que uma fase gasosa apresenta um comportamento ideal, caso em que é aplicável a expressão 2.28.

$$P \times V = n \times R \times T \quad (2.28)$$

No caso de gás ideal, os volumes molares das fases condensadas são desprezáveis relativamente aos volumes molares em fase gasosa. Esta aproximação resulta na equação 2.29.

$$\Delta_{s,l}^{g} V_m \approx V_m(g) \quad (2.29)$$

De acordo com a expressão 2.28, o volume molar do gás (V_m=V/n) pode ser calculado de acordo com a relação $R \times T/p$. Efetuando a substituição na expressão 2.27, obtém-se a equação 2.30, equação de Clausius-Clapeyron.

$$\frac{\mathrm{d}\ln(p)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{s,l}^{g} H_m}{R \times T^2} \quad (2.30)$$

A integração desta equação pode ser efetuada para pequenos intervalos de temperatura, ao longo dos quais, considera-se que o valor da entalpia de transição de fase é independente da temperatura. Assim, a integração da expressão 2.30 resulta na equação integrada de Clausius-Clapeyron, expressão 2.31. [2.57-2.60]

$$\ln\left(\frac{p}{p_{\text{ref.}}}\right) = a - \frac{b}{T} \quad (2.31)$$

$p_{\text{ref.}}$ é um valor de pressão de referência, geralmente 1 Pa; a e b são constantes definidas de acordo com as equações 2.32 e 2.33. [2.57-2.60]

$$a = \frac{\Delta_{s,l}^{g} S_m(p_{\text{ref.}})}{R} \quad (2.32)$$

$$b = \frac{\Delta_{s,l}^{g} H_m\left[\left(p\langle T\rangle\right)\right]}{R} \quad (2.33)$$

Na expressão 2.32, $\Delta_{s,l}^{g}S$ é a entropia molar de transição de fase à pressão de referência e na expressão 2.33, $\Delta_{s,l}^{g}H$ é a entalpia molar de transição de fase à pressão de vapor correspondente à temperatura média da experiência.

Da análise da equação 2.31, verifica-se que a sua representação gráfica, [ln($p/p_{ref.}$)=f(1/T)], resulta numa relação linear de declive -b e ordenada na origem a. Assim, as equações 2.32 e 2.33 possibilitam a determinação de propriedades termodinâmicas associadas a transições fásicas (entalpia/entropia de sublimação e/ou vaporização). A partir destas expressões obtém-se uma variação de entalpia molar de sublimação/vaporização à temperatura média da experiência e uma variação de entropia molar de sublimação/vaporização à pressão de referência de 1 Pa.

A equação de Clausius-Clapeyron foi a equação utilizada neste trabalho (a partir da dependência da pressão de vapor com a temperatura) e é uma das mais utilizadas na determinação de entalpias molares de transição de fase. Contudo, nas imediações do ponto crítico na linha de equilíbrio líquido-gás, o volume molar do líquido já não pode ser desprezado em relação ao volume molar do gás, pelo que a equação perde a sua validade. Adicionalmente, nas imediações do ponto crítico, o gás não apresenta um comportamento ideal. Nestas condições é necessário adaptar a equação às condições reais, pela da introdução de um fator de compressibilidade (Z), equação 2.34.[2.61,2.62]

$$\frac{\mathrm{d}\ln(p)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{s,l}^{g}H_{m}}{\Delta_{s,l}^{g}Z_{m} \times R \times T^{2}} \quad (2.34)$$

2.3.3.3. Propriedades Termodinâmicas de Sublimação/ Vaporização Padrão a *T*=298.15 K

A equação de Clausius-Clapeyron é muito utilizada para a obtenção das entalpias e entropias molares de sublimação/vaporização. Porém, é necessário averiguar as condições (temperatura e pressão) em que são feitas as medições, para que estas propriedades termodinâmicas sejam convertidas para o estado padrão e para a mesma temperatura de referência. Nas condições padrão e para uma temperatura de referência de *T*=298.15 K, as entalpias e entropias de sublimação ou vaporização podem ser analisadas e comparadas para uma família de compostos. Adicionalmente, estas propriedades podem ser diretamente dissecadas e correlacionadas com as propriedades termodinâmicas de fusão convertidas para *T*=298.15 K (equações 2.14 e 2.15).

Numa experiência de sublimação ou vaporização, em que se efetuam medições de pressão de vapor de uma substância ao longo de um intervalo de temperaturas compreendido entre *T*1 e *T*2, a entalpia molar de sublimação/vaporização padrão à temperatura média, $\Delta_{s,l}^{g}H_m^o(<T>)$, com $<T>=(T_1+T_2)/2$, refere-se ao processo exotérmico sólido/líquido (estado padrão; <*T*>) → gás (estado padrão; <*T*>). A uma determinada temperatura de referência, o estado padrão de um sólido é o estado correspondente à sua forma mais estável, ou de uma outra forma alotrópica convencionada, a uma pressão de 10^5 Pa. No caso de um líquido, o seu estado padrão é correspondente ao líquido puro à mesma pressão de 10^5 Pa. No estado gasoso atribui-se o estado padrão ao estado hipotético de um gás ideal a 10^5 Pa. No cálculo de entalpias, este estado equivale ao de um gás real à mesma temperatura, mas pressão nula. De acordo com estas definições, é possível estabelecer uma relação entre a entalpia molar de sublimação/vaporização padrão à temperatura média, $\Delta_{s,l}^{g}H_m^o(<T>)$, e a entalpia molar de sublimação/vaporização obtida à mesma temperatura, $\Delta_{s,l}^{g}H_m(<T>)$. Esta relação é obtida através do ciclo termodinâmico apresentado na figura 2.12.

De acordo com o ciclo apresentado, é possível deduzir-se a equação 2.35, tendo em conta o primeiro princípio da termodinâmica.

$$\Delta_{s,l}^{g}H_m^o\left(\langle T\rangle\right) = \Delta H_1 + \Delta_{s,l}^{g}H_m\left(\langle T\rangle\right) + \Delta H_2 \quad (2.35)$$

Os parâmetros ΔH_1 e ΔH_2 podem ser calculados com base na integração das expressões 2.36 e 2.37.

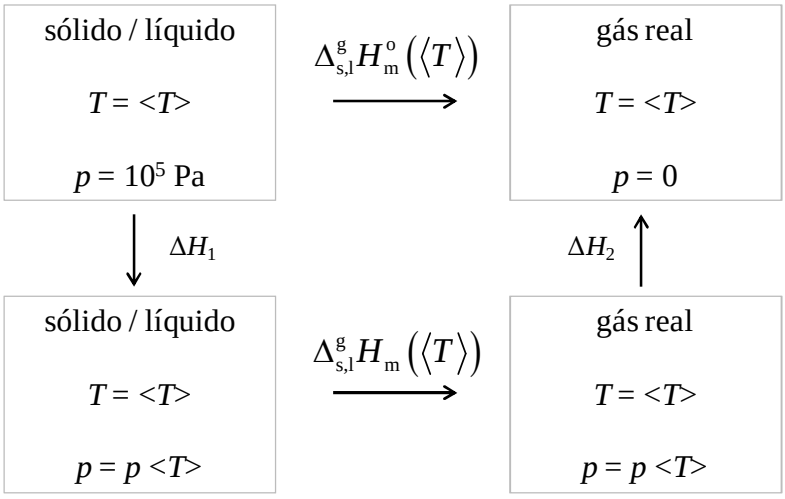


Figura 2.12. Ciclo termodinâmico para o cálculo da entalpia de sublimação/vaporização à temperatura média a partir dos valores obtidos experimentalmente.

$$\Delta H_1 = \int_{10^5}^{p\{\langle T\rangle\}} \left[-\langle T\rangle \times \left(\frac{\partial V_{\mathrm{s,l}}}{\partial T} \right)_p + V_{\mathrm{s,l}} \right] \times \mathrm{d}p \quad (2.36)$$

$$\Delta H_1 = \int_{10^5}^{p\{\langle T\rangle\}} \left[-\langle T\rangle \times \left(\frac{\partial V_{\mathrm{g}}}{\partial T} \right)_p + V_{\mathrm{g}} \right] \times \mathrm{d}p \quad (2.37)$$

Nestas expressões V representa o volume molar da respetiva fase e <T> é a temperatura média da experiência. Os valores de ΔH_1 e ΔH_2 são geralmente desprezados relativamente à grandeza de $\Delta_{\mathrm{s,l}}{}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}(\langle T\rangle)$, possibilitando a aproximação apresentada na equação 2.38, que permite a obtenção da entalpia molar de sublimação/vaporização padrão à temperatura média das medições experimentais.

$$\Delta_{\mathrm{s,l}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} \left(\langle T\rangle \right) = \Delta_{\mathrm{s,l}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}} \left(\langle T\rangle \right) \quad (2.38)$$

A conversão da entalpia de sublimação referente a uma temperatura média, para uma temperatura de referência de T=298.15 K é obtida por intermédio da equação 2.39.

$$\Delta_{\mathrm{s,l}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} \left(T \right) = \Delta_{\mathrm{s,l}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} \left(\langle T\rangle \right) + \int_{\langle T\rangle}^{T} \Delta_{\mathrm{s,l}}^{\mathrm{g}} C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{o}} \times \mathrm{d}T \quad (2.39)$$

Nesta expressão, $\Delta_{s,l}{}^{g}C_{p,m}{}^{o}(<T>)$ é a diferença entre as capacidades caloríficas padrão molares, a pressão constante, das fases gasosa e sólida/líquida, equação 2.40.

$$\Delta_{s,l}^{g}C_{p,m}^{o} = C_{p,m}^{o}(g) - C_{p,m}^{o}(s,l) \quad (2.40)$$

Na maioria dos casos a função que descreve a variação de $\Delta_{s,l}{}^{g}C_{p,m}{}^{o}$ com a temperatura é desconhecida. Contudo, o seu valor é normalmente constante para um intervalo de temperaturas relativamente longo. Assim, a expressão 2.39 é normalmente utilizada de forma simplificada, a qual possibilita a determinação da entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão à temperatura de referência de T=298.15 K, a partir da entalpia molar de sublimação/vaporização padrão obtida a uma determinada temperatura média experimental (expressão 2.41).

$$\Delta_{s,l}^{g}H_{m}^{o}\left(T\right) = \Delta_{s,l}^{g}H_{m}^{o}\left(\left\langle T\right\rangle\right) + \Delta_{s,l}^{g}C_{p,m}^{o} \times \left(T - \left\langle T\right\rangle\right) \quad (2.41)$$

A entropia molar de sublimação/vaporização, $\Delta_{s,l}{}^{g}S_{m}$, é obtida através da expressão 2.32 (entropia molar de sublimação/vaporização a T=($<T>$) e p=1 Pa), com base na regressão linear efetuada aquando da aplicação da equação de Clausius-Clapeyron aos resultados experimentais. Adicionalmente, pode ser derivada a partir da expressão 2.26, considerando T=($<T>$) (entropia molar de sublimação/vaporização a T=($<T>$) e p=p($<T>$)). A conversão da entropia de transição fásica relativa a uma temperatura média, para a temperatura de referência de T=298.15 K, é efetuada de acordo com a equação 2.42.

$$\Delta_{s,l}^{g}S_{m}\left(T\right) = \Delta_{s,l}^{g}S_{m}\left(\left\langle T\right\rangle\right) + \Delta_{s,l}^{g}C_{p,m}^{o} \times \ln\left(\frac{T}{\left\langle T\right\rangle}\right) \quad (2.42)$$

Contrariamente ao valor de entalpia de sublimação/vaporização, a entropia de transição fásica é bastante influenciada pela pressão. O cálculo da entropia molar de transição de fase padrão (p=10^5 Pa) é efetuado a partir do valor da entropia molar de sublimação/vaporização referente a uma determinada pressão p_X (p_X=1Pa, expressão 2.32; p_X= p($<T>$), expressão 2.26), de acordo com a expressão 2.43.

$$\Delta_{s,l}^{g}S_{m}^{o}\left(T\right) = \Delta_{s,l}^{g}S_{m}\left(p_X\right) - R \times \ln\left(\frac{p^{o}}{p_X}\right) \quad (2.43)$$

$\Delta_{s,l}{}^{g}S_m{}^{o}(T$=298.15 K) é calculado a partir da entropia molar de sublimação/vaporização à temperatura média e pressão relativa à temperatura média, com base nas correções de temperatura (2.42) e pressão (2.43), tal como apresentado na expressão 2.44.

$$\Delta_{s,l}^{g}S_m^{o}(T) = \Delta_{s,l}^{g}S_m\left(\langle T\rangle, p\left(\langle T\rangle\right)\right) + \Delta_{s,l}^{g}C_{p,m}^{o} \times \ln\left(\frac{T}{\langle T\rangle}\right) - R \times \ln\left(\frac{p^{o}}{p\left(\langle T\rangle\right)}\right) \quad (2.44)$$

Com base na entalpia e entropia molares de sublimação/vaporização padrão, à temperatura de referência de T=298.15 K, é possível a determinação do valor da energia de Gibbs molar de sublimação/vaporização padrão a T=298.15 K. Assim, de acordo com os valores obtidos pelas expressões 2.41 e 2.44 e utilizando a relação fundamental da termodinâmica obtém-se a equação 2.45.

$$\Delta_{s,l}^{g}G_m^{o}(T) = \Delta_{s,l}^{g}H_m^{o}(T) - T \times \Delta_{s,l}^{g}S_m^{o}(T) \quad (2.45)$$

A pressão de vapor de uma substância, à temperatura de referência de T=298.15 K, pode ser derivada a partir do valor de energia de Gibbs determinado na equação 2.45, tal como apresentado na equação 2.46.

$$p(T) = p^{o} \times \exp\left(-\frac{\Delta_{s,l}^{g}G_m^{o}(T)}{R \times T}\right) \quad (2.46)$$

De acordo com a metodologia apresentada, as entalpias, entropias e energias de Gibbs relativas ao processo de sublimação foram determinadas para todos os semicondutores orgânicos e os resultados são apresentados e discutidos no capítulo 4.

2.3.3.4. Equação de Clarke - Glew

A equação de Clarke-Glew é uma das equações mais utilizadas no cálculo e estimativa da dependência das pressões de vapor com a temperatura, possibilitando a obtenção de valores relativos a propriedades termodinâmicas de transição fásica. Neste trabalho, esta equação foi utilizada na representação de diagramas de fases de alguns semicondutores orgânicos. Esta equação pode ser deduzida, considerando que a pressão de vapor é uma função contínua, derivável e dependente da temperatura, tal como as propriedades termodinâmicas $\Delta_{s,l}{}^{g}G_m{}^{o}$, $\Delta_{s,l}{}^{g}H_m{}^{o}$ e $\Delta_{s,l}{}^{g}C_{p,m}{}^{o}$. Atendendo às expressões termodinâmicas fundamentais, para uma determinada temperatura T, pode deduzir-se a expressão 2.47. [2.53,2.54]

$$R \times \ln\left(\frac{p}{p^{o}}\right) = -\frac{\Delta_{s,l}^{g} G_m^{o}(T)}{T} = \Delta_{s,l}^{g} S_m^{o}(T) - \frac{\Delta_{s,l}^{g} H_m^{o}(T)}{T} \quad (2.47)$$

Considerando uma temperatura de referência, Θ, à qual se pretendem obter as propriedades termodinâmicas $\Delta_{s,l}{}^{g}G_m{}^{o}$, $\Delta_{s,l}{}^{g}H_m{}^{o}$, $\Delta_{s,l}{}^{g}S_m{}^{o}$ e $\Delta_{s,l}{}^{g}C_{p,m}{}^{o}$, é possível a definição de $\Delta_{s,l}{}^{g}H_m{}^{o}(T)$ como uma perturbação do valor de $\Delta_{s,l}{}^{g}H_m{}^{o}(\Theta)$ à temperatura de referência. Utilizando uma série de Taylor expandida e após derivação, obtém-se a equação de Clarke-Glew. Na aplicação desta equação a valores experimentais de pressão de vapor, os termos correspondentes à derivada de $\Delta_{s,l}{}^{g}C_{p,m}{}^{o}$ de graus superiores podem ser desprezados sempre que não difiram significativamente de 0. A equação de Clarke-Glew é então utilizada de acordo com a equação 2.48. [2.53,2.54]

$$R \times \ln\left(\frac{p}{p^{o}}\right) = -\frac{\Delta_{s,l}^{g} G_m^{o}(\theta)}{\theta} + \Delta_{s,l}^{g} H_m^{o}(\theta) \times \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T}\right) + \Delta_{s,l}^{g} C_{p,m}^{o}(\theta) \times \left[\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1 + \ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right] \quad (2.48)$$

2.3.4. Método de Efusão de Knudsen

O método de efusão de Knudsen foi desenvolvido em 1909 pelo físico dinamarquês Martin Knudsen. Knudsen obteve um método de medição de pressões de vapor com base em observações experimentais decorrentes da teoria cinética dos gases, através da verificação do comportamento de gases a pressões reduzidas. O trabalho deste investigador provou a validade da teoria cinética dos gases e demonstrou experimentalmente a validade da lei da distribuição das velocidades de Maxwell. [2.63-2.66] O método de efusão de Knudsen é largamente utilizado na medição de pressões de vapor de compostos orgânicos de pressões de vapor inferiores a 1Pa. [2.67-2.77] Recentemente, este método foi utilizado de forma eficaz na determinação de pressões de vapor de líquidos iónicos. [2.78-2.80]

Numa experiência de efusão de Knudsen, uma ou mais amostras em estado sólido ou líquido, em condições ideais, está em equilíbrio com o seu vapor no interior de uma célula, a uma temperatura constante e devidamente monitorizada. Na tampa da célula existe um pequeno orifício que permite a comunicação com o sistema de pressão reduzida ("vácuo"). As moléculas atravessam o orifício a uma velocidade proporcional à velocidade média das moléculas do gás e à área do orifício.
Assim, nestas condições, a pressão de saturação de vapor, *p*, da amostra pode ser calculada a partir da quantidade de vapor que atravessa o orifício durante um intervalo de tempo conhecido, de acordo com a equação de Knudsen, equação 2.49.

$$p = \frac{m}{A_o \times t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.49)$$

m representa a massa de vapor efundida, A_o a área do orifício de efusão, *t* o tempo de efusão, *R* a constante dos gases ideais, *T* a temperatura da célula de efusão e *M* a massa molar do composto. Com esta expressão, Knudsen determinou nas suas experiências a pressão de vapor do mercúrio entre *T*=273 e *T*=323 K, de acordo com a massa de vapor que atravessava o orifício durante um determinado intervalo de tempo. No entanto, a equação 2.49 é apenas aplicável em determinadas condições experimentais (condições ideais) que, na realidade, são de difícil obtenção, o que pode levar a erros consideráveis nos valores de pressão de vapor determinados. A utilização direta da equação de Knudsen no cálculo de pressões de vapor é restritiva a algumas condicionantes: orifício de efusão de espessura nula; estabelecimento de equilíbrio termodinâmico entre a fase condensada e a fase gasosa no interior da célula; bom equilíbrio térmico entre a célula e a amostra; regime de fluxo molecular

através do orifício de efusão para que o vapor efundido tenha comportamento ideal; as moléculas de vapor que chocam com a superfície sólida da amostra devem ser integradas na malha cristalina e não refletidas; ausência de fenómenos de difusão superficial junto do orifício de efusão; inexistência de reações químicas entre a amostra e a respetiva célula, assim como reações de decomposição e polimerização; vácuo total no exterior da célula. [2.66,2.81-2.83]

2.3.4.1. Aplicação do Método de Efusão de Knudsen em Condições Reais

Como se verifica, existem bastantes requisitos necessários à aplicação da expressão de Knudsen e muitos deles são mesmo impossíveis de ser atingidos, nomeadamente, a existência de um orifício de efusão de espessura nula e a utilização de um vácuo total no exterior da célula. Da mesma forma, é bastante complicado que as condições de equilíbrio perfeito entre a fase condensada e a fase gasosa sejam asseguradas, o que implicaria que toda a célula fosse saturada com o vapor em equilíbrio da amostra. Adicionalmente, um bom equilíbrio térmico entre a amostra e a célula é geralmente dificultado e fortemente dependente da natureza do material constituinte da célula. Estas condições são impossíveis de serem salvaguardadas, visto que o método de efusão Knudsen pressupõe a existência de um orifício na célula que possibilite a criação de um fluxo de massa de vapor do interior para o exterior da célula de efusão. Estas problemáticas obrigam à introdução de alguns fatores corretivos na equação desenvolvida por Knudsen.

2.3.4.1.1. Fatores Corretivos ao Orifício de Efusão

Consideremos que para um orifício de raio *r* e de espessura *l*, uma fração das moléculas que embatem no orifício regressam à célula. Esta fração de moléculas refletida para o interior da célula traduzir-se-ia numa diminuição do fluxo de massa, comparativamente ao caso em que a espessura do orifício fosse nula. Assim, nessas condições, a pressão de vapor medida seria inferior à pressão real. Como tal, a equação 2.49 deve ser corrigida pela introdução de um fator relativo à probabilidade de transmissão de moléculas de vapor através do orifício (fator de Clausing, ω_o), equação 2.50.

$$p = \frac{m}{\omega_o \times A_o \times t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.50)$$

Assim, o fator de Clausing avalia a probabilidade de transmissão de moléculas em fase gasosa através do orifício de efusão. Clausing e Dushman apresentaram expressões que permitem um cálculo aproximado do fator de Clausing, equações 2.51 e 2.52, respetivamente. [2.84,2.85]

$$\omega_o = \frac{1}{1+(l/2r)} \quad (2.51)$$

$$\omega_o = \frac{1}{1+(3l/8r)} \quad (2.52)$$

l é a espessura do orifício e efusão e *r* o respetivo raio. A partir destas expressões verifica-se que para uma razão *l*/*r* suficientemente pequena, a fração de moléculas que colide com as paredes do orifício e é posteriormente refletida para o interior da célula pode ser minimizada. DeMarcus e Hooper demonstraram que para valores de *l*/*r* < 1.5, a solução aproximada da expressão 2.51 apresenta um erro inferior a 0.1 %.[2.86] Os valores de w_o calculados pela expressão 2.52 são apenas cerca de 1 % superiores aos calculados pela solução aproximada de Clausing para valores de *l*/*r* < 0.1. O método de efusão de Knudsen, utilizado para a determinação de pressões de vapor dos semicondutores orgânicos estudados neste trabalho, apresenta células em alumínio (bom condutor térmico) e verificam-se valores de *l*/*r* << 0.1, possibilitando a aplicação da expressão 2.52.

Para o sistema de deposição de filmes finos desenvolvido neste trabalho foi necessário a utilização de células em aço-inox com valores *l*/*r* superiores, pelo que a equação para determinação de pressões de vapor foi devidamente ajustada (capítulo 3).

2.3.4.1.2. Aproximação a um Regime de Fluxo Molecular

No estado gasoso é possível a ocorrência de três regimes de fluxo distintos: fluxo molecular, no qual o percurso livre médio, *λ*, é consideravelmente superior às dimensões do tubo por onde flui o gás, é um fluxo caracterizado predominantemente por colisões com as paredes da célula e envolve pressões baixas *(p* < 1 Pa); fluxo viscoso, no qual o percurso livre médio é inferior às dimensões do tubo, é um fluxo caracterizado por colisões intermoleculares e envolve pressões elevadas; fluxo de transição, caracterizado pelos dois tipos de colisões e dessa forma envolve um grande intervalo de pressões. Assim, todos os fluxos são fortemente condicionados pelo percurso livre médio e pelo tipo de colisões moleculares. Com base na teoria cinética dos gases, o percurso livre médio das moléculas de um determinado gás ideal pode ser descrito de acordo com a equação 2.53. [2.82, 2.87-2.89]

$$\lambda = \frac{k \times T}{\sqrt{2}\pi \times \sigma^2 \times p} \quad (2.53)$$

λ denomina o percurso livre médio do gás, *k* é a constante de Boltzman, *T* a temperatura, *p* a pressão e *σ* representa o diâmetro da colisão molecular - dependente da dimensão molecular. A relação entre o percurso livre médio das moléculas e as dimensões do tubo pelo qual as moléculas efundem, *L*, designa-se de número de Knudsen, K_n, equação 2.54. [2.90,2.91]

$$K_n = \frac{\lambda}{L} \quad (2.54)$$

Num fluxo molecular, verificam-se valores de $K_n > 1$, enquanto para um fluxo viscoso observam-se valores de $K_n < 1$. Por aproximação às condições ideais definidas pelo método de efusão de Knudsen, deve ser aplicado um fluxo molecular através do orifício. Desta forma, a aplicabilidade da equação 2.50 deve considerar intervalos de pressão inferiores a 1 Pa.

2.3.4.1.3. Condensação de Vapor Efundido sobre a Fase Condensada

Num mecanismo de efusão de Knudsen, as moléculas em fase gasosa podem sofrer três tipos de colisões: colisões intermoleculares (minimizadas num regime de fluxo molecular); colisões com as paredes da célula de efusão; colisões com a parede do orifício. Devido a possíveis colisões, as moléculas são refletidas em direções independentes ao ângulo de incidência, pelo que uma fração das moléculas colide novamente com a superfície da fase condensada. Parte das moléculas que embatem na superfície são novamente refletidas e efundidas através do orifício de efusão, enquanto outras, são novamente condensadas e incorporadas na malha cristalina. O fenómeno de condensação de vapor implica que a equação que permite o cálculo da pressão de vapor seja dependente de um determinado coeficiente de condensação. Alguns investigadores desenvolveram alguns métodos de determinação do coeficiente de condensação das moléculas de vapor condensadas e incorporadas na malha cristalina, contudo, os resultados são inconclusivos e questionáveis. [2.24,292-2.95] Todavia, de acordo com esses estudos, a maioria dos compostos sólidos apresenta um coeficiente de condensação unitário.

2.3.4.1.4. Difusão Superficial

Algumas moléculas que embatem nas paredes da célula são adsorvidas durante um determinado período de tempo e o seu fluxo ocorre por difusão. Assim, de forma adicional aos fenómenos de efusão, pode ocorrer um fluxo por difusão. Os fenómenos de difusão superficial resultam em valores de pressão de vapor superiores aos reais. Este fenómeno é de difícil previsão e dependente da natureza do material estudado, assim como da natureza da célula de efusão. [2.96,2.97] Como forma de controlar os erros associados a fenómenos de difusão, devem, preferencialmente, ser utilizadas várias células de efusão de características diferentes, nomeadamente com orifícios de espessura e raio distintos.

2.3.4.1.5. Associação Molecular em Fase Gasosa e Alteração da Massa Molar

Um dos aspetos a ter em consideração no cálculo de pressões de vapor é a associação de monómeros gasosos (massa molar *M*) sob a forma de dímeros (massa molar 2*M*), trímeros (massa molar 3*M*), entre outros, os quais influenciam o valor da massa molar. De acordo com a equação 2.50, a existência de associações moleculares em fase gasosa (maiores massas molares) conduz a valores de pressão de vapor inferiores aos calculados. Adicionalmente, processos de decomposição e/ou polimerização são também responsáveis pela alteração das massas molares e dessa forma, condicionantes dos valores de pressão de vapor determinados.[2.82,2.98] Nos casos em que se verifiquem alterações de massa molar, a expressão de Knudsen perde a sua validade e é imperativo a determinação de pressões de vapor por técnicas alternativas, nomeadamente o método estático.

2.3.5. Método de Efusão de Knudsen Incorporado com Microbalança de Cristal de Quartzo (KEQCM)

Neste trabalho, utilizou-se o método de efusão de Knudsen com Microbalança de Cristal de Quartzo na determinação de pressões de vapor e consequente obtenção das propriedades termodinâmicas de sublimação para todos os semicondutores orgânicos. A técnica de deposição em cristal de quartzo é diferente da técnica de efusão de Knudsen tradicional, mas os pressupostos teóricos do processo de efusão são análogos. [2.99] Adicionalmente, esta técnica envolve uma efusão e posterior condensação sobre a superfície de um cristal de quartzo. Esta deposição resulta na formação de filmes finos, cuja topografia foi analisada para alguns dos OSCs estudados.

2.3.5.1. Microbalança de Cristal de Quartzo

A microbalança de quartzo é um instrumento ultrassensível para a determinação de massas depositadas ou espessuras de filmes finos. O elemento essencial de todo o sistema é uma lâmina constituída por um cristal de quartzo e revestida com um elétrodo de ouro, figura 2.13. [2.99,2.100,2.101]



Figura 2.13. Imagem do cristal de quartzo revestido com um elétrodo de ouro: superfície de deposição (A); contacto com o circuito oscilador (B); topografia da superfície do cristal de quartzo revestido com ouro - imagem obtida por microscopia eletrónica de varrimento (C).

Este cristal de quartzo apresenta em ambas as faces, um elemento metálico que constitui o elétrodo, neste caso o ouro. Os cristais de quartzo utilizados são plano-convexos de corte AT (feito aproximadamente a 35º em relação ao eixo das cotas) de 6 MHz, apresentam 1.4 cm de diâmetro e foram adquiridos comercialmente à

companhia Kurt J. Lesker. A existência de elétrodos proporciona que a aplicação de uma diferença de potencial entre eles induza o cristal a vibrar na sua frequência característica de ressonância. Qualquer massa depositada ou removida da superfície do cristal de quartzo provoca uma variação da sua frequência de ressonância, sendo este o princípio basilar de funcionamento de uma microbalança de cristal de quartzo. A variação da frequência de ressonância é proporcional à variação de massa.

O quartzo é utilizado em inúmeras aplicações de âmbito comercial devido às suas propriedades piezoelétricas (capacidade de gerar tensão elétrica em resposta à aplicação de uma pressão mecânica). Por este facto, esta tecnologia não é muito dispendiosa e é fácil a obtenção de cristais de quartzo de elevada qualidade e preço reduzido - o quartzo é o mineral mais abundante da Terra. [2.102,2.103]

Devido à versatilidade, elevada sensibilidade e capacidade de utilização dos cristais de quartzo, a técnica de deposição de massa em cristal de quartzo apresenta um grande número de aplicações: deteção em cromatografia; estudos de adsorção; deteção de aerossóis e partículas em suspensão na atmosfera; deteção de partículas em experiências realizadas no espaço; deteção de espécies inorgânicas; eletroquímica (análises eletrogravimétricas ou de eletrodeposição); análises térmicas diferenciais; biotecnologia; superfícies funcionais; estudos de surfactantes; farmacologia, entre outros. [2.104-2.108]

2.3.5.1.1. Modelo de Sauerbrey

Em 1957, Sauerbrey viabilizou a utilização de cristais de quartzo como sensores de massa. Em 1959, a partir das suas experiências, concluiu que a variação da frequência de ressonância era proporcional à massa depositada no cristal piezoelétrico. Deste modo, desenvolveu um modelo matemático conhecido como o modelo de Sauerbrey para microbalanças de quartzo. Um esquema simplificado do modelo apresentado por Sauerbrey está representado na figura 2.14. [2.82,2.109,2.110]

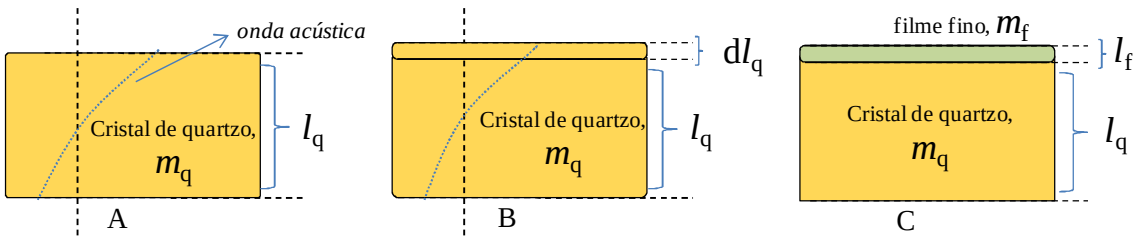


Figura 2.14. Representação esquemática do modelo de Sauerbrey.

Este modelo considera que o comprimento de onda da onda acústica de ressonância (λ) é igual ao dobro da espessura da lâmina de quartzo, representada por l_q (A), equação 2.55.

$$\lambda = 2 \times l_q \quad (2.55)$$

Sucintamente, se a espessura da lâmina de quartzo for aumentada (dl_q), o comprimento da onda de ressonância também aumenta, induzindo uma diminuição da frequência de ressonância (B). A massa que se deposita na superfície da lâmina, sob a forma de um filme fino é considerada como uma quantidade equivalente à massa de quartzo (C).

Neste modelo são desprezados os efeitos inerentes aos elétrodos depositados em cada face da lâmina. A velocidade de propagação da onda pode ser obtida de acordo com a equação 2.56.

$$v = f_q \times \lambda \quad (2.56)$$

v representa a velocidade de propagação da onda, f_q a frequência de ressonância e λ o comprimento de onda da onda acústica. A combinação das equações 2.55 e 2.56 resulta na equação 2.57.

$$f_q \times l_q = \frac{v}{2} \quad (2.57)$$

Considerando uma variação infinitesimal da espessura da lâmina de cristal quartzo, dl_q, e uma velocidade de propagação constante, verifica-se a expressão 2.58.

$$\frac{df_q}{f_q} = -\frac{dl_q}{l_q} \quad (2.58)$$

Um aumento infinitesimal da espessura da lâmina de cristal de quartzo (dl_q), corresponde a uma diminuição infinitesimal da sua frequência de ressonância (df_q), a qual está relacionada com o aumento do comprimento de onda. Considerando uma variação infinitesimal da massa de cristal de quartzo (dm_q), a equação 2.58 é equivalente à equação 2.59.

$$\frac{\mathrm{d}f_\mathrm{q}}{f_\mathrm{q}} = -\frac{\mathrm{d}m_\mathrm{q}}{m_\mathrm{q}} \quad (2.59)$$

Um aumento infinitesimal da massa depositada à superfície do cristal, sob a forma de um filme fino, corresponde a uma diminuição infinitesimal da frequência de ressonância. Este modelo considera que uma pequena massa de substância adicionada à superfície do ressonador de quartzo é equivalente à variação de massa do cristal de quartzo, equações 2.60 e 2.61.

$$\mathrm{d}m_\mathrm{q} = m_\mathrm{f} \quad (2.60)$$

$$\frac{f - f_\mathrm{q}}{f_\mathrm{q}} = -\frac{m_\mathrm{f}}{m_\mathrm{q}} \quad (2.61)$$

f representa a frequência de ressonância do cristal de quartzo com o material depositado na sua superfície, f_q a frequência inicial do cristal, m_f a massa de filme depositado e m_q a massa inicial do cristal de quartzo. Considerando uma distribuição uniforme de massa sobre a superfície, as massas de filme e quartzo por unidade de área são equivalentes ao produto entre as respetivas espessuras (*l*) e massas volúmicas (ρ), equações 2.62 e 2.63.

$$m_\mathrm{f} = l_\mathrm{f} \times \rho_\mathrm{f} \quad (2.62)$$

$$m_\mathrm{q} = l_\mathrm{q} \times \rho_\mathrm{q} \quad (2.63)$$

De acordo com a equação 2.63, a expressão 2.61 pode ser apresentada da seguinte forma, equação 2.64.

$$m_\mathrm{f} = -\frac{(f - f_\mathrm{q})}{f_\mathrm{q}} \times l_\mathrm{q} \times \rho_\mathrm{q} \quad (2.64)$$

Da combinação das equações 2.57 e 2.64, resulta a equação 2.65.

$$m_\mathrm{f} = -\frac{(f - f_\mathrm{q}) \times \rho_\mathrm{q} \times v_\mathrm{q}}{2 \times f_\mathrm{q}^2} \quad (2.65)$$

Sabendo que, $\Delta f = f - f_q$, e, considerando a área efetiva do cristal de quartzo, A_q, a equação 2.65 é equivalente à equação 2.66 - equação de Sauerbrey.

$$\Delta f = -\frac{2 \times f_q^2}{\rho_q \times v_q \times A_q} \times m_f \quad (2.66)$$

A equação 2.66 é usualmente apresentada de acordo com a equação 2.67.

$$\Delta f = S_q \times \frac{m_f}{A_q} \quad (2.67)$$

Na equação de Sauerbrey, S_q representa a sensibilidade de massa ou constante de calibração de uma microbalança de cristal de quartzo, equação 2.68.

$$S_q = -\frac{2 \times f_q^2}{\rho_q \times v_q} \quad (2.68)$$

A sensibilidade de massa varia de acordo com as propriedades intrínsecas do cristal de quartzo e é independente das propriedades físicas do material depositado. O valor teórico da sensibilidade de massa é derivado a partir das propriedades físicas do cristal e assumindo uma distribuição de massa, uniformemente depositada. Para um cristal de 6MHz de corte AT (utilizado neste trabalho), S_q = 81.5 Hz.μg^{-1}.cm^2 (T=298K). [2.99]

Sauerbrey determinou experimentalmente o valor da sensibilidade de massa de uma microbalança de cristal de quartzo de corte AT com uma frequência de ressonância de 14 MHz e verificou que o seu valor não se afastava em mais de 2% do valor previsto teoricamente. Depois do seu trabalho, vários investigadores verificaram experimentalmente o modelo de Sauerbrey e concluíram que os desvios máximos da constante de calibração eram apenas de 1% para os valores previstos teoricamente. [2.82]

A determinação de massa com uma microbalança de cristal de quartzo pode ser efetuada de acordo com vários modelos propostos. A aplicação de qualquer um dos modelos implica os seguintes requisitos: deve-se garantir que o material depositado adere totalmente à superfície do cristal; a massa deve ser depositada uniformemente; a superfície ativa de vibração do cristal de quartzo deve ser completamente coberta e a sua área tem de ser devidamente conhecida; para se

medir a espessura do filme, deve-se conhecer a massa específica do material depositado, o qual deve constituir uma camada homogénea.

Um aspeto determinante para a utilização da microbalança de cristal de quartzo é a escolha do cristal de quartzo, visto que as suas propriedades, tais como a sua forma e espessura, o elétrodo depositado e o tipo de corte, determinam a frequência de ressonância e o consequente comportamento do cristal. Adicionalmente, deve-se garantir que a temperatura do cristal de quartzo se mantém inalterada durante as medições.

A escolha do local da superfície do cristal para exposição e onde ocorre a deposição do material é importante, visto que a resposta do cristal à massa depositada é inconstante em toda a sua superfície. Segundo um estudo de Sauerbrey, a sensibilidade do cristal é máxima no seu centro e diminui de forma gaussiana até a um valor mínimo, situado junto ao limite exterior do menor dos elétrodos. [2.82,2.110] Outros estudos demonstraram que a sensibilidade do cristal é influenciada pela forma da lâmina de quartzo e pela quantidade de massa depositada. [2.108,2.111]

Assim, a frequência de ressonância do cristal, como forma de resposta à massa que nele se deposita, é afetada por inúmeros fatores que condicionam a aplicabilidade da técnica. Adicionalmente, outros fenómenos tais como descargas elétricas, adsorção de outros materiais por parte do cristal e reações químicas paralelas são algumas das limitações das microbalanças de cristal de quartzo.

2.3.5.2. Relação entre a Pressão de Vapor e a Variação de Frequência do Cristal

É necessário obter uma relação entre a pressão de vapor da substância medida e a variação de frequência verificada no cristal de quartzo. Esta relação é essencial para que se possa efetuar uma deteção de massa por deposição em cristal de quartzo no método de efusão de Knudsen. De acordo com o modelo de Sauerbrey (equação 2.67), a variação da frequência com o tempo, correlaciona-se com a variação de massa depositada no cristal de acordo com a equação 2.69.

$$\nu = \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{S_{\mathrm{q}}}{A_{\mathrm{q}}} \times \frac{\partial m_{\mathrm{f}}}{\partial t} \quad (2.69)$$

Nas experiências de KEQCM, deve-se proceder à correção dos valores obtidos de δ*f*/δ*t*, tendo em conta possíveis contaminações de massa. Para tal deve-se utilizar uma célula de efusão vazia, de forma a se determinar o valor de δ*f*/δ*t* (*drift*) - normalmente constante durante uma experiência longa. Assim, o valor real da variação de frequência com o tempo é calculado de acordo com a equação 2.70.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{corr.}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{exp.}} - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{drift}} \quad (2.70)$$

A variação de massa depositada à superfície do cristal de quartzo é proporcional ao fluxo de massa verificado na célula de efusão, equação 2.71.

$$\frac{\partial m_{\text{célula}}}{\partial t} = -g \times \frac{\partial m_{\text{f}}}{\partial t} = -g \times \frac{A_{\text{q}}}{S_{\text{q}}} \times \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{corr.}} \quad (2.71)$$

g é um fator geométrico dependente da forma do fluxo de massa que efunde da célula e da distância entre o orifício e o cristal. A expressão 2.71 pode ser reescrita, de acordo com a equação 2.72.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{corr.}} = W \times \frac{\partial m_{\text{célula}}}{\partial t} \quad (2.72)$$

W é uma constante que relaciona o fluxo de massa proveniente da célula de efusão e a variação de frequência de oscilação verificada, englobando a sensibilidade de massa de Sauerbrey e o fator geométrico, equação 2.73.

$$W = -\frac{S_{\text{q}}}{g \times A_{\text{q}}} \quad (2.73)$$

Para se derivar o valor da pressão de vapor, o valor de *W* deve ser conhecido para cada composto. *W* deve permanecer constante se o fator geométrico e a temperatura do cristal também se mantiverem constantes. Por integração da expressão 2.72, entre o início e o fim de uma experiência de efusão, resulta a expressão 2.74.

$$W = \frac{\Delta f_{\text{corr.}}}{\Delta m_{\text{célula}}} \quad (2.74)$$

Da substituição da expressão 2.72, na expressão que permite o cálculo das pressões de vapor (2.50), resulta a expressão 2.75. [2.99]

$$p = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{corr.}} \times \frac{1}{\omega_{\text{o}} \times A_{\text{o}} \times W} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.75)$$

Por aplicação da equação de Clausius-Clapeyron na sua forma integrada (equação 2.31), a representação gráfica de $\ln[(\delta f/\delta t)_{\text{corr.}} \times T^{1/2}] = f(1/T)$ traduz uma relação linear. O declive obtido permite derivar a entalpia molar de sublimação/vaporização (equação 2.33). O cálculo de outras propriedades termodinâmicas de sublimação é impossibilitado, visto que *W* é desconhecido. A determinação de *W* pode ser efetuada pela medição da massa da célula no início e no fim da experiência, tal como numa clássica experiencia de Knudsen e, adicionalmente, deve ser anotada a frequência inicial e a frequência final do cristal de quartzo. Estas medições possibilitam o cálculo de *W*, de acordo com a equação 2.74. A determinação de *W* faculta a determinação das pressões de vapor, a partir da expressão 2.75. De acordo com a equação de Clausius-Clapeyron, a representação gráfica de $\ln(p) = f(1/T)$ possibilita a determinação das propriedades termodinâmicas de transição fásica.[2.99]

2.3.5.3. Descrição do Sistema KEQCM

O sistema de efusão KEQCM permite o manuseamento de apenas uma célula de efusão, uma desvantagem relativamente aos sistemas de efusão de Knudsen tradicionais disponíveis no grupo de investigação, mas consegue operar a temperaturas muito mais elevadas. Comparativamente a outros sistemas, o KEQCM permite utilizar pequenas quantidades de amostra (entre 100 e 200 mg). A figura 2.15. apresenta de forma esquemática os componentes do sistema de efusão de Knudsen com microbalança de cristal de quartzo. Todos os componentes do sistema (câmara de vácuo, célula de efusão, sistema de medição e controlo de temperatura, sistema de medição e controlo da frequência da QCM, sistema de aquisição automática dos dados) são descritos em detalhe por Santos et al. [2.99]

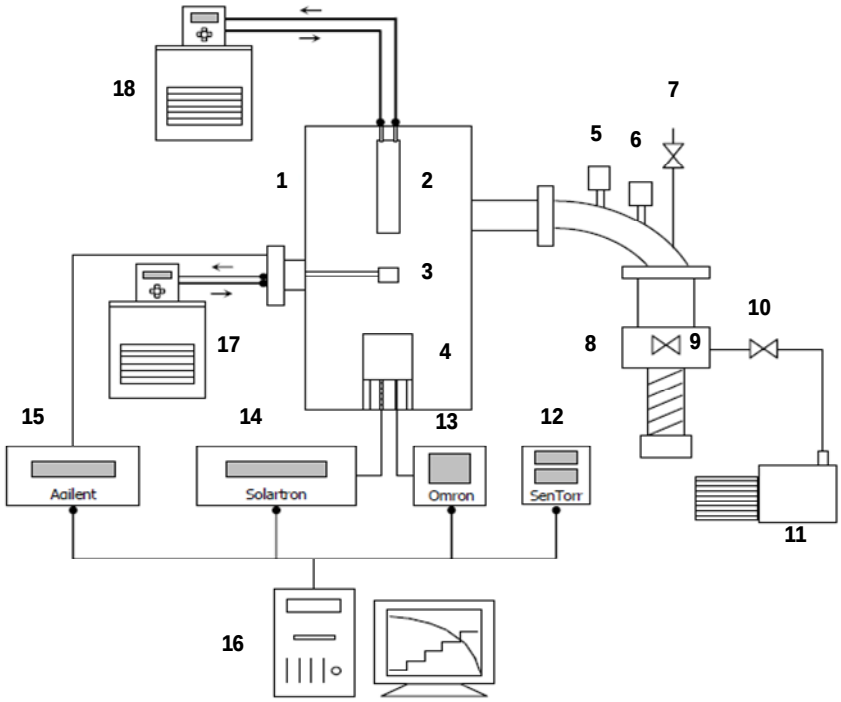


Figura 2.15. Representação esquemática do sistema KEQCM: 1 - câmara de vácuo; 2 - *trap* metálica; 3 - suporte do cristal; 4 - forno; 5 - manómetro Varian, modelo 525; 6 - manómetro Varian ConvecTorr; 7 - válvula para admissão de gases; 8 - bomba difusora; 9 - válvula de borboleta; 10 - válvula de vácuo comutadora; 11 - bomba rotativa; 12 - controlador e indicador de pressão; 13 - controlador PID; 14 - voltímetro de alta precisão; 15 - medidor de impedâncias de cristais de alta precisão; 16 - computador; 17 - refrigeração do cristal de quartzo; 18 - refrigerador da *trap* metálica. (Adaptado de [2.99]).

A imagem e a representação esquemática da câmara de vácuo do sistema KEQCM estão representadas na figura 2.16.

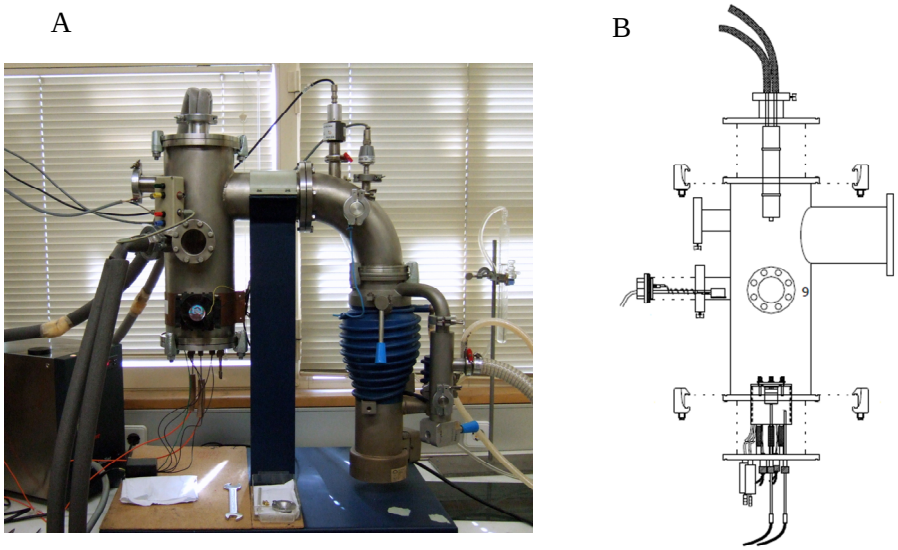


Figura 2.16. A: Imagem da instalação completa de KEQCM; B: representação esquemática da câmara de vácuo. (Adaptado de [2.99]).

2.3.5.4. Perfil dos Resultados Experimentais Obtidos por KEQCM

O sistema KEQCM possibilita a remoção da célula de efusão, permitindo que se efetuem pesagens antes e depois da experiência. Torna-se possível a determinação do parâmetro *W* (equação 2.74), viabilizando o cálculo de pressões de vapor pela equação de Knudsen (equação 2.75). Este sistema permite a deteção de massa sublimada pelo método de frequência de oscilação de um cristal de quarto, mas também possibilita a deteção pelo método gravimétrico tradicional.

Se considerarmos uma experiência de sublimação contínua, em que a efusão ocorre por degraus de temperatura próximos, a experiência global de efusão pode ser vista como uma sucessão de experiências mais curtas. A expressão 2.72 é aplicada para cada um dos valores de temperatura de efusão, sendo que cada uma das sub-experiências é caracterizada por um determinado valor de $\Delta f/\Delta t$ e de $\Delta m/\Delta t$, considerando-se *W* constante (calculado no fim da experiência de efusão de acordo com a equação 2.74).

Numa determinada experiência, por exemplo a seis temperaturas distintas (T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6), são obtidos seis diferentes valores para a variação da frequência de ressonância do cristal de quartzo com o tempo, $\Delta f/\Delta t$, seis valores de Δt e seis valores de Δm. A variação de massa total pode ser calculada através das perdas de massa de cada uma das sub-experiências, Δm (total) = $\Delta m_1 + \Delta m_2 + \Delta m_3 + \Delta m_4 + \Delta m_5 + \Delta m_6$.
O perfil típico de uma experiência de KEQCM, a seis diferentes temperaturas, é apresentado na figura 2.17.

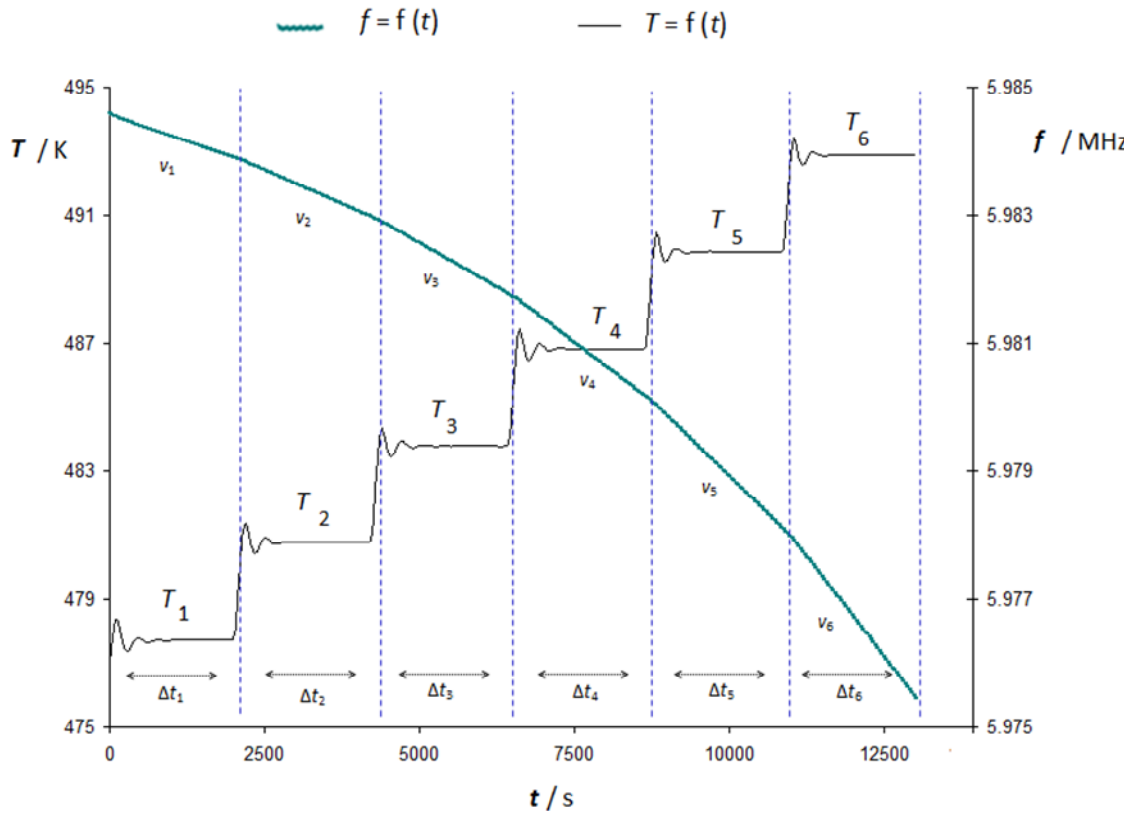


Figura 2.17. Perfil típico dos resultados obtidos numa experiência de KEQCM.

De acordo com a metodologia apresentada, por conhecimento dos valores de massa sublimados em cada degrau de temperatura, é possível o cálculo da pressão de vapor da substância para cada valor de temperatura. O tempo que decorre na transição entre dois valores de temperatura consecutivos deve ser desprezável quando comparado com a duração de cada degrau, pelo que se deve garantir que a diferença de temperatura entre cada um dos degraus não é muito elevada, para que o equilíbrio térmico se estabeleça de forma rápida.

2.3.5.5. Procedimento Experimental

Numa experiência típica de KEQCM, a amostra deve ser bem purificada para que nenhum tipo de impureza influencie os resultados experimentais. O composto é pulverizado e introduz-se uma quantidade suficiente na célula de efusão, compreendida entre 150 e 200 mg, que é compactada com o auxílio de uma prensa de latão. De seguida, a célula deve ser bem limpa e estabilizada antes de se efetuar a devida pesagem com o auxílio de uma balança Mettler, modelo AE163 com resolução de 0.01 mg. Tomemos como referência a representação esquemática da figura 2.15. Antes do início da experiência, os banhos refrigeradores já devem estar ligados e estabilizados, para que o equilíbrio térmico seja mantido. O banho termostático do cristal de quartzo (17) deve ser programado para uma temperatura de -12 ºC. Assim, o cristal é mantido a uma temperatura razoavelmente baixa, garantindo que todo o composto sublimado condensa na sua superfície. O banho termostático da *trap* metálica deve ser mantido a uma temperatura de -5ºC, garantindo que nenhuma das bombas de vácuo (8 e 11) seja contaminada com composto. Assim, o topo do sistema, contendo a *trap* metálica, o sistema de QCM e a base contendo o bloco de alumínio (forno) são introduzidos nas respetivas cavidades na câmara de vácuo. A posição do suporte do cristal é ajustada por observação através da janela de vácuo em safira. Depois de todo o sistema montado, a bomba rotativa é acionada (11) e todo o sistema é pré-evacuado. Esta despressurização inicial é conseguida através da abertura da válvula de vácuo comutadora. Para evitar a condensação de água na *trap* e no cristal e respetivo suporte, é necessário garantir que a válvula de entrada de gases (7) esteja fechada.

Para dar início à experiência, fecha-se a válvula de vácuo comutadora e liga-se então a bomba difusora (8) e o seu sistema de refrigeração, tal como os periféricos associados à instalação, tais como o controlador PID (13), o controlador e indicador de pressão (12), o voltímetro (14) o medidor de impedâncias de cristais (15) e o computador (16). A frequência de ressonância do cristal de quartzo é medida no modo *Frequence Load* pelo medidor de impedâncias de cristais. Para se atingir mais rapidamente a temperatura desejada, introduz-se o valor pretendido de forma manual. Para que seja possível a remoção da base da câmara contendo o bloco de alumínio é necessário aumentar a pressão no interior da câmara até à pressão ambiente. Para tal, abre-se a válvula para entrada de gases (7), a que se encontra ligado um reservatório de azoto gasoso, para que o fluxo de azoto seja suficientemente grande que impeça a entrada de ar no sistema e assim evitar a condensação de água na *trap* metálica e no sistema de QCM. Depois de pesada, a célula é introduzida na respetiva

cavidade no bloco de alumínio e é colocado o sistema de fixação da célula. Depois, a base contendo o forno é introduzida na câmara de vácuo e fixada com um conjunto de três pinças metálicas de aperto. Então, fecha-se a válvula 7 e efetua-se um pré-vácuo no sistema até se atingir uma pressão de 100 Pa, momento em que é interrompido e se deixa o sistema atingir o equilíbrio térmico. No programa de aquisição de dados são então introduzidos os parâmetros da experiência, tais como a programação dos valores de temperatura, o intervalo de tempo de duração de cada degrau de temperatura e a frequência temporal com que é efetuada a aquisição e registo de temperatura. Quando se atingir o equilíbrio térmico, dá-se início à experiência, efetuando-se uma nova despressurização com a bomba rotativa até ser atingida uma pressão de cerca de 10 Pa. Nessa altura, a válvula comutadora é fechada e é aberta a válvula borboleta, iniciando-se em simultâneo o cronómetro para contagem do tempo e o registo de dados no computador. [2.82,2.99]

2.4. Medição de Capacidades Caloríficas em Fase Condensada

Para alguns dos compostos estudados, as capacidades caloríficas em fase condensada, a *T*=298.15 K, foram medidas utilizando o método de *drop*, num microcalorímetro de alta precisão, descrito de forma detalhada por Santos et al. [2.112] A Figura 2.18. ilustra de forma esquemática o microcalorímetro utilizado.

A capacidade calorífica é uma das propriedades termofísicas mais importantes da matéria, de grande relevância científica e industrial, nomeadamente na formação de filmes finos de elevada estabilidade térmica. Adicionalmente, em conjunto com a condutividade térmica, o conhecimento da capacidade calorífica permite a determinação da difusividade térmica - importantes propriedades térmicas de materiais e filmes finos de interesse tecnológico. [2.113-2.120]

A capacidade calorífica, a pressão constante, é uma propriedade extensiva definida de acordo com a equação 2.76.

$$C_p = \frac{\mathrm{d}q_p}{\mathrm{d}T} \quad (2.76)$$

Neste trabalho, foi obtida a capacidade calorífica molar de algumas trifenilaminas, calculada de acordo com a expressão C_p/n em que n é a quantidade de substância. Adicionalmente, podem ser derivados os valores específicos (mássicos) e volúmicos para a capacidade calorífica. A capacidade calorífica específica a pressão constante (c_p) é definida como capacidade calorífica por unidade de massa, C_p/m, em que m é a massa de substância. De forma similar, pode ser calculada a capacidade calorífica volúmica, C_p/V, sendo V o volume de substância. As capacidades caloríficas molares, específicas e volúmicas são propriedades intensivas, características de cada sistema em estudo e diretamente relacionadas com a estrutura/dinâmica dos materiais condensados.

Adicionalmente, as capacidades caloríficas molares em fase condensada, em conjunto com as capacidades caloríficas em fase gasosa, determinadas com base em cálculos de química quântica, permitem derivar as capacidades caloríficas de transição de fase, possibilitando a correção das propriedades termodinâmicas para uma mesma temperatura de referência de *T*=298.15 K.

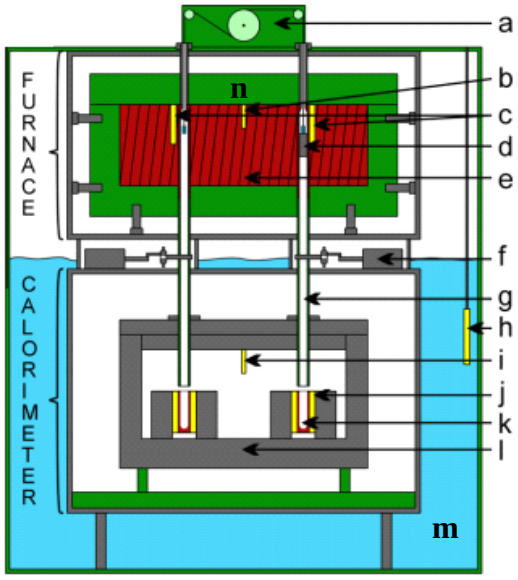


Figura 2.18. Representação esquemática do microcalorímetro de alta precisão para determinação de capacidades caloríficas em fase condensada pelo método de *drop*, a *T*=298.15 K: a) elevador automático; b) termístor para controlo de temperatura; c) sensores de temperatura, Pt100; d) ampola magnética; e) bloco de cobre; f) obturador eletromecânico; g) tubo de passagem para a ampola; h) termístor; i) sensor de temperatura Pt100 localizado na parede do bloco; j) placas Peltier; k) recetor da ampola; l) bloco calorimétrico de alumínio; m) água; n) PVC. (Adaptado de [2.112]).

A capacidade calorífica molar em fase condensada, a *T*=298.15 K, é calculada de acordo com a equação 2.77.

$$C^{\circ}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{s,\ l};\ T=298.15\ \mathrm{K}) = \left(\frac{M_{\mathrm{composto}}\ /\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{m_{\mathrm{composto}}\ /\ \mathrm{g}}\right)\cdot\left[\frac{(A_{\mathrm{Ampola+composto}} - A_{\mathrm{Ampola}})\ /\ \mathrm{V\cdot s\cdot K^{-1}}}{\varepsilon\ /\ \mathrm{V\cdot W^{-1}}}\right] \quad (2.77)$$

Na equação 2.77, ε é a constante de calibração do microcalorímetro, determinada previamente. Os resultados relativos à determinação das capacidades caloríficas molares em fase sólida, a *T*=298.15 K, para algumas trifenilaminas, são apresentados e discutidos no capítulo 4.

2.5. Análise Topográfica de Filmes Finos por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Filmes finos, nanocompósitos e nanomateriais híbridos foram produzidos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida para alguns materiais semicondutores orgânicos e líquidos iónicos. Toda a metodologia relativa à deposição de filmes finos é apresentada de forma detalhada no capítulo 3.

A análise topográfica de filmes finos, depositados em placas de vidro revestidas por ITO, foi efetuada no Laboratório de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microanálise por Raios X do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). As amostras foram analisadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), utilizando um microscópio FEG ESEM - FEI Quanta 400 FEG/EDAX Genesis X4M, figura 2.19. Em alguns casos, foi também efetuada uma microanálise por raios X (EDS e análise de padrões de difração).

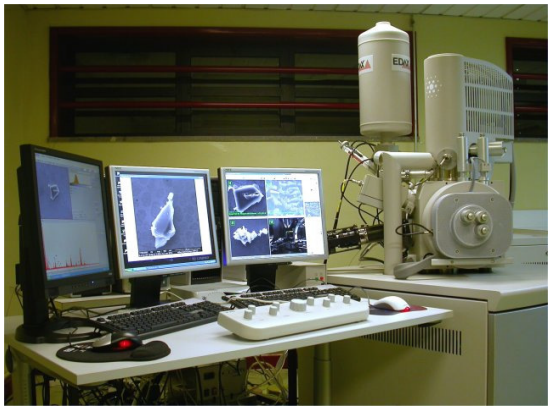


Figura 2.19. Imagem do microscópio eletrónico de varrimento FEG ESEM - FEI Quanta 400 FEG ESEM.

Com a utilização de um microscópico eletrónico de varrimento são produzidas imagens da topografia de uma determinada amostra, obtidas de acordo com uma variedade de radiações emitidas por interação de um feixe de eletrões com a superfície de um material ou filme fino, normalmente, em fase sólida. Devido à interação dos eletrões com os átomos da amostra, são produzidos vários sinais, cuja deteção possibilita a obtenção de informação sobre a topografia da superfície da amostra e sua composição. A variedade de radiações emitidas na interação de um feixe de eletrões com a superfície de um sólido está esquematizada na figura 2.20.

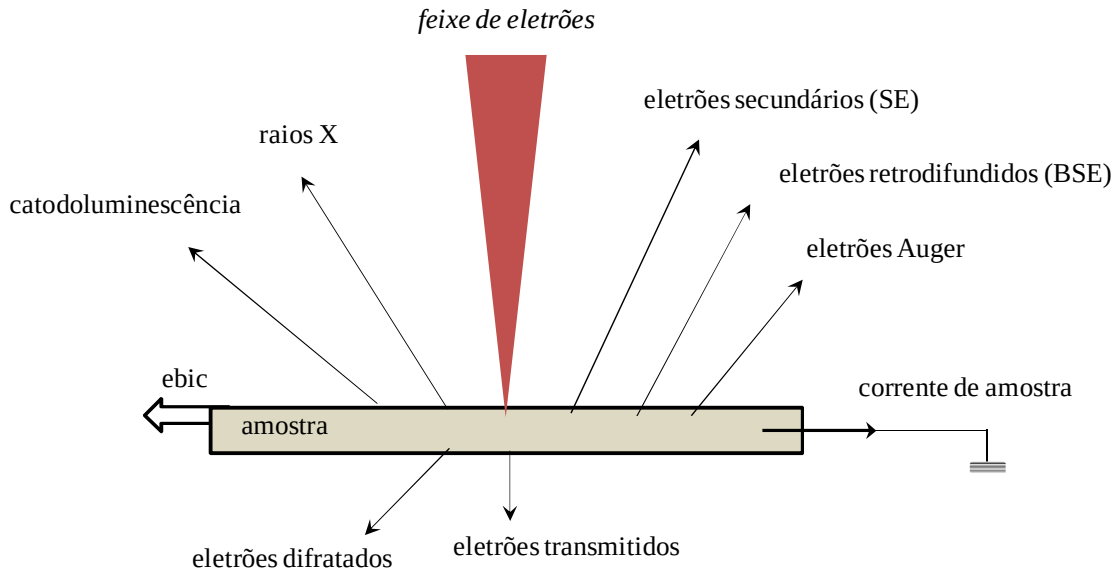


Figura 2.20. Variedade de radiações emitidas na interação de um feixe de eletrões com a superfície de um sólido.

Numa experiência de SEM, o feixe eletrónico varre sequencialmente a superfície da amostra e as imagens são construídas com base na deteção das radiações em cada ponto de aplicação do feixe, respeitando a correspondência [ponto/imagem←→ponto/objeto] e [brilho←→intensidade do sinal].

O SEM possibilita uma resolução topográfica de 1.2-10 nm e utiliza energias de feixe eletrónico compreendidas entre 0.1 e 30 keV. Apresenta elevada profundidade de campo e faculta a obtenção de diversos modos de observação: topografia; nºatómico; composição elementar; estrutura cristalina; potencial elétrico; entre outros. A obtenção de imagens devido à informação obtida a partir de eletrões secundários, eletrões retrodifundidos e mapas de raios X, são os modos mais comuns de análise em SEM. A emissão de eletrões secundários fornece informação sobre a topografia da amostra, a emissão de eletrões retrodifundidos possibilita um modo de observação de acordo com o nºatómico dos elementos presentes na amostra e a emissão de raios X contem informação acerca da composição elementar.

O modo mais comum de obtenção de imagem utiliza eletrões secundários de baixa energia (<50 eV) que resultam de interações não-elásticas e são produzidos próximo da superfície da amostra (profundidade máxima de 50 nm). Nas imagens adquiridas através da deteção por SE, as superfícies inclinadas e extremidades são mais brilhantes que as superfícies planas, contribuindo para a obtenção de imagens topográficas de alta definição e aparência tridimensional. Os eletrões retrodifundidos apresentam maior energia (>50 eV) e provêm dos eletrões do feixe que foram refletidos ou difundidos devido a fenómenos de colisão e espalhamento elástico. Nas

imagens adquiridas através da deteção por BSE, as zonas mais brilhantes correspondem a locais relativas a elementos de maior número atómico. Adicionalmente, os eletrões retrodifundidos fornecem informações acerca do relevo da superfície, orientação cristalina, deslocações, falhas e/ou defeitos. [2.116,2.118].

De acordo com as características das amostras, o SEM subdivide-se em SEM em alto vácuo, SEM em baixo vácuo e CryoSEM. [2.119-2.125]. O SEM em alto vácuo aplica-se a materiais sólidos (massivos, pós, fibras, filmes, entre outros) que apresentam estabilidade em alto-vácuo, condutividade elétrica superficial e estabilidade físico-química sob a ação do feixe de eletrões. O SEM em baixo vácuo (LVSEM) é utilizado para amostras não condutoras e/ou contendo líquidos. O CryoSEM é compatível com amostras líquidas. Dado que a superfície dos filmes obtidos neste trabalho é condutora, nomeadamente pelo facto da deposição ser efetuada em substratos de ITO, a utilização de SEM em alto vácuo possibilitou o estudo topográfico dos filmes finos.

As amostras foram preparadas sobre porta-amostras específicos para SEM com o auxílio de uma fita adesiva de carbono. Durante a preparação de amostras, foi efetuada uma deposição de um material condutivo ultrafino sobre a maioria dos filmes orgânicos - deposição de ouro/paládio por pulverização catódica (*sputtering*). Esta deposição permite prevenir a acumulação de carga sobre o filme, devido à irradiação elétrica das amostras. Adicionalmente, a existência de um nanofilme metálico sobre superfícies orgânicas possibilita um melhor contraste das imagens.

2.6. Cálculos Computacionais de Química Quântica

Neste trabalho foram realizados alguns cálculos computacionais de química quântica de forma a complementar o estudo energético de alguns semicondutores orgânicos. Com esse propósito, utilizaram-se alguns métodos de química computacional, um ramo da química que utiliza os princípios da ciência da computação para auxiliar na resolução de problemas químicos na determinação de algumas propriedades das moléculas estudadas. Exemplos de propriedades determinadas através de cálculos de química quântica englobam a estrutura molecular e atómica, energias absolutas e relativas (interações), distribuição de carga, dipolos, frequências de vibração, reatividade, grandezas espetroscópicas, entre outros. [2.126,2.127]

Para a maioria dos semicondutores orgânicos, os métodos computacionais permitiram a determinação, em fase gasosa, de geometrias otimizadas e respetivas energias, assim como a obtenção de propriedades termodinâmicas derivadas a partir do cálculo de frequências de vibração. Os cálculos computacionais foram efetuados com o auxílio dos programas de cálculo Gaussian 03 e Gaussian 09. [2.128,2.129] As geometrias otimizadas e as frequências vibracionais foram determinadas por diferentes métodos e bases funcionais. Dos métodos utilizados, destacam-se a teoria do funcional da densidade (DFT) e o método perturbacional Möller-Plesset de segunda ordem (MP2). [2.130-2.133] Todos os cálculos foram efetuados de forma adicional/complementar aos estudos de estabilidade e transição fásica e são apresentados e discutidos no capítulo 4.

Referências

[2.1] M. Wieser; M. Berglund, Atomic Weights of the Elements 2007 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2131-2156.

[2.2] http://www.chem.agilent.com. The Benefits of a Photodiode Array for UV-VIS Spectroscopy, consultado em 10-04-2015.

[2.3]H. H. Perkampus, UV–Vis Spectroscopy and its Applications, Springer-Verlag, Berlin, **1992**.

[2.4] U. Platt; J. Stutz, Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Principle and Applications. Heidelberg, Germany: Springer Verlag, **2008**.

[2.5] U. Gnutzmann; K. Clausecker, Theory of Direct Optical Transitions in an Optical Indirect Semiconductor with a Superlattice Structure. *App. Phys.* **1974**, *3*, 9-14.

[2.6] K. F. Mak; C. Lee; J. Hone; J. Shan; T. F. Heinz, Atomically Thin MoS2: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136805.

[2.7] P. Erhart; A. Klein; R. G. Egdell; K. Albe, Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 153205.

[2.8] S. Senthilarasu; R. Sathyamoorthy; S. Lalitha; A. Subbarayan; K. Natarajan, Thermally evaporated ZnPc thin films-band gap dependence on thickness. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2004**, *82*, 179-186.

[2.9] P. Tyagi; A. G. Vedeshwar, Grain size dependent optical band gap of CdI_2 films. *Bull. Mater. Sci.* **2001**, *24*, 297-300.

[2.10] B. Delley; E. F. Steigmeier, Size dependence of band gaps in silicon nanostructures. *App. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2370.

[2.11] K. P. O'Donnell; X. Chen, Temperature dependence of semiconductor band gaps. *App. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2924.

[2.12] Y. P. Varshni, Temperature dependence of the energy band gap in semiconductors. *Physica* **1967**, *34*, 149-154.

[2.13] E. Grilli; M. Guzzi; R. Zamboni; L. Pavesi, High-precision determination of the temperature dependence of the fundamental energy gap in gallium arsenide. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 1638-1644.

[2.14] R. C. Mackenzie, Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochim. Acta* **1979**, *28*, 1-6.

[2.15] G. Hohne, Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners, Springer Verlag, **2003**.

[2.16] E. S. Watson; M. J. O'Neill; J. Justin; N. Brenner, A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1233-1238.

[2.17] J. H. Flynn; L. A. Wall, General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. *J. Res. Nat. Bur. Stand* 1966, 70A, 487-523.

[2.18] M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications Second Edition, Ney York **2001**.

[2.19] W. W. Wendlant, Thermal analysis, John Wiley, New York, **1985**.

[2.20] J. A. Dean, The Analytical Chemistry Handbook, McGraw Hill, New York, **1995**.

[2.21] E. Pungor, A Practical Guide to Instrumental Analysis. Boca Raton, Florida, **1995**.

[2.22] D. A. Skoog; F. J. Holler; T. Nieman, T, Principles of Instrumental Analysis (5 ed.), New York, **1998**.

[2.23] T. Hatakeyama; H. Kanetsuma, Thermal analysis of polymer samples by the round robin method: Part III. Heat capacity measurement by DSC. *Thermochim. Acta* **1989**, *146*, 311-316.

[2.24] R. L. Danley, New heat flux DSC measurement technique, *Thermochim. Acta* **2003**, *395*, 201-208.

[2.25] J. D. Menczel; T. M. Leslie, Temperature calibration of a power compensation DSC on cooling, *Thermochim. Acta* **1990**, *166*, 309-317.

[2.26] V. Mathot; M. Pyda; T. Pijpers; G. V. Poel; E. van de Kerkhof; S. van Herwaarden, F. van Herwaarden; A. Leenaers, The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. *Thermochim. Acta* **2011**, *522*, 36-45.

[2.27] P. G. Debenedetti; F. H. Stillinger, Supercooled liquids and the glass transition. *Nature* **2001**, *410*, 259-267.

[2.28] J. H. Gibbs; E. A. Dimarzio, Nature of the Glass Transition and the Glassy State. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 373-383.

[2.29] D. Turnbull; M. H. Cohen, Free Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 120-125.

[2.30] R. Sabbah; A. Xu-wu; J. S. Chickos; M. L. Leitão; M. V. Roux; L. A. Torres, Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochim. Acta* **1999**, *33*, 93-204.

[2.31] M. V. Roux; M. Temprado; J. S. Chickos; Y. Nagano, Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2008**, *37*, 1855-1996.

[2.32] R. Sabbah; L. El Watik, New reference materials for the calibration (temperature and energy) of differential thermal analysers and scanning calorimeters. *J. Therm. Anal.* **1992**, *38*, 855-863.

[2.33] K.-H. Breuer; W. Eysel, The calorimetric calibration of differential scanning calorimetry cells. *Thermochim. Acta* **1982**, *57*, 317-329.

[2.34] E. Gmelin; S. M. Sarge, Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters. *Thermochim. Acta* **2000**, *347*, 9-13.

[2.35] Y. Shirota, Photo- and electroactive amorphous molecular materials-molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75-93.

[2.36] Y. Shirota; K. Okumoto; H. Inada, Thermally stable organic light-emitting diodes using new families of hole-transporting amorphous molecular materials. *Synthetic Met.* **2000**, *111-112*, 387-391.

[2.37] Y. Shirota, Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25.

[2.38] H. Doi; M. Kinoshita; K. Okumoto; Y. Shirota, A novel class of emitting amorphous molecular materials with bipolar character for electroluminescence. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1080-1089.

[2.39] J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima; L. R. Gomes; B. Schröder; L. M. N. B. F. Santos, Phase Stability Trend in Linear α-Polythiophene Oligomers. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23543-23551.

[2.40] J. C. S. Costa; L. M. N. B. F. Santos, Hole Transport Materials Based Thin Films: Topographic Structures and Phase Transition Thermodynamics of Triphenylamine Derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10919-10928.

[2.41] J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima; L. M. N. B. F. Santos, Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes: Understanding the Crystal and Molecular Stability of the Tris(8-hydroxyquinolines) of Al, Ga, and In. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21762-21769.

[2.42] J. Locklin; M. E. Roberts; S. C. B. Mannsfeld; Z. Bao, Optimizing the Thin Film Morphology of Organic Field-Effect Transistors: The Influence of Molecular Structure and Vacuum Deposition Parameters on Device Performance. *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.* **2006**, *46*, 79-101.

[2.43] I. Repins; C. Beall; N. Vora; C. DeHart; D. Kuciauskas; P. Dippo; B. To; J. Mann; W.-C. Hsu; A. Goodrich; R. Noufi, Co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ films and devices. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2012**, *101*, 154-159.

[2.44] M. J. S. Monte; L. M. N. B. F. Santos; M. Fulem; J. M. S. Fonseca; C. A. D. Sousa, New static apparatus and vapor pressure of reference materials: Naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 757-766.

[2.45] Charles I. Whitman, On the Measurement of Vapor Pressures by Effusion. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 161-164.

[2.46] P. C. Hansen; C. A. Eckert, An improved transpiration method for the measurement of very low vapor pressures. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 1-3.

[2.47] T. F. Bidleman, Estimation of vapor pressures for nonpolar organic compounds by capillary gas chromatography. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2490-2496.

[2.48] W. A. Chupka; M. G. Inghram, Direct Determination of the Heat of Sublimation of Carbon with the Mass Spectrometer. *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 100-104.

[2.49] H. Pan; J. A. Ritter; P. B. Balbuena, Examination of the Approximations Used in Determining the Isosteric Heat of Adsorption from the Clausius-Clapeyron Equation. *Langmuir* **1998**, *14*, 6323-6327.

[2.50] D. Koutsoyiannis, Clausius–Clapeyron equation and saturation vapour pressure: simple theory reconciled with practice. *Eur. J. Phys.* **2012**, *33*, 295-305.

[2.51] G. W. Thomson, The Antoine Equation for Vapor-pressure Data. *Chem. Rev.* **1946**, *38*, 1-39.

[2.52] J. J. Hacskaylo; M. D. LeVan, Correlation of adsorption equilibrium data using a modified Antoine equation: a new approach for pore-filling models. *Langmuir* **1985**, *1*, 97-100.

[2.53] E. C. W. Clarke; D. N. Glew, Evaluation of Thermodynamic Functions from Equilibrium Constants. *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 539-547.

[2.54] E. C. W. Clarke; D. N. Glew, Deuterium and hydrogen sulfides: vapor pressures, molar volumes, and thermodynamic properties. *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 764-775.

[2.55] G. K. Anderson, Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 1119-1127.

[2.56] C. C. Yang; J. C. Li; Q. Jiang, Temperature-pressure phase diagram of silicon determined by Clapeyron equation**.** *Solid State Commun.* **2004**, *129*, 437-441.

[2.57] V. Oja; E, M. Suuberg, Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 486-492.

[2.58] J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima; M. A. A. Rocha; L. R. Gomes; L. M. N. B. F. Santos, Phase transition equilibrium of terthiophene isomers. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 133-139.

[2.59] J. C. S. Costa; M. Fulem; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, Evidence of an odd–even effect on the thermodynamic parameters of odd fluorotelomer alcohols. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 171-178.

[2.60] J. C. S. Costa; J. Z. Dávalos; L. M. N. B. F. Santos, Phase Transition Thermodynamics of Bisphenols. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9712-9719.

[2.61] F. Case; A. Chaka; D. G. Friend; D. Frurip; J. Golab; P. Gordon; R. Johnson; P. Kolar; J. Moore; R. D. Mountain; J. Olson; R. Rossi; M. Schiller, The second industrial fluid properties simulation challenge. *Fluid Phase Equil.* **2005**, *236*, 1-14.

[2.62] J.-H. Yoon; Y. Yamamoto; T. Komai; H. Haneda; T. Kawamura, Rigorous Approach to the Prediction of the Heat of Dissociation of Gas Hydrates**.** *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1111-1114.

[2.63] M. Knudsen. *Ann. Phys.* **1909**, *28*, 75-130.

[2.64] M. Knudsen. *Ann. Phys.* **1909**, *28*, 999-1016.

[2.65] M. Knudsen. *Ann. Phys.* **1909**, *29*, 179-193.

[2.66] M. J. S. Monte, Aplicações de técnicas de efusão à determinação de entalpias de sublimação. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **1990**.

[2.67] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte, The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus. *Thermochim. Acta* **1990**, *171*, 169-183.

[2.68] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; L. M. N. B. F. Santos, The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 778-787.

[2.69] M. A. V. Ribeiro da Silva; A. I. M. C. L. Ferreira; A. F. L. O. M. Santos; C. M. A. Ferreira; D. C. B.; J. A. C. Reis; J. C. S. Costa; M. M. G. Calvinho; S. I. A. Rocha; S. P. Pinto; S. S. L. Freire; S. M. Almeida; V. S. Guimarães; V. N. M. Almeida, Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of the 1,5- and 1,8-diaminonaphthalenes. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *42*, 371-379.

[2.70] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte**,** Vapour pressures and enthalpies of sublimation of six halogen-substituted 8-hydroxyquinolines. *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 715-724.

[2.71] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. A. R. Matos; M. J. S. Monte, Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of 2-hydroxyquinoline, 4-methyl-2-hydroxyquinoline, 4-hydroxyquinoline, and 2-methyl-4-hydroxyquinoline. *J. Chem. Thermodyn.* **1990**, *22*, 609-616.

[2.72] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; J. R. Ribeiro, Vapour pressures and the enthalpies and entropies of sublimation of five dicarboxylic acids. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 1093-1107.

[2.73] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. A. R. Matos; M. J. S. Monte; D. M. Hillesheim; M. C. P. O. Marques; N. F. T. G. Vieira, Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of three methoxy-nitrobenzoic acids. Vapour pressures and enthalpies of sublimation of the three nitrobenzoic acids. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 1429-1441.

[2.74] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte, Vapour pressures and standard molar enthalpies of sublimation of four crystalline β-diketones. *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 1219-1228.

[2.75] M. A. V. Ribeiro da Silva; L. M. P. F. Amaral; A. F. L. O. M. Santos, J. R. B. Gomes, Thermochemistry of nitronaphthalenes and nitroanthracenes. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 748-755.

[2.76] M. A. V. Ribeiro da Silva; T. L. P. Galvão; I. M. Rocha; A. F. L. O. M. Santos, Aromaticity and stability going in opposite directions: An energetic, structural, magnetic and electronic study of aminopyrimidines. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 330-338.

[2.77] T. L. P. Galvão; I. M. Rocha; Maria D. M. C. Ribeiro da Silva; M. A. V. Ribeiro da Silva. Is Uracil Aromatic? The Enthalpies of Hydrogenation in the Gaseous and Crystalline Phases, and in Aqueous Solution, as Tools to Obtain an Answer. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5826-5836.

[2.78] M. A. A. Rocha; C. F. R. A. C. Lima; L. R. Gomes; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; I. M. Marrucho; J. M. S. S. Esperança; L. P. N. Rebelo; K. Shimizu; J. N. C. Lopes; L. M. N. B. F. Santos, High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended $[C_nC_1im][Ntf_2]$ Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10919-10926.

[2.79] M. A. A. Rocha; J. A. P. Coutinho; L. M. N. B. F. Santos, Vapor pressures of 1,3-dialkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids with long alkyl chains. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 134502.

[2.80] M. A. A. Rocha; F. M. S. Ribeiro; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; L. M. N. B. F. Santos, Volatility study of $[C_1C_1im][NTf_2]$ and $[C_2C_3im][NTf_2]$ ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *68*, 317-321.

[2.81] J. M. Gonçalves, Termoquímica de complexos metálicos de β-dicetonas fluoradas e 8-hidroxiquinolinas. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **1996**.

[2.82] L. M. S. S. Lima, Estudo energético de alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e polifenilos. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **2009**.

[2.83] A. S. Carson, The Measurement of Vapour Pressure, M. A. V. Ribeiro da Silva, Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biochemical Systems, NATO ASI Series, Reidel Publishing Company, Dordrecht, The Netherlands, 127, **1984**.

[2.84] P. Clausing, *Ann. Phys*. **1932**, *404*, 961-989.

[2.85] S. Dushman, Scientific Foundations of Vacuum Technique2, 2nd, J. Willey; A. Inc, New York, **1962**.

[2.86] W. C. DeMarcus, E. H. Hopper, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1344.

[2.87] W. Steckelmacher, Knudsen flow 75 years on: the current state of the art for flow of rarefied gases in tubes and systems. *Rep. Prog. Phys.* **1986**, *49*, 1083.

[2.88] K. D. Carlson; P. W. Gilles; R. J. Thorn, Molecular and Hydrodynamical Effusion of Mercury Vapor from Knudsen Cells. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2725.

[2.89] D. W. Stops, The mean free path of gas molecules in the transition régime. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1970**, *3*, 685.

[2.90] Xi Chen; E. Pfender, Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma. *Plasma Chem. Plasma Process* **1983**, *3*, 97-113.

[2.91] G. M. Wang; C. M. Sorensen, Diffusive mobility of fractal aggregates over the entire Knudsen number range. *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 3036-3044.

[2.92] K. Motzfeldt, The Thermal Decomposition of Sodium Carbonate by the Effusion Method, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 139-147.

[2.93] J. H. Stern; N. W. Gregory, The Condensation Coefficient of Iodine, *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 1226-1232.

[2.94] R Littlewood; E. Rideal, On the evaporation coefficient. *Trans. Faraday Soc.*, **1956**, *52*, 1598-1608.

[2.95] G. M. Pound, Selected Values of Evaporation and Condensation Coefficients for Simple Substances. J. Phys. Chem. Ref. Data **1972**, *1*, 135.

[2.96] J. S. Perkowska, Estimation of moisture superficial diffusivity in porous materials. Int. J. Heat Mass Tran. 2011, 54, 692-697.

[2.97] M. H. Abbasi; J. W. Evans; I. S. Abramson, Diffusion of gases in porous solids: Monte Carlo simulations in the Knudsen and ordinary diffusion regimes. *AIChE Journal* **1983**, *29*, 617-624.

[2.98] R. G. Keesee; A. W. Castleman Jr, Thermochemical Data on Gas Phase Ion Molecule Association and Clustering Reactions. *J. Phys. Chern. Ref. Data* **1986**, *15*, 1011-1071.

[2.99] L. M. N. B. F. Santos; L. M. S. S. Lima; C. F. R. A. C. Lima, F. D. Magalhães; M. C. Torres; B. Schröder; M. A. V. Ribeiro da Silva, New Knudsen Effusion Apparatus with Simultaneous Gravimetric and Quartz Crystal Microbalance Mass Loss Detection. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 834-843.

[2.100] S. Bruckenstein; M. Shay, Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 1295-1300.

[2.101] S. J. Martin; V. E. Granstaff; G. C. Frye, Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2272-2281.

[2.102] U. Ulusoy; M. Yekeler; C. Hicyılmaz, Determination of the shape, morphological and wettability properties of quartz and their correlations. *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 951-964.

[2.103] J. R. Bishop, Piezoelectric effects in quartz-rich rocks. *Tectonophysics* **1981**, 77, 297-321.

[2.104] C. K. O'Sullivan; G. G. Guilbault, Commercial quartz crystal microbalances-theory and applications. *Biosens. Bioelectron.* **1999**, *14*, 633-670.

[2.105] M. R. Deakin; D. A. Buttry, Electrochemical applications of the quartz crystal microbalance. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1147-1154.

[2.106] M. A. Cooper; V. T. Singleton, A survey of the 2001 to 2005 quartz crystal microbalance biosensor literature: applications of acoustic physics to the analysis of biomolecular interactions. *J. Mol. Recognit.* **2007**; *20*, 154-184.

[2.107] X. C. Zhou; L. Q. Huang; S. F. Y. Li, Microgravimetric DNA sensor based on quartz crystal microbalance: comparison of oligonucleotide immobilization methods and the application in genetic diagnosis. *Biosens. Bioelectron.* **2001**, *16*, 85-95.

[2.108] D. A. Buttry; M. D. Ward, Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1355-1379.

[2.109] G. Z. Sauerbrey. *Phys. Verhandl.* **1957**, *8*, 113.

[2.110] G. Z. Sauerbrey. *Z. Phys*. **1959**, *155*, 206.

[2.111] C. Lu; A. W. Czanderna, Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances, Elsevier, Amsterdam, **1984**.

[2.112] L. M. N. B. F. Santos; M. A. A. Rocha; A. S. M. C. Rodrigues; V. Štejfa; M. Fulem; M. Bastos, Reassembling and Testing of a High-Precision Heat Capacity Drop Calorimeter. Heat Capacity of Some Polyphenyls at *T* = 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, 43, 1818-1823.

[2.113] F. Völklein, Thermal conductivity and diffusivity of a thin film SiO Si_3N_4 sandwich system. *Thin Solid Films* **1990**, *188*, 27-33.

[2.114] D. W. Denlinger; E. N. Abarra; K. Allen; P. W. Rooney; M. T. Messer; S. K. Watson; F. Hellman, Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements from 1.5 to 800 K. *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 946-959.

[2.115] M. Y. Efremov; E. A. Olson; M. Zhang; S. L. Lai; F. Schiettekatte; Z. S. Zhang; L. H. Allen, Thin-film differential scanning nanocalorimetry: heat capacity analysis. *Thermochim. Acta* **2004**, *412*, 13-23.

[2.116] F. Fominaya; T. Fournier; P. Gandit; J. Chaussy, Nanocalorimeter for high resolution measurements of low temperature heat capacities of thin films and single crystals. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 4191-4195.

[2.117] D. R. Queen and F. Hellman, Thin film nanocalorimeter for heat capacity measurements of 30 nm films. *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 063901.

[2.118] I. Hatta; Y. Sasuga; R. Kato; A. Maesono, Thermal diffusivity measurement of thin films by means of an ac calorimetric method. *Rev. Sci. Instrum.* **1985**, *56*, 1643-1647.

[2.119] S. E. Gustafsson, Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 797-804.

[2.120] M. Gustavsson; E. Karawacki; S. E. Gustafsson, Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors. *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 3856-3859.

[2.121] H. Seiler, Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **1983**, *54*, R1-R18.

[2.122] G. E. Lloyd, Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscattered techniques. *Mineral. Mag.* **1987**, *51*, 3-19.

[2.123] D. J. Stokes; J.-Y. Mugnier; C. J. Clarke, Static and dynamic experiments in cryo-electron microscopy: comparative observations using high-vacuum, low-voltage and low-vacuum SEM. *J. Microsc*. **2003**, *213*, 198-204.

[2.124] T. Ichinokawa; Y. Ishikawa, Surface analyses by low energy SEM in ultra high vacuum. Ultramicroscopy 1984, 15, 193-204.

[2.125] S. Craig; C. D. Beaton, A simple cryo-SEM method for delicate plant tissues. *J. Microsc*. **1996**, *182*, 102-105.

[2.126] D. Feller, The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571-1586.

[2.127] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry; Wiley, New York, **1999**.

[2.128] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

[2.129] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

[2.130] Y. Zhao; D. G. Truhlar, Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157-167.

[2.131] L. E. Roy; P. J. Hay; R. L. Martin, Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials*. J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1029-1031.

[2.132] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.

[2.133] A. D. Becke, Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.

[2.134] J. Merrick; D. Moran; L. Radom, An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11683-11700.

<u>Capítulo 3.</u> Construção e Teste de um Sistema de Deposição de Filmes Finos por Sublimação/Vaporização sob Pressão Reduzida (Thin Film VD)

3.1. Considerações Gerais
3.2. Thin Film VD
  3.2.1. Câmara de Vácuo
  3.2.2. Sistema de Vácuo
  3.2.3. Fornos
  3.2.4. Células de Efusão
  3.2.5. Sistema de Suporte de Substratos
  3.2.6. Sistema Elétrico
  3.2.7. Sistema de Medição e Controlo de Temperatura
  3.2.8. Procedimento Experimental
    3.2.8.1. Determinação de Pressões de Vapor
    3.2.8.2. Deposição de Filmes Finos
      3.2.8.2.1. Limpeza dos Substratos
3.3. Determinação de Pressões de Vapor e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica com o Sistema Thin Film VD
3.4. Deposição de Filmes Finos com o Sistema Thin Film VD
3.5. Considerações Finais e Perspetivas Futuras do Sistema Thin Film VD
Referências

3.1. Considerações Gerais

No grupo de investigação onde este trabalho foi desenvolvido (*Nanostructures & Self-Organization* do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, CIQ-UP) foram implementados e desenvolvidos nos últimos anos, novos métodos para a determinação de pressões de vapor, dos quais se destacam os métodos de efusão de Knudsen. [3.1-3.3] O objetivo primordial desta técnica, como abordado em 2.3.5., é a determinação de pressões de vapor e posterior derivação de propriedades termodinâmicas de transição fásica. No caso do método de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal de quartzo é feita uma deposição de filmes finos, cuja espessura, é aferida de acordo com a variação de frequência de ressonância do cristal.

Os pressupostos teóricos e experimentais do método de efusão de Knudsen permitem uma efusão controlada de acordo com a pressão de vapor do material sublimado/vaporizado, a qual resulta num maior ou menor fluxo de massa. Os métodos tradicionais de deposição física sob pressão reduzida, geralmente designados por métodos de evaporação, são realizados em condições de não-equilíbrio, pelo que a pressão de vapor dos materiais evaporados é desconhecida. A utilização do método de efusão de Knudsen permite uma deposição controlada, na qual a volatilidade dos materiais depositados é preponderante. Para diferentes sistemas (capítulos 3 e 4), os mecanismos de deposição, natureza, crescimento e morfologia de filmes/nanocristais são dependentes das propriedades termodinâmicas dos OSCs.

A formação de filmes finos de materiais semicondutores orgânicos pode ser efetuada por vários métodos de deposição física e química, como apresentado em 1.9. Contudo, a baixa solubilidade dos materiais orgânicos de importância para a eletrónica molecular dificulta a formação de filmes finos por métodos de solução, nomeadamente por *spin coating*. Adicionalmente, quando se pretende a formação de multicamadas de filmes, os processos em solução são rapidamente descartados. A deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (utilizando o método de efusão de Knudsen) é o processo ideal para a deposição de filmes finos, multicamadas, nanocompósitos e nanohíbridos de materiais semicondutores orgânicos de baixa solubilidade e elevada estabilidade térmica. Dada a importância dos filmes finos de materiais semicondutores orgânicos em diversas áreas eletrónicas (OLEDs, OPVs, OFETs, entre outros - capítulo 1), foi construído e testado para esta dissertação, um sistema de deposição por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (Thin Film VD). Este sistema, associa a determinação de pressões de vapor por um método de efusão de Knudsen, à deposição de filmes finos sobre diferentes substratos.

3.2. Thin Film VD

O sistema Thin Film VD desenvolvido neste trabalho é constituído por quatro fornos independentes, possibilitando uma efusão seletiva, de acordo com a volatilidade de cada material. A figura 3.1. apresenta uma imagem frontal da câmara de deposição, fornos e suporte de substratos. Uma representação geral do sistema de deposição é esquematizada na figura 3.2.

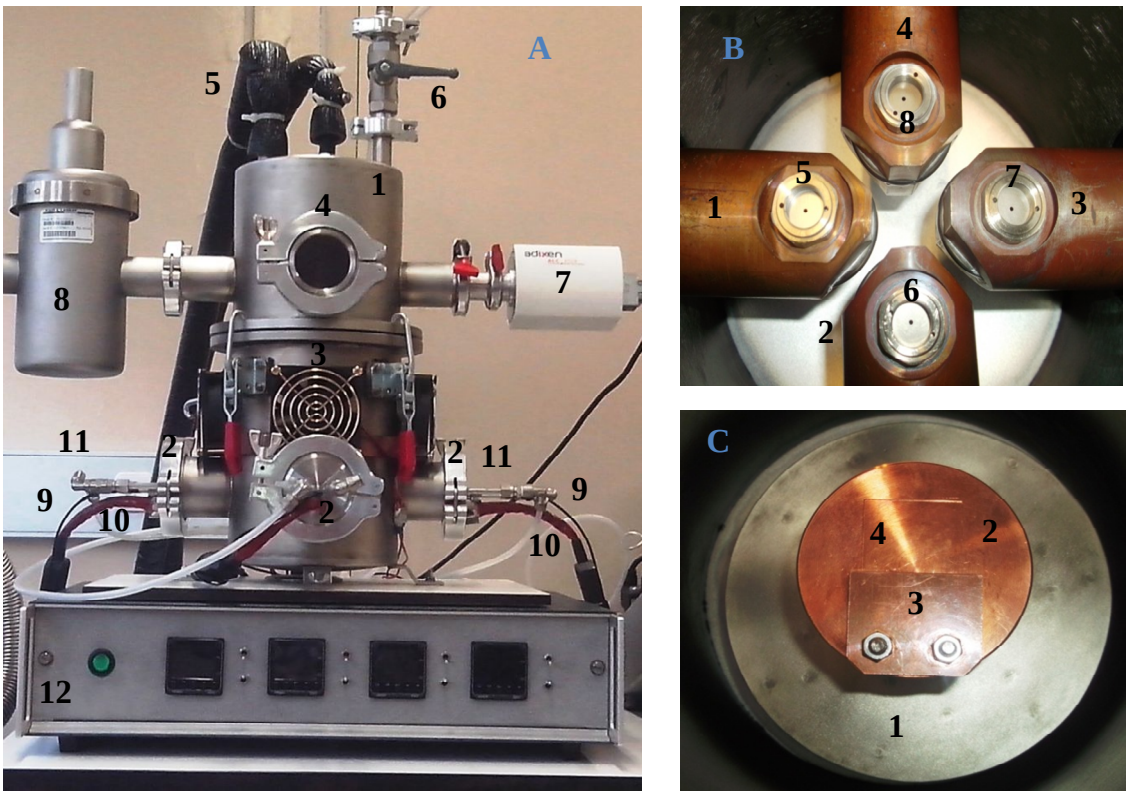


Figura 3.1. Imagem do sistema de deposição de filmes finos: A - câmara de vácuo e sistema elétrico (1 - câmara de vácuo; 2 - fornos; 3 - ventoinhas de arrefecimento; 4 - janela de safira; 5 - sistema de refrigeração do substrato; 6 - válvula para admissão de gases; 7 - sensor de pressão; 8 - *trap* metálica; 9 - sensores de temperatura Pt100; 10 - resistências de aquecimento; 11 - sistema automático de arrefecimento dos fornos; 12 - sistema elétrico e controladores de temperatura); B - fornos e respetivas células de Knudsen (1,2,3,4 - fornos independentes; 5,6,7,8 - células de Knudsen); C - suporte para o substrato (1 - sistema de refrigeração; 2 - tubo de cobre refrigerado; 3 - sistema de suporte de substratos; 4 - substrato ITO).

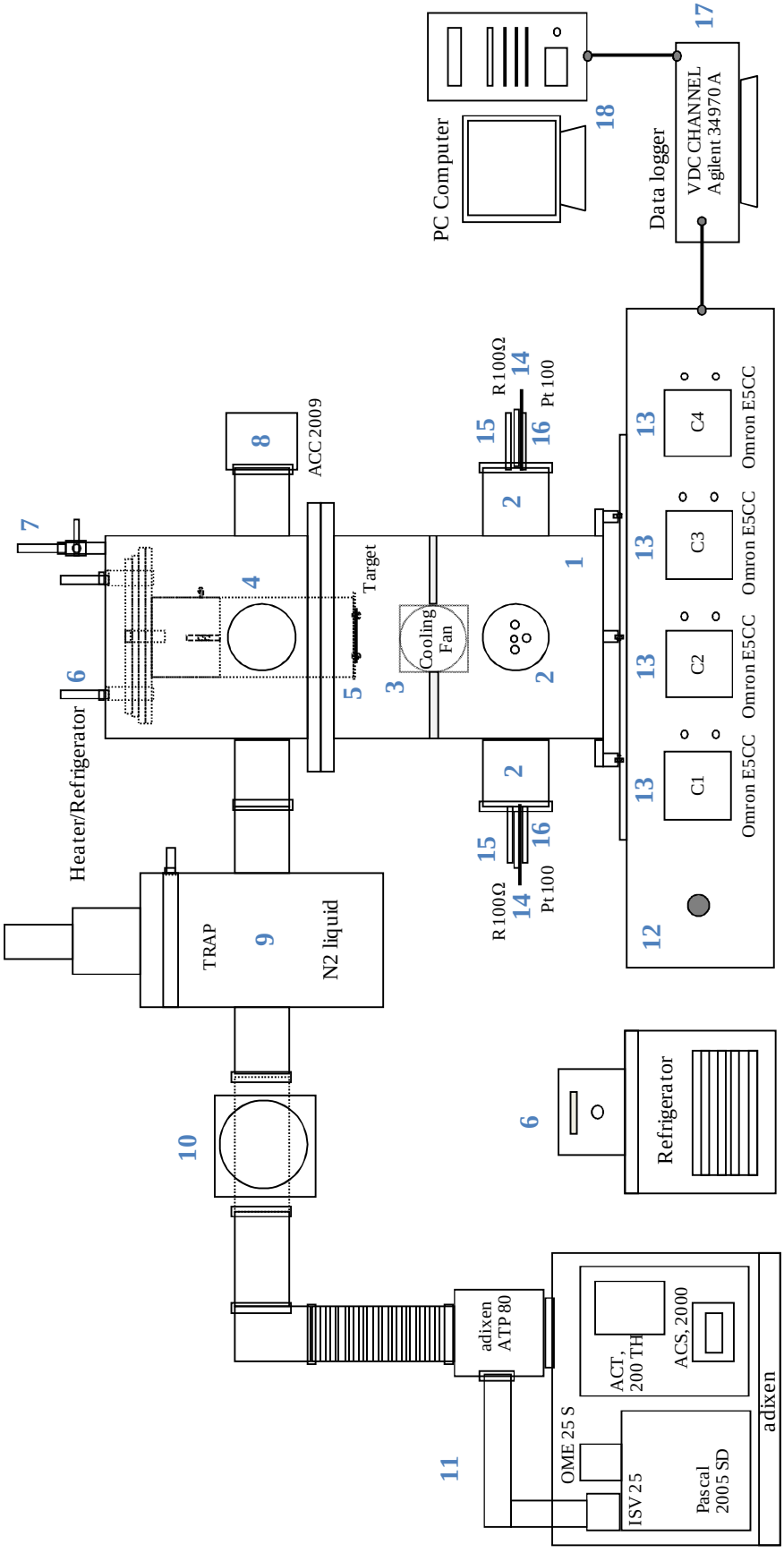


Figura 3.2. Representação esquemática do sistema de deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida, Thin Film VD: 1 - câmara de vácuo; 2 - fornos; 3 - ventoinhas de refrigeração; 4 - janela de safira; 5 - sistema de suporte de substratos; 6 - sistema de refrigeração do substrato; 7 - válvula para admissão de gases; 8 - sensor de pressão; 9 - *trap* metálica; 10 - válvula; 11 - bomba de vácuo turbomolecular; 12 - sistema elétrico; 13 - controladores de temperatura; 14 - sensores de temperatura Pt100; 15 - resistências de aquecimento; 16 - sistema automático de arrefecimento dos fornos; 17 - sistema de aquisição de dados; 18 - PC para registo e tratamento de resultados.

3.2.1. Câmara de Vácuo

A câmara é constituída por aço-inoxidável, apresenta uma forma cilíndrica e divide-se em duas partes: base e topo. A base contém entradas para cada forno individual e o topo permite a ligação ao sistema de vácuo e engloba o sistema de suporte de substratos. Entre o sistema de vácuo e o topo da câmara é colocada uma *trap* metálica contendo azoto líquido que evita a contaminação do sistema de bombagem com os compostos sublimados/vaporizados. Durante a evacuação do sistema pela bomba turbomolecular, a *trap* de N_2 permite que se atinjam pressões reduzidas (p<10^{-5} mbar) de forma mais rápida. A base e o topo são conectados através de um sistema mecânico em dobradiça que permite uma fácil abertura da câmara. Entre a base e o topo é colocado um *o-ring* em viton. Na parte superior da câmara existem três coneções, duas delas permitem a circulação de um fluido para refrigeração do suporte de substratos e na outra é colocada uma válvula para admissão de gases. A vedação das junções metálicas é assegurada com a utilização de *o-rings* de viton lubrificados com Apiezon L. A figura 3.3. apresenta esquematicamente a câmara de vácuo.

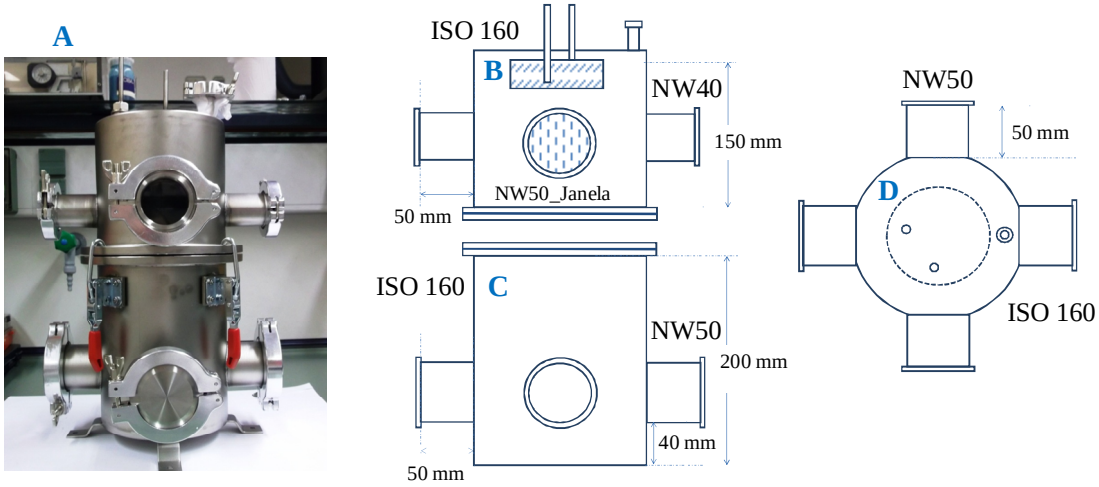


Figura 3.3. Câmara de vácuo do sistema Thin Film VD: A - imagem da câmara; B - representação esquemática do topo da câmara (vista de lado); C - representação esquemática da base da câmara (vista de lado); D - representação esquemática da câmara (vista de cima).

3.2.2. Sistema de Vácuo

O sistema de vácuo utilizado na instalação Thin Film VD é constituído por uma bomba turbomolecular Adixen, modelo ATP80/ACT200TH/ACS2000 e uma bomba de vácuo Pascal 2005 SD. A medição de pressão é feita num transdutor de vácuo Adixen modelo ACC 2009. O sistema de vácuo está ligado de forma direta à câmara por um tubo metálico maleável tipo "fole". A utilização de uma trap metálica com N_2 líquido coopera na evacuação rápida de toda a câmara de deposição. Todas as junções metálicas são garantidas por *o-rings* de viton lubrificados com Apiezon L. O sistema de vácuo permite diminuir a pressão na câmara até 10^{-7} mbar.

3.2.3. Fornos

O sistema Thin Film VD apresenta quatro fornos independentes (planeados, desenhados e construídos neste projeto) que permitem uma efusão seletiva de cada material. A figura 3.4. apresenta esquematicamente a constituição dos fornos e a sua posição dentro da câmara de vácuo. Cada um dos fornos é constituído por uma resistência de aquecimento de 100W tipo cartucho de 150 mm de comprimento (apenas com aquecimento na zona terminal - 50 mm) e diâmetro de 6.5 mm. Os cabos das resistências são protegidos por mantas próprias e conectados até ao sistema elétrico (230 V). Adicionalmente, em cada forno, é incorporado um sensor de temperatura Pt100 que permite uma leitura de temperaturas até 623 K (limite de estabilidade dos sensores). Em cada resistência de aquecimento e sensor de temperatura é colocada uma pasta térmica, de forma a maximizar o contacto térmico com os fornos. Cada forno foi perfurado de acordo com as dimensões das células de Knudsen. Estas são aparafusadas nos fornos de forma a maximizar o contacto térmico forno-célula.

Cada um dos fornos apresenta um sistema individual automático de arrefecimento pela passagem de um fluxo controlado de ar comprimido. De forma adicional, este sistema pode permitir a operação dos fornos a temperaturas baixas. O controlo do arrefecimento pode ser programado a partir de cada um dos controladores de temperatura.

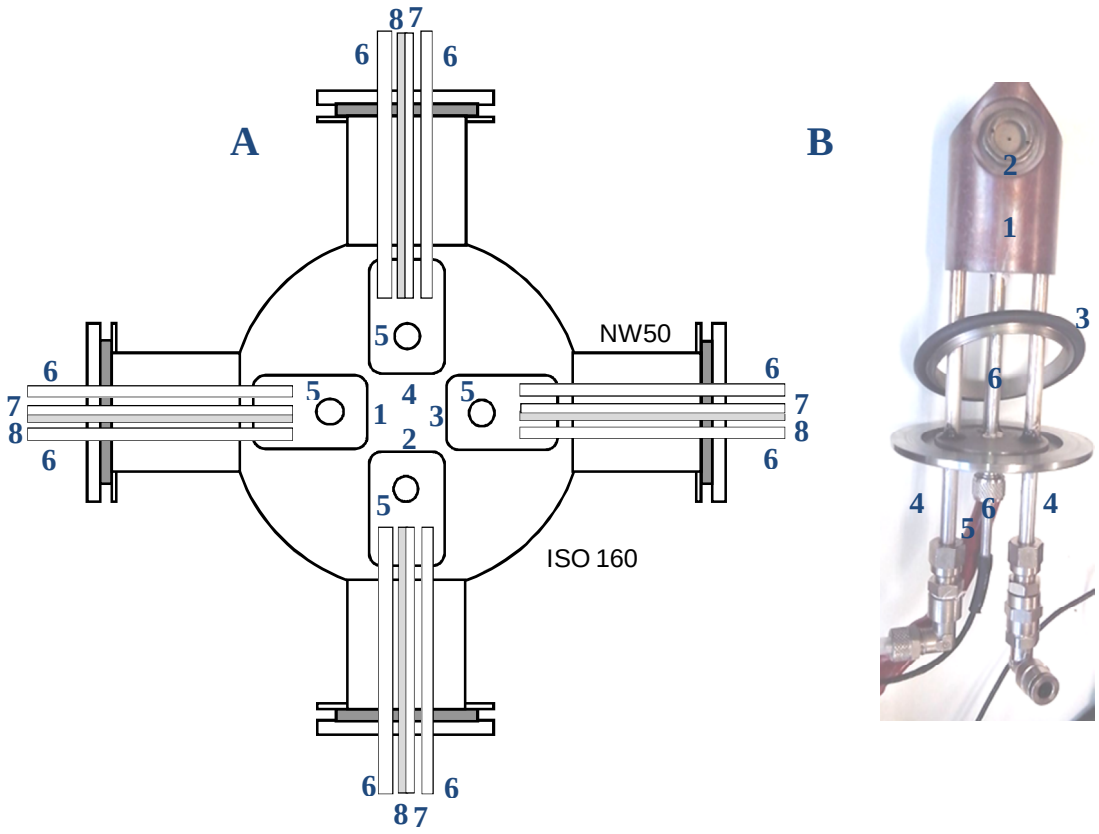


Figura 3.4. A - Representação esquemática da posição dos fornos na câmara (1,2,3,4 - fornos individuais; 5 - local de enroscamento da célula de Knudsen; 6 - sistema automático de arrefecimento dos fornos; 7 - resistências de aquecimento; 8 - sensores de temperatura Pt100); B - imagem de um forno individual (1 - forno em cobre; 2 - célula de Knudsen; 3 - *o-ring* de viton; 4 - sistema automático de arrefecimento dos forno; 5 - resistência de aquecimento do forno; 6 - sensor de temperatura Pt100 do forno).

3.2.4. Células de Efusão

As células de efusão desenvolvidas para o sistema Thin Film VD foram construídas integralmente em aço-inoxidável e ajustam-se a cada um dos fornos por intermédio de um sistema de enroscamento de forma a melhorar o contacto térmico. A célula divide-se em três partes: tampa da célula; corpo da célula; disco perfurado (orifício). A tampa conecta-se com o corpo por intermédio de um sistema de enroscamento e entre eles é colocado um anel e um disco com o orifício de efusão. Apesar desta liga apresentar uma condutividade elétrica bastante inferior ao alumínio (material constituinte das células de efusão dos sistemas de efusão de Knudsen do grupo de investigação), optou-se pela sua utilização de forma a minorar os problemas de decomposição térmica da amostra e à necessidade de se operar a temperaturas bastante elevadas. Com efeito, o aço-inox apresenta uma elevada resistência térmica,

resistência à corrosão e grande durabilidade. Para este sistema foram construídos discos com orifícios de espessura 0.32 mm de diferente diâmetro: 1 mm; 2 mm; 3 mm. A representação esquemática e imagens pormenorizadas de uma das células de efusão e seus constituintes são apresentadas na figura 3.5.

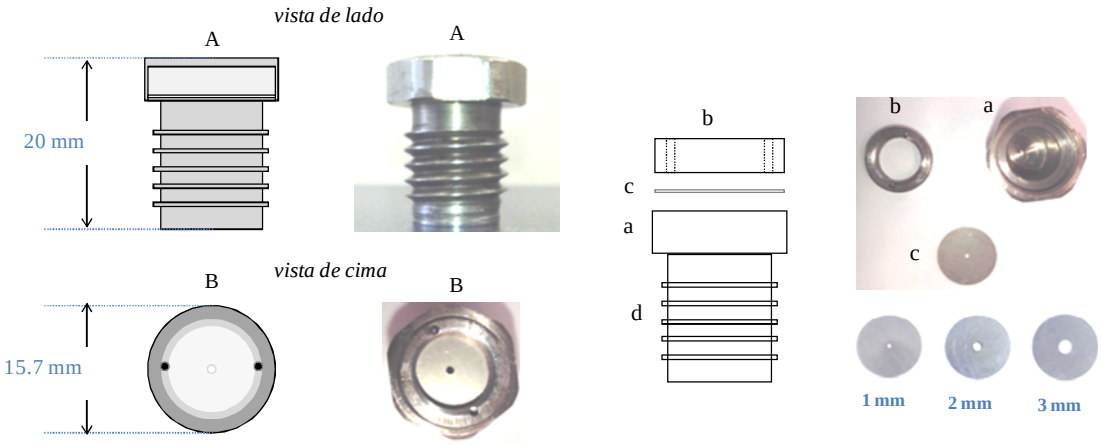


Figura 3.5. Representação esquemática e imagens de uma célula de efusão do sistema Thin Film VD: A - vista de lado; B - vista de cima; a - corpo da célula; b - tampa da célula; c - disco com orifício; d - sistema de enroscamento.

Todas as células foram submetidas a um tratamento de limpeza com solventes apropriados e colocadas no sistema a altas temperaturas sob pressão reduzida. No final de várias experiências verificou-se que a massa de cada célula individual se mantinha constante. Foram utilizados nos testes de medição de pressões de vapor com o sistema Thin Film VD, orifícios com diâmetro de 1 mm. O diâmetro exato de cada orifício é necessário no cálculo da pressão de vapor. Assim, para cada um dos discos de 1mm, relativos a cada uma das quatro células de Knudsen individuais, o diâmetro exato do orifício foi medido por microscopia ótica. A calibração da escala obtida nas imagens foi efetuada por intermédio de um micrómetro, figura 3.6.

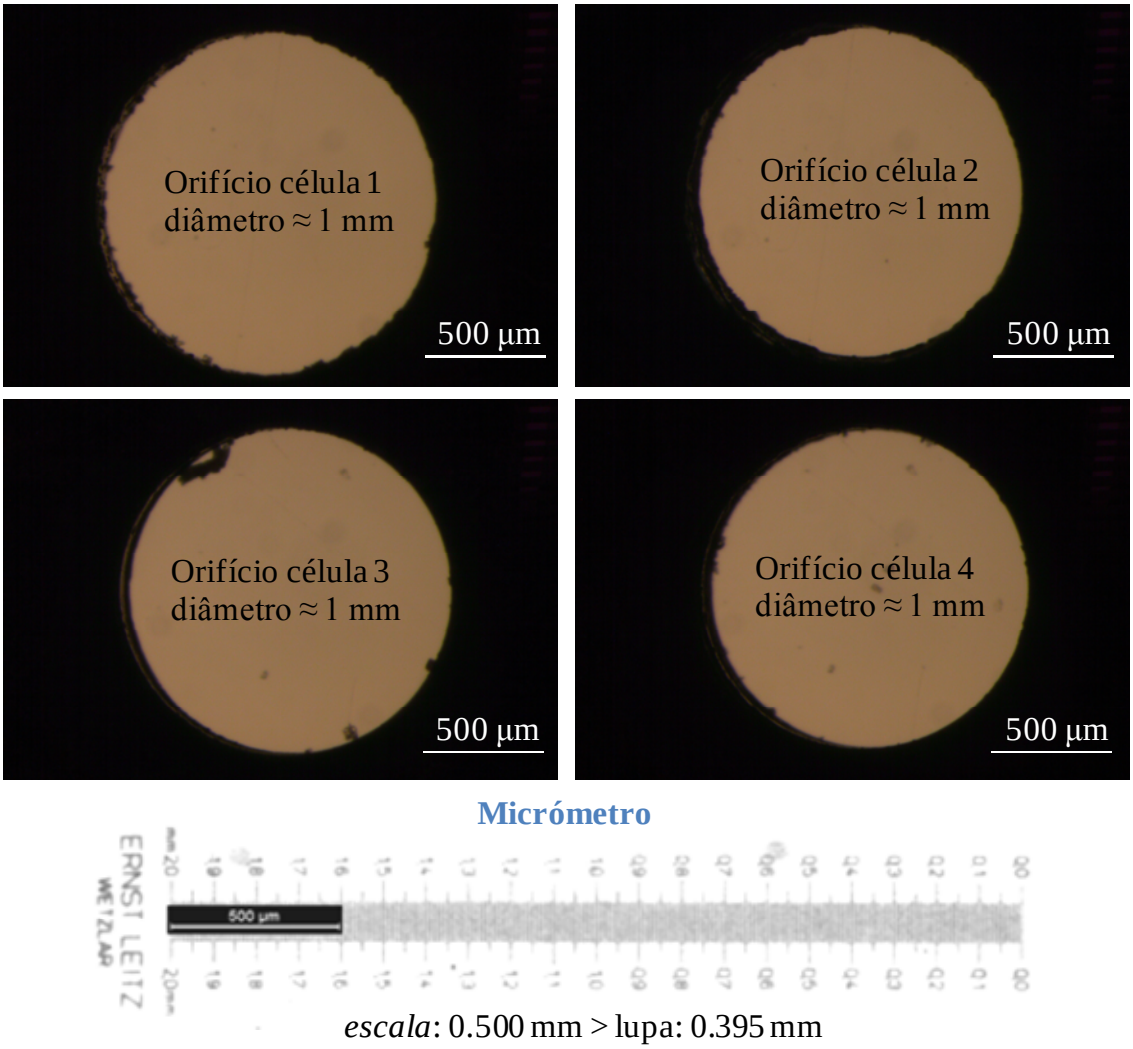


Figura 3.6. Imagens microscópicas dos orifícios das células de Knudsen.

Os orifícios apresentam algumas imperfeições, contudo, pouco significativas relativamente à área disponível para a efusão de moléculas efundidas. A maior desvantagem destes orifícios deve-se à elevada espessura dos discos, que aumenta fortemente a possibilidade de colisões entre as moléculas e a parede do orifício. Por medição precisa do diâmetro e correção de acordo com o micrómetro, os valores exatos para o diâmetro de cada orifício são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Espessura e diâmetro dos orifícios das células de Knudsen.

Orifício	Espessura / mm	Diâmetro / mm
Orifício célula 1	0.320 ± 0.005	1.105 ± 0.020
Orifício célula 2		1.061 ± 0.020
Orifício célula 3		1.066 ± 0.020
Orifício célula 4		1.046 ± 0.020

3.2.5. Sistema de Suporte de Substratos

O sistema de suporte de substratos é constituído por um tubo de cobre maciço aparafusado sobre um sistema de refrigeração. Sobre o tubo é colocado um adaptador sobre o qual se inserem os substratos. Os primeiros testes ao sistema de deposição revelaram que a distância entre os fornos/células de Knudsen e o substrato era demasiado longa e a maioria do composto depositava sobre as paredes da célula (toda a análise de resultados é apresentada no subcapítulo 3.4). Assim, surgiu a necessidade de prolongar o tubo de cobre, utilizando um tubo adicional. O tubo adicional é conectado ao tubo inicial e a sua extensão é controlada de forma mecânica. A figura 3.7. apresenta imagens relativas ao sistema de suporte de substratos.

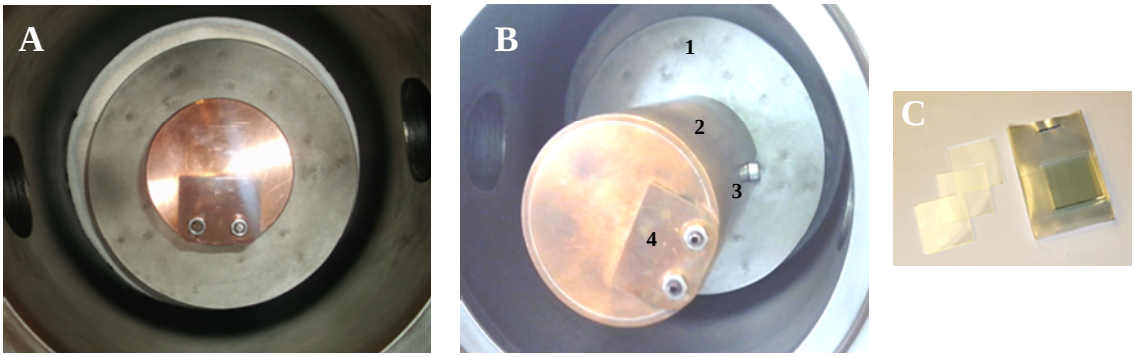


Figura 3.7. Imagens do sistema de suporte e refrigeração de substratos: A - sistema de suporte com o tubo de cobre inicial; B - sistema corrigido por prolongamento do tubo de cobre (1 - sistema de refrigeração do suporte de substratos; 2 - tubo de cobre; 3 - sistema de ajuste do comprimento do tubo de cobre; 4 - sistema de alicerce aos substratos); C - substratos (placas de vidro revestidas por ITO).

A temperatura do substrato é controlada pelo sistema de refrigeração que consiste na passagem de um fluido externo arrefecido sob um tubo de aço-inox em serpentina. Para tal, é utilizado um banho refrigerador Huber que permite a circulação e termostatização de uma mistura etilenoglicol-água.

3.2.6. Sistema Elétrico

O sistema elétrico do sistema Thin Film VD foi planeado e desenvolvido neste projeto, tal como evidencia a figura 3.8. O sistema engloba quatro controladores de temperatura Omron (modelo E5CC-QX3A5M-000) com entrada universal, saída para *solid state relay* (SSR), sensores de temperatura Pt100 a 3 fios e saídas adicionais utilizadas no sistema automático de arrefecimento. Cada controlador é conectado a um SSR (modelo G3PE-225B DC12-24) de 25A/100-240VAC com dissipador. O sistema de alarme e controlo das válvulas de arrefecimento a ar comprimido opera a baixa voltagem (24VAC). Como evidenciado na figura 3.8. o sistema apresenta interruptores manuais que permitem acionar o sistema de arrefecimento e acionar/interromper o aquecimento elétrico em cada forno individual.

A temperatura de cada forno é programada independentemente a partir de cada um dos controladores E5CC. Estes foram previamente ajustados relativamente aos parâmetros PID ideais e o alarme de saída para o sistema de arrefecimento de fornos está programado, para que o arrefecimento seja automaticamente acionado para valores de temperatura superiores a 1ºC, relativamente à temperatura do ponto de controlo. O sistema automático de arrefecimento dos fornos utiliza válvulas eletromagnéticas de 24VAC accionando a passagem de um fluxo de ar comprimido através do sistema.

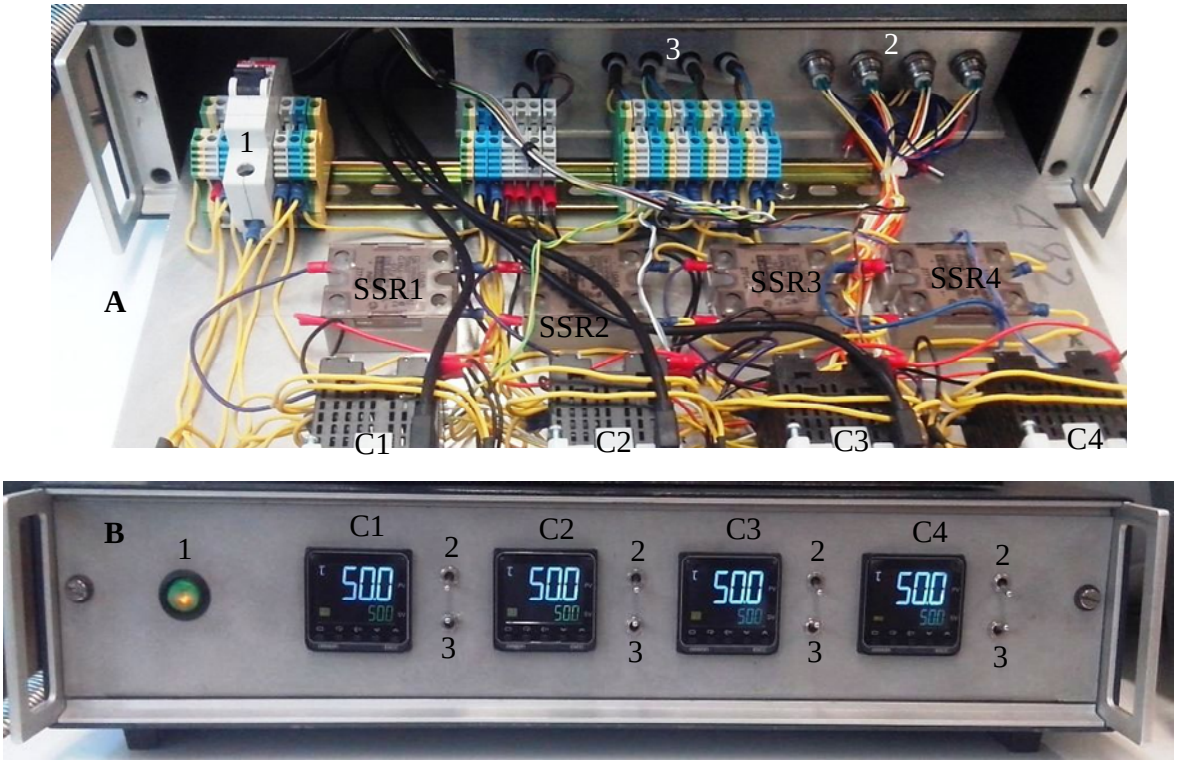


Figura 3.8. Sistema elétrico do Thin Film VD: A - interior da caixa (C1,C2,C3,C4 - controladores de temperatura; SSR1,SSR2,SSR3,SSR4 - *solid state relays*; 1 - interruptor geral; 2 - ligação aos sensores Pt100; 3 - ligação às resistências de aquecimento); B - frente da caixa (C1,C2,C3,C4 - controladores de temperatura; 1 - on/off; 2 - interruptor para acionar o sistema de arrefecimento do forno; 3 - interruptor para interromper/acionar o SSR).

3.2.7. Sistema de Medição e Controlo de Temperatura

Todos os sensores/controladores de temperatura Pt100 foram devidamente calibrados por comparação com um sensor SPRT (25 Ω; Tinsley, 5187A) ligado a um voltímetro digital de elevada precisão Solartron, modelo 7081 de 8-1/2 dígitos. Para tal, foi utilizado um banho de óleo termoestatizado, que permitiu uma calibração entre 50 e 190 ºC. A leitura da temperatura real em cada forno foi obtida de forma indireta a partir da leitura da diferença de potencial elétrico entre dois pontos de cada controlador individual (tensão elétrica). A leitura da tensão elétrica (*ddp*) associada a cada um dos controladores foi efetuada com um sistema de aquisição de dados Agilent 34970A, conectado a um computador via ligação R232, o qual permite um registo e processamento de resultados.

Os dados relativos à calibração dos sensores de temperatura em relação ao sinal de saída em voltagem são apresentados na tabela 3.2. Para cada temperatura foram efetuadas várias medições e calculada a média e o desvio padrão de cada resultado individual.

Tabela 3.2. Dados relativos à calibração de temperatura dos sensores Pt100. C1, C2, C3 e C4 referem-se, respetivamente, ao controlo de temperatura no forno 1, 2, 3 e 4.

T (Control.) / ºC	*T* (real) / ºC	*ddp* (C1) / mV	*ddp* (C2) / mV	*ddp* (C3) / mV	*ddp* (C4) / mV
50	49.20 ± 0.05	30.059 ± 0.007	30.449 ± 0.007	30.316 ± 0.007	30.217 ± 0.007
70	69.50 ± 0.02	31.988 ± 0.003	32.413 ± 0.007	32.275 ± 0.007	32.152 ± 0.007
80	79.58 ± 0.02	-	-	33.234 ± 0.007	33.103 ± 0.007
90	89.71 ± 0.02	33.893 ± 0.002	34.346 ± 0.007	34.196 ± 0.007	34.067 ± 0.007
100	99.80 ± 0.03	34.836 ± 0.002	35.307 ± 0.007	35.154 ± 0.007	35.015 ± 0.007
110	109.87 ± 0.02	35.782 ± 0.003	36.261 ± 0.007	36.103 ± 0.007	35.965 ± 0.007
120	120.01 ± 0.01	36.725 ± 0.005	37.221 ± 0.007	37.060 ± 0.007	36.914 ± 0.007
130	130.11 ± 0.01	37.666 ± 0.001	38.175 ± 0.007	38.007 ± 0.007	37.860 ± 0.007
140	140.17 ± 0.02	38.599 ± 0.001	39.117 ± 0.007	38.950 ± 0.007	38.797 ± 0.007
150	150.30 ± 0.01	39.535 ± 0.001	40.065 ± 0.007	39.892 ± 0.007	39.737 ± 0.007
160	160.35 ± 0.01	40.461 ± 0.001	41.007 ± 0.007	40.828 ± 0.007	40.668 ± 0.007
170	170.44 ± 0.01	41.387 ± 0.001	41.941 ± 0.007	41.761 ± 0.007	41.600 ± 0.007
190	190.57 ± 0.02	43.225 ± 0.003	43.804 ± 0.007	43.615 ± 0.007	43.448 ± 0.007

A figura 3.9. apresenta as representações gráficas da temperatura real de cada forno individual, em função da tensão elétrica gerada em cada um dos controladores de temperatura.

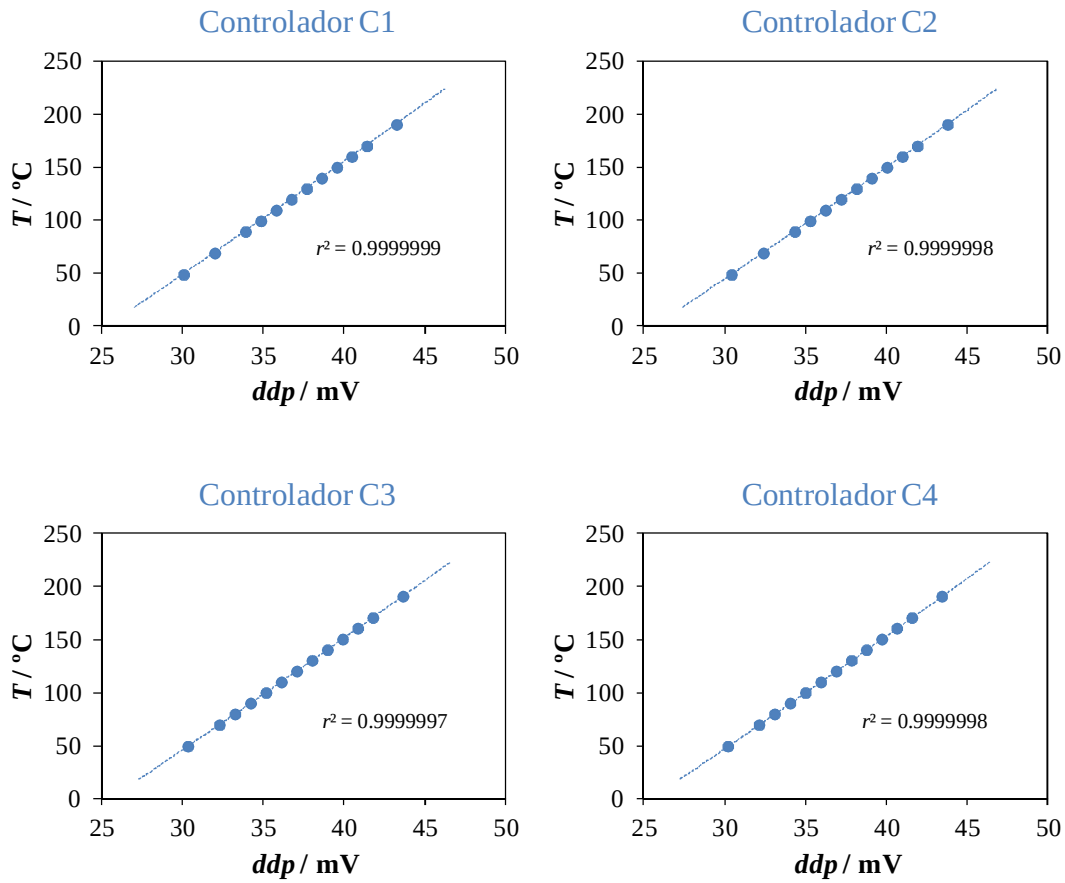


Figura 3.9. Representação gráfica de *T* = *f* (*ddp*) para todos os controladores de temperatura.

A leitura dos valores de *ddp* foi efetuada com o auxílio do *software* de registo de dados *Agilent BenchLink Data Logger* 3, versão 4.3. Os valores de temperatura são derivados de acordo com os parâmetros obtidos pela regressão polinomial (quadrática) das representações gráficas da figura 3.9. Os parâmetros e respetiva conversão são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3. Parâmetros para derivação dos valores de temperatura a partir das leituras de voltagem.

***T* / ºC = *f* (*ddp* / mV)**		**C1**	**C2**	**C3**	**C4**
$a \times ddp^2 + b \times ddp + c$	***a***	0.0179474	0.0198124	0.0196433	0.0173563
	b	9.4212264	9.1163466	9.1811895	9.4039625
	c	-250.2128832	-246.7687062	-247.2296137	-250.7885530
r^2		0.9999999	0.9999998	0.9999997	0.9999998
Δ (*T*) / ºC		0.01	0.01	0.02	0.01

3.2.8. Procedimento Experimental

O sistema Thin Film VD concilia a determinação de pressões de vapor de acordo com o método de efusão de Knudsen com a deposição de filmes finos. Se o objetivo primordial das experiências de efusão for a determinação da volatilidade dos compostos, o tubo de cobre refrigerado a baixas temperaturas funciona como *trap* onde condensam os compostos efundidos e os procedimentos experimentais são análogos aos dos sistemas de efusão de Knudsen tradicionais. Para a deposição de filmes é necessário colocar o substrato no sistema de suporte, atendendo a condições e procedimentos de limpeza bastante exigentes.

3.2.8.1. Determinação de Pressões de Vapor

O sistema Thin Film VD permite determinar pressões de vapor pelo método gravimétrico tradicional. Um dos aperfeiçoamentos futuros do sistema prevê a utilização de uma microbalança de cristal de quartzo localizada junto do sistema de suporte de substratos.

De forma a facilitar a descrição do procedimento experimental, tomemos como referência a figura 3.2. Inicialmente, procede-se à limpeza de todos os componentes do sistema, incluindo a câmara de vácuo (1), a *trap* metálica (9), o tubo de cobre e respetivo sistema de refrigeração (5 e 6), os fornos e respetivas células de Knudsen (2). O sistema pode ser limpo com acetona e/ou diclorometano. Os fornos (2) são retirados, limpos de forma cuidadosa e colocados no interior da câmara de deposição (1). Previamente à evacuação do sistema pela bomba turbomolecular (11) é colocado azoto líquido na *trap* metálica (9), de forma a evitar contaminações da bomba. A bomba (11) é ligada e a válvula (10) que faz comutação entre o sistema de vácuo e a câmara é aberta. Enquanto o sistema é evacuado e limpo, é efetuada uma limpeza das células de Knudsen. Depois de bem limpas e secas, coloca-se uma amostra de composto (≈ 200 mg) no interior do corpo de cada uma das células. Para se garantir uma boa homogeneização da amostra, o composto é prensado. De seguida, as células são limpas, pesadas (numa balança Mettler, modelo AE163 com resolução de 0.01 mg) e colocadas no interior dos respetivos fornos. Para abrir o sistema, a válvula (10) que permite a ligação entre o sistema de vácuo e câmara é fechada e procede-se à abertura da válvula para admissão de gases (7). Depois do sistema estar montado, a válvula (10) é aberta de forma progressiva e controlada até a pressão lida pelo sensor (8) e registada no display da bomba (11) atingir uma pressão de cerca de 1 mbar. A

temperatura pretendida para a efusão é programada em cada um dos controladores de temperatura. Nestas condições, o sistema deve ser estabilizado durante 5 a 10 minutos. Posteriormente, a válvula é totalmente aberta (a pressão registada deve rapidamente atingir 10^{-5} mbar) e procede-se a uma contagem do tempo de efusão. O tempo de efusão escolhido deve garantir que a perda de massa seja significativa. Para finalizar a experiência, deve-se parar a contagem do tempo, e, concomitantemente, fechar a válvula comutadora com o sistema de vácuo (10) e abrir a válvula para admissão de gases (7). Os controladores de temperatura são programados para uma temperatura de 50ºC e automaticamente o sistema de auto-arrefecimento dos fornos é desencadeado. Após o arrefecimento, as células são retiradas e colocadas num exsicador durante cerca de uma hora. De seguida, procede-se à pesagem final das células e determinação da massa de composto efundida. A pressão de vapor relativa a cada uma das amostras é determinada de acordo com a equação 2.50 (capítulo 2) e, adicionalmente, a dependência da pressão com a temperatura permite derivar as propriedades termodinâmicas de transição fásica. Todo o procedimento descrito deve ser aplicado para várias temperaturas (8 a 15 pontos experimentais, num intervalo de cerca de 30ºC).

Este sistema permite a obtenção de pressões de vapor para amostras de OSCs presentes em quatro células de efusão distintas, de diferente massa e cujos orifícios de efusão apresentam diâmetros desiguais (figura 3.6.; tabela 3.1.). De forma a otimizar este sistema, futuramente, podem ser utilizados orifícios de diâmetro alternativo (embora próximos de 1 mm) e, particularmente, discos de menor espessura. Foram efetuados testes de medição de pressões de vapor com alguns compostos orgânicos de referência, nomeadamente, ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona, 1,3,5-trifenilbenzeno e perileno, e os resultados obtidos apresentaram uma excelente concordância com os valores recomendados (subcapítulo 3.3) na literatura.

3.2.8.2. Deposição de Filmes Finos

A deposição de filmes por sublimação/vaporização sob pressão reduzida pode ser efetuada de forma independente à determinação de pressões de vapor, contudo, é vantajoso conciliar as duas metodologias experimentais, visto que a taxa de deposição sobre o substrato é fortemente dependente da pressão de vapor que regula o fluxo de massa efundido. Para a maioria dos compostos utilizados, as pressões de vapor foram determinadas previamente com outros métodos. Os testes relativos à deposição de filmes foram efetuados de acordo com várias condições experimentais: temperatura do forno; pressão de vapor do composto; tempo de efusão; temperatura do substrato; natureza do substrato; distância entre as células de Knudsen e o substrato. O procedimento experimental basilar para a deposição de filmes é análogo ao verificado em 3.2.8.1., no entanto, é necessária a introdução de um substrato no suporte do tubo de cobre refrigerado. No sistema Thin Film VD foram testados substratos de vidro e substratos de vidro revestidos com ITO. Os substratos devem ser limpos de acordo com um procedimento bastante rigoroso, de forma a não influenciarem a adesão do filme à sua superfície (3.2.8.2.1.). No fim de cada experiência, os substratos devem ser retirados de forma bastante cuidadosa e imediatamente guardados num local bem limpo e seco.

De acordo com os materiais utilizados e as temperaturas utilizadas em cada forno, o sistema Thin Film VD permite a formação de monofilmes, multicamadas (compósitos) e materiais híbridos. A formação de um determinado monofilme A implica um processo simples de efusão em que numa ou mais células de Knudsen é colocado um composto A. De acordo com a pressão de vapor pretendida para a efusão (condicionante do fluxo molecular e respetiva taxa de deposição sobre o substrato), é introduzida uma determinada temperatura nos controladores. Por evacuação do sistema (deposição sob pressão reduzida) e de acordo com todos os procedimentos apresentados em 3.2.8.1., o composto sublima/vaporiza (deposição por sublimação/vaporização) e é depositado sob a superfície arrefecida do substrato formando um monofilme ou nanocristais, dependendo da natureza do composto e da natureza do substrato. A formação de multicamadas de diferentes compostos (compósitos) implica que nos fornos sejam colocados compostos de diferente natureza química: composto A; composto B; composto C; composto D. Tomemos como exemplo a formação de um compósito estruturado do tipo ABCD. Inicialmente, é apenas ligado o forno relativo à amostra A e os restantes fornos são desligados, pelo que se forma um monofilme de A. De seguida, o forno de A é desligado e o sistema deve estabilizar durante alguns minutos antes de se aumentar a temperatura do forno

B. Após alguns minutos, o forno B é ligado e a temperatura necessária à efusão do composto é devidamente programada. B será então depositado sobre a superfície do monofilme A, dando origem a uma bicamada. De acordo com o tempo de efusão estipulado, o forno B é desligado, o sistema é estabilizado e procede-se à efusão de C e posteriormente de D, seguindo o mesmo procedimento. A escolha dos tempos de efusão e das pressões de vapor e a natureza de cada uma das superfícies (substrato, composto A, composto B e composto C), incluindo as interfaces, condicionam a morfologia e a espessura de cada um dos filmes. Similarmente, a formação de materiais híbridos pressupõe a utilização de diferentes materiais (A, B, C, D), contudo, a efusão de dois ou mais compostos pode ser simultânea e o filme final pode ser do tipo A+B+C+D (material híbrido), ou AB+CD (material compósito e híbrido), entre outros. Para tal deve ser programado em cada forno, a temperatura necessária à sublimação/vaporização de cada um dos compostos individuais.

Neste trabalho foram testadas algumas condicionantes da morfologia dos filmes/nanoestruturas depositadas, nomeadamente, a distância das células ao substrato, diferentes tempos de efusão e diferentes pressões de vapor (diferentes taxas de deposição). Foram obtidos filmes finos e nanocristais de alguns materiais típicos de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs), nomeadamente, 8-hidroxiquinolinas metálicas, trifenilaminas, rubreno e líquidos iónicos. Em algumas experiências foi também testada a deposição de compósitos e materiais híbridos (subcapítulo 3.4). Todos os compostos foram depositados sobre ITO e a sua morfologia analisada por microscopia eletrónica de varrimento. Em alguns casos foi necessário efetuar um corte transversal sobre a placa de ITO que contem a amostra, para visualização da topografia do filme em secção. Para tal, foi utilizado um disco de corte em diamante.

3.2.8.2.1. Limpeza dos substratos

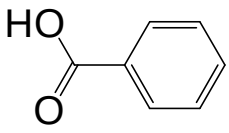
Uma limpeza rigorosa dos substratos é essencial para que a adesão do filme não seja influenciada pela existência de impurezas sobre a superfície das placas de vidro revestidas por ITO. Adicionalmente, a morfologia dos filmes/nanoestruturas é dependente das condições de limpeza, nomeadamente da natureza química do solvente utilizado.

Para este trabalho, adotou-se um procedimento de limpeza de substratos rigoroso (três processos de lavagem/secagem): inicialmente, os substratos foram mergulhados em acetona e colocados durante 30 minutos em banho ultrassónico - de seguida, procedeu-se à remoção do solvente e secagem dos substratos com N_2; num segundo passo, os substratos foram mergulhados em etanol (durante 30 minutos) e o procedimento de lavagem/secagem foi análogo ao efetuado com acetona; no terceiro processo de lavagem, os substratos foram mergulhados em água millipore e aplicou-se o mesmo procedimento experimental; após as lavagens, os substratos foram colocados num recipiente de vidro fechado (apenas com pequenos orifícios) e secos na estufa durante 24 horas - os substratos foram então recolhidos da estufa, limpos novamente por N_2 e guardados num recipiente apropriado (fechado e seco); todo o manuseamento dos substratos foi efetuado com luvas e com o auxílio de uma pinça.

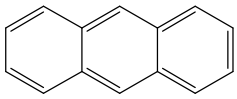
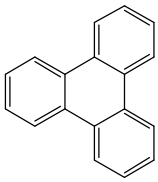
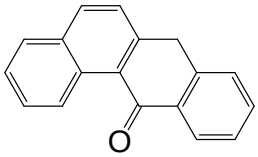
3.3. Determinação de Pressões de Vapor e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica com o Sistema Thin Film VD

O sistema Thin Film VD foi testado com seis compostos orgânicos de referência (ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona, 1,3,5-trifenilbenzeno e perileno), cujas pressões de vapor e respetivas propriedades termodinâmicas de sublimação, foram determinadas por vários investigadores, com ênfase para as entalpias de sublimação. A tabela 3.4. ilustra a estrutura molecular dos compostos utilizados e respetivas entalpias de sublimação a T=298.15 K.

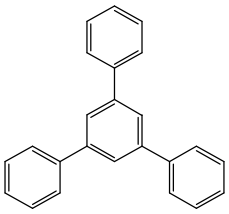
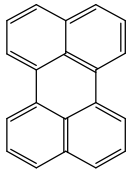
Tabela 3.4. Estrutura molecular e entalpias de sublimação recomendadas para o ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona, 1,3,5-trifenilbenzeno e perileno.

Composto/ Estrutura Molecular	$\Delta_s^g H_m^o$ (T=298.15 K) / kJ.mol^{-1}	Referência
Ácido benzoico Número CAS: 65-85-0 fração mássica=0.999 	91.4±0.5	M.J.S. Monte et al. 2006[3.4]
	90.4±0.5	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 2006[3.2]
	92.1±2.6	L.M.N.B.F. Santos et al. 2004[3.5]
	93.9±3.1	L.M.N.B.F. Santos et al. 2004[3.5]
	88.3±0.5	T. Kyiobayashi et al. 2001[3.6]
	89.7±1.0	R. Sabbah et al. 1999[3.7]
	92.0±0.5	W. Zielenkiewicz et al. 1999[3.8]
	91.0±0.8	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 1995[3.9]
	89.9±0.8	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 1995[3.9]
	89.4±0.3	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 1995[3.9]
	89.2±0.5	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 1990[3.1]
	89.1±0.3	L.A. Torres-Gomez et al. 1988[3.10]
	95.1±1.8	E. Kaiserberger et al. 1985[3.11]
	91.2±0.6	O.T. Glukhova et al. 1985[3.12]
	88.9±0.3	S. Murata et al. 1982[3.13]
	92.0±0.2	C.G. de Kruif et al. 1992[3.14]
	90.5±0.1	M. Colomina et al. 1982[3.15]
	90.4±1.0	C.G. de Kruif[3.14]
	93.1±0.4	C.G. de Kruif et al. 1975[3.16]
	92.8±0.2	M.R. Arshadi et al. 1974[3.17]
	88.3±0.2	C.G. de Kruif et al. 1973[3.18]
	89.1±0.3	L. Malaspina et al. 1973[3.19]
	89.0±0.4	L. Malaspina et al. 1973[3.19]
	88.5±2.9	M.J. Nowak et al. 1978[3.20]
	86.9±1.6	H.G. Wiedeman et al. 1972[3.21]
	89.5±0.2	E. Morawetz et al. 1972[3.22]
	90.9	M. Davies et al. 1965[3.23]
	valor médio: **90.5±1.9**	

Continuação da tabela 3.4.

Antraceno Número CAS: 120-12-7 fração mássica=0.999 	101.8±0.3	L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3]
	100.6±0.9	L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3]
	98.8±3.3	J. L. Goldfarb et al. 2008[3.24]
	100.2±0.4	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 2006[3.2]
	100.8±1.7	L.M.N.B.F. Santos et al. 2004[3.5]
	98.8	F. Emmenegger et al. 1999[3.25]
	100.7	V. Oja et al. 1999[3.26]
	101.8	V. Oja et al. 1999[3.26]
	103.7	P.C. Hansen et al. 1986[3.27]
	100.0	B.F. Rordorf et al. 1985[3.28]
	96.7	R. Bender et al. 1983[3.29]
	102.0	C.G. de Kruif et al. 1980[330]
	101.3	C.G. de Kruif et al. 1980[3.30]
	96.9	A.B. Macknick et al. 1979[3.31]
	99.1	J.W. Taylor et al. 1976[3.32]
	98.2±1.6	J.W. Taylor et al. 1976[3.32]
	103.6±0.5	L. Malaspina et al. 1973[3.19]
	102.2±0.8	L. Malaspina et al. 1973[3.19]
	99.9±1.1	J.D. Kelley et al. 1964[3.33]
	103.2±2.1	R.S. Bradley et al. 1953[3.34]
	100.1±1.2	G.W. Sears et al. 1949[3.35]
		valor médio: **100.5±2.0**
Trifenileno Número CAS: 217-59-4 fração mássica=0.999 	119.0±0.6	L. M. S. S. Lima et al. 2009[3.36]
	119.5±2.4	C.G. de Kruif et al. 1980[3.30]
	120.6±4.1	H. Hoyer et al. 1958[3.37]
		valor médio: **119.7±0.8**
Benzantrona Número CAS: 82-05-3 fração mássica=0.999 	125.3±1.1	L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3]
	125.4±1.1	L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3]
	125.4±1.0	L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3]
	125.6±0.6	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 2006[3.2]
	126.0±0.5	C.A.D. Sousa et al. 2003[3.38]
	128.0±2.1	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 1999[3.39]
	124.5±0.6	M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 1999[3.39]
	121.8±5.4	P.M. Burkinshaw et al. 1984[3.40]
		valor médio: **125.3±1.7**

Continuação da tabela 3.4.

1,3,5-Trifenilbenzeno Número CAS: 612-71-5 fração mássica=0.999 	147.7±1.0 147.9±1.1 148.4±1.0 149.5±1.0 148±4 145.7±1.2 148.5±1.1 146.8±1.8 147.9±1.2 146.8±0.9 146.8±0.7 valor médio: **147.6±1.0**	L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3] L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3] L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3] L.M.N.B.F. Santos et al. 2011[3.3] R. Gutzler et al. 2010[3.41] M.A.V. Ribeiro da Silva et al. 2006[3.2] S.P. Verevkin et al. 1997[3.42] L. Malaspina et al. 1974[3.43] L. Malaspina et al. 1974[3.43] N. Wakayama et al. 1967[3.44] H. Hoyer et al. 1958[3.37]
Perileno Número CAS: 198-55-0 fração mássica=0.999 	133.2±0.6 131.0±2.3 137.2±4.5 134.6±5.4 valor médio: **134.0±2.6**	L. M. S. S. Lima et al. 2009[3.36] J. L. Goldfarb et al. 2008[3.24] V. Oja et al. 1998[3.45] I. Inokuchi et al. 1952[3.46]

Os valores de $\Delta_s^g H_m^o$ (T=298.15 K) apresentados na tabela 3.4. foram derivados a partir de valores experimentais de $\Delta_s^g H_m^o$ (<T>) - determinados por métodos diretos (microcalorimetria calvet, método estático, entre outros) ou indiretos (nomeadamente, a partir da dependência das pressões de vapor com a temperatura, obtida a partir de métodos de efusão de Knudsen). $\Delta_s^g H_m^o$ (T=298.15 K) foi calculado para cada um dos compostos, utilizando a expressão 3.1.

$$\Delta_s^g H_m^o\left(T=298.15\text{K}\right)=\Delta_s^g H_m^o\left(\left\langle T\right\rangle\right)+\Delta_s^g C_{p,m}^o\left(T=298.15\text{K}\right)\times\left(298.15-\left\langle T\right\rangle\right) \quad (3.1)$$

Para o ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona, 1,3,5-trifenilbenzeno e perileno, foram considerados valores recomendados de $\Delta_s^g C_{p,m}^o$ (T=298.15 K) de -44.4, -27.0, -39.9, -29.0, -37.3 e -42.6 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, respetivamente. [3.2,3.3,3.47] Para cada um dos compostos foi calculada a média e o desvio padrão de todos os valores disponíveis de $\Delta_s^g H_m^o$ (T=298.15 K), sendo esse o valor de referência para comparação com os valores obtidos com o sistema Thin Film VD.

As propriedades termodinâmicas de sublimação (entalpias, entropias e energias de Gibbs) foram determinadas a partir da dependência das pressões com a temperatura, seguindo os pressupostos teóricos do método de efusão de Knudsen. Para cada uma das experiências de efusão (seguindo o procedimento experimental apresentado em 3.2.8.1.), a pressão de vapor foi calculada de acordo com a equação 3.2.

$$p = \frac{m}{\omega_o \times A_o \times t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3.2)$$

m é a massa efundida (calculada pela diferença entre as massas final e inicial da célula de Knudsen), *t* o tempo de efusão, *T* a temperatura, *R*=8.314462 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, *M* a massa molar, ω_o o fator de probabilidade de transmissão de moléculas em fase gasosa através do orifício de efusão e A_o denota a área de cada orifício.

De acordo com os resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD, a derivação das entalpias de sublimação a partir da dependência das pressões de vapor (calculadas utilizando os fatores de Clausing, equação 3.3, e de Dushman, equação 3.4) com a temperatura, conduz a valores bastante concordantes com os recomendados. Tomando como referência a dependências das pressões de vapor com a temperatura obtida por Ribeiro da Silva et al. [3.2] e Santos et al. [3.3,3.4] para o ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona e 1,3,5-trifenilbenzeno (valores de elevadíssima concordância e grau de confiança), os valores das pressões de vapor obtidas com o sistema Thin Film VD são ligeiramente inferiores (verifica-se um desvio máximo de 0.1 Pa nos valores calculados com o fator de Clausing e um desvio máximo de 0.2 Pa nos valores calculados com o fator de Dushman). Este desvio deve-se, provavelmente, à elevada espessura do disco que contém o orifício, contribuindo para um aumento de possíveis colisões entre as moléculas gasosas e as paredes do orifício. Desta forma, foi necessário aplicar um fator corretivo e estabelecer uma nova fórmula de cálculo para o valor de ω_o característico das células de efusão utilizadas. Para o ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona e 1,3,5-trifenilbenzeno, derivou-se, a partir da fórmula geral $\omega_o = \left[1 + k \times l/r\right]^{-1}$, o valor de *k* relativo a cada uma das experiências individuais, para que as pressões de vapor fossem coincidentes com as determinadas por Ribeiro da Silva e Santos.

Foi obtido um valor concordante para todos os compostos, de valor médio *k*=0.75±0.07. Assim, para o sistema Thin Film VD, as pressões de vapor são determinadas utilizando o valor de ω_o calculado de acordo com a equação 3.5.

$$\omega_o(\text{Clausing}) = \left[1 + \frac{1}{2} \times \frac{l}{r}\right]^{-1} \quad (3.3)$$

$$\omega_o(\text{Dushman}) = \left[1 + \frac{3}{8} \times \frac{l}{r}\right]^{-1} \quad (3.4)$$

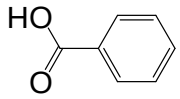
$$\omega_o(\text{Thin Film VD}) = \left[1 + \frac{3}{4} \times \frac{l}{r}\right]^{-1} \quad (3.5)$$

A tabela 3.5. apresenta os parâmetros relativos a cada uma das células de Knudsen, nomeadamente, a área de cada um dos orifícios e respetivos fatores de probabilidade de transmissão de moléculas em fase gasosa. As tabelas 3.6., 3.7., 3.8., 3.9., 3.10. e 3.11. apresentam os valores experimentais das pressões de vapor obtidas pelo sistema Thin Film VD, determinadas de acordo com a equação 3.2 e utilizando o valor de ω_o calculado pela equação 3.5. Para cada um dos compostos, a representação gráfica da dependência das pressões com a temperatura é apresentada (figuras 3.10., 3.11. e 3.12.).

Tabela 3.5. Parâmetros geométricos relativos a cada um dos orifícios de efusão.

Célula	**Orifício**				**ω_o**		
	espessura *l* / mm	diâmetro (2×*r*) / mm	*l*/*r*	área / mm^2	Clausing	Dushman	Thin Film VD
C1	0.320±0.005	1.105±0.020	0.5792	0.9590	0.7754	0.8216	0.6972
C2		1.061±0.020	0.6032	0.8841	0.7683	0.8155	0.6885
C3		1.066±0.020	0.6004	0.8925	0.7691	0.8162	0.6895
C4		1.046±0.020	0.6119	0.8593	0.7657	0.8134	0.6855

Tabela 3.6. Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do ácido benzoico com o sistema Thin Film VD.



M = 122.122 g.mol^{-1}
R=8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C1) = 0.6972 A_o (C1) = 0.9590 mm^2
ω_o (C2) = 0.6885 A_o (C2) = 0.8841 mm^2
ω_o (C3) = 0.6895 A_o (C3) = 0.8925 mm^2
ω_o (C4) = 0.6855 A_o (C4) = 0.8593 mm^2

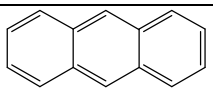
$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1	C1	27.578	**296.41**	19932	3.40	**0.0908**
	C2	27.954	**296.71**	19932	3.13	**0.0919**
	C3	27.833	**296.67**	19932	3.06	**0.0889**
	C4	27.718	**296.36**	19932	3.06	**0.0928**
2	C1	27.768	**298.39**	18378	3.97	**0.115**
	C2	28.148	**298.69**	18378	3.71	**0.119**
	C3	28.031	**298.71**	18378	3.73	**0.118**
	C4	27.907	**298.31**	18378	3.57	**0.118**
3	C1	27.960	**300.38**	13229	3.65	**0.148**
	C2	28.345	**300.70**	13229	3.28	**0.146**
	C3	28.223	**300.69**	13229	3.37	**0.148**
	C4	28.099	**300.31**	13229	3.24	**0.149**
4	C1	28.152	**302.39**	9760	3.48	**0.192**
	C2	28.539	**302.69**	9760	3.02	**0.183**
	C3	28.421	**302.73**	9760	3.11	**0.186**
	C4	28.293	**302.33**	9760	2.98	**0.186**
5	C1	28.342	**304.37**	12485	4.97	**0.215**
	C2	28.730	**304.64**	12485	4.47	**0.212**
	C3	28.609	**304.67**	12485	4.62	**0.217**
	C4	28.483	**304.30**	12485	4.40	**0.216**
6	C1	28.532	**306.36**	7645	4.05	**0.287**
	C2	28.927	**306.67**	7645	3.75	**0.292**
	C3	28.808	**306.72**	7645	3.73	**0.287**
	C4	28.676	**306.30**	7645	3.62	**0.291**
7	C1	28.725	**308.37**	6333	4.39	**0.377**
	C2	29.119	**308.64**	6333	3.92	**0.369**
	C3	28.999	**308.68**	6333	4.05	**0.378**
	C4	28.868	**308.30**	6333	3.98	**0.387**
8	C1	28.917	**310.37**	4877	4.33	**0.484**
	C2	29.311	**310.61**	4877	3.80	**0.467**
	C3	29.192	**310.67**	4877	3.90	**0.474**
	C4	29.062	**310.31**	4877	3.70	**0.469**

Continuação da tabela 3.6.

9	C1	29.106	**312.35**	4642	4.99	**0.588**
	C2	29.505	**312.61**	4642	4.65	**0.602**
	C3	29.382	**312.64**	4642	4.52	**0.579**
	C4	29.251	**312.29**	4642	4.55	**0.608**
10	C1	29.296	**314.34**	5145	7.00	**0.746**
	C2	29.697	**314.58**	5145	6.41	**0.751**
	C3	29.572	**314.61**	5145	6.33	**0.733**
	C4	29.441	**314.27**	5145	6.29	**0.761**
11	C1	29.488	**316.36**	3615	6.14	**0.935**
	C2	29.891	**316.58**	3615	5.50	**0.920**
	C3	29.771	**316.66**	3615	5.55	**0.918**
	C4	29.635	**316.29**	3615	5.40	**0.933**
12	C1	29.679	**318.36**	3943	7.97	**1.116**
	C2	30.088	**318.61**	3943	7.24	**1.114**
	C3	29.966	**318.68**	3943	7.30	**1.111**
	C4	29.827	**318.29**	3943	7.15	**1.136**

Tabela 3.7. Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do antraceno com o sistema Thin Film VD.



M = 178.230 g.mol^{-1}
R=8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C1) = 0.6972 A_o (C1) = 0.9590 mm^2
ω_o (C2) = 0.6885 A_o (C2) = 0.8841 mm^2
ω_o (C3) = 0.6895 A_o (C3) = 0.8925 mm^2
ω_o (C4) = 0.6855 A_o (C4) = 0.8593 mm^2

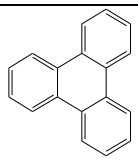
$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1	C1	31.352	**335.95**	23424	4.87	**0.0976**
	C2	31.772	**336.03**	23424	4.18	**0.0920**
	C3	31.629	**335.96**	23424	4.25	**0.0925**
	C4	31.506	**335.87**	23424	4.18	**0.0951**
2	C1	31.586	**338.42**	17356	4.67	**0.127**
	C2	32.011	**338.51**	17356	4.03	**0.120**
	C3	31.866	**338.43**	17356	4.08	**0.120**
	C4	31.740	**338.33**	17356	3.90	**0.120**
3	C1	31.827	**340.97**	17793	6.11	**0.162**
	C2	32.254	**341.03**	17793	5.22	**0.152**
	C3	32.108	**340.96**	17793	5.27	**0.152**
	C4	31.981	**340.86**	17793	5.19	**0.157**
4	C1	32.064	**343.47**	18669	8.17	**0.208**
	C2	32.493	**343.52**	18669	6.95	**0.194**
	C3	32.346	**343.45**	18669	7.14	**0.197**
	C4	32.218	**343.35**	18669	6.80	**0.196**
5	C1	32.301	**345.98**	7210	4.11	**0.272**
	C2	32.733	**346.01**	7210	3.52	**0.255**
	C3	32.586	**345.96**	7210	3.56	**0.255**
	C4	32.456	**345.86**	7210	3.50	**0.262**
6	C1	32.532	**348.42**	12227	8.90	**0.348**
	C2	32.968	**348.46**	12227	7.34	**0.315**
	C3	32.822	**348.43**	12227	7.68	**0.326**
	C4	32.688	**348.30**	12227	7.44	**0.330**
7	C1	32.774	**350.99**	7772	7.12	**0.439**
	C2	33.212	**351.01**	7772	5.99	**0.406**
	C3	33.062	**350.94**	7772	6.14	**0.412**
	C4	32.931	**350.87**	7772	5.94	**0.416**
8	C1	33.008	**353.47**	5514	6.41	**0.560**
	C2	33.449	**353.48**	5514	5.60	**0.537**
	C3	33.298	**353.42**	5514	5.62	**0.533**
	C4	33.167	**353.36**	5514	5.54	**0.549**

Continuação da tabela 3.7.

9	C1	33.245	**355.98**	4245	6.39	**0.727**
	C2	33.691	**356.01**	4245	5.47	**0.684**
	C3	33.540	**355.95**	4245	5.56	**0.687**
	C4	33.404	**355.86**	4245	5.32	**0.687**
10	C1	33.479	**358.47**	3188	5.97	**0.908**
	C2	33.927	**358.48**	3188	5.16	**0.862**
	C3	33.777	**358.44**	3188	5.41	**0.894**
	C4	33.641	**358.36**	3188	5.14	**0.887**

Tabela 3.8. Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do trifenileno com o sistema Thin Film VD.



M = 228.289 g.mol^{-1}
R=8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C1) = 0.6972 A_o (C1) = 0.9590 mm^2
ω_o (C2) = 0.6885 A_o (C2) = 0.8841 mm^2
ω_o (C3) = 0.6895 A_o (C3) = 0.8925 mm^2
ω_o (C4) = 0.6855 A_o (C4) = 0.8593 mm^2

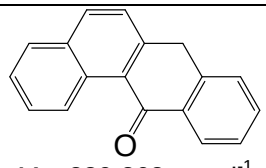
$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1	C1	35.823	**383.47**	11036	-3.38	**0.136**
	C2	36.303	**383.45**	11036	-3.34	**0.147**
	C3	36.139	**383.37**	11036	-3.34	**0.146**
	C4	35.997	**383.36**	11036	-2.93	**0.134**
2	C1	36.055	**385.95**	9248	-3.60	**0.173**
	C2	36.538	**385.93**	9248	-3.54	**0.187**
	C3	36.373	**385.85**	9248	-3.51	**0.183**
	C4	36.232	**385.87**	9248	-3.14	**0.171**
3	C1	36.290	**388.47**	13305	-6.51	**0.218**
	C2	36.774	**388.41**	13305	-6.37	**0.234**
	C3	36.608	**388.35**	13305	-6.42	**0.234**
	C4	36.464	**388.34**	13305	-5.66	**0.215**
4	C1	36.518	**390.92**	6300	-3.80	**0.270**
	C2	37.009	**390.91**	6300	-3.75	**0.292**
	C3	36.844	**390.86**	6300	-3.70	**0.285**
	C4	36.697	**390.84**	6300	-3.31	**0.267**
5	C1	36.756	**393.47**	6588	-5.07	**0.345**
	C2	37.247	**393.43**	6588	-4.94	**0.370**
	C3	37.080	**393.37**	6588	-4.86	**0.360**
	C4	36.932	**393.34**	6588	-4.29	**0.332**
6	C1	36.987	**395.95**	4565	-4.39	**0.433**
	C2	37.481	**395.90**	4565	-4.30	**0.466**
	C3	37.312	**395.83**	4565	-4.21	**0.451**
	C4	37.166	**395.84**	4565	-3.73	**0.417**
7	C1	37.220	**398.46**	4100	-4.84	**0.533**
	C2	37.718	**398.42**	4100	-4.84	**0.586**
	C3	37.548	**398.35**	4100	-4.78	**0.572**
	C4	37.398	**398.33**	4100	-4.18	**0.523**
8	C1	37.451	**400.94**	6499	-9.45	**0.659**
	C2	37.950	**400.88**	6499	-9.20	**0.704**
	C3	37.783	**400.86**	6499	-9.23	**0.699**
	C4	37.625	**400.75**	6499	-8.37	**0.662**

Continuação da tabela 3.8.

9	C1	37.683	**403.44**	3954	-7.24	**0.832**
	C2	38.186	**403.39**	3954	-7.15	**0.903**
	C3	38.014	**403.32**	3954	-7.02	**0.876**
	C4	37.859	**403.26**	3954	-6.12	**0.798**
10	C1	37.914	**405.93**	3603	-8.10	**1.025**
	C2	38.420	**405.88**	3603	-7.84	**1.089**
	C3	38.249	**405.83**	3603	-7.69	**1.057**
	C4	38.092	**405.77**	3603	-6.82	**0.979**

Tabela 3.9. Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor da benzantrona com o sistema Thin Film VD.



M = 230.262 g.mol^{-1}
R=8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C1) = 0.6972 A_o (C1) = 0.9590 mm^2
ω_o (C2) = 0.6885 A_o (C2) = 0.8841 mm^2
ω_o (C3) = 0.6895 A_o (C3) = 0.8925 mm^2
ω_o (C4) = 0.6855 A_o (C4) = 0.8593 mm^2

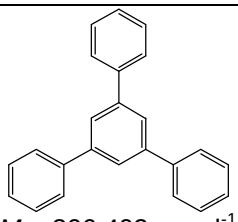
$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1	C1	36.057	**385.97**	15681	-3.65	**0.103**
	C2	36.540	**385.95**	15681	-3.31	**0.103**
	C3	36.372	**385.85**	15681	-3.27	**0.100**
	C4	36.229	**385.84**	15681	-3.12	**0.100**
2	C1	36.290	**388.47**	13192	-3.99	**0.134**
	C2	36.775	**388.43**	13192	-3.65	**0.135**
	C3	36.608	**388.35**	13192	-3.50	**0.128**
	C4	36.461	**388.31**	13192	-3.44	**0.131**
3	C1	36.521	**390.95**	15925	-5.98	**0.167**
	C2	37.010	**390.92**	15925	-5.33	**0.164**
	C3	36.842	**390.84**	15925	-5.33	**0.162**
	C4	36.696	**390.82**	15925	-5.18	**0.164**
4	C1	36.756	**393.47**	7968	-3.76	**0.211**
	C2	37.249	**393.45**	7968	-3.44	**0.212**
	C3	37.078	**393.35**	7968	-3.48	**0.212**
	C4	36.931	**393.33**	7968	-3.27	**0.208**
5	C1	36.990	**395.98**	10143	-6.01	**0.266**
	C2	37.485	**395.95**	10143	-5.58	**0.271**
	C3	37.315	**395.87**	10143	-5.52	**0.265**
	C4	37.164	**395.82**	10143	-5.24	**0.263**
6	C1	37.223	**398.49**	10748	-8.17	**0.342**
	C2	37.719	**398.43**	10748	-7.25	**0.333**
	C3	37.548	**398.35**	10748	-7.41	**0.337**
	C4	37.397	**398.31**	10748	-7.06	**0.335**
7	C1	37.454	**400.98**	7698	-7.15	**0.419**
	C2	37.956	**400.94**	7698	-6.60	**0.425**
	C3	37.785	**400.88**	7698	-6.55	**0.417**
	C4	37.630	**400.81**	7698	-6.30	**0.419**
8	C1	37.688	**403.50**	5552	-6.58	**0.536**
	C2	38.192	**403.45**	5552	-6.03	**0.540**
	C3	38.018	**403.36**	5552	-5.83	**0.516**
	C4	37.864	**403.32**	5552	-5.68	**0.525**

Continuação da tabela 3.9.

9	C1	37.915	**405.94**	6733	-10.25	**0.691**
	C2	38.424	**405.92**	6733	-9.14	**0.677**
	C3	38.249	**405.83**	6733	-9.21	**0.674**
	C4	38.092	**405.76**	6733	-8.55	**0.654**
10	C1	38.149	**408.47**	4780	-8.96	**0.853**
	C2	38.661	**408.44**	4780	-8.17	**0.855**
	C3	38.484	**408.34**	4780	-8.00	**0.828**
	C4	38.327	**408.28**	4780	-7.74	**0.837**

Tabela 3.10. Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do 1,3,5-trifenilbenzeno com o sistema Thin Film VD.



M = 306.402 g.mol^{-1}
R=8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C1) = 0.6972 A_o (C1) = 0.9590 mm^2
ω_o (C2) = 0.6885 A_o (C2) = 0.8841 mm^2
ω_o (C3) = 0.6895 A_o (C3) = 0.8925 mm^2
ω_o (C4) = 0.6855 A_o (C4) = 0.8593 mm^2

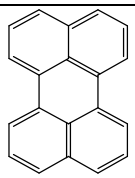
$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1	C1	37.681	**403.42**	21368	-4.80	**0.0881**
	C2	38.188	**403.41**	21368	-4.33	**0.0873**
	C3	38.015	**403.33**	21368	-4.21	**0.0840**
	C4	37.859	**403.26**	21368	-4.09	**0.0852**
2	C1	37.925	**406.05**	17323	-5.18	**0.118**
	C2	38.429	**405.97**	17323	-4.80	**0.120**
	C3	38.250	**405.84**	17323	-4.84	**0.119**
	C4	38.099	**405.84**	17323	-4.67	**0.120**
3	C1	38.150	**408.48**	15816	-5.96	**0.149**
	C2	38.660	**408.43**	15816	-5.35	**0.147**
	C3	38.486	**408.36**	15816	-5.44	**0.147**
	C4	38.328	**408.29**	15816	-5.18	**0.147**
4	C1	38.391	**411.08**	10156	-5.09	**0.198**
	C2	38.899	**410.98**	10156	-4.49	**0.192**
	C3	38.718	**410.84**	10156	-4.51	**0.191**
	C4	38.567	**410.86**	10156	-4.21	**0.186**
5	C1	38.610	**413.45**	9969	-6.24	**0.249**
	C2	39.130	**413.44**	9969	-5.67	**0.248**
	C3	38.952	**413.35**	9969	-5.75	**0.249**
	C4	38.791	**413.27**	9969	-5.40	**0.244**
6	C1	38.837	**415.90**	6300	-4.91	**0.310**
	C2	39.360	**415.89**	6300	-4.57	**0.317**
	C3	39.187	**415.87**	6300	-4.51	**0.310**
	C4	39.021	**415.74**	6300	-4.39	**0.315**
7	C1	39.074	**418.46**	7542	-7.69	**0.407**
	C2	39.597	**418.43**	7542	-6.96	**0.405**
	C3	39.418	**418.35**	7542	-7.10	**0.409**
	C4	39.257	**418.28**	7542	-6.55	**0.394**

Continuação da tabela 3.10.

8	C1	39.304	**420.95**	6039	-7.62	**0.506**
	C2	39.830	**420.92**	6039	-7.10	**0.517**
	C3	39.649	**420.83**	6039	-7.10	**0.512**
	C4	39.486	**420.75**	6039	-6.81	**0.513**
9	C1	39.551	**423.63**	4173	-6.41	**0.617**
	C2	40.073	**423.52**	4173	-6.18	**0.654**
	C3	39.886	**423.37**	4173	-6.23	**0.652**
	C4	39.730	**423.38**	4173	-6.02	**0.658**
10	C1	39.770	**426.01**	3712	-7.77	**0.844**
	C2	40.302	**425.97**	3712	-7.30	**0.871**
	C3	40.116	**425.84**	3712	-7.18	**0.847**
	C4	39.954	**425.79**	3712	-6.58	**0.811**
11	C1	39.993	**428.43**	3603	-9.63	**1.080**
	C2	40.533	**428.44**	3603	-8.89	**1.095**
	C3	40.351	**428.37**	3603	-8.75	**1.066**
	C4	40.182	**428.25**	3603	-8.34	**1.062**

Tabela 3.11. Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor do perileno com o sistema Thin Film VD.



M = 252.311 g.mol^{-1}
R=8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C1) = 0.6972 A_o (C1) = 0.9590 mm^2
ω_o (C2) = 0.6885 A_o (C2) = 0.8841 mm^2
ω_o (C3) = 0.6895 A_o (C3) = 0.8925 mm^2
ω_o (C4) = 0.6855 A_o (C4) = 0.8593 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1	C1	39.298	**420.89**	24789	-5.11	**0.0910**
	C2	39.830	**420.92**	24789	-5.14	**0.101**
	C3	39.650	**420.83**	24789	-5.14	**0.0990**
	C4	39.481	**420.69**	24789	-4.21	**0.0850**
2	C1	39.530	**423.40**	14334	-3.66	**0.113**
	C2	40.065	**423.43**	14334	-3.63	**0.123**
	C3	39.884	**423.35**	14334	-3.54	**0.119**
	C4	39.713	**423.19**	14334	-2.96	**0.104**
3	C1	39.765	**425.95**	13344	-4.10	**0.136**
	C2	40.300	**425.94**	13344	-4.14	**0.151**
	C3	40.113	**425.81**	13344	-4.03	**0.146**
	C4	39.946	**425.70**	13344	-3.40	**0.128**
4	C1	39.999	**428.49**	10520	-3.99	**0.169**
	C2	40.534	**428.45**	10520	-4.05	**0.188**
	C3	40.349	**428.35**	10520	-4.03	**0.185**
	C4	40.178	**428.22**	10520	-3.25	**0.156**
5	C1	40.231	**431.01**	8636	-4.17	**0.216**
	C2	40.769	**430.98**	8636	-4.15	**0.236**
	C3	40.584	**430.88**	8636	-4.12	**0.232**
	C4	40.412	**430.74**	8636	-3.32	**0.195**
6	C1	40.452	**433.41**	9155	-5.23	**0.256**
	C2	40.998	**433.43**	9155	-5.23	**0.281**
	C3	40.810	**433.32**	9155	-5.35	**0.284**
	C4	40.638	**433.19**	9155	-4.35	**0.242**
7	C1	40.688	**435.98**	6174	-4.44	**0.323**
	C2	41.232	**435.95**	6174	-4.48	**0.358**
	C3	41.044	**435.84**	6174	-4.33	**0.342**
	C4	40.871	**435.71**	6174	-3.53	**0.292**
8	C1	40.920	**438.50**	6053	-5.39	**0.401**
	C2	41.468	**438.49**	6053	-5.39	**0.441**
	C3	41.280	**438.39**	6053	-5.28	**0.427**
	C4	41.105	**438.24**	6053	-4.30	**0.363**

Continuação da tabela 3.11.

9	C1	41.146	**440.96**	4759	-4.98	**0.473**
	C2	41.702	**441.00**	4759	-5.08	**0.530**
	C3	41.509	**440.87**	4759	-4.92	**0.508**
	C4	41.333	**440.71**	4759	-4.37	**0.471**
10	C1	41.373	**443.44**	4823	-6.20	**0.583**
	C2	41.931	**443.47**	4823	-6.28	**0.648**
	C3	41.738	**443.35**	4823	-6.07	**0.620**
	C4	41.563	**443.20**	4823	-5.27	**0.562**
11	C1	41.603	**445.96**	4036	-6.29	**0.708**
	C2	42.163	**445.97**	4036	-6.33	**0.783**
	C3	41.970	**445.86**	4036	-6.20	**0.758**
	C4	41.794	**445.71**	4036	-5.33	**0.681**
12	C1	41.835	**448.48**	3693	-7.26	**0.896**
	C2	42.394	**448.46**	3693	-7.30	**0.989**
	C3	42.200	**448.35**	3693	-7.11	**0.953**
	C4	42.022	**448.18**	3693	-5.84	**0.818**
13	C1	42.063	**450.98**	3817	-8.69	**1.041**
	C2	42.626	**450.98**	3817	-8.75	**1.151**
	C3	42.432	**450.87**	3817	-8.67	**1.128**
	C4	42.253	**450.69**	3817	-7.20	**0.978**

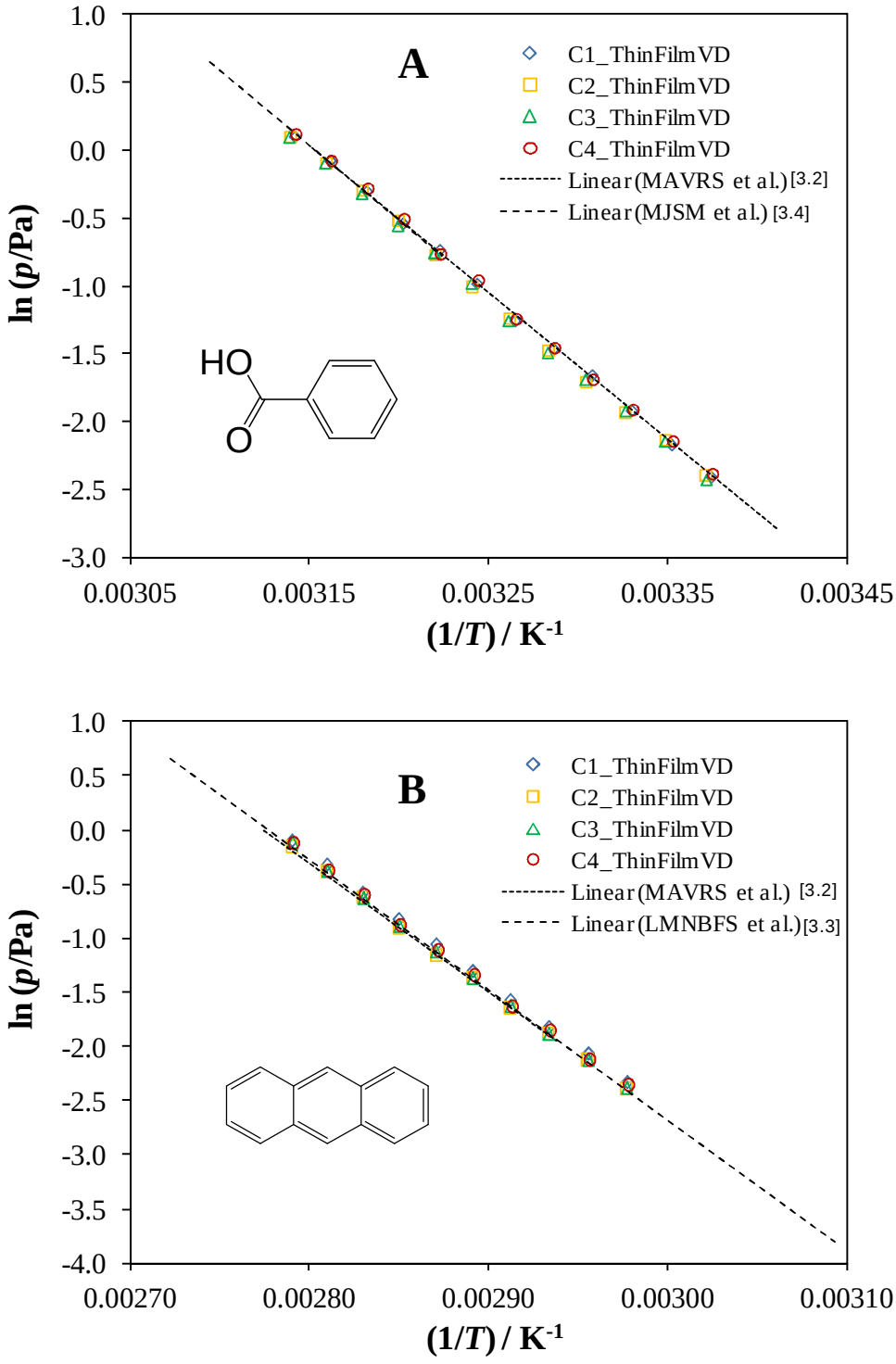


Figura 3.10. Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para ácido benzoico (A) e antraceno (B). Dados experimentais obtidos pelo sistema Thin Film VD e respetiva comparação com valores determinados por outros investigadores.

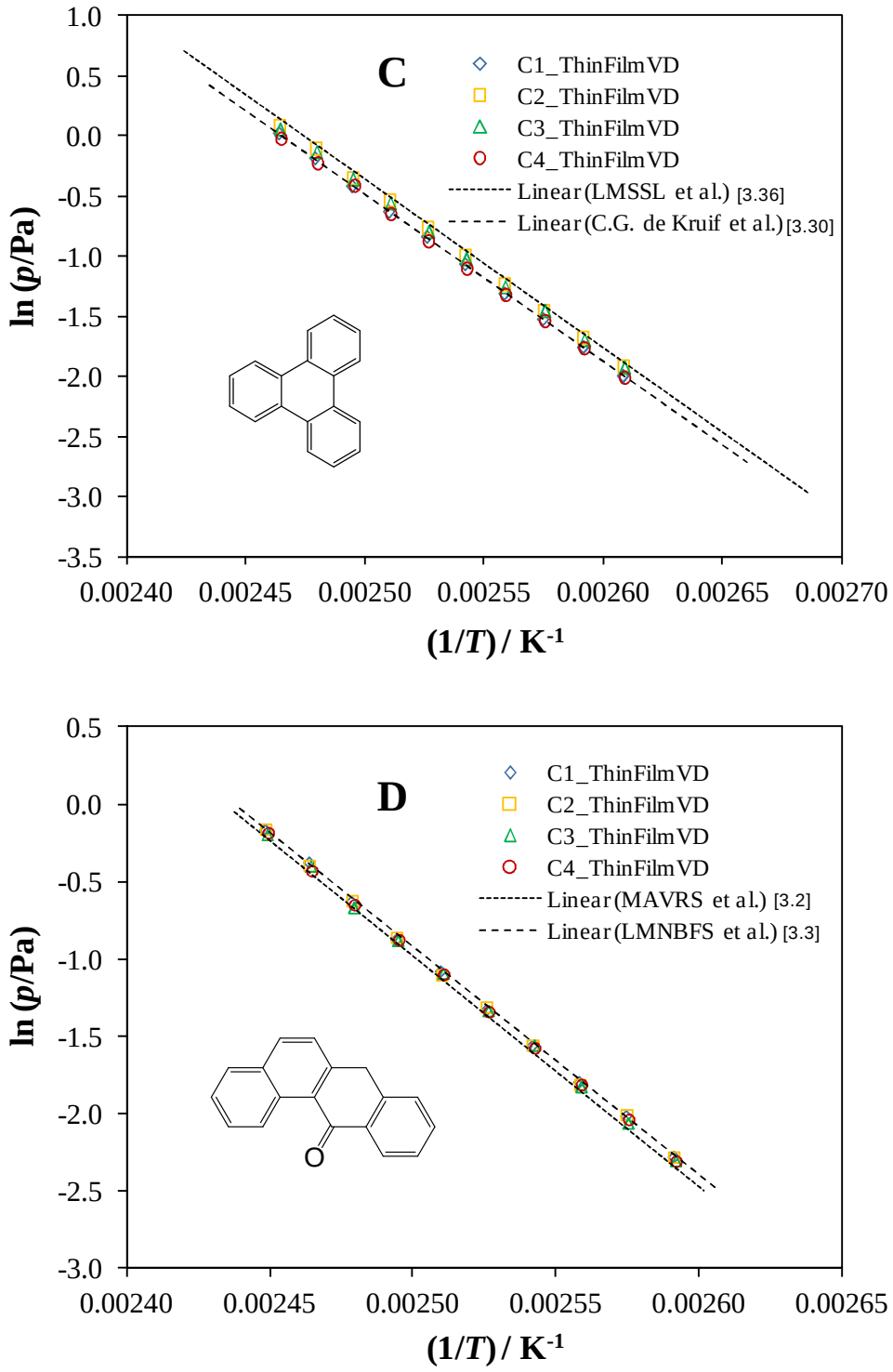


Figura 3.11. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para trifenileno (C) e benzantrona (D). Dados experimentais obtidos pelo sistema Thin Film VD e respetiva comparação com valores determinados por outros investigadores.

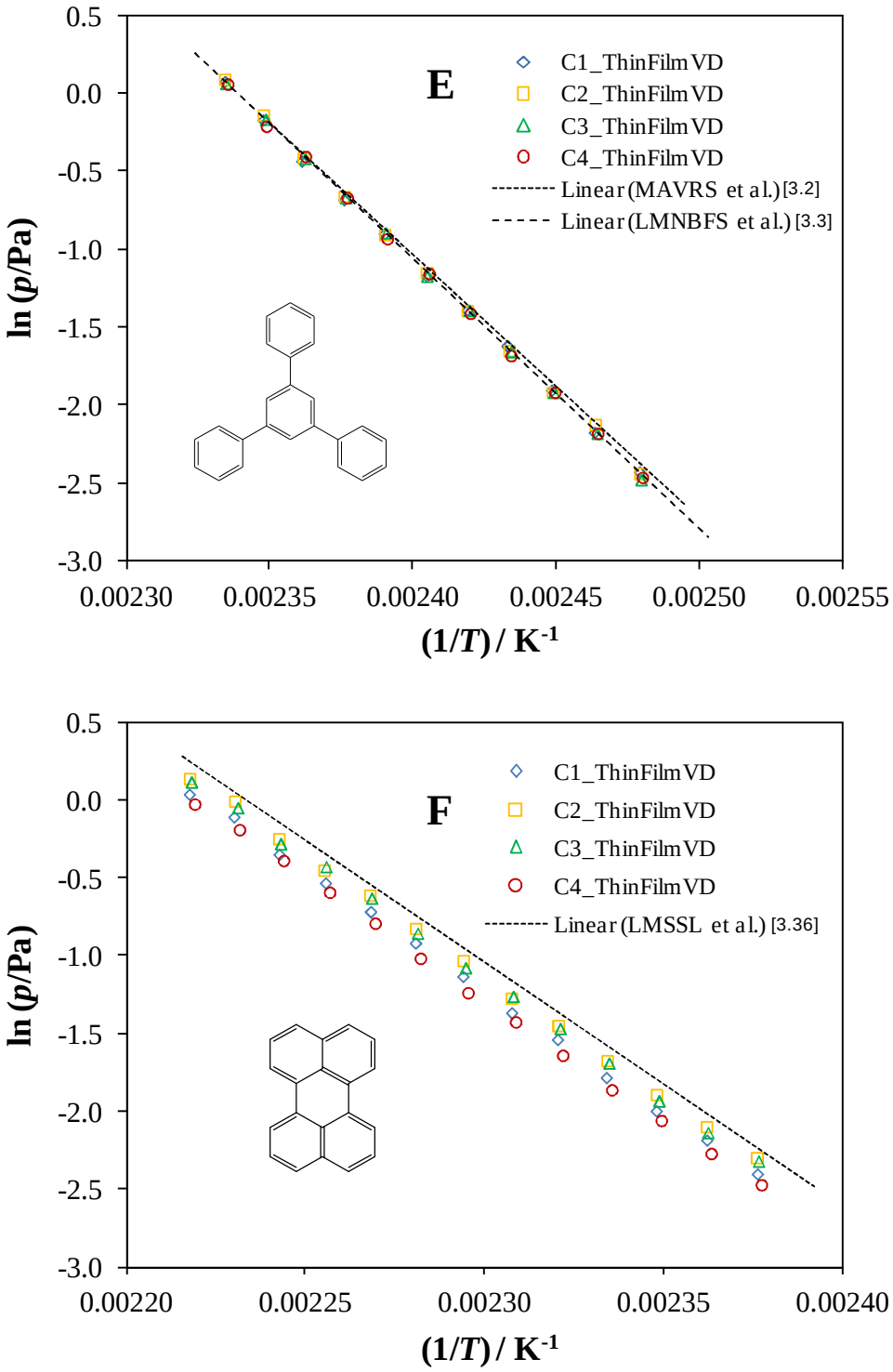


Figura 3.12. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para 1,3,5-trifenilbenzeno (E) e perileno (F). Dados experimentais obtidos pelo sistema Thin Film VD e respetiva comparação com valores determinados por outros investigadores.

Nota: As figuras 3.10., 3.11. e 3.12. apresentam resultados de literatura publicados por M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.N.B.F. Santos, M.J.S. Monte, L.M.S.S. Lima e C.G. de Kruif. [3.2-3.4, 3.30, 3.36]

Nas tabelas 3.12., 3.13., 3.14., 3.15., 3.16. e 3.17. são apresentados os parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron (equação 3.6), aos resultados obtidos, permitindo derivar as entalpias e entropias de sublimação à temperatura e pressão médias de cada experiência de efusão (equações 3.7 e 3.8).

$$\ln\left(p/\mathrm{Pa}\right) = a - b\left[(1/T)/\mathrm{K}^{-1}\right] \quad (3.6)$$

$$b = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}\left(\langle T\rangle\right)}{R} \quad (3.7)$$

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}\left(\langle T\rangle; p\langle T\rangle\right) = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}\left(\langle T\rangle\right)}{T} \quad (3.8)$$

Tabela 3.12. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o ácido benzoico, obtidas com o sistema Thin Film VD.

ácido benzoico	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s{}^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s{}^g S_m$ (<*T*> ; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	34.34±0.26	10890±79	0.9994	307.22	0.330	90.5±0.7	285.5±2.1
C2_ThinFilmVD	34.37±0.28	10911±86	0.9994	307.49	0.328	90.7±0.7	285.8±2.3
C3_ThinFilmVD	34.24±0.26	10873±81	0.9994	307.52	0.326	90.4±0.7	284.7±2.2
C4_ThinFilmVD	34.35±0.26	10889±79	0.9995	307.15	0.333	90.5±0.7	285.6±2.1

Tabela 3.13. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o antraceno, obtidas com o sistema Thin Film VD.

antraceno	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s{}^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s{}^g S_m$ (<*T*> ; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	33.23±0.17	11947±58	0.9998	347.06	0.302	99.3±0.5	276.3±1.4
C2_ThinFilmVD	33.35±0.30	12012±105	0.9994	347.11	0.284	99.9±0.9	277.3±2.5
C3_ThinFilmVD	33.57±0.27	12083±95	0.9995	347.05	0.287	100.5±0.8	279.1±2.3
C4_ThinFilmVD	33.28±0.28	11977±97	0.9995	346.95	0.290	99.6±0.8	276.7±2.3

Tabela 3.14. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o trifenileno, obtidas com o sistema Thin Film VD.

trifenileno	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m$ (<*T*> ; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	34.44±0.13	13970±49	0.9999	394.57	0.380	116.2±0.4	286.3±1.0
C2_ThinFilmVD	34.47±0.20	13953±77	0.9998	394.53	0.409	116.0±0.6	286.6±2.6
C3_ThinFilmVD	34.09±0.21	13809±81	0.9997	394.47	0.401	114.8±0.7	283.5±1.7
C4_ThinFilmVD	34.12±0.21	13850±82	0.9997	394.44	0.371	115.2±0.7	283.7±1.7

Tabela 3.15. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para a benzantrona, obtidas com o sistema Thin Film VD.

benzantrona	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m$ (<*T*> ; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	35.99±0.29	14768±115	0.9995	397.09	0.300	122.8±1.0	299.2±2.4
C2_ThinFilmVD	35.97±0.28	14761±109	0.9996	397.06	0.299	122.7±0.9	299.1±2.3
C3_ThinFilmVD	36.01±0.25	14783±100	0.9996	396.97	0.293	122.9±0.8	299.4±2.1
C4_ThinFilmVD	35.95±0.18	14757±71	0.9998	396.93	0.293	122.7±0.6	298.9±1.5

Tabela 3.16. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o 1,3,5-trifenilbenzeno, obtidas com o sistema Thin Film VD.

1,3,5-trifenilbenzeno	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m$ (<*T*> ; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	40.16±0.28	17184±115	0.9996	415.83	0.312	142.9±1.0	333.9±2.3
C2_ThinFilmVD	40.50±0.29	17320±122	0.9996	415.79	0.315	144.0±1.0	336.7±2.4
C3_ThinFilmVD	40.73±0.21	17418±89	0.9998	415.70	0.310	144.8±0.7	338.7±1.8
C4_ThinFilmVD	40.49±0.24	17318±100	0.9997	415.64	0.308	144.0±0.8	336.6±2.0

Tabela 3.17. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para o perileno, obtidas com o sistema Thin Film VD.

perileno	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m$ (<*T*> ; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	34.64±0.23	15595±102	0.9995	435.75	0.317	129.7±0.8	288.0±1.9
C2_ThinFilmVD	34.74±0.24	15595±106	0.9995	435.75	0.349	129.7±0.9	288.8±2.0
C3_ThinFilmVD	34.82±0.25	15637±110	0.9995	435.64	0.342	130.0±0.9	289.5±2.1
C4_ThinFilmVD	34.82±0.22	15695±98	0.9996	435.50	0.294	130.5±0.8	289.5±1.9

As tabelas 3.18., 3.19., 3.20., 3.21., 3.22. e 3.23. apresentam as entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação para uma temperatura de referência de *T*=298.15 K, derivadas a partir dos valores experimentais de acordo com as equações 3.9, 3.10 e 3.11. São também apresentados alguns valores de referência apresentados na literatura.

$$\Delta_s^g H_m^o(T) = \Delta_s^g H_m^o\left(\langle T\rangle\right) + \Delta_s^g C_{p,m}^o \times \left(T - \langle T\rangle\right) \quad (3.9)$$

$$\Delta_s^g S_m^o(T) = \Delta_s^g S_m\left(\langle T\rangle, p\left(\langle T\rangle\right)\right) + \Delta_s^g C_{p,m}^o \times \ln\left(\frac{T}{\langle T\rangle}\right) - R \times \ln\left(\frac{p^o}{p\left(\langle T\rangle\right)}\right) \quad (3.10)$$

$$\Delta_s^g G_m^o(T) = \Delta_s^g H_m^o(T) - T \times \Delta_s^g S_m^o(T) \quad (3.11)$$

Para o ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona, 1,3,5-trifenilbenzeno e perileno, foram considerados valores recomendados de $\Delta_s^g C_{p,m}^o$ (*T*=298.15 K) de -44.4, -27.0, -39.9, -29.0, -37.3 e -42.6 J.K^{-1}.mol^{-1}, respetivamente.[3.2,3.3,3.47]

Tabela 3.18. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, do ácido benzoico, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.

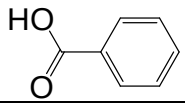
ácido benzoico 	$\Delta_s^g H_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ *T*=298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	90.9±0.7	191.1±2.7	34.0±1.0
C2_ThinFilmVD	91.1±0.7	191.4±2.8	34.1±1.1
C3_ThinFilmVD	90.8±0.7	190.3±2.7	34.1±1.0
C4_ThinFilmVD	90.9±0.7	191.2±2.7	33.9±1.0
Valor final	**91.0±0.7**	**191.0±2.7**	**34.0±1.1**
Valor médio (tabela 3.4.)	90.5±1.9		
MAVRS et al. [3.2]	90.4±0.5	189±2	34.0±0.8
MJSM et al. [3.4]	91.5±0.5	192.5±2.3	34.0±0.9

Tabela 3.19. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, do antraceno, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.

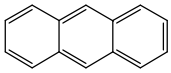
antraceno 	$\Delta_s^g H_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ *T*=298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	100.7±0.7	184.6±2.5	45.6±1.0
C2_ThinFilmVD	101.2±1.0	185.6±3.1	45.8±1.4
C3_ThinFilmVD	101.8±0.9	187.5±3.0	45.9±1.3
C4_ThinFilmVD	100.9±0.9	185.1±3.0	45.7±1.3
Valor final	**101.1±0.9**	**185.7±2.9**	**45.8±1.2**
Valor médio (tabela 3.4.)	100.5±2.0		
MAVRS et al. [3.2]	100.2±0.4	183.0±1.0	45.6±0.3
LMNBFS et al. [3.3]	100.6±0.9	183.8±2.6	45.8±1.2

Tabela 3.20. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, do trifenileno, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.

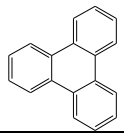
trifenileno 	$\Delta_s^g H_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ *T*=298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	118.3±0.5	197.0±1.7	59.6±0.7
C2_ThinFilmVD	118.2±0.7	197.2±2.1	59.4±0.9
C3_ThinFilmVD	117.0±0.7	194.1±2.2	59.1±1.0
C4_ThinFilmVD	117.3±0.7	194.3±2.2	59.4±1.0
Valor final	**117.7±0.6**	**195.7±2.0**	**59.4±0.9**
Valor médio (tabela 3.4.)	119.7±0.8		
LMSSL et al. [3.36]	119.0±0.6	199.5±1.6	59.5±0.8

Tabela 3.21. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, da benzantrona, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.

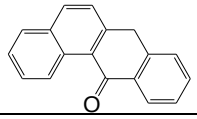
benzantrona 	$\Delta_s^g H_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ *T*=298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	125.7±1.3	211.8±3.6	62.5±1.7
C2_ThinFilmVD	125.6±1.3	211.7±3.5	62.5±1.7
C3_ThinFilmVD	125.8±1.2	212.0±3.4	62.6±1.6
C4_ThinFilmVD	125.6±1.1	211.5±3.2	62.5±1.4
Valor final	**125.6±1.2**	**211.7±3.4**	**62.5±1.6**
Valor médio (tabela 3.4.)	125.3±1.7		
MAVRS et al. [3.2]	125.6±0.6	211.0±2.0	62.7±0.8
LMNBFS et al. [3.3]	125.3±1.1	211.1±2.9	62.4±1.4

Tabela 3.22. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, do 1,3,5-trifenilbenzeno, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.

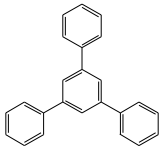
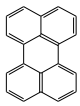
1,3,5-trifenilbenzeno 	$\Delta_s^g H_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ *T*=298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	147.3±1.3	250.6±3.6	72.5±1.7
C2_ThinFilmVD	148.4±1.4	253.4±3.6	72.8±1.7
C3_ThinFilmVD	149.2±1.2	255.3±3.4	73.1±1.6
C4_ThinFilmVD	148.4±1.3	253.3±3.4	72.8±1.6
Valor final	**148.3±1.3**	**253.2±3.5**	**72.8±1.7**
Valor médio (tabela 3.4.)	147.6±1.0		
MAVRS et al. [3.2]	145.7±1.2	247.6±3.4	71.9±1.6
LMNBFS et al. [3.3]	148.4±1.0	253.4±2.8	72.8±1.3

Tabela 3.23. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, do perileno, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.

perileno 	$\Delta_s^g H_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ *T*=298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	132.3±0.9	199.7±2.3	72.8±1.1
C2_ThinFilmVD	132.4±0.9	200.5±2.4	72.6±1.2
C3_ThinFilmVD	132.7±1.0	201.2±2.4	72.7±1.2
C4_ThinFilmVD	133.2±0.9	201.1±2.3	73.2±1.1
Valor final	**132.6±0.9**	**200.6±2.3**	**72.8±1.2**
Valor médio (tabela 3.4.)	134.0±2.6		
LMSSL et al. [3.36]	133.2±0.6	203.3±1.5	72.6±0.7

Os resultados apresentados evidenciam uma grande concordância entre os resultados obtidos com o sistema Thin Film VD e os valores recomendados por outros investigadores. Assim, este sistema permite com elevada precisão e exatidão, obter a dependência das pressões de vapor com a temperatura para compostos semicondutores orgânicos e respetiva determinação de propriedades termodinâmicas de transição fásica. O conhecimento da volatilidade de cada composto permite monitorizar a deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida (capítulo 3.4.).

3.4. Deposição de Filmes Finos com o Sistema Thin Film VD

Os métodos usuais de deposição de filmes finos sob pressão reduzida, normalmente designados por métodos de evaporação térmica (capítulo 1.9.2.2.1.), são realizados em condições de não equilíbrio entre as fases condensada e de vapor, impossibilitando uma boa monitorização do fluxo de massa sublimado/vaporizado. Como apresentado no capítulo 3.3., com sistema Thin Film VD, o conhecimento das pressões de vapor e respetiva dependência com a temperatura, possibilita um controlo rigoroso do fluxo de massa efundido a partir de cada uma das células de Knudsen. Os testes iniciais ao sistema de deposição foram efetuados com materiais transportadores de lacunas amplamente utilizados em OLEDs, nomeadamente um derivado da trifenilamina (1,3,5-tris(difenilamino)benzeno, TDAB).

A dependência das pressões de vapor com a temperatura para o TDAB foi determinada pelo método de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal de quartzo. [3.3] A análise detalhada do equilíbrio de transição fásica para o TDAB e restantes semicondutores orgânicos é apresentada no capítulo 4. Como teste, foi efetuada uma experiência singular de determinação de pressões de vapor do TDAB com o sistema Thin Film VD e os resultados mostram uma boa concordância entre as duas técnicas, embora para este composto as pressões de vapor determinadas com o sistema Thin Film VD sejam ≈ 0.1 Pa inferiores (figura 3.13.).

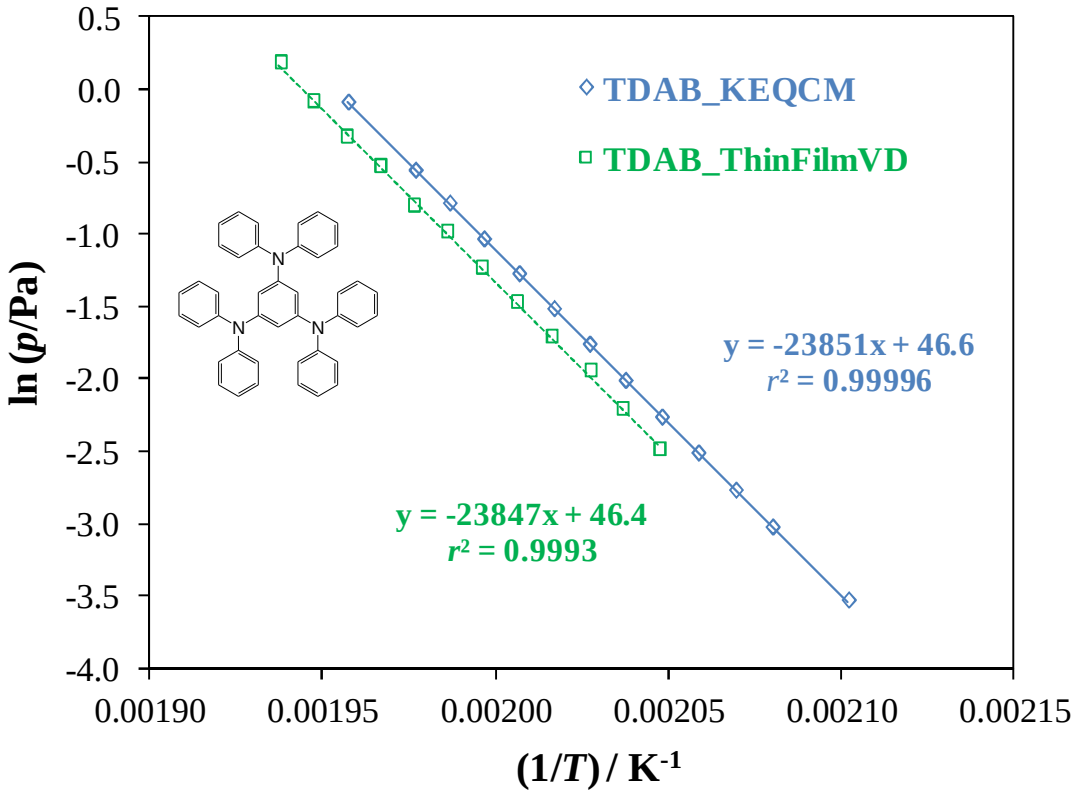
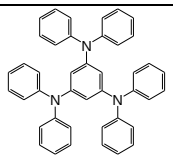


Figura 3.13. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para o TDAB. Dados experimentais obtidos pelo sistema Thin Film VD e pelo sistema de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal de quartzo (KEQCM).

Os testes inicias foram efetuados mantendo uma pressão fixa de $p \approx 0.5$ Pa, correspondente a uma temperatura de efusão de $T \approx 505$ K. Foi utilizada apenas a célula de Knudsen 1, substratos de vidro revestidos por ITO (mantidos à temperatura ambiente) e variou-se o tempo de deposição: 15/30/45/60/90/120 min. Neste teste, foi utilizado o tubo de cobre inicial com o respetivo suporte para o substrato (distância substrato-célula ≈ 25cm). As condições experimentais das deposições são apresentadas na tabela 3.24. A figura 3.14. apresenta a topografia dos substratos de vidro revestidos por ITO e na figura 3.15. são apresentadas as topografias das nanoestruturas de TDAB obtidas com o sistema Thin Film VD.

Tabela 3.24. Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 1).



M = 579.735 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C1) = 0.6972

A_o (C1) = 0.9590 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1 (*t* ≈ 15min)	C1	47.010	**505.50**	909	1.29	**0.453**
2 (*t* ≈ 30min)		47.013	**505.53**	1874	2.72	**0.463**
3 (*t* ≈ 45min)		47.011	**505.51**	2707	4.10	**0.483**
4 (*t* ≈ 60min)		47.018	**505.48**	3609	5.08	**0.449**
5 (*t* ≈ 90min)		47.016	**505.45**	5405	7.32	**0.432**
6 (*t* ≈ 120min)		47.014	**505.53**	7210	10.27	**0.455**

distância (substrato-célula) ≈ 25cm; *T*(substrato) ≈ 298 K

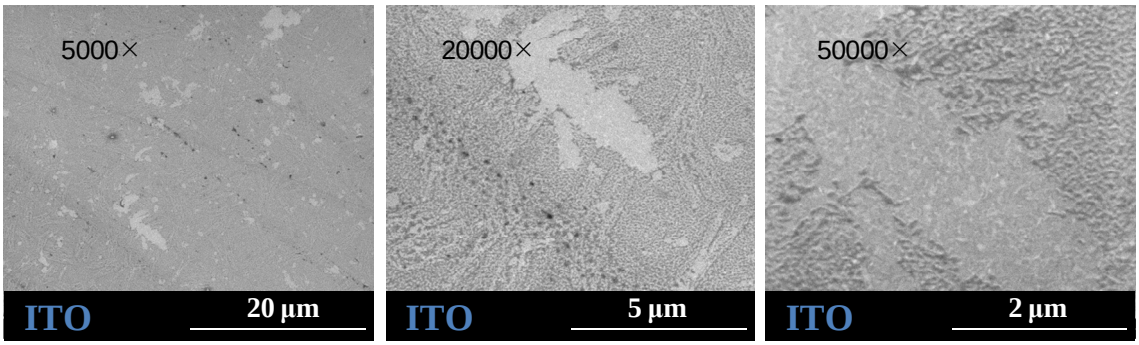


Figura 3.14. Topografia da superfície do substrato de vidro revestido por ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

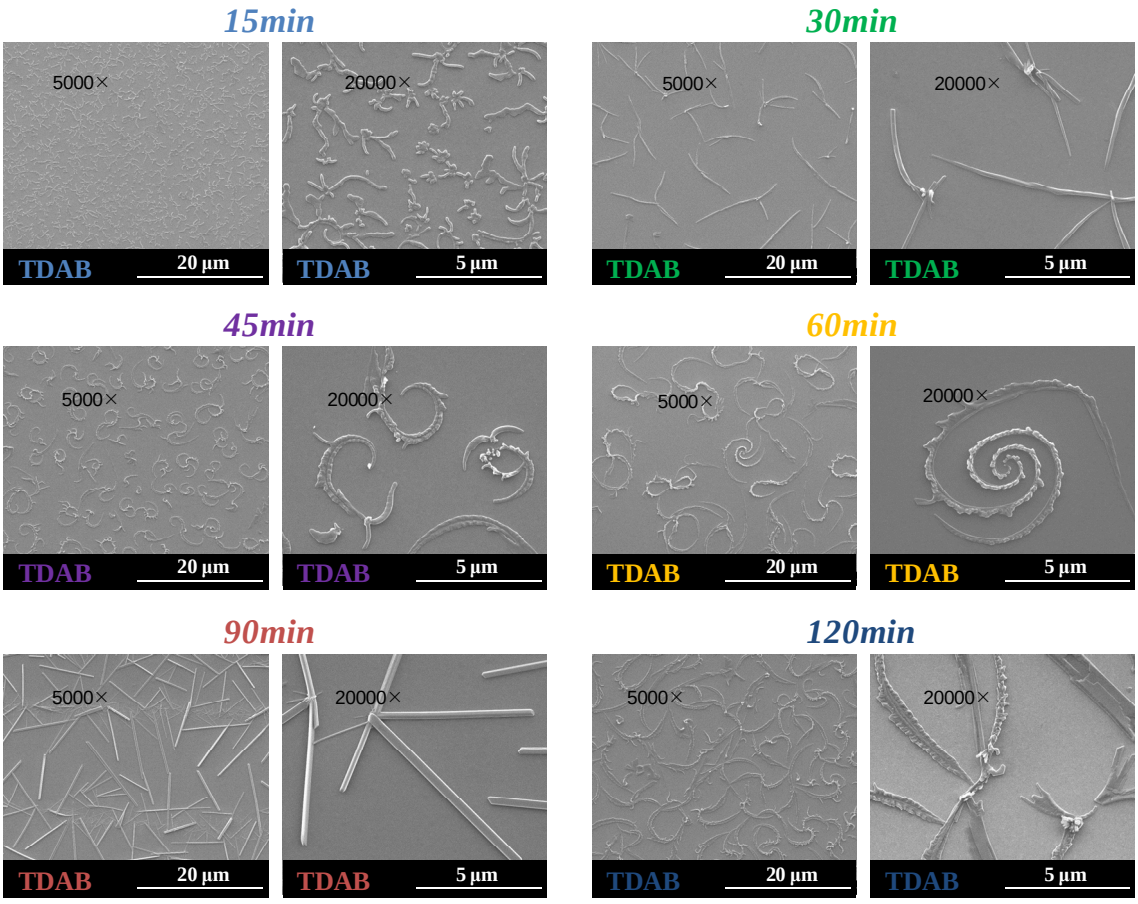
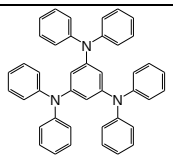


Figura 3.15. Topografia de nanoestruturas de TDAB, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida. Condições experimentais: *p*(vapor efundido) ≈ 0.5 Pa; distância (substrato-célula) ≈ 25 cm; *T*(substrato) ≈ 298 K; *t*(efusão) = 15/30/45/60/90/120 min. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

De forma a complementar os resultados experimentais obtidos no teste 1 e otimizar o sistema de deposição, foi efetuado um segundo teste. Para tal, optou-se por prolongar o tubo de cobre (tal como apresentado na figura 3.7.), de forma a diminuir a distância célula-substrato (distância substato-célula≈10cm). Neste teste, foi utilizada uma temperatura de efusão fixa de $T \approx 505$ K ($p \approx 0.5$ Pa), o substrato de ITO foi mantido à temperatura ambiente e variou-se o tempo de deposição: 30/60/90/180 min.

Com o propósito de se aumentar o fluxo de massa, foram utilizadas duas células de Knudsen (C2 e C4). As condições experimentais da deposição são apresentadas na tabela 3.25. A figura 3.16. apresenta a topografia das nanoestruturas de TDAB obtidas com o sistema Thin Film VD (teste 2).

Tabela 3.25. Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 2).

 M = 579.735 g.mol^{-1} R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}	ω_o (C2) = 0.6885 ω_o (C4) = 0.6854	A_o (C2) = 0.8841 mm^2 A_o (C4) = 0.8593 mm^2	$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1 (*t* ≈ 30min)	C2	47.626	**505.50**	1800	2.30	**0.448**
	C4	47.241	**505.35**		2.10	**0.423**
2 (*t* ≈ 60min)	C2	47.622	**505.45**	3600	4.65	**0.453**
	C4	47.243	**505.37**		4.55	**0.458**
3 (*t* ≈ 90min)	C2	47.624	**505.47**	5520	7.11	**0.452**
	C4	47.244	**505.38**		6.44	**0.423**
4 (*t* ≈ 180min)	C2	47.626	**505.50**	11132	13.96	**0.444**
	C4	47.240	**505.34**		13.22	**0.430**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 298 K

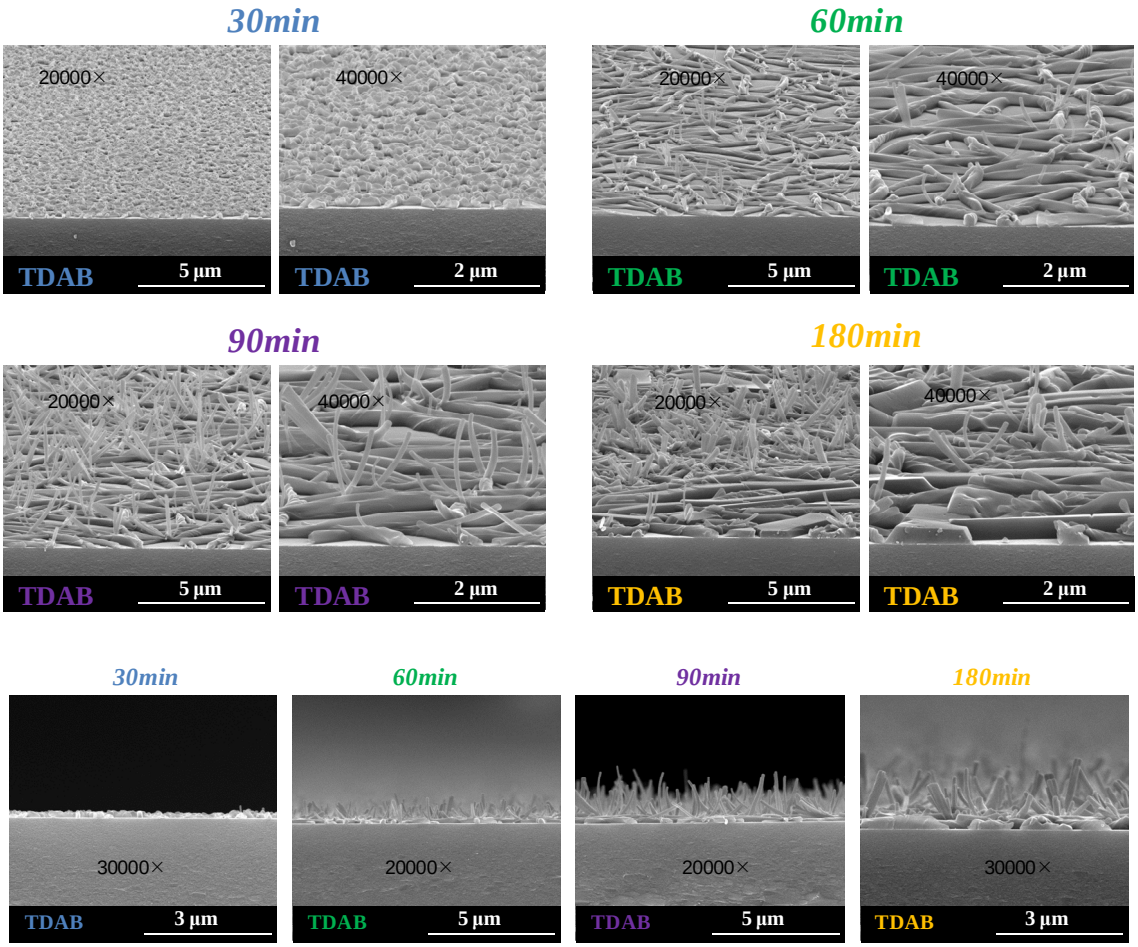
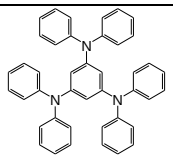


Figura 3.16. Topografia de nanoestruturas de TDAB, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida. Condições experimentais: *p*(vapor efundido) ≈ 0.5 Pa; distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 298 K; *t*(efusão) = 30/60/90/180 min. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

De acordo com os testes 1 e 2, a diminuição da distância entre a célula e o substrato contribui para um grande aumento de nanoestruturas depositadas sobre a superfície de ITO. Para grandes distâncias célula-substrato, o composto efundido deposita-se maioritariamente nas paredes da câmara de deposição. De acordo com a figura 3.15., observa-se a cristalização de nanoestruturas de TDAB com morfologia bastante peculiar (em espiral) e de difícil análise. Tendo em conta os mecanismos de nucleação e crescimento de filmes (figura 1.67., capítulo 1), devido à baixa condensação de material sobre o substrato, a maioria dos *clusters* formados, provavelmente difundem através da superfície e são desadsorvidos, visto que existem poucos *clusters* vizinhos com quem possam interagir e promover o crescimento de um filme. A diminuição da distância célula-substrato e a utilização de duas células de efusão induz a um aumento pronunciado de *clusters* formados (figura 3.16.). Como se verifica, a taxa de ocupação de material sobre a superfície é bastante elevada. Devido às propriedades termofísicas e termodinâmicas do TDAB (discutidas em detalhe no capítulo 4), este composto forma estruturas cristalinas, as quais dificultam a formação de um filme contínuo sobre a superfície do ITO. De acordo com as condições experimentais, o aumento do tempo de efusão contribui para um crescimento gradual de nanoestruturas de TDAB. Maiores tempos de efusão contribuem para incrementar os processos de nucleação e crescimento de *clusters*. Um dos aspetos primordiais na morfologia dos filmes e respetiva taxa de ocupação da superfície, deve-se à natureza do substrato e respetiva afinidade *cluster*-substrato. Adicionalmente, a temperatura do substrato é um parâmetro crucial na deposição de filmes, nomeadamente no processo de acomodação térmica e formação de *clusters*. Geralmente, utiliza-se uma superfície arrefecida, para que o composto seja fortemente adsorvido e apresente difusão superficial moderada. No caso da deposição por sublimação/vaporização, não é crucial a utilização de temperaturas de substrato tão baixas (utilizou-se uma temperatura de substrato de $T \approx 298$ K), visto que a temperatura de sublimação/vaporização é bastante elevada e a diferença de temperaturas entre o vapor efundido e o substrato é suficiente para que ocorra a adsorção imediata e formação de *clusters* (no caso do TDAB, as células e o substrato apresentam uma diferença de temperatura superior a 200 K). Contudo, pequenas variações de temperatura de substrato são suficientes para se verificarem alterações no processo de adesão, crescimento, espessura e morfologia dos filmes.

No teste 3 foi analisado o efeito da pressão de vapor (relacionado com o fluxo de massa efundido) na morfologia das nanoestruturas de TDAB. Para tal, foram utilizadas várias temperaturas de efusão (T ≈ 493/498/503/508 K), manteve-se um tempo de efusão fixo de t ≈ 60 min, utilizou-se uma distância célula-substrato de ≈ 10 cm e utilizaram-se duas células de efusão (células 2 e 4). As condições experimentais da deposição são apresentadas na tabela 3.26. A figura 3.17. apresenta a topografia das nanoestruturas de TDAB obtidas com o sistema Thin Film VD (teste 3).

Tabela 3.26. Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 3).



M = 579.735 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885
ω_o (C4) = 0.6854

A_o (C2) = 0.8841 mm^2
A_o (C4) = 0.8593 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1 (T ≈ 493K)	C2	46.542	**493.59**	3600	1.52	**0.146**
	C4	46.152	**493.34**		1.45	**0.144**
2 (T ≈ 498K)	C2	46.989	**498.49**	3720	2.52	**0.236**
	C4	46.597	**498.24**		2.42	**0.234**
3 (T ≈ 503K)	C2	47.446	**503.52**	3680	4.00	**0.380**
	C4	47.062	**503.37**		3.77	**0.370**
4 (T ≈ 508K)	C2	47.89	**508.40**	3600	6.15	**0.601**
	C4	47.507	**508.29**		5.89	**0.594**

distância (substrato-célula) ≈ 10cm; T(substrato) ≈ 298 K

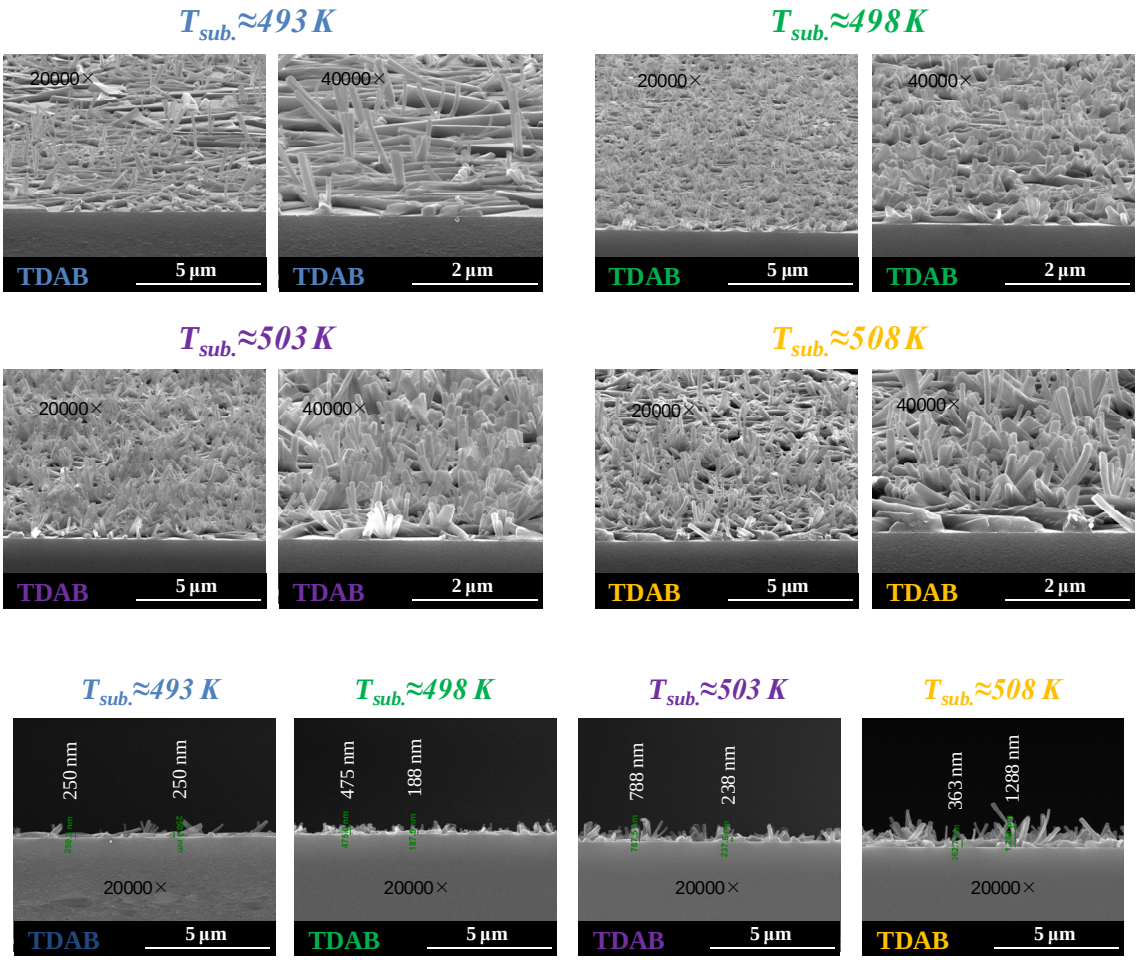
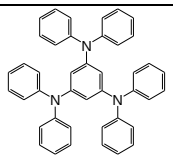


Figura 3.17. Topografia de nanoestruturas de TDAB, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida. Condições experimentais: *T*(sublimação) ≈ 493/498/503/508 K; distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 298 K; *t*(efusão) ≈ 60 min. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

Como se observa, diferentes fluxos de massa efundidos (diferentes pressões de vapor e temperaturas de sublimação) condicionam a morfologia e o tamanho das nanoestruturas de TDAB. Mantendo as restantes condições experimentais constantes, um pequeno incremento na pressão de vapor efundida a partir das células de Knudsen (de 0.1 a 0.6 Pa) resulta na formação de nanoestruturas de maior dimensão. Para um determinado composto, o conhecimento das pressões de vapor e respetiva dependência com a temperatura é, como apresentado, de grande relevância na deposição de filmes finos por deposição física por sublimação/vaporização.

No teste 4, foi utilizada uma temperatura de substrato mais baixa ($T \approx 283$ K) e, de forma adicional ao TDAB, foi testada a deposição de um complexo metálico de gálio, derivado da 8-hidroxiquinolina (Gaq_3) - material semicondutor orgânico transportador de eletrões/eletroluminescente. Para o Gaq_3, a dependência das pressões com a temperatura foi determinada pelo método de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal quartzo (resultados apresentados no capítulo 4). Para cada um dos compostos foi monitorizada uma temperatura de sublimação correspondente a uma pressão de vapor de $p \approx 0.5$ Pa e tempos de efusão de $t \approx$ 30/60 min. Foram utilizadas duas células de efusão (C2 e C4). As condições experimentais da deposição são apresentadas nas tabelas 3.27. e 3.28. A figura 3.18. apresenta a topografia das nanoestruturas de TDAB e Gaq_3 obtidas com o sistema Thin Film VD (teste 4).

Tabela 3.27. Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 4).



M = 579.735 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885
ω_o (C4) = 0.6854

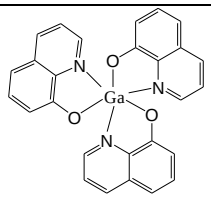
A_o (C2) = 0.8841 mm^2
A_o (C4) = 0.8593 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1 (*t* ≈ 30min)	C2	47.619	**505.42**	1808	2.28	**0.442**
	C4	47.232	**505.25**		2.18	**0.437**
2 (*t* ≈ 60min)	C2	47.611	**505.33**	3780	4.89	**0.454**
	C4	47.233	**505.26**		4.37	**0.419**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.28. Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de Gaq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 4).



M = 502.176 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885
ω_o (C4) = 0.6854

A_o (C2) = 0.8841 mm^2
A_o (C4) = 0.8593 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1 (*t* ≈ 30min)	C2	53.749	**573.61**	1826	2.17	**0.477**
	C4	53.358	**573.55**		1.99	**0.452**
2 (*t* ≈ 60min)	C2	53.742	**573.53**	3602	4.44	**0.494**
	C4	53.344	**573.39**		4.10	**0.472**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

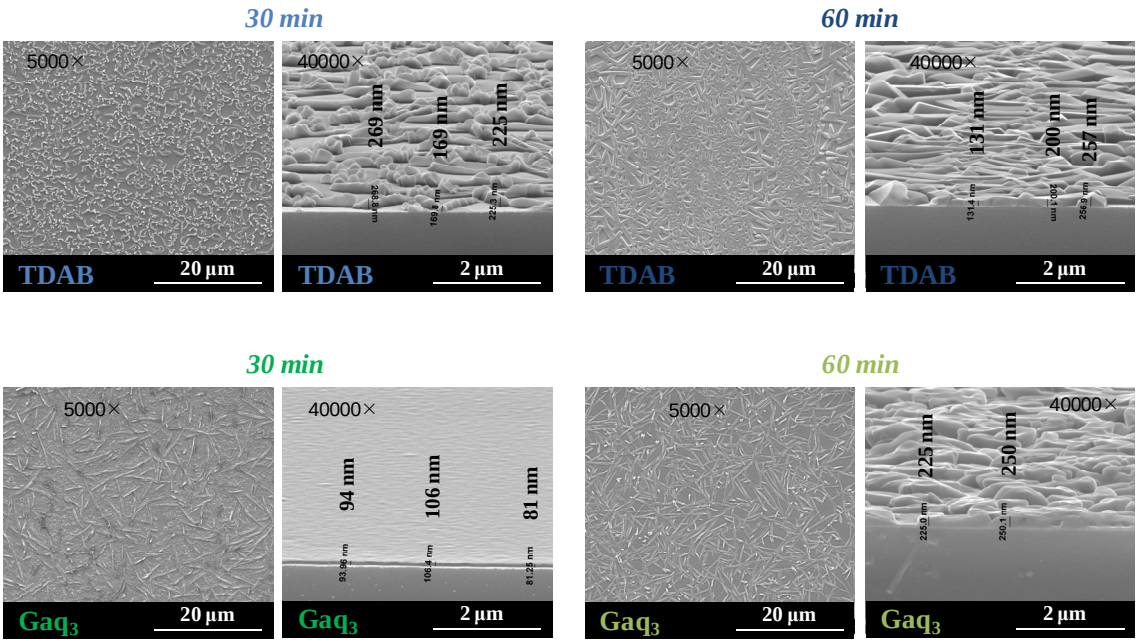
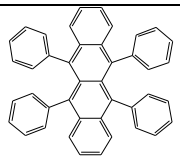


Figura 3.18. Topografia de nanoestruturas de TDAB e Gaq_3, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida. Condições experimentais: *p*(vapor efundido) ≈ 0.5 Pa; distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K; *t*(efusão) ≈ 30/60 min. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

A topografia da superfície de TDAB obtida no teste 4 é idêntica à obtida no teste 2 (considerando tempos de efusão de 30 e 60 min). Contudo, por diminuição da temperatura do substrato (de 298 para 283 K), as nanoestruturas parecem aderir melhor à superfície de ITO e o crescimento do filme é mais favorável (menor mobilidade dos *clusters* à superfície do substrato). Para o TDAB, um aumento do tempo de efusão de 30 para 60 minutos promove a adesão entre os *clusters* e o crescimento das nanoestruturas. No caso do Gaq_3, foi obtido um filme contínuo de espessura ≈ 100 nm com um tempo de efusão de 30 minutos. Duplicando o tempo de efusão, verifica-se a ausência de um filme contínuo e denota-se um aumento de espessura (≈ 200-250 nm). Por comparação com os testes 2 e 3, o teste 4 permite observar a influência da temperatura do substrato na incorporação, adesão e crescimento dos filmes e mostra que a morfologia e crescimento dos filmes/nanoestruturas é fortemente dependente da natureza dos materiais sublimados/vaporizados e dos tempos de efusão.

Nas condições de deposição apresentadas, TDAB (testes 1, 2, 3 e 4) e Gaq_3 (teste 4) formam estruturas com algum grau de cristalinidade. Contudo, a maioria dos dispositivos orgânicos constituídos por multicamadas de filmes semicondutores requerem estruturas mais amorfas, de forma a promover melhores contactos entres as superfícies e interfaces de cada uma das camadas. A formação de filmes amorfos é dependente das condições de deposição (natureza e temperatura do substrato, fluxo de massa efundido e tempo de efusão) e essencialmente pelas propriedades termofísicas e termodinâmicas de cada semicondutor orgânico (capítulo 4). Assim, o teste 5 do sistema Thin Film VD envolve a deposição de OSCs sobre a forma de filmes amorfos. Para tal, foi efetuada a deposição de rubreno (OSC de elevada mobilidade de carga e grande aplicabilidade em dispositivos orgânicos eletrónicos), NPB (um dos transportadores de lacunas mais importantes em OLEDs) e de um complexo metálico de índio, derivado da 8-hidroxiquinolina (Inq_3) - material semicondutor orgânico transportador de eletrões/eletroluminescente. Para todos os compostos, a dependência das pressões com a temperatura foi determinada pelo método de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal quartzo [3.3] (resultados apresentados no capítulo 4). De forma similar ao teste anterior, foi monitorizada uma temperatura de sublimação correspondente a uma pressão de vapor de $p \approx 0.5$ Pa e tempos de efusão de $t \approx 30/60$ min. Foi utilizada apenas uma célula de efusão (C2) e o substrato foi mantido a uma temperatura de $T \approx 283$ K. As condições experimentais da deposição são apresentadas na tabelas 3.29., 3.30. e 3.31. A figura 3.19. apresenta a topografia das nanoestruturas de rubreno, NPB e Inq_3 obtidas com o sistema Thin Film VD (teste 5).

Tabela 3.29. Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de rubreno numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 5).



M = 532.675 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885

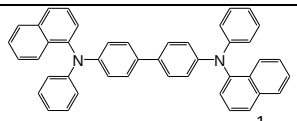
A_o (C2) = 0.8841 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1 ($t \approx 30$min)	C2	49.257	**523.50**	1811	2.27	**0.467**
2 ($t \approx 60$min)	C2	49.262	**523.55**	3629	4.67	**0.457**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; T(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.30. Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de NPB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 5).



M = 588.742 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885

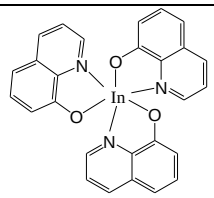
A_o (C2) = 0.8841 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1 (*t* ≈ 30min)	C2	51.691	**550.55**	1813	1.58	**0.316**
2 (*t* ≈ 60min)	C2	51.301	**550.47**	3607	2.98	**0.300**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.31. Dados experimentais relativos à deposição de filmes finos de Inq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 5).



M = 547.271 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885

A_o (C2) = 0.8841 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1 (*t* ≈ 30min)	C2	53.928	**575.63**	1821	1.89	**0.400**
2 (*t* ≈ 60min)	C2	53.932	**575.67**	3649	3.68	**0.388**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

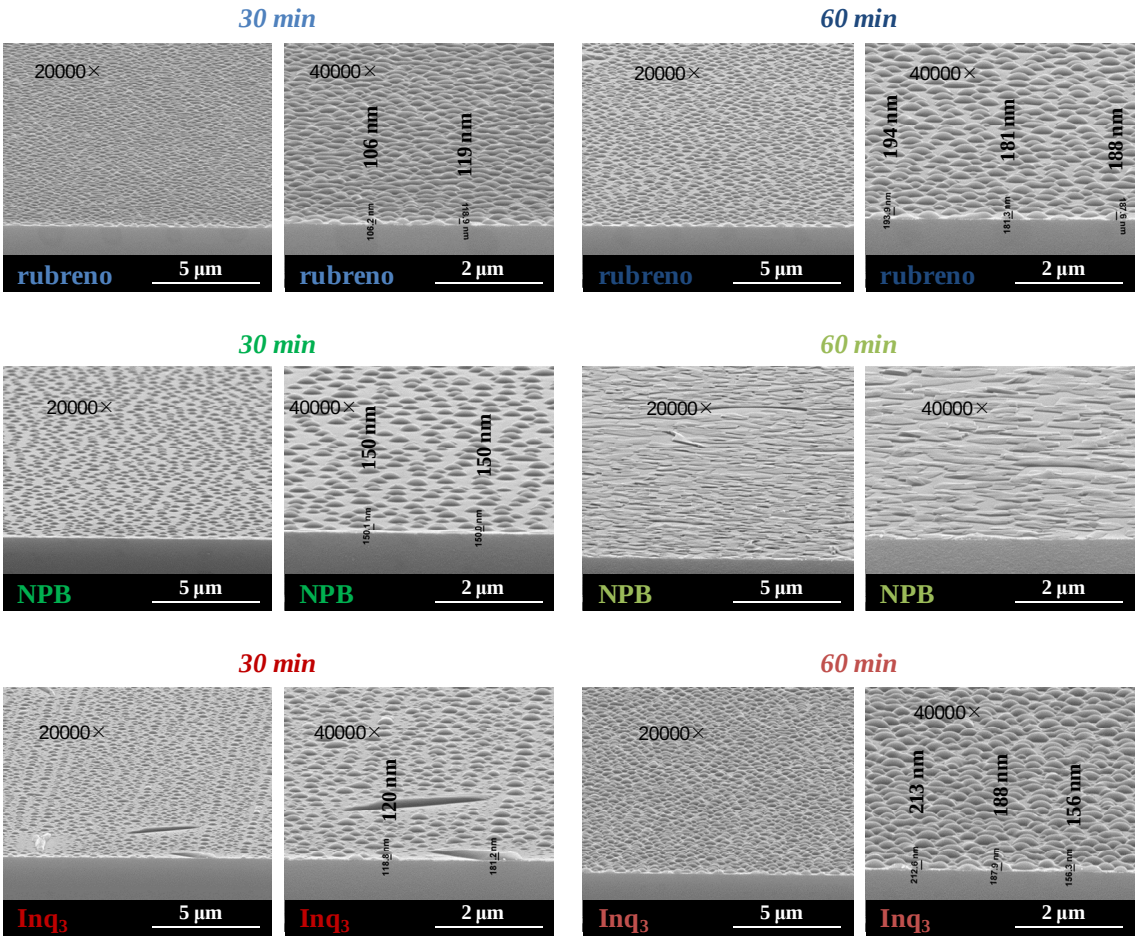


Figura 3.19. Topografia de nanoestruturas de rubreno, NPB e Inq_3, depositadas sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida. Condições experimentais: *p*(vapor efundido) ≈ 0.5 Pa; distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K; *t*(efusão) ≈ 30/60 min. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

As topografias apresentadas na figura 3.19. revelam a formação de estruturas amorfas de rubreno, NPB e Inq_3 por sublimação sob pressão reduzida. Para todos os compostos, verifica-se uma boa adesão de material ao ITO. Como se observa, as estruturas depositam-se, preferencialmente, em determinadas zonas da superfície do substrato (provavelmente nas zonas mais rugosas do ITO, figura 3.14.), originando padrões de deposição fortemente influenciados pela natureza da superfície. Para o rubreno, o aumento do tempo de deposição conduz a um aumento de tamanho das nanoestruturas formadas (110 nm para 190 nm, aproximadamente). Contudo, a área de superfície ocupada é menor. Estas evidências são justificadas pelos mecanismos de crescimento dos *clusters*/ilhas e/ou fenómenos de coalescência (figuras 1.67. e 1.68., capítulo 1). O mesmo fenómeno é verificado para o Inq_3. Ao fim de 30 e 60 minutos de deposição, foram obtidas estruturas amorfas com um tamanho médio de 120 e 180 nm, respetivamente. Para o NPB, verificam-se estruturas inicias de 150 nm,

contudo, o aumento do tempo de deposição conduz à coalescência das ilhas formadas e respetiva alteração de morfologia. Curiosamente, os testes 4 e 5 sugerem a formação de estruturas cristalinas para o Gaq_3 e estruturas amorfas para o Inq_3. Esta evidência experimental é intrínseca à estrutura de cada um dos complexos metálicos (capítulo 4).

Os testes anteriores permitiram aferir acerca de todos os parâmetros que condicionam a morfologia dos filmes/nanoestruturas obtidas com o sistema Thin Film VD. Em todos os casos foram obtidas monoestruturas, pelo que, no teste 6, é analisada a formação de compósitos de alguns dos materiais apresentados anteriormente. Assim, no teste 6 procedeu-se à deposição de seis diferentes compósitos: NPB/Inq_3 (bicamada); Inq_3/NPB (bicamada); NPB/rubreno (bicamada); NPB/Inq_3/NPB (tricamada); NPB/rubreno/Inq_3 (tricamada); NPB/Inq_3/NPB/Inq_3 (tetracamada). Para cada uma das camadas foi estipulado um tempo de deposição fixo de 30 min e, para cada composto individual, a temperatura de sublimação foi ajustada de forma a corresponder a uma pressão de vapor de $p \approx 0.5$ Pa. Analogamente, o substrato foi mantido a uma temperatura de $T \approx 283$ K. O procedimento experimental para a deposição de cada um dos compostos foi seguido de acordo com os pressupostos apresentados em 3.2.8.2. Para cada um dos compósitos, as condições experimentais de deposição são apresentadas na tabelas 3.32., 3.33., 3.34., 3.35., 3.36. e 3.37. A figura 3.20. apresenta a topografia dos compósitos bicamada e multicamada depositados.

Tabela 3.32. Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/Inq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).

Compósito NPB/Inq_3

M(NPB) = 588.742 g.mol^{-1}
M(Inq_3) = 547.271 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885

A_o (C2) = 0.8841 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
NPB ≈ 30min	C2	51.690	**550.54**	1848	1.53	**0.301**
Inq_3 ≈ 30min	C2	53.944	**575.81**	1800	1.78	**0.382**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.33. Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de Inq_3 /NPB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).

Compósito Inq_3/NPB

M(Inq_3) = 547.271 g.mol^{-1}
M(NPB) = 588.742 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885

A_o (C2) = 0.8841 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
Inq_3 ≈ 30min	C2	53.941	**575.77**	1825	1.70	**0.359**
NPB ≈ 30min	C2	51.702	**550.68**	1820	1.40	**0.279**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.34. Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/rubreno numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).

Compósito NPB/rubreno

M(NPB) = 588.742 g.mol^{-1} ω_o (C2) = 0.6885 A_o (C2) = 0.8841 mm^2 $p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$

M(Rub.) = 532.675 g.mol^{-1}

R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
NPB ≈ 30min	C2	51.702	**550.68**	1800	1.33	**0.268**
Rub. ≈ 30min	C2	49.249	**523.41**	1822	2.33	**0.476**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.35. Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/Inq_3/NPB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).

Compósito NPB/Inq_3

M(NPB) = 588.742 g.mol^{-1} ω_o (C2) = 0.6885 A_o (C2) = 0.8841 mm^2 $p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$

M(Inq_3) = 547.271 g.mol^{-1}

R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
NPB ≈ 30min	C2	51.695	**550.60**	1805	1.44	**0.290**
Inq_3 ≈ 30min	C2	53.943	**575.80**	1801	1.80	**0.385**
NPB ≈ 30min	C2	51.699	**550.64**	1811	1.50	**0.301**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.36. Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/rubreno/Inq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).

Compósito NPB/Inq_3

M(NPB) = 588.742 g.mol^{-1}
M(Rub.) = 532.675 g.mol^{-1}
M(Inq_3) = 547.271 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885

A_o (C2) = 0.8841 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
NPB ≈ 30min	C2	51.699	**550.64**	1820	1.49	**0.297**
Rub. ≈ 30min	C2	49.252	**523.44**	1830	2.17	**0.441**
Inq_3 ≈ 30min	C2	53.938	**575.74**	1827	1.86	**0.392**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.37. Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de NPB/Inq_3/NPB/Inq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 6).

Compósito NPB/Inq_3

M(NPB) = 588.742 g.mol^{-1}
M(Inq_3) = 547.271 g.mol^{-1}
R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}

ω_o (C2) = 0.6885

A_o (C2) = 0.8841 mm^2

$$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
NPB ≈ 30min	C2	51.702	**550.68**	1877	1.53	**0.296**
Inq_3 ≈ 30min	C2	53.938	**575.74**	1834	1.88	**0.395**
NPB ≈ 30min	C2	51.700	**550.65**	1810	1.41	**0.283**
Inq_3 ≈ 30min	C2	53.934	**575.69**	1803	1.91	**0.408**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

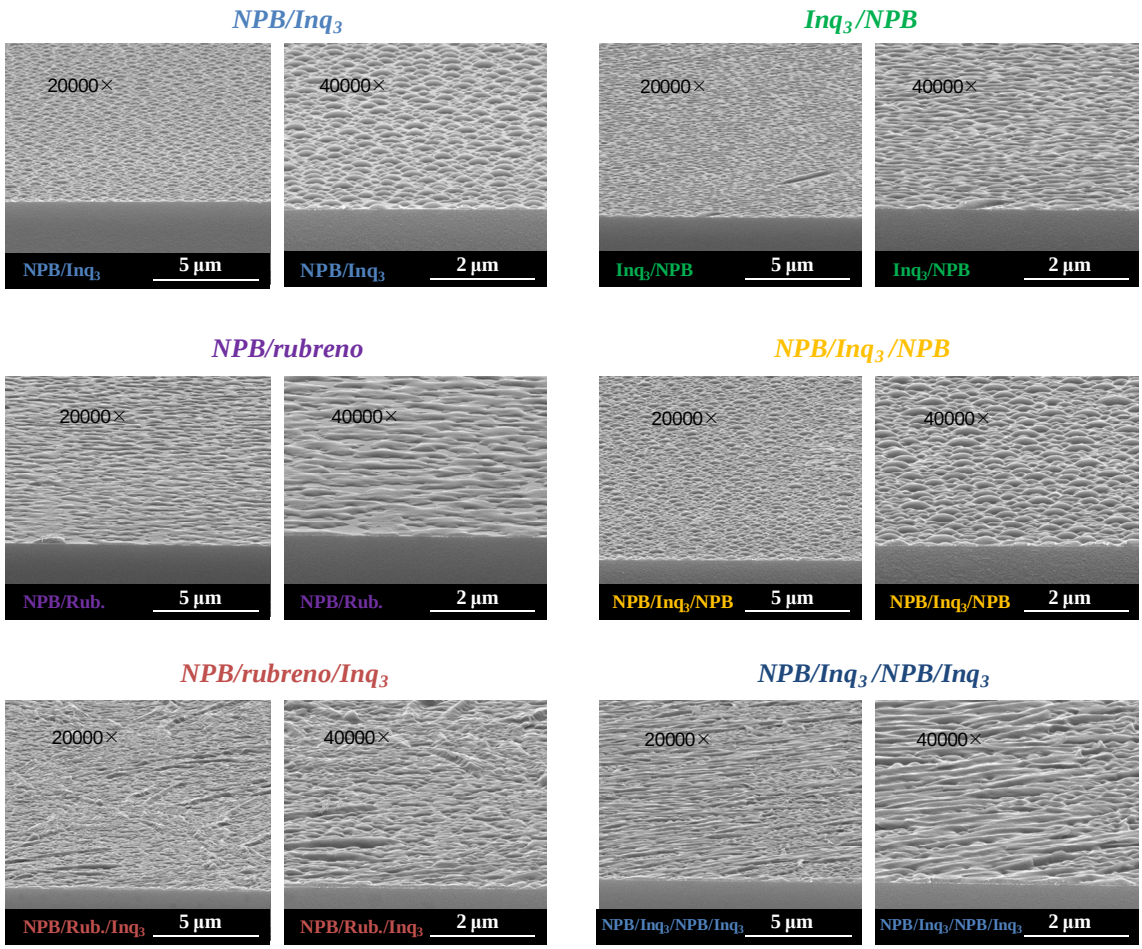


Figura 3.20. Topografia dos compósitos bicamada (NPB/Inq_3; Inq_3/NPB; NPB/rubreno) e multicamada (NPB/Inq_3/NPB; NPB/rubreno/Inq_3; NPB/Inq_3/NPB/Inq_3), depositados sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação sob pressão reduzida. Condições experimentais de deposição de cada monocamada: *p*(vapor efundido) ≈ 0.5 Pa; distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K; *t*(efusão) ≈ 30 min. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

De acordo com a figura 3.20., uma deposição adicional de um determinado material sobre outro previamente incorporado à superfície do ITO contribui para aumentar as forças de adesão e crescimento do filme, assim como na ocupação de espaços vazios sobre a superfície do substrato. A deposição de 3 materiais de diferente natureza química (NPB, rubreno e Inq_3) conduz à formação de um filme contínuo e elevada taxa de ocupação da superfície. A comparação das figuras 3.19. e 3.20. mostra que a morfologia de um compósito é totalmente diferente da morfologia de cada um dos seus constituintes individuais. Adicionalmente, a ordem de deposição é também condicionante da morfologia do compósito final. Todos estes parâmetros são facilmente monitorizados com o sistema Thin Film VD. Contudo, a morfologia e espessura dos filmes/compósitos são sempre dependentes da natureza química e física do substrato, assim como pelas propriedades intrínsecas de cada material.

Uma das grandes vantagens do sistema Thin Film VD envolve a formação de compósitos de OSCs, depositados de acordo com a volatilidade individual de cada um dos compostos. A formação de compósitos é impossibilitada por métodos de deposição em solução devido à insolubilidade da maioria dos materiais. Adicionalmente, sobre uma determinada camada de um material orgânico, a deposição de uma nova camada por um método em solução implicaria a dissolução ou arrastamento da camada previamente depositada. Desta forma, a deposição de filmes finos e nanocompósitos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida adquire elevada preponderância na formação de nanoestruturas de OSCs. A deposição por sublimação reduzida e *spin coating* pode ser utilizada de forma concomitante. Por exemplo, na formação de um compósito que apresente um determinado OSC solúvel e cuja volatilidade impeça a sua sublimação por pressão reduzida (compostos com pressões de vapor inferiores a 0.1 Pa), este pode ser depositado por *spin coating* e a formação do restante compósito efetuada por sublimação sobre pressão reduzida. O processo misto de deposição (deposição química+deposição física) é utilizado frequentemente no desenvolvimento de dispositivos OLEDs.

De forma a complementar os resultados previamente apresentados, foi efetuado um teste final (teste 7) ao sistema Thin Film VD. Neste teste, foi testada a formação de materiais compósitos e híbridos de OSCs (utilizaram-se TDAB e Gaq_3) com líquidos iónicos, (utilizou-se $[C_3C_1im][Ntf_2]$). Para cada uma das camadas do compósito/material híbrido foi estabelecido um tempo de deposição de 30 min e para os OSCs, a temperatura de sublimação foi ajustada de forma a corresponder a uma pressão de vapor de $p \approx 0.5$ Pa. No caso do líquido iónico, foi monitorizada uma temperatura de vaporização de $T \approx 513$ K. Previamente à formação do compósito, foram depositados monofilmes de líquido iónico com 30 e 60 minutos de deposição. O procedimento experimental para a deposição de cada um dos compósitos e materiais híbridos foi seguido de acordo com os pressupostos apresentados em 3.2.8.2. As condições experimentais de deposição são apresentadas nas tabelas 3.38., 3.39., 3.40 e 3.41. A figura 3.21. apresenta a topografia das estruturas obtidas.

Tabela 3.38. Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de IL/TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 7).

Compósito IL/TDAB			$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$
M(TDAB)=579.735 g.mol^{-1} R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}	ω_o (C2) = 0.6885 ω_o (C4) = 0.6854	A_o (C2) = 0.8841 mm^2 A_o (C4) = 0.8593 mm^2	

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
$[C_3C_1im][Ntf_2]$≈ 30min	C2	48.365	**513.64**	1830	-	**-**
TDAB ≈ 30min	C4	47.241	**505.35**	1808	2.24	**0.449**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.39. Dados experimentais relativos à deposição de materiais híbridos de IL+TDAB numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 7).

Híbrido IL+TDAB			$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$
M(TDAB)=579.735 g.mol^{-1} R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}	ω_o (C2) = 0.6885 ω_o (C4) = 0.6854	A_o (C2) = 0.8841 mm^2 A_o (C4) = 0.8593 mm^2	

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
$[C_3C_1im][Ntf_2]$≈ 30min	C2	48.362	**513.61**	1824	-	**-**
TDAB ≈ 30min	C4	47.243	**505.37**		2.33	**0.463**

distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K

Tabela 3.40. Dados experimentais relativos à deposição de compósitos de IL/Gaq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 7).

Compósito IL/TDAB $M(Gaq_3)$=502.176 g.mol^{-1} R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}		ω_o (C2) = 0.6885 ω_o (C4) = 0.6854		A_o (C2) = 0.8841 mm^2 A_o (C4) = 0.8593 mm^2	$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$
Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
$[C_3C_1im][Ntf_2]$≈ 30min	C2	48.357	**513.55**	1839	-	**-**
Gaq_3 ≈ 30min	C4	47.253	**505.48**	1808	2.28	**0.491**
distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K						

Tabela 3.41. Dados experimentais relativos à deposição de materiais híbridos de IL+Gaq_3 numa superfície de ITO com o sistema Thin Film VD (teste 7).

Híbrido IL+Gaq_3 $M(Gaq_3)$=502.176 g.mol^{-1} R = 8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}		ω_o (C2) = 0.6885 ω_o (C4) = 0.6854		A_o (C2) = 0.8841 mm^2 A_o (C4) = 0.8593 mm^2	$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$
Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
$[C_3C_1im][Ntf_2]$≈ 30min	C2	48.368	**513.67**	1849	-	**-**
Gaq_3 ≈ 30min	C4	47.247	**505.41**		2.19	**0.461**
distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K						

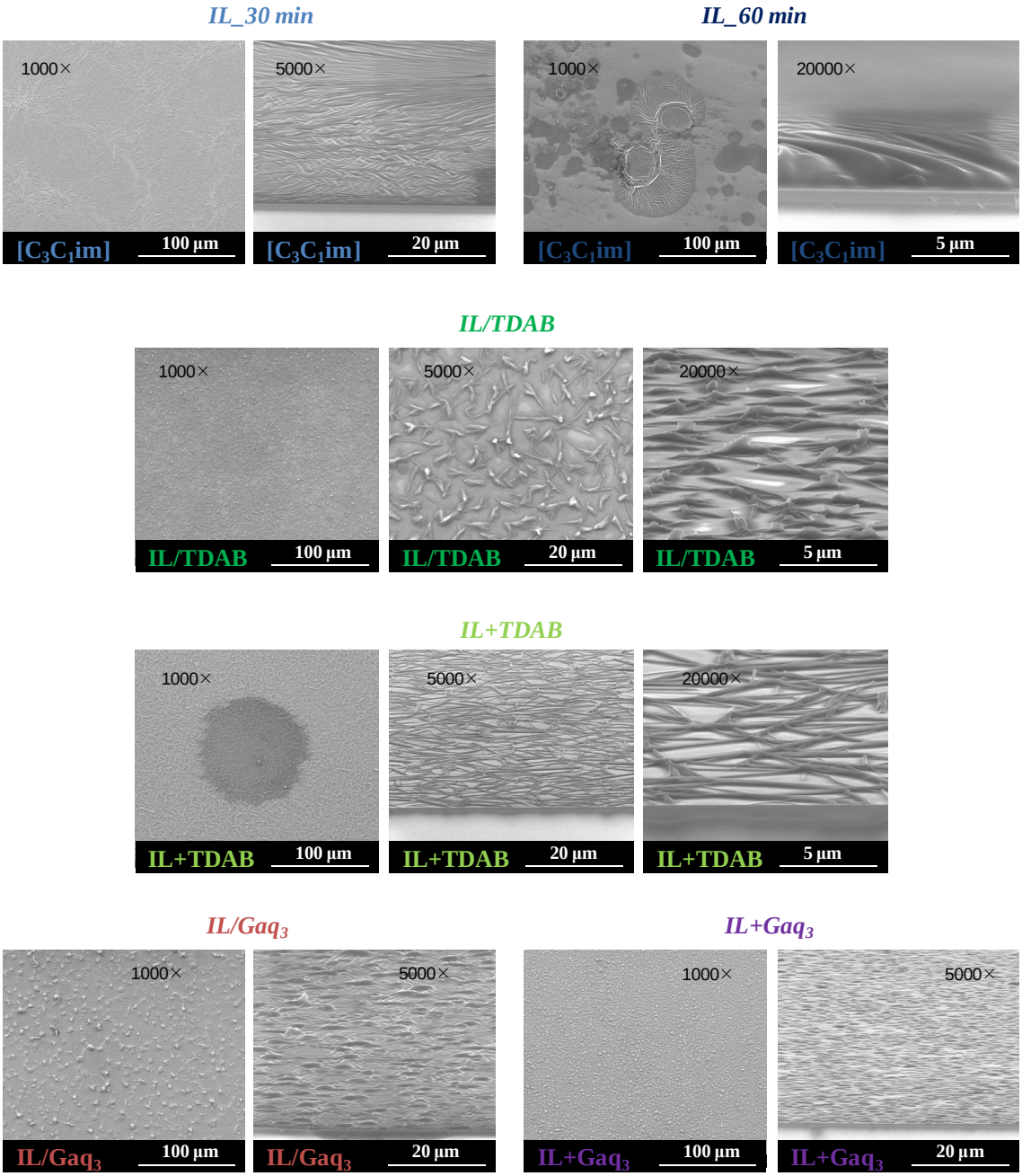


Figura 3.21. Topografia da superfície de ITO, dos compósitos bicamada (IL/TDAB; IL/Gaq3) e dos materiais híbridos (IL+TDAB; IL+Gaq3), depositados sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com ITO, por sublimação/vaporização sob pressão reduzida. Condições experimentais de deposição de cada monocamada: *p*(vapor efundido de OSC) ≈ 0.5 Pa; distância (substrato-célula) ≈ 10 cm; *T*(substrato) ≈ 283 K; *t*(efusão) ≈ 30 min. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

Como se verifica na figura 3.21., o sistema Thin Film VD permite a deposição de filmes finos de líquidos iónicos. O conhecimento da volatilidade dos ILs permite a deposição de filmes por sublimação/vaporização sob pressão reduzida de acordo com o método de efusão de Knudsen - a dependência das pressões de vapor com a temperatura foi determinada por Santos et al. para uma série de líquidos iónicos de baixa volatilidade [3.48]. Neste teste, procedeu-se à deposição de um líquido iónico de catião imidazólio com cadeia alquílica ($[C_3C_1im][Ntf_2]$) e optou-se por um fluxo de massa/pressão de vapor elevada. De acordo com os resultados experimentais, com 30 minutos de deposição, o IL é depositado sob a forma de um filme contínuo sobre toda a superfície de ITO. Duplicando o tempo de deposição, verifica-se uma clara mudança na morfologia do filme. Relativamente aos compósitos e híbridos de Gaq_3 ou TDAB com o líquido iónico, verifica-se alteração de morfologia dos cristais na presença do IL. Adicionalmente, a morfologia dos compósitos e dos materiais híbridos é também distinta. Uma das vantagens da presença do líquido iónico é o preenchimento de todos os espaços vazios à superfície do substrato. Este facto pode ser preponderante em estruturas em multicamada, visto que a presença do líquido iónico proporciona um bom preenchimento interfacial de cada uma das camadas. Esta evidência experimental sugere a utilização e teste de ILs em dispositivos eletrónicos (OLEDs/OPVs/DSSCs). Para esta dissertação foi efetuada a deposição de uma série de líquidos iónicos (utilizando pressões de vapor reduzidas de $p \approx 0.1$ Pa) sobre superfícies de ITO e os resultados experimentais são apresentados e discutidos no capítulo 4.

Assim, os testes efetuados ao sistema Thin Film VD (1-7) permitiram testar a deposição de filmes/nanoestruturas cristalinas e amorfas e a deposição de materiais compósitos e materiais híbridos de acordo com a volatilidade de cada composto individual. Para todas as deposições, a distância célula de efusão-substrato, o tempo de efusão (tempo de deposição), a pressão de vapor efundida (fluxo de massa), a natureza e temperatura do substrato, assim com as propriedades intrínsecas de cada material, são condicionantes da morfologia e espessura final dos filmes/nanoestruturas produzidos.

3.5. Considerações Finais e Perspetivas Futuras do Sistema Thin Film VD

Nos capítulos 3.3. e 3.4. foram apresentadas diversas experiências teste efetuadas ao sistema de medição de pressões de vapor e deposição de filmes finos. Relativamente à dependência das pressões de vapor (medidas entre 0.1 e 1 Pa) com a temperatura, o sistema foi testado com ácido benzoico (297-318 K), antraceno (336-358 K), trifenileno (384-405 K), benzantrona (386-408 K), 1,3,5-trifenilbenzeno (404-428 K) e perileno (421-450 K). De acordo com resultados determinados por outros investigadores e com outras técnicas, para todos os compostos medidos no sistema Thin Film VD foram obtidos valores concordantes de pressão de vapor e respetivas propriedades termodinâmicas de sublimação. De acordo com os resultados experimentais, neste sistema é possível a medição de pressões de vapor de acordo com o método de efusão de Knudsen até uma temperatura máxima de $T \approx 623$ K (limite de segurança para a estabilidade do sensor Pt100). Adicionalmente, o sistema Thin Film VD pode operar a temperaturas baixas. Para esse efeito, no sistema de arrefecimento dos fornos pode ser introduzido N_2 líquido, permitindo operar os fornos a temperaturas inferiores a 298 K.

Em alguns casos, na sublimação de determinados compostos a temperaturas mais elevadas ($T > 473$ K), ocorre condensação de vapor no disco que contém o orifício, aumentando a sua espessura e por vezes bloqueando a efusão. Este fenómeno deve-se a possíveis maus contactos térmicos entre o forno, o corpo da célula de efusão e o disco que contém o orifício. Esta problemática pode ser resolvida pela utilização de materiais alternativos (constituintes das células de efusão) de condutividade térmica superior ao aço-inoxidável, mas provavelmente menos resistentes, como é o caso do alumínio. Saliente-se porém, a importância de se usarem células de efusão de elevada resistência devido à natureza e reatividade de muitos OSCs e ILs. Para esta dissertação, a dependência da pressão com a temperatura para materiais de elevada temperatura de sublimação foi medida pelo método de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal de quartzo (KEQCM) e apenas confirmada com o sistema Thin Film VD. Contudo, em algumas das deposições apresentadas, valores de pressão ligeiramente inferiores aos medidos com o KEQCM foram observados e são justificados pela condensação de material junto ao orifício de efusão da célula de Knudsen em aço-inox. Esta problemática necessita de monitorização futura de forma a possibilitar uma medição precisa de pressões de vapor para temperaturas superiores a 473 K.

Relativamente ao sistema de deposição de filmes finos, foram efetuadas deposições de diversos materiais semicondutores orgânicos (TDAB; Gaq_3; rubreno; NPB; Inq_3), compósitos e materiais híbridos com líquidos iónicos. Assim, o sistema Thin Film VD permite uma rápida e versátil deposição de filmes e misturas de materiais de acordo com a volatilidade de cada composto individual.

No teste inicial, o suporte para o substrato localizava-se a uma distância elevada da célula de efusão, o que impossibilitou uma boa condensação de material à sua superfície. Nessas condições, a maioria do material efundido deposita nas paredes da câmara de vácuo. Assim, optou-se por prolongar o tubo de cobre que garante a refrigeração e suporte do substrato de forma a promover uma boa condensação de material à sua superfície. Uma maior deposição de material nas paredes da câmara de vácuo relativamente ao tubo de cobre é acentuada pelos problemas de contacto térmico entre os fornos e as células de efusão. O sistema de enroscamento das células no interior dos fornos garante um contacto térmico quase perfeito nas extremidades do corpo da célula, contudo, inferior na sua zona central. Assim, a temperatura do composto compactado no interior da célula de efusão é inferior no centro da célula e o composto sublima, preferencialmente, a partir das extremidades da célula, pelo que a probabilidade de sair diretamente pelo orifício de efusão e condensar na superfície da câmara é mais elevada. Pequenas diferenças de temperatura são suficientes para que se verifiquem alterações na pressão de vapor e respetivas condições de deposição dos filmes. Este fenómeno pode ocorrer de forma pronunciada a temperaturas elevadas (T > 473 K) e necessita de uma boa monitorização. Estas problemáticas são atenuadas pela utilização de uma fita de cobre na parte superior da célula, de forma a promover um melhor contacto térmico com o forno.

Uma perspetiva futura para o sistema Thin Film VD é a introdução de uma microbalança de cristal de quartzo junto ao sistema de suporte de substratos, permitindo determinar e controlar de forma precisa a espessura do filme e a taxa de deposição sobre a superfície do substrato. Adicionalmente, pode ser incorporado um sistema de aquecimento de substratos, cuja finalidade é um aumento da difusão superficial de estruturas amorfas previamente depositadas, promovendo a sua coalescência e respetiva formação de filmes contínuos.

Referências

[3.1] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte, The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus. *Thermochim. Acta* **1990**, *171*, 169-183.

[3.2] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; L. M. N. B. F. Santos, The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 778-787.

[3.3] L. M. N. B. F. Santos; L. M. S. S. Lima; C. F. R. A. C. Lima, F. D. Magalhães; M. C. Torres; B. Schröder; M. A. V. Ribeiro da Silva, New Knudsen Effusion Apparatus with Simultaneous Gravimetric and Quartz Crystal Microbalance Mass Loss Detection. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 834-843.

[3.4] M. J. S. Monte; L. M. N. B. F. Santos; M. Fulem; J. M. S. Fonseca; C. A. D. Sousa, New static apparatus and vapor pressure of reference materials: Naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 757-766.

[3.5] L. M. N. B. F. Santos; B. Schröder; O. O. P. Fernandes; M. A. V. Ribeiro da Silva, Measurement of enthalpies of sublimation by drop method in a Calvet type calorimeter: design and test of a new system. *Thermochim. Acta* **2004**, *415*, 15-20.

[3.6] T. Kyiobayashi; M. E. Minas da Piedade, The standard molar enthalpy of sublimation o 5-bis-pentamethylcyclopentadienyl iron measured with an electrically calibrated vacuum-drop sublimation microcalorimetric apparatus. *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, 33, 11-21.

[3.7] R. Sabbah; A. Xu-wu; J. S. Chickos; M. L. P. Leitao; M. V. Roux; L. A. Torres, Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochim. Acta* **1999**, *331*, 93-204.

[3.8] W. Zielenkiewicz; G. L. Perlovich; M. Wszelaka-Rylik, The Vapour Pressure and the Enthalpy of Sublimation: Determination by inert gas flow method. *J. Therm. Anal. Calorimet.* **1999**, *57*, 225-234.

[3.9] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. J. S. Monte; J. Huinink, Vapour pressures and standard molar enthalpies of sublimation of seven crystalline copper(II) β-diketonates. The mean molar (Cu-O) bond-dissociation enthalpies. *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, *27*, 175-190.

[3.10] L. A. Torres-Gomez; G. Barreiro-Rodriguez; A. Galarza-Mondragon, A new method for the measurement of enthalpies of sublimation using differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta* **1988**, *124*, 229-233.

[3.11] E. Kaiserberger; W. Hadrich; W. -D. Emmerich, Measurement of low vapor pressures according to the Knudsen effusion method. *Thermochim. Acta* **1985**, *95*, 331-336.

[3.12] O. T. Glukhova; N. M. Arkhangelova; A. B. Teplitsky; L. F. Sukhodub; I. K. Yanson; M. Kaminski, The low-temperature quartz resonator method for determination of the enthalpy of sublimation. *Thermochim. Acta* **1985**, *95*, 133-138.

[3.13] S. Murata; M. Sakiyama; S. Seki, Enthalpy of sublimation of benzoic acid and dimerization in the vapor phase in the temperature range from 320 to 370 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 723-731.

[3.14] C. G. de Kruif; J. G. Blok, The vapour pressure of benzoic acid, *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 201-206.

[3.15] M. Colomina; P. Jimenez; C. Turrion, Vapour pressures and enthalpies of sublimation of naphthalene and benzoic acid. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 779-784.

[3.16] C. G. de Kruif; C. H. D. van Gimkel; J. Voogd, in: 4th Int. Conf. Chem. Thermodynamics, Montpellier, France, **1975**, *8/2*, 11-18.

[3.17] M. R. Arshadi, Determination of heats of sublimation of organic compounds by a mass spectrometric–Knudsen effusion method. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* I **1974**, *70*, 1569-1571.

[3.18] C. G. de Kruif; H.A. Oonk, The determination of enthalpies of sublimation by means of thermal conductivity manometers. *J. Chem. Ing. Techn.* **1973**, *45*, 455-461.

[3.19] L. Malaspina; R. Gigli; G. Bardi, Microcalorimetric determination of the enthalpy of sublimation of benzoic acid and anthracene. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 387-394.

[3.20] M. J. Nowak; K. Szczepaniak; A. Barski; D. Shugar, Spectroscopic Studies on Vapour Phase Tautomerism of Natural Bases Found in Nucleic Acids. *Z. Natureforsch.C* **1978**, *33*, 876-883.

[3.21] H. G. Wiedeman, Applications of thermogravimetry for vapor pressure determination. *Thermochim. Acta* **1972**, *3*, 355-366.

[3.22] E. Morawetz, Enthalpies of vaporization for a number of aromatic compounds. *J. Chem. Thermodyn.* **1972**, *4*, 455-460.

[3.23] M. Davies; B. Kybett, Sublimation and vaporization heats of long-chain alcohols. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1608-1617.

[3.24] J. L. Goldfarb; E. M. Suuberg, Vapor pressures and enthalpies of sublimation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons determined via the Knudsen effusion method. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 670-676.

[3.25] F. Emmenegger; M. Piccand, Vapour Pressure Measurements with A Thermobalance. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *57*, 235-240.

[3.26] V. Oja; E. M. Suuberg, Development of a Nonisothermal Knudsen Effusion Method and Application to PAH and Cellulose Tar Vapor Pressure Measurement. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4619-4626.

[3.27] P. C. Hansen; C. A. Eckert, An improved transpiration method for the measurement of very low vapor pressures. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 1-3.

[3.28] B. F. Rordorf, Thermodynamic and thermal properties of polychlorinated compounds: The vapor pressures and flow tube kinetics of ten dibenzo-para-dioxines. *Chemosphere* **1985**, *14*, 885-892.

[3.29] R. Bender; V. Bieling; G. Maurer, The vapour pressures of solids: anthracene, hydroquinone, and resorcinol. *J. Chem. Thermodyn.* **1983**, *15*, 585-594.

[3.30] C. G. de Kruif, Enthalpies of sublimation and vapour pressures of 11 polycyclic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* **1980**, *12*, 243-248.

[3.31] A. B. Macknick; J. M. Prausnitz, Vapor pressures of high-molecular-weight hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* **1979**, *24*, 175-178.

[3.32] J. W. Taylor; R. J. Crooks, Vapour pressure and enthalpy of sublimation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra-azacyclo-octane (HMX). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1976**, *72*, 723-729.

[3.33] J. D. Kelley; F. O. Rice, The Vapor Pressures of Some Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3794-3796.

[3.34] R. S. Bradley; T. G. Cleasby, The vapour pressure and lattice energy of some aromatic ring compounds. *J. Chem. Soc.* **1953**, 1690-1692.

[3.35] G. W. Sears; E. R. Hopke, Vapor Pressures of Naphthalene, Anthracene and Hexachlorobenzene in a Low Pressure Region. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1632-1634.

[3.36] L. M. S. S. Lima, Estudo energético de alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e polifenilos. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **1990**.

[3.37] H. Hoyer; W. Peperle, *Z. Elektrochem.* **1958**, 62, 61-66.

[3.38] C. A. D. Sousa, M. J. S. Monte, **2003**. (valores não publicados medidos com o sistema desenvolvido na referência 3.1).

[3.39] M. A. V. Ribeiro da Silva; M. L. C. C. H. Ferrão; M. J. S. Monte; J. M. Gonçalves, F. Jiye, Standard molar enthalpy of formation, vapour pressures, and standard molar enthalpy of sublimation of benzanthrone. *J. Chem. Thermodyn*. 1999, 31, 1067-1075.

[3.40] P. M. Burkinshaw; C. T. Mortimer, Enthalpies of sublimation of transition metal complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 75–77.

[3.41] R. Gutzler; W. M. Heckl; M. Lackinger, Combination of a Knudsen effusion cell with a quartz crystal microbalance: in situ measurement of molecular evaporation rates with a fully functional deposition source. *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 015108.

[3.42] S. P. Verevkin, Thermochemistry of substituted benzenes. Experimental standard molar enthalpies of formation of *o*-, *m*-, *p*-terphenyls, and 1,3,5-triphenylbenzene. *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 1495-1501.

[3.43] L. Malaspina; G. Bardi; R. Gigli, Simultaneous determination by Knudsen-effusion microcalorimetric technique of the vapor pressure and enthalpy of vaporization of pyrene and 1,3,5-triphenylbenzene. *J. Chem. Thermodyn.* **1974**, *6*, 1053-1064.

[3.44] N. Wakayama; H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 2267-2271.

[3.45] V. Oja; E. M. Suuberg, Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 486-492.

[3.46] I. Inokuchi; S. Shiba; T. Handa; H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1952**, *25*, 299.

[3.47] M. V. Roux; M. Temprado; J. S. Chickos; Y. Nagano, Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2008, 37, 1855-1996.

[3.48] M. A. A. Rocha; C. F. R. A. C. Lima; L. R. Gomes; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; I. M. Marrucho; J. M. S. S. Esperança; L. P. N. Rebelo; K. Shimizu; J. N. C. Lopes; L. M. N. B. F. Santos, High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended $[C_nC_1im][Ntf_2]$ Ionic liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10919-10926.

Capítulo 4. Resultados Obtidos, Análise e Discussão

4.1. Considerações Gerais
4.2. Análise Estrutural de Materiais Semicondutores Orgânicos (OSCs)
4.2.1. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq_3)
4.2.2. Materiais Derivados da Trifenilamina
4.2.3. Oligoacenos e Oligotiofenos
4.2.4. Energias de *Band Gap* de Materiais Semicondutores Orgânicos
4.3. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq3) - Materiais Transportadores de Eletrões/Eletroluminescentes
4.3.1. Estabilidade Térmica, Transições Vítreas e Equilíbrio Sólido-Líquido
4.3.2. Equilíbrio Sólido-Gás
4.3.3. Capacidades Caloríficas e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica a *T*=298.15 K
4.3.4. Diagramas de Fases
4.3.5. Resultados Finais, Análise e Discussão
4.4. Derivados da Trifenilamina - Materiais Transportadores de Lacunas
4.4.1. Estabilidade Térmica, Transições Vítreas e Equilíbrio Sólido-Líquido
4.4.2. Equilíbrio Sólido-Gás
4.4.3. Capacidades Caloríficas e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica a *T*=298.15 K
4.4.4. Diagramas de Fases
4.4.5. Resultados Finais, Análise e Discussão
4.5. Oligómeros de Polímeros Condutores - Oligoacenos e Oligotiofenos
4.5.1. Equilíbrios de Transição Fásica
4.5.2. Diagramas de Fases
4.5.3. Resultados Finais, Análise e Discussão
4.6. Determinação de Pressões de Vapor com o Sistema Thin Film VD
4.6.1. Álcoois Perfluorados
4.7. Influência das Propriedades Estruturais e Termodinâmicas das Fases Condensadas na Morfologia dos Filmes Finos Produzidos por Sublimação sob Pressão Reduzida
4.7.1. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq_3)
4.7.2. Materiais Derivados da Trifenilamina
4.7.3. Outros Sistemas
4.8. Análise Topográfica de Filmes Finos de Líquidos Iónicos Depositados com o Sistema Thin Film VD
Considerações Finais
Referências

4.1. Considerações Gerais

Neste capítulo são apresentados analisados e discutidos todos os resultados experimentais relativos à análise morfológica, estrutural e de estabilidade fásica de uma série de semicondutores orgânicos: complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina (Alq_3, Gaq_3, Inq_3); derivados da trifenilamina (DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPD, α-NPD); oligoacenos (naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, rubreno); oligotiofenos (α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T, α-6T).

Para todos os materiais semicondutores orgânicos, as energias de *band gap* foram determinadas a partir dos espetros de UV-Vis, de acordo com o processo apresentado no capítulo 2.1.3. Para alguns sistemas foi efetuada uma análise morfológica por FTIR e ^{1}H-NMR.

As transições em fase condensada (transições sólido-sólido, transições vítreas, transições sólido-líquido) foram estudadas por DSC e as propriedades termodinâmicas de fusão (temperaturas de fusão, entalpias, entropias e energias de Gibbs de fusão) são apresentadas e discutidas para cada série de OSCs. Por métodos de efusão de Knudsen foi possível obter a dependência da pressão com a temperatura para vários OSCs e a derivação das propriedades termodinâmicas de sublimação.

Para todos os compostos, as propriedades termodinâmicas de fusão e sublimação padrão são convertidas para uma temperatura de referência de T=298.15 K, de acordo com a variação das capacidades caloríficas associada aos processos de transição fásica.

Os diagramas de fases, obtidos de acordo com a dependência das pressões com a temperatura, temperaturas de fusão e propriedades termodinâmicas de transição fásica, são apresentados e analisados para cada série de compostos. Para complementar os dados experimentais relativos à estrutura e energética de alguns OSCs, são apresentados e analisados para alguns sistemas, resultados obtidos a partir de cálculos computacionais de química quântica.

De forma adicional à determinação de pressões de vapor e propriedades termodinâmicas de transição fásica com o sistema Thin Film VD para alguns compostos teste (ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona, 1,3,5-trifenilbenzeno, perileno, capítulo 3), são apresentados e discutidos, resultados relativos à determinação de volatilidades e propriedades termodinâmicas de sublimação para outras famílias de compostos (álcoois perfluorados).

Para alguns materiais semicondutores orgânicos, a morfologia dos filmes finos/nanoestruturas, obtidos por sublimação sob pressão reduzida (Thin Film VD, capítulo 3), é relacionada e discutida com base na análise termodinâmica de estabilidade fásica das fases sólidas de alguns OSCs. Adicionalmente, a análise morfológica de filmes finos de líquidos iónicos ($[C_1C_1im][Ntf_2]$, $[C_2C_1im][Ntf_2]$, $[C_3C_1im][Ntf_2]$, $[C_4C_1im][Ntf_2]$, $[C_5C_1im][Ntf_2]$, $[C_6C_1im][Ntf_2]$, $[C_7C_1im][Ntf_2]$, $[C_8C_1im][Ntf_2]$) produzidos por vaporização sob pressão reduzida é apresentada e discutida em detalhe.

4.2. Análise Estrutural de Materiais Semicondutores Orgânicos (OSCs)

4.2.1. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq_3)

Os materiais metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina (ligando) pertencem a uma das mais importantes classes de materiais eletroluminescentes e transportadores de eletrões amplamente utilizados como componentes de OLEDs. [4.1-4.7] Com a fórmula molecular $M(C_9H_6NO)_3$, geralmente abreviados por Mq_3 (M = metal; q = 8-hidroxiquinolina), são complexos de coordenação octaédricos, nos quais um metal trivalente, M(III), é conjugado a três ligandos bidentados de 8-hidroxiquinolina (8-Hq). Neste trabalho, são estudados os Mq_3 mais importantes: tris-8-hidroxiquinolinato de alumínio (Alq_3); tris-8-hidroxiquinolinato de gálio (Gaq_3); tris-8-hidroxiquinolinato de índio (Inq_3) (tabela 2.1., capítulo 2). Os complexos octaédricos podem ocorrer sob a forma de dois estereoisómeros: meridional (*mer*-); facial (*fac*-), tal como esquematizado na figura 4.1.

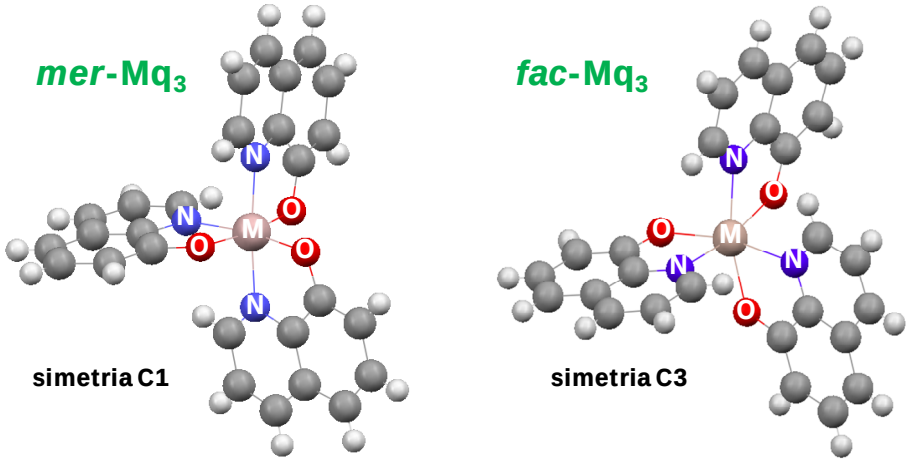


Figura 4.1. Configuração estrutural dos isómeros meridional (*mer*-) e facial (*fac*-) de tris-8-hidroxiquinolinato de M(III): *mer*-Mq_3 e *fac*-Mq_3; M = Al, Ga, In.

Os isómeros *mer*- pertencem ao grupo de simetria pontual C1, enquanto os isómeros *fac*- apresentam um eixo de rotação C3, pelo que pertencem ao grupo de simetria pontual C3. A isomerização de materiais metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina é crucial para a estabilidade e eletroluminescência de dispositivos OLED: por exemplo, isómeros *fac*-Alq_3 apresentam emissão azul, enquanto isómeros

mer-Alq_3 apresentam emissão verde. [4.8,4.9] Estudos cristalográficos e espetroscópicos efetuados por vários investigadores demonstram a existência de várias conformações estáveis de Alq_3 em fase sólida: α, β, γ, e δ. [4.8-4.15] De acordo com estas publicações, os polimorfos α e β contêm o isómero *mer*- e os polimorfos γ e δ apresentam o isómero *fac*- (particularmente importante no desenvolvimento de OLEDs azuis). A análise cristalográfica de Gaq_3 demonstra uma grande semelhança estrutural entre os congéneres Alq_3 e Gaq_3. [4.16,4.17] De acordo com vários estudos, Alq_3 e Gaq_3 são observados numa conformação meridional à temperatura ambiente e convertidos para uma conformação facial a temperaturas elevadas (T > 650 K). [4.17,4.18] O caso do Inq_3 é bastante mais controverso, visto que a conformação facial é facilmente verificada à temperatura ambiente. [4.19-4.21]

Alq_3, Gaq_3 e Inq_3 foram sintetizados e caracterizados neste trabalho (capítulo 2.1.2.). Análises espetroscópicas por FTIR e ^{1}H-NMR (em solução) permitiram averiguar a conformação (*mer*- ou *fac*-) dos Mq_3 sintetizados, figuras 4.2. e 4.3.

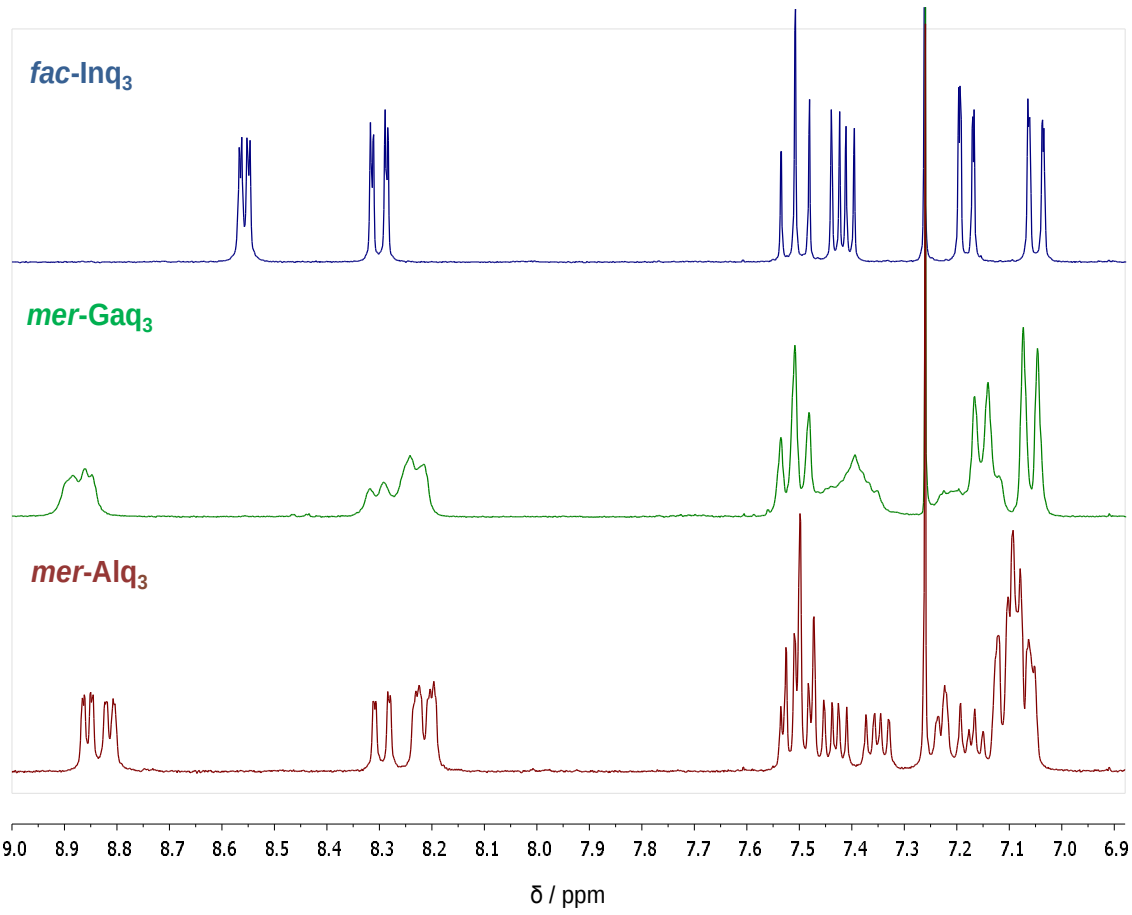


Figura 4.2. Caracterização estrutural de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3 por ^{1}H-NMR em $CDCl_3$, a T=298 K.

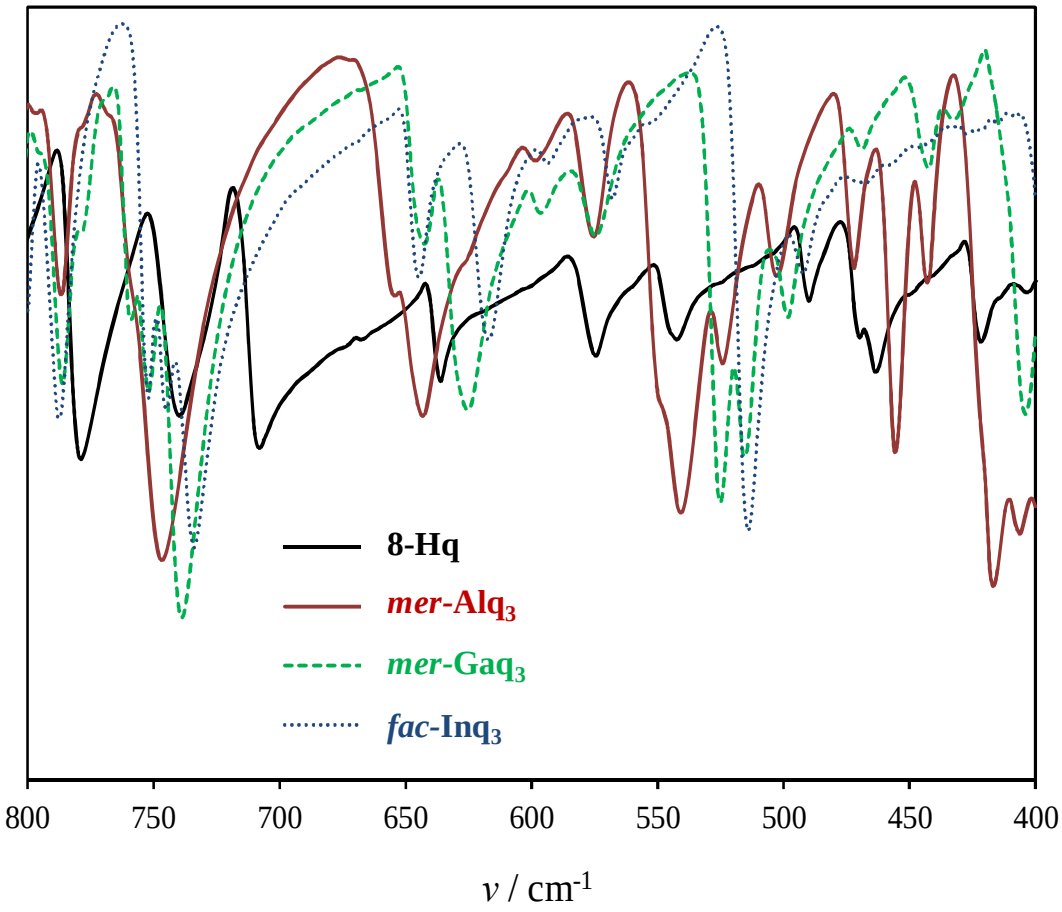


Figura 4.3. Caracterização estrutural de 8-Hq, Alq_3, Gaq_3 e Inq_3 por FTIR, a *T*=298 K.

Os espetros de ^{1}H-NMR de Alq_3 e Gaq_3 são muito semelhantes, com sinais próximos de 8.9 ppm, consistentes com dados publicados por outros investigadores, comprovando a conformação meridional (*mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3) em solução de $CDCl_3$ a *T* = 298.15 K. [4.22] O espetro relativo ao Inq_3 exibe picos mais bem definidos e separados que evidenciam a presença do isómero mais simétrico: *fac*-Inq_3. A espetroscopia FTIR permite também distinguir os isómeros *mer*- dos isómeros *fac*-. Entre 400 e 800 cm^{-1}, os espetros noticiam algumas diferenças entre *mer*-Mq_3 (*mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3) e *fac*-Mq_3 (*fac*-Inq_3). Assim, a caracterização estrutural de Mq_3 confirma a preferência conformacional para os isómeros *mer*- de Alq_3 e Gaq_3 e para os isómeros *fac*- de Inq_3, em solução (como demonstrado pela análise por ^{1}H-NMR) e em fase sólida (como indicam os espetros FTIR).

As figuras 4.4. e 4.5. apresentam as estruturas moleculares em fase sólida de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3, de acordo com dados cristalográficos apresentados por outros investigadores (estruturas resolvidas a T = 298 K). [4.8-4.21] *mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3 apresentam estruturas moleculares e tridimensionais semelhantes com duas moléculas por unidades de célula (Z = 2) de volume V = 1071.7 e 1070.1 $Å^3$, respetivamente. *Fac*-Inq_3 apresenta uma estrutura molecular e empacotamento cristalino distinto e apresenta valores de Z = 2 e V = 1107.7 $Å^3$. Estes dados cristalográficos permitem obter as densidades de cada um dos complexos: ρ = 1.424, 1.559 e 1.641 g/cm^3 para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3, respetivamente.

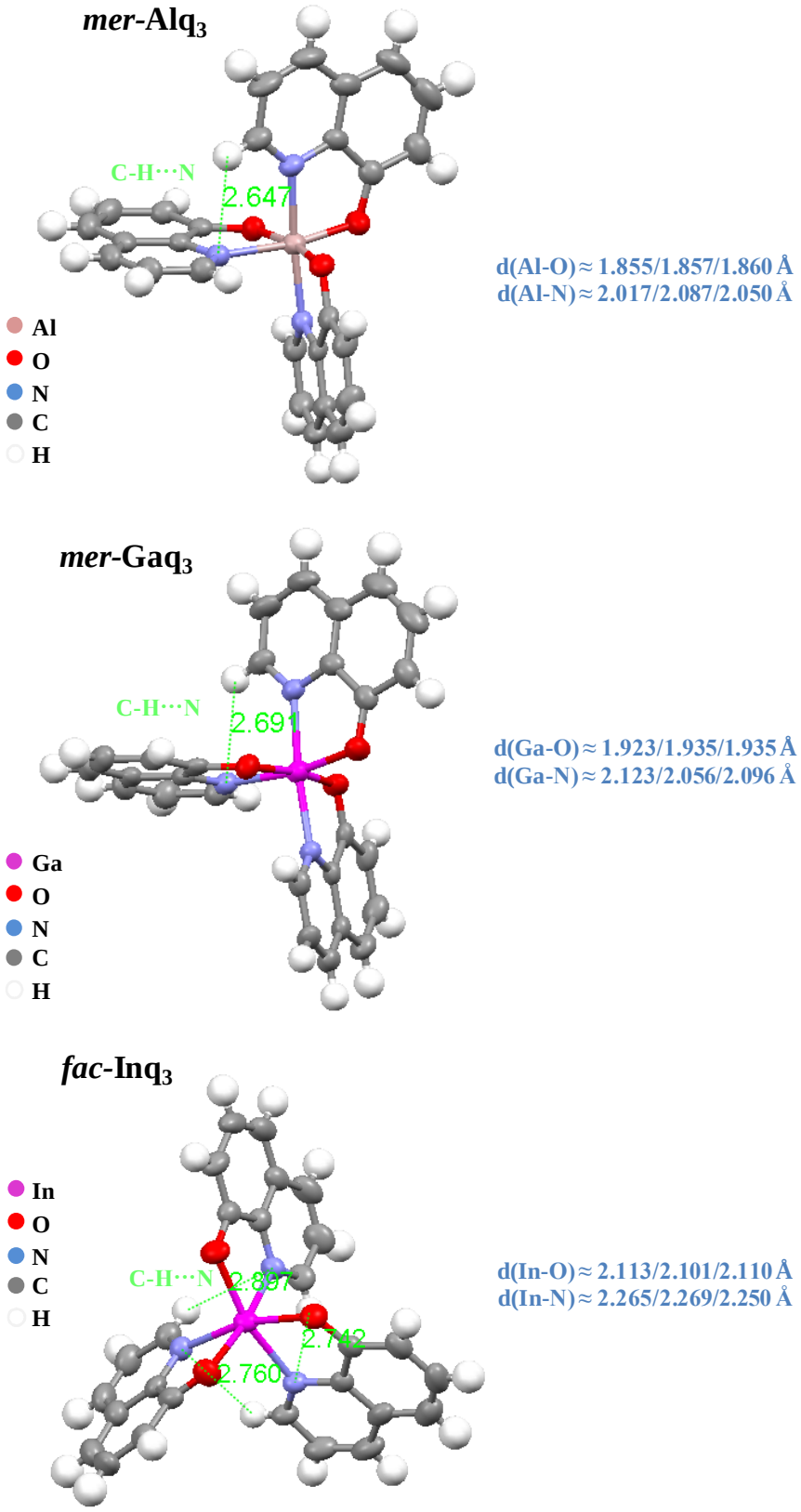
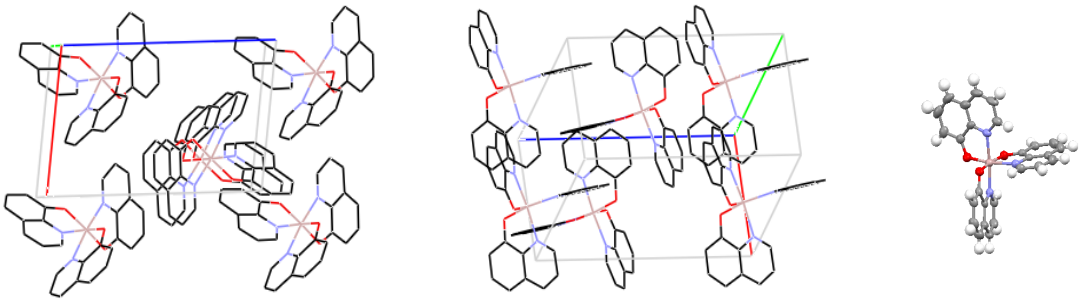


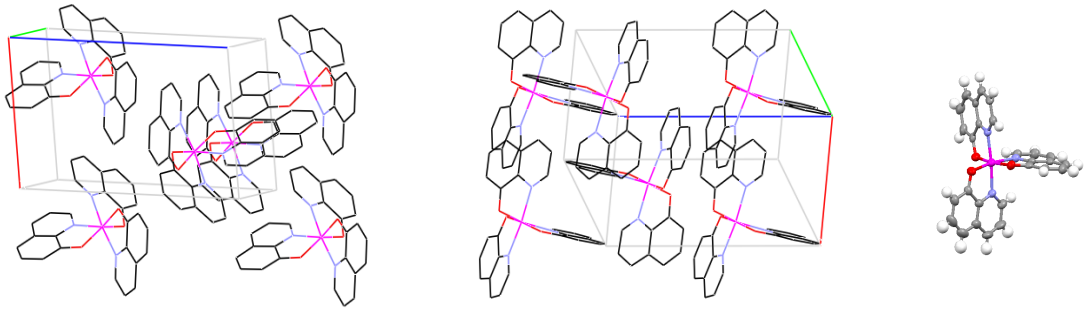
Figura 4.4. Estrutura molecular e distâncias atómicas relevantes obtidas a partir da análise cristalográfica de estruturas de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3, a *T*=293 K. (Adaptado de [4.8-4.21]).

mer-Alq_3



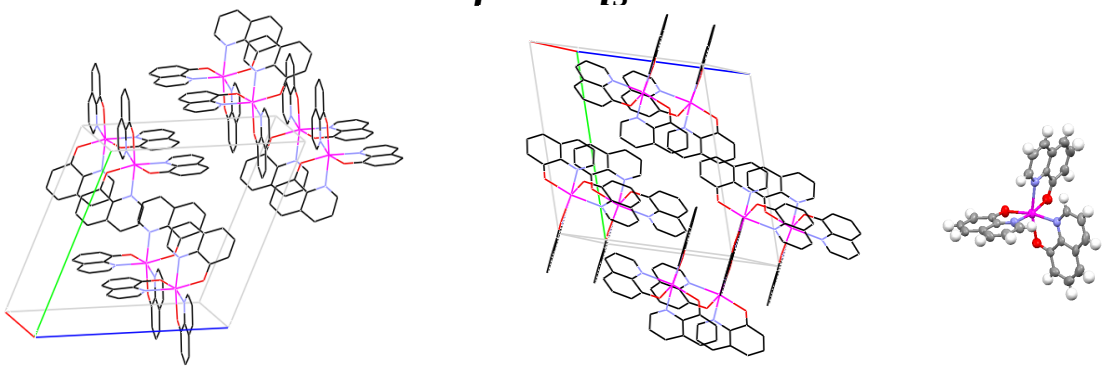
T = 293 K; Z = 2; V = 1071.7 Å^3

mer-Gaq_3



T = 293 K; Z = 2; V = 1070.1 Å^3

fac-Inq_3



T = 293 K; Z = 2; V = 1107.7 Å^3

Figura 4.5. Estruturas moleculares e tridimensionais de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3. (Adaptado de [4.8-4.21]).

De acordo com várias publicações, existe grande controvérsia acerca da estabilidade molecular e cristalina de isómeros Mq_3. [4.21,4.23] Embora os *mer*- se observem mais facilmente que os congéneres *fac*-, existem algumas observações experimentais que questionam a maior estabilidade da conformação meridional. Por exemplo, numa publicação de Katakura e Koide, os autores reportam uma síntese seletiva de *mer*- e *fac*-Alq_3, na qual verificam que pequenos tempos de reação conduzem à síntese de *mer*-Alq_3, enquanto longos tempos de reação conduzem à formação de *fac*-Alq_3. [4.23] Esta observação é contraditória com os conceitos de termodinâmica vs. cinética, nos quais, produtos termodinamicamente mais estáveis são geralmente favorecidos com grandes tempos de reação e pequenos tempos de reação levam à obtenção de produtos, cuja formação é cineticamente favorecida. Outros estudos sugerem que o isómero *fac*- é a conformação mais estável de Inq_3 (também observado neste trabalho), devido ao facto deste composto apresentar elevados comprimentos de ligação metal-ligando (figura 4.4.) e como tal é bastante fluxional e facilmente adquire a forma mais estável (facial) à temperatura ambiente. [4.21] O mesmo raciocínio se aplica a Tlq_3, cuja conformação é predominantemente *fac*-. [4.24] Alguns cálculos computacionais de química quântica indicam que *fac*-Mq_3 é energeticamente menos estável que *mer*-Mq_3, nomeadamente 20, 20 e 16 kJ/mol para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3, respetivamente. [4.20,4.22] Esta diferença é suficientemente grande para garantir que os isómeros *fac*- não sejam sintetizados experimentalmente à temperatura ambiente. Este facto não se verifica, como são exemplos Inq_3 e o Tlq_3.

A estabilidade molecular relativa entre isómeros *mer*- e *fac*- de Mq_3 foi avaliada neste trabalho com alguns cálculos computacionais de química quântica e os resultados são apresentados na tabela 4.1. Embora não seja claro que os métodos computacionais utilizados neste trabalho possam reproduzir adequadamente as ligações metal-ligando, os erros que derivam de uma má descrição do sistema molecular, são parcialmente cancelados nas reações de isomerização. Nas figuras 4.6. e 4.7. são apresentadas estruturas moleculares relativas à otimização em M06-2X/6-31+G(d,p)/SDD de cada isómero (*mer*- ou *fac*-) de Alq_3, Gaq_3, Inq_3 e Tlq_3.

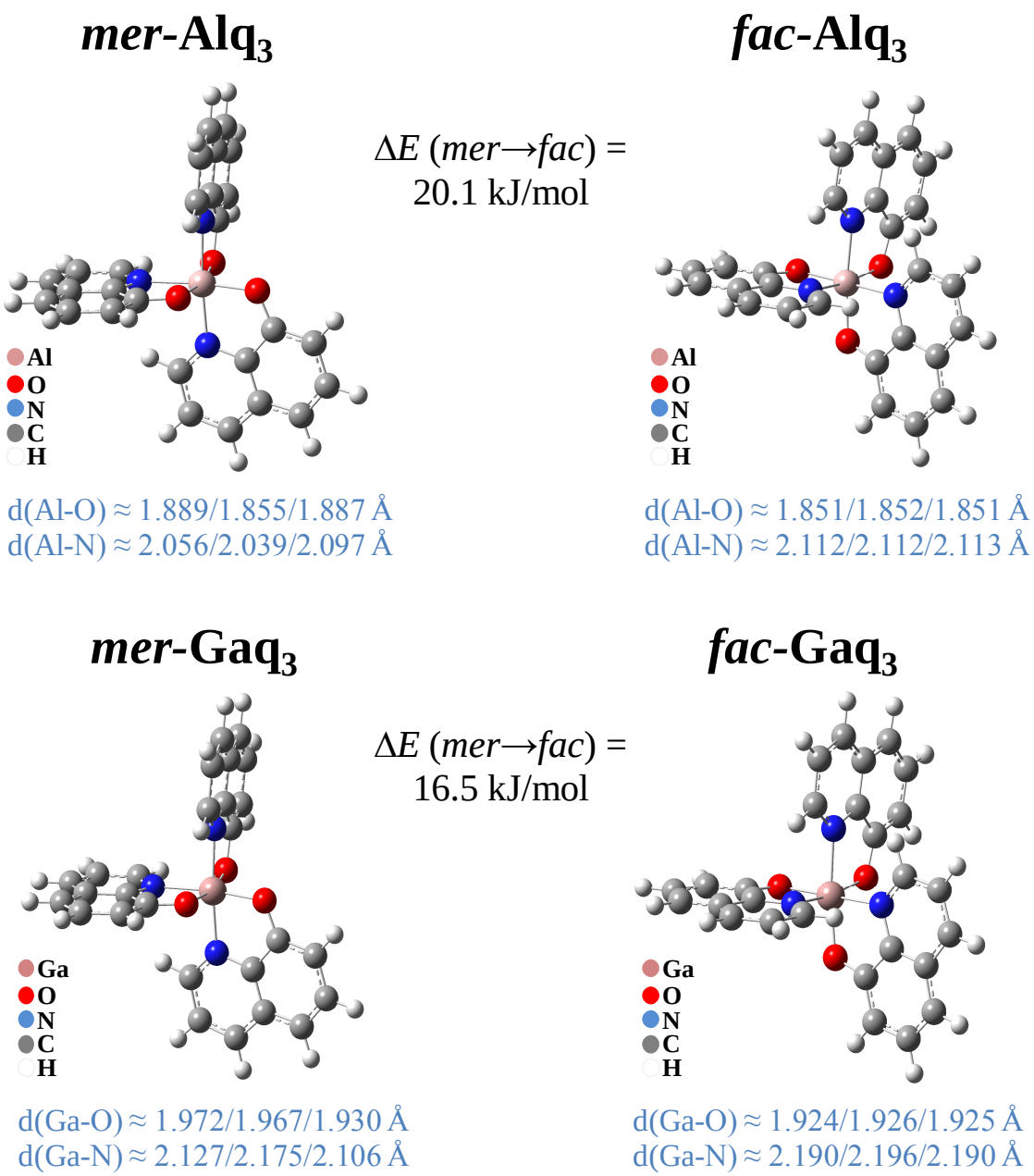


Figura 4.6. Estruturas otimizadas em fase gasosa por M06-2X/6-31+G(d,p)/SDD dos isómeros *mer*- e *fac*- de Alq_3 e Gaq_3.

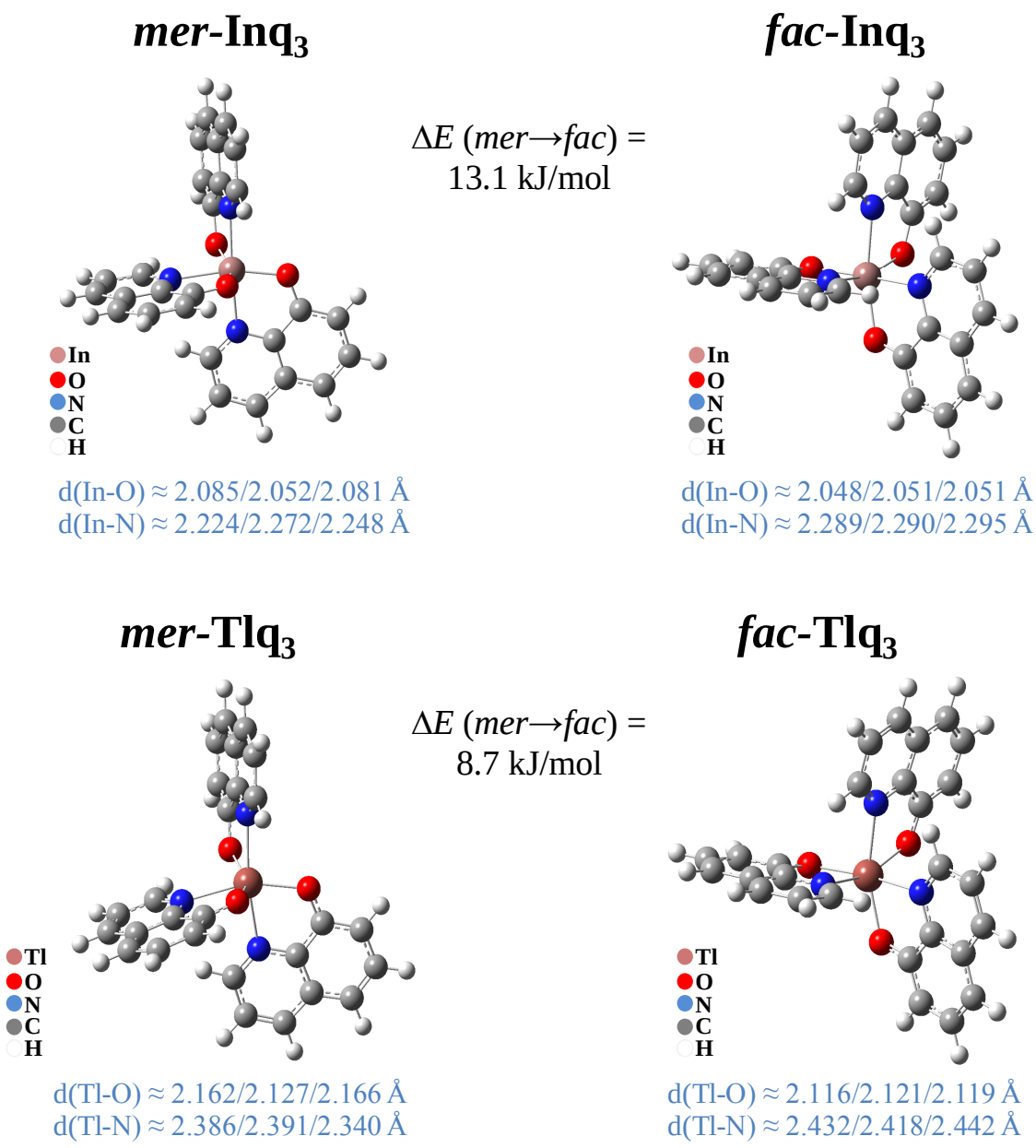


Figura 4.7. Estruturas otimizadas em fase gasosa por M06-2X/6-31+G(d,p)/SDD dos isómeros *mer*- e *fac*- de Inq_3 e Tlq_3.

Tabela 4.1. Estabilidade molecular relativa entre isómeros *mer*- e *fac*- de Mq_3, calculada por diferentes métodos computacionais de química quântica.

	ΔE (*mer* → *fac*) / kJ·mol^{-1}				
	B3LYP/ lanl2dz[1]	MP2/ lanl2dz[1]	M06-2X/ 6-31+G(d,p)/SDD[1]	B3LYP/ 6-31+G(d,p)/SDD[2]	MP2/ cc-pVDZ/SDD[2]
Alq_3	31.1	27.2	20.1	24.3	14.4
Gaq_3	29.6	25.8	16.5	23.6	10.8
Inq_3	23.7	17.7	13.1	22.0	7.6
Tlq_3	-	-	8.7	-	-

[1]Resultados obtidos a partir da energia das geometrias otimizadas de *mer*- e *fac*-Mq_3, com o nível de teoria indicado.
[2]Resultados obtidos a partir do cálculo de energia, com os níveis de teoria indicados, sobre as geometrias otimizadas de *mer*- e *fac*-Mq_3 em M06-2X/6-31+G(d,p)/SDD.

De acordo com os resultados computacionais, os isómeros *mer*- são significativamente mais estáveis que os isómeros *fac*-, em acordo com outros estudos teóricos. [4.20,4.22] Todavia, os resultados apresentados na tabela 4.1. indicam que ΔE(*mer*→*fac*) apresenta uma clara dependência com o método computacional utilizado e respetivas funções de base e na capacidade desse método reproduzir interações dispersivas: ΔE(*mer*→*fac*) assume um valor significativamente inferior com a utilização de funções de base mais precisas (comparando por exemplo os resultados obtidos com B3LYP/lanl2dz e MP2/lanl2dz) e concretamente quando se usam métodos capazes de descrever de forma apropriada as interações dispersivas (M06-2X e MP2). Estes resultados sugerem que a utilização de métodos e funções de base, capazes de descrever as forças de dispersão com maior precisão, são necessários para estimar as interações intramoleculares entre ligandos de 8-hidroxiquinolina e dessa forma, possibilitar um cálculo mais preciso da estabilidade molecular relativa entre isómeros *mer*- e *fac*- de Mq_3. [4.21]

De acordo com a estrutura molecular dos isómeros (figura 4.4.), a conformação *fac*- apresenta três contactos intermoleculares C-H···N, estabelecidos entre os ligandos de 8-Hq, enquanto os isómeros *mer*- apenas apresentam uma dessas interações. Desta forma, a disposição espacial dos átomos dos isómeros *fac*- proporcionam maiores contactos entre os ligandos (8-Hq), relativamente aos isómeros *mer*-. Dado que a 8-hidroxiquinolina é uma molécula relativamente grande e polarizável, as interações entre os ligandos apresentam uma grande contribuição nas interações dispersivas verificadas em compostos Mq_3. [4.21]

Assim, como apresentado nos resultados da tabela 4.1., métodos computacionais que não descrevem corretamente as interações dispersivas, consideram as interações entre ligandos mais repulsivas do que são na realidade e como tal, verifica-se uma maior preferência sobre os isómeros *mer*-. Adicionalmente, são estimados menores valores de ΔE(*mer*→*fac*) para Inq_3, comparativamente aos complexos de Al e Ga. Este facto pode estar relacionado com a maior distância metal-ligando e respetiva diminuição de repulsões estéreas verificadas para o Inq_3. [4.21]

Os resultados teóricos sugerem que métodos mais precisos podem provavelmente estimar valores similares de energia entre isómeros *mer*- e *fac*- e, no caso do Inq_3, demonstrar a preponderância da conformação facial, verificada experimentalmente neste trabalho (em solução e em fase sólida). A análise estrutural apresentada será complementada com os resultados obtidos na análise dos equilíbrios de transição fásica (capítulos 4.3. e 4.4.), nomeadamente relativos à energia coesiva das estruturas supramoleculares de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3. [4.21]

4.2.2. Materiais Derivados da Trifenilamina

Os materiais derivados da trifenilamina são amplamente utilizados como materiais transportadores de lacunas em OLEDs devido à sua boa mobilidade de carga, baixo potencial de ionização e elevada estabilidade térmica. Uma das grandes vantagens da maioria destes transportadores de lacunas é a formação de estruturas amorfas por sublimação sob pressão reduzida (como verificado para o NPB, capítulo 3). Com efeito, estes compostos apresentam elevadas temperaturas de transição vítrea, o que lhes confere elevada aplicabilidade como componentes de dispositivos eletrónicos. [4.4,4.25-4.47]

Neste trabalho, é efetuada uma análise molecular e supramolecular de algumas trifenilaminas (tabela 2.1., capítulo 2): DDP; *p*-TTP (derivado metilado de DDP); TPB; TPD (derivado metilado de TPB); TDAB; *m*-MTDAB (derivado metilado de TDAB); NPB(NPD); α-NPD (derivado metilado de NPB). [4.47] A figura 4.8. apresenta as estruturas moleculares de DDP, TPB, TDAB e NPB, otimizadas em fase gasosa por DFT/B3LYP/6-31+g(d,p). As figuras 4.9., 4.10., e 4.11. apresentam os espetros FTIR para algumas trifenilaminas e respetivos derivados metilados.

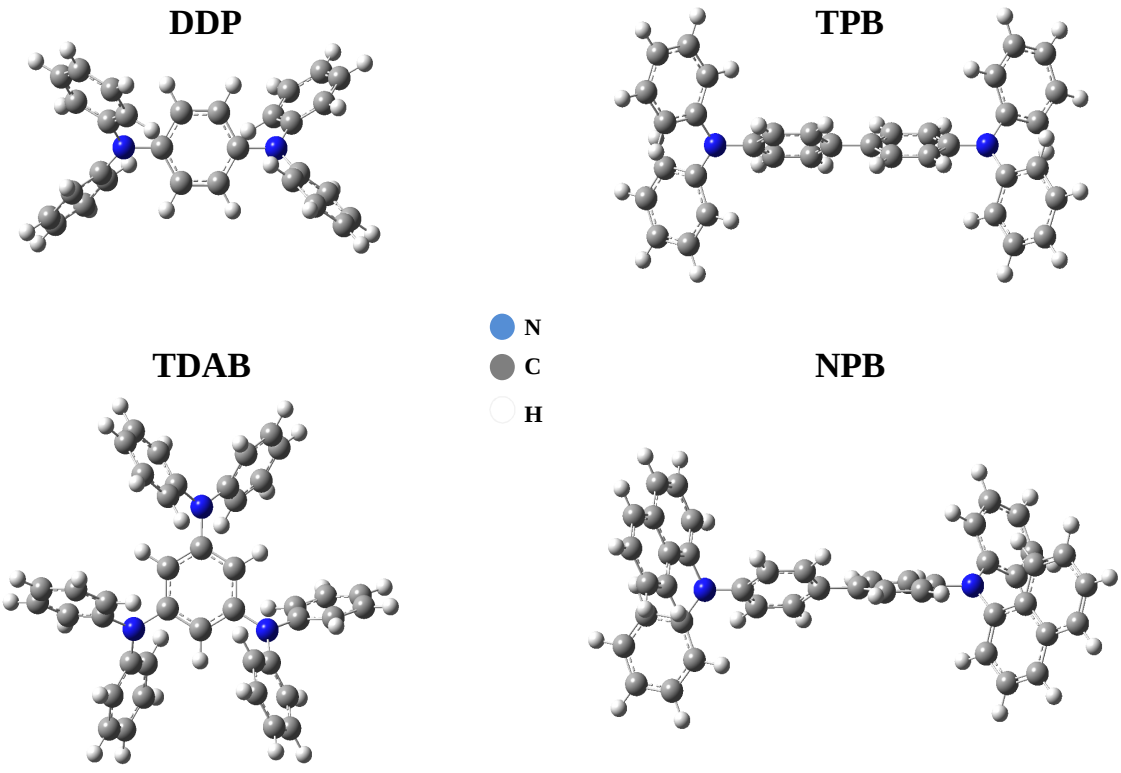


Figura 4.8. Estruturas otimizadas em fase gasosa por DFT/B3LYP/6-31+g(d,p) de DDP, TPB, TDAB e NPB.

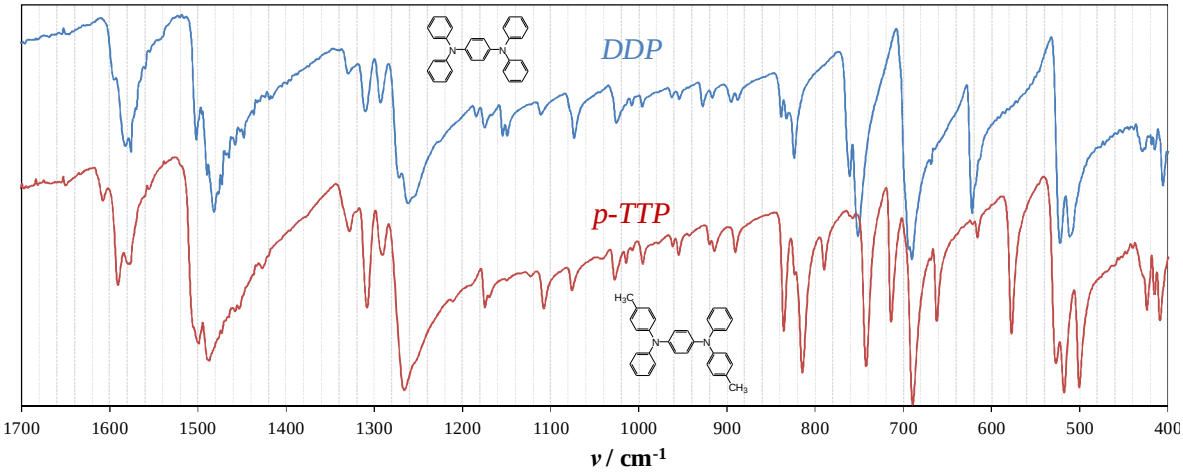


Figura 4.9. Caracterização estrutural de DDP e *p*-TTP por FTIR, a *T*=298 K.

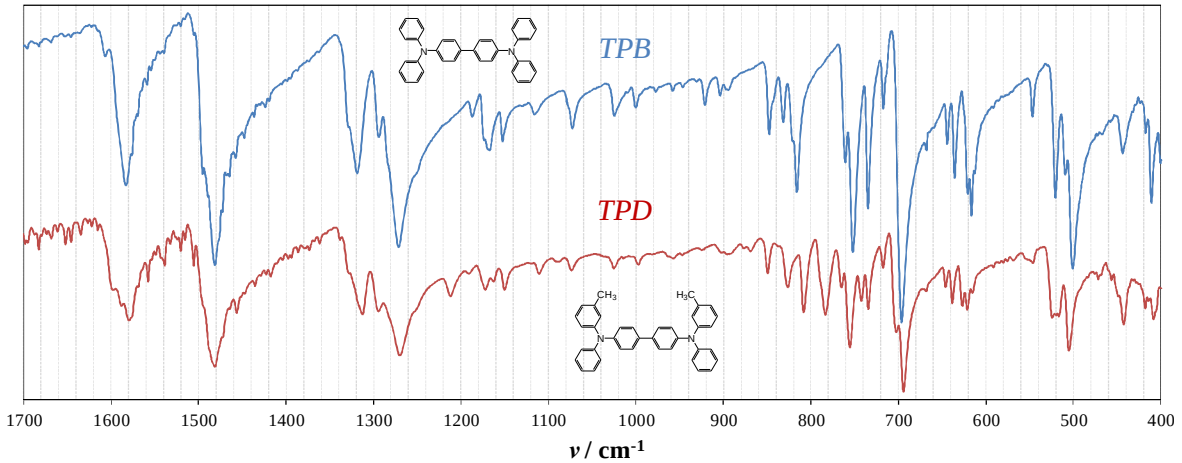


Figura 4.10. Caracterização estrutural de TPB e TPD por FTIR, a *T*=298 K.

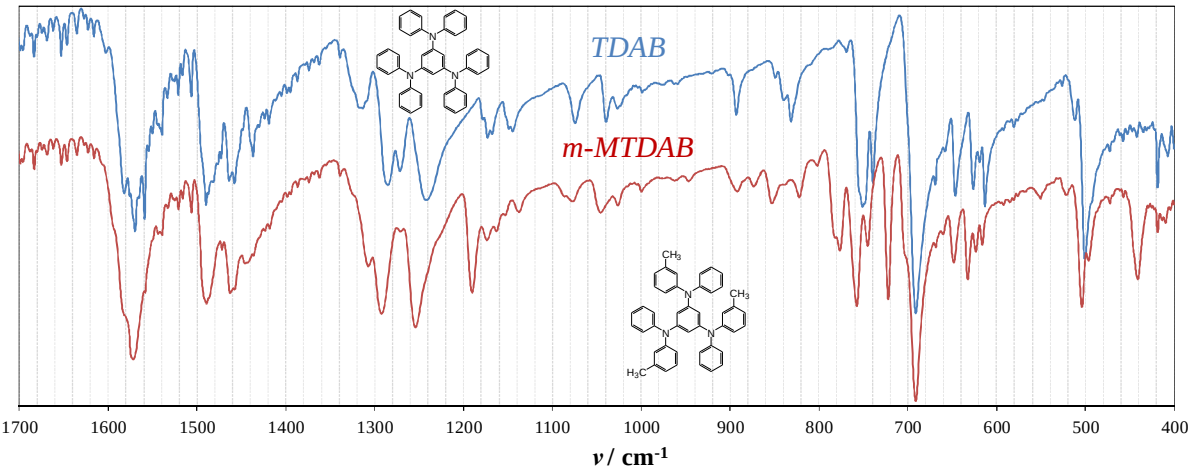


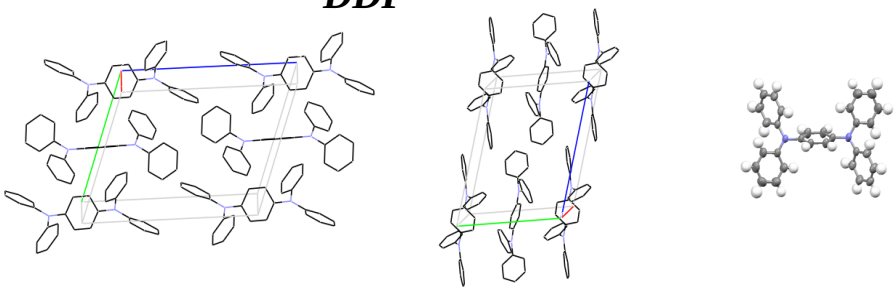
Figura 4.11. Caracterização estrutural de TDAB e *m*-MTDAB por FTIR, a *T*=298 K.

Os espetros apresentam as bandas de absorção no infravermelho para todas as trifenilaminas. As bandas relativas a estiramentos N-H (entre 3100 e 3500 cm^{-1}) não foram verificadas devido ao facto de todas as aminas serem tri-substituídas. Para cada par de compostos, verifica-se sobreposição de bandas, visto que as únicas diferenças estruturais se devem exclusivamente à introdução de grupos metilo. Como exemplo de algumas das bandas mais importantes, DDP e *p*-TTP apresentam estiramentos C=C (1580 cm^{-1}) provenientes dos anéis benzénicos e estiramentos C-N (entre 1260 e 1310 cm^{-1}) relativos à ligação dos benzenos aos grupos amina. A introdução de dois grupos metilo em posição *para* a DDP (originando *p*-TTP) resulta na presença de bandas adicionais a 720 e 780 cm^{-1} relativas a estiramentos C-C. De forma similar, TPB e TPD apresentam estiramentos C=C (1580 cm^{-1}) provenientes dos anéis benzénicos e bandas de estiramento C-N, características da ligação de aminas terciárias a benzenos (1270 e 1320 cm^{-1}). São observadas bandas adicionais a 780 cm^{-1} e 1210 cm^{-1} relativas a estiramentos C-C decorrentes da presença de grupos metilo em TPD. Como verificado para os sistemas anteriores, TDAB e *m*-MTDAB apresentam estiramentos C=C (1570 cm^{-1}) e estiramentos C-N (1245 e 1285 cm^{-1}). Verifica-se a presença de bandas adicionais a 720, 780 e 1180 cm^{-1} relativas a estiramentos C-C decorrentes da presença de grupos metilo em *m*-MTDAB.

As estruturas cristalinas de DDP, TPB, TPD, TDAB e NPB foram determinadas por alguns investigadores. [4.48-4.53] A figura 4.12. apresenta as estruturas moleculares e tridimensionais em fase sólida de trifenilaminas não metiladas, de acordo com dados cristalográficos disponíveis na literatura. A análise estrutural apresentada será complementada com os resultados relativos aos equilíbrios de fusão e sublimação (capítulos 4.3. e 4.4.), nomeadamente relativos à energia coesiva das estruturas supramoleculares das trifenilaminas apresentadas na figura 4.8.

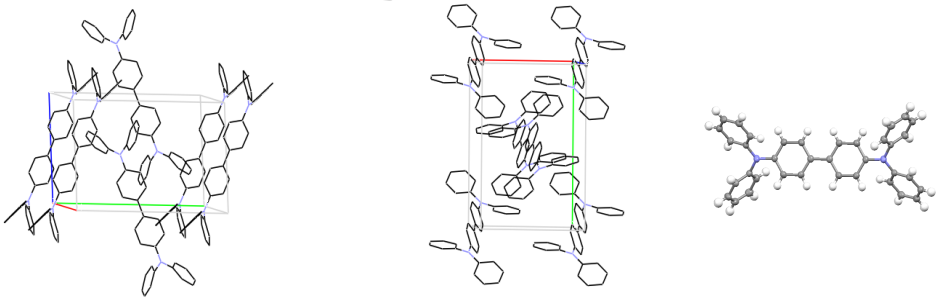
As estruturas apresentadas na figura 4.12. foram determinadas a T = 293 K (DDP, NPB e TDAB) e T = 173 K (TPB). DDP e NPB apresentam duas moléculas por unidade de célula (Z = 2) de volume V = 1130.6 e 1598.4 Å^3. TPB apresenta duas moléculas por unidade de célula (Z = 2) de volume V = 1293.8 Å^3. Para este composto, um empacotamento cristalino distinto foi encontrado a T = 293 K, o qual apresenta valores de Z = 8 e V = 5449.6 Å^3. Na estrutura determinada a T = 293 K, o grupo bifenil central da molécula apresenta um ângulo diedro de 33º (*twisted*), enquanto na estrutura a T = 173 K, a molécula apresenta um centro de inversão e o mesmo grupo apresenta uma conformação completamente plana (*flat*). TDAB apresenta quatro moléculas por unidade de célula (Z = 4) de volume V = 3139.0 Å^3. Adicionalmente às trifenilaminas apresentadas na figura 4.12., a estrutura tridimensional de TPD foi determinada a T = 150 K e verifica-se a presença de quatro moléculas por unidade de célula de volume V = 2854.5 Å^3. Estes resultados permitem obter o valor da densidade da fase cristalina de cada composto: ρ = 1.212, 1.191, 1.223 e 1.227 g/cm^3 para DDP, TPB, NPB, TDAB, respetivamente (valores relativos às estruturas tridimensionais de cada trifenilamina não metilada, obtidas a T = 293 K). [4.48-4.53]

DDP



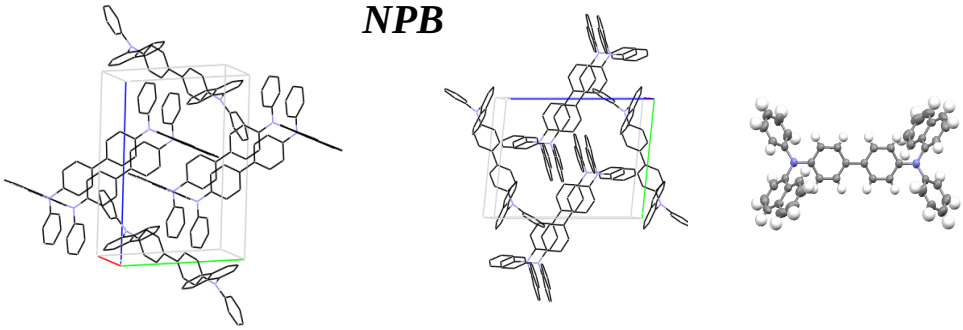
T = 293 K; Z = 2; V = 1130.6 Å^3

TPB



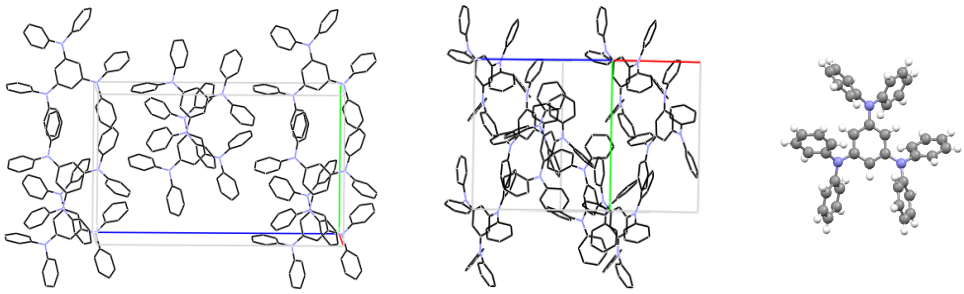
T = 173 K; Z = 2; V = 1293.8 Å^3

NPB



T = 293 K; Z = 2; V = 1598.4 Å^3

TDAB



T = 293 K; Z = 4; V = 3139.0 Å^3

Figura 4.12. Estruturas moleculares e tridimensionais de DDP, TPB, NPB e TDAB. (Adaptado de [4.48-4.53]).

4.2.3. Oligoacenos e Oligotiofenos

Oligómeros de poliacenos e politiofenos são materiais semicondutores orgânicos de elevada mobilidade de carga e excelentes modelos para a compreensão dos mecanismos de transporte de carga em OSCs. [4.54-4.64] Para alguns sistemas, é efetuada uma análise molecular e supramolecular destas famílias, com base em dados experimentais e resultados previamente determinados por outros investigadores para uma série de oligómeros: antraceno; tetraceno; pentaceno; rubreno; α-2T; β-2T; α-3T; α-4T; α-6T; α-7T e α-8T (tabela 2.1., capítulo 2). A figura 4.13. apresenta as estruturas moleculares de alguns oligoacenos e oligotiofenos, otimizadas em fase gasosa por DFT/B3LYP/6-31+g(d,p).

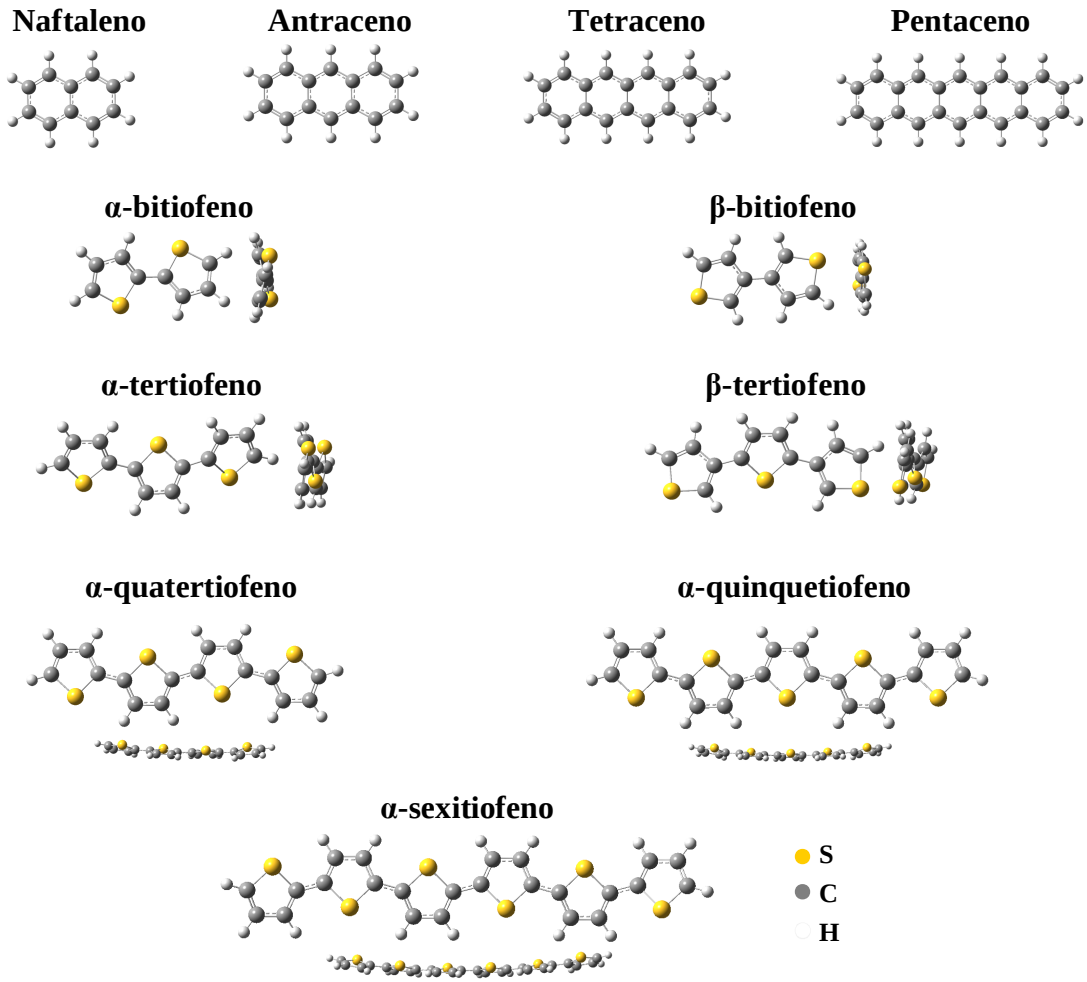


Figura 4.13. Estruturas otimizadas em fase gasosa por DFT/B3LYP/6-31+g(d,p) de uma série de oligoacenos e oligotiofenos.

Adicionalmente, a determinação teórica das frequências de vibração das estruturas otimizadas permite derivar várias propriedades termodinâmicas em fase gasosa e complementar os resultados experimentais relativos às transições fásicas. As figuras 4.14. e 4.15. apresentam as estruturas moleculares e tridimensionais em fase sólida destes compostos, de acordo com dados cristalográficos disponíveis na literatura. [4.65-4.79] A análise estrutural apresentada será complementada com os resultados relativos aos equilíbrios de fusão e sublimação, nomeadamente, relativos à energia coesiva das estruturas supramoleculares de oligoacenos e oligotiofenos (capítulo 4.5.).

As estruturas cristalográficas de antraceno, tetraceno e pentaceno foram determinadas a T = 293 K e revelam a existência de duas moléculas por unidade de célula (Z = 2) de volume 473.2, 583 e 658.2 Å^3, respetivamente. Para o pentaceno foi, adicionalmente, determinada uma estrutura a T = 180 K, de valores Z = 2 e V = 677.3 Å^3. A estrutura apresentada para o rubreno foi determinada a T = 100 K e revela a existência de quatro moléculas por unidade de célula (Z = 4) de volume 2729.7 Å^3. Para este composto foram também determinadas estruturas a T = 150 K, T = 200 K e T = 293 K, com pequenas diferenças estruturais e empacotamento cristalino semelhante: Z = 4 em todos os casos e volumes de 2736.4, 2762.1 e 2788.5 Å^3, respetivamente. A análise da figura 4.14. permite observar que o empacotamento cristalino do rubreno é bastante distinto do verificado para oligoacenos lineares. De forma adicional às estruturas apresentadas, as estruturas tridimensionais de naftaleno e hexaceno revelam a presença de duas moléculas por unidade de célula (Z = 2) de volume V = 360 e 800 Å^3, respetivamente. Estes resultados permitem calcular as densidades de cada oligoaceno: ρ = 1.18, 1.251, 1.30, 1.349, 1.269 e 1.36 g/cm^3 para naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, rubreno e hexaceno, respetivamente (valores relativos às estruturas determinadas a T = 293 K).

Na figura 4.15. são apresentadas as estruturas tridimensionais de α-bitiofeno, β-bitiofeno, α-tertiofeno, α-quatertiofeno, α-sexitiofeno, α-septitiofeno e α-octitiofeno. α-2T (estrutura determinada a T = 173 K) e β-2T (estrutura determinada a T = 150 K) apresentam empacotamentos bastante distintos: O isómero α apresenta duas moléculas por unidade de célula (Z = 2) de volume 382.8 Å^3, enquanto o isómero β apresenta Z = 4 e um volume de célula de 753.8 Å^3. β-2T apresenta degenerescência posicional do átomo de enxofre. α-3T (estrutura determinada a T = 203 K) apresenta um empacotamento cristalino bastante distinto aos restantes oligotiofenos: oito moléculas por unidade de célula (Z = 8) de volume 2331.2 Å^3. Para α-4T e α-6T foram encontradas duas possibilidades distintas de empacotamento cristalino (estruturas determinadas a T = 293 K): para o quatertiofeno, uma das fases (α-4T/HT) apresenta

Z = 2 e V = 731.1 Å^3, enquanto na outra fase (α-4T) são observados valores de Z = 4 e V = 1456.9 Å^3; para o sexitiofeno, uma das fases (α-6T/HT) apresenta Z = 2 e V = 1064.5 Å^3, enquanto na outra fase (α-6T) são observados valores de Z = 4 e V = 2116.5 Å^3. α-7T (estrutura determinada a T = 206 K) apresenta quatro moléculas por unidade de célula, cujo volume é 2449.7 Å^3 e α-8T (estrutura determinada a T = 293 K) apresenta quatro moléculas por unidade de célula e um volume de 2773.1 Å^3. Adicionalmente aos oligotiofenos apresentados na figura 4.15., de acordo com a literatura, α-5T apresenta Z = 2 e V = 907.7 Å^3. Os dados cristalográficos permitem calcular a densidade da fase cristalina de cada oligotiofeno: ρ = 1.442, 1.465, 1.479, 1.501, 1.510, 1.553, 1.548, 1.578 g/cm^3 para α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-5T, α-6T, α-7T e α-8T, respetivamente. [4.65-4.79]

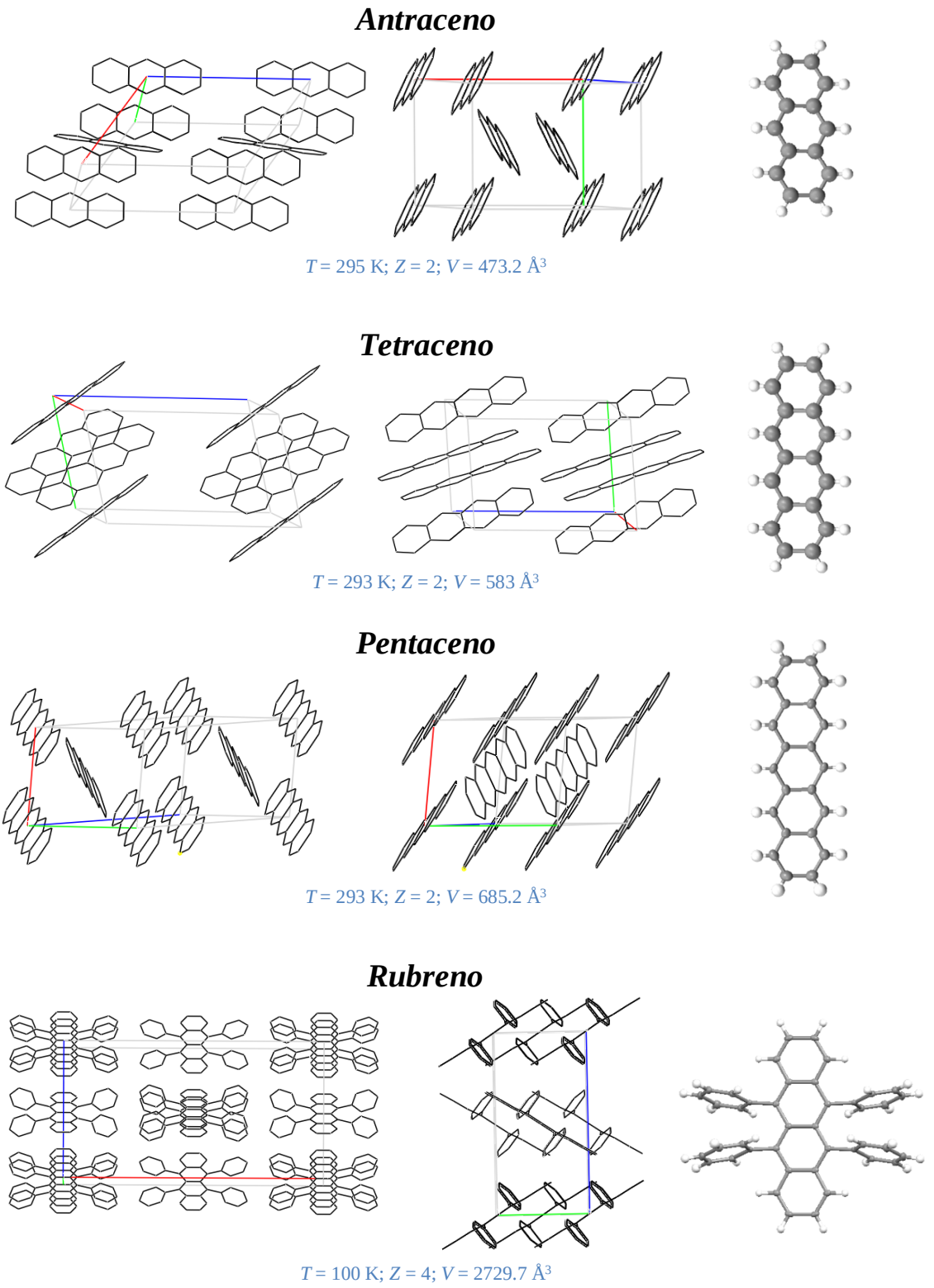


Figura 4.14. Estruturas moleculares e tridimensionais de antraceno, tetraceno, pentaceno e rubreno. (Adaptado de [4.72-4.79]).

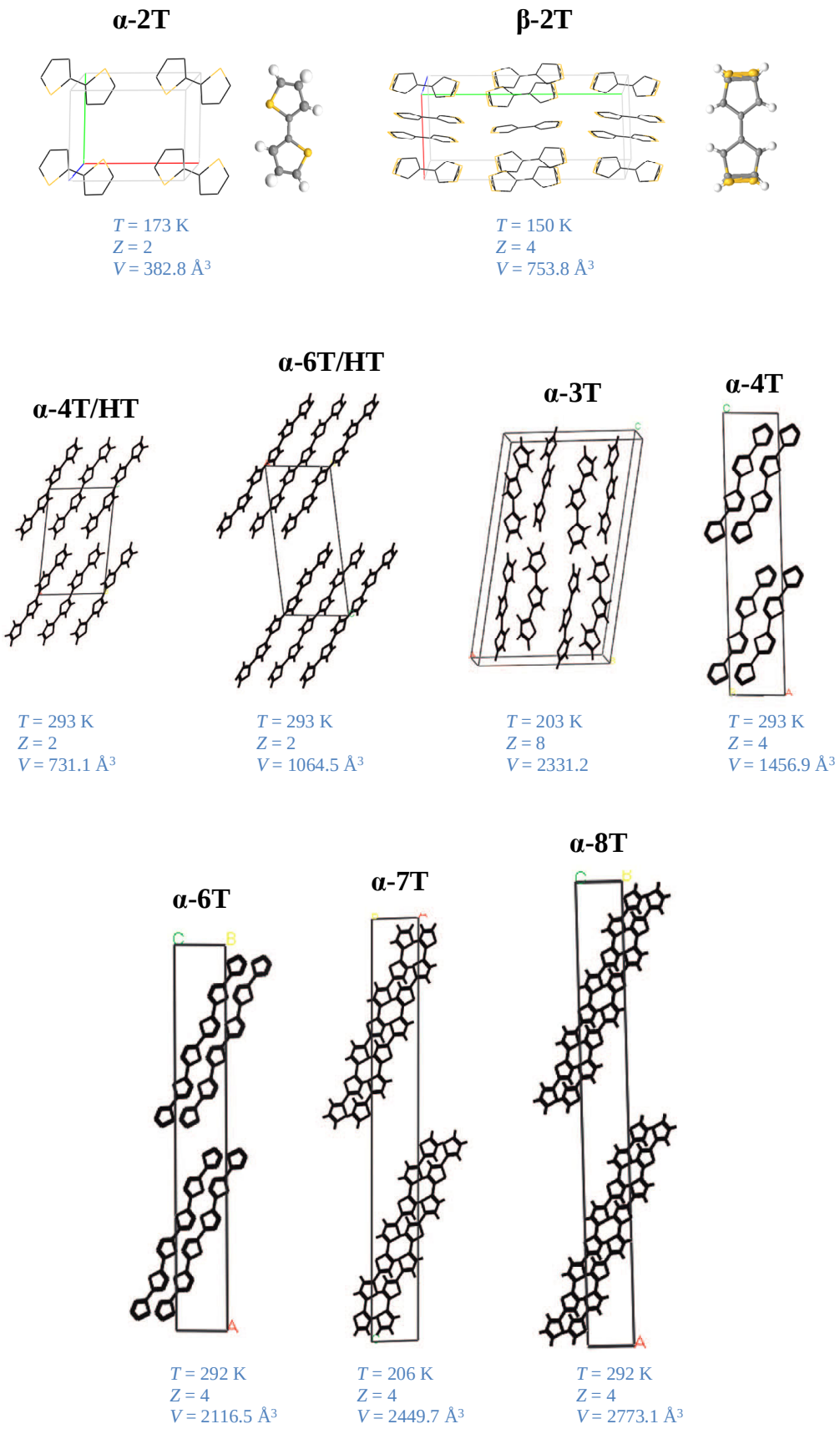


Figura 4.15. Estruturas moleculares e tridimensionais de α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-6T, α-7T e α-8T. (Adaptado de [4.67]).

A tabela 4.2. resume os resultados relativos à estrutura tridimensional de cada um dos OSCs estudados, nomeadamente a temperatura de resolução da estrutura cristalina (*T*), volume da célula unitária ($V_{célula}$), número de moléculas por unidade de célula (*Z*), volume molar (V_m) e densidade de cada composto (ρ).

Tabela 4.2. Parâmetros relativos à estrutura tridimensional de OSCs em fase sólida.

OSC	*T* / K	$V_{célula}$ / Å^3	*Z*	V_m / cm^3.mol^{-1}	ρ / g.cm^{-3}
mer-Alq_3 [4.10]	293	1071.7	2	322.7	1.424
mer-Gaq_3 [4.16]	293	1070.1	2	322.2	1.559
fac-Inq_3 [4.19]	293	1107.7	2	333.5	1.641
DDP [4.48]	293	1130.6	2	340.4	1.212
TPB [4.49,4.50]	293	5449.6	8	410.2	1.191
	173	1293.8	2	389.6	1.254
TPD [4.51]	150	2854.5	4	429.7	1.202
NPB [4.52]	293	1598.4	2	481.3	1.223
TDAB [4.53]	293	3139.0	4	472.6	1.227
Naftaleno [4.75]	293	360	2	108	1.18
Antraceno [4.75]	295	473.2	2	142.5	1.251
Tetraceno [4.75]	293	583	2	176	1.30
Pentaceno [4.75,4.78]	293	685.2	2	206.3	1.349
	180	677.3		203.9	1.365
Hexaceno [4.75]	293	800	2	241	1.36
Rubreno [4.72]	100	2729.7	4	411.0	1.296
	150	2736.4		412.0	1.293
	200	2762.1		415.8	1.281
	293	2788.5		419.8	1.269
α-2T [4.65,4.67]	173	382.8	2	115.3	1.442
β-2T [4.68]	150	753.8	4	113.5	1.465
α-3T [4.66,4.67]	203	2331.2	8	175.5	1.479
α-4T [4.67,4.69,4.70]	293	731.1	2	220.1	1.501
		1456.9	4	219.3	1.507
α-5T [4.66]	296	907.7	2	273.3	1.510
α-6T [4.67,4.70,4.71]	293	1064.5	2	320.5	1.544
		2116.5	4	318.6	1.553
α-7T [4.66,4.67]	206	2449.7	4	368.8	1.570
α-8T [4.67]	292	2773.1	4	417.5	1.578

4.2.4. Energias de *Band Gap* de Materiais Semicondutores Orgânicos

Para todos os OSCs estudados, as absortividades molares e energias de *band gap* foram determinadas a partir dos resultados obtidos por UV-Vis de acordo com as equações 4.1. e 4.2.

$$\varepsilon = \frac{A}{c \times L} \quad (4.1)$$

$$E_g(\text{eV}) = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda_{a.e.}} \approx \frac{1240}{\lambda_{a.e.}(\text{nm})} \quad (4.2)$$

em que *A* é a absorvância, *L* o comprimento ótico percorrido na amostra, *c* a concentração molar, *ε* a absortividade molar, E_g a energia de *band gap* do semicondutor e $\lambda_{a.e.}$ o comprimento de onda ("*absorption edge* (*a.e.*)") obtido de acordo com o método apresentado na figura 2.4. (capítulo 2.). Para os complexos metálicos derivados da trifenilamina, oligoacenos e oligotiofenos, foram preparadas soluções em clorofórmio ($c \approx 10^{-5}$ mol/dm^3) e o espetro de UV-Vis foi obtido entre 200 e 1100 nm. As figuras 4.16., 4.17., 4.18. e 4.19. apresentam os espetros de UV-Vis obtidos para os complexos metálicos (*mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3, *fac*-Inq_3), para as trifenilaminas (DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB, α-NPD), para alguns oligoacenos (naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno) e para uma série de oligotiofenos (isómeros α e β-bitiofenos, isómeros α e β-tertiofenos, α-quatertiofeno e α-quinquetiofeno).

As tabelas 4.3. e 4.4. apresentam todos os resultados experimentais, nomeadamente as absortividades molares máximas de cada OSC e respetivos comprimentos de onda (as absortividades máximas são calculadas de acordo com os valores máximos de absorvância, aplicando a equação 4.1). As energias de *band gap* experimentais (E_{gap}, derivadas a partir da equação 4.2) e respetivos comprimentos de onda ($\lambda_{absorption\ edge}$) são apresentados e para alguns compostos, comparadas com os valores de E_{gap} apresentados por outros investigadores para amostras em solução e/ou filme fino (figura 4.20.). As energias relativas aos máximos de absorção ($E_{abs.max.}$) são comparadas com valores determinados teoricamente por cálculos computacionais de química quântica ($E_{HOMO \rightarrow LUMO\ (DFT/b3lyp)}$).

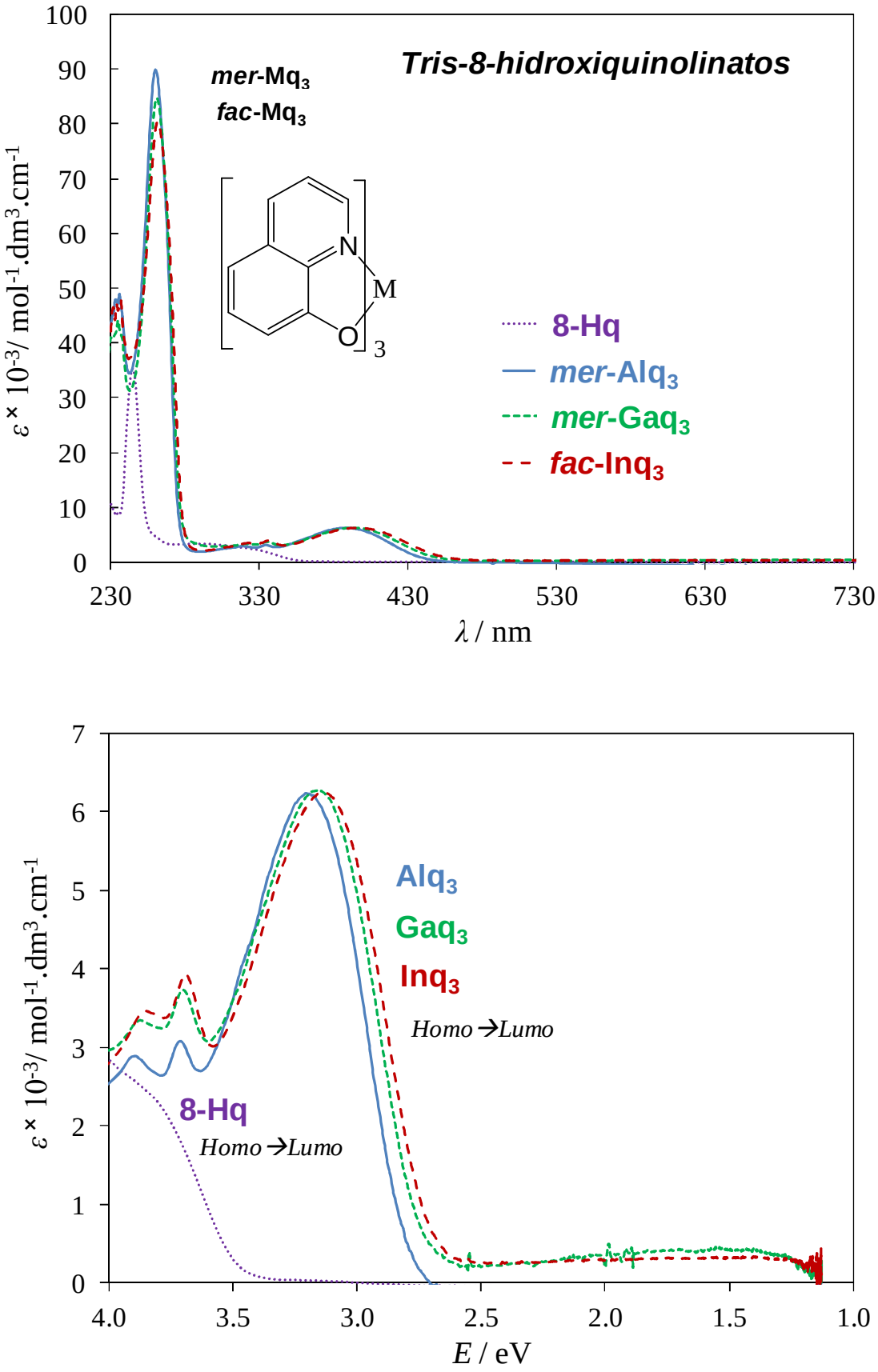


Figura 4.16. Espetros de UV-Vis da 8-hidroxiquinolina e respetivos complexos metálicos de Al, Ga e In.

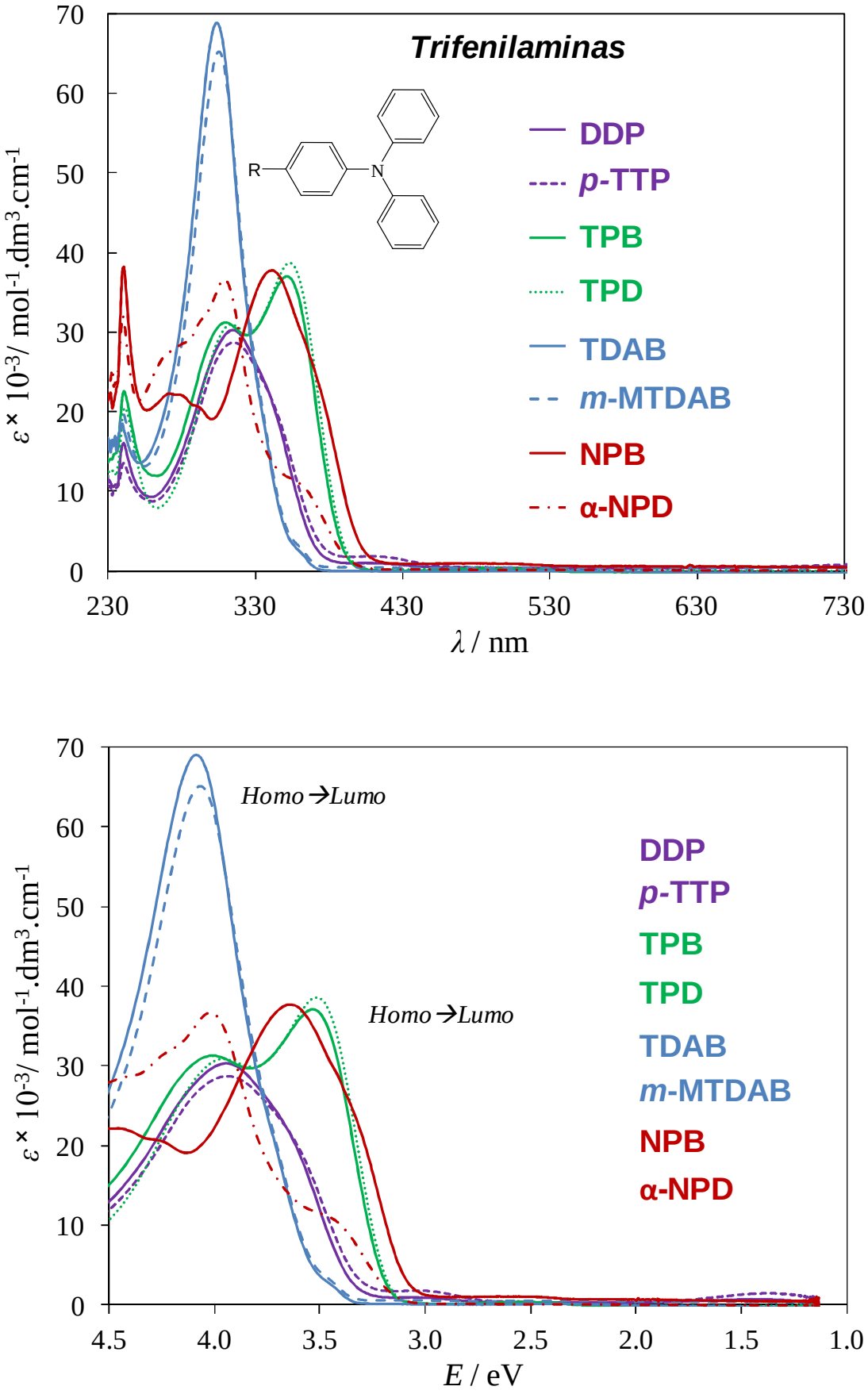


Figura 4.17. Espetros de UV-Vis de derivados da trifenilamina.

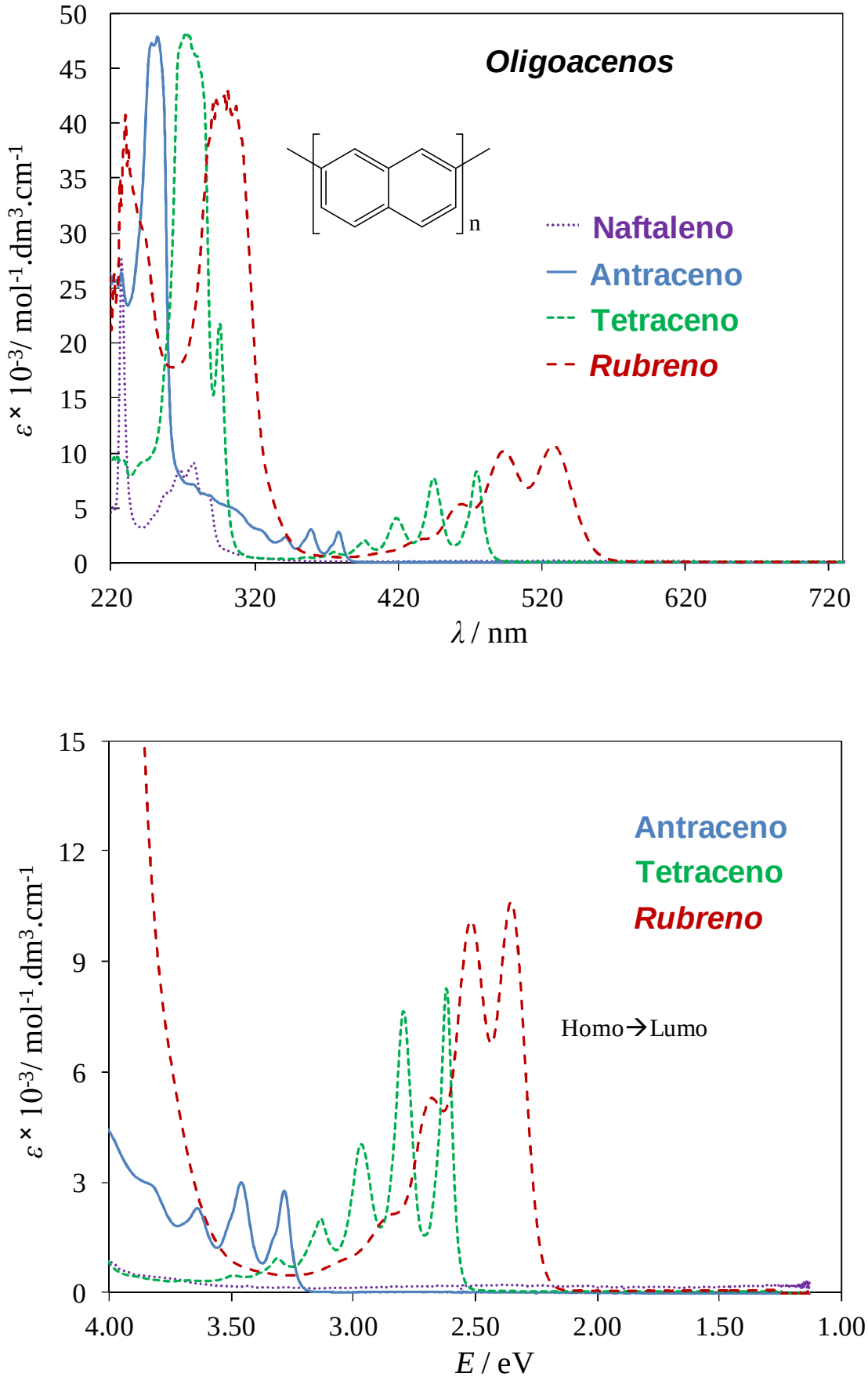


Figura 4.18. Espetros de UV-Vis de oligoacenos.

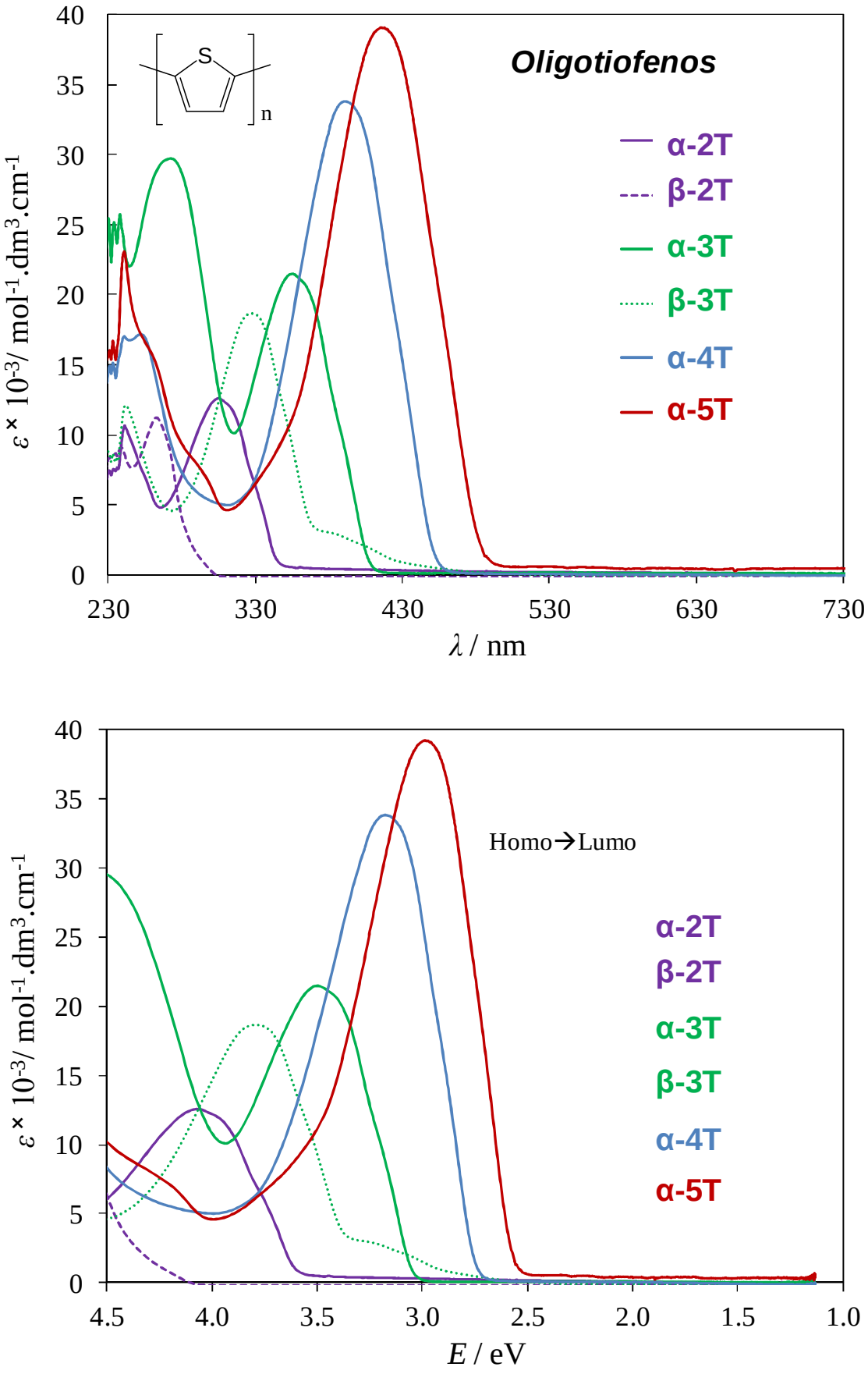


Figura 4.19. Espetros de UV-Vis de oligotiofenos.

Tabela 4.3. Absortividades molares máximas, energias relativas aos máximos de absorção, energias de *band gap* e respetivos comprimentos de onda de *absorption edge* para complexos metálicos e derivados da trifenilamina.

OSC	$\varepsilon_{max.10^{-3}}$ $mol^{-1}.dm^3.cm^{-1}$		$\lambda_{abs.max.}$ nm	$E_{abs.\ max.}$ eV	$\lambda_{abs.edge}$ nm	E_{gap} eV	$E_{Homo \rightarrow Lumo}$ (DFT/b3lyp) eV	$E_{gap\ (lit.)}$ eV
Tris-8-hidroxiquinolinatos								
8-Hq	π→ π*	35.3 3.3	245 288	5.07 4.31	368	**3.38**	4.36	-
***mer*-Alq$_3$**	*p*→π* π→ π*	90.0 6.2	260 387	4.78 3.21	445	**2.79**	3.07	2.75±0.04 [4.80-4.89]
***mer*-Gaq$_3$**	*p*→π* π→ π*	84.8 6.3	261 394	4.76 3.15	450	**2.76**	3.14	2.68±0.14 [4.86,4.90-4.93]
***fac*-Inq$_3$**	*p*→π* π→ π*	80.4 6.2	262 395	4.74 3.15	455	**2.74**	3.28	-
Trifenilaminas								
DDP	π→ π*	16.0 30.3	241 315	5.16 3.94	390	**3.19**	3.97	-
***p*-TTP**	π→ π*	13.6 28.7	241 315	5.16 3.94	390	**3.19**	3.91	-
TPB	π→ π*	22.6 31.2 37.0	241 310 351	5.16 4.01 3.54	400	**3.11**	3.92	-
TPD	π→ π*	20.4 30.9 38.6	242 314 353	5.13 3.96 3.52	400	**3.11**	3.81	3.17±0.09 [4.94-4.99]
TDAB	π→ π*	18.6 69.0	240 304	5.18 4.09	375	**3.31**	4.12	-
***m*-MTDAB**	π→ π*	20.0 65.1	240 305	5.18 4.07	375	**3.31**	4.34	-
NPB	π→ π*	38.1 22.3 37.7	241 271 340	5.16 4.58 3.65	415	**2.99**	-	3.06±0.06 [4.82,4.83,4.88, 4.100-4.102]
α-NPD	π→ π*	32.2 27.5 36.7 11.6	240 271 309 355	5.18 4.58 4.02 3.50	400	**3.11**	-	-

Tabela 4.4. Absortividades molares máximas, energias relativas aos máximos de absorção, energias de *band gap* e respetivos comprimentos de onda de *absorption edge* para oligoacenos e oligotiofenos.

OSC	$\varepsilon_{max,10^{-3}}$ $mol^{-1}.dm^3.cm^{-1}$	$\lambda_{abs.max.}$ nm	$E_{abs.\ max.}$ eV	$\lambda_{abs.edge}$ nm	E_{gap} eV	$E_{Homo \rightarrow Lumo}$ (DFT/b3lyp) eV	$E_{gap\ (lit.)}$ eV
Oligoacenos							
Naftaleno	π→ π*	6.4 8.5 9.1 6.4	260 268 277 285	4.78 4.64 4.49 4.36	300	**4.14**	4.75	-
Antraceno	π→ π*	47.9 2.3 3.0 2.8	252 341 359 378	4.93 3.64 3.46 3.29	388	**3.20**	3.58	-
Tetraceno	π→ π*	48.3 21.7 2.0 4.0 7.6 8.3	273 295 396 419 444 474	4.55 4.21 3.14 2.97 2.80 2.62	490	**2.54**	2.75	-
Pentaceno	-	-	-	-	-	**-**	-	1.84±0.09 [4.103-4.110]
Rubreno	π→ π*	42.8 2.1 5.3 10.1 10.6	301 437 464 493 528	4.13 2.84 2.68 2.52 2.35	565	**2.20**	-	2.26±0.05 [4.111-4.118]
Oligotiofenos							
α-2T	π→ π*	10.6 12.6	241 305	5.16 4.07	355	**3.50**	4.33	-
β-2T	π→ π*	9.1 11.2	239 263	5.20 4.72	310	**4.01**	5.03	-
α-3T	π→ π*	29.7 21.5	272 355	4.57 3.50	415	**2.99**	3.58	-
β-3T	π→ π*	12.1 18.6	242 328	5.13 3.79	375	**3.31**	3.98	-
α-4T	π→ π*	17.2 33.8	252 391	4.93 3.18	460	**2.70**	3.16	2.80±0.11 [4.119-4.123]
α-5T	π→ π*	23.1 39.1	241 415	5.16 2.99	493	**2.52**	2.91	-
α-6T	-	-	-	-	-	**-**	2.74	-

Os espetros de UV-Vis dos complexos metálicos de Al, Ga e In são bastante semelhantes, pelo que a isomerização *mer-fac* não se reflete na espetroscopia UV-Vis. Para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3 são observados picos de absorção centrados a λ = 260 e 387 nm (4.78 e 3.21 eV), λ = 261 e 394 nm (4.76 e 3.15 eV) e λ = 262 e 395 nm (4.74 e 3.15 eV), respetivamente. O primeiro pico está associado a uma transição eletrónica de uma orbital *p* do metal central para a orbital LUMO do ligando ($p \rightarrow \pi^*$). O segundo pico traduz transições eletrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (sobrepostas) que ocorrem por excitação do estado fundamental de singleto para o primeiro estado excitado de singleto (também designada de transição $S0 \rightarrow S1$). Tal como se verifica na figura 4.12., dois picos adicionais são observados para cada Mq_3 (318 e 334 nm para *mer*-Alq_3, 320 e 335 nm para *mer*-Gaq_3, 322 e 336 nm para *fac*-Inq_3), embora apresentem baixa absortividade molar. Os mesmos picos foram recentemente determinados para filmes finos de *mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3. [4.124,4.125] Embora a diferenciação entre os espetros dos complexos metálicos seja pouco significativa, verifica-se uma dependência da absortividade molar (relativa ao pico centrado a 260 nm) com o tamanho do metal central - ε é maior para o alumínio e menor para o índio (efeito hipocrómico). A 8-hidroxiquinolina apresenta picos de absorção centrados a $\lambda \approx 290$ e 245 nm (5.07 e 4.31 eV), resultantes de transições eletrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$. De acordo com os resultados experimentais, são derivadas energias de *band gap* de E_{gap} = 2.79, 2.76 e 2.74 eV para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3, respetivamente. Pela análise de valores de E_{gap} determinados por outros investigadores para filmes finos de Alq_3 e Gaq_3, obtém-se E_{gap} = 2.75±0.04 eV [4.80-4.89] (média de dez valores de literatura) e E_{gap} = 2.68±0.14 eV [4.86,4.90-4.93] (média de cinco valores de literatura), respetivamente. Estes resultados demonstram que os métodos óticos, nomeadamente a espetroscopia de UV-Vis, permitem uma boa estimativa dos valores de energia de *band gap* de filmes finos de Mq_3, a partir da análise dos espetros de absorção de cada complexo metálico (em solução).

Relativamente aos espetros de UV-Vis de vários derivados da trifenilamina, verificam-se picos de absorção devido a transições eletrónicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. A comparação de DDP com *p*-TTP, TPB com TPD e TDAB com *m*-MTDAB mostra que a adição de grupos metilo a DDP, TPB e TDAB não afeta a conjugação eletrónica. A presença de dois anéis benzénicos centrais nas moléculas de TPB e TPD contribuem para um aumento de deslocalização eletrónica (aumento de conjugação) relativamente às moléculas de DDP e *p*-TTP. Desta forma, para TPB e TPD verifica-se uma transição eletrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ adicional (centrada a λ = 351/353 nm) que contribui para a diminuição da energia de *band gap*. Com exceção dos grupos benzénicos centrais (um grupo em DDP, dois grupos em TPB), a restante estrutura molecular destas moléculas

é homóloga tal como se verifica nos picos de absorção centrados a 315 nm ($\varepsilon \approx 30$ $mol^{-1}.dm^3.cm^{-1}$) para DDP, *p*-TTP, TPB e TPD. Comparativamente a DDP e TPB, nas moléculas de TDAB e *m*-MTDAB é observado um desvio hipsocrómico e um efeito hipercrómico. TDAB apresenta um único anel benzénico central pelo que a conjugação eletrónica é claramente menor à observada para TPD. O aumento de intensidade de absorção deve-se à presença de um maior número de grupos cromóforos, os quais são responsáveis pela existência de uma grande banda de absorção (centrada a 305 nm) formada pela sobreposição de picos relativos a transições eletrónicas π→π*. Comparando NPB com TPB, verifica-se um pequeno desvio hipsocrómico (λ = 351 nm para TPB; λ = 340 nm para NPB), contudo, NPB apresenta um maior comprimento de onda de *absorption edge* e consecutivamente menor energia de *band gap*. A presença de grupos metilo em posição meta nos anéis benzénicos centrais da molécula de NPB (dando origem a α-NPD) é responsável por uma distorção da geometria molecular e menor conjugação (menor energia de *band gap* para α-NPD). Verifica-se um claro efeito hipsocrómico relativo ao pico de absorção máximo (λ = 340 nm para NPB; λ = 309 nm para α-NPD). De acordo com os resultados experimentais relativos às trifenilaminas, são derivadas energias de *band gap* de E_{gap} = 3.19, 3.19, 3.11, 3.11, 3.31, 3.31, 2.99 e 3.11 eV para as moléculas de DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD, respetivamente. Algumas publicações, relativas à determinação de *band gaps* de filmes finos de TPD e NPB, indicam valores de energias de *band gap* de 3.17±0.09 eV [4.94-4.99] e 3.06±0.06 eV [4.82,4.83,4.88, 4.100-4.102] para TPD e NPB, respetivamente, (médias de seis valores de literatura), os quais são concordantes com os valores experimentais determinados por espetroscopia de UV-Vis em solução (em clorofórmio).

Os oligoacenos são formados pela conjugação de 2 ou mais anéis benzénicos lineares (naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno, entre outros) e/ou com a presença de grupos substituintes (como é exemplo o rubreno). Tomando como referência o benzeno, esta molécula apresenta três transições eletrónicas π→π*, centradas a λ = 180, 200 e 255 nm (ε = 60000, 8000 e 215 $mol^{-1}.dm^3.cm^{-1}$). [4.126,4.127] Um aumento de conjugação (aumento de anéis benzénicos) resulta em sucessivos desvios batocrómicos e presença de vários picos de absorção relativos a transições π→π*. De acordo com os resultados experimentais, são identificadas quatro transições eletrónicas para o naftaleno e para o antraceno, seis transições eletrónicas para o tetraceno e cinco transições para o rubreno. A introdução de quatro grupos fenilo (substituintes) à molécula de tetraceno (originando rubreno) contribuem para uma maior conjugação eletrónica que resulta numa menor energia de *band gap*. Esta diminui progressivamente (aumento do comprimento de onda de *absorption edge*) com

o aumento da cadeia polimérica. Os resultados experimentais indicam energias de *band gap* de E_{gap} = 4.14, 3.20, 2.54 e 2.20 eV para as moléculas de naftaleno, antraceno, tetraceno e rubreno, respetivamente. De acordo com a literatura, filmes finos de rubreno apresentam uma energia de *band gap* de 2.26±0.05 eV [4.103-4.110] (média de oito valores publicados), consistente com o valor experimental determinado por espetroscopia de UV-Vis em solução (em clorofórmio). Adicionalmente, é apresentado um valor de referência de E_{gap} para o pentaceno, E_{gap} = 1.84±0.09 eV [4.111-4.118] (média de oito valores de literatura). Devido à insolubilidade em clorofórmio, não foi possível determinar experimentalmente a energia de *band gap* do pentaceno. Como se observa, rubreno e pentaceno apresentam *gaps* de energia relativamente baixos, os quais contribuem para a excelente performance e aplicabilidade destes OSCs em dispositivos eletrónicos.

Analisando os resultados relativos à série de oligotiofenos estudados, a adição sucessiva de grupos tienil à cadeia polimérica é responsável por desvios batocrómicos e efeitos hipercrómicos relativos ao pico de absorção máximo associado à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Consecutivamente, o aumento de deslocalização eletrónica é responsável pela diminuição do valor de E_{gap}. Comparando os isómeros entre si (α-2T com β-2T e α-3T com β-3T), verifica-se que em ambos os sistemas (bitiofenos/tertiofenos), a existência de átomos de enxofre em posição β (3,3´) induz desvios hipsocrómicos e efeitos hipocrómicos relativos aos isómeros cujos átomos de enxofre se encontram em posição α (2,2´) - menor deslocalização eletrónica e maiores energias de *band gap* para β-oligotiofenos. De acordo com os resultados espetroscópicos, são derivadas energias de *band gap* de E_{gap} = 3.50, 4.01, 2.99, 3.31, 2.70, 2.52 eV para as moléculas de α-bitiofeno, β-bitiofeno, α-tertiofeno, β-tertiofeno, α-quatertiofeno e α-quinquetiofeno, respetivamente. Outros estudos indicam um valor de E_{gap} = 2.80±0.11 eV [4.119-4.123] para filmes finos de α-quatertiofeno (média de cinco valores de literatura), pelo que os valores experimentalmente determinados em solução são boas estimativas da energia de *band gap* de oligotiofenos. A baixa solubilidade de α-6T em clorofórmio impossibilitou a determinação experimental da sua energia de *band gap*.

Assim, a espetroscopia de UV-Vis é um método fácil e eficaz para a determinação/estimativa de energias de *band gap* de materiais semicondutores (figura 4.20). Embora os resultados em solução sejam concordantes com alguns valores determinados para filmes finos é importante atender a possíveis variações e considerar uma possível dependência da energia de *band gap* com a espessura do filme de um determinado OSC. Adicionalmente, alguns sistemas apresentam comportamentos óticos distintos de acordo com a natureza física dos materiais - solução, cristal ou filme fino. [4.128-4.131]

Nas tabelas 4.3. e 4.4. foram apresentados valores teóricos, determinados computacionalmente utilizando um método simples - DFT/B3LYP/6-31+g(d,p), que possibilitam aferir sobre a energia do pico de absorção máximo relativo à transição π→π* (HOMO-LUMO). Por cálculos computacionais de química quântica é possível obter uma boa estimativa acerca da energia associada à transição HOMO-LUMO de um OSC, contudo, o valor obtido é fortemente dependente do método computacional e, preferencialmente, devem ser utilizados métodos capazes de reproduzir com exatidão os estados excitados dos compostos (orbitais LUMO). [4.132-4.134]

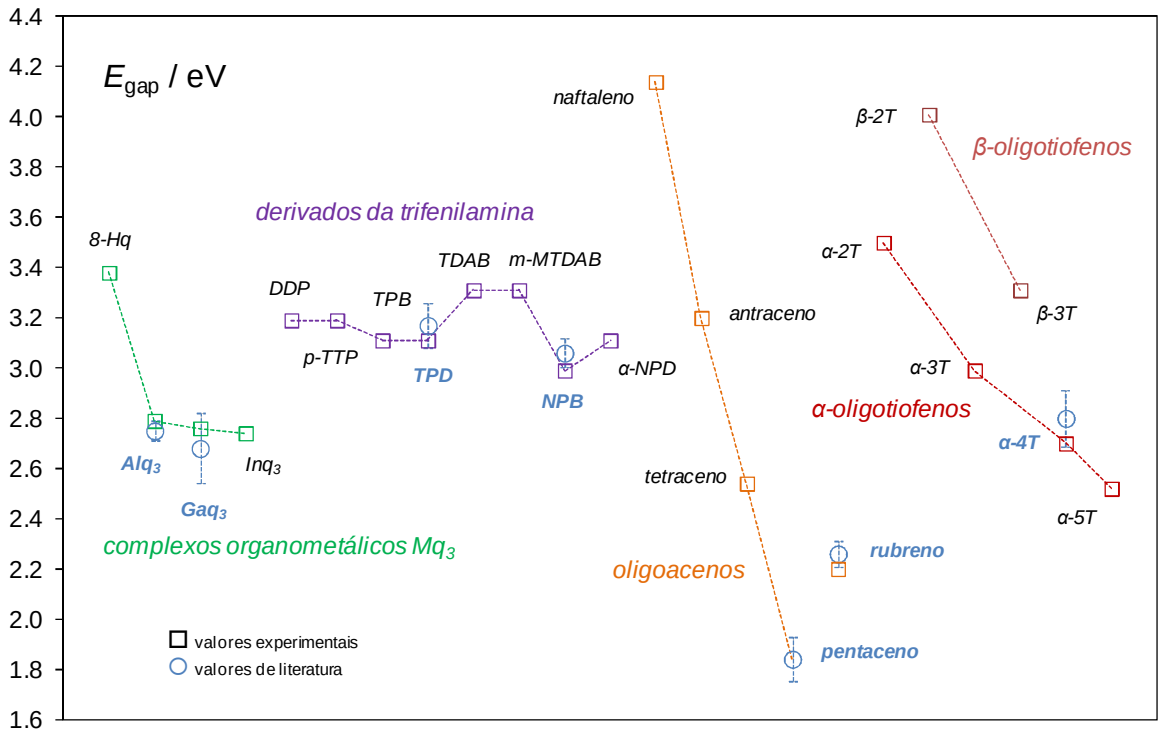


Figura 4.20. Representação esquemática das energias de *band gap* de uma série de semicondutores orgânicos: complexos metálicos; trifenilaminas; oligoacenos; oligotiofenos.

4.3. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina(Mq_3) - Materiais Transportadores de Eletrões/Eletroluminescentes

4.3.1. Estabilidade Térmica, Transições Vítreas e Equilíbrio Sólido-Líquido

As temperaturas, entalpias e entropias molares de fusão foram determinadas experimentalmente por DSC (de acordo com a metodologia apresentada no capítulo 2.2.1.) para os tris-8-hidroxiquinolinatos sintetizados e estudados neste trabalho: *mer*-Alq_3; *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3. De acordo com vários estudos, o Alq_3 apresenta uma transição sólido-sólido (isomerização *mer-fac*) previamente à sua fusão. Contudo, a origem e quantificação desta transição necessita de estudos adicionais, tais como os apresentados neste trabalho. A compreensão dos mecanismos de isomerização *mer-fac* é crucial para a aplicação de complexos metálicos (derivados da 8-Hq) e seus derivados em OLEDs, visto que contrariamente à emissão verde observada a partir de complexos meridionais de Mq_3, os isómeros faciais propiciam uma emissão azul. Adicionalmente, as propriedades termodinâmicas relativas à transição sólido-líquido são devidamente quantificadas neste trabalho e, posteriormente, comparadas com as propriedades relativas à transição sólido-gás, permitindo aferir acerca da estabilidade fásica das fases sólidas de cada Mq_3. O termograma e respetivas propriedades termodinâmicas de fusão do Inq_3 são pela primeira vez apresentadas. A figura 4.21. apresenta os termogramas obtidos por DSC para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3 e nas tabelas 4.5., 4.6. e 4.7. são apresentados os resultados detalhados de cada experiência individual. A tabela 4.8. apresenta os valores finais de temperatura, entalpia e entropia de fusão (à temperatura de fusão) para ambos os compostos e a temperatura relativa à transição *mer-fac* de Alq_3 e Gaq_3. Complementarmente, são apresentados valores de literatura relativos a temperaturas de transição vítrea, as quais não foram determinadas neste trabalho devido à decomposição dos complexos após a fusão.

O termograma da figura 4.22. (apresentado por Rajeswaran et al.) ilustra as transições fásicas que denotam a presença de todas as fases de Alq_3 (α, β, γ, δ e uma fase adicional ε), complementando os resultados determinados experimentalmente neste trabalho.

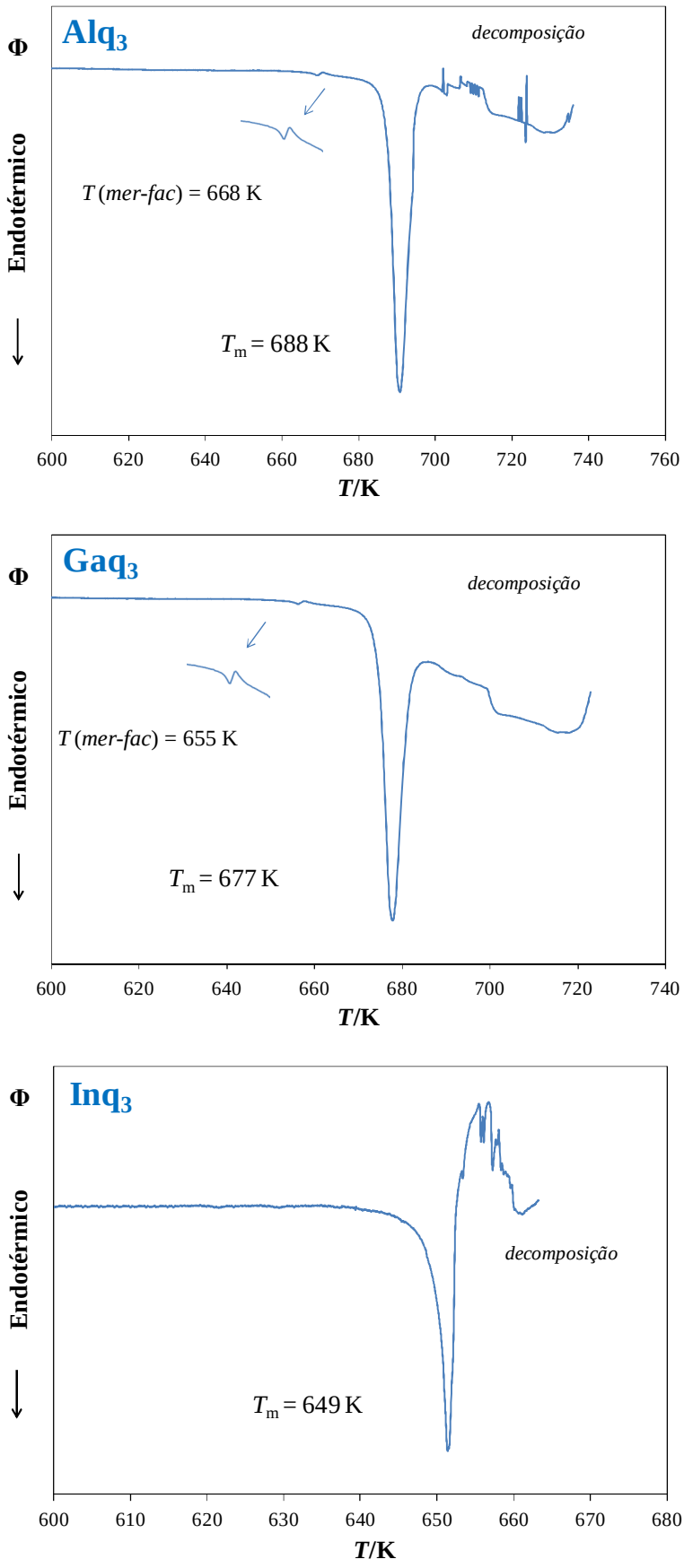


Figura 4.21. Termogramas obtidos por DSC para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.

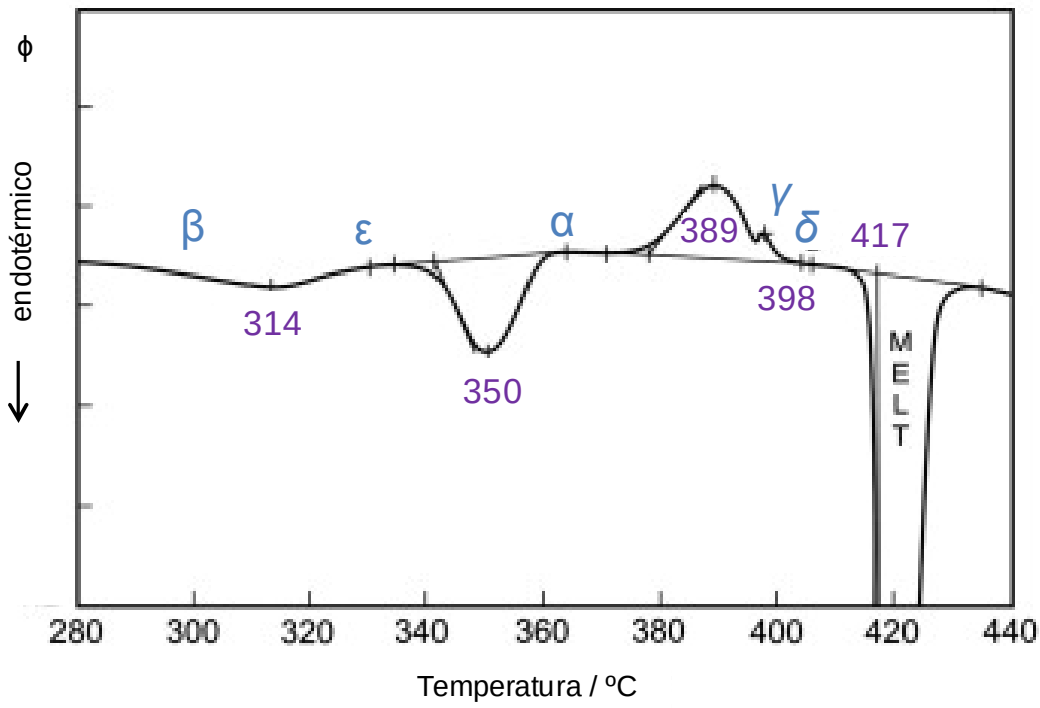


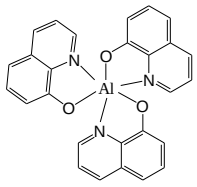
Figura 4.22. Termograma característico para Alq_3. (Adaptado de[4.14]).

Os resultados determinados por Rajeswaran através de DSC e por técnicas de difração de raio-X permitiram a identificação de cinco fases distintas de Alq_3: α, β, γ, δ e ε. De acordo com os resultados cristalográficos, β e ε contêm a fase meridional, enquanto γ e δ apresentam a fase facial. [4.14] A estrutura de α não gera consenso acerca da presença de isómeros *mer*- ou *fac*-. As transições β→ε, ε→α, α→γ e γ→δ ocorrem a T = 587, 623, 662 e 671 K, respetivamente. A fusão de Alq_3 ocorre a T = 690 K. [4.14]

Segundo estas publicações, os resultados suportam a presença do isómero meridional para temperaturas inferiores a 603 K e a presença do isómero facial para temperaturas superiores a 670 K. De acordo com a literatura, este raciocínio pode também ser aplicado em amostras de Gaq_3. [4.16,4.21,4.135]

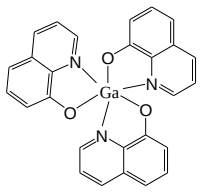
Assim, neste trabalho são determinadas propriedades termodinâmicas de fusão para uma estrutura facial de Mq_3 e propriedades termodinâmicas de sublimação para uma conformação meridional de Alq_3 e Gaq_3 (a dependência das pressões de vapor com a temperatura foi obtida para temperaturas significativamente inferiores a 603 K). Como apresentado na análise estrutural e complementado por DSC, no caso de Inq_3, todos os estudos referem-se a uma conformação *fac*-. [4.21]

Tabela 4.5. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de Alq_3.



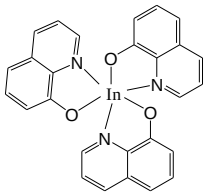
m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
3.6700	686.98	1048.5	687.62	52.59
7.5270	687.48	1062.3	688.12	53.28
7.9928	687.69	1089.6	688.33	54.65
6.0272	687.42	1054.2	688.06	52.88
6.7458	687.12	1106.5	687.76	55.50
2.9533	687.81	1058.8	688.45	53.10
4.5044	687.45	1062.8	688.09	53.31
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

Tabela 4.6. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de Gaq_3.



m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
6.4770	676.29	851.0	679.96	46.66
4.3470	676.86	920.4	677.53	50.46
8.6563	675.39	859.1	676.06	47.10
6.1676	676.05	948.4	676.72	52.00
4.9205	675.87	937.6	676.54	51.40
2.7763	676.36	945.9	677.03	51.86
5.4870	676.08	875.5	676.75	48.00
5.2624	674.63	896.7	675.30	49.16
4.3910	675.56	929.2	676.23	50.94
2.9454	676.35	846.2	677.02	46.41
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

Tabela 4.7. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de Inq_3.



m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
6.0140	648.64	765.3	649.39	45.73
4.9122	649.35	765.9	650.10	45.76
6.0480	648.14	766.7	648.89	45.81
10.0775	647.98	758.9	648.73	45.34
-	647.90	-	648.65	-
-	648.53	-	649.28	-
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

As temperaturas e entalpias molares de fusão foram determinadas diretamente a partir dos termogramas obtidos por DSC de acordo com a calibração de temperatura e de energia do calorímetro de compensação de potência (capítulo 2.2.1.1.). As entalpias e entropias molares de fusão são derivadas de acordo com as equações 4.3 e 4.4.

$$\Delta_s^l H^o(T_{fus}) = \frac{A \times M}{m \times K} \quad (4.3)$$

$$\Delta_s^l S_m^o(T_{fus}) = \frac{\Delta_s^l H_m^o(T_{fus})}{T_{fus}} \quad (4.4)$$

Tabela 4.8. Temperatura de transição *mer-fac* ($T_{mer \rightarrow fac}$), temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de transição vítrea (T_g), entalpias ($\Delta_s^l H_m^o$) e entropias ($\Delta_s^l S_m^o$) molares de fusão para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.

Composto	*Tmer→fac* *K*	T_m K	T_g K	$\Delta_s^l H_m^o$ kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^l S_m^o$ J.K^{-1}.mol^{-1}
			Valores experimentais		
Alq_3	668±1	688.1±0.5	-	53.6±1.0	77.9±1.4
Gaq_3	655±1	676.6±0.5	-	49.4±2.5	73.0±3.7
Inq_3	-	649.2±0.5	-	45.7±0.1	70.3±0.2
			Valores de literatura		
Alq_3	668 [4.17,4.141] 669 [4.12] 663 [4.139]	692 [4.12,4.17,4.141] 685 [4.138] 690 [4.14]	445 [4.136] 448 [4.138] 446 [4.140]		
Gaq_3	659 [4.137] 653 [4.135]	682 [4.142] 683 [4.137]	455 [4.140]		

O comportamento térmico e respetivos termogramas foram obtidos por DSC (varrimento a 2 K/min) para amostras puras de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e fac-Inq_3. Os termogramas obtidos para Alq_3 e Gaq_3 são concordantes com algumas publicações prévias relativas a valores de temperatura de transição *mer-fac* e de fusão e pela primeira vez, são apresentados valores experimentais relativos a Inq_3. Adicionalmente, são apresentados valores de entalpia e entropia molares de fusão para os três complexos metálicos. Neste trabalho, a fusão foi verificada a T = 688.1±0.5, 676.6±0.5 e 649.2±0.5 K para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3, respetivamente. No caso de Alq_3 e Gaq_3, foram observados picos endotérmicos e exotérmicos (acoplados) a T = 668±1 e 655±1, respetivamente, os quais são atribuídos à isomerização *mer-fac* dos compostos em fase sólida. Esta observação explica a obtenção de isómeros faciais a elevadas

temperaturas por processos de *annealing* à pressão atmosférica. Relativamente a Inq_3, com a exceção da fusão, não foram observadas transições fásicas adicionais. Como se evidencia pela análise dos termogramas, imediatamente após a fusão, ocorre decomposição dos complexos Mq_3, o que impossibilitou (neste trabalho) a determinação de temperaturas de transição vítrea através de um arrefecimento rápido das fases líquidas. A tabela 4.8. compila os resultados experimentais e apresenta valores de literatura relativos a temperaturas de isomerização *mer-fac*, temperaturas de fusão e temperaturas de transição vítrea. Como se observa, Alq_3 e Gaq_3 apresentam temperaturas de transição vítrea compreendidas entre 440 e 460 K. Todos os compostos apresentam elevadas temperaturas de fusão e grande estabilidade térmica em fase sólida. De acordo com os resultados experimentais, as temperaturas de fusão dos complexos Mq_3 diminuem com o tamanho de M, pelo que Inq_3 apresenta uma temperatura de fusão significativamente inferior. A mesma tendência é observada relativamente aos valores de entalpia molar de fusão, visto que elevadas entalpias de fusão contribuem para valores de T_m superiores, tal como indica a equação 4.5.

$$T_m = \frac{\Delta_s^l H^o(T_m)}{\Delta_s^l S^o(T_m)} \quad (4.5)$$

4.3.2. Equilíbrio Sólido-Gás

A análise termodinâmica do equilíbrio de sublimação foi efetuada a partir da dependência das pressões de vapor com a temperatura, determinada pelo método de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal de quartzo (KEQCM, capítulo 2.3.5). As pressões de vapor ($0 < p < 1$ Pa) das fases sólidas de Alq_3 (fase β, conformação meridional), Gaq_3 (fase β, conformação meridional) e Inq_3 (conformação facial) foram determinadas em diferentes intervalos de temperatura: *mer*-Alq_3 (553.59−573.84 K, 0.0417−0.784 Pa); *mer*-Gaq_3 (538.09−580.66 K, 0.0408−0.845 Pa); *fac*-Inq_3 (546.97−576.82 K, 0.0706−0.555 Pa).

A determinação da volatilidade de complexos Mq_3 foi pela primeira vez determinada com precisão e, como apresentado no capítulo 3, é crucial na deposição de filmes finos por sublimação sob pressão reduzida. A tabela 4.9. apresenta os valores finais de pressão de vapor e respetiva temperatura de sublimação para cada Mq_3. A dependência das pressões de vapor com a temperatura é graficamente esquematizada nas figuras 4.23., 4.24., 4.25. e 4.26.

Tabela 4.9. Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.

T/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)	*T*/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)	*T*/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)
				***mer*-Alq_3**				
533.59	0.0417	0.0003	551.43	0.159	0.0004	563.78	0.385	0.001
536.60	0.0527	0.0004	553.71	0.188	0.0002	566.27	0.455	0.004
539.63	0.0662	0.0002	556.21	0.225	0.0005	568.80	0.552	0.006
542.65	0.0832	0.0002	558.74	0.271	0.0008	571.30	0.642	0.006
645.66	0.103	0.001	561.24	0.321	0.002	573.84	0.784	0.010
548.68	0.129	0.001	551.43	0.385	0.0007			
				***mer*-Gaq_3**				
538.09	0.0408	0.0002	553.73	0.130	0.0002	567.74	0.350	0.0005
541.09	0.0527	0.0001	556.25	0.155	0.001	569.74	0.401	0.001
543.81	0.0630	0.0004	558.68	0.184	0.002	572.78	0.495	0.0004
546.36	0.0758	0.00003	560.57	0.212	0.0005	574.81	0.571	0.004
548.72	0.0904	0.0001	562.72	0.246	0.001	577.86	0.698	0.002
551.30	0.109	0.0001	564.74	0.283	0.002	580.66	0.845	0.008
				***fac*-Inq_3**				
546.97	0.0706	0.0002	559.88	0.178	0.001	570.26	0.359	0.002
552.12	0.102	0.0002	561.26	0.196	0.001	570.94	0.378	0.001
555.62	0.131	0.0002	562.03	0.206	0.0004	572.06	0.404	0.003
556.14	0.137	0.001	565.06	0.252	0.001	574.01	0.468	0.005
557.04	0.145	0.0001	566.42	0.281	0.003	575.47	0.512	0.002
558.68	0.160	0.003	567.47	0.297	0.002	576.82	0.555	0.003

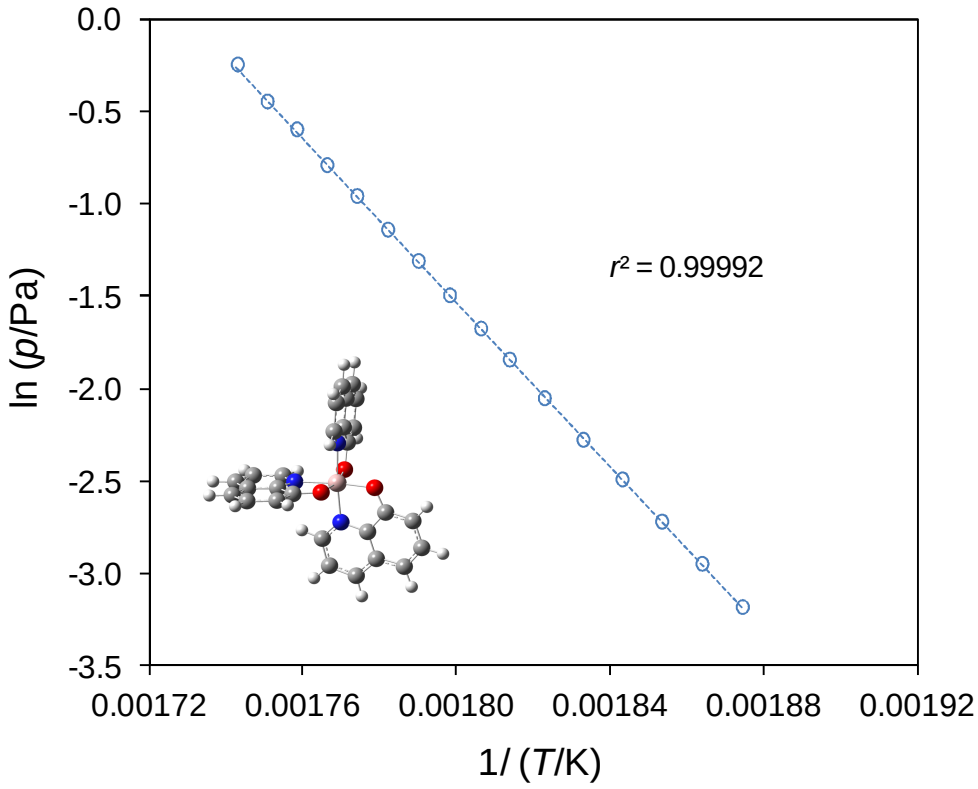


Figura 4.23. Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para *mer*-Alq_3.

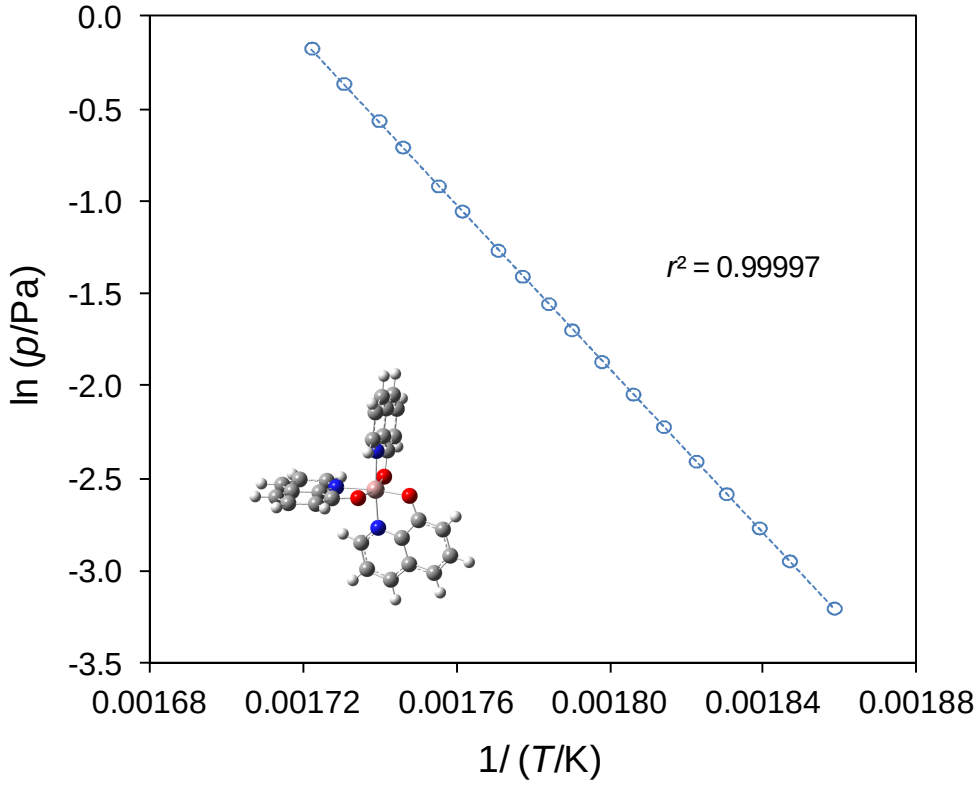


Figura 4.24. Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para *mer*-Gaq_3.

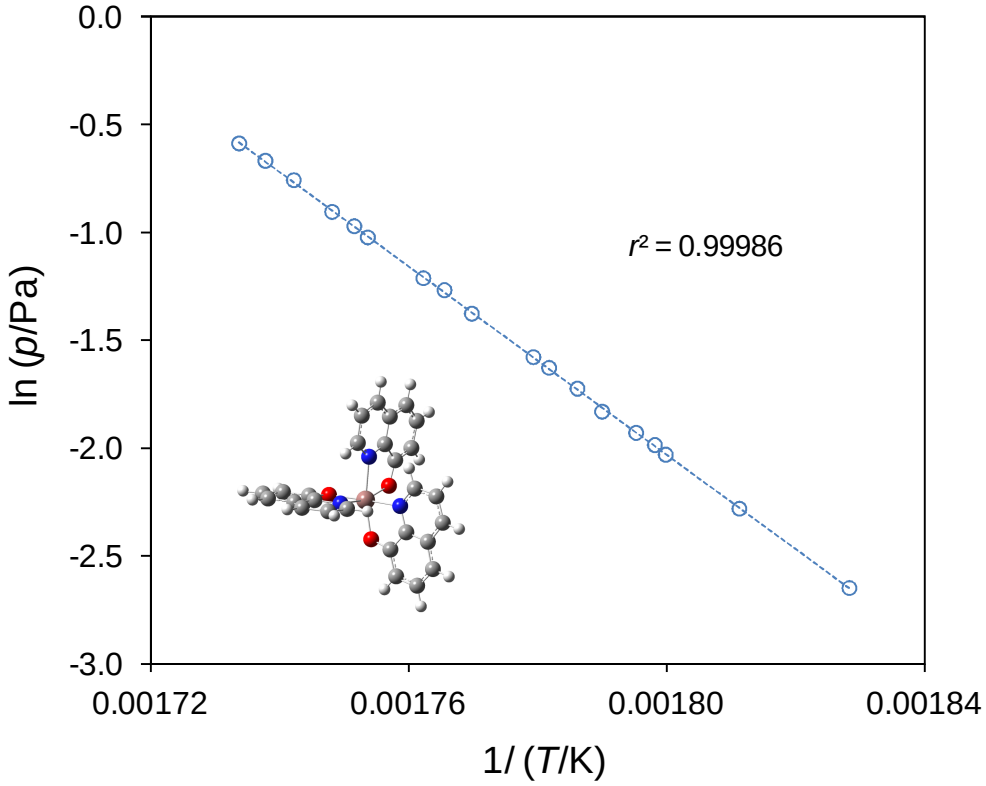


Figura 4.25. Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para *fac*-Inq$_3$.

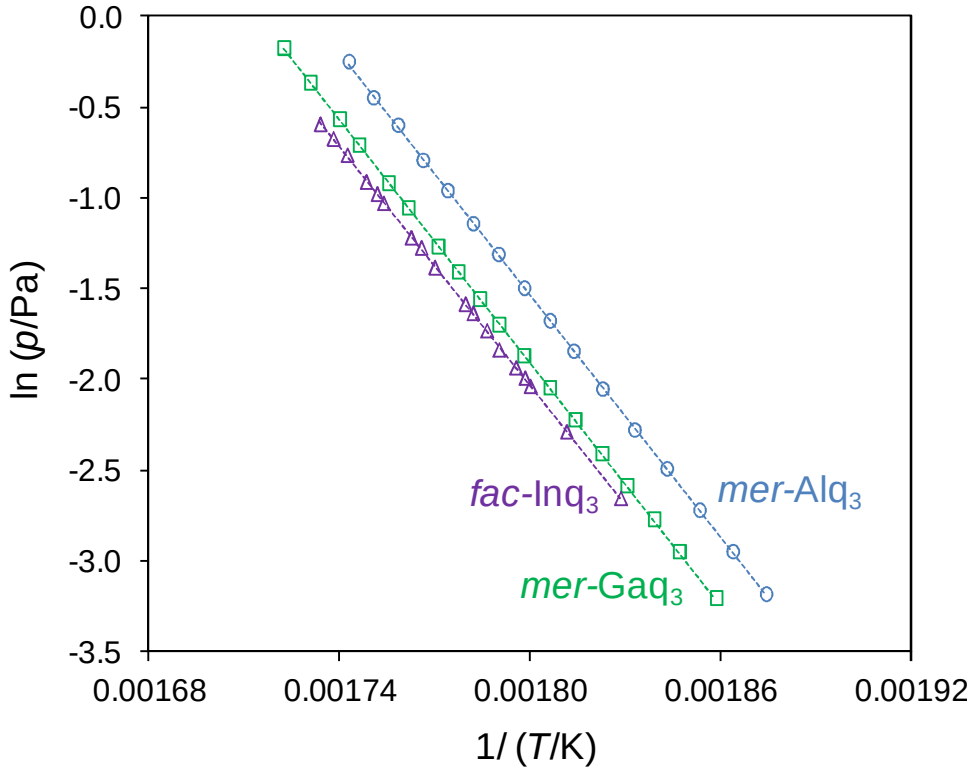


Figura 4.26. Representação gráfica de ln(p)=f(1/T) para *mer*-Alq$_3$, *mer*-Gaq$_3$ e *fac*-Inq$_3$.

Na tabela 4.10. são apresentados os parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron (equação 4.6) aos resultados obtidos, permitindo derivar as entalpias e entropias de sublimação à temperatura e pressão médias de cada experiência de efusão (equações 4.7 e 4.8) de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.

$$\ln\left(p/\mathrm{Pa}\right) = a - b\left[(1/T)/\mathrm{K}^{-1}\right] \quad (4.6)$$

$$b = \frac{\Delta_s^g H_m^o\left(\langle T\rangle\right)}{R} \quad (4.7)$$

$$\Delta_s^g S_m^o\left(\langle T\rangle; p\langle T\rangle\right) = \frac{\Delta_s^g H_m^o\left(\langle T\rangle\right)}{T} \quad (4.8)$$

Tabela 4.10. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.

Mq_3	*a*	*b* / K	r^2	<*T*> / K	*p* <*T*> / Pa	$\Delta_s{}^gH_m$ (<*T*>) / kJ.mol^{-1}	$\Delta_s{}^gS_m$ (<*T*>; *p*<*T*>) / J.K^{-1}.mol^{-1}
Alq_3	38.5±0.1	22235±52	0.99992	554.51	0.199	184.9±0.4	333.4±1.2
Gaq_3	38.1±0.1	22222±31	0.99997	559.45	0.196	184.8±0.3	330.3±0.9
Inq_3	37.3±0.1	21877±64	0.99986	563.79	0.232	181.9±0.5	322.6±1.3

A dependência das pressões com a temperatura (figuras 4.22., 4.23. e 4.24.) permite derivar propriedades termodinâmicas de transição fásica (entalpias e entropias de sublimação) à temperatura e pressão médias experimentais. Como se observa, Alq_3, Gaq_3 e Inq_3 apresentam uma pequena diferenciação de volatilidade (figura 4.26.), que se reflete em diferentes valores de temperatura de sublimação e pressão média experimentais (tabela 4.10.). Adicionalmente, verifica-se similaridade nos valores de entalpia e entropia de sublimação para Alq_3 e Gaq_3, enquanto Inq_3 apresenta valores ligeiramente inferiores. São apresentados valores termodinâmicos de elevada precisão, os quais contribuem na compreensão da estrutura molecular e supramolecular de complexos Mq_3. Com o intuito de se realizar uma análise

comparativa das propriedades termodinâmicas de transição fásica para cada Mq_3, as entalpias e entropias de sublimação devem ser apresentadas em condições padrão e convertidas a uma determinada temperatura de referência. Esta conversão é realizada de acordo com a variação de capacidade calorífica associada ao processo de sublimação (capítulo 4.3.3.).

4.3.3. Capacidades Caloríficas e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica a *T*=298.15 K

A entalpia molar de sublimação padrão (p=10^5 Pa) é obtida de acordo com a equação 4.9, seguindo todos os pressupostos teóricos apresentados no capítulo 2.3.3.3. A conversão da entalpia de sublimação referente a uma temperatura média experimental, para uma determinada temperatura de referência T é obtida por intermédio da equação 4.10. A conversão da entropia de sublimação relativa a uma temperatura média, para uma determinada temperatura de referência T, é efetuada de acordo com a equação 4.11. O cálculo da entropia molar de sublimação padrão é efetuado a partir do valor da entropia molar de sublimação referente a uma determinada pressão p_X, de acordo com a expressão 4.12. $\Delta_s^g S_m^o(T)$ é calculado a partir da entropia molar de sublimação à temperatura média e pressão relativa à temperatura média, com base nas correções de temperatura (4.11) e pressão (4.12), tal como apresentado na expressão 4.13. A energia de Gibbs molar de sublimação padrão a uma determinada temperatura T é derivada a partir da equação 4.14. A pressão de vapor, à temperatura de referência T, pode ser derivada a partir do valor de energia de Gibbs (equação 4.15).

$$\Delta_s^g H_m^o\left(\langle T\rangle\right) = \Delta_s^g H_m\left(\langle T\rangle\right) \quad (4.9)$$

$$\Delta_s^g H_m^o\left(T\right) = \Delta_s^g H_m^o\left(\langle T\rangle\right) + \Delta_s^g C_{p,m}^o \times \left(T - \langle T\rangle\right) \quad (4.10)$$

$$\Delta_s^g S_m\left(T\right) = \Delta_s^g S_m\left(\langle T\rangle\right) + \Delta_s^g C_{p,m}^o \times \ln\left(\frac{T}{\langle T\rangle}\right) \quad (4.11)$$

$$\Delta_s^g S_m^o = \Delta_s^g S_m\left(p_X\right) - R \times \ln\left(\frac{p^o}{p_X}\right) \quad (4.12)$$

$$\Delta_s^g S_m^o\left(T\right) = \Delta_s^g S_m\left(\langle T\rangle, p\left(\langle T\rangle\right)\right) + \Delta_s^g C_{p,m}^o \times \ln\left(\frac{T}{\langle T\rangle}\right) - R \times \ln\left(\frac{p^o}{p\left(\langle T\rangle\right)}\right) \quad (4.13)$$

$$\Delta_s^g G_m^o\left(T\right) = \Delta_s^g H_m^o\left(T\right) - T \times \Delta_s^g S_m^o\left(T\right) \quad (4.14)$$

$$p\left(T\right) = p^o \times \exp\left(-\frac{\Delta_s^g G_m^o\left(T\right)}{R \times T}\right) \quad (4.15)$$

Nestas equações, $\Delta_s{}^g C_{p,m}{}^o$ é a diferença entre as capacidades caloríficas padrão molares, a pressão constante, das fases gasosa e sólida. Não foi possível derivar experimentalmente valores de capacidade calorífica de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3, pelo que se considerou um valor característico [4.47,4.143,4.144] de $\Delta_s{}^g C_{p,m}{}^o$ para OSCs: $\Delta_s{}^g C_{p,m}{}^o$ (T=298.15 K) = -30±10 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ para todos os complexos.

Esta metodologia permite derivar propriedades termodinâmicas de sublimação padrão a uma determinada temperatura de referência, permitindo realizar uma análise comparativa da estabilidade fásica de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3 (tabela 4.11.).

Tabela 4.11. Entalpias, entropias, energias de Gibbs de sublimação padrão (à temperatura média experimental e a *T*=298.15 K) e pressões de vapor a *T*=298.15 K para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.

Mq_3	$\Delta_s^g H_m^o$ <*T*> kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ <*T*> J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ <*T*> kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	*p* 298.15 K Pa
Alq_3	184.9±0.4	224.3±1.2	60.5±0.8	192.6±2.6	242.9±6.3	120.1±3.2	(2.5-32.6) $\times 10^{-17}$
Gaq_3	184.8±0.3	221.0±0.9	61.1±0.6	192.6±2.6	239.9±6.4	121.1±3.2	(1.7-22.6) $\times 10^{-17}$
Inq_3	181.9±0.5	214.8±1.3	60.8±0.9	189.9±2.7	233.9±6.5	120.1±3.3	(2.3-34.4) $\times 10^{-17}$

As propriedades termodinâmicas relativas a uma temperatura de referência de *T*=298.15 K permitem verificar que *mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3 apresentam valores iguais de entalpias de sublimação e *fac*-Inq_3 apresenta um valor 2.7 kJ/mol inferior. Relativamente às entropias de sublimação, Inq_3 apresenta um valor claramente inferior ao observado para os outros compostos. A entalpia de sublimação está relacionada com a energia coesiva da estrutura cristalina de cada composto, [4.21,4.47,4.143,4.144] pelo que, de acordo com os dados experimentais, Alq_3 e Gaq_3 devem apresentar energias coesivas semelhantes nas suas estruturas supramoleculares. Esta abordagem é consistente com as estruturas cristalinas apresentadas para Alq_3 e Gaq_3, as quais revelaram uma conformação molecular meridional e parâmetros de empacotamento cristalino bastante semelhantes (capítulo 4.2.1.).

A diferenciação observada nas entropias de sublimação pode estar associada com a diferença de simetria dos isómeros *mer*- e *fac*-. *mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3 pertencem ao grupo de simetria pontual C1 e apresentam valores de $\Delta_s^g S_m^o$ semelhantes, enquanto *fac*-Inq_3 apresenta uma conformação mais simétrica (pertence ao grupo de simetria pontual C3) e um valor menor de $\Delta_s^g S_m^o$. Tal como evidenciado para inúmeros sistemas supramoleculares, a uma estrutura cristalina cujas moléculas apresentam uma conformação de maior simetria, corresponde um menor valor de entropia de transição fásica (este deve-se a um maior valor na entropia absoluta da fase condensada e/ou a um menor valor de entropia absoluta em fase gasosa). [4.21,4.47,4.143-4.145] Teoricamente, é previsível que a diferença entre as entropias de sublimação de cada isómero $\Delta(\Delta_s^g S_m^o)$ seja obtida de acordo com a expressão $R \times \ln(\sigma_{fac-} / \sigma_{mer-})$, em que σ denota o número de simetria molecular externa de cada isómero (σ = 3 para isómeros *fac*- e σ = 1 para isómeros *mer*-). [4.21] Uma conformação *fac*- apresenta um valor de σ = 3, o qual corresponde a três formas equivalentes (interconvertidas por

rotação molecular) de distribuir uma molécula *fac*- na respetiva estrutura cristalina. Esta previsão resulta num valor de $\Delta(\Delta_s^g S_m^o) \approx 9$ J.K^{-1}.mol^{-1}. Os resultados experimentais confirmam a previsão teórica, ou seja, indicam um valor de $\Delta(\Delta_s^g S_m^o) = (\Delta_s^g S_m^o)_{fac-} - (\Delta_s^g S_m^o)_{mer-} \approx 9$ J.K^{-1}.mol^{-1} (comparando *mer*-Alq_3 e *fac*-Inq_3) e 6 J.K^{-1}.mol^{-1} (comparando *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3).

A análise das energias de Gibbs de sublimação permite averiguar a estabilidade fásica/forças coesivas de cada um dos complexos metálicos. Dentro do erro experimental, os compostos apresentam iguais valores de $\Delta_s^g G_m^o$, os quais resultam de compensações entálpicas e entrópicas. De acordo com os resultados experimentais, os compostos apresentam valores idênticos de volatilidade em condições ambiente (T=298.15 K).

As tabelas 4.12. e 4.13. apresentam as propriedades termodinâmicas de transição fásica, a T=298.15 K, relativas à fusão e vaporização de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3. As propriedades termodinâmicas de fusão a T=298.15 K são derivadas a partir dos resultados experimentais, utilizando as equações 4.16, 4.17 e 4.18.

$$\Delta_s^l H_m^o(T) = \Delta_s^l H_m^o(T_{fus}) + \Delta_s^l C_{p,m}^o \times (T - T_{fus}) \quad (4.16)$$

$$\Delta_s^l S_m^o(T) = \Delta_s^l S_m^o(T_{fus}) + \Delta_s^l C_{p,m}^o \times \ln\left(\frac{T}{T_{fus}}\right) \quad (4.17)$$

$$\Delta_s^l G_m^o(T) = \Delta_s^l H_m^o(T) - T \times \Delta_s^l S_m^o(T) \quad (4.18)$$

Nestas equações, foi utilizado o valor de $\Delta_s^l C_{p,m}^o = 54.4 \pm 10$ J.K^{-1}.mol^{-1}, de acordo com a metodologia proposta por Sidgwick e recomendada por Chickos.[4.146,4.147] A combinação das propriedades termodinâmicas de sublimação e fusão permite derivar propriedades termodinâmicas de vaporização a T=298.15 K, equações 4.19, 4.20 e 4.21.

$$\Delta_l^g H_m^o(T) = \Delta_s^g H_m^o(T) - \Delta_s^l H_m^o(T) \quad (4.19)$$

$$\Delta_l^g S_m^o(T) = \Delta_s^g S_m^o(T) - \Delta_s^l S_m^o(T) \quad (4.20)$$

$$\Delta_l^g G_m^o(T) = \Delta_s^g G_m^o(T) - \Delta_s^l G_m^o(T) \quad (4.21)$$

Tabela 4.12. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de fusão a *T*=298.15 K para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.

Mq_3	$\Delta_s^l H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^l S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^l G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}
Alq_3	32.4±3.9	32.4±8.4	22.7±4.6
Gaq_3	28.8±3.8	28.4±8.2	20.3±4.5
Inq_3	26.6±3.5	28.0±7.8	18.3±4.2

Tabela 4.13. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização a *T*=298.15 K para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.

Mq_3	$\Delta_l^g H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_l^g S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_l^g G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}
Alq_3	160.2±4.7	210.5±10.5	97.4±5.6
Gaq_3	163.8±4.6	211.5±10.4	100.7±5.5
Inq_3	163.3±4.4	205.9±10.1	101.9±5.4

Os resultados relativos aos equilíbrios de transição fásica sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás permitem construir diagramas de fases para todos os derivados da 8-hidroxiquinolina (capítulo 4.3.4.) A influência da estabilidade fásica de OSCs na morfologia dos filmes finos formados por deposição física sob pressão reduzida é apresentada para alguns sistemas no capítulo 4.7.

4.3.4. Diagramas de Fases

Para complementar o estudo termodinâmico relativo aos equilíbrios fásicos sólido-líquido e sólido-gás, foram construídos diagramas de fases relativos às fases sólida, líquida e gasosa de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3. Para cada diagrama foram extrapoladas pressões de vapor em fase sólida e líquida de acordo com a equação de Clarke-Glew (equação 4.22) e seguindo a metodologia apresentada no capítulo 2.3.3.4.

$$R \times \ln\left(\frac{p}{p^{\circ}}\right) = -\frac{\Delta_{s,l}^{g} G_{m}^{\circ}(\theta)}{\theta} + \Delta_{s,l}^{g} H_{m}^{\circ}(\theta) \times \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T}\right) + \Delta_{s,l}^{g} C_{p,m}^{\circ}(\theta) \times \left[\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1 + \ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right] \quad (4.22)$$

Para aplicação desta expressão, considerou-se θ a temperatura do ponto triplo (por aproximação substituída pela temperatura de fusão), T a variável temperatura, R a constante dos gases, $K = p/p^{o}$ e $\Delta G^{o}(\theta) = -R \times \langle\theta\rangle \times \ln(p_{\theta}/p^{o})$, em que θ e p_{θ} denotam a temperatura e pressão do ponto triplo, respetivamente. $\Delta H^{o}(\theta)$ e $\Delta C_{p,m}{}^{o}$ representam a entalpia de transição fásica e a capacidade calorífica associada ao processo de sublimação/vaporização, respetivamente. Para as fases sólida e líquida foram considerados valores característicos de $\Delta_{s}{}^{g}C_{p,m}{}^{o}$ = -30 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ e $\Delta_{l}{}^{g}C_{p,m}{}^{o}$ = -80 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, respetivamente. [4.21,4.47,4.143,4.144,4.148] As linhas relativas à transição sólido-gás são representadas a partir da determinação experimental de pressões de vapor em fase sólida e extrapolação até ao ponto triplo, de acordo com o valor de $\Delta_{s}{}^{g}H_{m}{}^{o}$ ($\langle T \rangle$). As linhas relativas à transição líquido-gás são estimadas a partir da combinação dos resultados experimentais de sublimação e fusão, assumindo $\Delta_{l}{}^{g}H^{o}(\theta) = \Delta_{s}{}^{g}H^{o}(\theta) - \Delta_{s}{}^{l}H^{o}(\theta)$. Na representação das linhas relativas à transição sólido-líquido, consideram-se iguais valores de temperatura de fusão e de ponto triplo. Devido à grande gama de pressões apresentada, estas linhas devem ser analisadas de forma cuidada e apenas como uma aproximação. De acordo com toda a metodologia, a figura 4.27. apresenta os diagramas de fases de todos os complexos derivados da 8-hidroxiquinolina.

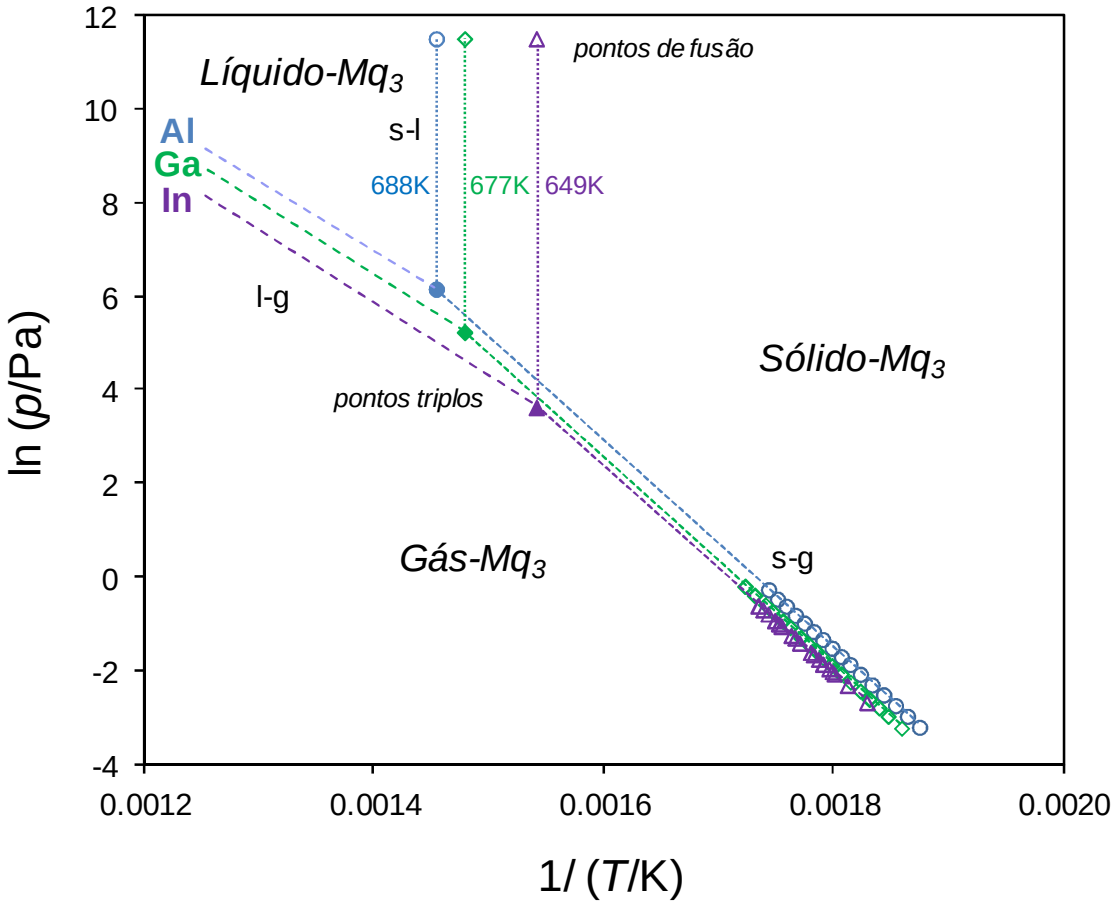


Figura 4.27. Diagramas de fases de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3: linhas de transição sólido-gás (s-g); linhas de transição líquido-gás (l-g); linhas de transição sólido-líquido (s-l); pontos de fusão e pontos triplos extrapolados.

De acordo com os diagramas de fases, a estabilidade das fases sólidas dos complexos Mq_3 é semelhante (não se observam grandes diferenciações de volatilidade) e verifica-se uma maior diferenciação de volatilidade para as fases líquidas. De acordo com os resultados experimentais, a estabilidade dos líquidos é condicionada pela natureza do metal central. Adicionalmente, verifica-se que as temperaturas no ponto triplo (assim como a pressão de vapor no ponto triplo) e respetivas temperaturas de fusão diminuem, significativamente, com o tamanho do metal.

4.3.5. Resultados Finais, Análise e Discussão

A tabela 4.14. lista os valores finais das propriedades termodinâmicas de transição fásica a T=298.15 K (fusão, vaporização e sublimação) de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3. São apresentados valores molares e mássicos (específicos) para as entalpias, entropias e energias de Gibbs de transição fásica.

Tabela 4.14. Propriedades termodinâmicas de fusão, sublimação e vaporização a T=298.15 K para Alq_3, Gaq_3 e Inq_3.

Mq_3	ΔH_m^o 298.15 K kJ.mol^{-1}	ΔS_m^o 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	ΔG_m^o 298.15 K kJ.mol^{-1}	Δh^o 298.15 K kJ.g^{-1}	Δs^o 298.15 K J.K^{-1}.g^{-1}	Δg^o 298.15 K kJ.g^{-1}
			Fusão			
Alq_3	32.4±3.9	32.4±8.4	22.7±4.6	0.070±0.008	0.071±0.018	0.049±0.010
Gaq_3	28.8±3.8	28.4±8.2	20.3±4.5	0.057±0.008	0.057±0.016	0.041±0.009
Inq_3	26.6±3.5	28.0±7.8	18.3±4.2	0.049±0.006	0.051±0.014	0.033±0.008
			Sublimação			
Alq_3	192.6±2.6	242.9±6.3	120.1±3.2	0.419±0.006	0.529±0.014	0.262±0.007
Gaq_3	192.6±2.6	239.9±6.4	121.1±3.2	0.384±0.005	0.478±0.013	0.241±0.006
Inq_3	189.9±2.7	233.9±6.5	120.1±3.3	0.347±0.005	0.427±0.012	0.220±0.006
			Vaporização			
Alq_3	160.2±4.7	210.5±10.5	97.4±5.6	0.349±0.010	0.458±0.023	0.212±0.012
Gaq_3	163.8±4.6	211.5±10.4	100.7±5.5	0.326±0.009	0.421±0.021	0.201±0.011
Inq_3	163.3±4.4	205.9±10.1	101.9±5.4	0.298±0.008	0.376±0.019	0.186±0.010

As propriedades termodinâmicas associadas ao equilíbrio de sublimação relacionam-se diretamente com as propriedades estruturais, moleculares e supramoleculares das fases sólidas de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3. Os dados cristalográficos (capítulo 4.2.1.) permitem determinar os volumes molares e as densidades de cada Mq_3, equações 4.23 e 4.24. De acordo com a densidade, é possível determinar entalpias, entropias e energias de Gibbs volúmicas de sublimação, equações 4.25, 4.26 e 4.27. Os resultados são apresentados na tabela 4.15.

$$V_{\mathrm{m}}(\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}) = \frac{V_{\text{célula}}\times 10^{-24}\times 6.023\times 10^{23}}{Z} \quad (4.23)$$

$$\rho(g\cdot\mathrm{cm}^{-3}) = \frac{M_{\mathrm{M}}\times Z}{V_{\text{célula}}\times 10^{-24}\times 6.023\times 10^{23}} \quad (4.24)$$

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} h_{\mathrm{v}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{cm}^{-3}) = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}\times\rho}{M_{\mathrm{M}}} \quad (4.25)$$

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} s_{\mathrm{v}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-3}) = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}\times\rho}{M_{\mathrm{M}}} \quad (4.26)$$

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} g_{\mathrm{v}}^{\mathrm{o}}(\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{cm}^{-3}) = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}} G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{o}}\times\rho}{M_{\mathrm{M}}} \quad (4.27)$$

Tabela 4.15. Volume de célula (*V*), número de moléculas por unidade de célula (*Z*), volume molar (V_m), densidade (ρ), entalpia ($\Delta_s^g h_v^o$), entropia ($\Delta_s^g s_v^o$) e energia de Gibbs ($\Delta_s^g g_v^o$) volúmica de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3.

Mq_3	*V* Å^3	*Z*	V_m cm^3.mol^{-1}	ρ g.cm^{-3}	$\Delta_s^g h_v^o$ kJ.cm^{-3}	$\Delta_s^g s_v^o$ J.K^{-1}.cm^{-3}	$\Delta_s^g g_v^o$ kJ.cm^{-3}
Alq_3	1071.7	2	322.7	1.424	0.597±0.008	0.753±0.020	0.372±0.010
Gaq_3	1070.1	2	322.2	1.559	0.598±0.008	0.744±0.020	0.376±0.010
Inq_3	1107.7	2	333.5	1.641	0.569±0.008	0.701±0.019	0.360±0.010

As entalpias molares e volúmicas de sublimação relacionam-se diretamente com os volumes molares calculados através da análise cristalográfica de Alq_3, Gaq_3 e Inq_3. Alq_3 e Gaq_3 apresentam grande semelhança de empacotamento cristalino e, por exemplo, apresentam iguais volumes de célula e iguais volumes molares (tabela 4.15.). Devido à semelhança estrutural, Alq_3 e Gaq_3 apresentam valores semelhantes de entalpia de transição fásica (sólido-gás), ou seja, a energia coesiva das suas redes cristalinas é bastante similar. Contrariamente, Inq_3 apresenta valores distintos (maior volume molar, menor entalpia molar/volúmica de sublimação que os seus

congéneres). De acordo com estas evidências, Inq_3 apresenta um empacotamento cristalino distinto relativamente a Alq_3 e Gaq_3. A diferenciação entrópica das duas conformações (*mer-* e *fac-*) é observada nas entropias molares e volúmicas de sublimação e resulta, como já foi referido, da diferença de simetria das conformações *mer-* e *fac-*: *fac*-Inq_3 apresenta um menor valor de $\Delta_s^g S_v^o$. Esta diferenciação é também observada nas fases líquidas, dado que Alq_3 e Gaq_3 apresentam entropias molares de vaporização superiores a Inq_3.

Os resultados relativos à termodinâmica de transição fásica suportam que a conformação mais estável da fase sólida de Inq_3 é a facial (entre a temperatura ambiente e o ponto de fusão), enquanto a conformação mais estável das fases sólidas de Alq_3 e Gaq_3 é a meridional (entre a temperatura ambiente e a transição sólido-sólido *mer-fac*). Claramente, a conformação em fase sólida adotada por um determinado Mq_3 depende das interações intermoleculares que os isómeros *mer-* e *fac-* estabelecem. De acordo com os cálculos computacionais, os isómeros *mer-* são mais estáveis que os *fac-*, contudo, a diferença de energia entre as duas conformações diminui com um aumento de precisão dos métodos de cálculo teóricos utilizados. Considerando os resultados da tabela 4.1., a observação experimental de isómeros *fac-* é impossibilitada por elevados valores de ΔE(*mer*→*fac*), ou seja, a diferença nas interações intermoleculares teria de ser bastante elevada (maior para os isómeros *fac-*), para compensar o facto da conformação molecular mais estável ser a meridional. No entanto, a evidência experimental de *fac*-Inq_3 revela que ΔE(*mer*→*fac*) deve apresentar na realidade valores bastante inferiores aos calculados.

Os resultados experimentais e computacionais são consistentes com o facto das conformações meridionais de Alq_3 e Gaq_3 serem mais estáveis que as faciais (em solução e em fase sólida, desde a temperatura ambiente à temperatura de transição *mer-fac*). Contudo, como exemplificado para Inq_3, os resultados teóricos não justificam a presença da conformação facial (em solução e em fase sólida), uma preferência conformacional também observada por outros investigadores. [4.19-4.21] As incoerências entre os resultados computacionais e experimentais, relativos a Inq_3 devem-se, provavelmente, aos métodos de cálculo teórico utilizados, os quais descrevem de forma incompleta as interações intramoleculares das três 8-hidroxiquinolinas. Métodos computacionais mais precisos devem ser desenvolvidos e utilizados, com o intuito de se obter um cálculo mais correto de ΔE(*mer*→*fac*), suportando a preferência conformacional de isómeros *fac-* de Inq_3.

As transições sólido-sólido *mer-fac* observadas em Alq_3 e Gaq_3 mostram que os isómeros *mer-* não são tão estáveis como os cálculos computacionais sugerem. O facto de que a elevadas temperaturas, *mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3 são convertidos para uma conformação facial é uma indicação da maior estabilidade dos isómeros faciais nestas condições. A estabilidade de Mq_3 nessas condições deve-se essencialmente à maior entropia das fases condensadas (maior simetria, menores valores de $\Delta_s{}^g S^o$) dos isómeros *fac-* (estados de maior entropia são termodinamicamente favoráveis a elevadas temperaturas). Para a transição *mer-fac* ocorrer de forma espontânea à temperatura de transição/isomerização sólido-sólido observada experimentalmente (688 K para Alq_3, 655 K para Gaq_3), o termo entrópico $T\times\Delta S$ deve ser superior à diferença de entalpia entre as fases sólidas de *mer-* e *fac*-Mq_3 na respetiva temperatura de transição ($\Delta G = \Delta H - T\times\Delta S$). Assumindo a diferença entrópica de $\Delta S(mer\rightarrow fac) \approx R\times\ln(3)$, de acordo com a simetria molecular dos diferentes isómeros, o valor de $\Delta H(mer\rightarrow fac)$ não pode ser superior a $T\times R\times\ln(3)$ ($\approx$6 kJ·mol^{-1} para ambos os compostos) para que a transição seja espontânea. Isto constitui uma forte evidência de que $\Delta H(mer\rightarrow fac)$ deve apresentar um valor bastante inferior ao calculado teoricamente por métodos computacionais.

Assim, a isomerização *mer-fac* observada a elevadas temperaturas para Alq_3 e Gaq_3 pode ser explicada, termodinamicamente, pela maior entropia dos isómeros faciais (mais simétricos). A compreensão da estabilidade fásica e preferência conformacional de isómeros *mer-* ou *fac-* de complexos Mq_3 é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais transportadores de eletrões/eletroluminescentes para dispositivos eletrónicos. Saliente-se o desenvolvimento de derivados de Mq_3 com conformação facial, os quais permitem emissividade azul e são cruciais no desenvolvimento de novos e promissores dispositivos OLED. [4.21]

4.4. Derivados da Trifenilamina - Materiais Transportadores de Lacunas

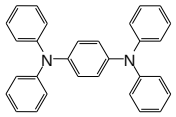
4.4.1. Estabilidade Térmica, Transições Vítreas e Equilíbrio Sólido-Líquido

As temperaturas, entalpias e entropias molares de fusão foram determinadas experimentalmente por DSC (de acordo com a metodologia apresentada no capítulo 2.2.1.) para várias trifenilaminas: DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB e *m*-MTDAB. As propriedades termodinâmicas relativas à transição sólido-líquido são devidamente quantificadas e comparadas com as propriedades relativas à transição sólido-gás, permitindo aferir acerca da estabilidade fásica das fases condensadas de cada trifenilamina. Nas tabelas 4.16., 4.17., 4.18., 4.19., 4.20. e 4.21. são apresentados resultados detalhados de cada experiência individual de DSC. A tabela 4.22. apresenta os valores finais de temperatura de fusão e de transição vítrea, entalpia e entropia de fusão (à temperatura de fusão) para todos os derivados da trifenilamina estudados (não metilados e respetivos derivados metilados). Adicionalmente, são apresentados alguns valores de literatura, complementando os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho.

A natureza amorfa de derivados da trifenilamina é essencial em diversas aplicações de dispositivos eletrónicos. Com esse intuito, recentemente, têm sido desenvolvidos novos transportadores de lacunas derivados da trifenilamina, nomeadamente, de elevada estabilidade térmica e elevadas temperaturas de transição vítrea. A possibilidade de se utilizarem materiais amorfos com boa mobilidade de carga e estabilidade térmica numa grande gama de temperaturas é crucial no desenvolvimento de novos OLEDs e outros dispositivos eletrónicos. Neste capítulo, são abordados diversos OSCs (a maioria deles excelentes transportadores de lacunas) e apresentado um modelo de previsão da temperatura de transição vítrea.

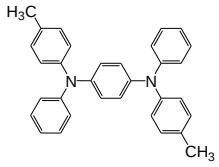
Embora a maioria das trifenilaminas apresente um comportamento amorfo, outras não apresentam transição vítrea e são cristalinas em toda a gama de temperaturas. A influência de alguns parâmetros estruturais e propriedades termodinâmicas de transição fásica, na morfologia de filmes finos de derivados da trifenilamina, é abordada no capítulo 4.7.

Tabela 4.16. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de DDP.



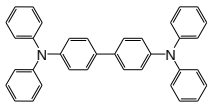
m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
3.4319	474.10	989.5	475.35	44.56
5.6601	474.11	974.9	475.36	43.91
8.1128	474.25	981.8	475.50	44.21
6.5803	474.41	976.5	475.65	43.98
8.0618	474.00	972.5	475.25	43.80
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

Tabela 4.17. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de *p*-TTP.



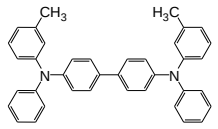
m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
2.0764	462.09	911.9	463.37	43.86
2.0737	462.43	922.2	463.71	44.34
2.7830	462.14	916.2	463.42	44.07
2.1017	462.28	913.1	463.56	43.92
2.9342	462.30	914.6	463.58	43.99
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

Tabela 4.18. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de TPB.



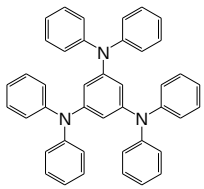
m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
6.7928	503.50	866.3	504.66	46.21
6.1055	503.45	861.5	504.61	45.96
5.9672	503.47	865.1	504.63	46.15
4.5014	503.57	873.3	504.73	46.59
5.7395	503.42	861.5	504.58	45.96
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

Tabela 4.19. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de TPD.



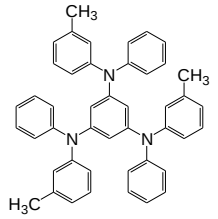
m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
10.9098	440.87	716.2	442.21	40.40
8.9303	440.84	708.7	442.18	39.97
8.3336	440.87	718.2	442.21	40.51
6.2731	440.61	716.6	441.95	40.42
5.7086	441.10	724.8	442.44	40.88
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

Tabela 4.20. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de TDAB.



m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
2.7553	525.10	967.8	526.20	61.25
10.8257	525.31	978.1	526.41	61.91
4.7558	525.29	976.5	526.39	61.80
4.0816	525.14	995.3	526.24	63.00
3.2407	525.22	984.7	526.32	62.32
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

Tabela 4.21. Resultados experimentais obtidos por DSC relativos ao estudo do equilíbrio sólido-líquido de *m*-MTDAB.



m mg	T_{onset} K	φ $\mu V \cdot s \cdot mg^{-1}$	T_{corr} K	$\Delta_s^l H_m^o$ $kJ \cdot mol^{-1}$
9.3661	454.48	747.8	455.78	50.77
5.9482	454.43	743.7	455.73	50.48
7.6115	454.44	738.4	455.74	50.12
7.5956	454.32	742.8	455.62	50.42
11.7056	454.61	731.7	455.91	49.67
		K = 9.160 $\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}$		

Tabela 4.22. Temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de transição vítrea (T_g), entalpias ($\Delta_s^l H_m^o$) e entropias ($\Delta_s^l S_m^o$) molares de fusão para alguns derivados da trifenilamina.

Composto	T_m K	T_g K	$\Delta_s^l H_m^o$ kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^l S_m^o$ J.K^{-1}.mol^{-1}
		Valores experimentais		
DDP	475.4±0.2	não observado	44.1±0.4	92.7±0.8
p-TTP	463.5±0.2	324.7±1.1	44.0±0.2	95.0±0.5
TPB	504.6±0.1	350.0±1.5	46.2±0.3	91.5±0.6
TPD	442.2±0.2	342.1±0.1	40.4±0.4	91.4±0.9
TDAB	526.3±0.1	não observado	62.1±0.8	117.9±1.5
m-MTDAB	455.8±0.1	334.0±0.7	50.3±0.5	110.3±1.2
		Valores de literatura		
TPA	400.2 [4.149]	*não observado* [4.151]	24.9 [4.149]	62.2 [4.149]
DDP	474-478 [4.152]	*não observado* [4.155]		
p-TTP	463-467 [4.152]	-		
TPB	503-507 [4.152]	-		
TPD	448-450 [4.152]	338 [4.155] 333 [4.150] 334 [4.25]		
TDAB	525-529 [4.152]	*não observado* [4.154]		
m-MTDAB	457-461 [4.152] 456 [4.151]	320 [4.154] 322 [4.151]		
NPB	552-556 [4.152] 563 [4.153]	368 [4.155] 371 [4.153]		
α-NPD	520-525 [4.152]	-		

De acordo com os resultados experimentais, a incorporação de grupos metilo em trifenilaminas contribui para uma diminuição do ponto de fusão. Ou seja, *p*-TTP, TPD, *m*-MTDAB e α-NPD apresentam, comparativamente, temperaturas de fusão inferiores a DDP, TPB, TDAB e NPB, respetivamente. Esta diferenciação resulta de contribuições entálpicas e/ou entrópicas e uma análise cuidadosa dos resultados, requer a conversão das propriedades termodinâmicas (entalpia e entropia de fusão) para uma temperatura de referência fixa para todos os compostos (capítulo 4.4.3.). Os

resultados relativos ao equilíbrio de fusão são complementados com o estudo termodinâmico de sublimação (capítulo 4.4.2.) e as propriedades termodinâmicas derivadas a T=298.15 K (de acordo com a variação de capacidade calorífica associada à transição fásica, capítulo 4.4.3.) permitem calcular propriedades termodinâmicas de vaporização.

Complementarmente, são apresentados valores experimentais e/ou valores de literatura relativos a temperaturas de transição vítrea de trifenilaminas. Os materiais amorfos de elevada estabilidade térmica, nomeadamente derivados da trifenilamina, são transportadores de lacunas essenciais para o *design* de OLEDs estáveis e eficientes. Relativamente à estabilidade térmica, a temperatura de transição vítrea, T_g, é uma das propriedades termofísicas mais importantes para OSCs constituintes de dispositivos eletroluminescentes. A relação entre a estrutura molecular e as propriedades termofísicas/termodinâmicas que condicionam a formação de materiais *glass* é essencial na compreensão dos mecanismos físicos que suportam a formação de materiais amorfos de potencial aplicabilidade. O conhecimento do valor de T_g é dessa forma preponderante na aplicação de derivados amorfos da trifenilamina, de boa estabilidade térmica a altas temperaturas. Existem vários métodos que permitem estimar a temperatura de transição vítrea, nomeadamente métodos teóricos, como são exemplo os métodos de determinação de relações quantitativas estrutura-propriedade (QSPR).

Neste trabalho, foram medidas por DSC, temperaturas de transição vítrea para *p*-TTP, TPB, TPD e *m*-MTDAB. DDP e TDAB cristalizam imediatamente após o arrefecimento, pelo que não apresentam T_g. Alguns parâmetros estruturais, nomeadamente, estrutura molecular, flexibilidade e simetria são relacionados com as temperaturas de fusão e com a possibilidade dos compostos apresentarem estados *glass*. Complementarmente, são apresentados valores de literatura (temperaturas de transição vítrea, temperaturas de cristalização e temperaturas de fusão), relativos a diversos materiais amorfos. Estes foram determinados experimentalmente por Y. Shirota para um grande número de trifenilaminas (tabela 4.23.). O procedimento experimental para a determinação de T_g neste trabalho é análogo ao apresentado por Shirota, como se exemplifica na figura 4.28., relativa a um termograma obtido por DSC para um derivado da trifenilamina: TDATA.

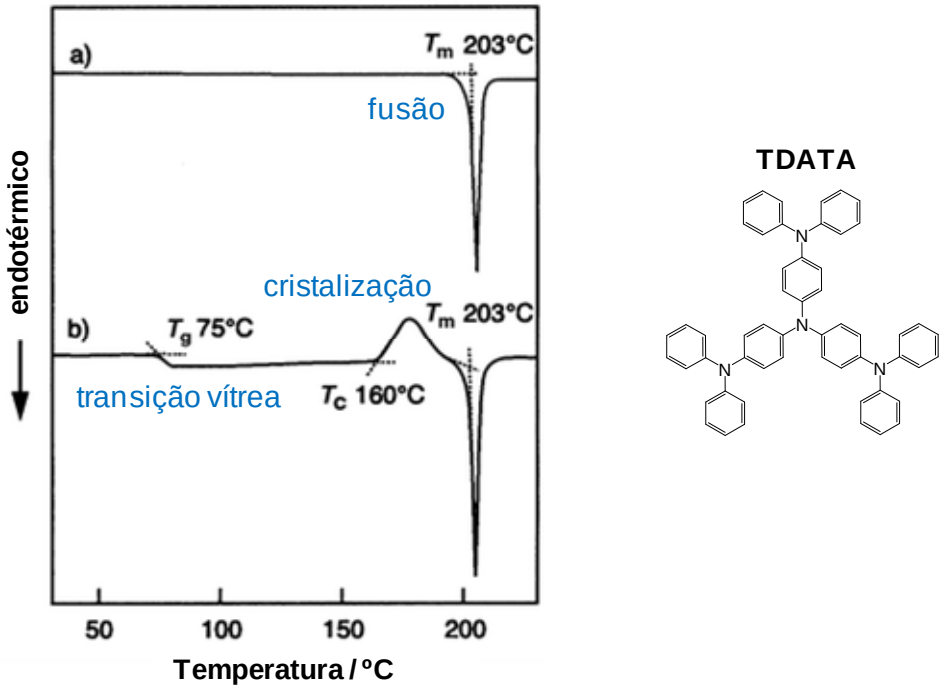


Figura 4.28. Termograma obtido por DSC para TDATA. (Adaptado de [4.154]).

Como se verifica no exemplo apresentado na figura 4.28., a determinação experimental da temperatura de transição vítrea requer a fusão de um composto e um imediato arrefecimento. Este arrefecimento conduz à formação de um estado *glass*. Por aumento de temperatura ocorre a transição vítrea (temperatura a que um sólido amorfo passa a um líquido viscoelástico) e o estado viscoelástico é posteriormente cristalizado. A fusão do composto é concordante com o termograma inicial. Esta metodologia implica que os compostos não se decomponham após a fusão, algo que não foi verificado para complexos Mq_3. Como se observa, materiais amorfos de elevada estabilidade térmica devem apresentar elevados valores de T_g. O valor de T_g está relacionado com a magnitude da temperatura de fusão e é fortemente condicionado pela simetria e/ou flexibilidade molecular dos materiais orgânicos. Na tabela 4.23. são compilados os valores determinados por Shirota e a figura 4.29. apresenta graficamente uma relação entre as temperaturas de fusão e de transição vítrea.

Tabela 4.23. Temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização (T_c) e temperaturas de fusão (T_m) para uma série de derivados da trifenilamina.

Composto	T_g / K	T_c / K	T_m / K	(T_g / T_m)
TDATA [4.154]	362	407	548	0.66
o-MTDATA [4.154]	349	426	473	0.74
m-MTDATA [4.154]	348	433	476	0.73
p-MTDATA [4.154]	353	403	538	0.66
TCTA [4.154]	423	463	569	0.74
o-MTDAB [4.154]	315	394	434	0.73
m-MTDAB [4.154]	320	358	456	0.70
p-MTDAB [4.154]	328	354	483	0.68
p-FTDAB [4.154]	327	339	501	0.65
p-ClTDAB [4.154]	337	385	454	0.74
p-BrTDAB [4.154]	345	*não observado*	438	0.79
α-TPTAB [4.154]	311	343	460	0.68
β-TPTAB [4.154]	319	349	483	0.66
TCB [4.154]	399	437	603	0.66
p-DBA-TDAB [4.154]	380	*não observado*	513	0.74
MTBDAB [4.154]	407	*não observado*	*não observado*	-
o-MTDATz [4.154]	328	358	448	0.73
m-MTDATz [4.154]	315	340	448	0.70
TDAPB [4.154]	394	469	542	0.73
o-MTDAPB [4.154]	382	427	552	0.69
m-MTDAPB [4.154]	378	440	504	0.75
p-MTDAPB [4.154]	383	*não observado*	516	0.74
TCPB [4.154]	445	488	629	0.71
o-PTDATA [4.25]	366	*não observado*	458	0.80
m-PTDATA [4.25]	364	*não observado*	489	0.74
p-PMTDATA [4.25]	383	443	533	0.72
o-BPD [4.25]	348	459	505	0.69
m-BPD [4.25]	354	*não observado*	451	0.78
p-BPD [4.25]	375	*não observado*	486	0.77
			valor médio:	**0.72±0.04**

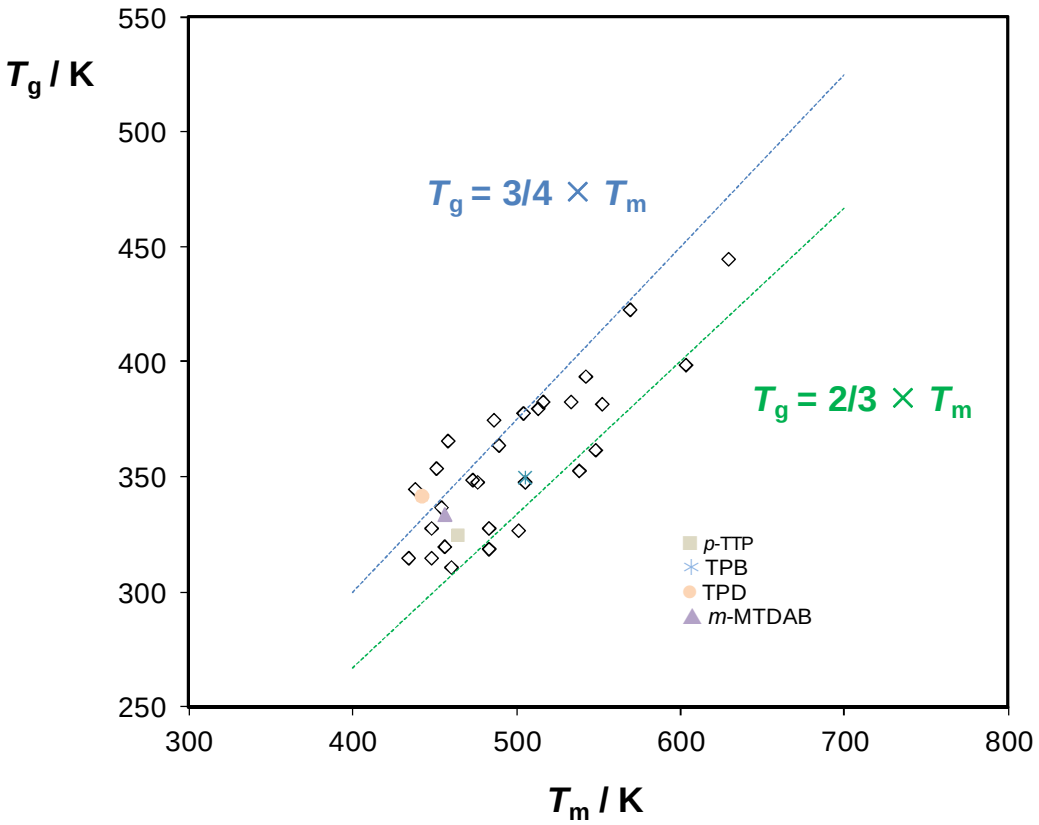


Figura 4.29. Relação entre as temperaturas de transição vítrea e de fusão para uma série de derivados da trifenilamina, incluindo valores experimentais determinados para *p*-TTP, TPB, TPD e *m*-MTDAB.

A formação de materiais em fase *glass* e a relação temperatura de transição vítrea vs. temperatura de fusão está relacionada com a flexibilidade molecular e simetria dos compostos. Todos os compostos que apresentam T_g, nomeadamente os apresentados na tabela 4.27., são estruturalmente não planares. A não planaridade contribui para a formação de estados amorfos, ou seja, em geometrias moleculares de menor planaridade, é dificultada a condensação de moléculas na malha cristalina e respetivo empacotamento cristalino. Assim, para a maioria das moléculas de geometria não planar, um arrefecimento rápido da fase líquida ou uma condensação da fase gasosa numa superfície arrefecida, conduz à formação de um estado *glass*. Este estado é estável até uma determinada temperatura (de transição vítrea). Estes estados amorfos são frequentes na maioria das trifenilaminas, pois, contrariamente a outros OSCs, a geometria molecular destes compostos apresenta não planaridade. Contudo, em determinados compostos não planares, como são exemplo o DDP e o TDAB, não se verifica a formação de estados amorfos, pelo que um arrefecimento rápido não impede a cristalização imediata.

Relativamente a TPB e TPD, embora a presença de grupos metilo em posição meta (em TPD) seja responsável por uma diferença de 62 K nos pontos de fusão, as respetivas temperaturas de transição vítrea apenas diferem em 8 K. Esta evidência experimental pode ser explicada pelo facto de que a incorporação de dois substituintes (neste caso, dois grupos metilo) aumenta as possibilidades conformacionais e respetivos modos de empacotamento das moléculas (dificulta a cristalização imediata), favorecendo a formação de um estado *glass*. Ou seja, moléculas substituídas apresentam temperaturas de transição vítrea mais elevadas e o estado *glass* é estável numa maior gama de temperaturas. Este raciocínio é também verificado entre DDP e *p*-TTP e entre TDAB e *m*-MTDAB. Nestes casos, a presença de substituintes (*p*-TTP e *m*-MTDAB) contribui para a formação de fases amorfas, contrariamente ao verificado nos compostos não metilados (DDP e TDAB). A incorporação de grupos metilo dificulta/impede os movimentos vibracionais, rotacionais e translacionais da molécula, impedindo a cristalização imediata e aumentando o valor da temperatura de transição vítrea. Como se verifica para os derivados apresentados na tabela 4.23., o valor de T_g é incrementado pela incorporação de grupos metilo, halogéneos, entre outros. Com a substituição, as moléculas perdem a sua flexibilidade e formam estados *glass* ao invés de cristalizarem.

A análise efetuada neste trabalho aos resultados publicados por Shirota permite obter uma relação entre as temperaturas de transição vítrea e de fusão: T_g/T_m=0.72±0.04. Esta relação permite estimar a temperatura de transição vítrea com base no valor da temperatura de fusão de um determinado composto, contudo, é necessário ter em conta o facto de a molécula ser obrigatoriamente não planar, possibilitando a formação de estados amorfos. Adicionalmente, ocorrem exceções e como referido, nem todas as moléculas não planares formam estados *glass*, como exemplificado neste trabalho para DDP e TDAB. A análise dos resultados permite estimar valores de T_g com maior rigor de acordo com a estrutura molecular e respetivo ponto de fusão: verifica-se que moléculas de maior simetria apresentam uma relação de $T_g/T_m \approx 2/3$, enquanto moléculas de menor simetria seguem uma relação de $T_g/T_m \approx 3/4$. A influência da simetria nas duas relações deriva dos pontos de fusão mais baixos apresentados pelos sólidos assimétricos. Com efeito, compostos assimétricos apresentam pontos de fusão mais baixos, pois geralmente, apresentam entropias de fusão superiores ($T_m=\Delta_s^l H/\Delta_s^l S$). Assim, para compostos (não planares) que apresentam um estado *glass*, T_g pode ser estimado de acordo com a temperatura de fusão, atendendo à flexibilidade e simetria molecular. [4.47]

4.4.2. Equilíbrio Sólido-Gás

A análise termodinâmica do equilíbrio de sublimação foi efetuada a partir da dependência das pressões de vapor com a temperatura, determinada pelo método de efusão de Knudsen incorporado com microbalança de cristal de quartzo (KEQCM, capítulo 2.3.5). As pressões de vapor ($0 < p < 1$ Pa) das fases sólidas de DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD foram determinadas em diferentes intervalos de temperatura: DDP (440.23−461.28 K, 0.101−0.915 Pa); *p*-TTP (438.66−458.66 K, 0.0450−0.363 Pa); TPB (481.83−501.43 K, 0.0552−0.371 Pa), TDAB (475.80−510.95 K, 0.0294−0.916 Pa), NPB (525.61−551.05 K, 0.0331−0.351 Pa), α-NPD (516.27−522.20 K, 0.0555−0.0996 Pa). As pressões de vapor (no ponto triplo) das fases sólidas de TPD e *m*-MTDAB são bastante baixas e encontram-se fora do limite de deteção dos sistemas de efusão de Knudsen, pelo que não foi possível a sua medição.

As tabelas 4.24., 4.25. e 4.26. apresentam os valores finais de pressão de vapor e respetiva temperatura de sublimação para cada trifenilamina. A dependência das pressões de vapor com a temperatura é, graficamente, esquematizada nas figuras 4.30., 4.31., 4.32., 4.33., 4.34., 4.35. e 4.36.

Tabela 4.24. Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para DDP e *p*-TTP.

T/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)	*T*/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)
	DDP			***p-TTP***	
440.23	0.101	0.0002	438.69	0.045	0.0004
443.23	0.139	0.0007	441.69	0.0624	0.0002
444.75	0.164	0.0006	443.74	0.0778	0.0001
446.24	0.195	0.002	444.71	0.0865	0.0001
447.76	0.227	0.0001	446.74	0.107	0.0008
449.25	0.266	0.0005	447.72	0.119	0.0007
450.77	0.311	0.0004	449.24	0.141	0.0002
452.26	0.362	0.002	450.73	0.163	0.002
453.77	0.425	0.0003	452.24	0.195	0.002
455.26	0.495	0.0007	453.25	0.216	0.001
456.78	0.579	0.00004	453.76	0.226	0.0006
458.28	0.673	0.001	455.25	0.265	0.0004
461.28	0.915	0.004	454.76	0.250	0.001
			456.77	0.310	0.0005
			458.26	0.363	0.002

Tabela 4.25. Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para TPB e TDAB.

T/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)	*T*/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)
	TPB			***TDAB***	
481.83	0.0552	0.0004	475.8	0.0294	0.0005
483.37	0.0652	0.0003	480.83	0.0487	0.0002
484.84	0.0747	0.0005	483.29	0.0628	0.0001
486.38	0.0882	0.0005	485.84	0.0812	0.0003
488.12	0.104	0.0001	488.34	0.104	0.0008
489.39	0.119	0.001	490.86	0.134	0.0007
490.87	0.136	0.0003	493.37	0.172	0.0004
492.4	0.158	0.0001	495.89	0.220	0.0004
493.47	0.176	0.0007	498.38	0.280	0.0003
495.41	0.211	0.0002	500.91	0.356	0.001
496.91	0.244	0.0003	503.41	0.456	0.004
498.42	0.280	0.001	505.93	0.572	0.0006
499.92	0.325	0.001	510.95	0.916	0.006
501.43	0.371	0.002			

Tabela 4.26. Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para NPB e α-NPD.

T/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)	*T*/K	*p*/Pa	Δ(*p*/Pa)
	NPB			***α-NPD***	
525.61	0.0331	0.0001	516.27	0.0555	0.0002
527.49	0.0398	0.0001	516.82	0.0586	0.0002
530.41	0.0527	0.0001	517.35	0.0616	0.0000
533.33	0.0686	0.001	517.52	0.0624	0.0002
535.37	0.0829	0.001	517.95	0.0652	0.0002
523.88	0.0276	0.0005	518.48	0.0687	0.0002
526.79	0.0365	0.0008	518.94	0.0720	0.0001
528.11	0.0436	0.001	519.17	0.0736	0.0002
529.83	0.0494	0.0005	519.50	0.0761	0.0001
531.13	0.0576	0.001	519.83	0.0787	0.0001
532.85	0.0666	0.0001	520.00	0.0804	0.0003
534.16	0.0770	0.001	520.16	0.0810	0.0001
536.08	0.0904	0.0003	520.50	0.0843	0.0001
537.02	0.0998	0.001	520.80	0.0866	0.0001
539.02	0.119	0.0006	521.11	0.0893	0.0001
540.00	0.131	0.001	521.58	0.0938	0.0002
542.06	0.157	0.0005	521.77	0.0954	0.00005
543.01	0.171	0.0003	522.03	0.0978	0.00001
544.22	0.191	0.0005	522.20	0.0996	0.0001
545.01	0.205	0.0004			
545.9	0.223	0.001			
547.94	0.266	0.0003			
548.7	0.282	0.003			
549.83	0.309	0.006			
551.05	0.351	0.0001			

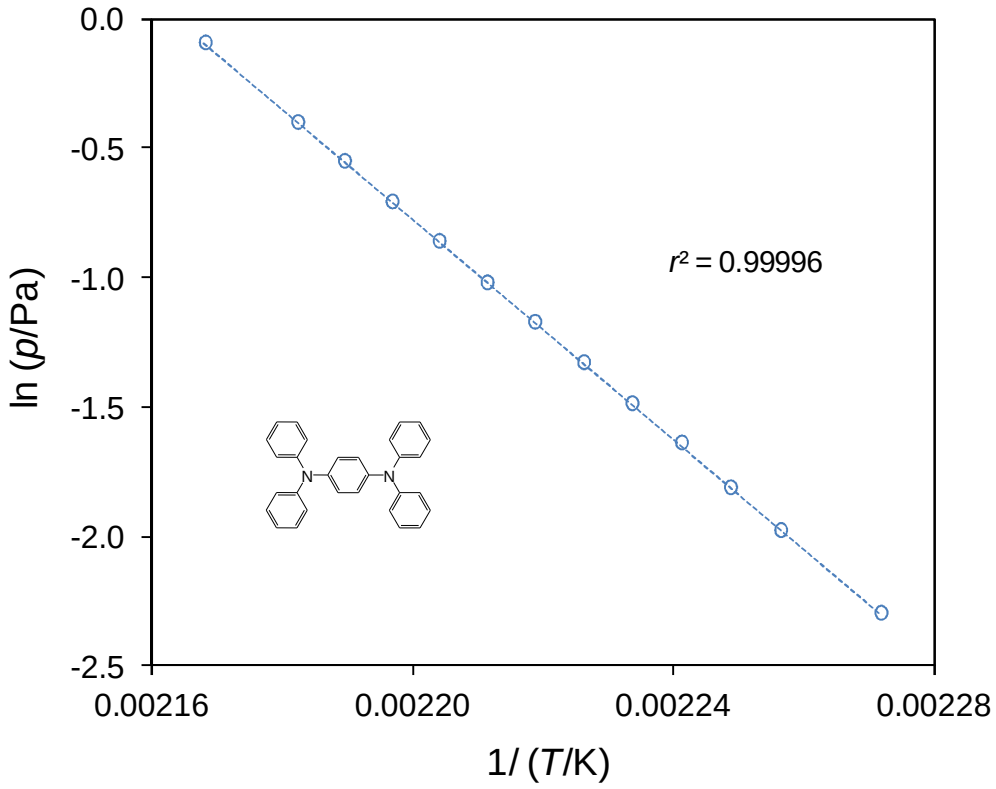


Figura 4.30. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para DDP.

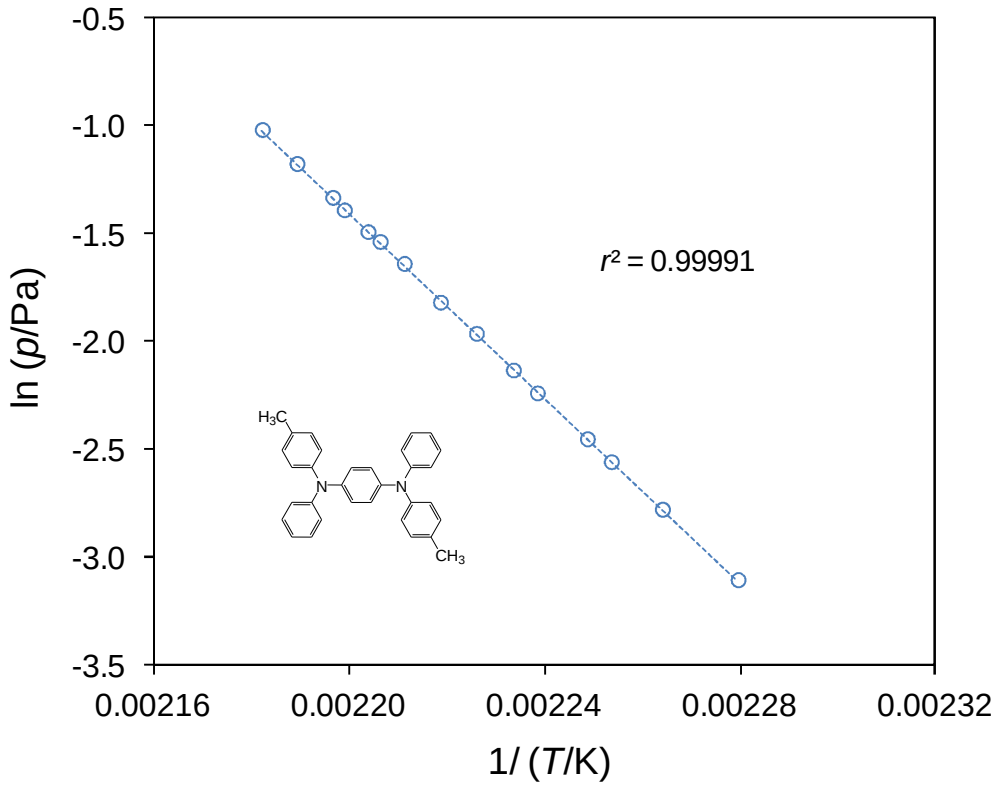


Figura 4.31. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para *p*-TTP.

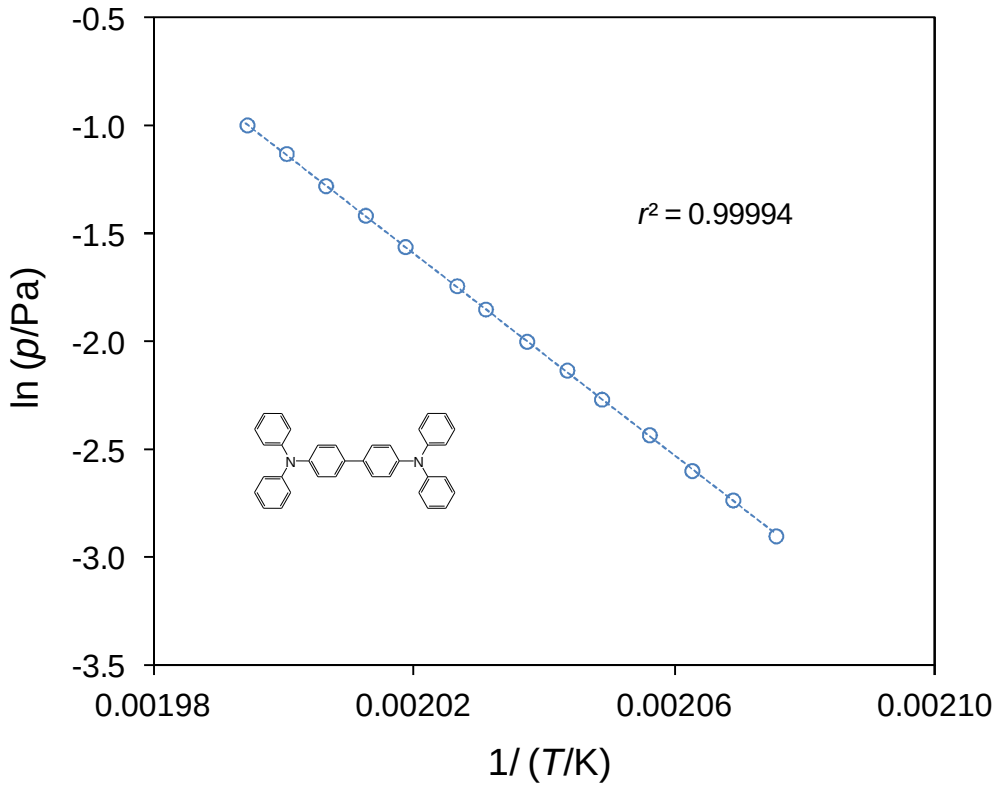


Figura 4.32. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para TPB.

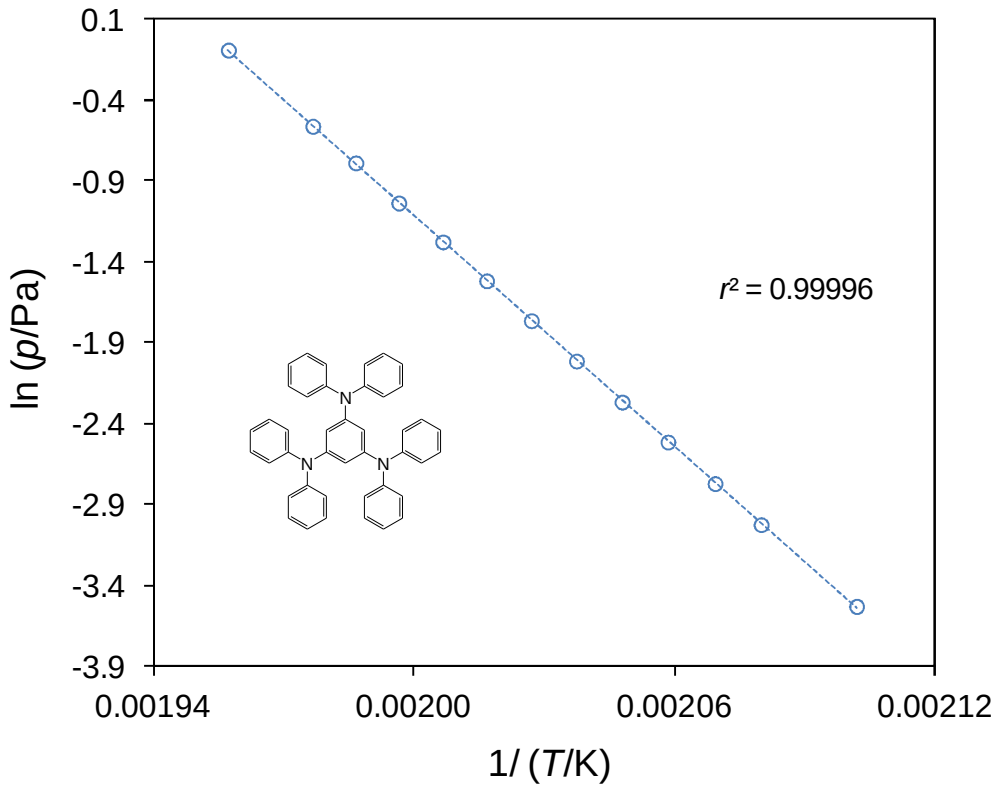


Figura 4.33. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para TDAB.

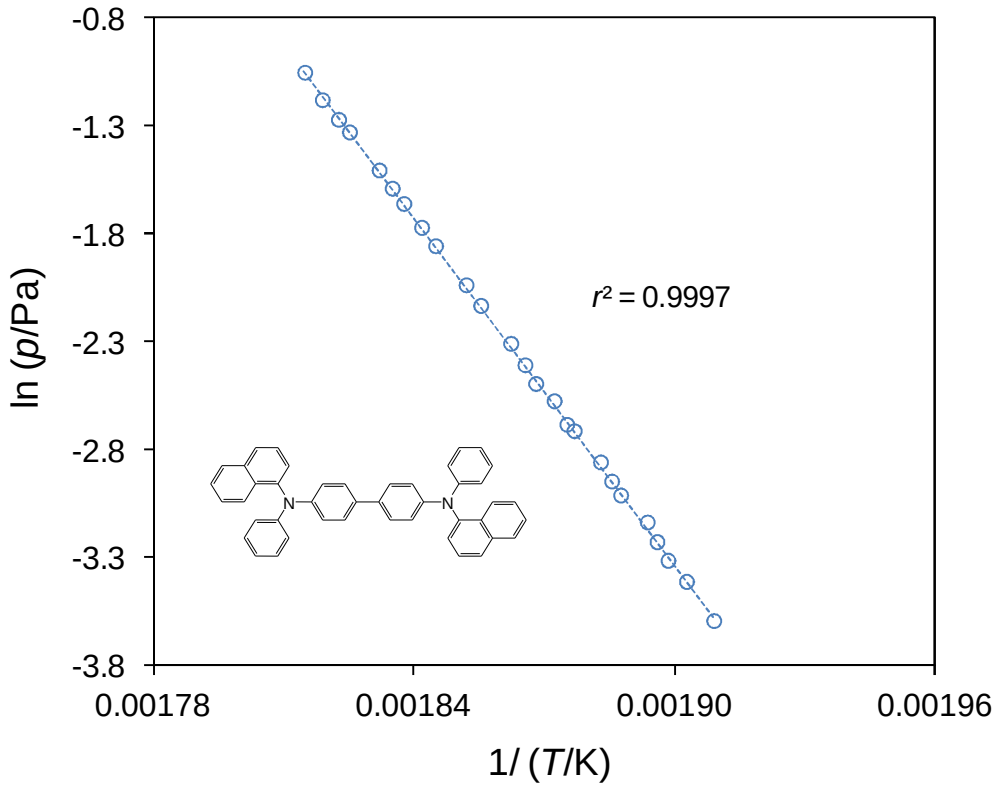


Figura 4.34. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para NPB.

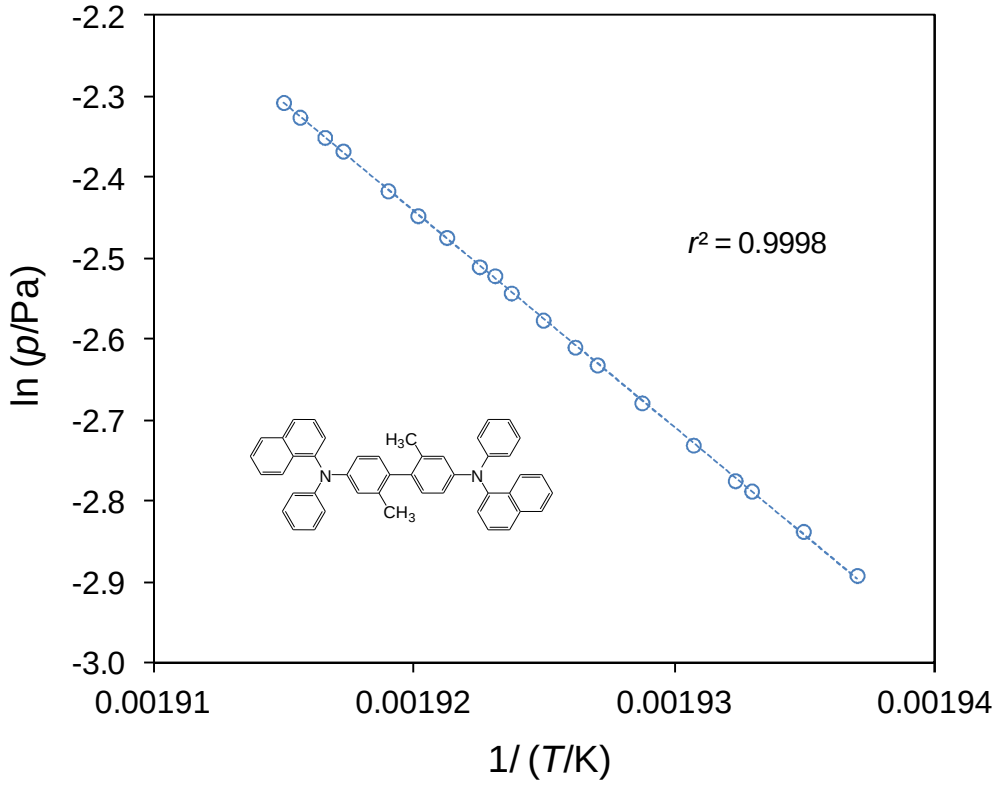


Figura 4.35. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para α-NPD.

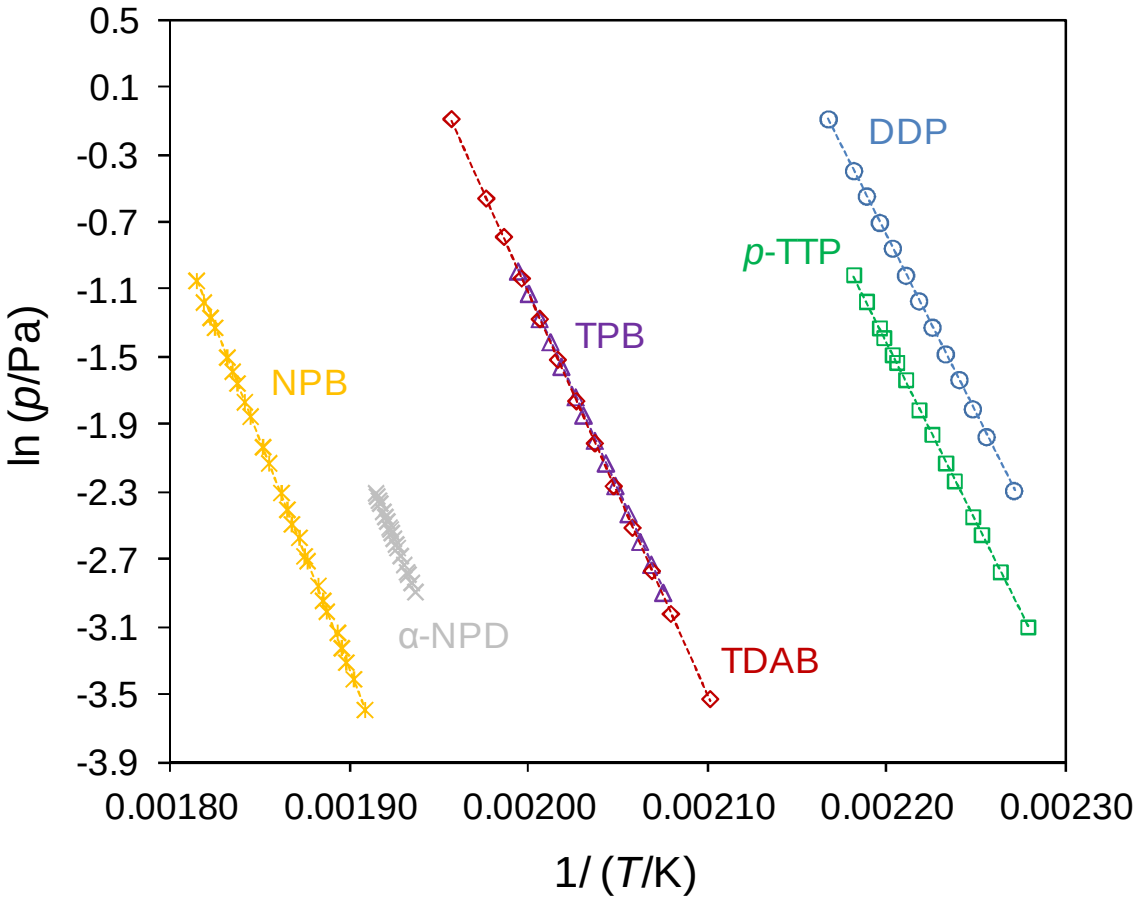


Figura 4.36. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD.

A dependência das pressões com a temperatura (figuras 4.30., 4.31., 4.32., 4.33., 4.34. e 4.35.) permite derivar propriedades termodinâmicas de transição fásica (entalpias e entropias de sublimação), de acordo com as condições experimentais de efusão de Knudsen. Na tabela 4.27. são apresentados os parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron (equação 4.6) aos resultados obtidos, permitindo derivar as entalpias e entropias de sublimação à temperatura e pressão médias de cada experiência de efusão (equações 4.7 e 4.8) de DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD.

Com o intuito de se realizar uma análise comparativa das propriedades termodinâmicas de transição fásica para cada composto, as propriedades termodinâmicas de sublimação devem ser apresentadas em condições padrão e convertidas a uma determinada temperatura de referência. Esta conversão é realizada de acordo com a variação de capacidade calorífica associada ao processo de sublimação (capítulo 4.4.3.).

Tabela 4.27. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD.

TPAs	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m$ (<*T*>; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
DDP	45.0±0.1	21242±40	0.99996	450.76	0.311	176.6±0.3	391.8±1.3
p-TTP	45.8±0.1	21459±57	0.99991	449.84	0.150	178.4±0.5	396.6±1.5
TPB	45.8±0.1	23462±54	0.99994	491.63	0.147	195.1±0.5	396.8±1.4
TDAB	46.6±0.1	23851±46	0.99996	493.37	0.172	198.3±0.4	402.0±1.2
NPB	47.7±0.2	26840±92	0.9997	537.15	0.100	223.2±0.8	415.5±1.6
α-NPD	48.9±0.2	26718±84	0.9998	519.6	0.0768	222.1±0.7	427.6±1.6

De acordo com os resultados experimentais, DDP é ligeiramente mais volátil que *p*-TTP, pelo que a introdução de grupos metilo em posição *para* contribui para uma maior estabilidade da fase sólida. TPB é claramente menos volátil que DDP. Assim, TPB apresenta um empacotamento cristalino mais eficiente (maior energia coesiva), que se reflete numa entalpia de sublimação superior. De acordo com a figura 4.35., TPB e TDAB apresentam a mesma volatilidade, a qual resulta de compensações entálpicas e entrópicas. A introdução de grupos metilo em posição *meta* a NPB (originando α-NPD) contribui para uma menor estabilidade fásica de α-NPD (maior volatilidade). Tal como TPD e *m*-MTDAB, a presença de grupos metilo em posição *meta* contribui para que se verifiquem baixas pressões de vapor no ponto triplo, contudo, no caso de α-NPD, ainda dentro do limite de deteção dos métodos de efusão de Knudsen. [4.47]

A análise de volatilidade de trifenilaminas é, como no caso dos complexos metálicos, de grande importância para a formação de filmes finos sob pressão reduzida. Adicionalmente, a morfologia dos filmes finos formados relaciona-se com algumas das propriedades termodinâmicas de transição fásica (capítulo 4.7.).

4.4.3. Capacidades Caloríficas e Propriedades Termodinâmicas de Transição Fásica a *T*=298.15 K

Utilizando uma metodologia similar à efetuada com os complexos Mq_3, para os derivados da trifenilamina, as propriedades termodinâmicas de sublimação (entalpias, entropias e energias de Gibbs) são derivadas a partir das equações 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15, de acordo com todos os pressupostos teóricos apresentados no capítulo 2.3.3.3.

As capacidades caloríficas em fase sólida, a *T*=298.15 K, foram determinadas experimentalmente neste trabalho para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB e *m*-MTDAB e as capacidades caloríficas em fase gasosa (à mesma temperatura) foram derivadas a partir de resultados teóricos de termodinâmica estatística, utilizando as frequências vibracionais e estruturas otimizadas obtidas com cálculos computacionais de química quântica (por DFT/B3LYP/6-31+g(d,p)). Os valores de $C_{p,m}^{o}$ (s) e $C_{p,m}^{o}$ (g) permitem calcular a diferença entre as capacidades caloríficas padrão molares, a pressão constante e *T*=298.15 K, das fases gasosa e sólida, $\Delta_s^g C_{p,m}^{o}$.

A tabela 4.28. esquematiza as capacidades caloríficas molares e respetivos valores de $\Delta_s^g C_{p,m}^{o}$ para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB e *m*-MTDAB. Adicionalmente, são apresentados valores mássicos para C_p^{o}(s), os quais são importantes na determinação de difusividades térmicas a partir da condutividade destes materiais. [4.47]

Tabela 4.28. Capacidades caloríficas em fase sólida ($C_{p,m}^{o}$ (s)) e fase gasosa ($C_{p,m}^{o}$ (g)) e respetivos valores de $\Delta_s^g C_{p,m}^{o}$, a *T*=298.15 K, para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB e *m*-MTDAB.

TPAs	$C_{p,m}^{o}$ (s)	c_p^{o} (s)	$C_{p,m}^{o}$ (g)	$\Delta_s^g C_{p,m}^{o}$
	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	$J.K^{-1}.g^{-1}$	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
DDP	470.6±1.2	1.141±0.003	456.0	-14.6±10
p-TTP	510.5±1.0	1.159±0.002	498.6	-11.9±10
TPB	557.3±1.1	1.141±0.002	539.5	-17.8±10
TPD	602.3±1.1	1.166±0.002	582.1	-20.2±10
TDAB	655.6±1.0	1.131±0.002	642.8	-12.8±10
m-MTDAB	738.8±1.1	1.188±0.002	706.7	-32.1±10

De acordo com os resultados experimentais, o incremento na capacidade calorífica em fase sólida, a T=298.15 K, é de 39.9±1.6 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ entre DDP e *p*-TTP (incremento de 20.0±0.8 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ por cada grupo metilo adicionado em posição *para* a DDP); 45.0±1.6 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ entre TPB e TPD (incremento de 22.5±0.8 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ por cada grupo metilo adicionado em posição *meta* a TPB); 83.2±1.5 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ entre TDAB e *m*-MTDAB (incremento de 27.7±0.7 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ por cada grupo metilo adicionado em posição *meta* a TDAB). Como se verifica, o incremento na capacidade calorífica em fase sólida por adição de grupos metilo a derivados da trifenilamina é aditivo - a adição de um grupo metilo contribui para um aumento de 20-30 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ na capacidade calorífica molar a T=298.15 K.

Não se determinaram experimentalmente as capacidades caloríficas em fase sólida de NPB e α-NPD, contudo, de acordo com os valores determinados para as restantes trifenilaminas (tabela 4.8.), estimou-se o valor de $\Delta_s^g C_{p,m}^o$=-20±10 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ para ambos os compostos. Assim, os valores de $\Delta_s^g C_{p,m}^o$ permitem a correção das propriedades termodinâmicas de sublimação para uma mesma temperatura de referência, tabela 4.29.

Tabela 4.29. Entalpias, entropias, energias de Gibbs de sublimação padrão (à temperatura média experimental e a T=298.15 K) e pressões de vapor a T=298.15 K para TPA, DDP, *p*-TTP, TPB. TDAB, NPB e α-NPD.

TPAs	$\Delta_s^g H_m^o$ <T> kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ <T> J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ <T> kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	p 298.15 K Pa
TPA	-	-	-	92.0±2.5 [4.156]	-	-	-
DDP	176.6±0.3	286.4±1.3	47.5±0.7	178.8±1.6	292.4±4.3	91.7±2.0	(3.9-19.8) ×10^{-12}
p-TTP	178.4±0.5	285.1±0.8	50.2±0.8	180.2±1.6	290.0±4.4	93.8±2.1	(1.6-8.6) ×10^{-12}
TPB	195.1±0.5	285.1±1.4	54.9±0.8	198.5±2.0	294.0±5.2	110.9±2.5	(1.4-10.5) ×10^{-15}
TDAB	198.3±0.4	291.6±1.2	54.4±0.7	200.8±2.0	298.1±5.2	111.9±2.5	(8.9-67.6) ×10^{-16}
NPB	223.2±0.8	300.6±1.2	61.7±1.2	227.9±2.5	312.3±6.1	134.8±3.1	(6.9-83.7) ×10^{-20}
α-NPD	222.1±0.7	310.5±1.6	60.8±1.1	226.6±2.3	321.6±5.8	130.7±2.9	(4.0-40.8) ×10^{-19}

A análise das propriedades corrigidas a T=298.15 K permite observar que *p*-TTP e DDP apresentam valores idênticos (dentro do erro experimental) de entalpia e entropia de sublimação. Contudo, a existência de grupos metilo em posição *para* (*p*-TTP) parece contribuir para que se estabeleça um maior número de interações intermoleculares, das quais resultam uma energia coesiva ligeiramente superior (entalpia de sublimação é ligeiramente superior para *p*-TTP). Devido a compensações entálpicas e entrópicas, DDP é mais volátil que *p*-TTP. A fase sólida de TPB é mais estável e apresenta uma energia de sublimação de $\Delta(\Delta_s^g H) \approx 20$ kJ/mol superior a DDP. Todavia, o efeito estéreo dos grupos trifenilamina coopera para uma diminuição na contribuição dos anéis benzénicos centrais para a entalpia de sublimação destes compostos. Esta observação é evidenciada por comparação com bifenil e *p*-terfenil, os quais apresentam uma diferença nas entalpias de sublimação de $\Delta(\Delta_s^g H) \approx 44$ kJ/mol ($\Delta_s^g H$ = 81.5 e 125.6 kJ/mol para bifenil e *p*-terfenil, respetivamente). [4.47] A análise das entropias de sublimação não revela grandes diferenciações entrópicas entre DDP, *p*-TTP, TPB e TDAB e dessa forma a diferenciação entálpica é preponderante para a estabilidade térmica e respetiva volatilidade destas trifenilaminas. NPB e α-NPD são compostos de maior estabilidade fásica, pelo que apresentam maiores valores de entalpia de sublimação e baixa volatilidade. A introdução de grupos metilo em posição *meta* nos anéis benzénicos centrais de NPB não altera a energia coesiva da malha cristalina (NPB e α-NPD apresentam a mesma entalpia de sublimação), pois a localização estrutural dos substituintes presentes em α-NPD não é favorável à realização de interações intermoleculares adicionais com moléculas adjacentes. No entanto, α-NPD apresenta uma entropia de sublimação superior, a qual contribui para a maior volatilidade deste composto.

As tabelas 4.30. e 4.31. apresentam as propriedades termodinâmicas de transição fásica, a T=298.15 K, relativas à fusão e vaporização dos compostos estudados. As propriedades termodinâmicas de fusão, a T=298.15 K, são derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos por DSC, utilizando as equações 4.16, 4.17 e 4.18. Foi utilizado o valor de $\Delta_s^l C_{p,m}^o$ = 54.4±10 J.K^{-1}.mol^{-1}, de acordo com a metodologia proposta por Sidgwick e Chickos. [4.146,4.147] A combinação das propriedades termodinâmicas de sublimação e fusão permite derivar propriedades termodinâmicas de vaporização a T=298.15 K (equações 4.19, 4.20 e 4.21).

Tabela 4.30. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de fusão a *T*=298.15 K para TPA, DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB e *m*-MTDAB.

TPAs	$\Delta_s^l H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^l S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^l G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}
TPA	19.3±1.0	46.2±2.9	5.6±1.3
DDP	34.5±1.8	67.3±4.7	14.4±2.3
p-TTP	35.0±1.7	71.0±4.4	13.8±2.1
TPB	35.0±2.1	62.9±5.3	16.2±2.6
TPD	32.6±1.4	70.0±3.9	11.7±1.9
TDAB	49.7±2.3	87.0±5.7	23.8±2.8
m-MTDAB	41.7±1.6	87.2±4.2	15.7±2.0

Tabela 4.31. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização a *T*=298.15 K para TPA. DDP, *p*-TTP, TPB e TDAB.

TPAs	$\Delta_l^g H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_l^g S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_l^g G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}
TPA	72.7±2.7	-	-
DDP	144.4±2.4	225.1±6.4	77.3±3.0
p-TTP	145.2±2.3	219.0±6.2	79.9±2.9
TPB	163.5±2.9	231.1±7.4	94.6±3.6
TDAB	151.1±3.0	211.1±7.7	88.2±3.8

Os resultados relativos aos equilíbrios de transição fásica sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás permitem construir diagramas de fases para alguns derivados da trifenilamina (capítulo 4.4.4.).

4.4.4. Diagramas de Fases

Para complementar o estudo termodinâmico relativo aos equilíbrios fásicos sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, foram construídos diagramas de fases relativos às fases sólida, líquida e gasosa de alguns compostos derivados da trifenilamina. Em cada diagrama foram extrapoladas pressões de vapor em fase sólida e líquida (à exceção de NPB e α-NPD), de acordo com a equação de Clarke-Glew (equação 4.22) e seguindo a metodologia apresentada no capítulo 2.3.3.4. Para as fases sólida e líquida foram considerados os valores determinados neste trabalho para $\Delta_s^g C_{p,m}^o$ e um valor característico de $\Delta_l^g C_{p,m}^o$ = -80 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ para todos os compostos. [4.21,4.47,4.143,4.144,4.148] Seguindo o mesmo procedimento que foi aplicado aos complexos Mq_3, a figura 4.37. apresenta os diagramas de fases de DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD, os quais incluem linhas de transição sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, assim como os pontos de fusão e respetiva extrapolação dos pontos triplos.

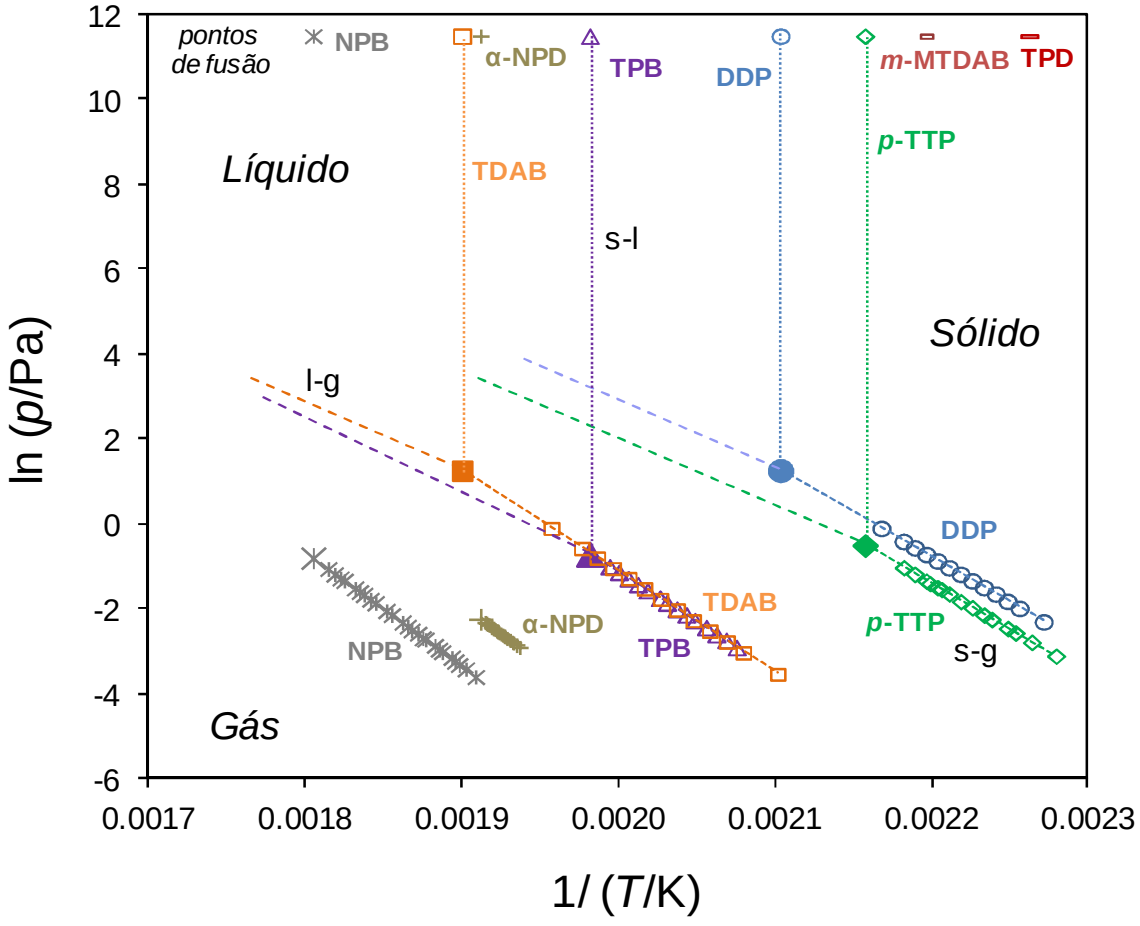


Figura 4.37. Diagramas de fases de DDP, *p*-TTP, TPB, TDAB, NPB e α-NPD: linhas de transição sólido-gás (s-g); linhas de transição líquido-gás (l-g); linhas de transição sólido-líquido (s-l); pontos de fusão e pontos triplos extrapolados.

4.4.5. Resultados Finais, Análise e Discussão

A tabela 4.32. lista os valores finais das propriedades termodinâmicas de transição fásica, a *T*=298.15 K, (fusão, vaporização e sublimação) de DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD. São apresentados valores molares e mássicos (específicos) para as entalpias, entropias e energias de Gibbs de transição fásica.

Tabela 4.32. Propriedades termodinâmicas de fusão, sublimação e vaporização a *T*=298.15 K para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD.

TPAs	ΔH_m^o 298.15 K kJ.mol^{-1}	ΔS_m^o 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	ΔG_m^o 298.15 K kJ.mol^{-1}	Δh^o 298.15 K kJ.g^{-1}	Δs^o 298.15 K J.K^{-1}.g^{-1}	Δg^o 298.15 K kJ.g^{-1}
			Fusão			
TPA	19.3±1.0	46.2±2.9	5.6±1.3	0.079±0.004	0.188±0.012	0.023±0.005
DDP	34.5±1.8	67.3±4.7	14.4±2.3	0.084±0.004	0.163±0.011	0.035±0.005
p-TTP	35.0±1.7	71.0±4.4	13.8±2.1	0.079±0.004	0.161±0.010	0.031±0.005
TPB	35.0±2.1	62.9±5.3	16.2±2.6	0.072±0.004	0.129±0.011	0.033±0.005
TPD	32.6±1.4	70.0±3.9	11.7±1.9	0.063±0.003	0.135±0.008	0.023±0.004
TDAB	49.7±2.3	87.0±5.7	23.8±2.8	0.086±0.004	0.150±0.010	0.041±0.005
m-MTDAB	41.7±1.6	87.2±4.2	15.7±2.0	0.067±0.003	0.140±0.007	0.025±0.003
			Sublimação			
TPA	92.0±2.5	-	-	0.375±0.010	-	-
DDP	178.8±1.6	292.4±4.3	91.7±2.0	0.434±0.004	0.709±0.010	0.222±0.005
p-TTP	180.2±1.6	290.0±4.4	93.8±2.1	0.409±0.004	0.658±0.010	0.213±0.005
TPB	198.5±2.0	294.0±5.2	110.9±2.5	0.406±0.004	0.602±0.011	0.227±0.005
TDAB	200.8±2.0	298.1±5.2	111.9±2.5	0.346±0.003	0.514±0.009	0.193±0.004
NPB	227.9±2.5	312.3±6.1	134.8±3.1	0.387±0.004	0.530±0.010	0.229±0.005
α-NPD	226.6±2.3	321.6±5.8	130.7±2.9	0.367±0.004	0.521±0.009	0.212±0.005

Continuação da tabela 4.32.

				Vaporização		
TPA	72.7±2.7	-	-	0.296±0.011	-	-
DDP	144.4±2.4	225.1±6.4	77.3±3.0	0.350±0.006	0.546±0.015	0.187±0.007
p-TTP	145.2±2.3	219.0±6.2	79.9±2.9	0.330±0.005	0.497±0.014	0.181±0.007
TPB	163.5±2.9	231.1±7.4	94.6±3.6	0.335±0.006	0.473±0.015	0.194±0.007
TDAB	151.1±3.0	211.1±7.7	88.2±3.8	0.261±0.005	0.364±0.013	0.152±0.007

As figuras 4.38., 4.39. e 4.40. ilustram, graficamente, as propriedades termodinâmicas (molares) apresentadas na tabela 4.32., a partir das quais é possível efetuar uma análise comparativa da estabilidade das fases condensadas, para a série de trifenilaminas estudada.

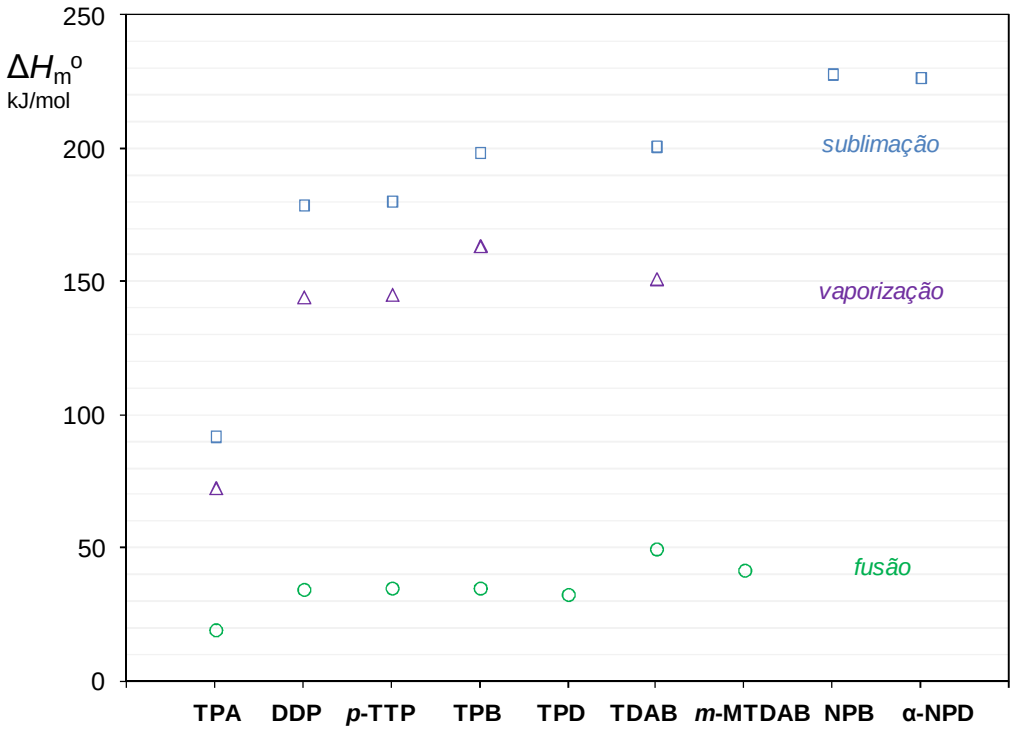


Figura 4.38. Representação gráfica das entalpias molares de fusão (○), entalpias molares de vaporização (Δ) e entalpias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD.

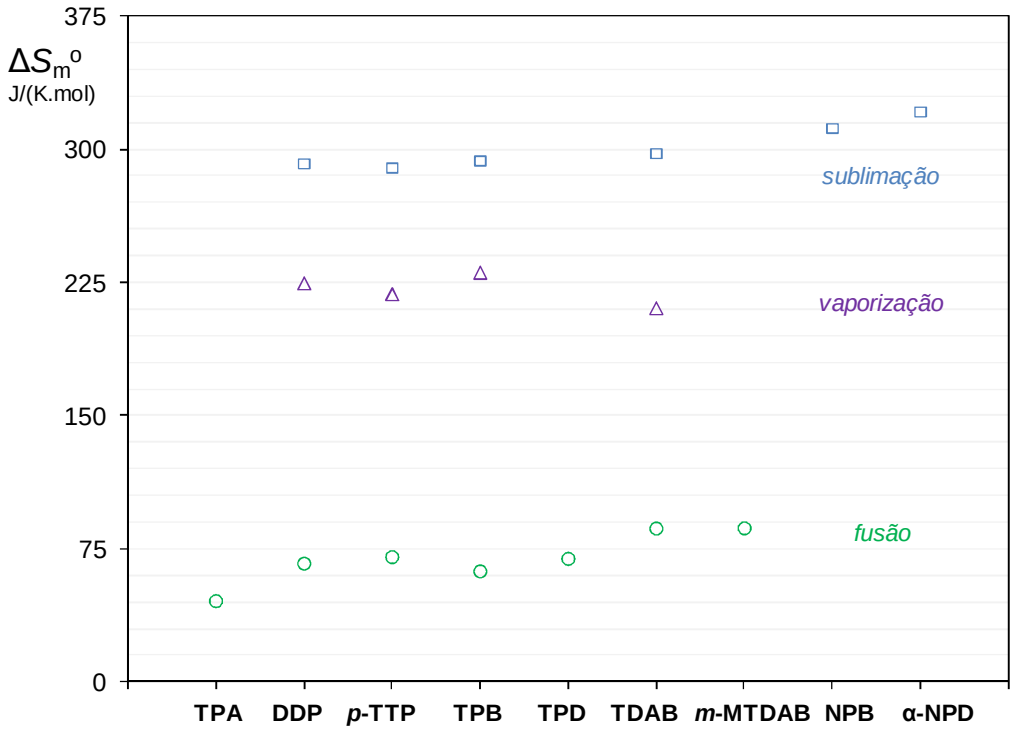


Figura 4.39. Representação gráfica das entropias molares de fusão (○), entropias molares de vaporização (Δ) e entropias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD.

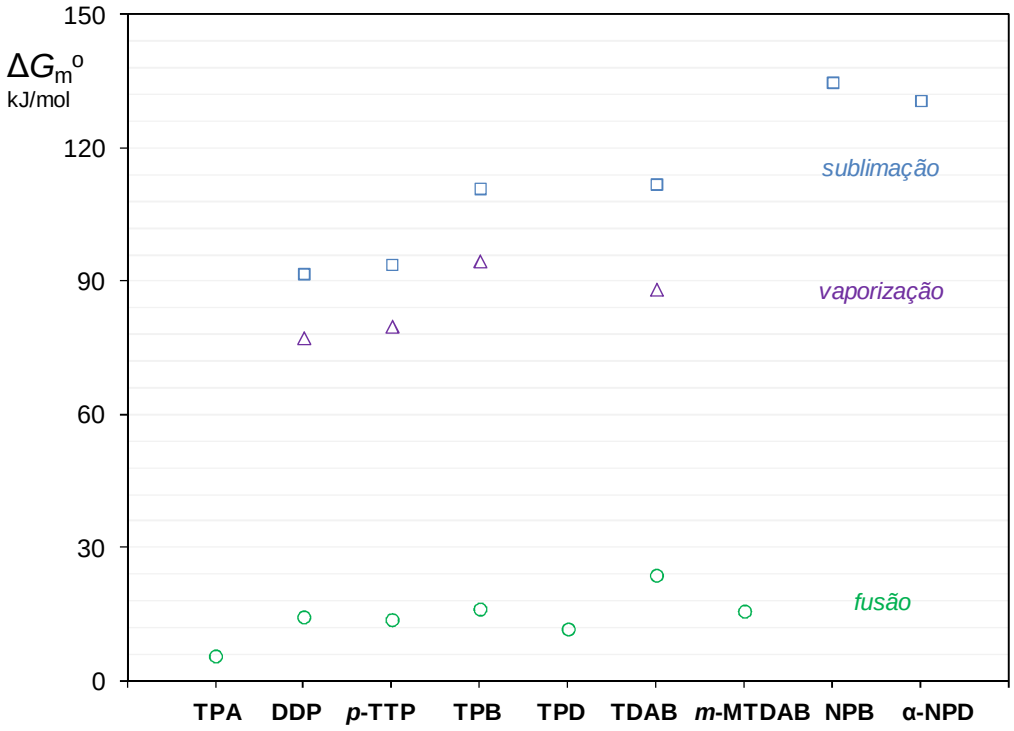


Figura 4.40. Representação gráfica das energias de Gibbs molares de fusão (○), energias de Gibbs molares de vaporização (Δ) e energias de Gibbs molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, *m*-MTDAB, NPB e α-NPD.

Relativamente ao equilíbrio sólido-líquido (tabela 4.32), $\Delta_s^l H$ apresenta valores idênticos para DDP, *p*-TTP e TPB. A presença de um grupo bifenilo central (em TPB), assim como a presença de substituintes metilo em posição *para* (em *p*-TTP), não contribui para uma mudança significativa do valor da entalpia de fusão de DDP. No caso de TPD, $\Delta_s^l H$ apresenta um valor relativamente inferior, pelo que a existência de grupos metilo em posição *meta* é responsável por uma diminuição da entalpia de fusão, contribuindo para um decréscimo do ponto de fusão. TDAB e *m*-MTDAB apresentam valores mais elevados de $\Delta_s^l H$ e a presença de grupos metilo em posição *meta* em *m*-MTDAB contribui para uma diminuição de entalpia de fusão, comparativamente ao seu homólogo TDAB. No que diz respeito às entropias de fusão, $\Delta_s^l S$, a presença de grupos metilo resulta em maiores valores de $\Delta_s^l S$ para *p*-TTP e TPD, comparativamente aos homólogos DDP e TPB, respetivamente. Contudo, o mesmo não é observado para TDAB e *m*-MTDAB (apresentam valores idênticos de $\Delta_s^l S$). As energias de Gibbs hipotéticas, a T=298.15 K, permitem uma análise da estabilidade do sólido, relativamente ao processo de fusão. Adicionalmente, a diferenciação de $\Delta_s^l G$ (T=298.15 K) em diferentes compostos é a mesma que se observa para os pontos de fusão, sendo que ambas as propriedades ($\Delta_s^l G$ e T_m) resultam de contribuições entálpicas e entrópicas. Estas contribuições resultam em elevadas temperaturas de fusão (elevado valor de $\Delta_s^l G$) para TDAB e baixas temperaturas para TPD (baixo valor de $\Delta_s^l G$). Embora não tenha sido estudada experimentalmente a fusão de NPB e α-NPD, os valores teóricos dos respetivos pontos de fusão indicam que, provavelmente, NPB apresenta uma entalpia de fusão bastante superior às restantes TPAs estudadas. Comparando diretamente NPB e α-NPD, é expectável que para α-NPD, a presença de grupos metilo em posição *meta* contribua para valores menores de $\Delta_s^l H$ e $\Delta_s^l G$ (menor ponto de fusão) e um valor superior de $\Delta_s^l S$. [4.47]

A análise das propriedades termodinâmicas associadas ao equilíbrio sólido-gás (tabela 4.32) revela diferenciações subtis nas entalpias e entropias de sublimação, as quais resultam em diferentes volatilidades (figura 4.36.): DDP é mais volátil que *p*-TTP; TPB e TDAB apresentam a mesma volatilidade; α-NPD é mais volátil que NPB devido à diferenciação entrópica.

As propriedades termodinâmicas associadas ao equilíbrio de sublimação relacionam-se com as propriedades estruturais, moleculares e supramoleculares das fases sólidas de cada um dos derivados da trifenilamina. Os dados cristalográficos (capítulo 4.2.2.) permitem determinar os volumes molares e as densidades de algumas TPAs, equações 4.23 e 4.24. De acordo com a densidade, é possível determinar entalpias, entropias e energias de Gibbs volúmicas de sublimação, equações 4.25, 4.26 e 4.27.

Os resultados são compilados na tabela 4.33. Contrariamente aos Mq_3, os valores de $\Delta_s^g h_v^o$ não devem ser comparados diretamente com os valores de $\Delta_s^g H_m^o$, visto que a estrutura molecular e empacotamento cristalino difere, significativamente, para cada uma das trifenilaminas.

Tabela 4.33. Volume de célula (V), número de moléculas por unidade de célula (Z), volume molar (V_m), densidade (ρ), entalpia ($\Delta_s^g h_v^o$), entropia ($\Delta_s^g S_v^o$) e energia de Gibbs ($\Delta_s^g g_v^o$) volúmica de sublimação padrão, a T=298.15 K, para DDP, TPB, TDAB e NPB.

TPAs	V Å^3	Z	V_m cm^3.mol^{-1}	ρ g.cm^{-3}	$\Delta_s^g h_v^o$ kJ.cm^{-3}	$\Delta_s^g S_v^o$ J.K^{-1}.cm^{-3}	$\Delta_s^g g_v^o$ kJ.cm^{-3}
DDP	1130.6	2	340.4	1.212	0.525±0.005	0.859±0.013	0.269±0.006
TPB	5449.6	8	410.2	1.191	0.484±0.005	0.717±0.013	0.270±0.006
TDAB	3139.0	4	472.6	1.227	0.425±0.004	0.631±0.011	0.237±0.005
NPB	1598.4	2	481.3	1.223	0.474±0.005	0.649±0.013	0.280±0.006

A combinação dos processos de sublimação e de fusão permite aferir acerca das propriedades termodinâmicas associadas ao equilíbrio líquido-gás. A estabilidade dos líquidos DDP e *p*-TTP é semelhante e contrariamente ao verificado para os sólidos, a fase líquida de TPB apresenta elevados valores de $\Delta_l^g H$, $\Delta_l^g S$ e $\Delta_l^g G$, comparativamente a TDAB. Esta observação sugere que TPB pode formar dímeros em fase líquida (auto-associação), os quais contribuem para uma menor entalpia de fusão (maior entalpia de vaporização) que TDAB. De facto, a mesma observação foi recentemente apresentada por Carlos Lima et al. [4.157] Nesse trabalho, a formação de dímeros não-covalentes de TPB e TDAB em solução (devido à fraca solubilidade de TPB e TDAB, foram utilizados derivados metilados, TPD e *m*-MTDAB, os quais devem apresentar o mesmo comportamento de auto-associação que os respetivos materiais homólogos) foi avaliada por espetroscopia de ^{1}H-NMR e explorada com cálculos de química quântica. Os resultados apresentados (tabelas 4.34. e 4.35., figuras 4.41. e 4.42.) sugerem que a auto-associação é significativamente superior para TPB, a qual justifica a elevada estabilidade em fase líquida de TPB, que se reflete numa temperatura de fusão bastante inferior.

Tabela 4.34. Constantes de equilíbrio de auto-associação, K_{ass}, e energias de Gibbs molares padrão, $\Delta_{ass}G_m^{o}$, em $CDCl_3$, a T=295 K, para TPD e *m*-MTDAB.

TPAs	K_{ass}	$\Delta_{ass}G_m^{0}$ kJ.mol^{-1}
TPD	0.36±0.03	2.5±0.2
m-MTDAB	*	*

* K_{ass} apresenta um valor bastante baixo e não foi possível a sua determinação a partir dos resultados de NMR.

Tabela 4.35. Energias de interação eletrónica, $\Delta_{int}E_m$ (corrigidas para BSSE e não corrigidas para ZPE) calculadas com um nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p)//M06-2X/cc-pVDZ para dímeros em fase gasosa de TPB e TDAB.

TPAs	$\Delta_{int}E_m$ *excluindo $\Delta_{relax}E_m$ kJ.mol^{-1}	$\Delta_{int}E_m$ **incluindo $\Delta_{relax}E_m$ kJ.mol^{-1}
TPB (dímero 1)	−84	−58
TPB (dímero 2)	−66	−55
TDAB	−113	−47

* resultados computacionais não incluem a contribuição da energia de relaxamento dos dois monómeros associados à formação do dímero; ** resultados computacionais incluem a contribuição da energia de relaxamento dos dois monómeros associados à formação do dímero.

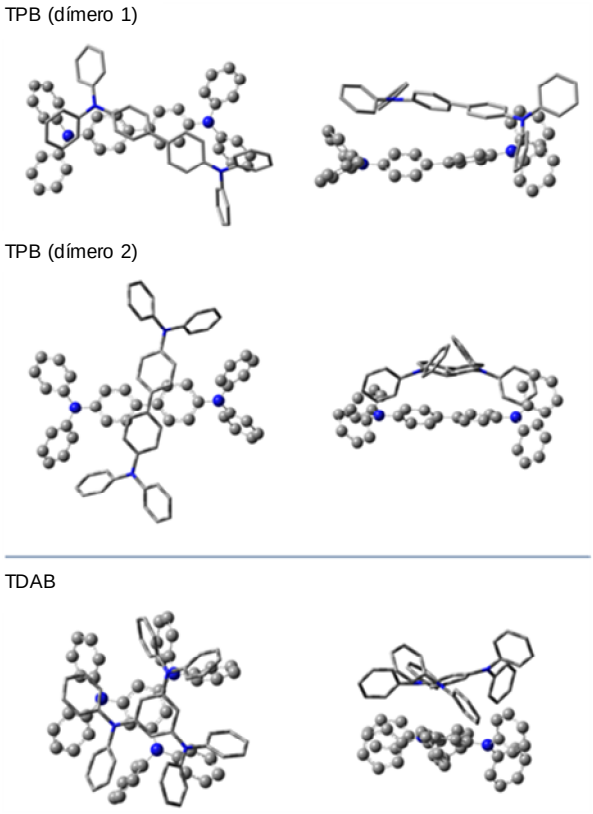


Figura 4.41. Geometrias otimizadas em M06-2X/cc-pVDZ para dímeros em fase gasosa de TPB e TDAB.

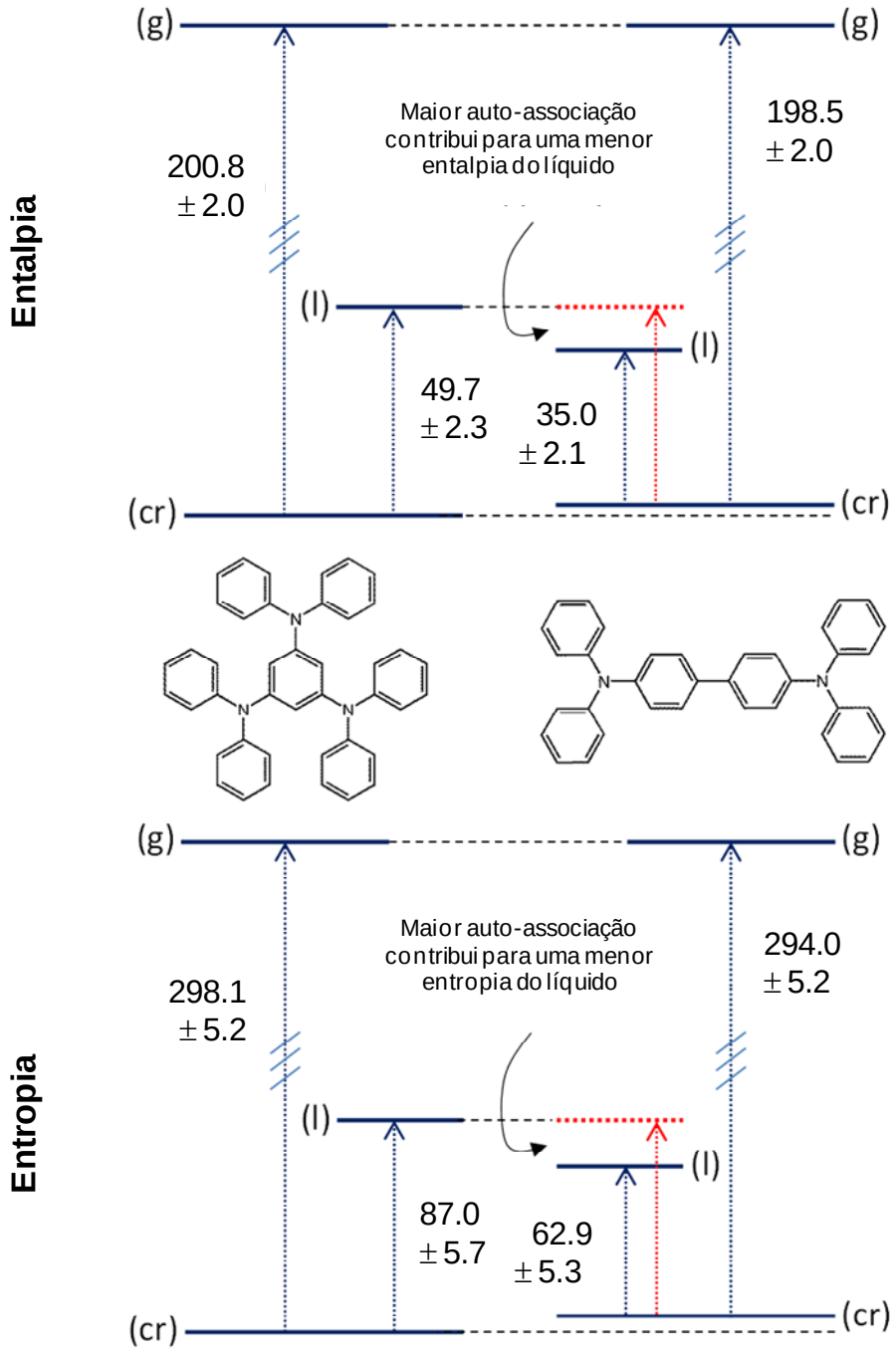


Figura 4.42. Diagramas de entalpia e entropia para a fusão e sublimação de TDAB (esquerda) e TPB (direita).

4.5. Oligómeros de Polímeros Condutores - Oligoacenos e Oligotiofenos

4.5.1. Equilíbrios de Transição fásica

Os materiais derivados de politiofenos e poliacenos são OSCs com boas propriedades de condução elétrica, das quais se destacam a mobilidade de carga. Assim, tal como apresentado para os complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina e derivados da trifenilamina, uma boa caracterização estrutural e termodinâmica das fases condensadas destes materiais é de crucial interesse na formação filmes finos e respetiva performance em dispositivos eletrónicos. Para uma série de oligotiofenos e oligoacenos, as propriedades termodinâmicas de fusão e a dependência das pressões de vapor com a temperatura foram determinadas em projetos anteriores e os resultados obtidos são complementados nesta dissertação. [4.143,4.144,4.158-4.160]

Relativamente ao equilíbrio sólido-líquido, a tabela 4.36. apresenta propriedades termodinâmicas de fusão e adicionalmente são apresentados valores de capacidades caloríficas para os oligómeros estudados. No que diz respeito ao equilíbrio sólido-gás, as tabelas 4.37. e 4.38. apresentam pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para oligoacenos e oligotiofenos, respetivamente. A dependência das pressões de vapor com a temperatura é graficamente esquematizada nas figuras 4.43. e 4.44. Na tabela 4.39. são apresentados os parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron (equação 4.6) aos resultados apresentados nas tabelas 4.37. e 4.38., permitindo derivar entalpias e entropias de sublimação à temperatura e pressão médias experimentais para (equações 4.7 e 4.8) naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno, pentaceno, α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.

Tabela 4.36. Temperaturas de fusão (T_m), entalpias ($\Delta_s^l H_m^o$) e entropias ($\Delta_s^l S_m^o$) molares de fusão para uma série de oligoacenos e oligotiofenos. Capacidades caloríficas molares e mássicas em fase sólida a T=298.15 K.

Composto	T_m / K	$\Delta_s^l H_m^o$ / kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^l S_m^o$ / J.K^{-1}.mol^{-1}	$C_{p,m}^o$ (298.15 K) / J.K^{-1}.mol^{-1}	c_p^o (298.15 K) / J.K^{-1}.g^{-1}
			Oligoacenos		
Benzeno [4.162]	278.7±0.1	9.9±0.1	35.5±0.4	105	1.344
Naftaleno [4.162]	353.2±0.7	19.1±0.1	54.1±0.3	157	1.225
Antraceno [4.162]	490.4±1.2	29.4±0.1	60.0±0.3	211.7	1.188
Tetraceno [4.160,4.163]	626.2±0.1	36.8±0.4	58.8±0.6	259.2±1.3	1.135±0.006
Rubreno [4.162,4.164]	607	-	-	609	1.143
Pentaceno [4.160,4.163]	decompõe-se antes da fusão			310.9±2.9	1.117±0.010
Hexaceno [4.163]	decompõe-se antes da fusão			-	-
			Oligotiofenos		
Tiofeno [4.161]	235.0	5.0	21.4	-	-
α-2T [4.159]	304.2±0.1	16.5±0.1	54.2±0.3	205.5±1.3	1.236±0.008
β-2T [4.143]	406.2±0.2	21.3±0.2	52.4±0.5	-	-
α-3T [4.143]	365.3±0.2	20.7±0.3	56.6±0.7	267.5±1.1	1.077±0.004
β-3T [4.143]	461.0±0.4	29.9±0.3	64.8±0.6	-	-
α-4T [4.144]	487.6±0.4	42.5±0.3	87.2±0.6	333.2±1.3	1.008±0.004
α-5T [4.144]	529.4±0.4	47.0±0.3	88.8±0.6	402.8±2.9	0.976±0.007
α-6T [4.144]	571	decompõe-se após a fusão		466.7±3.0	0.943±0.006
α-7T [4.144]	601	-	-	-	-
α-8T [4.144]	643	-	-	-	-

Tabela 4.37. Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para alguns oligoacenos.

T/K	*p*/Pa	*T*/K	*p*/Pa	*T*/K	*p*/Pa
		Naftaleno [4.165]			
267.16	0.357	276.15	1.060	288.16	3.984
268.16	0.407	277.18	1.196	293.19	6.741
269.18	0.463	278.16	1.334	298.19	11.14
270.16	0.520	279.19	1.490	303.16	17.97
271.20	0.592	280.19	1.670	308.19	28.74
272.19	0.665	281.20	1.861	313.16	45.04
273.17	0.748	282.18	2.081	318.23	69.7
274.19	0.843	283.19	2.342	323.22	105.9
275.19	0.959				
		Antraceno - Thin Film VD			
335.95	0.0943	345.95	0.261	353.43	0.545
338.42	0.122	348.40	0.330	355.95	0.696
340.96	0.156	350.95	0.418	358.44	0.888
343.45	0.199	345.95	0.261		
		Tetraceno [4.160]			
417.31	0.0964	429.33	0.273	441.35	0.733
421.31	0.138	433.34	0.381	445.36	1.015
425.32	0.195	437.34	0.530		
		Rubreno [4.166]			
504.02	0.104	512.06	0.200	518.09	0.326
506.02	0.122	514.07	0.235	520.10	0.383
508.04	0.144	516.08	0.277	522.10	0.450
510.05	0.170				
		Pentaceno [4.160]			
494.53	0.0987	506.56	0.233	519.66	0.629
496.54	0.111	509.62	0.304	521.60	0.691
499.57	0.144	511.57	0.335	524.68	0.899
501.55	0.16	514.64	0.439	526.62	0.986
504.60	0.21	516.59	0.483		

Tabela 4.38. Pressões de vapor e respetivas temperaturas de sublimação para alguns oligotiofenos.

T/K	*p*/Pa	*T*/K	*p*/Pa	*T*/K	*p*/Pa
		α-2T [4.158]			
275.14	0.152	281.15	0.336	287.15	0.747
277.13	0.204	283.11	0.441	289.15	0.947
279.15	0.258	285.12	0.562	291.13	1.191
		β-2T [4.158]			
301.31	0.18	307.10	0.354	313.30	0.694
303.26	0.222	309.25	0.445	315.26	0.851
305.12	0.277	311.13	0.549	317.13	1.047
		α-3T [4.143]			
341.21	0.0479	348.29	0.106	356.22	0.252
343.29	0.0598	349.31	0.119	357.34	0.283
346.23	0.0841	351.31	0.148	358.30	0.316
347.31	0.0967	353.31	0.185	361.25	0.429
		β-3T [4.143]			
373.36	0.0950	380.88	0.202	386.90	0.359
376.33	0.130	383.38	0.259	388.38	0.419
377.87	0.152	383.89	0.268	389.91	0.486
378.37	0.158	385.35	0.309	391.36	0.566
379.33	0.172				
		α-4T [4.144]			
420.83	0.045	430.86	0.113	438.47	0.231
423.43	0.0587	433.36	0.146	440.88	0.292
425.83	0.0713	435.87	0.182	443.48	0.368
428.44	0.0917				
		α-5T [4.144]			
477.89	0.0501	486.99	0.114	494.68	0.227
479.53	0.0576	488.62	0.133	496.09	0.256
480.93	0.0660	489.49	0.143	497.72	0.295
482.56	0.0765	490.02	0.150	499.12	0.333
483.96	0.0869	491.65	0.174	500.75	0.384
485.59	0.101	493.05	0.196	502.15	0.434
		α-6T [4.144]			
528.72	0.0332	550.68	0.230	559.77	0.473
533.75	0.0505	553.82	0.292	562.79	0.614
538.76	0.0786	554.30	0.305	563.91	0.673
543.79	0.123	556.75	0.369	565.80	0.799
548.83	0.194	558.89	0.444	568.89	1.005

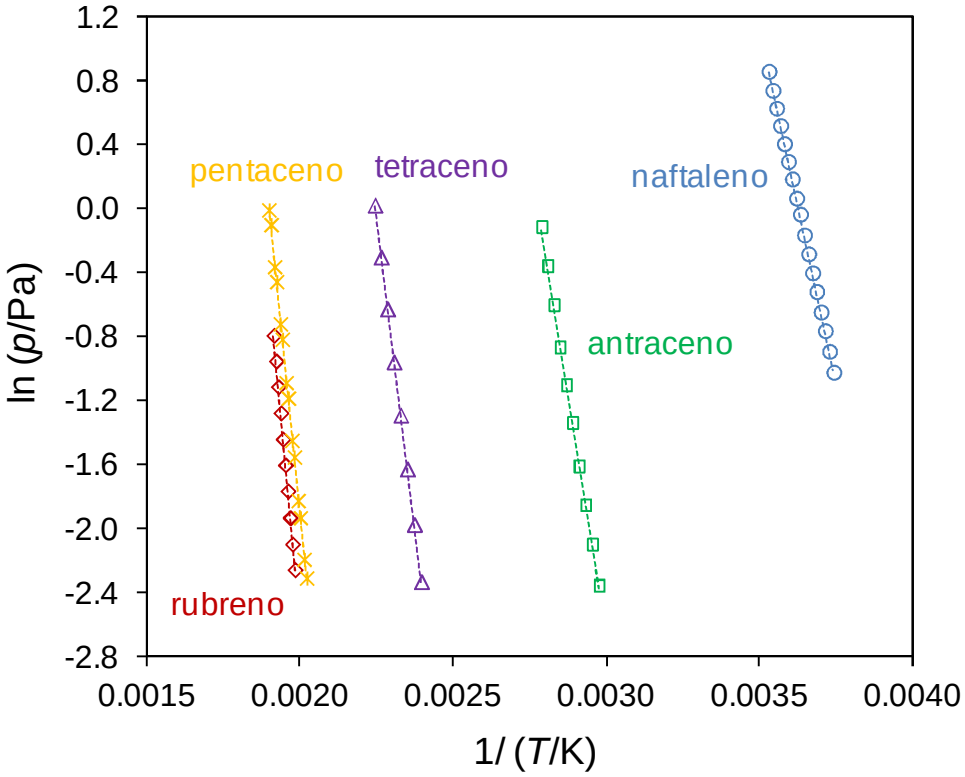


Figura 4.43. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.

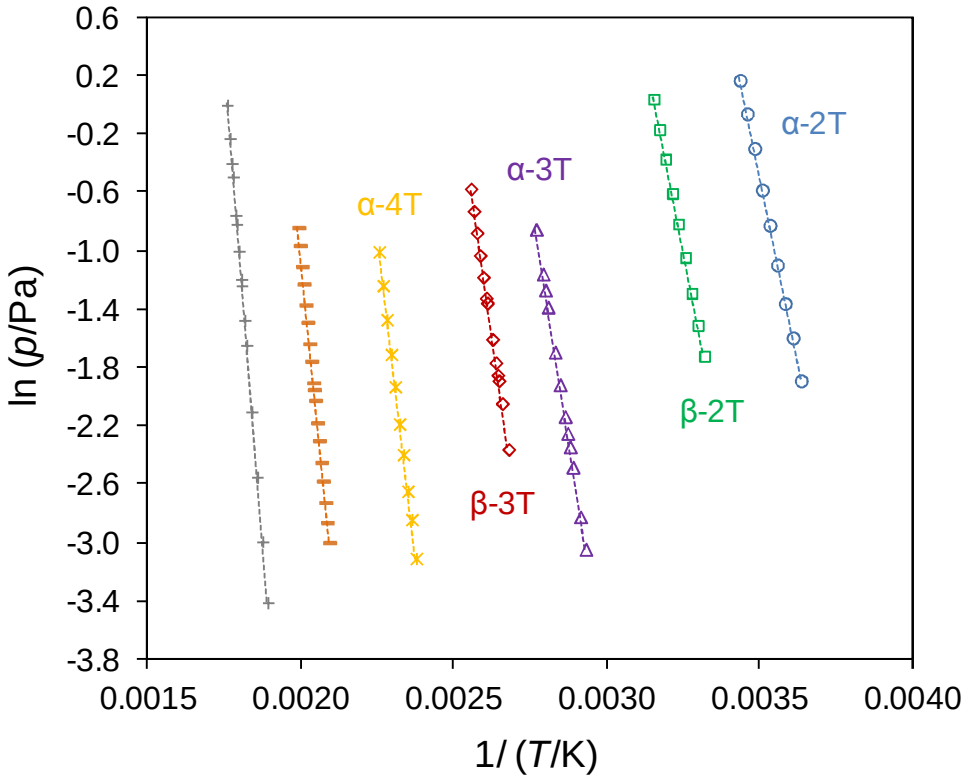


Figura 4.44. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.

Tabela 4.39. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.

Oligómero	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m$ (<*T*>; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
			Oligoacenos				
Naftaleno	31.80±0.03	8766±8	0.99998	284.94	2.814	72.9±0.1	255.8±0.9
Antraceno	33.3±0.2	11992±77	0.9997	347.19	0.295	99.7±0.6	287.2±2.3
Tetraceno	34.9±0.1	15551±31	0.99998	431.33	0.324	129.3±0.3	299.8±1.2
Rubreno	40.1±0.1	21348±62	0.99993	513.06	0.218	177.5±0.5	346.0±1.4
Pentaceno	36.0±0.3	18967±164	0.9991	510.60	0.321	157.7±1.4	308.9±2.3
			Oligotiofenos				
α-2T	35.7±0.3	10337±72	0.9997	283.14	0.441	85.9±0.6	303.5±2.7
β-2T	33.7±0.2	10662±52	0.9998	309.21	0.442	88.6±0.4	286.7±2.1
α-3T	36.6±0.1	13520±40	0.99991	351.11	0.145	112.4±0.3	320.2±1.6
β-3T	36.0±0.2	14323±86	0.9996	382.72	0.243	119.1±0.7	311.2±2.2
α-4T	38.0±0.3	17281±129	0.9996	432.15	0.131	143.7±1.1	332.5±2.4
α-5T	41.8±0.1	21392±28	0.99997	490.04	0.151	177.9±0.2	363.0±1.0
α-6T	45.2±0.2	25709±99	0.9998	552.63	0.265	213.8±0.8	386.8±1.6

Seguindo a mesma metodologia aplicada aos sistemas anteriores (complexos metálicos e trifenilaminas), as propriedades termodinâmicas de fusão e sublimação foram convertidas para uma temperatura de referência de *T*=298.15 K. Para tal, foram utilizados valores experimentais e/ou recomendados de $\Delta_s^l C_{p,m}^o$ = 54.4±10 J.K^{-1}.mol^{-1} para todos os compostos [4.146,4.147] e $\Delta_s^g C_{p,m}^o$ = -30.7±3.8, -27±10, -25.8±2, -30±10, -28.9±4.5, -55±5, -55±5, -41.8±5.8, -41.8±5.8, -31.9±7.7, -25.7±10 e -14±11.8 J.K^{-1}.mol^{-1} para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno, pentaceno, α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T, respetivamente. [4.143,4.144,4.160,4.165]

A combinação das propriedades termodinâmicas de sublimação e fusão permite derivar propriedades termodinâmicas de vaporização a *T*=298.15 K. Os resultados são apresentados nas tabelas 4.40., 4.41. e 4.42.

Tabela 4.40. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de fusão a *T*=298.15 K para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.

Oligómero	$\Delta_s^l H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^l S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^l G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}
	Oligoacenos		
benzeno	11.0±0.2	39.2±0.7	-0.7±0.3
naftaleno	16.1±0.6	44.9±1.7	2.7±0.7
antraceno	18.9±1.9	32.9±5.0	9.1±2.4
tetraceno	19.0±3.3	18.4±7.4	13.5±4.0
	Oligotiofenos		
tiofeno	8.4±0.6	34.3±2.4	-1.8±0.9
α-2T	16.2±0.1	53.1±0.2	0.3±0.1
β-2T	15.4±1.1	35.6±3.1	4.8±1.4
α-3T	17.0±0.7	45.6±2.0	3.5±0.9
β-3T	21.0±1.6	41.1±4.4	8.8±2.1
α-4T	32.2±1.9	60.4±4.9	14.2±2.4
α-5T	34.4±2.3	57.6±5.7	17.3±2.9

Tabela 4.41. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação a *T*=298.15 K para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.

Oligómero	$\Delta_s^g H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}
	Oligoacenos		
naftaleno	72.5±0.1	167.3±0.9	22.6±0.3
antraceno	101.0±0.8	185.4±2.8	45.7±1.2
tetraceno	132.7±0.4	204.2±1.4	71.9±0.6
rubreno	183.9±2.2	253.8±5.6	108.3±2.8
pentaceno	163.8±1.7	219.2±3.3	98.5±1.9
	Oligotiofenos		
α-2T	85.1±0.6	198.2±2.7	26.0±1.0
β-2T	89.3±0.4	186.2±2.1	33.7±0.8
α-3T	114.6±0.5	215.2±1.9	50.5±0.7
β-3T	122.6±0.9	214.1±2.6	58.8±1.2
α-4T	148.0±1.5	231.7±3.7	78.9±1.9
α-5T	182.8±1.9	264.3±5.1	104.0±2.5
α-6T	217.3±3.1	288.7±7.5	131.2±3.8

Tabela 4.42. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização a *T*=298.15 K para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.

Oligómero	$\Delta_l^g H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_l^g S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_l^g G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}
	Oligoacenos		
benzeno	33.9±0.1		
naftaleno	56.4±0.6	122.4±1.9	19.9±0.8
antraceno	82.1±2.1	152.6±5.7	36.6±2.7
tetraceno	113.8±3.3	185.8±7.5	58.4±4.0
	Oligotiofenos		
α-2T	68.9±0.6	145.0±2.8	25.7±1.0
β-2T	73.8±1.2	150.6±3.8	28.9±1.6
α-3T	97.6±0.8	169.7±2.8	47.0±1.2
β-3T	101.6±1.8	173.0±5.1	50.0±2.4
α-4T	115.8±2.4	171.2±6.2	64.7±3.0
α-5T	148.4±2.0	206.7±7.7	86.7±3.8

Os resultados relativos aos equilíbrios de transição fásica sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás permitem construir diagramas de fases para as séries de oligoacenos e oligotiofenos estudadas (capítulo 4.5.2.).

4.5.2. Diagramas de Fases

Para os oligómeros estudados foram construídos diagramas de fases relativos às fases sólida, líquida e gasosa. Em cada diagrama foram extrapoladas pressões de vapor em fase sólida e líquida de acordo com a equação de Clarke-Glew (equação 4.22) e seguindo a metodologia apresentada no capítulo 2.3.3.4. Para as fases sólida e líquida foram considerados os valores apresentados no capítulo 4.5.1. para $\Delta_s^g C_{p,m}^o$ e um valor característico de $\Delta_l^g C_{p,m}^o$ = -80 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ para todos os compostos. [4.21,4.47,4.143,4.144,4.148,4.160] As figuras 4.45. e 4.46. apresentam diagramas de fases de oligoacenos e oligotiofenos, os quais inclem linhas de transição sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, assim como pontos de fusão e extrapolação de pontos triplos.

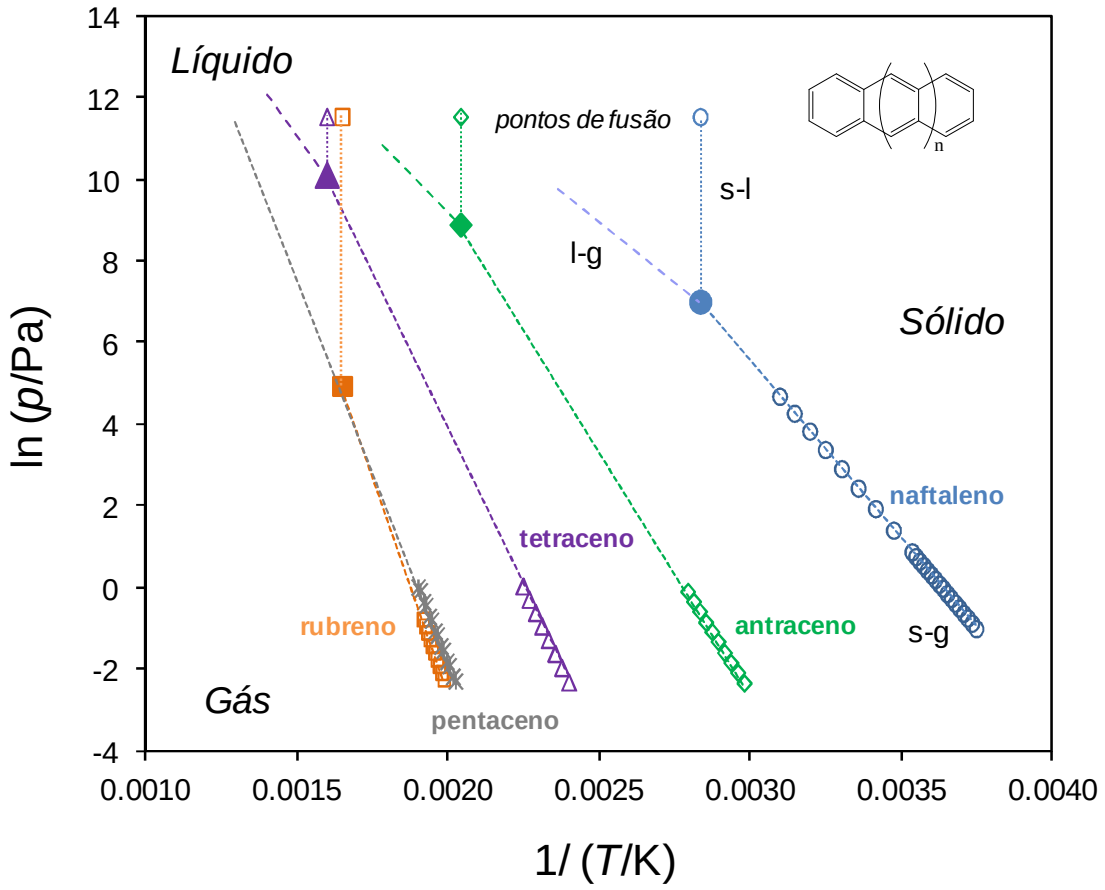


Figura 4.45. Diagramas de fases de naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno: linhas de transição sólido-gás (s-g); linhas de transição líquido-gás (l-g); linhas de transição sólido-líquido (s-l); pontos de fusão e pontos triplos extrapolados.

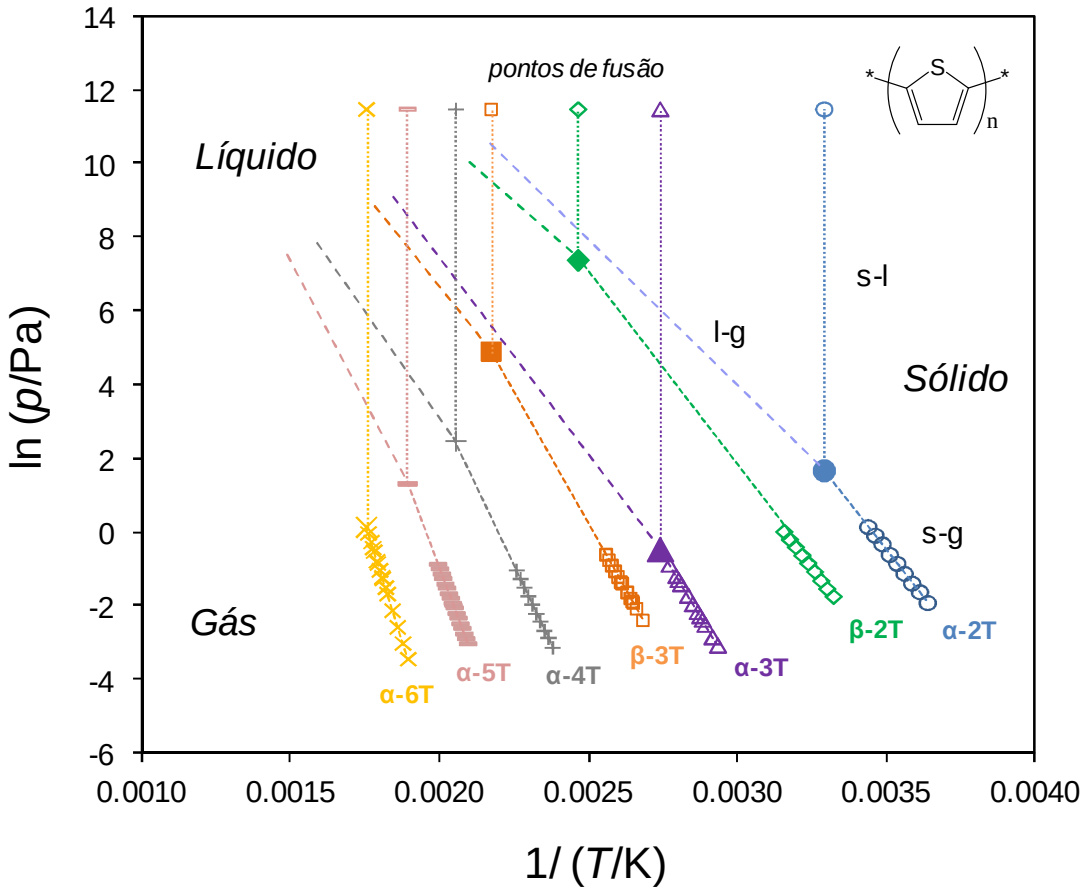


Figura 4.46. Diagramas de fases de α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T: linhas de transição sólido-gás (s-g); linhas de transição líquido-gás (l-g); linhas de transição sólido-líquido (s-l); pontos de fusão e pontos triplos extrapolados.

Analisando os diagramas de fases de alguns oligoacenos (figura 4.45.), verifica-se, como esperado, que a volatilidade das fases condensadas (sólido e líquido) diminui consideravelmente com o aumento do número de anéis benzénicos (considerando a série naftaleno-antraceno-tetraceno-pentaceno). De acordo com a extrapolação efetuada, a pressão dos pontos triplos aumenta com o número de anéis (figura 4.47.) e consecutivamente as linhas sólido-líquido tornam-se cada vez mais curtas. Esta observação comprova o facto do pentaceno ser sólido a pressões inferiores a 10^5 Pa, impossibilitando a determinação do ponto de fusão e respetiva transição sólido-líquido. [4.163] Comparando tetraceno e rubreno (5,6,11,12-tetrafeniltetraceno), verifica-se uma maior estabilidade (menor volatilidade) em fase condensada para o rubreno. O ponto de fusão dos dois compostos é semelhante (ligeiramente inferior para rubreno), contudo a presença de grupos fenilo substituintes conduz a que a pressão de vapor do ponto triplo seja bastante inferior em rubreno que em tetraceno.

Pela análise dos diagramas de fases representados na figura 4.46. é percetível que a fase sólida de 2,2´-bitiofeno (α-2T) é mais volátil que a fase sólida de 3,3´-bitiofeno (β-2T). Similarmente, a fase sólida de 2,2´:5´,2´´-tertiofeno (α-3T) é mais volátil que a fase sólida do 3,2´:5´,3´´-tertiofeno (β-3T). Esta diferença de volatilidade deve-se a razões entálpicas e entrópicas das fases sólidas dos isómeros bitiofeno e a razões entálpicas das fases sólidas dos isómeros tertiofeno (capítulo 4.5.3.). Em relação às fases líquidas, verifica-se uma pequena diferenciação de volatilidade entre isómeros. Porém, a análise da estabilidade dos líquidos deve ser efetuada de forma cuidadosa, visto que as extrapolações apresentadas são bastante grandes e considerou-se que os valores de entalpia e capacidade calorífica associados à transição fásica não variam com a temperatura. De acordo com os diagramas de fases, a diferenciação de volatilidade entre cada par de isómeros é então muito similar para as fases líquidas de bitiofenos e tertiofenos (contrariamente ao verificado para as fases sólidas). Para α-4T, α-5T e α-6T, a pressão de vapor no ponto triplo diminui com o aumento do número de anéis. Analogamente, α-2T e α-3T apresentam um comportamento distinto aos restantes oligotiofenos, tal como sugere a figura 4.47.

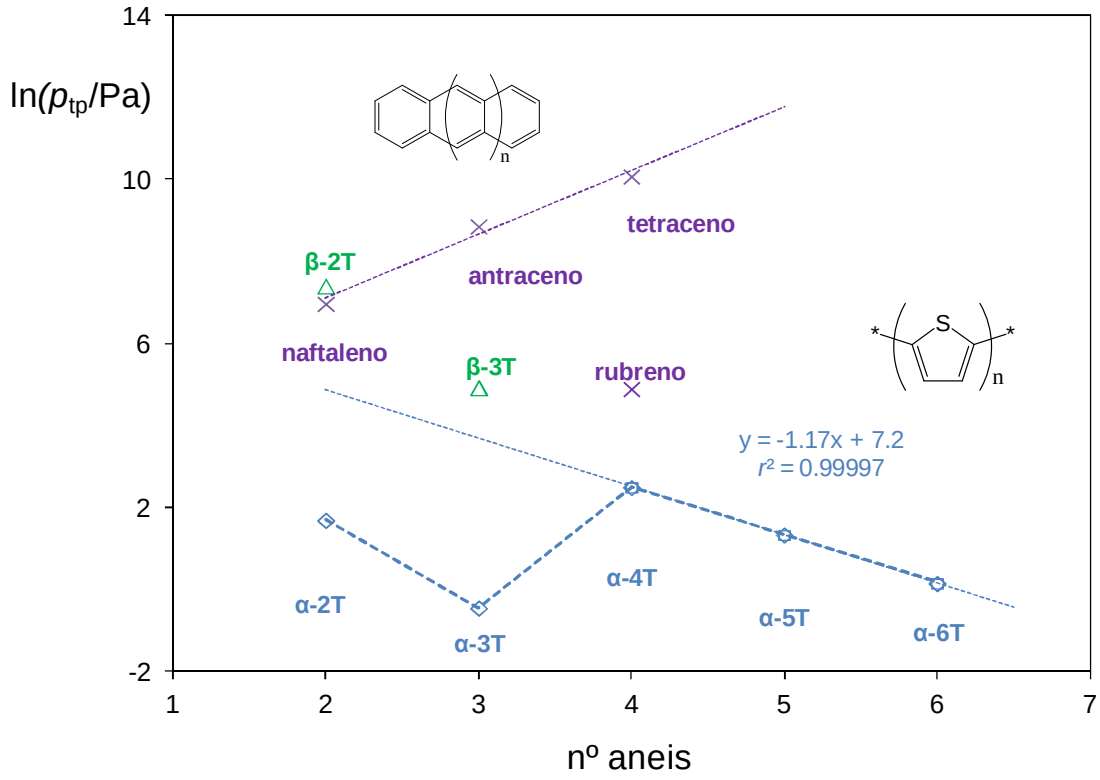


Figura 4.47. Representação gráfica das pressões de vapor no ponto triplo de oligoacenos e oligotiofenos.

4.5.3. Resultados Finais, Análise e Discussão

As tabelas 4.43. e 4.44. listam os valores finais das propriedades termodinâmicas de transição fásica, a *T*=298.15 K, (fusão, vaporização e sublimação) de oligoacenos e oligotiofenos. São apresentados valores molares e mássicos (específicos) para as entalpias, entropias e energias de Gibbs de transição fásica.

Tabela 4.43. Propriedades termodinâmicas de fusão, sublimação e vaporização a *T*=298.15 K para uma série de oligoacenos.

Oligómero	ΔH_m^o 298.15 K kJ.mol^{-1}	ΔS_m^o 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	ΔG_m^o 298.15 K kJ.mol^{-1}	Δh^o 298.15 K kJ.g^{-1}	Δs^o 298.15 K J.K^{-1}.g^{-1}	Δg^o 298.15 K kJ.g^{-1}
			Fusão			
benzeno	11.0±0.2	39.2±0.7	-0.7±0.3	0.140±0.002	0.502±0.009	-0.009±0.004
naftaleno	16.1±0.6	44.9±1.7	2.7±0.7	0.126±0.004	0.350±0.013	0.021±0.006
antraceno	18.9±1.9	32.9±5.0	9.1±2.4	0.106±0.011	0.184±0.028	0.051±0.014
tetraceno	19.0±3.3	18.4±7.4	13.5±4.0	0.083±0.014	0.081±0.033	0.059±0.017
			Sublimação			
benzeno	43.8±0.1	-	-	0.561±0.002	-	-
naftaleno	72.5±0.1	167.3±0.9	22.6±0.3	0.565±0.001	1.305±0.007	0.176±0.002
antraceno	101.0±0.8	185.4±2.8	45.7±1.2	0.567±0.005	1.040±0.016	0.257±0.006
tetraceno	132.7±0.4	204.2±1.4	71.9±0.6	0.581±0.002	0.894±0.006	0.315±0.002
rubreno	183.9±2.2	253.8±5.6	108.3±2.8	0.345±0.004	0.477±0.011	0.203±0.005
pentaceno	163.8±1.7	219.2±3.3	98.5±1.9	0.589±0.006	0.788±0.012	0.354±0.007
			Vaporização			
benzeno	33.9±0.1	-	-	0.434±0.001	-	-
naftaleno	56.4±0.6	122.4±1.9	19.9±0.8	0.440±0.004	0.955±0.015	0.155±0.006
antraceno	82.1±2.1	152.6±5.7	36.6±2.7	0.461±0.012	0.856±0.032	0.205±0.015
tetraceno	113.8±3.3	185.8±7.5	58.4±4.0	0.498±0.014	0.814±0.033	0.256±0.018

Tabela 4.44. Propriedades termodinâmicas de fusão, sublimação e vaporização a *T*=298.15 K para uma série de oligotiofenos.

Oligómero	ΔH_m^o 298.15 K kJ.mol^{-1}	ΔS_m^o 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	ΔG_m^o 298.15 K kJ.mol^{-1}	Δh^o 298.15 K kJ.g^{-1}	Δs^o 298.15 K J.K^{-1}.g^{-1}	Δg^o 298.15 K kJ.g^{-1}
			Fusão			
tiofeno	8.4±0.6	34.3±2.4	-1.8±0.9	0.100±0.008	0.408±0.028	-0.021±0.011
α-2T	16.2±0.1	53.1±0.2	0.3±0.1	0.097±0.001	0.320±0.001	0.002±0.001
β-2T	15.4±1.1	35.6±3.1	4.8±1.4	0.093±0.006	0.214±0.019	0.029±0.009
α-3T	17.0±0.7	45.6±2.0	3.5±0.9	0.069±0.003	0.183±0.008	0.014±0.004
β-3T	21.0±1.6	41.1±4.4	8.8±2.1	0.085±0.007	0.165±0.018	0.035±0.008
α-4T	32.2±1.9	60.4±4.9	14.2±2.4	0.097±0.004	0.320±0.001	0.002±0.001
α-5T	34.4±2.3	57.6±5.7	17.3±2.9	0.093±0.006	0.214±0.019	0.029±0.009
			Sublimação			
tiofeno	39.8	-	-	0.473	-	-
α-2T	85.1±0.6	198.2±2.7	26.0±1.0	0.512±0.004	1.192±0.017	0.157±0.006
β-2T	89.3±0.4	186.2±2.1	33.7±0.8	0.537±0.003	1.120±0.013	0.203±0.005
α-3T	114.6±0.5	215.2±1.9	50.5±0.7	0.461±0.002	0.867±0.008	0.203±0.003
β-3T	122.6±0.9	214.1±2.6	58.8±1.2	0.494±0.003	0.862±0.011	0.237±0.005
α-4T	148.0±1.5	231.7±3.7	78.9±1.9	0.448±0.005	0.701±0.011	0.239±0.006
α-5T	182.8±1.9	264.3±5.1	104.0±2.5	0.443±0.005	0.640±0.012	0.252±0.006
α-6T	217.3±3.1	288.7±7.5	131.2±3.8	0.439±0.006	0.583±0.015	0.265±0.008
			Vaporização			
tiofeno	34.8	-	-	0.414	-	-
α-2T	68.9±0.6	145.0±2.8	25.7±1.0	0.415±0.004	0.872±0.017	0.155±0.006
β-2T	73.8±1.2	150.6±3.8	28.9±1.6	0.444±0.007	0.906±0.023	0.174±0.010
α-3T	97.6±0.8	169.7±2.8	47.0±1.2	0.393±0.003	0.683±0.011	0.189±0.005
β-3T	101.6±1.8	173.0±5.1	50.0±2.4	0.409±0.007	0.696±0.021	0.201±0.010
α-4T	115.8±2.4	171.2±6.2	64.7±3.0	0.350±0.007	0.518±0.019	0.239±0.009
α-5T	148.4±2.0	206.7±7.7	86.7±3.8	0.360±0.007	0.501±0.019	0.210±0.009

As figuras 4.48., 4.49., 4.50., 4.51., 4.52. e 4.53. ilustram graficamente as propriedades termodinâmicas (molares) apresentadas nas tabelas 4.43. e 4.44., a partir das quais é possível efetuar uma análise comparativa da estabilidade das fases condensadas, para a série de oligómeros estudados.

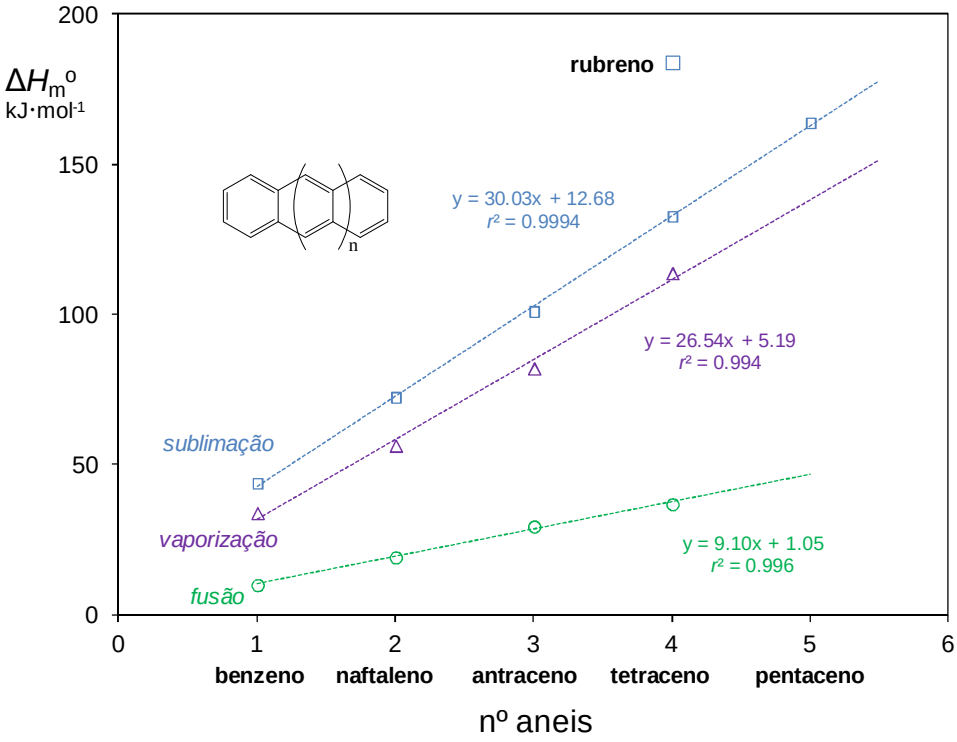


Figura 4.48. Representação gráfica das entalpias molares de fusão (○), entalpias molares de vaporização (Δ) e entalpias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno.

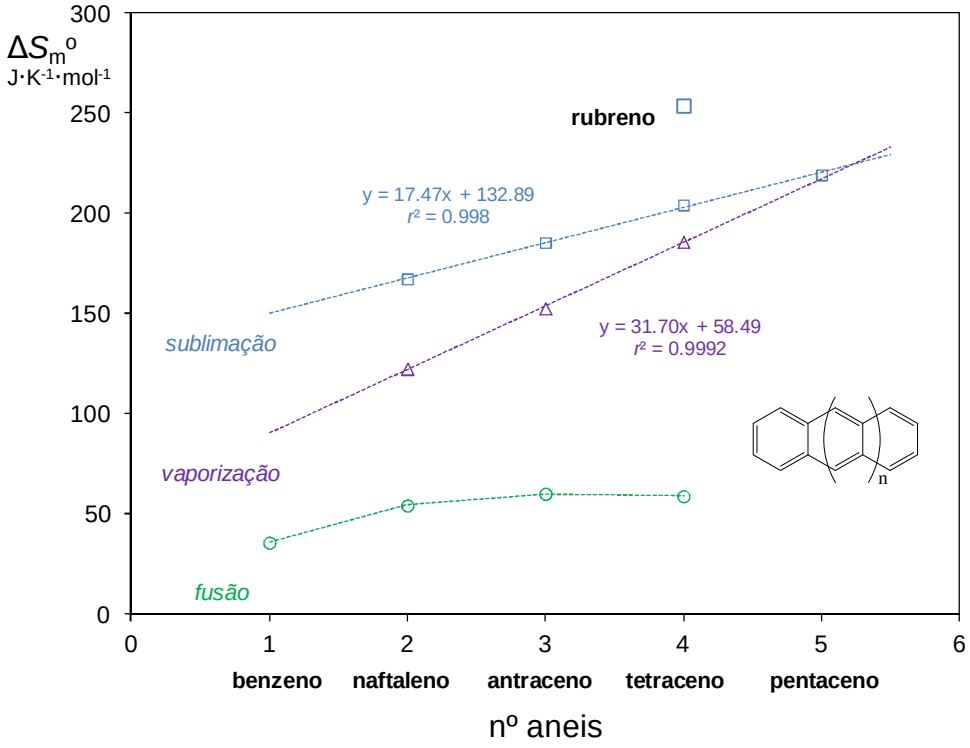


Figura 4.49. Representação gráfica das entropias molares de fusão (○), entropias molares de vaporização (Δ) e entropias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno.

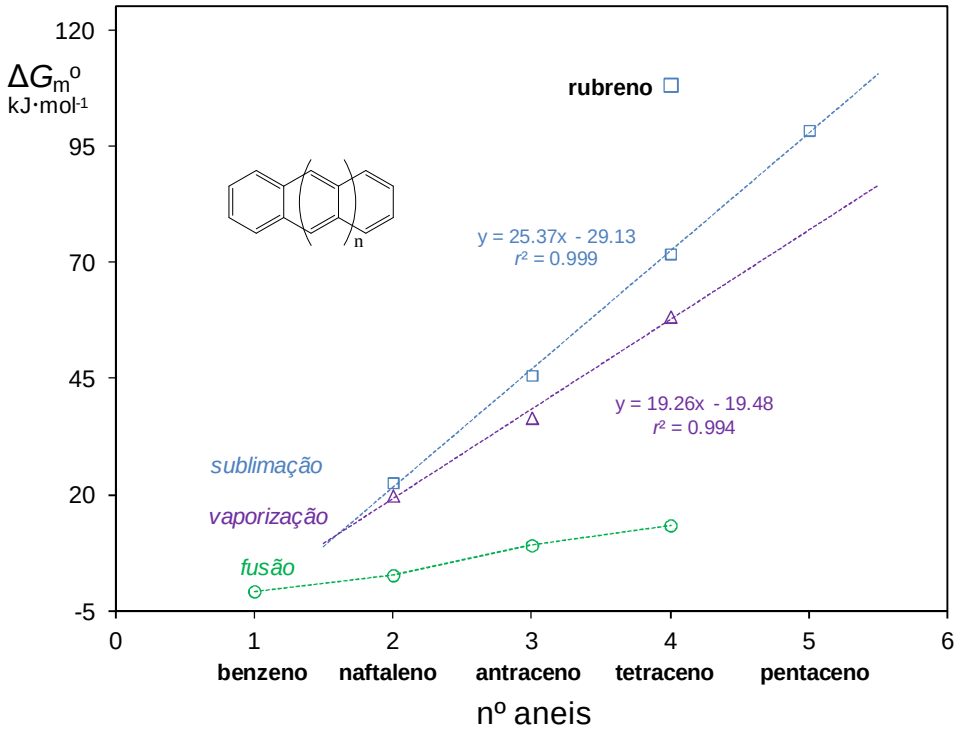


Figura 4.50. Representação gráfica das energias de Gibbs molares de fusão (○), energias de Gibbs molares de sublimação (Δ) e energias de Gibbs molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para benzeno, naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno.

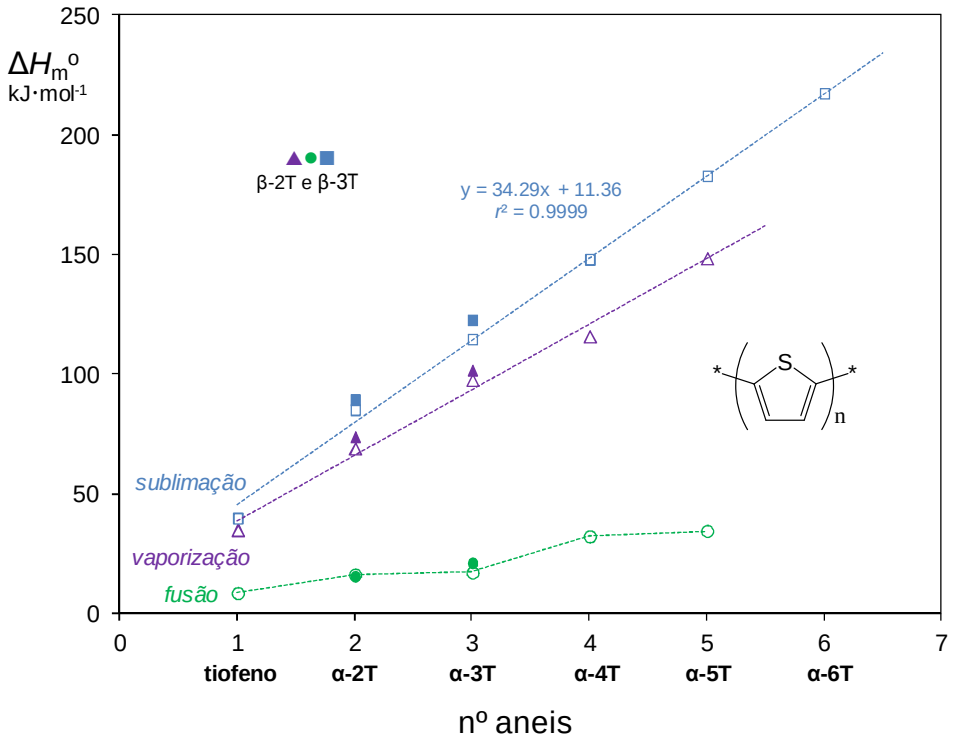


Figura 4.51. Representação gráfica das entalpias molares de fusão (○), entalpias molares de vaporização (Δ) e entalpias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para tiofeno, α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.

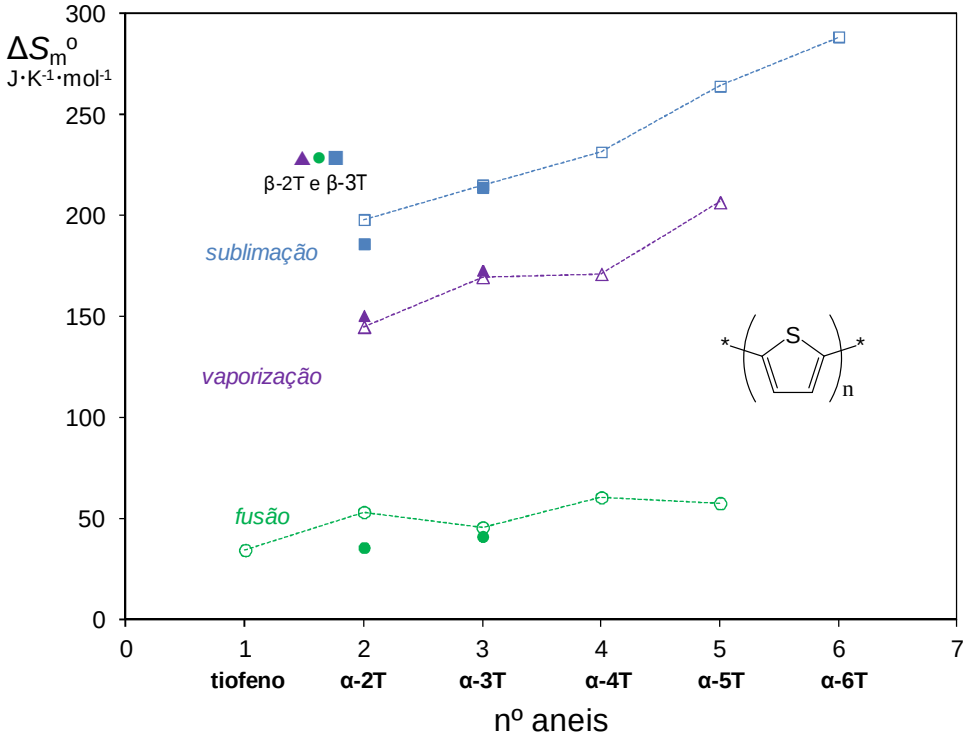


Figura 4.52. Representação gráfica das entropias molares de fusão (○), entropias molares de vaporização (Δ) e entropias molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para tiofeno, α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.

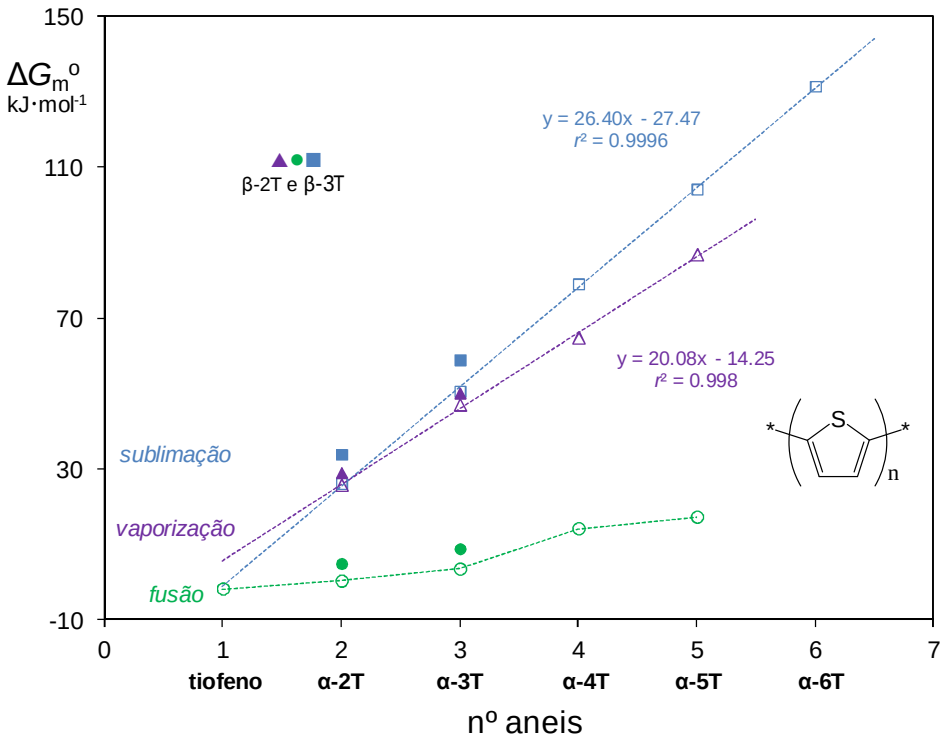


Figura 4.53. Representação gráfica das energias de Gibbs molares de fusão (○), energias de Gibbs molares de vaporização (Δ) e energias de Gibbs molares de sublimação padrão (□), a *T*=298.15 K, para tiofeno, α-2T, β-2T, α-3T, β-3T, α-4T, α-5T e α-6T.

De acordo com os resultados apresentados, a entalpia de transição fásica aumenta linearmente com o número de anéis benzénicos de oligoacenos lineares. A adição de um grupo benzénico contribui com ≈ 30 kJ/mol para a entalpia de sublimação. Esta estimativa permite prever o valor da entalpia de sublimação para oligoacenos de cadeia longa. De forma similar à entalpia de transição fásica, as entropias de sublimação e de vaporização seguem uma tendência linear com o aumento da cadeia polimérica. A combinação destas duas propriedades permite obter as energias de Gibbs de transição fásica, as quais permitem derivar (estimar) a pressão de vapor a *T*=298.15 K para outros oligómeros. Comparando tetraceno e rubreno, verificam-se propriedades termodinâmicas de sublimação (entalpias, entropias e energias de Gibbs) bastante mais elevadas para rubreno, as quais resultam de um empacotamento cristalino mais eficiente (energias coesivas mais fortes) e uma maior estabilidade térmica para este composto.

Relativamente à série de oligotiofenos, verifica-se que o isómero β-2T apresenta uma entalpia de sublimação superior ao seu homólogo α-2T. Adicionalmente, β-2T apresenta uma entropia de sublimação inferior. Considerando que a entropia em fase gasosa é igual para os dois isómeros, β-2T apresenta uma entropia superior em fase sólida. Esta observação termodinâmica é consistente com a estrutura cristalina de β-2T, na qual se observa que o átomo de enxofre apresenta degenerescência posicional (maior entropia). De acordo com os resultados obtidos na sublimação dos isómeros tertiofeno, o isómero β-3T apresenta uma maior entalpia de sublimação. Contudo, analogamente ao verificado para os isómeros bitiofeno, α-3T e β-3T apresentam entropias semelhantes. Assim, a discrepância de volatilidade entre isómeros, verificada nos diagramas de fases da figura 4.45., é justificada por uma diferenciação entálpica e entrópica das fases sólidas de bitiofenos e por uma diferenciação entálpica da fase sólida dos isómeros tertiofeno. Considerando a série α (α-3T a α-6T), verifica-se uma relação linear para as entalpias de sublimação. Para oligotiofenos lineares, a adição de um novo grupo tienil à cadeia polimérica contribui com ≈ 34 kJ/mol para a entalpia de sublimação. Sendo $\Delta_s^g H^o$ um parâmetro que mede a intensidade das forças coesivas presentes no cristal, verifica-se que para α-2T, as forças coesivas são mais altas que as esperadas de acordo com a correlação da série. A partir deste composto, o incremento entálpico que surge após a introdução de um novo grupo à cadeia polimérica é então constante. Esta tendência pode ser explicada, tendo em conta que nos oligotiofenos, os anéis que se encontram nos extremos da cadeia são responsáveis por maiores interações intermoleculares que os anéis centrais. Assim, a partir do bitiofeno, como são sempre adicionados anéis centrais, é expectável que o incremento entálpico seja constante.

Ao contrário do verificado para as entalpias de sublimação, atendendo à série 2T-6T, ocorrem duas relações distintas para a entropia de sublimação, uma até ao quatertiofeno e a outra a partir deste. Nota-se, desta forma, um incremento mais pronunciado do valor de $\Delta_s^g S^o$ entre α-3T e α-4T. Esta evidência segue o resultado apresentado na figura 4.46., a qual apresenta um relação distinta para a pressão no ponto triplo a partir de α-4T.

A energia de Gibbs de sublimação segue uma relação linear, a qual permite estimar a pressão de vapor a T=298.15 K para outros oligotiofenos de cadeia longa. Todas as estimativas possibilitadas pelas extrapolações das figuras 4.48.-4.53. são essenciais na previsão da estabilidade térmica de oligómeros de cadeia longa, corroborando na deposição de filmes finos de oligoacenos/oligotiofenos por sublimação sob pressão reduzida.

Para a série de oligotiofenos, as propriedades termodinâmicas de fusão apresentam um comportamento par-ímpar. Verifica-se que as entalpias e entropias de fusão de oligotiofenos com um número par de anéis tienil (α-2T, α-4T, α-6T) são visivelmente superiores às apresentadas por oligómeros com um número ímpar de anéis (T, α-3T, α-5T). A diferenciação entálpica/entrópica relativamente ao equilíbrio sólido-líquido de oligotiofenos pares ou ímpares é, notoriamente, verificada pelos seus pontos de fusão, figura 4.54.

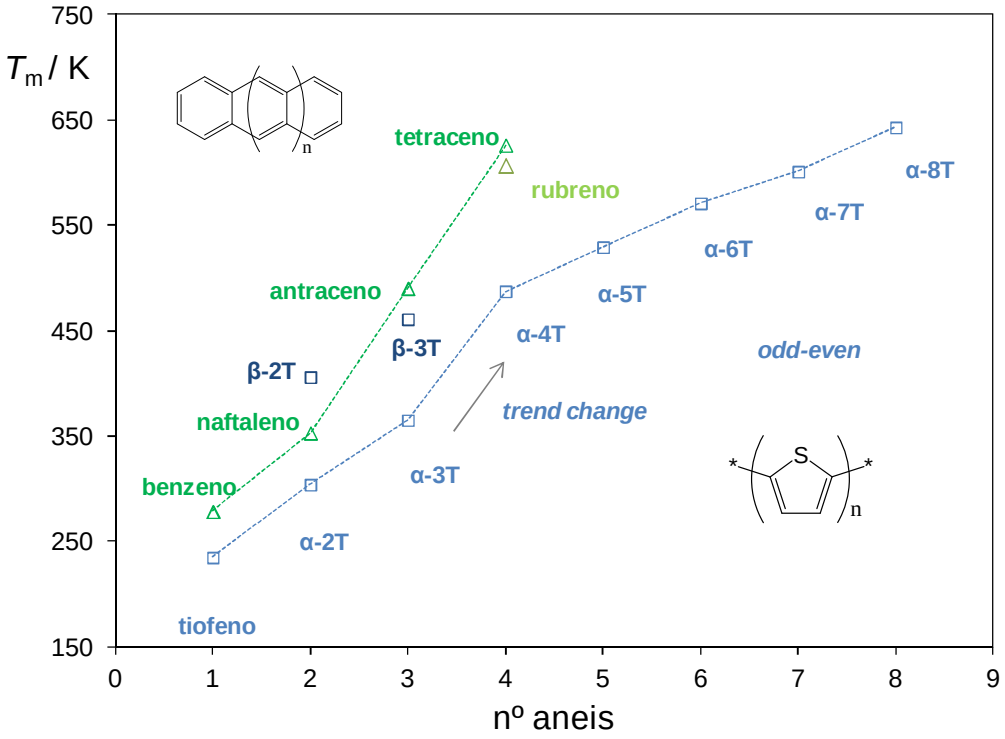


Figura 4.54. Representação gráfica das temperaturas de fusão de oligoacenos e oligotiofenos.

De acordo com a figura 4.54., os pontos de fusão de oligoacenos são consideravelmente superiores aos verificados para oligotiofenos, contudo, a partir do tetraceno (*n*=4), oligoacenos de cadeia mais longa (pentaceno, hexaceno, entre outros) decompõem-se antes de fundirem. Para a série de oligotiofenos, verificam-se duas tendências distintas, tal como já havia sido verificado nas entropias de sublimação e nas pressões de vapor no ponto triplo. Notoriamente, observa-se uma grande variação na temperatura de fusão entre α-3T e α-4T. Em relação aos isómeros bitiofeno e tertiofeno, verifica-se uma grande diferença de pontos de fusão entre cada isómero (diferença de 102 K para os isómeros bitiofeno; diferença de 96 K para os isómeros tertiofeno). A diferenciação resulta de diferentes entalpias e entropias molares de fusão.

Para complementar os resultados termodinâmicos relativos aos equilíbrios fásicos de oligotiofenos, foram determinadas constantes de dimerização (K_{ass}) em solução (em colaboração com Carlos Lima et al., de forma análoga ao estudo efetuado para as trifenilaminas) para se aferir a auto-associação em fase líquida (formação de dímeros), a qual se reflete nas diferenciações observadas nos pontos de fusão. [4.167] Nesse trabalho, a auto-associação foi verificada em acetona, acetonitrilo e clorofórmio e adicionalmente foram determinados valores teóricos de energias de interação em fase gasosa para alguns dímeros de oligotiofenos. Os resultados obtidos indicam que K_{ass} aumenta ($\Delta_{ass}G_m^o$ diminui) com o número de anéis tienil da cadeia polimérica e com a polaridade do solvente. Verificou-se que K_{ass} é bastante superior para tiofeno do que para os isómeros bitiofenos (α e β-2T). β-2T associa mais que o isómero α-2T em todos os solventes e em fase gasosa. $\Delta_{ass}G_m^o$ diminui com a cadeia polimérica, contudo, a diminuição é significativamente mais pronunciada entre α-2T e α-3T do que entre α-3T e α-4T. Estes resultados comprovam a existência de dois comportamentos distintos, tal como se verificou para os pontos de fusão. Os resultados globais sugerem que uma maior auto-associação está associada a uma maior estabilidade da fase líquida, influenciando as propriedades termodinâmicas de fusão e contribuindo para uma diminuição do ponto de fusão. Estes resultados são apresentados nas tabelas 4.45. e 4.46. e nas figuras 4.55., 4.56., 4.57. e 4.58.

Tabela 4.45. Constantes de equilíbrio de auto-associação, K_{ass}, e energias de Gibbs molares padrão, $\Delta_{ass}G_m^o$, em vários solventes, a T=295 K, para alguns oligotiofenos.

Oligómero	Solvente	K_{ass}	$\Delta_{ass}G_m^0$ kJ.mol^{-1}
tiofeno	$CDCl_3$	0.068±0.009	6.6±0.3
	acetona-d_6	0.107±0.040	5.5±0.9
α-2T	$CDCl_3$	0.023±0.002	9.3±0.2
	acetona-d_6	0.046±0.010	7.5±0.6
	acetonitrilo-d_6	0.080±0.002	6.2±0.1
β-2T	$CDCl_3$	0.031±0.007	8.5±0.6
	acetona-d_6	0.104±0.008	5.6±0.2
	acetonitrilo-d_6	0.158±0.002	4.5±0.1
α-3T	$CDCl_3$	0.128±0.009	5.0±0.2
	acetona-d_6	0.305±0.011	2.9±0.1
DH-α-QT	$CDCl_3$	0.213±0.010	3.8±0.1
	acetona-d_6	0.473±0.061	1.8±0.3
DD-α-QT	$CDCl_3$	0.222±0.025	3.7±0.3

Tabela 4.46. Energias de interação eletrónica, $\Delta_{int}E_m$ (corrigidas para BSSE e não corrigidas para ZPE) calculadas a níveis de teoria B97D/6-31+G(d,p) e MP2/cc-pVDZ//B97D/6-31+G(d,p) para dímeros (paraleo e antiparalelo) em fase gasosa de tiofeno, bitiofenos (2T), tertiofenos (3T) e α-quatertiofeno (4T).

		$\Delta_{int}E_m$ / kJ·mol^{-1}	
Dímero		B97D **	MP2//B97D
tiofeno	*	−12.6 (−11.0)	−10.7
α-2T	paralelo	−28.7 (−27.1)	−32.2
	antiparalelo	−25.6	−25.2
β-2T	paralelo	−32.4	−35.9
	antiparalelo	−29.2	−29.4
α-3T	paralelo	−41.2 (−37.6)	−46.5
	antiparalelo	−39.3	−44.1
β-3T	paralelo	−42.4	−41.4
	antiparalelo	−48.9	−54.1
α-4T	paralelo	−56.7 (−52.3)	−65.4
	antiparalelo	−54.2	−64.6

* valor relativo ao dímero cuja interação é mais forte; ** os valores de $\Delta_{int}E_m$ corrigidos para ZPE são apresentados em parênteses.

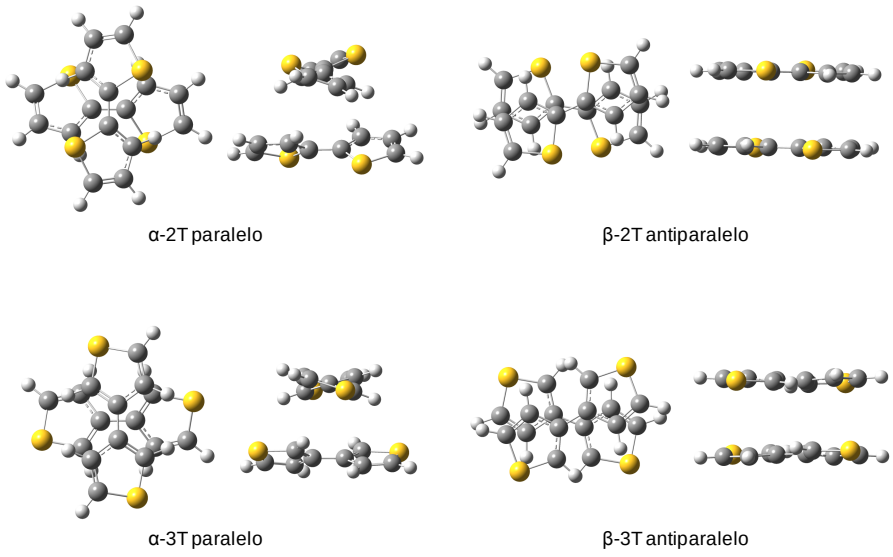


Figura 4.55. Geometrias otimizadas em B97D/6-31+G(d,p) para dímeros de α-2T e β-2T (paralelo e antiparalelo).

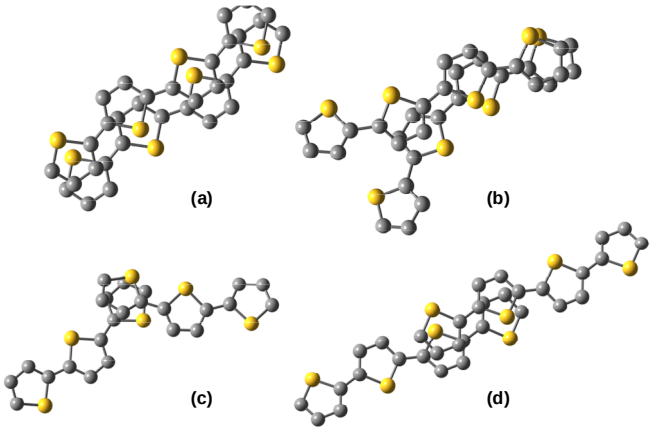


Figura 4.56. Exemplos de empilhamento ótimo (a), não-ótimo (b) e parcial (c e d) em dímeros de oligotiofenos.

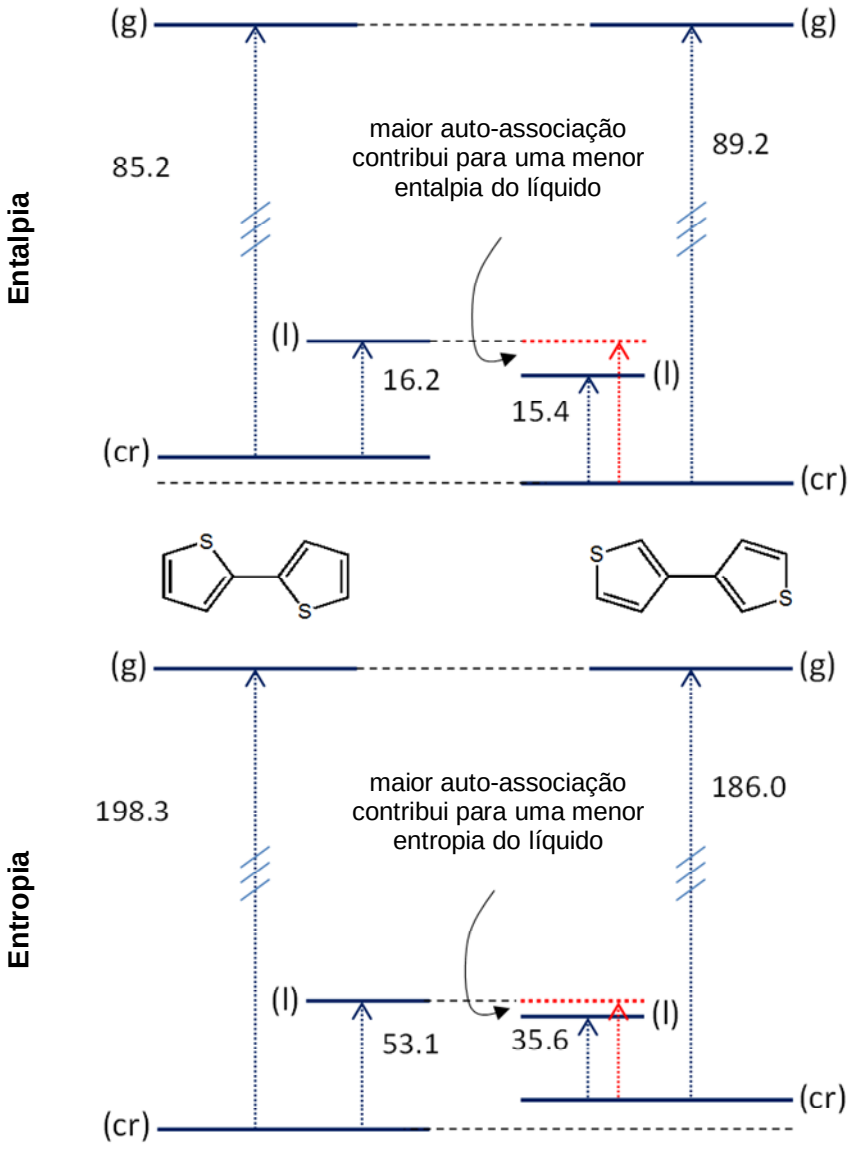


Figura 4.57. Diagramas de entalpia e entropia para a fusão e sublimação de isómeros bitiofeno (α e β).

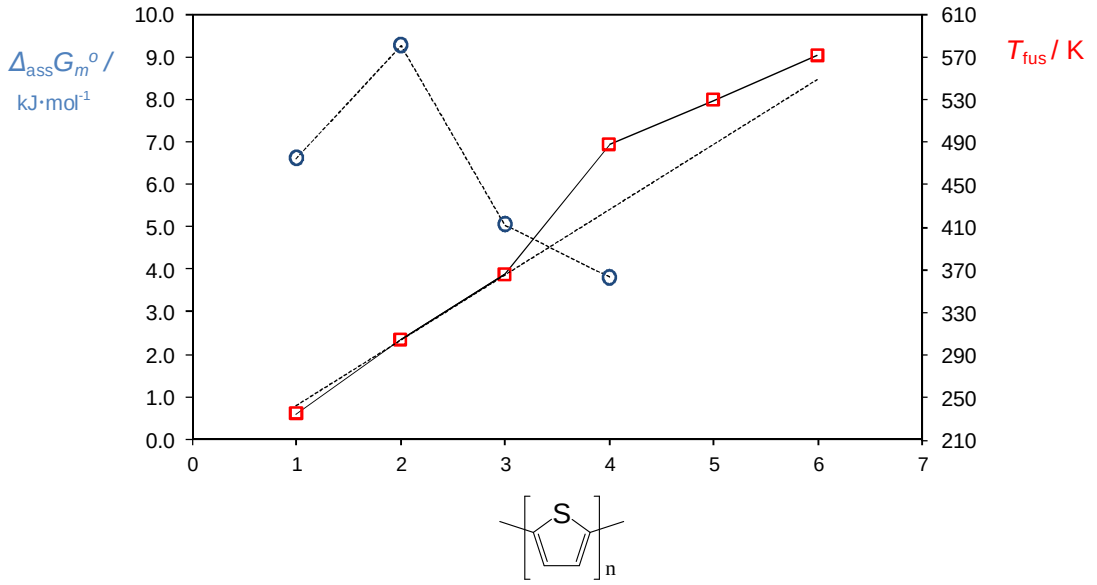


Figura 4.58. Comparação esquemática de $\Delta_{ass}G_m^0$ (○) e T_{fus} (□) para oligotiofenos lineares evidenciando uma mudança de tendência entre α-3T e α-4T em ambas as correlações.

Adicionalmente à análise do *trend change* entre α-3T e α-4T, constata-se um efeito par-ímpar nos pontos de fusão. Verifica-se que um número par de anéis tienil favorece a estabilidade da fase sólida. Este efeito é também observado de forma subtil nas energias de Gibbs de sublimação (figura 4.59.), as quais traduzem a estabilidade das fases sólidas (forças coesivas).

Os dados cristalográficos (capítulo 4.2.2.) permitem determinar os volumes molares e as densidades de uma série de oligoacenos e oligotiofenos, equações 4.23 e 4.24. De acordo com a densidade, é possível determinar entalpias, entropias e energias de Gibbs volúmicas de sublimação, equações 4.25, 4.26 e 4.27. Os resultados são compilados na tabela 4.47.

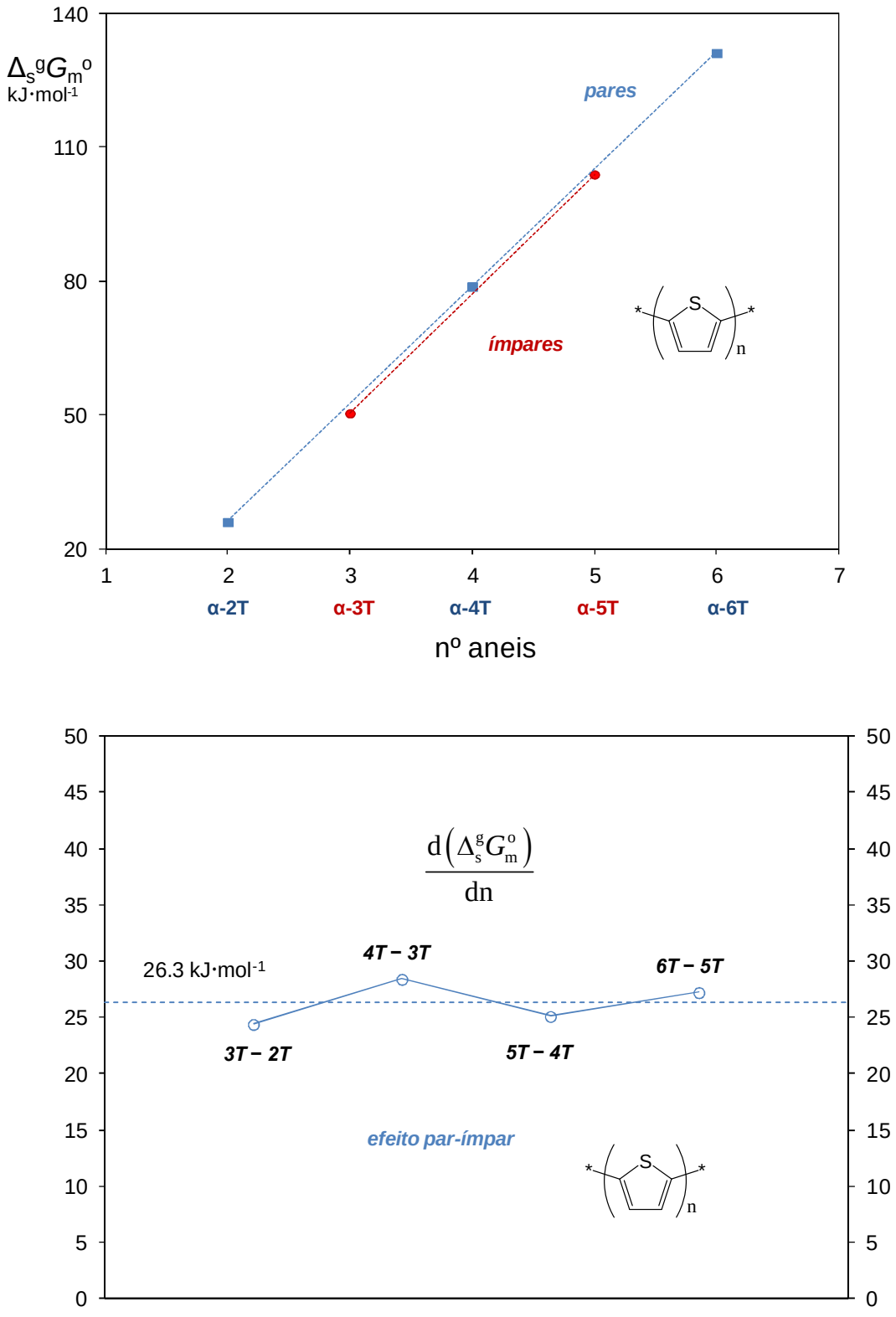


Figura 4.59. Representação gráfica do efeito par-ímpar na energia de Gibbs de sublimação de oligotiofenos.

Tabela 4.47. Volume de célula (V), número de moléculas por unidade de célula (Z), volume molar (V_m), densidade (ρ), entalpia ($\Delta_s^g h_v^o$), entropia ($\Delta_s^g s_v^o$) e energia de Gibbs ($\Delta_s^g g_v^o$) volúmica de sublimação padrão, a T=298.15 K, para uma série de oligoacenos e oligotiofenos.

Oligómero	V Å^3	Z	V_m cm^3.mol^{-1}	ρ g.cm^{-3}	$\Delta_s^g h_v^o$ kJ.cm^{-3}	$\Delta_s^g s_v^o$ J.K^{-1}.cm^{-3}	$\Delta_s^g g_v^o$ kJ.cm^{-3}
			Oligoacenos				
naftaleno	360	2	108	1.18	0.669±0.001	1.543±0.008	0.209±0.003
antraceno	473.2	2	142.5	1.251	0.709±0.006	1.301±0.019	0.321±0.008
tetraceno	583	2	176	1.30	0.756±0.002	1.163±0.008	0.409±0.003
pentaceno	685.2	2	206.3	1.349	0.794±0.008	1.063±0.016	0.477±0.009
rubreno	2788.5	4	419.8	1.269	0.448±0.005	0.618±0.014	0.263±0.007
			Oligotiofenos				
α-2T	382.8	2	115.3	1.442	0.738±0.005	1.719±0.024	0.226±0.009
β-2T	753.8	4	113.5	1.465	0.786±0.005	1.641±0.019	0.297±0.007
α-3T	2331.2	8	175.5	1.479	0.683±0.003	1.282±0.011	0.300±0.004
α-4T	731.1	2	220.1	1.501	0.672±0.007	1.052±0.017	0.358±0.008
α-5T	907.7	2	273.3	1.510	0.669±0.007	0.967±0.019	0.381±0.009
α-6T	1064.5	2	320.5	1.544	0.682±0.010	0.906±0.023	0.412±0.012

As figuras 4.60., 4.61., 4.62., 4.63, 4.64. e 4.65. ilustram graficamente as propriedades termodinâmicas (volúmicas) apresentadas na tabelas 4.47. Os oligoacenos são menos densos que os oligotiofenos e a variação de densidade ao longo da cadeia polimérica (figura 4.66.) não apresenta mudanças de tendência assinaláveis ao longo da série (naftaleno, antraceno, tetraceno e pentaceno). Esta observação é consistente com a relação linear das propriedades termodinâmicas de sublimação destes compostos. Rubreno e tetraceno apresentam densidades semelhantes e a entalpia/entropia/energia de Gibbs volúmica de sublimação é claramente inferior para rubreno.

Como se observa, a mudança de tendência (*trend change*) e o efeito par-ímpar são notoriamente refletidos nas entropias e energias de Gibbs volúmicas de sublimação de oligotiofenos. Assim, as diferenciações termodinâmicas da fase sólida de alguns oligotiofenos resultam de empacotamentos cristalinos distintos, os quais condicionam a estabilidade/volatilidade de cada oligómero. O efeito par-ímpar é claramente evidenciado pelas densidades de cada oligotiofeno, esquematicamente apresentadas na figura 4.66. De acordo com a figura, comparando uma série de oligotiofenos pares com os seus homólogos ímpares, a densidade é superior para os pares. Este resultado segue a mesma tendência observada para os pontos de fusão e para as energias de Gibbs de sublimação.

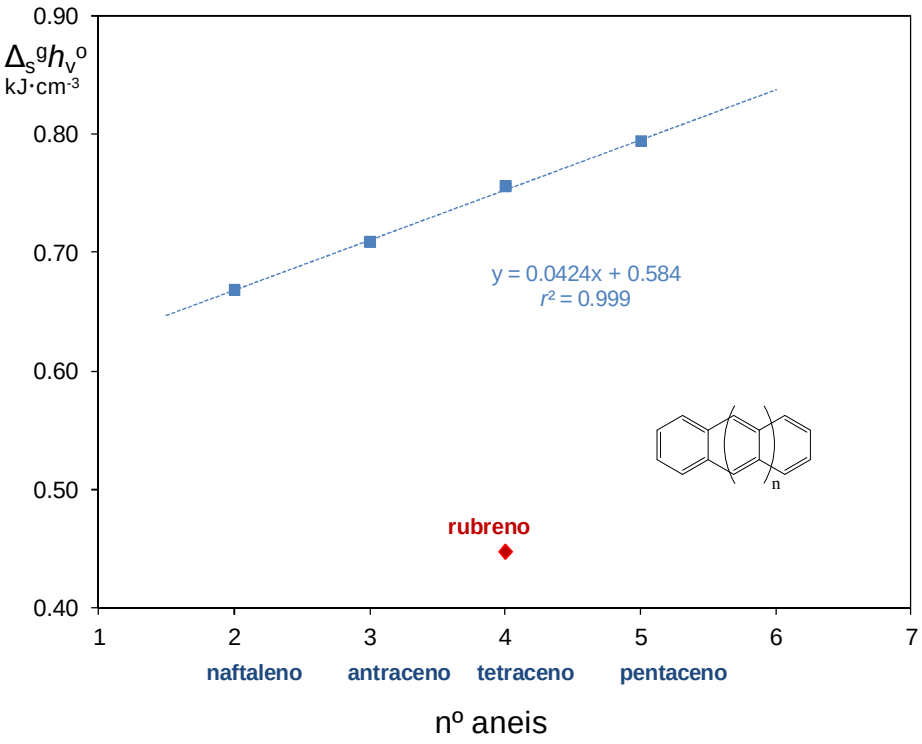


Figura 4.60. Representação gráfica das entalpias volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.

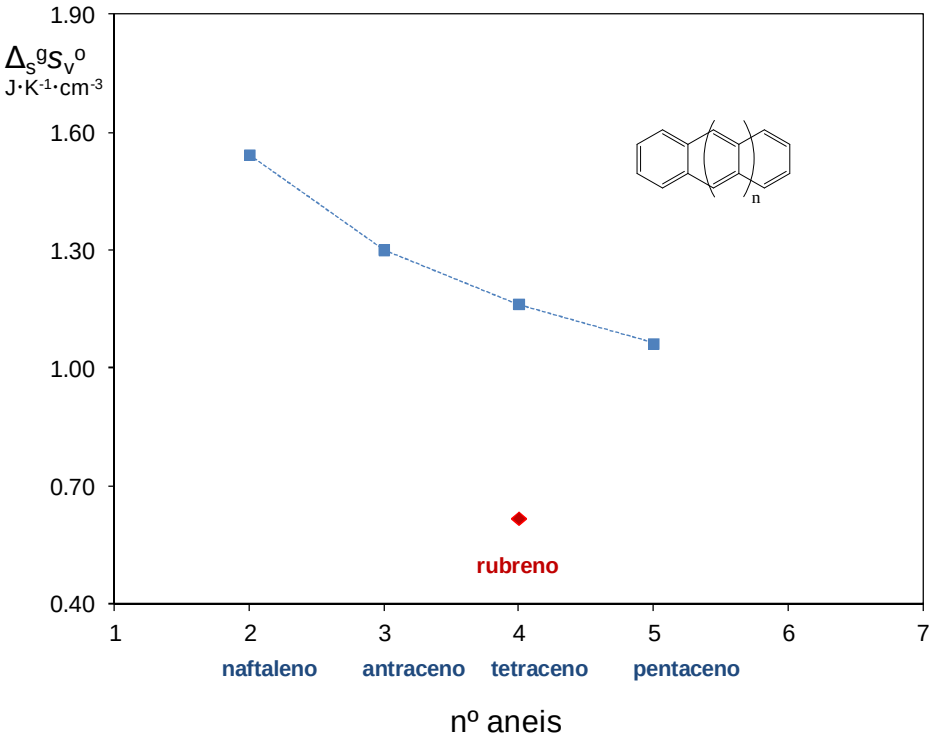


Figura 4.61. Representação gráfica das entropias volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.

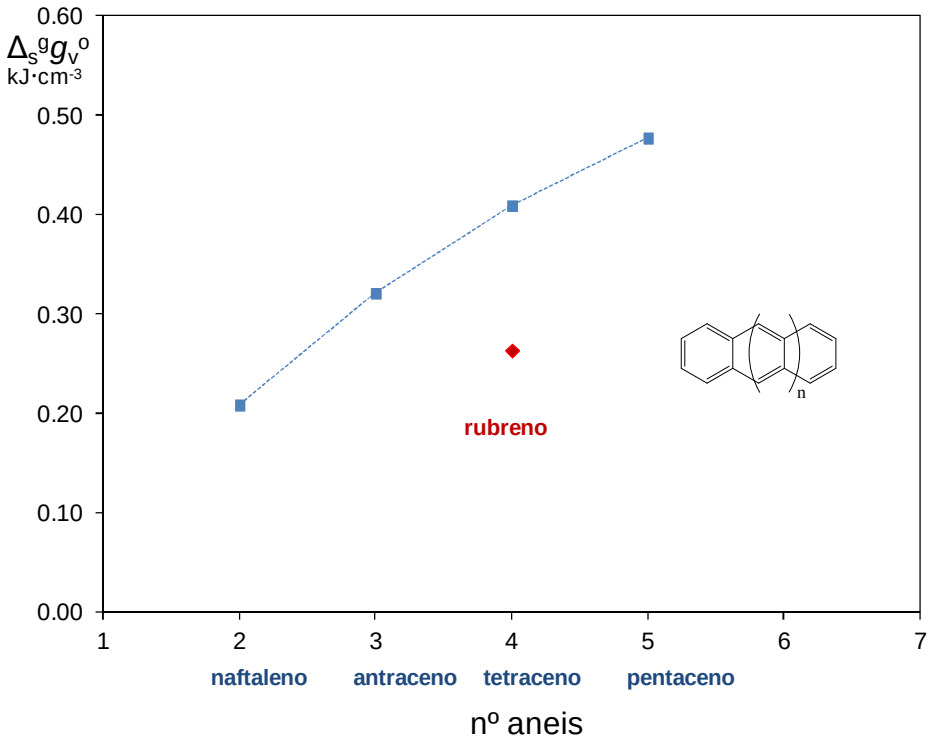


Figura 4.62. Representação gráfica das energias de Gibbs volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para naftaleno, antraceno, tetraceno, rubreno e pentaceno.

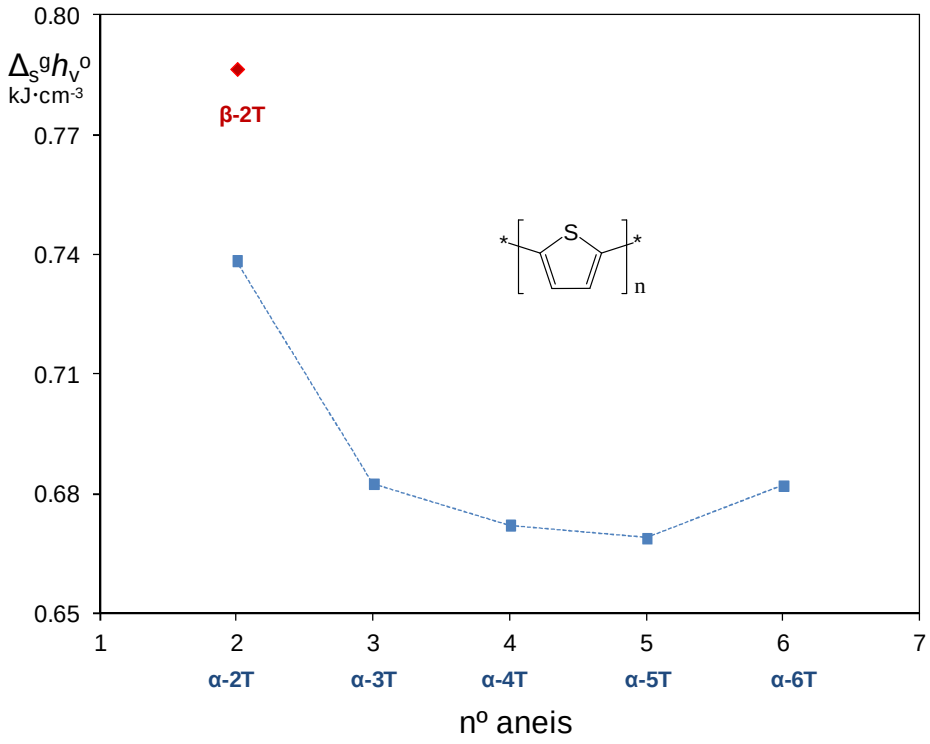


Figura 4.63. Representação gráfica das entalpias volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-5T e α-6T.

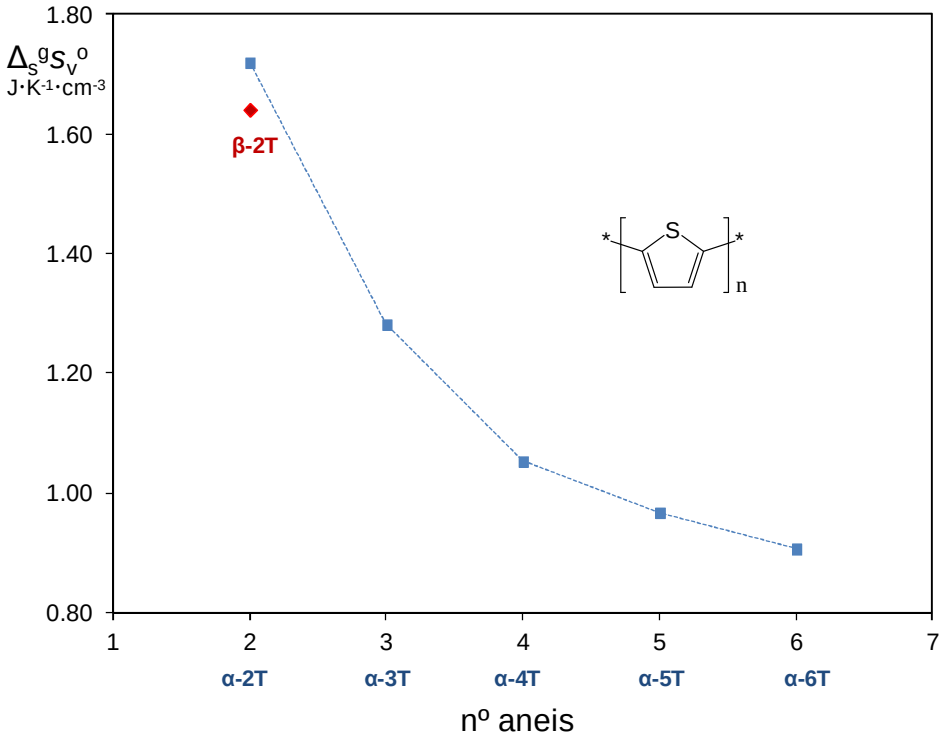


Figura 4.64. Representação gráfica das entropias volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-5T e α-6T.

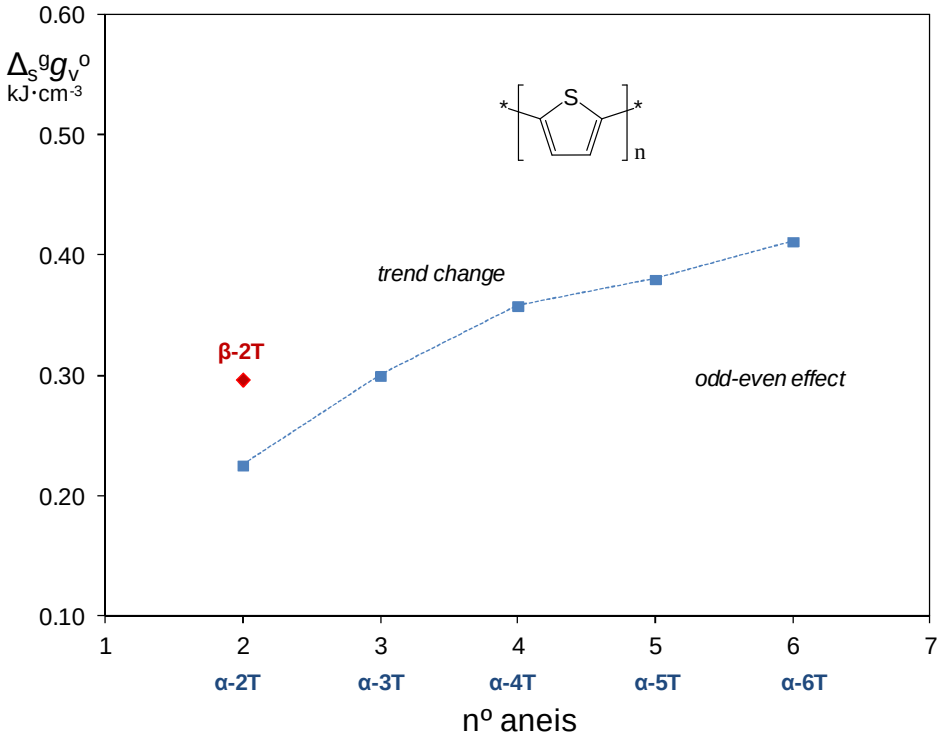


Figura 4.65. Representação gráfica das energias de Gibbs volúmicas de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para α-2T, β-2T, α-3T, α-4T, α-5T e α-6T.

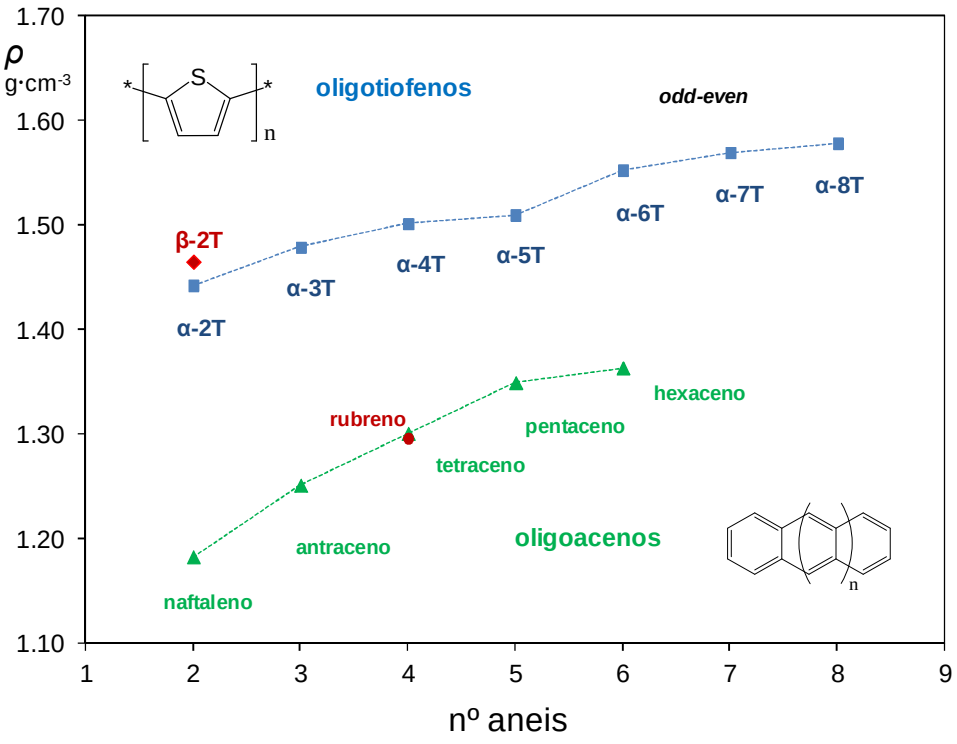


Figura 4.66. Representação gráfica das densidades de oligoacenos e oligotiofenos.

Em suma, nos subcapítulos anteriores foi efetuada uma análise estrutural, supramolecular e termodinâmica de quatro famílias de compostos de elevada importância e aplicabilidade em dispositivos eletrónicos: complexos metálicos; trifenilaminas; oligoacenos; oligotiofenos. Para todos os compostos, o conhecimento da dependência das pressões de vapor com a temperatura permite a deposição de filmes finos por sublimação sob pressão reduzida, tal como descrito no capítulo 3. Adicionalmente, uma boa caracterização das fases condensadas é de crucial interesse para o desenvolvimento de dispositivos estáveis e eficientes. Para os complexos metálicos, a análise termodinâmica e supramolecular das fases sólidas permitiu obter uma explicação para a isomerização *mer-fac*, a qual condiciona o desempenho destes materiais em OLEDs (*mer*-Mq_3 e *fac*-Mq_3 apresentam emissividades distintas). Relativamente às trifenilaminas, demonstrou-se que o conhecimento/estimativa de temperaturas de transição vítrea (as quais são diretamente relacionadas com a simetria e flexibilidade molecular dos compostos) é essencial para a formação de materiais amorfos, os quais são preponderantes para a eficiência dos materiais transportadores de lacunas constituintes de dispositivos eletrónicos eletroluminescentes. Como apresentado para todos os compostos, com ênfase para oligoacenos e oligotiofenos, as propriedades termodinâmicas de transição fásica são diretamente relacionadas com as estruturas supramoleculares de cada composto, ou seja, condicionadas pelas energias coesivas (a intensidade das energias coesivas reflete-se na entalpia de transição fásica) e flexibilidade molecular (condiciona a entropia de transição fásica) de cada OSC. Em alguns sistemas, foi experimentalmente observada a formação de dímeros em fase líquida (auto-associação), a qual influencia as propriedades termodinâmicas das fases condensadas de cada material. Para oligotiofenos e oligoacenos, algumas extrapolações permitem estimar propriedades termodinâmicas de transição fásica, temperaturas de fusão, pontos triplos e pressões de vapor para oligómeros de cadeia longa. Para os oligotiofenos, a análise supramolecular e termodinâmica permite distinguir a estabilidade de oligómeros pares e ímpares (efeito par-ímpar) e a análise de algumas propriedades permite verificar uma mudança de tendência (*trend change*) entre α-3T e α-4T.

Todos os exemplos apresentados demonstram que o conhecimento das propriedades associadas ao equilíbrio termodinâmico é essencial na interpretação e compreensão da estabilidade fásica e estrutural de OSCs, corroborando no desenvolvimento e funcionalização de novos materiais semicondutores.

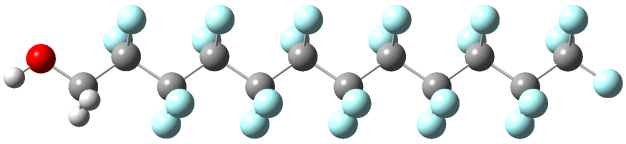
4.6. Determinação de Pressões de Vapor com o Sistema Thin Film VD

No capítulo 3 foi apresentado o sistema Thin Film VD desenvolvido neste trabalho. De acordo com a metodologia descrita nesta dissertação, este sistema permite determinar pressões de vapor de acordo com o método de efusão de Knudsen e simultaneamente possibilita a deposição de filmes finos sob pressão reduzida. A dependência das pressões de vapor com a temperatura foi testada de forma rigorosa com vários compostos orgânicos, nomeadamente ácido benzoico, antraceno, trifenileno, benzantrona, 1,3,5-trifenilbenzeno, perileno, TPB e TDAB.

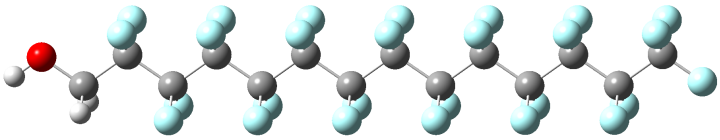
Neste subcapítulo são apresentadas pressões de vapor (determinadas com o sistema Thin Film VD) e propriedades termodinâmicas de sublimação de dois álcoois perfluorados de cadeia longa: 1H,1H-perfluorododecan-1-ol (11:1 FTOH) e 1H,1H-perfluorotetradecan-1-ol (13:1 FTOH). Os resultados obtidos são comparados com a série de álcoois perfluorados estudados num projeto anterior (7:1 FTOH; 8:1 FTOH; 9:1 FTOH; 10:1 FTOH). [4.168] Os resultados experimentais relativos a este sistema de compostos (capítulo 4.6.1.) demonstram que o sistema Thin Film VD permite determinar pressões de vapor de compostos orgânicos com elevada precisão.

4.6.1. Álcoois Perfluorados

Os álcoois perfluorados são compostos orgânicos perfluorados de grande aplicabilidade industrial, nomeadamente em espumas contra incêndios, como agentes de proteção têxtil, em detergentes, tintas, equipamento eletrónico e precursores de diversos polímeros. [4.169-4.174] Existem dois grandes grupos de álcoois perfluorados: *even fluorotelomer alchools* {FTOH; $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$} e *odd fluorotelomer alchools* {*o*FTOH; $CF_3(CF_2)_nCH_2OH$}. Usualmente, estes compostos apresentam uma nomenclatura característica que se baseia no número de átomos de carbono fluorados e no número de átomos de carbono não fluorados. Como exemplo, 6:2 FTOH representa uma molécula com 6 átomos fluorados e dois carbonos não fluorados e o carbono terminal encontra-se ligado a um grupo -OH. A figura 4.67. apresenta a estrutura molecular de 1H,1H-perfluorododecan-1-ol (11:1 FTOH - 11 carbonos fluorados, um carbono não fluorado) e 1H,1H-perfluorotetradecan-1-ol (13:1 FTOH - 13 carbonos fluorados, um carbono não fluorado).



11:1 FTOH



13:1 FTOH

Figura 4.67. Estrutura molecular de 1H,1H-perfluorododecan-1-ol (11:1 FTOH) e 1H,1H-perfluorotetradecan-1-ol (13:1 FTOH).

As tabelas 4.48. e 4.49. apresentam os valores experimentais das pressões de vapor de 11:1 FTOH e 13:1 FTOH obtidas pelo sistema Thin Film VD, de acordo com a metodologia apresentada no capítulo 3. Para ambos os compostos, a representação gráfica da dependência das pressões com a temperatura é apresentada na figura 4.68.

Tabela 4.48. Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor de 11:1 FTOH com o sistema Thin Film VD.

11:1 FTOH M = 600.116 g.mol^{-1} R=8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}	ω_o (C1) = 0.6972 ω_o (C2) = 0.6885 ω_o (C3) = 0.6895 ω_o (C4) = 0.6855	A_o (C1) = 0.9590 mm^2 A_o (C2) = 0.8841 mm^2 A_o (C3) = 0.8925 mm^2 A_o (C4) = 0.8593 mm^2	$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1	C1	28.261	**303.52**	14089	4.58	**0.0790**
	C2	28.640	**303.72**	14089	4.03	**0.0764**
	C3	28.511	**303.65**	14089	4.29	**0.0804**
	C4	28.401	**303.44**	14089	3.79	**0.0742**
2	C1	28.498	**306.00**	10495	4.85	**0.113**
	C2	28.881	**306.19**	10495	4.31	**0.110**
	C3	28.751	**306.12**	10495	4.55	**0.115**
	C4	28.640	**305.92**	10495	4.12	**0.109**
3	C1	28.739	**308.52**	8216	5.44	**0.162**
	C2	29.124	**308.69**	8216	4.78	**0.157**
	C3	28.994	**308.64**	8216	5.08	**0.165**
	C4	28.882	**308.44**	8216	4.59	**0.155**
4	C1	28.974	**310.98**	7856	7.22	**0.226**
	C2	29.363	**311.14**	7856	6.12	**0.211**
	C3	29.231	**311.08**	7856	6.71	**0.228**
	C4	29.118	**310.91**	7856	5.92	**0.210**
5	C1	29.217	**313.52**	4060	5.13	**0.312**
	C2	29.608	**313.67**	4060	4.38	**0.293**
	C3	29.473	**313.58**	4060	4.75	**0.314**
	C4	29.359	**313.41**	4060	4.28	**0.296**
6	C1	29.455	**316.01**	4235	7.32	**0.429**
	C2	29.848	**316.14**	4235	6.48	**0.417**
	C3	29.715	**316.08**	4235	6.70	**0.426**
	C4	29.599	**315.92**	4235	6.09	**0.405**
7	C1	29.691	**318.48**	4307	10.15	**0.587**
	C2	30.090	**318.63**	4307	8.99	**0.571**
	C3	29.955	**318.57**	4307	9.23	**0.580**
	C4	29.837	**318.40**	4307	8.64	**0.567**
8	C1	29.930	**320.99**	4111	13.52	**0.822**
	C2	30.331	**321.11**	4111	11.98	**0.800**
	C3	30.194	**321.05**	4111	12.39	**0.819**
	C4	30.076	**320.90**	4111	11.59	**0.800**
9	C1	30.166	**323.47**	3966	17.99	**1.138**
	C2	30.571	**323.59**	3966	16.13	**1.121**
	C3	30.436	**323.56**	3966	16.58	**1.140**
	C4	30.315	**323.39**	3966	15.30	**1.099**

Tabela 4.49. Resultados experimentais relativos à determinação de pressões de vapor de 13:1 FTOH com o sistema Thin Film VD.

13:1 FTOH M = 700.131 g.mol^{-1} R=8.314462 J.K^{-1}.mol^{-1}	ω_o (C1) = 0.6972 ω_o (C2) = 0.6885 ω_o (C3) = 0.6895 ω_o (C4) = 0.6855	A_o (C1) = 0.9590 mm^2 A_o (C2) = 0.8841 mm^2 A_o (C3) = 0.8925 mm^2 A_o (C4) = 0.8593 mm^2	$p = \frac{\Delta m}{\omega_o \times A_o \times \Delta t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$

Exp.	Célula	*ddp* / mV	***T* / K**	Δ*t* / s	Δ*m* / mg	***p* / Pa**
1	C1	30.410	**326.03**	10806	-2.70	**0.0583**
	C2	30.815	**326.11**	10806	-2.64	**0.0626**
	C3	30.675	**326.04**	10806	-2.56	**0.0600**
	C4	30.556	**325.92**	10806	-2.53	**0.0620**
2	C1	30.646	**328.51**	9765	-3.50	**0.0838**
	C2	31.054	**328.59**	9765	-3.39	**0.0894**
	C3	30.916	**328.54**	9765	-3.37	**0.0877**
	C4	30.793	**328.39**	9765	-3.36	**0.0916**
3	C1	30.887	**331.05**	13752	-7.23	**0.124**
	C2	31.297	**331.10**	13752	-6.80	**0.128**
	C3	31.157	**331.05**	13752	-6.52	**0.121**
	C4	31.035	**330.93**	13752	-6.44	**0.125**
4	C1	31.117	**333.47**	6826	-4.98	**0.172**
	C2	31.534	**333.56**	6826	-4.71	**0.179**
	C3	31.392	**333.50**	6826	-4.66	**0.175**
	C4	31.267	**333.36**	6826	-4.51	**0.177**
5	C1	31.357	**336.01**	3886	-4.02	**0.245**
	C2	31.776	**336.07**	3886	-3.91	**0.262**
	C3	31.634	**336.01**	3886	-3.81	**0.252**
	C4	31.508	**335.90**	3886	-3.75	**0.259**
6	C1	31.592	**338.48**	4169	-6.12	**0.349**
	C2	32.014	**338.54**	4169	-5.99	**0.375**
	C3	31.874	**338.51**	4169	-5.98	**0.370**
	C4	31.745	**338.38**	4169	-5.65	**0.366**
7	C1	31.831	**341.01**	3753	-7.66	**0.487**
	C2	32.254	**341.03**	3753	-7.47	**0.522**
	C3	32.108	**340.96**	3753	-7.21	**0.498**
	C4	31.983	**340.88**	3753	-7.20	**0.519**
8	C1	32.069	**343.52**	3710	-10.60	**0.684**
	C2	32.496	**343.55**	3710	-10.31	**0.731**
	C3	32.350	**343.49**	3710	-10.12	**0.710**
	C4	32.221	**343.38**	3710	-10.13	**0.742**
9	C1	32.304	**346.01**	2977	-11.34	**0.915**
	C2	32.734	**346.03**	3056	-11.36	**0.981**
	C3	32.589	**345.99**	2977	-10.79	**0.946**
	C4	32.457	**345.87**	2977	-10.89	**0.998**

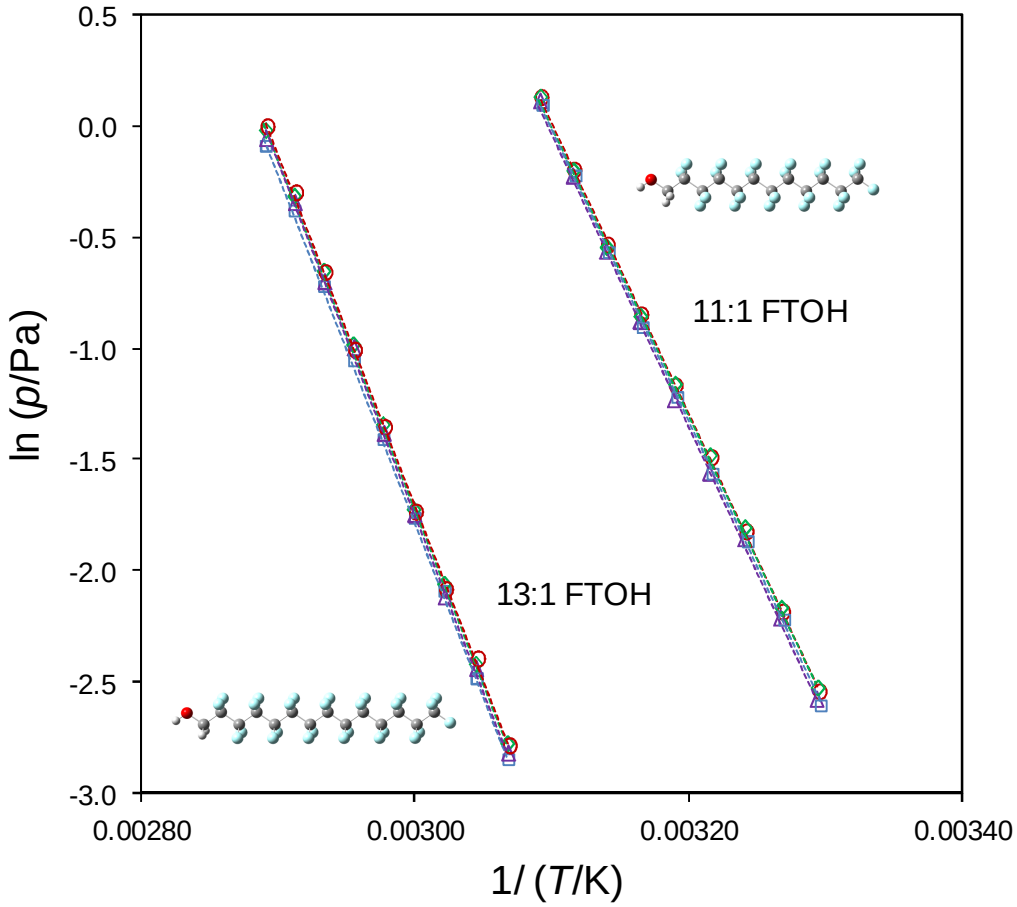


Figura 4.68. Representação gráfica de ln(*p*)=*f*(1/*T*) para 11:1 FTOH e 13:1 FTOH.

Nas tabelas 4.50. e 4.51. são apresentados os parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron aos resultados obtidos (tabelas 4.48. e 4.49., figura 4.68.), permitindo derivar entalpias e entropias de sublimação à temperatura e pressão médias de cada experiência de efusão.

Tabela 4.50. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para 11:1 FTOH, obtidas com o sistema Thin Film VD.

11:1 FTOH	*a*	*b* / K	r^2	<*T*> / K	*p* <*T*> / Pa	$\Delta_s^g H_m$ (<*T*>) / kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m$ (<*T*> ; *p*<*T*>) / J.K^{-1}.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	40.34±0.21	13013±64	0.9998	313.50	0.312	108.2±0.5	345.1±2.3
C2_ThinFilmVD	40.74±0.33	13155±104	0.9996	313.65	0.301	109.4±09	348.7±3.0
C3_ThinFilmVD	40.06±0.30	12925±93	0.9996	313.59	0.314	107.5±0.8	342.7±2.8
C4_ThinFilmVD	40.66±0.30	13123±93	0.9996	313.41	0.298	109.1±0.8	348.1±2.8

Tabela 4.51. Parâmetros de ajuste da equação de Clausius-Clapeyron, temperatura e pressão médias de efusão e entalpias e entropias de sublimação (à temperatura e pressão médias experimentais) para 13:1 FTOH, obtidas com o sistema Thin Film VD.

13:1 FTOH	*a*	*b* K	r^2	<*T*> K	*p* <*T*> Pa	$\Delta_s^g H_m$ (<*T*>) kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m$ (<*T*> ; *p*<*T*>) J.K^{-1}.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	45.10±0.26	15628±87	0.9998	336.01	0.245	129.9±0.7	386.7±2.5
C2_ThinFilmVD	45.56±0.29	15762±98	0.9997	336.06	0.260	131.1±0.8	390.0±2.7
C3_ThinFilmVD	45.54±0.40	15765±135	0.9995	336.01	0.252	131.1±1.1	390.1±3.2
C4_ThinFilmVD	45.66±0.37	15789±124	0.9996	335.89	0.260	131.3±1.0	390.8±3.0

As tabelas 4.52. e 4.53. apresentam as entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação para uma temperatura de referência de *T*=298.15 K, derivadas a partir dos valores experimentais por correção de capacidade calorífica. Para ambos os compostos foi utilizado o valor de $\Delta_s^g C_{p,m}^o$ (*T*=298.15 K) = -110±20 J.K^{-1}.mol^{-1} (valor utilizado para os restantes álcoois perfluorados da série *o*-FTOH). [4.168]

Tabela 4.52. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, de 11:1 FTOH, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.

11:1 FTOH	$\Delta_s^g H_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ *T*=298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	109.9±0.6	245.2±2.5	36.8±1.0
C2_ThinFilmVD	111.1±0.9	248.6±3.1	37.0±1.3
C3_ThinFilmVD	109.2±0.8	242.9±3.0	36.7±1.2
C4_ThinFilmVD	110.8±0.8	247.8±3.0	36.9±1.2
Valor final	**110.2±0.8**	**246.1±2.9**	**36.8±1.2**

Tabela 4.53. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, de 13:1 FTOH, derivadas a partir dos resultados experimentais obtidos com o sistema Thin Film VD.

13:1 FTOH	$\Delta_s^g H_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ *T*=298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ *T*=298.15 K kJ.mol^{-1}
C1_ThinFilmVD	134.1±1.0	292.4±3.5	46.9±1.5
C2_ThinFilmVD	135.2±1.1	296.2±3.6	46.9±1.5
C3_ThinFilmVD	135.2±1.4	296.1±4.0	47.0±1.8
C4_ThinFilmVD	135.4±1.3	297.0±3.9	46.9±1.7
Valor final	**135.0±1.2**	**295.4±3.7**	**46.9±1.6**

A tabela 4.54. apresenta as propriedades termodinâmicas de sublimação de outros álcoois perfluorados da série (7:1 FTOH; 8:1 FTOH; 9:1 FTOH; 10:1 FTOH). De acordo com estes resultados, as figuras 4.69., 4.70. e 4.71. apresentam graficamente a variação das entalpias, entropias e energias de Gibbs de sublimação ao longo da série.

Tabela 4.54. Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão (molares e mássicos), a *T*=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados.

***o*FTOH**	$\Delta_s^g H_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g S_m^o$ 298.15 K J.K^{-1}.mol^{-1}	$\Delta_s^g G_m^o$ 298.15 K kJ.mol^{-1}	$\Delta_s^g h^o$ 298.15 K kJ.g^{-1}	$\Delta_s^g s^o$ 298.15 K J.K^{-1}.g^{-1}	$\Delta_s^g g^o$ 298.15 K kJ.g^{-1}	*p* 298.15 K Pa
7:1 FTOH [4.168]	80.1±0.2	203.5±1.3	19.5±0.4	0.200±0.001	0.759±0.003	0.049±0.001	32.6-45.1
8:1 FTOH [4.168]	88.1±0.2	217.8±1.5	23.2±0.5	0.196±0.001	0.484±0.003	0.052±0.001	7.0-10.5
9:1 FTOH [4.168]	93.4±0.8	224.0±2.9	26.6±1.2	0.187±0.002	0.448±0.006	0.053±0.002	1.3-3.5
10:1 FTOH [4.168]	103.0±0.7	242.4±2.4	30.7±1.0	0.187±0.001	0.441±0.004	0.056±0.002	0.28-0.63
11:1 FTOH	110.2±0.8	246.1±2.9	36.8±1.2	0.184±0.001	0.410±0.005	0.061±0.002	(2.2-5.8) $\times 10^{-2}$
13:1 FTOH	135.0±1.2	295.4±3.7	46.9±1.6	0.193±0.002	0.422±0.005	0.067±0.002	(3.2-11.6) $\times 10^{-4}$

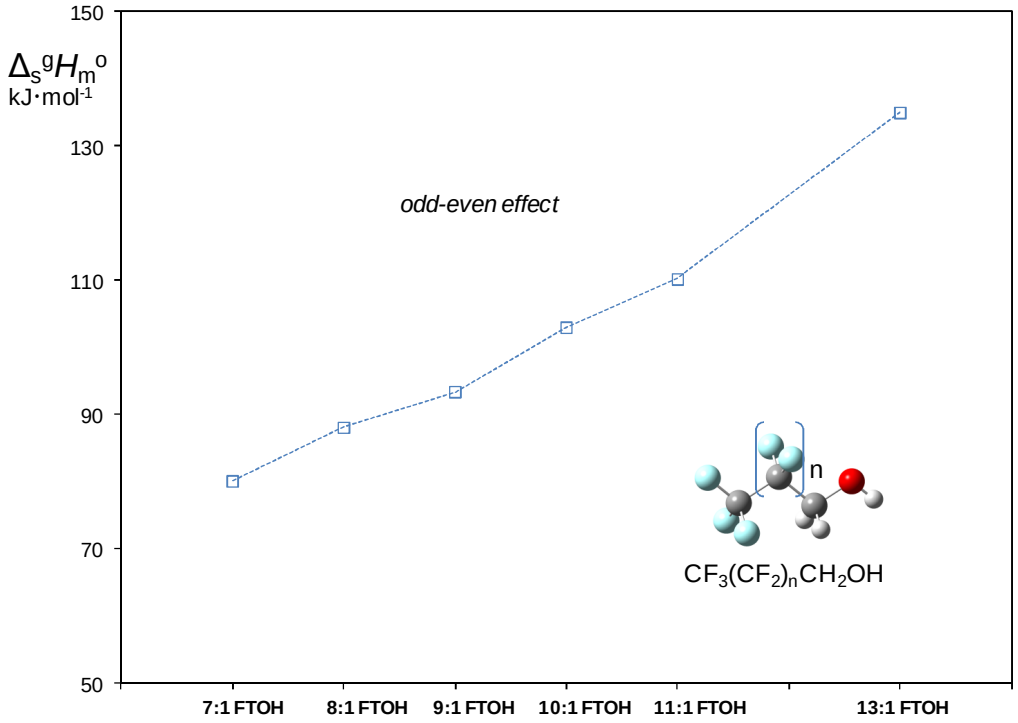


Figura 4.69. Representação gráfica das entalpias molares de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).

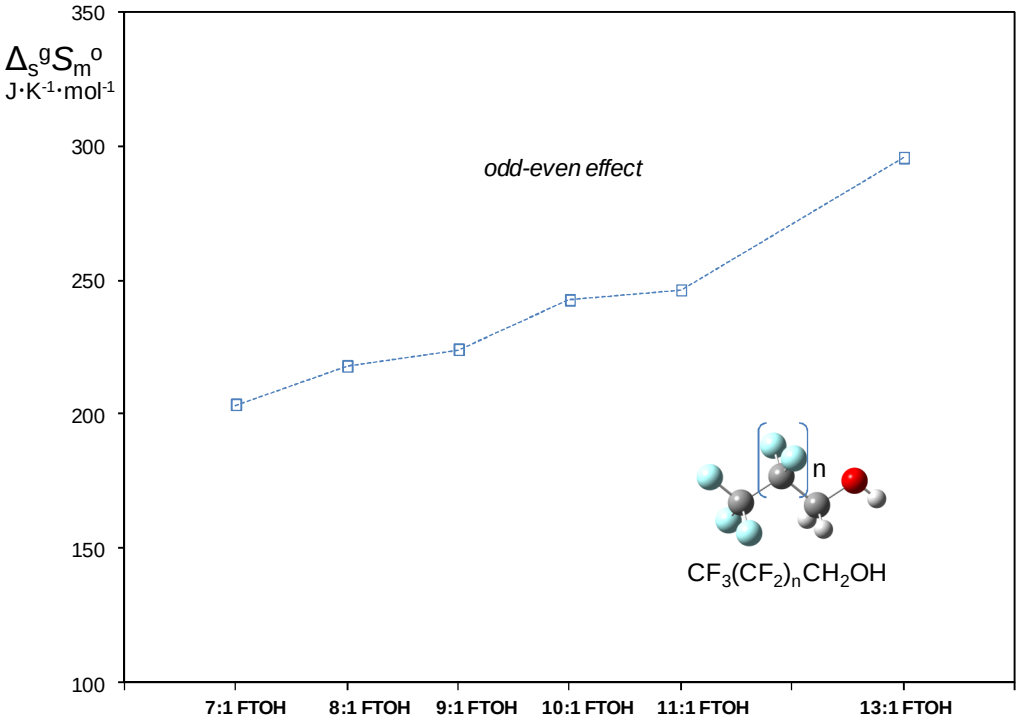


Figura 4.70. Representação gráfica das entropias molares de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).

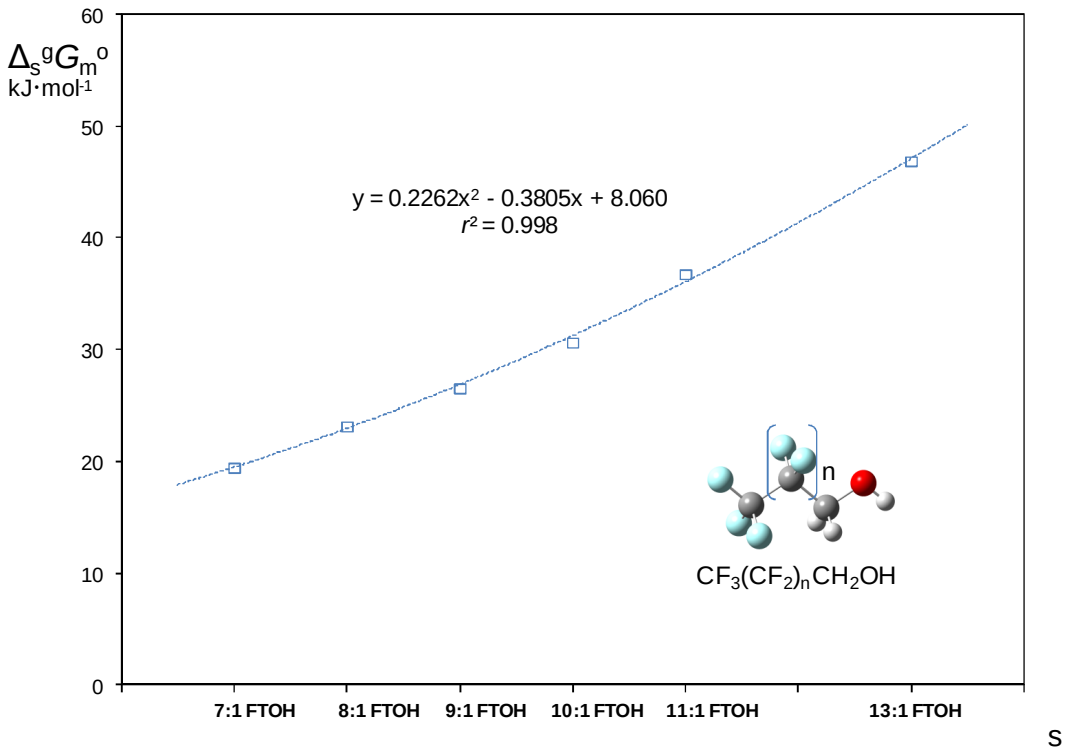


Figura 4.71. Representação gráfica das energias de Gibbs molares de sublimação padrão, a *T*=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).

As entalpias e entropias de sublimação de 11:1 FTOH e 13:1 FTOH seguem a tendência observada para a série 7:1 FTOH - 10:1 FTOH (série C8-C11). De acordo com esses resultados, verifica-se um efeito par-ímpar nas propriedades termodinâmicas de sublimação, observando-se maiores entalpias e entropias de sublimação para a série de álcoois perfluorados com número ímpar de átomos de carbono (em comparação com a série cujo número de átomos de carbono é par). O efeito par-ímpar foi também verificado nas propriedades termodinâmicas de fusão.[4.168]

A análise das energias de Gibbs de sublimação revela uma relação polinomial que permite estimar a pressão de vapor (em fase sólida), a *T*=298.15 K, para os restantes compostos da série. Adicionalmente, foram determinadas neste trabalho capacidades caloríficas em fase condensada a *T*=298.15 K (capítulo 2.4.) e os valores experimentais são apresentados na tabela 4.55. e esquematicamente representados pela figura 4.72. Analogamente ao verificado para as energias de Gibbs de sublimação, a relação entre as capacidades caloríficas molares e o número de átomos de carbono do álcool perfluorado segue uma relação polinomial. A variação destas propriedades termodinâmicas ao longo da cadeia polimérica é também semelhante à verificada para os pontos de fusão, figura 4.73. Todas as extrapolações apresentadas permitem derivar/estimar propriedades termodinâmicas para *o*FTOH de cadeia longa.

Para a série de álcoois perfluorados estudados, a cromatografia em fase gasosa permitiu correlacionar o tempo de retenção com o tamanho de cada composto (compostos mais voláteis apresentam tempos de retenção mais curtos). Verifica-se uma relação polinomial {$\ln(t_{retenção}) = f(n_{átomos\ de\ C})$, figura 4.74.}, confirmando a mesma tendência observada nas propriedades termodinâmicas apresentados.

Tabela 4.55. Capacidades caloríficas (molares e específicas) em fase sólida (C_p^o (s)), a T=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).

***o*FTOH**	$C_{p,m}^o$ (s)	c_p^o (s)
	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	$J.K^{-1}.g^{-1}$
7:1 FTOH	468.6±1.1	1.171±0.003
8:1 FTOH	515.9±0.5	1.146±0.001
9:1 FTOH	563.9±1.1	1.128±0.002
10:1 FTOH	602.4±1.0	1.095±0.002
11:1 FTOH	645.2±0.7	1.036±0.002
13:1 FTOH	725.3±1.4	1.075±0.001

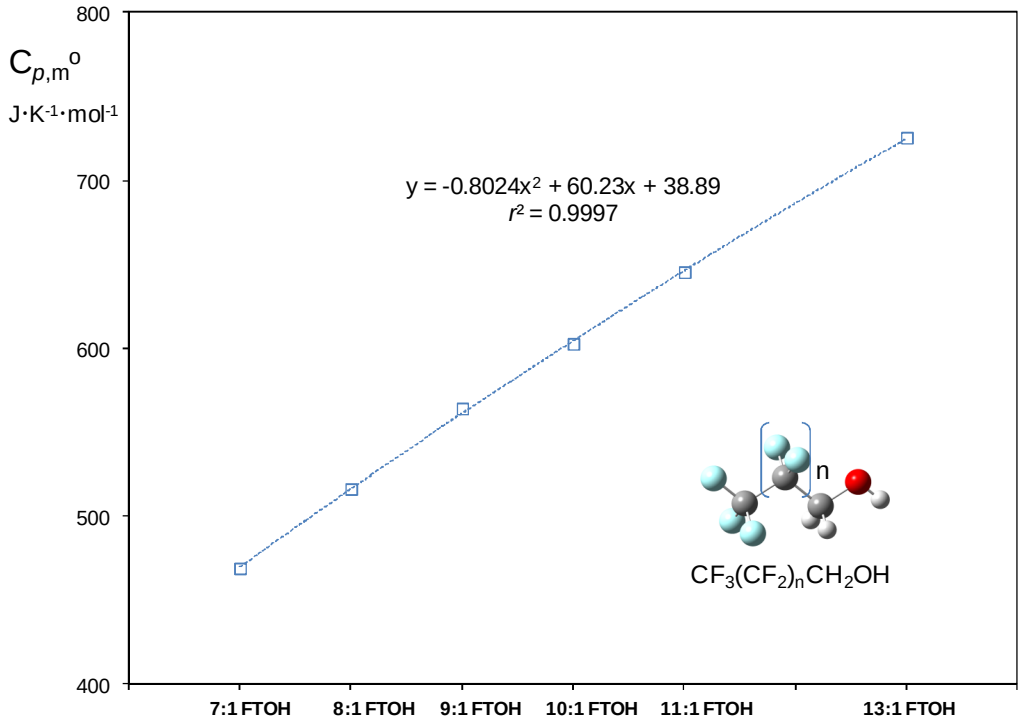


Figura 4.72. Representação gráfica das capacidades caloríficas molares em fase sólida, a T=298.15 K, para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).

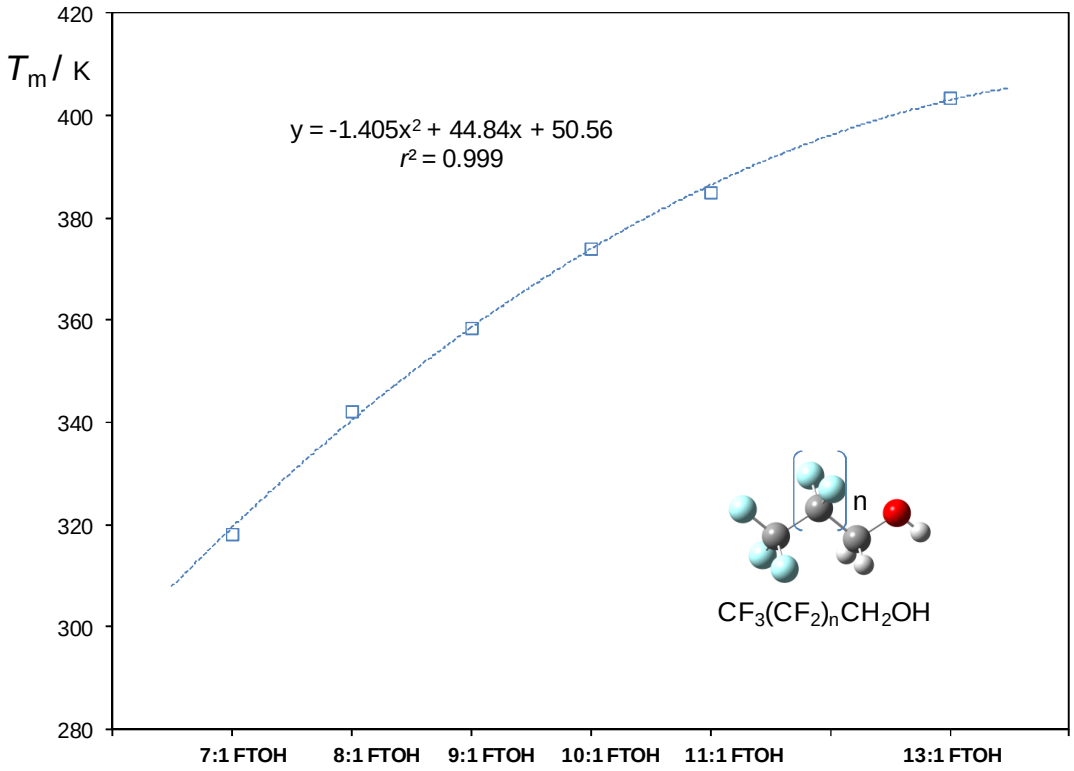


Figura 4.73. Representação gráfica das temperaturas de fusão para uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH).

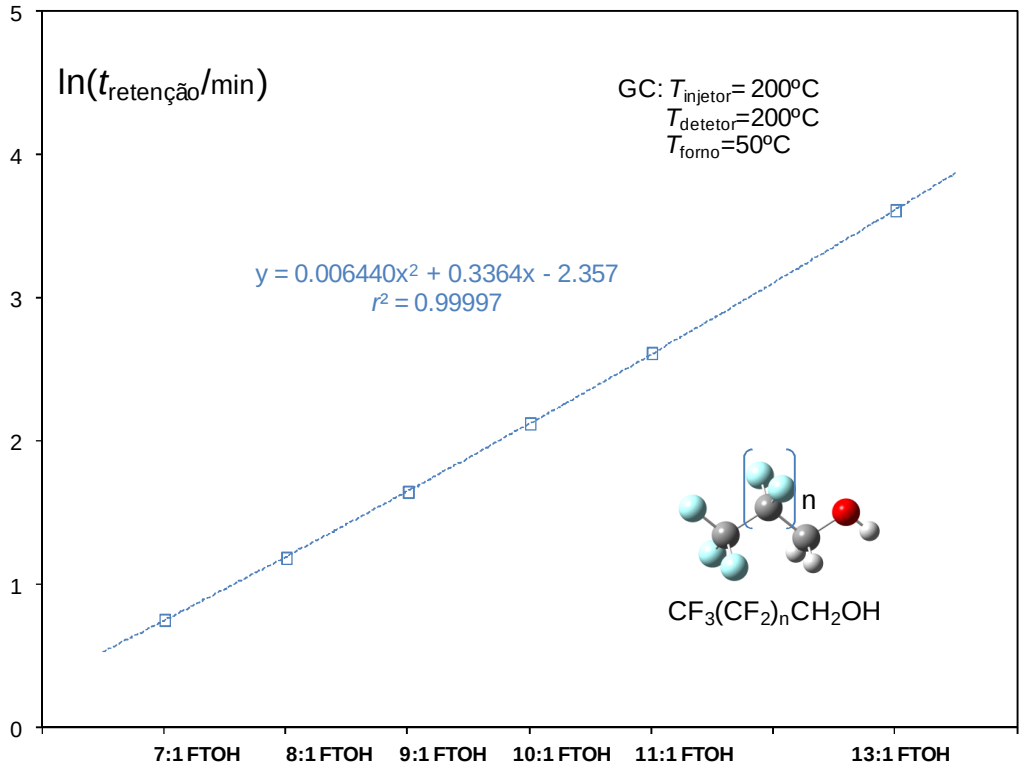


Figura 4.74. Representação gráfica dos tempos de retenção de uma série de álcoois perfluorados (*o*FTOH) num cromatógrafo em fase gasosa.

Assim, o sistema Thin Film VD permitiu determinar propriedades termodinâmicas de sublimação para dois álcoois perfluorados e complementar os resultados publicados noutro projeto relativamente ao equilíbrio de transição fásica de compostos da mesma série, de cadeia mais curta. Estes resultados comprovam que embora o objetivo primordial do sistema Thin Film VD seja a deposição de filmes finos por sublimação sob pressão reduzida, é possível determinar pressões de vapor e derivar propriedades termodinâmicas de transição fásica com elevada precisão. Seguidamente, são apresentados exemplos que evidenciam a relação entre algumas propriedades termofísicas e propriedades termodinâmicas de transição fásica com a morfologia de filmes finos de OSCs formados por sublimação (capítulo 4.7.). No último subcapítulo desta dissertação são apresentados e discutidos resultados experimentais relativos à análise topográfica da superfície de uma série de líquidos iónicos, depositados sobre placas de vidro revestidas por ITO (capítulo 4.8.).

4.7. Influência das Propriedades Estruturais e Termodinâmicas das Fases Condensadas na Morfologia dos Filmes Finos Produzidos por Sublimação sob Pressão Reduzida

No capítulo 3 foi apresentada uma série de resultados experimentais relativos à deposição de filmes finos de OSCs com o sistema Thin Film VD. Sucintamente, sobre placas de vidro revestidas com ITO e/ou sobre a superfície de um cristal de quartzo revestido a ouro, foram produzidos filmes finos de derivados da trifenilamina (TPB, TDAB e NPB), filmes finos de complexos metálicos (*mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3), filmes finos de rubreno e filmes finos de uma série de líquidos iónicos ($[C_1C_1im][Ntf_2]$, $[C_2C_1im][Ntf_2]$, $[C_3C_1im][Ntf_2]$, $[C_4C_1im][Ntf_2]$, $[C_5C_1im][Ntf_2]$, $[C_6C_1im][Ntf_2]$, $[C_7C_1im][Ntf_2]$, $[C_8C_1im][Ntf_2]$).

De acordo com a análise dos resultados, a topografia e espessura das nanoestruturas/filmes finos obtidos por sublimação sob pressão reduzida é dependente da pressão de vapor do material (fluxo molecular efundido), do tempo de efusão, assim como da natureza e temperatura do substrato. No entanto, mantendo todos estes fatores constantes, verificaram-se em alguns casos diferentes topologias para materiais de natureza química semelhante. Por exemplo, para os complexos metálicos foram obtidas nanoestruturas/filmes de topografia desigual, embora a constituição química destes materiais apenas difira no metal central (capítulo 4.7.1.). Para algumas trifenilaminas, por sublimação sob pressão reduzida, são obtidas nanoestruturas amorfas, contudo, para outras (nomeadamente, TDAB), a natureza dos filmes é mais cristalina (capítulo 4.7.2.). São ainda apresentadas nanoestruturas e filmes finos relativos a outros semicondutores orgânicos (capítulo 4.7.3.).

Para os líquidos iónicos derivados do catião imidazólio com cadeia alquílica (C_1C_1im a C_8C_1im), algumas propriedades topográficas das nanoestruturas obtidas relacionam-se com os resultados termodinâmicos relativos ao equilíbrio de sublimação e são diretamente influenciadas pela tensão superficial/interfacial destes materiais. Para esta série de ILs, os resultados são apresentados em detalhe no capítulo 4.8.

4.7.1. Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq_3)

A figura 4.75. apresenta a topografia de várias nanoestruturas de *mer*-Alq_3, *mer*-Gaq_3 e *fac*-Inq_3, depositadas por sublimação sob pressão reduzida sobre placas de vidro revestidas por ITO e/ou cristais de quartzo revestidos com ouro. Ambos os compostos foram sublimados a T=573 K (p≈0.5 Pa) durante 60 minutos. Relativamente aos substratos, a superfície de ITO foi mantida à temperatura ambiente e a superfície de ouro refrigerada a T=263 K.

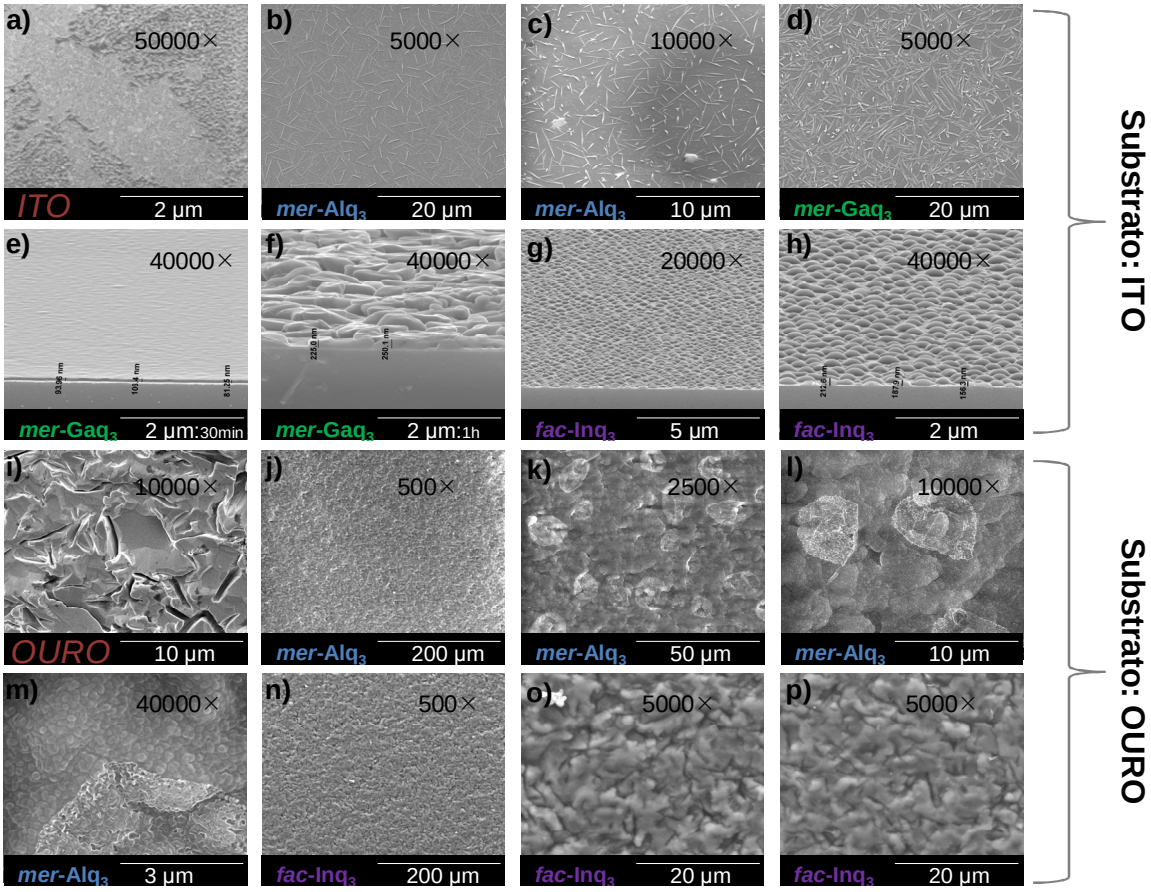


Figura 4.75. Imagens topográficas de filmes finos de Mq_3 produzidos por sublimação sob pressão reduzida: superfície de vidro revestida com ITO (a); filmes finos de Mq_3 depositados sobre a superfície de vidro/ITO (b-h); superfície de ouro (i); filmes finos de Mq_3 depositados sobre a superfície de ouro (j-p). Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

Estas imagens indicam que *mer*-Alq_3 e *mer*-Gaq_3 formam cristais bem definidos sobre a superfície de ITO (b, c, d, e, f), enquanto *fac*-Inq_3 forma estruturas, aparentemente, de maior amorficidade (g, h). Estes resultados sugerem que a isomerização destes compostos é também condicionante da morfologia dos seus filmes finos produzidos por sublimação sob pressão reduzida.

A topografia dos filmes depositados sobre a superfície de ouro é visivelmente mais amorfa. A superfície do cristal de quartzo revestido com ouro (i) apresenta muito maior rugosidade e adicionalmente as interações com os compostos orgânicos são mais fortes. Assim, a mobilidade superficial das nanoestruturas de Mq_3 na superfície do cristal de quartzo revestido com ouro é consideravelmente inferior à verificada na superfície de vidro revestida por ITO (a). Contudo, a formação de materiais amorfos de *mer*-Alq_3 (contrariamente aos cristais obtidos sobre a superfície de ITO) é condicionada pela refrigeração do cristal.

Na figura 4.76. são apresentadas imagens mais detalhadas de estruturas de *mer*-Alq_3 e *fac*-Inq_3 depositadas sobre placas de vidro revestidas e/ou não revestidas com ITO. Em ambos os casos, o substrato foi mantido à temperatura ambiente.

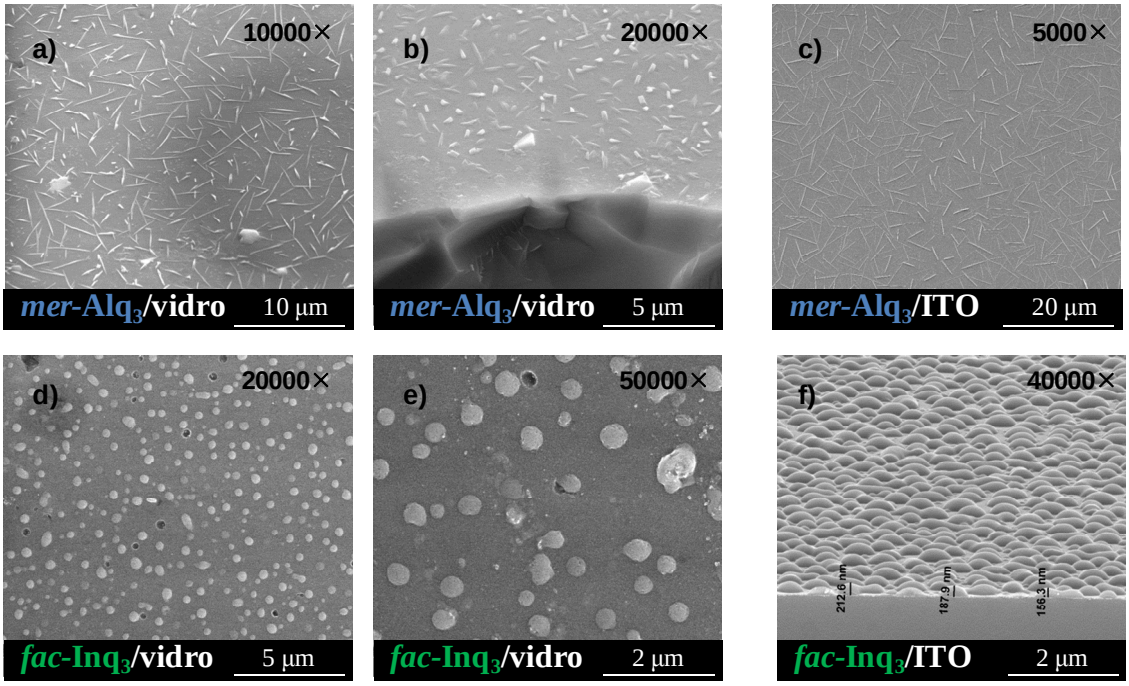


Figura 4.76. Imagens topográficas de filmes finos de Mq_3 (*mer*-Alq_3 e *fac*-Inq_3) produzidos por sublimação sob pressão reduzida: filmes finos de Mq_3 depositados sobre a superfície de vidro (a, b, d, e); filmes finos de Mq_3 depositados sobre a superfície de ITO (c, f). Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

Como se observa, nas mesmas condições experimentais, a deposição de filmes finos de *mer*-Alq_3 e *fac*-Inq_3 sobre a superfície de um vidro, ou de um vidro revestido por ITO, conduz à formação de nanoestruturas de topologia distinta: nanoestruturas cristalinas para Alq_3 e nanoestruturas amorfas para Inq_3.

De acordo com a análise estrutural e supramolecular, Alq_3 e Inq_3 apresentam conformações moleculares contrárias (meridional para Al, facial para In) e empacotamentos cristalinos distintos. Os resultados relativos ao equilíbrio de transição fásica indicam menores entalpias de fusão e sublimação para *fac*-Inq_3 (*mer*-Alq_3, $\Delta_s^g H_m$=192.6 kJ/mol e $\Delta_s^l H_m$=32.4 kJ/mol; *fac*-Inq_3, $\Delta_s^g H_m$=189.9 kJ/mol e $\Delta_s^l H_m$=26.6 kJ/mol). A mesma tendência é observada nas entropias de transição fásica (*mer*-Alq_3, $\Delta_s^g S_m$=242.9 J/(K.mol) e $\Delta_s^l S_m$=32.4 J/(K.mol); *fac*-Inq_3, $\Delta_s^g S_m$=28.0 J/(K.mol) e $\Delta_s^l S_m$=242.9 J/(K.mol)). Estes resultados sugerem que a fase líquida de *fac*-Inq_3 é mais estável que a fase líquida de *mer*-Alq_3 (*mer*-Alq_3, $\Delta_l^g H_m$=160.2.6 kJ/mol e $\Delta_l^g S_m$=210.5 J/(K.mol); *fac*-Inq_3, $\Delta_l^g H_m$=163.3 kJ/mol e $\Delta_l^g S_m$=205.9 J/(K.mol)). Similarmente, é expectável que a fase amorfa/*glass* (*frozen liquid*) de *fac*-Inq_3 seja termodinamicamente favorecida (as interações intermoleculares num estado *glass* são sempre muito mais fracas que as existentes num cristal).

Assim, estes valores relacionam-se, possivelmente, com a maior tendência de Inq_3 em formar estruturas amorfas (sobre a superfície de vidro e de ITO), ou seja, *fac*-Inq_3 não apresenta o mesmo ganho entálpico em formar estruturas cristalinas e por conseguinte, a maior entropia da fase amorfa leva à formação de estruturas amorfas/*glass* de *fac*-Inq_3.

4.7.2. Materiais Derivados da Trifenilamina

A figura 4.77. apresenta a topografia de dois derivados da trifenilamina, TPB e TDAB, depositados por sublimação sob pressão reduzida sobre placas de vidro revestidas por ITO e/ou cristais de quartzo revestidos com ouro. Os compostos foram sublimados a *T*=500 K (TPB) e *T*=508 K (TDAB) durante 180 minutos. Relativamente aos substratos, a superfície de ITO foi mantida à temperatura ambiente (*T*≈298 K) e a superfície de ouro refrigerada a *T*=263 K.

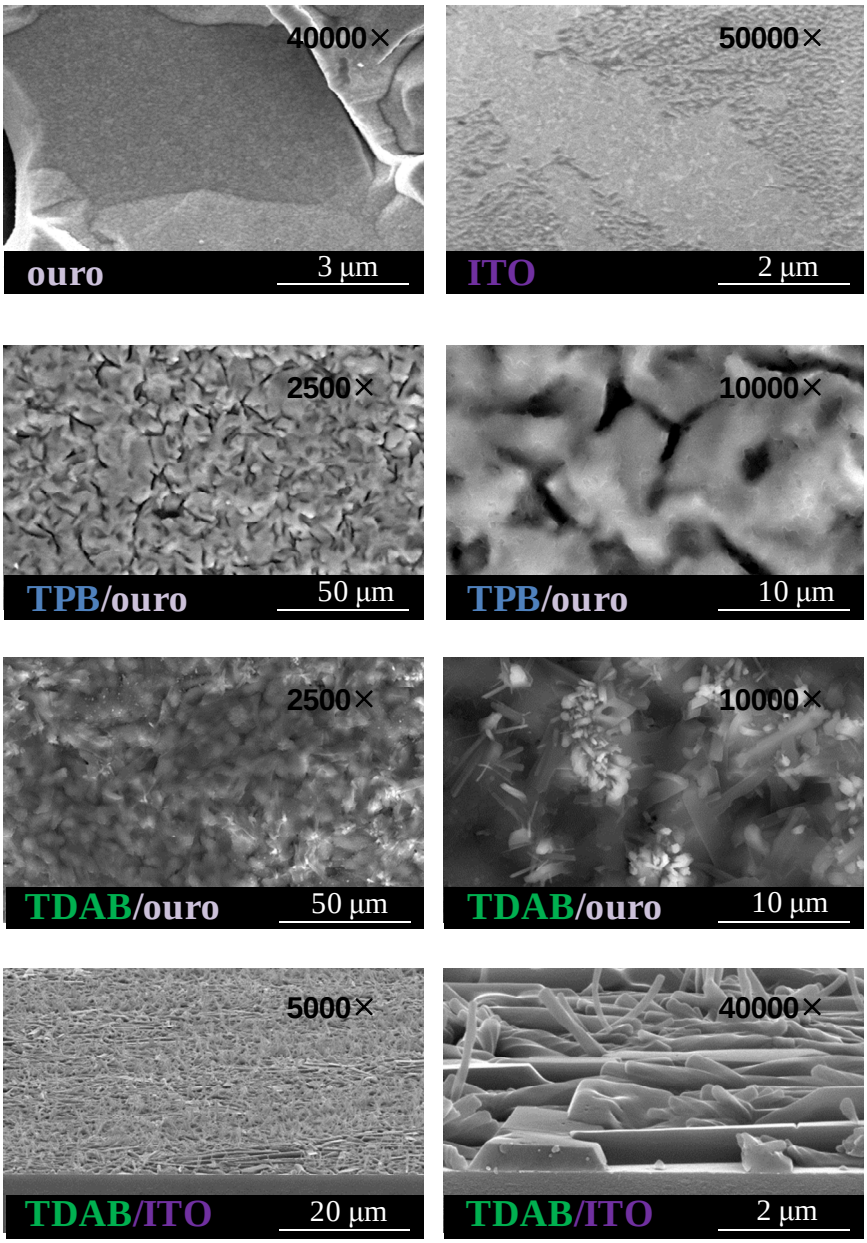


Figura 4.77. Imagens topográficas de filmes finos de TPB e TDAB produzidos por sublimação sob pressão reduzida sobre a superfície de ouro e de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

De acordo com as imagens, nas mesmas condições experimentais de deposição, TPB forma filmes amorfos, enquanto TDAB forma nanoestruturas cristalinas bem definidas. Além disso, observa-se que TDAB forma cristais em substratos de natureza, temperatura e rugosidade distinta (ouro e ITO).

Na análise termodinâmica dos equilíbrios de transição fásica, verificou-se que TDAB apresenta uma entalpia de fusão superior a TPB (TDAB - 49.7 kJ/mol; TPB - 35.0 kJ/mol) e as entalpias de sublimação são semelhantes para os dois compostos (TDAB - 200.8 kJ/mol; TPB - 198.5 kJ/mol). A diferenciação observada nas entalpias de fusão foi relacionada com a maior tendência de TPB em formar dímeros em fase líquida, pelo que a energia coesiva da fase líquida de TPB é superior à verificada para TDAB (entalpias de vaporização, TDAB - 151.1 kJ/mol; TPB - 163.5 kJ/mol). Estes resultados demonstram que a fase líquida de TPB é mais estável que a fase líquida de TDAB e similarmente, é expectável que a fase amorfa de TPB seja termodinamicamente favorecida, de acordo com o mesmo raciocínio aplicado para *fac*-Inq_3 e *mer*-Alq_3.

Assim, as diferentes propriedades estruturais e termodinâmicas (diferenciação nas entalpias e entropias de transição fásica e nas constantes de associação em fase líquida) de TDAB e TPB relacionam-se diretamente com a morfologia dos filmes finos produzidos por sublimação sob pressão reduzida (cristais para TDAB, estruturas amorfas para TPB). A grande tendência de TDAB para formar estruturas cristalinas está de acordo com as evidências experimentais que indicam que TDAB não apresenta transição vítrea.

4.7.3. Outros Sistemas

Embora a natureza química, a rugosidade e a temperatura dos substratos influencie significativamente a morfologia dos filmes finos, geralmente, a maioria dos materiais semicondutores orgânicos depositados por sublimação sob pressão reduzida forma nanoestruturas de elevada amorficidade. Usualmente, os semicondutores orgânicos apresentam elevada estabilidade térmica e baixas pressões de vapor, pelo que é necessário utilizar elevadas temperaturas de sublimação. Desta forma, a diferença de temperaturas entre o vapor efundido e o substrato é bastante elevada (geralmente superior a 200 K) e o vapor condensa imediatamente e adquire uma estrutura amorfa. Em alguns casos, apesar de se efetuar um arrefecimento rápido da fase gasosa ou líquida, verifica-se a cristalização do material, como é exemplo o TDAB e algumas moléculas planas e simétricas, cuja transição vítrea é inexistente. Geralmente, este tipo de materiais não é utilizado na maioria dos dispositivos eletrónicos, nomeadamente OLEDs, visto que a formação de filmes contínuos (e respetivos contactos interfaciais) é bastante dificultada em nanoestruturas cristalinas.
A figura 4.78. apresenta a topografia de vários sistemas amorfos (NPB, *fac*-Inq_3, rubreno) e a topografia cristalina de TDAB. Como se observa, para sistemas amorfos, o aumento do tempo de deposição conduz a uma maior taxa de ocupação da superfície do substrato, enquanto TDAB forma cristais bem definidos. A topologia de TDAB não viabiliza a formação de um filme contínuo e dificulta os contactos interfaciais com outros materiais (compósitos e/ou híbridos). No caso dos filmes amorfos, a formação de um filme contínuo pode ser induzida com elevados tempos de deposição e com um aumento da mobilidade superficial dos *clusters* formados. Nestes casos, deve-se proceder a processos de *annealing*, contudo, é necessário considerar os valores de temperatura de transição vítrea dos OSCs constituintes do filme/compósito, para que a natureza das nanoestruturas se mantenha amorfa.

A utilização de líquidos iónicos como componentes de dispositivos eletrónicos pode viabilizar os contactos interfaciais entre as camadas orgânicas e possibilitar a formação de filmes contínuos. Com esse propósito, foram depositados (por vaporização sob pressão reduzida) vários líquidos iónicos sobre a superfície de ITO e de acordo com os resultados experimentais, a morfologia das nanoestruturas formadas é dependente da estrutura, estabilidade fásica e tensão superficial/interfacial de cada IL (capítulo 4.8.).

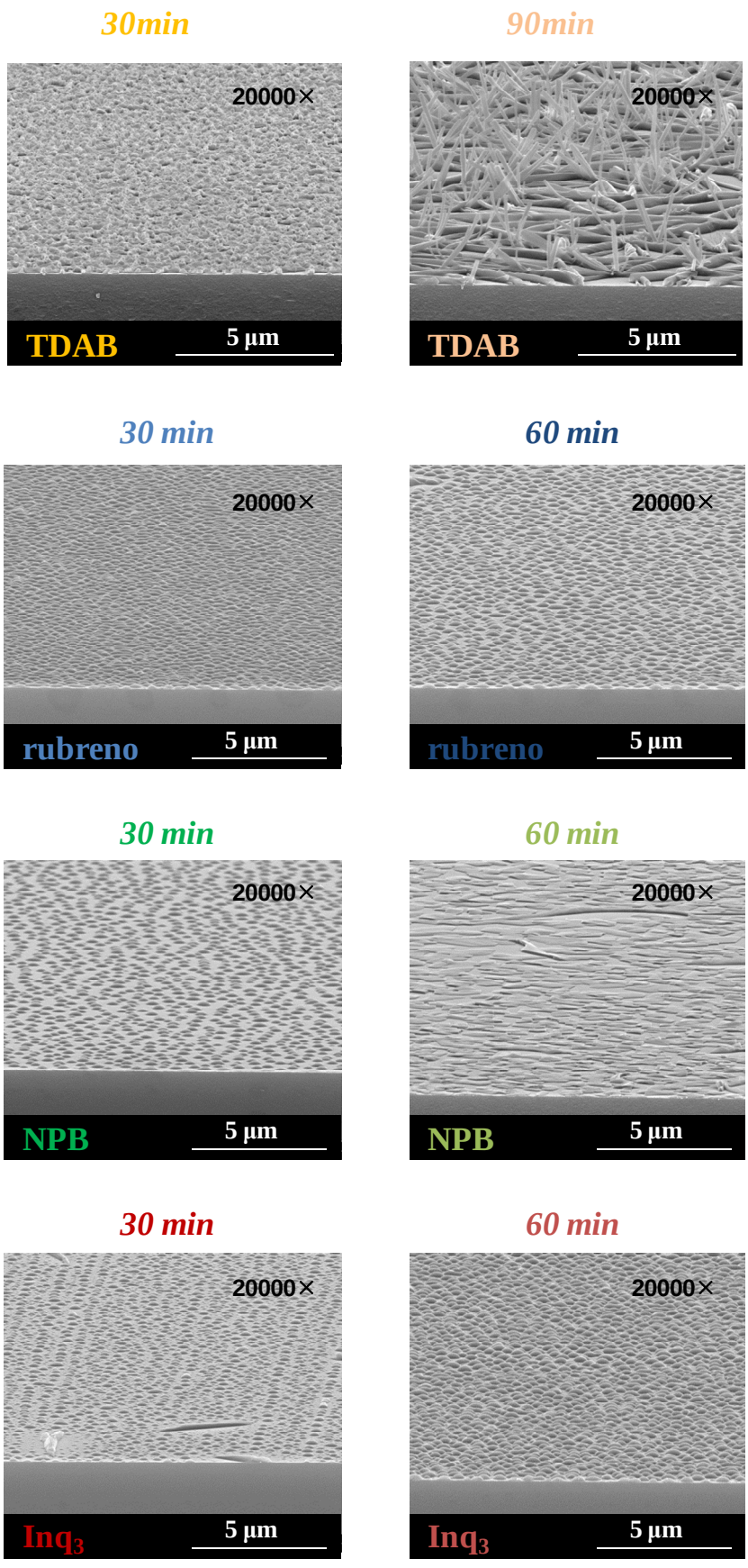


Figura 4.78. Imagens topográficas de filmes finos de TDAB, rubreno, NPB e Inq_3 produzidos por sublimação sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 15.00 kV).

4.8. Análise Topográfica de Filmes Finos de Líquidos Iónicos Depositados com o Sistema Thin Film VD

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados experimentais relativos à deposição de filmes finos (com o sistema Thin Film VD) de uma série de líquidos iónicos: $[C_1C_1im][Ntf_2]$, $[C_2C_1im][Ntf_2]$, $[C_3C_1im][Ntf_2]$, $[C_4C_1im][Ntf_2]$, $[C_5C_1im][Ntf_2]$, $[C_6C_1im][Ntf_2]$, $[C_7C_1im][Ntf_2]$, e $[C_8C_1im][Ntf_2]$.

O conhecimento da volatilidade destes compostos (determinada por Rocha e Santos) [4.175] permitiu a sua deposição por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de placas de vidro revestidas por ITO. Para todos os compostos, foi monitorizada uma temperatura de vaporização correspondente a uma pressão de vapor fixa de $p \approx 0.1$ Pa: $[C_1C_1im][Ntf_2]$, $T_{vap} = 490.2$ K; $[C_2C_1im][Ntf_2]$, $T_{vap} = 487.1$ K; $[C_3C_1im][Ntf_2]$, $T_{vap} = 484.2$ K; $[C_4C_1im][Ntf_2]$, $T_{vap} = 486.1$ K; $[C_5C_1im][Ntf_2]$, $T_{vap} = 486.6$ K; $[C_6C_1im][Ntf_2]$, $T_{vap} = 487.7$ K; $[C_7C_1im][Ntf_2]$, $T_{vap} = 490.7$ K; $[C_8C_1im][Ntf_2]$, $T_{vap} = 495.6$ K. Foi utilizada uma célula de efusão (C2) e foram efetuadas deposições a diferentes tempos de efusão: 15, 30 e 60 minutos. O substrato foi mantido a uma temperatura de $T \approx 298$ K.

As figuras 4.79., 4.80., 4.81., 4.82., 4.83., 4.84., 4.85. e 4.86. apresentam, respetivamente, a topografia das nanoestruturas de $[C_1C_1im][Ntf_2]$, $[C_2C_1im][Ntf_2]$, $[C_3C_1im][Ntf_2]$, $[C_4C_1im][Ntf_2]$, $[C_5C_1im][Ntf_2]$, $[C_6C_1im][Ntf_2]$, $[C_7C_1im][Ntf_2]$ e $[C_8C_1im][Ntf_2]$, produzidas a diferentes tempos de efusão (15, 30 e 60 minutos) sobre uma superfície de ITO.

$[C_1C_1im][Ntf_2]$/ITO

T_{vap} = 490.2 K (p = 0.1 Pa)

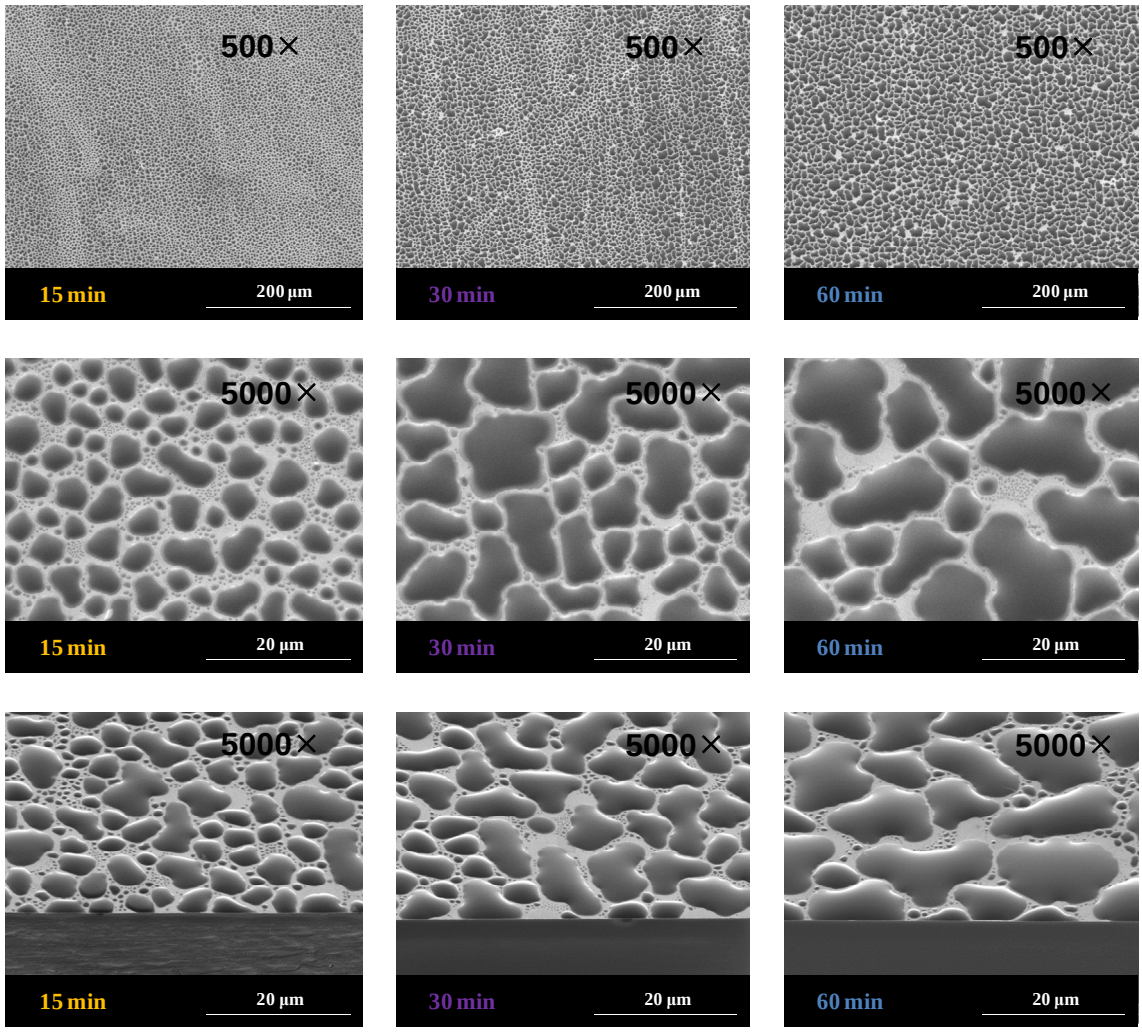


Figura 4.79. Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_1C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

$[C_2C_1im][Ntf_2]$/ITO

T_{vap} = 487.1 K (p = 0.1 Pa)

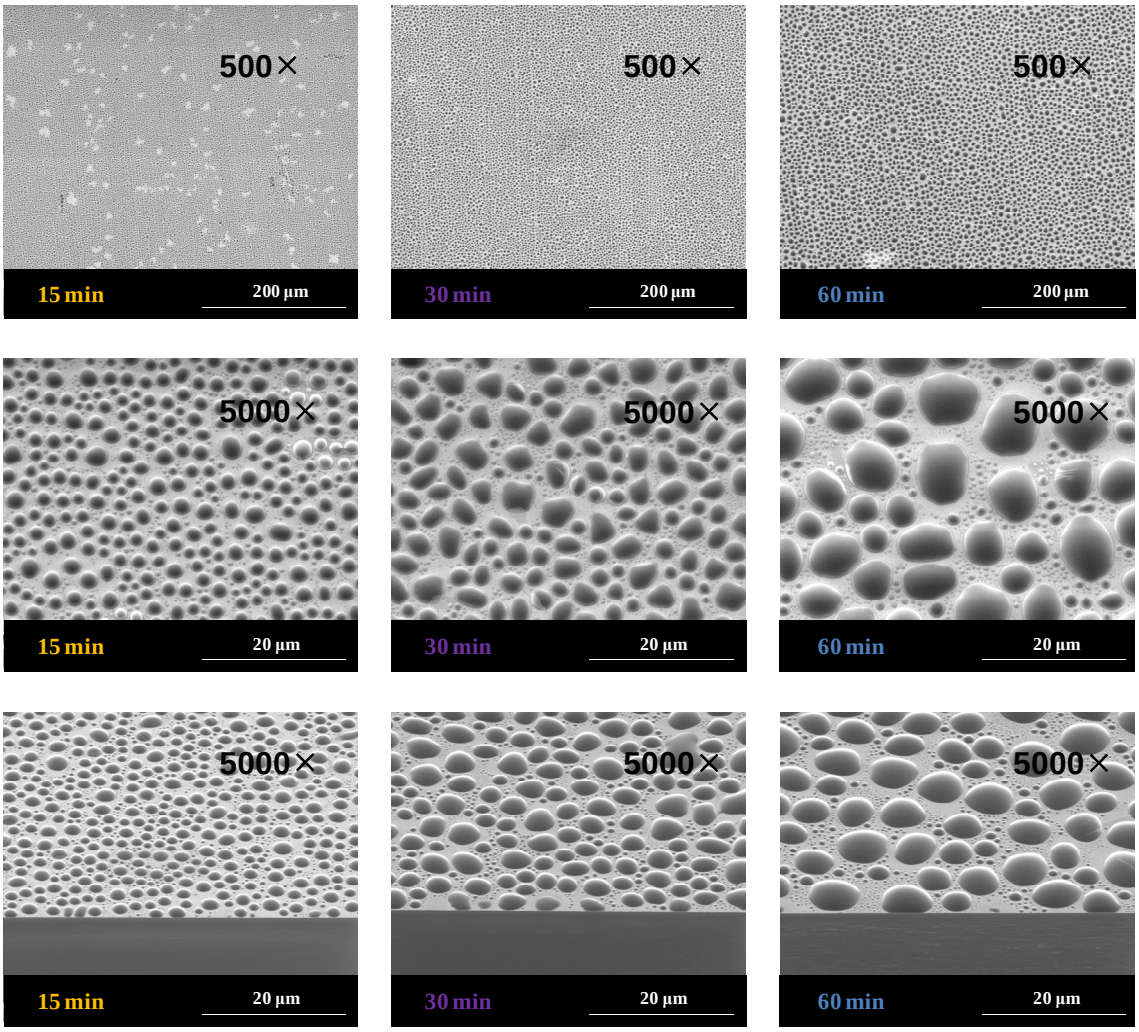


Figura 4.80. Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_2C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

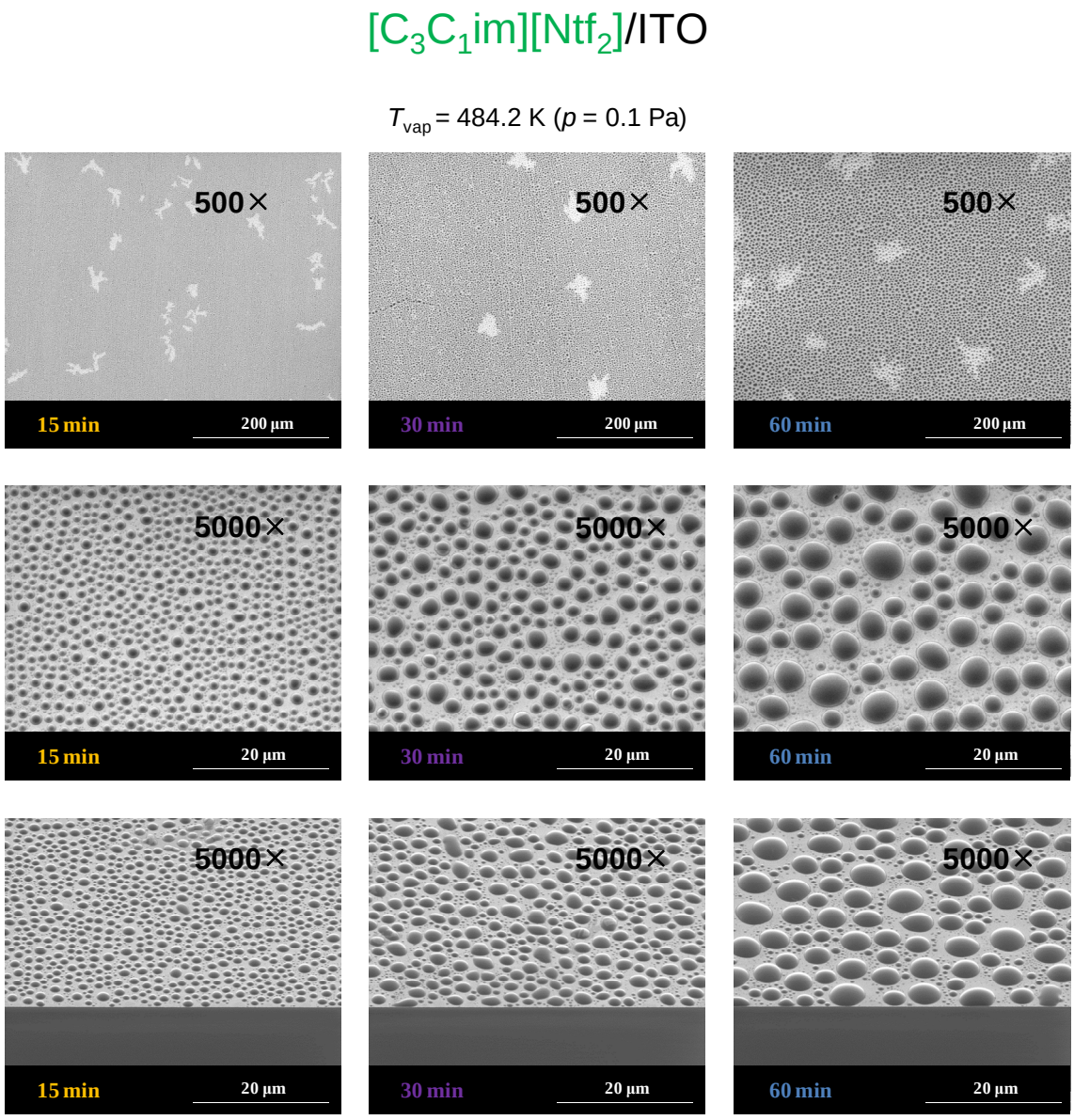


Figura 4.81. Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_3C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

$[C_4C_1im][Ntf_2]$/ITO

T_{vap} = 486.1 K (p = 0.1 Pa)

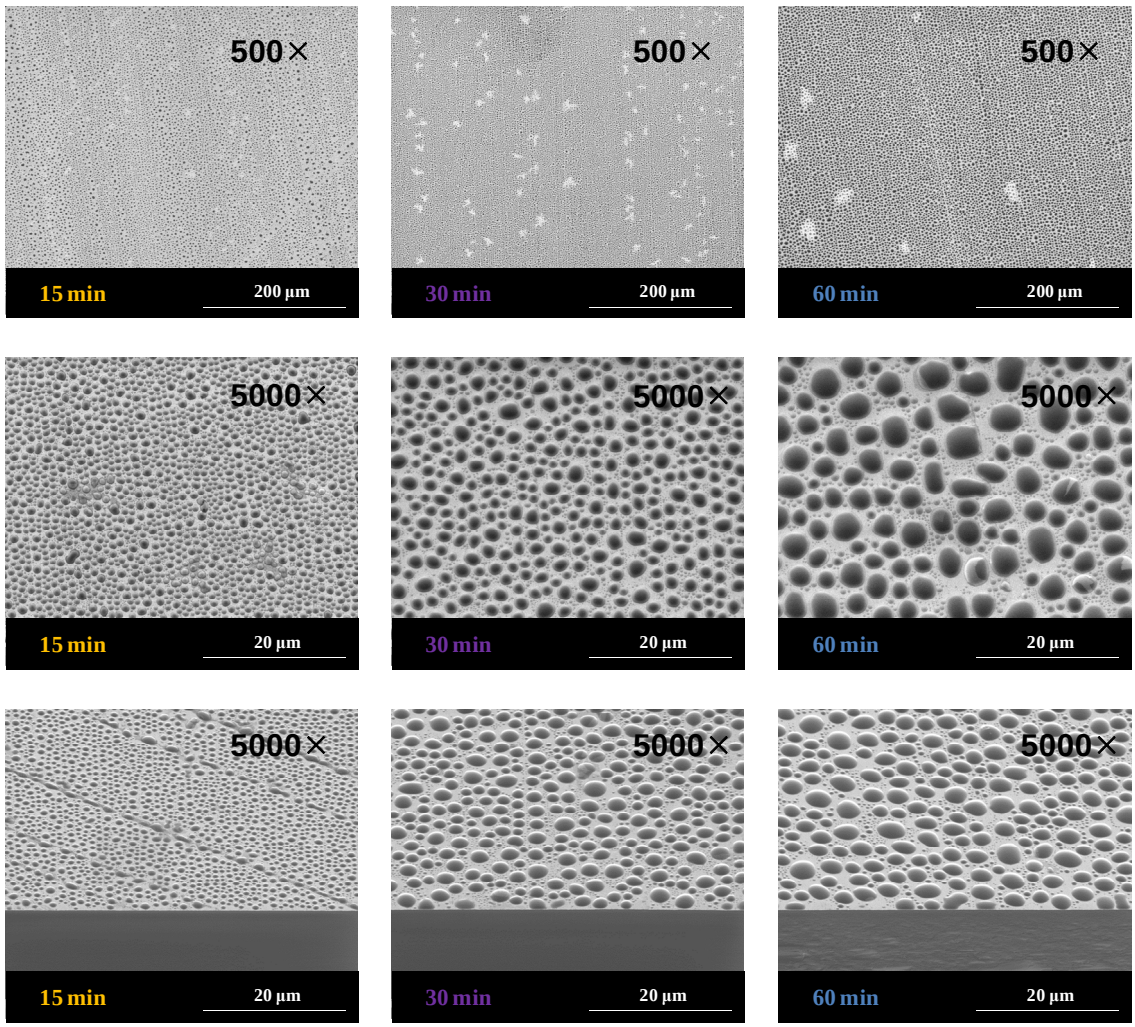


Figura 4.82. Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

$[C_5C_1im][Ntf_2]$/ITO

T_{vap} = 486.6 K (p = 0.1 Pa)

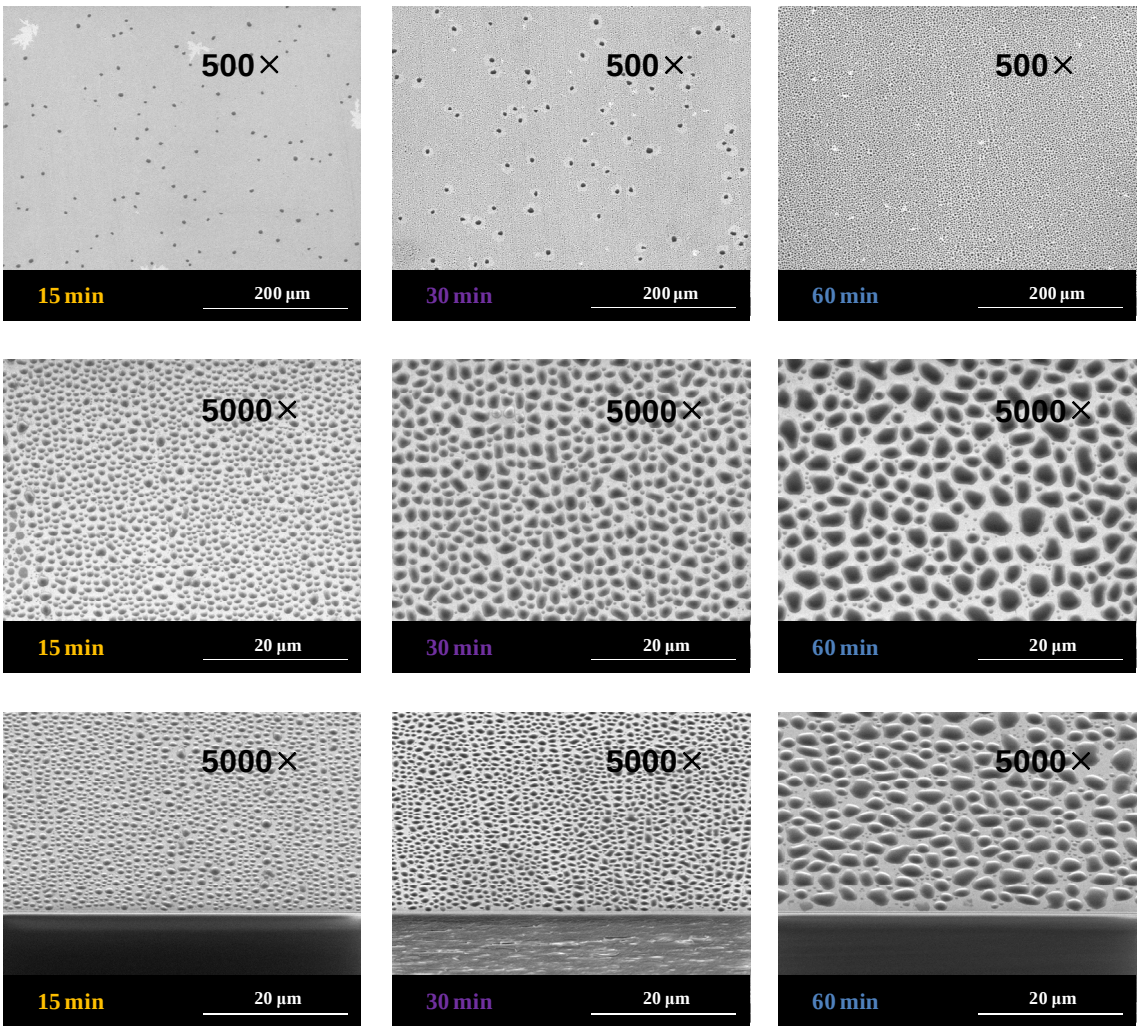


Figura 4.83. Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_5C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

$[C_6C_1im][Ntf_2]$/ITO

T_{vap} = 487.7 K (p = 0.1 Pa)

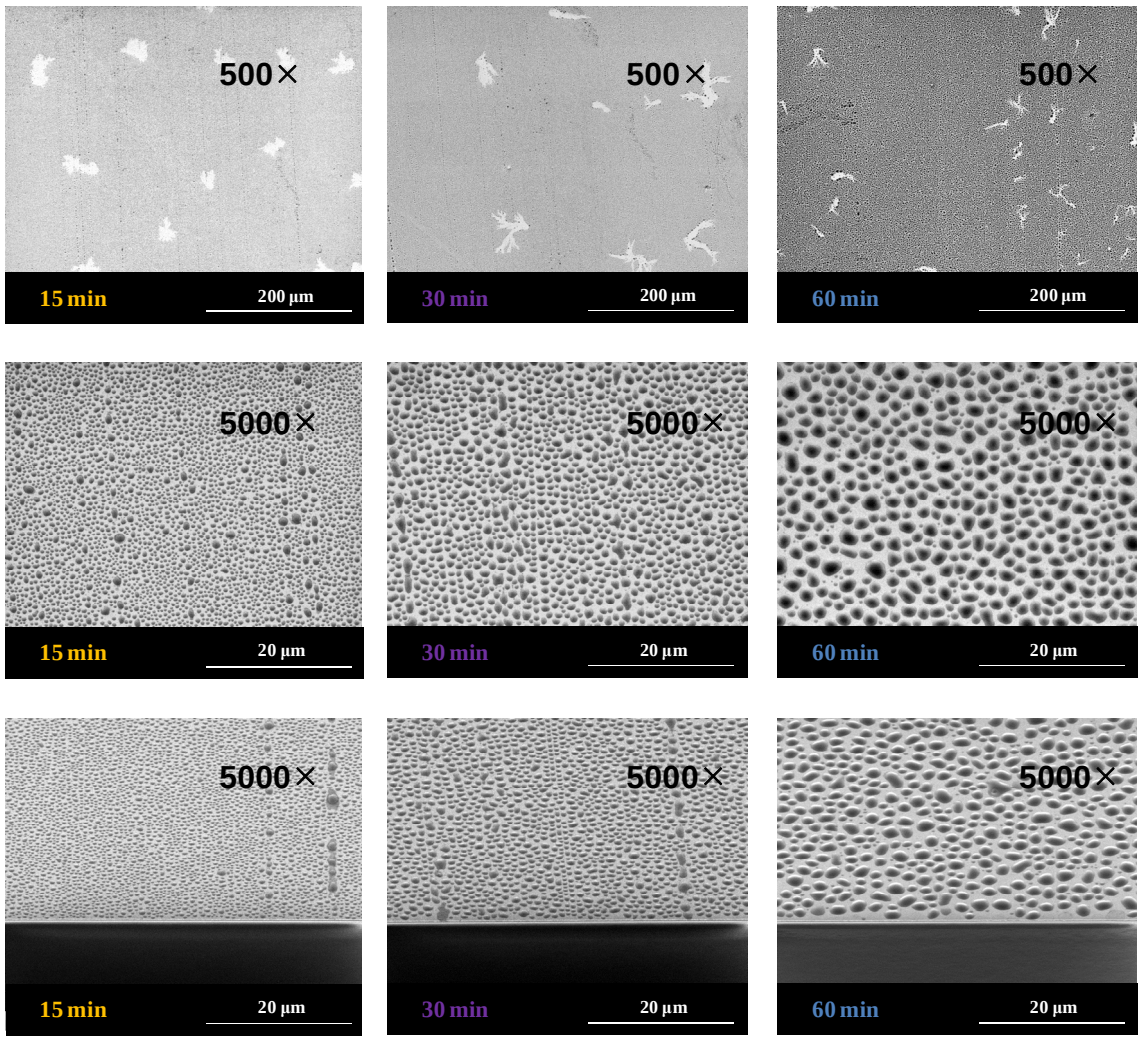


Figura 4.84. Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_6C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

$[C_7C_1im][Ntf_2]$/ITO

T_{vap} = 490.7 K (p = 0.1 Pa)

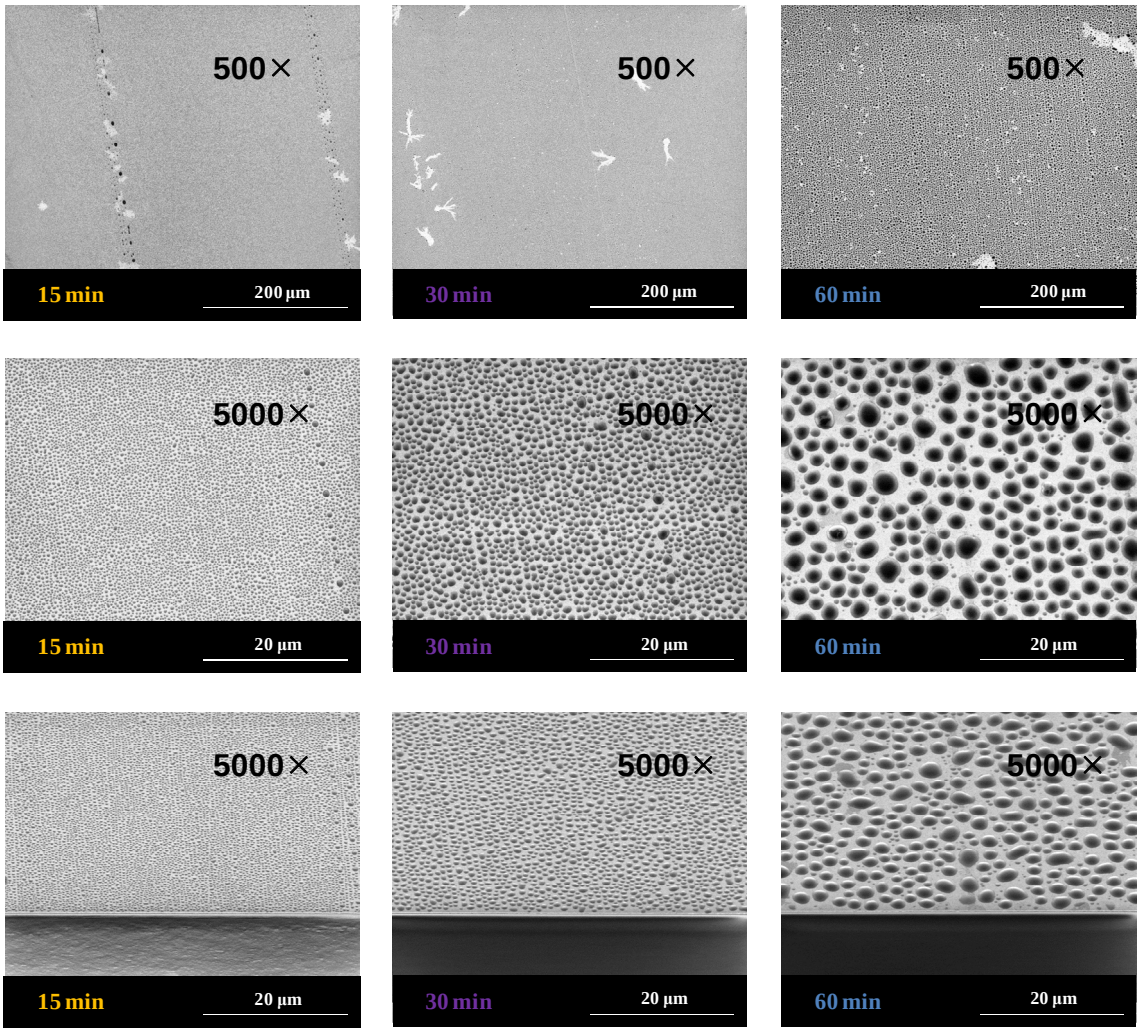


Figura 4.85. Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_7C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

$[C_8C_1im][Ntf_2]$/ITO

T_{vap} = 495.6 K (p = 0.1 Pa)

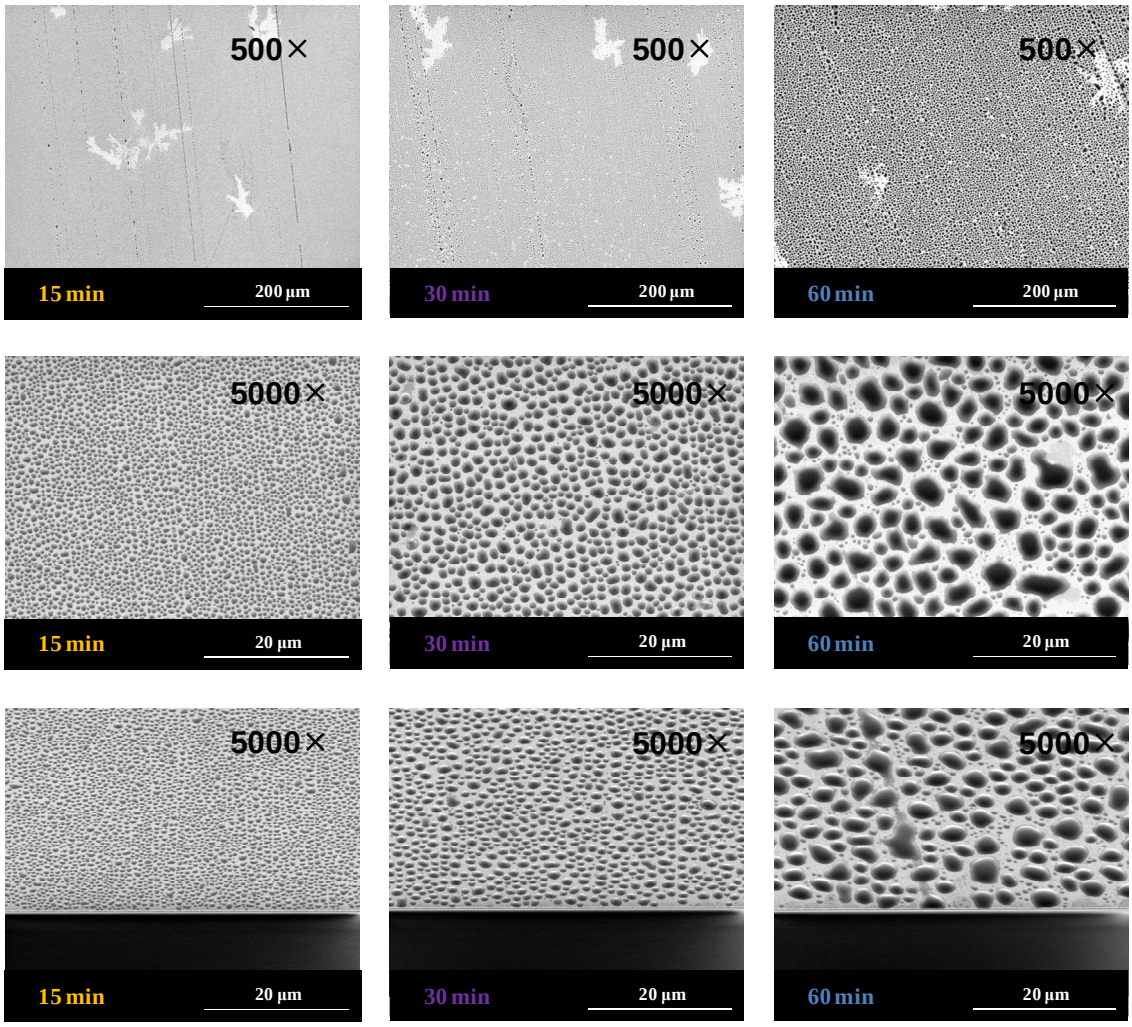


Figura 4.86. Imagens topográficas de nanoestruturas de $[C_8C_1im][Ntf_2]$ produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

Para os líquidos iónicos da série de $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8), as nanoestruturas apresentadas foram obtidas nas mesmas condições experimentais de deposição. De acordo com a análise topográfica, a vaporização sob pressão reduzida conduz à formação de nanogotículas de IL sobre a superfície de ITO. O tamanho e morfologia das gotículas é dependente das condições de deposição e relaciona-se com as propriedades estruturais e termofísicas de cada composto. Para todos os ILs, verifica-se que maiores tempos de efusão conduzem à diminuição do número de gotículas por unidade de área e, adicionalmente, o tamanho de cada gotícula é incrementado. Esta evidência experimental exemplifica o processo de coalescência de *clusters*, ou seja, maiores tempos de efusão conduzem a processos de pós-nucleação - o contacto entre *clusters* vizinhos promove a sua coalescência e são originadas ilhas de maior tamanho. A figura 4.87. exemplifica o processo de coalescência entre dois *clusters*. Neste exemplo, a energia do feixe de eletrões (5kV) desencadeou o processo de coalescência e formação de uma nova ilha.

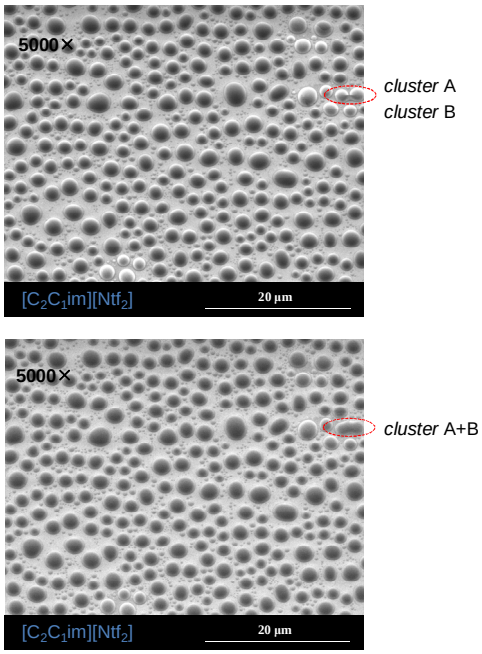


Figura 4.87. Exemplificação da coalescência entre duas nanogotículas de $[C_2C_1im][Ntf_2]$. Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

Para facilitar a comparação do tamanho e morfologia das nanogotículas formadas para cada líquido iónico, as figuras 4.88. e 4.89. apresentam a topografia das nanoestruturas produzidas com um tempo de efusão de 30 minutos. Adicionalmente, as figuras 4.90. e 4.91. apresentam a topografia das nanoestruturas produzidas com um tempo de efusão de 60 minutos (imagens com amplificação de 5000 ×).

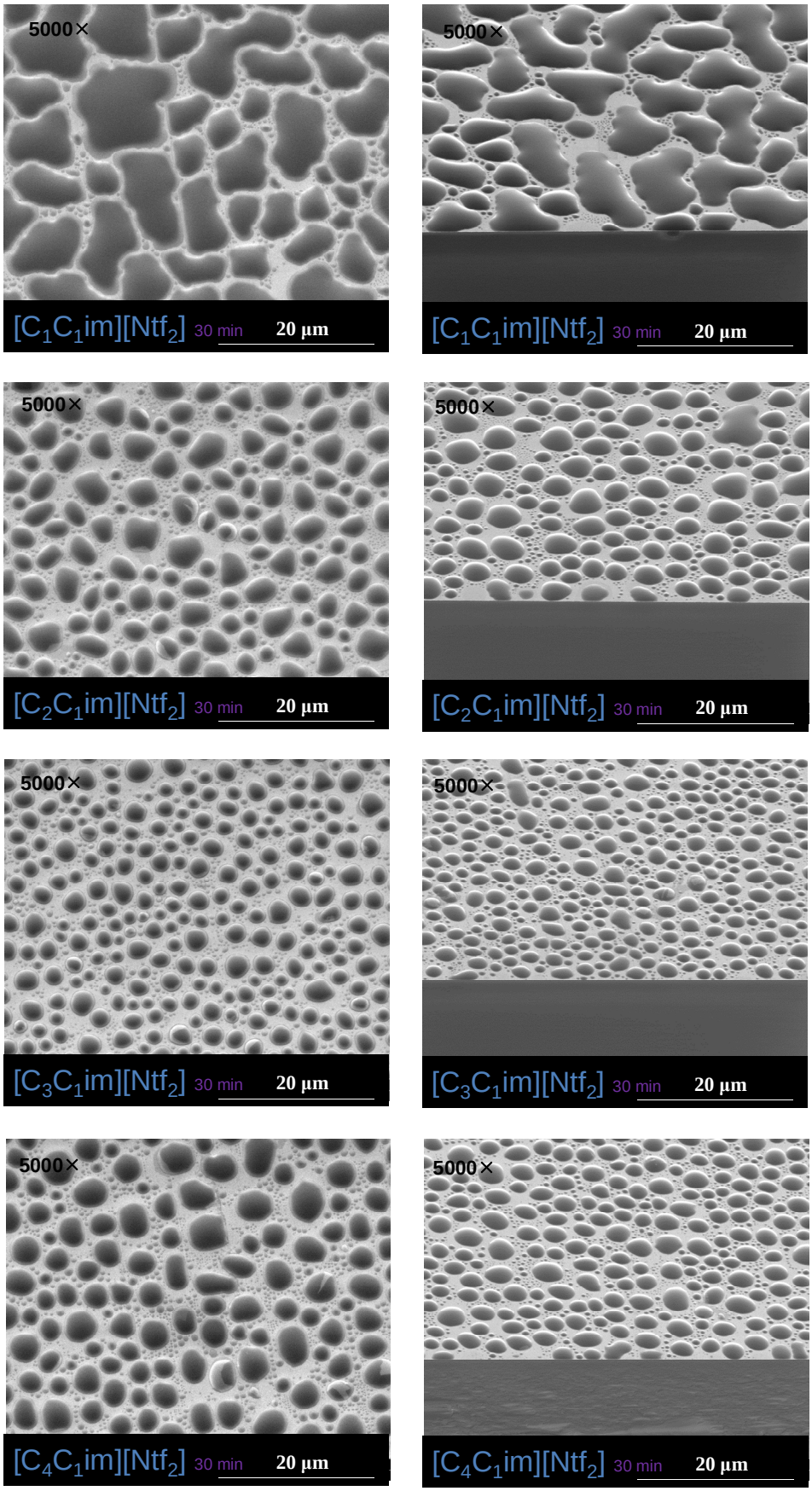


Figura 4.88. Topografia (vista de cima e vista de lado) de nanoestruturas de ILs (C1C1im a C4C1im) produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (30 minutos de efusão). Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

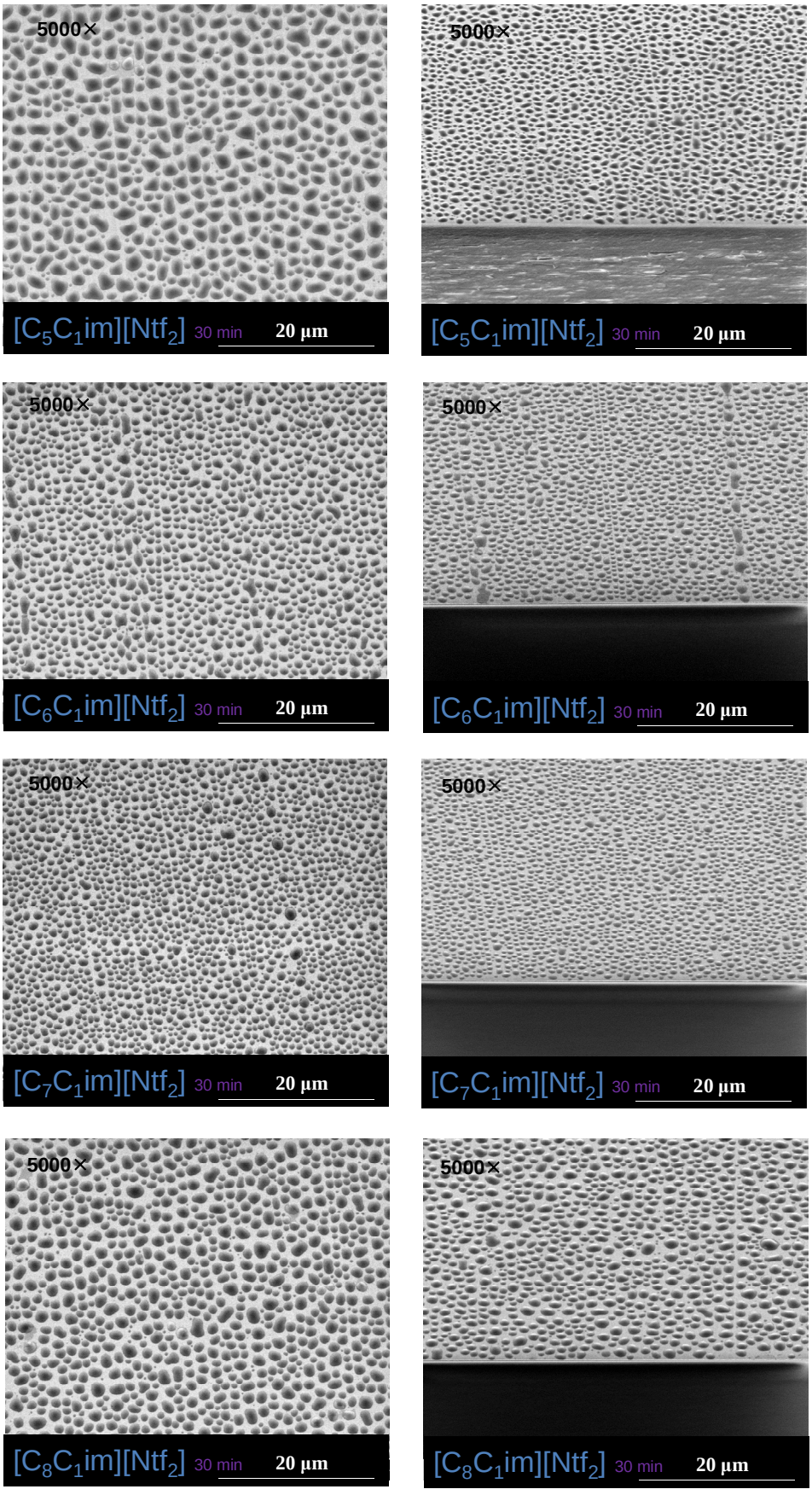


Figura 4.89. Topografia (vista de cima e vista de lado) de nanoestruturas de ILs (C5C1im a C8C1im) produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (30 minutos de efusão). Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

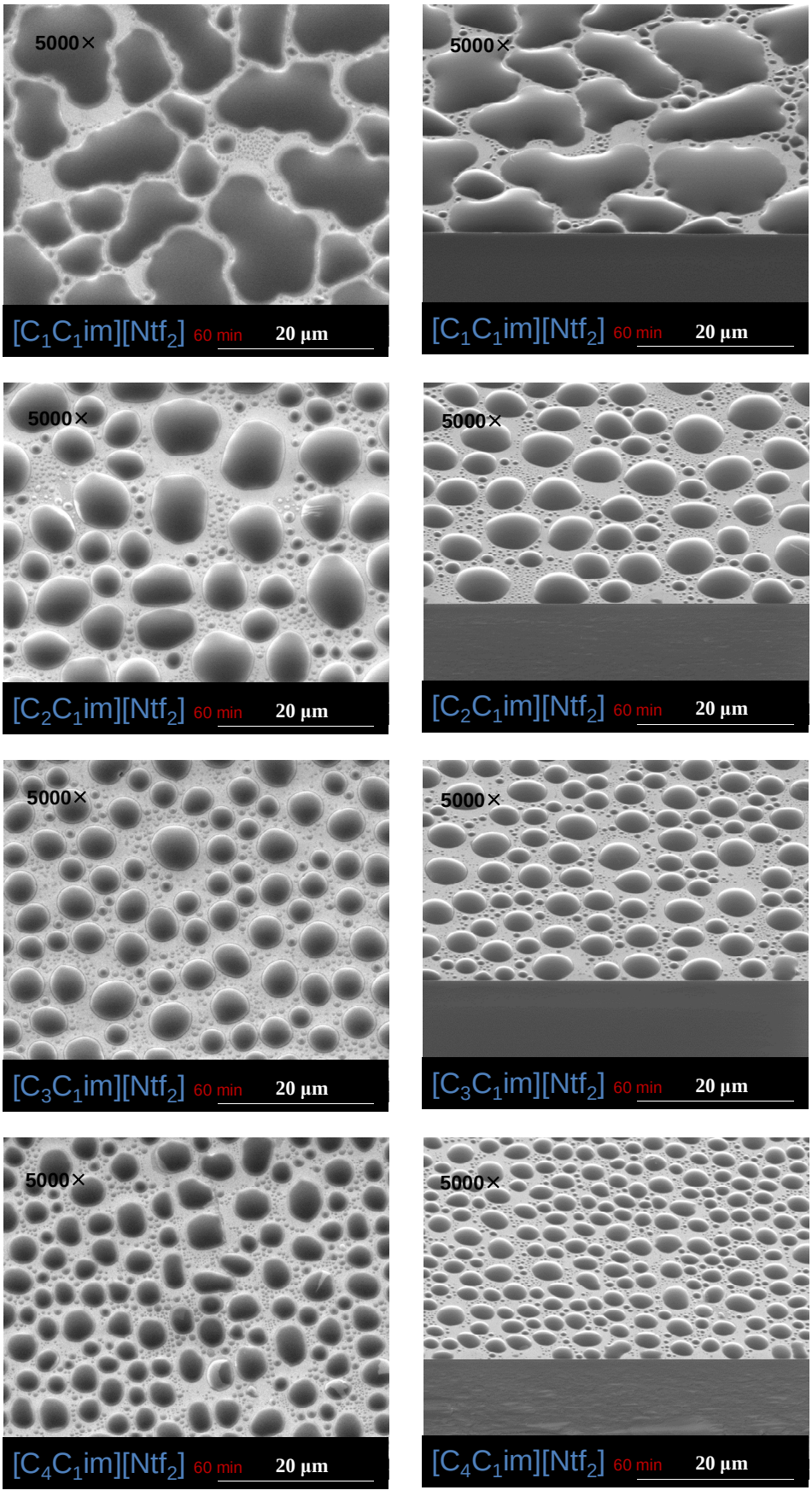


Figura 4.90. Topografia (vista de cima e vista de lado) de nanoestruturas de ILs (C1C1im a C4C1im) produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (60 minutos de efusão). Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

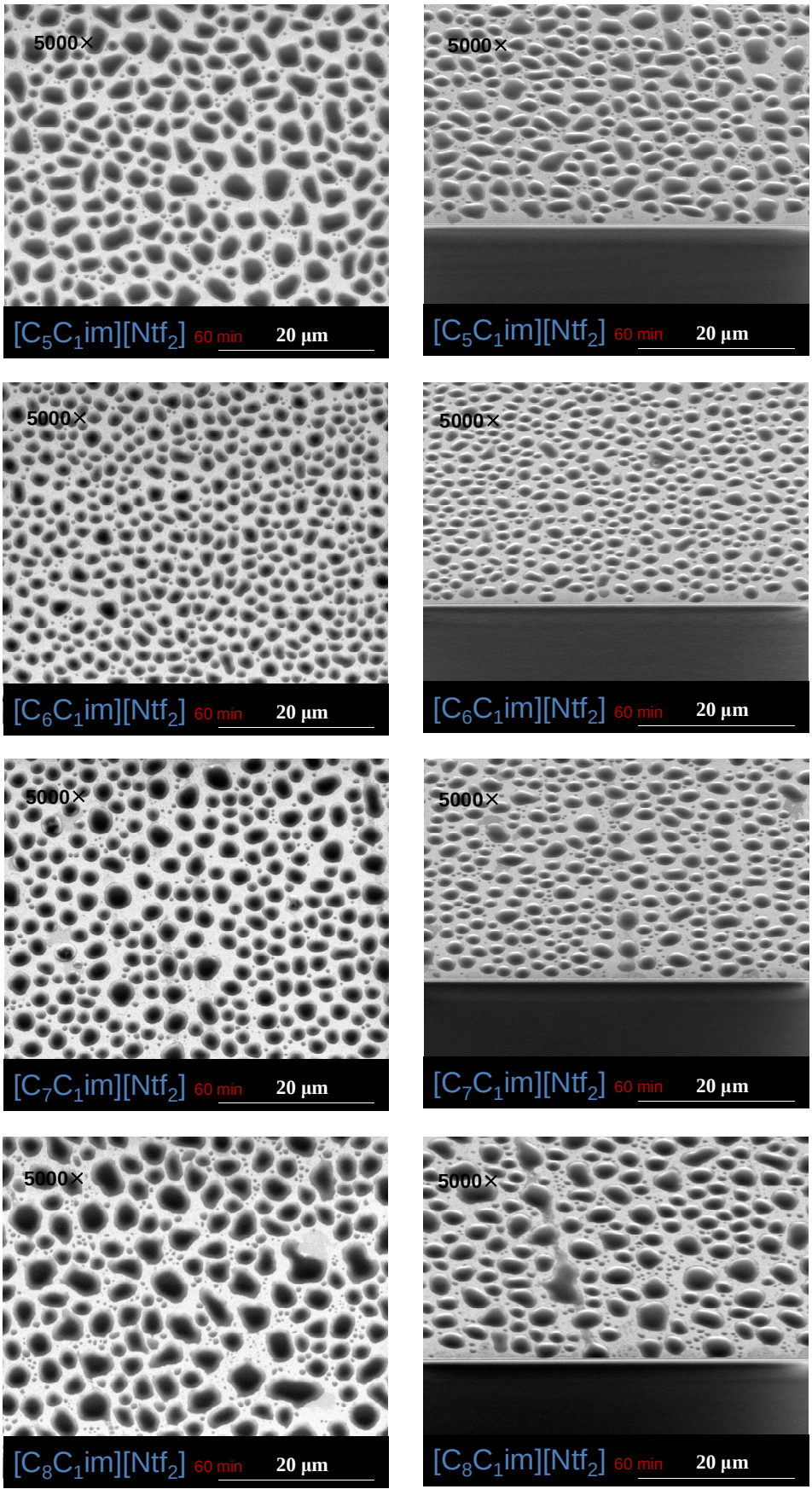


Figura 4.91. Topografia (vista de cima e vista de lado) de nanoestruturas de ILs (C5C1im a C8C1im) produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (60 minutos de efusão). Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

Para complementar os resultados obtidos, para cada líquido iónico, foi efetuada uma deposição independente durante 150 minutos (mantendo as restantes condições de deposição), com o propósito de se verificar a morfologia das nanoestruturas a tempos de efusão longos. Verificou-se a formação de um número bastante inferior de gotículas (mas de elevado tamanho) devido a processos de coalescência (figura 4.92.).

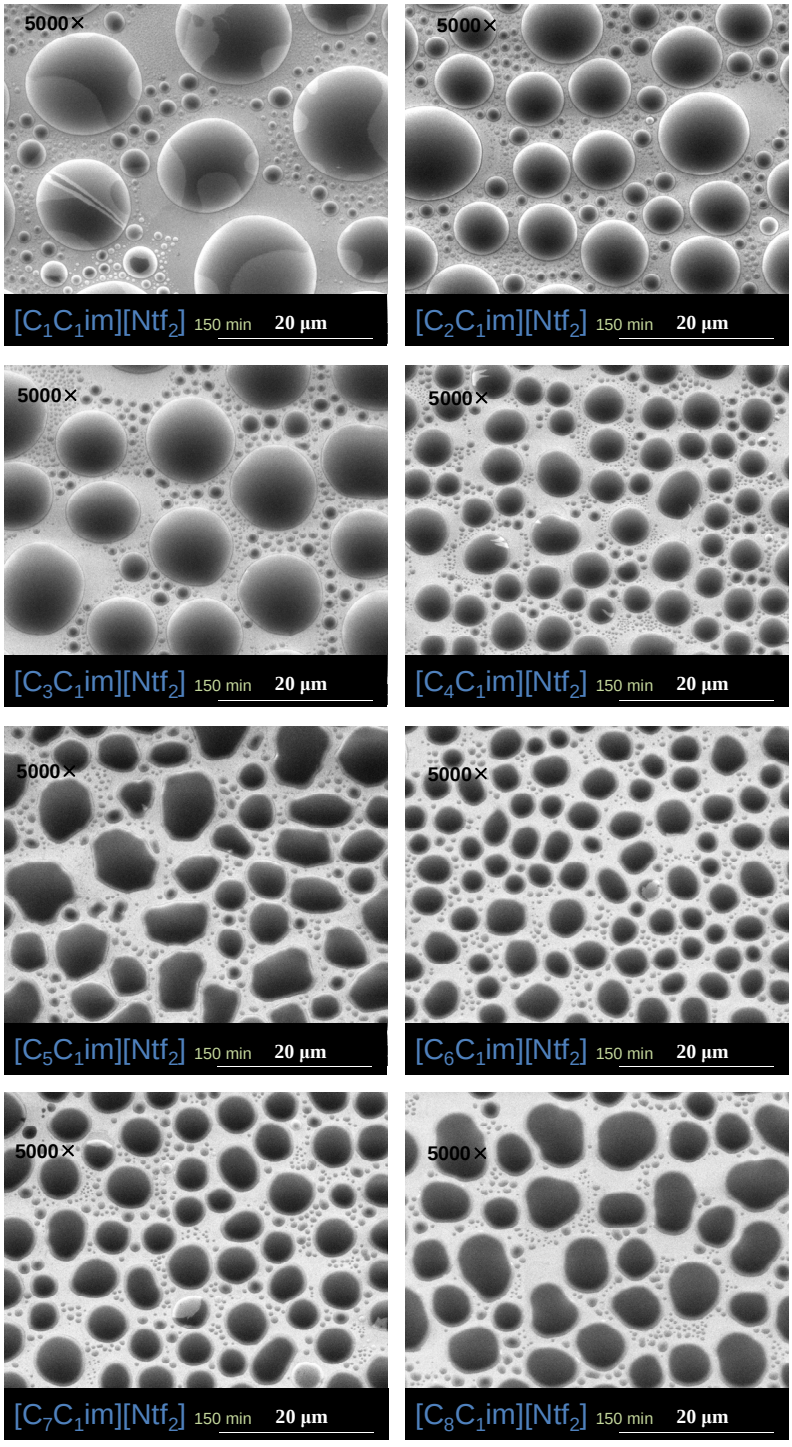


Figura 4.92. Topografia de nanoestruturas de ILs produzidas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO (150 minutos de efusão). Imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (deteção por SE, 5.00 kV).

Visivelmente, um aumento do tempo de efusão (15, 30, 60 a 150 minutos) conduz à formação de um menor número de gotículas e ao aumento do seu tamanho (área). Utilizando um programa de tratamento de imagens, nomeadamente o software *ImageJ*, é possível quantificar o número e a área de cada nanogotícula. Esta análise foi efetuada nas imagens obtidas com uma amplificação de 500 ×, as quais fornecem maior informação (segundo o plano xOy) sobre a superfície de IL revestida com ITO.

As representações gráficas da figura 4.93. ilustram o número de partículas e respetiva percentagem da superfície de substrato ocupada, em função do tamanho de cada partícula. A análise geral dos resultados relativos à deposição por vaporização sob pressão reduzida de todos os ILs da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8) comprova a diminuição do número de nanogotículas com o aumento do tempo de efusão (gráficos da esquerda). Para um tempo de efusão de 15 minutos, são formadas, maioritariamente, nanogotículas de área inferior a 5 μm^2 e, uma grande parte destas apresenta uma área inferior a 2 μm^2. Com 30 minutos de efusão, o número de partículas formadas é menor e a sua área encontra-se maioritariamente distribuída entre 1 e 5 μm^2. Duplicando o tempo de efusão verifica-se uma grande diminuição do número de nanogotículas formadas e a sua área é predominantemente superior a 2 μm^2. Nota-se a formação de um grande número de partículas de área compreendida entre 5 e 20 μm^2. Com um elevado tempo de efusão (150 minutos), observa-se uma diminuição acentuada do número de partículas e a sua área está compreendida entre 0 e 200 μm^2. Por análise da percentagem da superfície de substrato ocupada por gotículas de diferentes áreas (gráficos da direita), conclui-se que o aumento do tempo de efusão conduz a que nanogotículas de maior área sejam maioritariamente responsáveis por uma maior percentagem de superfície ocupada. A evolução da morfologia destas nanoestruturas com o tempo de efusão reflete, como evidenciado, os processos de coalescência entre *clusters*. Apesar do rigoroso procedimento de lavagem de substratos (capítulo 3.2.8.2.1.) efetuado em todas as experiências, todos os resultados são influenciados pelas características intrínsecas da superfície de ITO (figura 3.14.). Para possibilitar a comparação entre todos os ILs da série, a tabela 4.56. lista o número total de nanogotículas (por mm^2) e respetiva percentagem de ocupação da superfície (de ITO) para tempos de efusão de 15, 30 e 60 minutos.

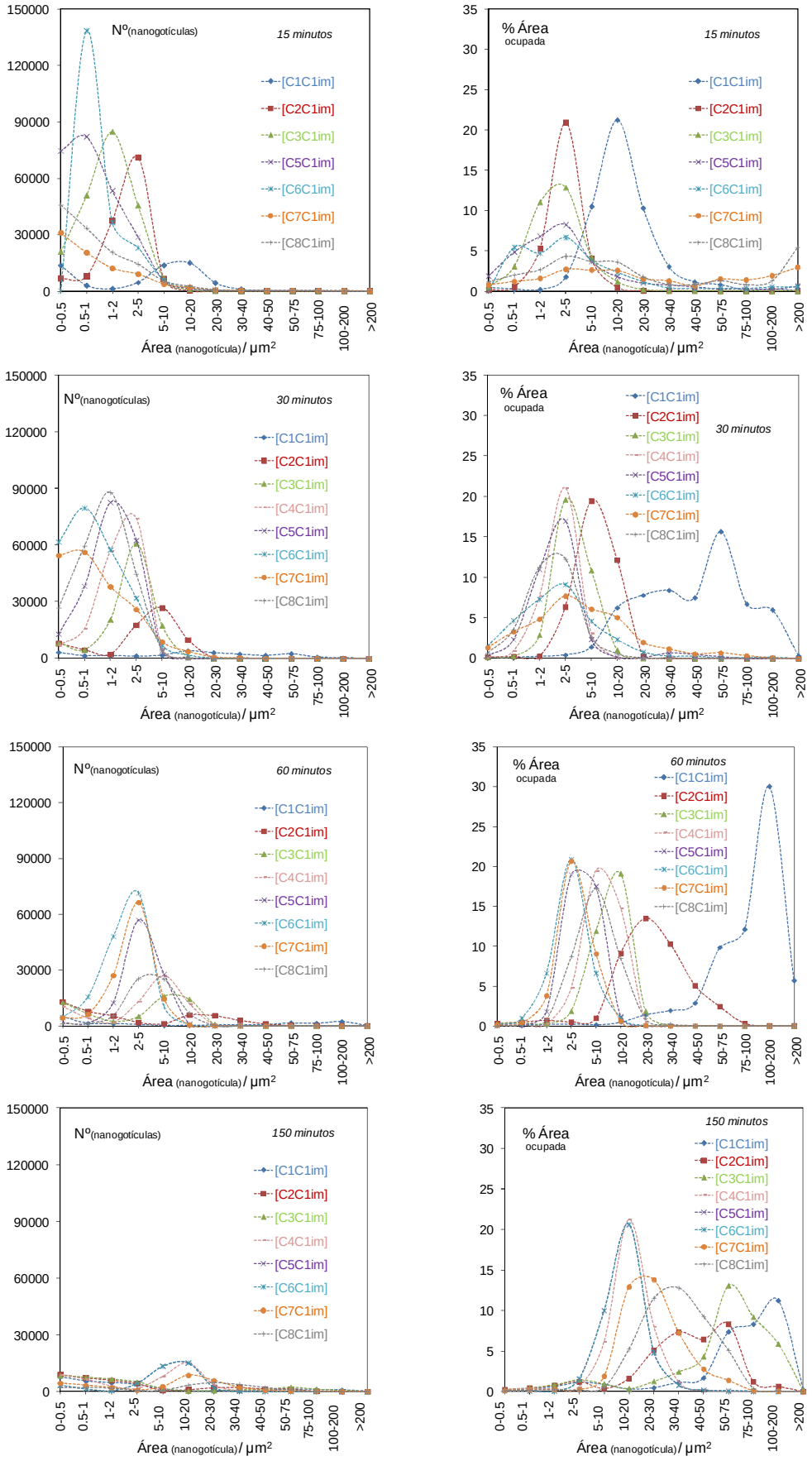


Figura 4.93. Representações gráficas do número e área ocupada (%) pelas nanogotículas de IL (sobre a superfície de ITO) em função do seu tamanho.

Tabela 4.56. Número de nanogotículas e percentagem de ocupação da superfície de ITO, relativamente à vaporização sob pressão reduzida (com tempos de efusão de 15, 30 e 60 minutos) de ILs da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8).

IL	Nº nanogotículas (por mm^2 de área)	*% ocupação da superfície de ITO*
	15 minutos de efusão	
$[C_1C_1im][Ntf_2]$	56579	50
$[C_2C_1im][Ntf_2]$	130302	31
$[C_3C_1im][Ntf_2]$	209626	33
$[C_4C_1im][Ntf_2]$	-	-
$[C_5C_1im][Ntf_2]$	246650	31
$[C_6C_1im][Ntf_2]$	206231	26
$[C_7C_1im][Ntf_2]$	80102	23
$[C_8C_1im][Ntf_2]$	123754	29
	30 minutos de efusão	
$[C_1C_1im][Ntf_2]$	24833	61
$[C_2C_1im][Ntf_2]$	69535	39
$[C_3C_1im][Ntf_2]$	112779	35
$[C_4C_1im][Ntf_2]$	159850	33
$[C_5C_1im][Ntf_2]$	201205	35
$[C_6C_1im][Ntf_2]$	240705	31
$[C_7C_1im][Ntf_2]$	189377	32
$[C_8C_1im][Ntf_2]$	224238	31
	60 minutos de efusão	
$[C_1C_1im][Ntf_2]$	16029	65
$[C_2C_1im][Ntf_2]$	45067	44
$[C_3C_1im][Ntf_2]$	57836	36
$[C_4C_1im][Ntf_2]$	68500	40
$[C_5C_1im][Ntf_2]$	101358	40
$[C_6C_1im][Ntf_2]$	151124	36
$[C_7C_1im][Ntf_2]$	119110	35
$[C_8C_1im][Ntf_2]$	65975	36

As figuras 4.94. e 4.95. apresentam as representações gráficas do número de nanogotículas e percentagem de ocupação da superfície de ITO em função do líquido iónico da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8). De acordo com os resultados, para 30 minutos de deposição, o número de nanogotículas formadas varia de forma linear (r^2=0.9993) com o tamanho da cadeia alquílica do líquido iónico (para valores de n compreendidos entre 1 e 6). A partir de n=6 ocorre uma mudança de tendência da série (*trend change*). O *trend change* é também notado para uma deposição de 15 e 60 minutos, contudo, não se verifica a mesma relação linear entre n=1 e n=6. Relativamente à percentagem de ocupação de superfície, esta é incrementada com maiores tempos de deposição.

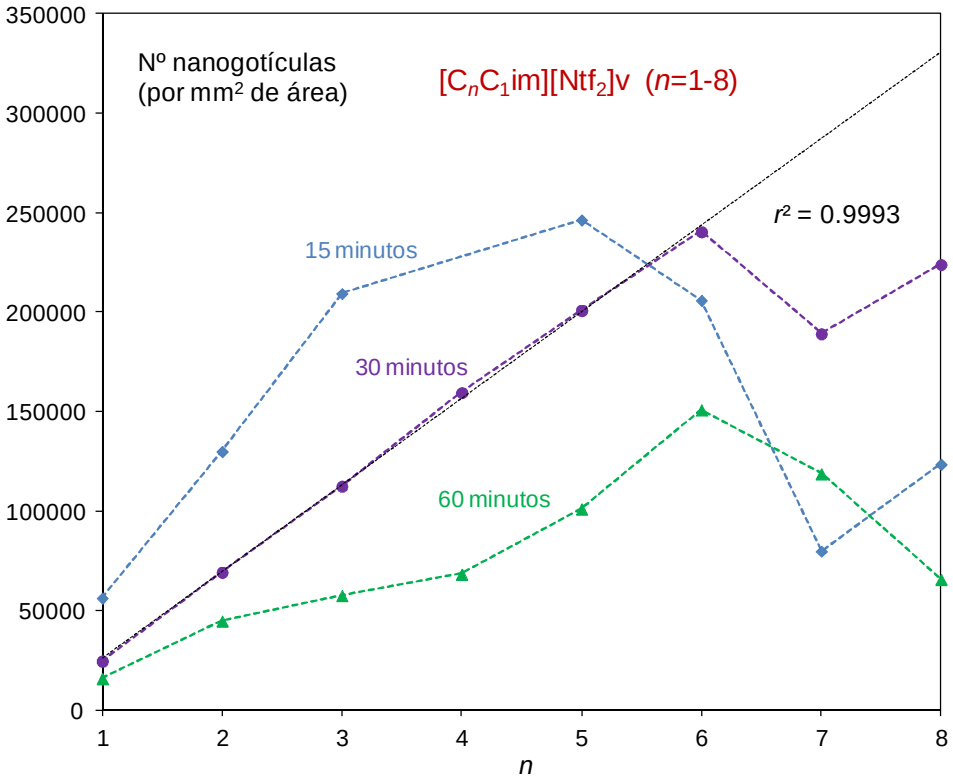


Figura 4.94. Representação gráfica do número de nanogotículas em função do valor de *n* do líquido iónico da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (*n*=1-8).

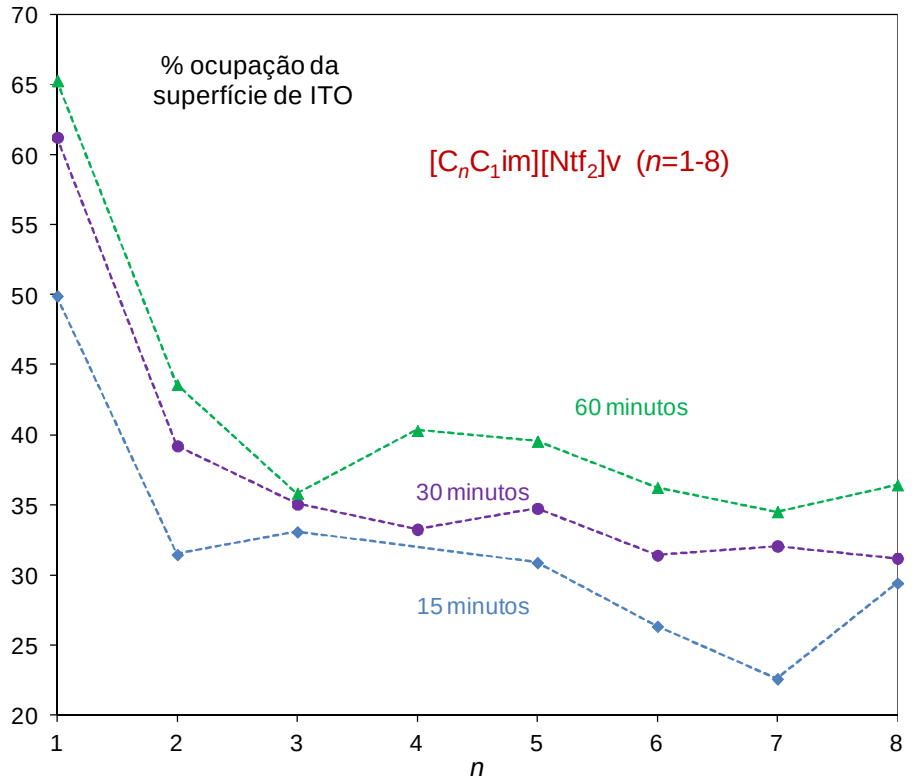


Figura 4.95. Representação gráfica da percentagem de ocupação de nanogotículas sobre a superfície de ITO em função do valor de *n* do líquido iónico da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (*n*=1-8).

A morfologia das nanogotículas formadas resulta de um balanço entre a tensão superficial e tensão interfacial IL/ITO. Adicionalmente, relaciona-se com a viscosidade da cada IL e é regulada pelos processos de coalescência. A contribuição de diversos fatores dificulta a análise da preponderância de cada um desses na morfologia dos *clusters* formados.

Relativamente à tensão superficial, Almeida, Coutinho et al. determinaram as tensões superficiais (entre 298 e 343 K e à pressão atmosférica) da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (série assimétrica) e verificaram que esta propriedade termofísica diminui com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia alquílica até n=6 ($[C_6C_1im][Ntf_2]$) (figura 4.96.). [4.176] A partir de $[C_6C_1im][Ntf_2]$, a tensão superficial é aproximadamente constante para os restantes ILs da série (entre n=6 e n=16). Esta constante é similar ao valor de tensão superficial de *n*-alcanos de cadeia longa. De acordo com estes resultados, para valores de n elevados, a tensão superficial desta série de ILs é fortemente influenciada pelo tamanho da cadeia alquílica. Adicionalmente, a mesma evidência experimental foi determinada para a série $[C_nC_nim][Ntf_2]$ (série simétrica) (figura 4.96.). De acordo com a dependência linear da tensão superficial com a temperatura, Coutinho et al. derivaram propriedades termodinâmicas de superfície (entalpias e entropias de superfície) e estimaram valores de temperatura crítica. Os resultados obtidos traduzem a organização estrutural dos líquidos iónicos à superfície e demonstram uma mudança de tendência (*trend change*/*trend shift*) a partir de n=6, valor crítico do comprimento da cadeia alquílica (CAL).

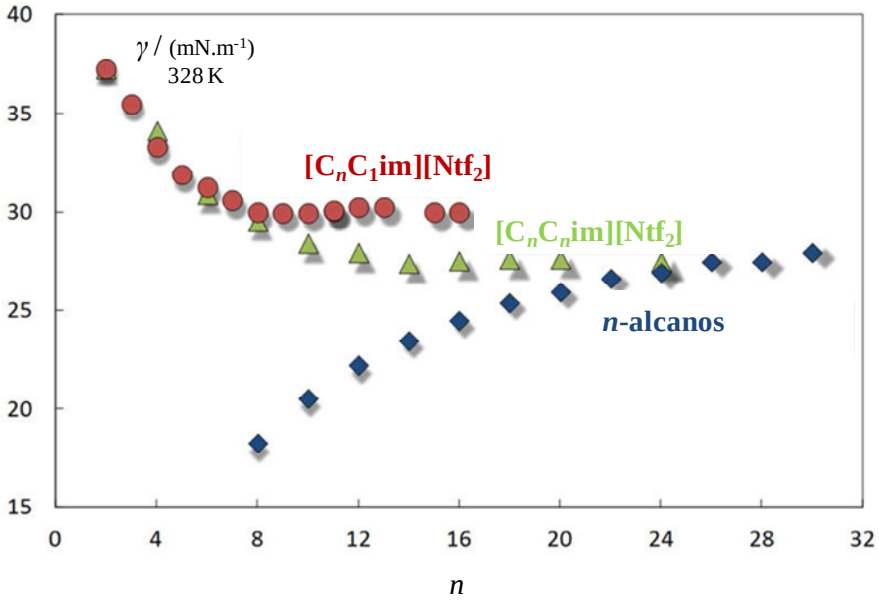


Figura 4.96. Representação gráfica da tensão superficial em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica das séries $[C_nC_1im][Ntf_2]$ e $[C_nC_nim][Ntf_2]$ e de *n*-alcanos de cadeia longa. (Adaptado de [4.176]).

Para elevadas tensões superficiais, as nanogotículas devem preferencialmente adotar uma morfologia que permita a menor relação superfície/volume possível (morfologia esférica). Contudo, apesar de $[C_1C_1im][Ntf_2]$ apresentar uma maior tensão superficial (figura 4.96), este parece aderir melhor à superfície de ITO que os restantes ILs e consecutivamente a percentagem de superfície ocupada é superior (figura 4.95). Esta contradição é provavelmente explicada pela maior afinidade entre $[C_1C_1im][Ntf_2]$ e a superfície de ITO (menor tensão interfacial).

De acordo com as imagens obtidas por SEM e respetiva análise, entre *n*=1 e *n*=6, verificou-se a formação de nanogotículas sucessivamente mais pequenas e em maior número. Esta diferença topográfica resulta, possivelmente, do balanço entre a diminuição da tensão superficial o aumento da tensão interfacial IL/ITO.

Curiosamente, em todos os casos, observou-se a formação de nanogotículas, em contraste com os filmes finos obtidos na deposição de $[C_3C_1im][Ntf_2]$ apresentada no capítulo 3 (figura 3.21.). Esta diferenciação reverte, provavelmente, do grande fluxo molecular de IL efundido nas deposições apresentadas nesse capítulo (equivalente a uma temperatura de vaporização de $T \approx 514$ K), contribuindo para um excesso de IL sobre a superfície de ITO. Em contraste, as nanogotículas apresentadas na figura 4.80. foram obtidas através de uma vaporização sobre pressão reduzida a uma temperatura mais baixa, $T \approx 484$ K).

Como indica a figura 4.94., com 30 minutos de deposição, o número de nanogotículas formadas varia de forma linear entre $[C_1C_1im][Ntf_2]$ e $[C_6C_1im][Ntf_2]$, contrariamente ao verificado para 15 e 60 minutos de efusão. Com 60 minutos de efusão, os mecanismos de coalescência de nanogotículas são bastante mais intensos (ocorre pós-nucleação) que os observados para 30 minutos e contribuem para a quebra de linearidade. Um tempo de deposição mais curto (15 minutos) é, provavelmente, insuficiente para o estabelecimento de elevadas forças de coesão entre *clusters* (coalescência) e o número de gotículas é consideravelmente superior. Durante 30 minutos de efusão e respetiva condensação e formação de *clusters* (nucleação), o balanço entre as forças de coesão e as forças de adesão do IL ao ITO traduz-se numa relação linear entre o número de nanogotículas formadas e o número de átomos de carbono da cadeia alquílica. Comparando as deposições a 15, 30 e 60 minutos com a experiência singular realizada a um tempo bastante longo (150 min), verifica-se uma diferenciação morfológica em alguns sistemas, nomeadamente para $[C_1C_1im][Ntf_2]$. Com um elevado tempo de efusão, a maioria das moléculas condensa sobre a superfície de *clusters* previamente depositados e a sua morfologia é mais esférica (figura 4.92.). Neste exemplo a contribuição da tensão superficial prevalece.

Para 15, 30 e 60 minutos de deposição, verifica-se um *trend shift* a partir de $[C_6C_1im][Ntf_2]$ (CAL). Num trabalho fundamental para a compreensão da estrutura e estabilidade fásica de ILs da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$, Rocha e Santos determinaram a dependência das pressões de vapor em função da temperatura e de acordo com os resultados experimentais, derivaram propriedades termodinâmicas de vaporização. [4.175] As entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização obtidas permitem aferir acerca das energias e forças coesivas de cada um dos líquidos iónicos estudados. Comparando as entalpias e entropias de vaporização de todos os ILs da série (figura 4.97.), os resultados obtidos demonstram a existência de um *trend shift* a partir de $[C_6C_1im][Ntf_2]$ e suportam claramente a diferenciação estrutural destes compostos, a qual se reflete em diferentes volatilidades e energias coesivas.

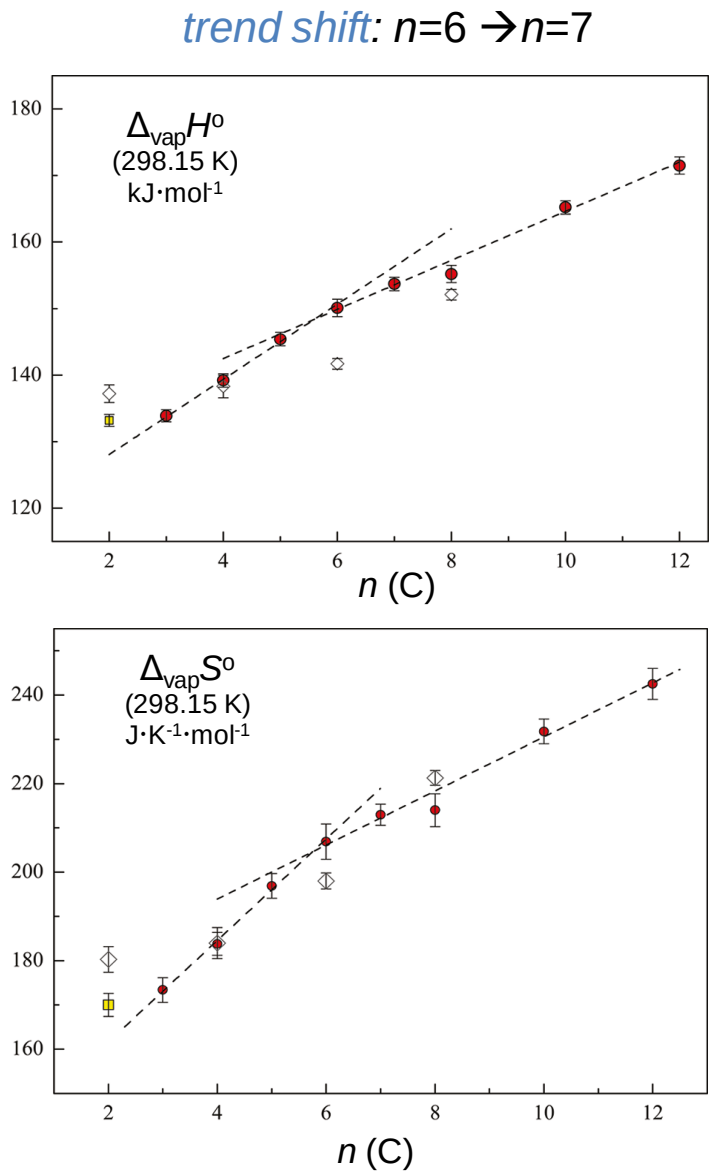


Figura 4.97. Representações gráficas das entalpias e entropias molares de vaporização padrão, a *T*=298.15 K, em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica da série $[C_nC_1im][Ntf_2]$. (Adaptado de [4.175]).

Assim, a análise topográfica das nanogotículas formadas por deposição sob pressão reduzida sobre a superfície de placas de vidro revestido com ITO permitiu relacionar a morfologia e tamanho das nanoestruturas obtidas com as propriedades termofísicas e estruturais da série de líquidos iónicos estudada. Estes resultados demonstram a preponderância da estabilidade fásica, volatilidade e diversas propriedades termofísicas nas propriedades estruturais dos filmes/nanoestruturas formadas por deposição sob sublimação/vaporização reduzida. Futuramente, este trabalho pode ser complementado com a deposição de líquidos iónicos sobre superfícies de maiores ou menores forças de adesão ao IL. Concretamente, a boa compatibilidade entre ILs e OSCs é uma mais valia no desenvolvimento de novos e promissores dispositivos orgânicos eletroluminescentes de elevada estabilidade e eficiência. Com efeito, como se verificou no capítulo 3 (figura 3.21.), a deposição de ILs sobre a superfície de OSCs resulta na formação de filmes finos/compósitos/híbridos contínuos sobre toda a superfície do substrato, ou seja, a boa mobilidade/difusão superficial dos ILs pode, previsivelmente, preencher possíveis defeitos da superfície, potenciar contactos entre camadas e promover um bom balanço de cargas.

Em suma, a deposição de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida permite, como demonstrado, a determinação precisa da volatilidade de OSCs e ILs e a sua deposição sob diferentes substratos. No caso de ILs, o sistema Thin Film VD assume ainda maior preponderância, visto que devido à baixa volatilidade destes compostos, o método de efusão de Knudsen assegura uma efusão controlada de acordo com a volatilidade de cada composto, dificilmente possibilitada com os métodos de evaporação térmica tradicionais.

Considerações Finais

Neste trabalho foi apresentado um estudo estrutural, supramolecular e termodinâmico de várias famílias de semicondutores orgânicos (OSCs) com aplicabilidade e interesse em diversas áreas da ciência e engenharia dos materiais eletrónicos. Ao longo da dissertação foi apresentado um estado da arte dos materiais semicondutores, nomeadamente, mecanismos de condução elétrica, potenciais aplicações e desafios futuros para o desenvolvimento das tecnologias OLED, OPV e OFET.

De acordo com os objetivos do projeto foram determinadas propriedades estruturais, termofísicas, morfológicas (filmes finos) e termodinâmicas de uma série de oligómeros de polímeros condutores, complexos metálicos, trifenilaminas e líquidos iónicos. Tendo em conta as excelentes propriedades de condução elétrica de materiais à escala micro/nano foi construído e testado um sistema de deposição de filmes finos, compósitos e materiais híbridos (Thin Film VD). O sistema desenvolvido associa a determinação de volatilidades e estudos termodinâmicos de transição fásica à deposição controlada de filmes finos sobre diferentes substratos, complementando as técnicas experimentais e os trabalhos desenvolvidos previamente no grupo de investigação.

De acordo com os testes efetuados e os resultados experimentais obtidos, o sistema Thin Film VD possibilita a determinação de pressões de vapor e propriedades termodinâmicas de sublimação com elevada precisão. Com este sistema foram produzidos diversos filmes finos, nanoestruturas, compósitos e/ou materiais híbridos por sublimação/vaporização reduzida sobre placas de vidro revestidas com ITO. A morfologia das nanoestruturas obtidas foi relacionada, em alguns casos, com as propriedades termodinâmicas e estruturais determinadas experimentalmente para cada OSC. No caso dos líquidos iónicos (ILs), é proposta a sua aplicação sob a forma de materiais compósitos/híbridos para OLEDs e OPVs.

O conhecimento preciso da volatilidade de ILs permitiu a análise comparativa da topografia dos *clusters* (série assimétrica $[C_nC_1im][Ntf_2]$ (n=1-8)) formados por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO. De acordo com os resultados topográficos, a variação do número de nanogotículas formadas apresenta uma mudança de tendência a partir de $[C_6C_1im][Ntf_2]$ (CAL), em concordância com outros estudos termofísicos. Estas evidências experimentais foram correlacionadas com a tensão superficial/interfacial.

Adicionalmente, neste trabalho foram apresentados diversos parâmetros estruturais e de empacotamento cristalino para uma vasta série de compostos. Através de métodos óticos, foi proposto um modelo simples de previsão da energia de *band gap* de semicondutores orgânicos. O estudo estrutural, supramolecular e termodinâmico dos complexos metálicos derivados da 8-hidroxiquinolina permitiu comparar a estabilidade fásica de duas conformações distintas, meridional (*mer*-, emissividade verde) e facial (*fac*-, emissividade azul). Adicionalmente, foi proposta uma explicação termodinâmica para a existência de uma isomerização *mer-fac*, verificada a altas temperaturas.

Tendo em conta a importância dos materiais amorfos para OLEDs foi proposto, neste trabalho, um modelo de previsão e análise de temperaturas de transição vítrea de materiais orgânicos não planares. Para alguns materiais, a formação de dímeros em fase líquida foi relacionada com algumas propriedades termodinâmicas de transição fásica, assim como, com a morfologia das nanoestruturas produzidas por deposição sob pressão reduzida.

Para uma série de oligómeros de poliacenos e politiofenos foram apresentadas correlações entre as propriedades estruturais e termodinâmicas com o tamanho da cadeia polimérica, as quais, em alguns casos, permitem estimar propriedades de oligómeros de cadeia longa. Para os oligotiofenos, verificaram-se diferenciações estruturais e de estabilidade fásica entre isómeros α e β, uma mudança de tendência entre α-3T e α-4T e a existência de um efeito par-ímpar.

De acordo com esta dissertação, a compreensão da estabilidade fásica, molecular e supramolecular de OSCs é crucial para o desenvolvimento de novos materiais de interesse eletrónico. Saliente-se a importância dos estudos apresentados para a otimização do processo de deposição, nucleação, adesão ao substrato e crescimento de filmes finos produzidos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida.

Referências

[4.1] A. Curioni; W. Andreoni, Metal−Alq_3 Complexes: The Nature of the Chemical Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8216-8220.

[4.2] B. C. Lin; C. P. Cheng; Z.-Q. You; C.-P. Hsu, Charge Transport Properties of Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III): Why It Is an Electron Transporter. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 66-67.

[4.3] C. Pérez-Bolívar; S. Takizawa; G. Nishimura; V. A. Montes; P. Anzenbacher, High-Efficiency Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3) Complexes for Organic White-Light-Emitting Diodes and Solid-State Lighting. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9076-9082.

[4.4] C. W. Tang; S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.

[4.5] D. Z. Garbuzov; V. Bulovic; P. E. Burrows; S. R. Forrest, Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate (Alq3) thin films. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 433-437.

[4.6] M. A. Baldo; D. F. O´Brien; M. E. Thompson; S. R. Forrest, Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422-14428.

[4.7] S. Paydavosi; K. E. Aidala; P. R. Brown; P. Hashemi; G. J. Supran; T. P. Osedach; J. L. Hoyt; V. Bulovic, Detection of charge storage on molecular thin films of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3) by Kelvin force microscopy: a candidate system for high storage capacity memory cells. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1260-1264.

[4.8] M. Muccini; M. A. Loi; K. Kenevey; R. Zamboni; N. Masciocchi; A. Sironi, Blue Luminescence of Facial Tris(quinolin-8-ato)aluminum(III) in Solution, Crystals, and Thin Films. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 861-864.

[4.9] H. Kaji; Y. Kusaka; G. Onoyama; F. Horii, CP/MAS 13C NMR Characterization of the Isomeric States and Intermolecular Packing in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq3). *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4292-4297.

[4.10] M. Brinkmann; G. Gadret; M. Muccini; C. Taliani; N. Masciocchi; A. Sironi, Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147-5157.

[4.11] M. Cölle; R. E. Dinnebier; W. Brütting, The structure of the blue luminescent δ-phase of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium(III) (Alq3). *Chem. Commun.* **2002**, 2908-2909.

[4.12] M. Cölle; J. Gmeiner; W. Milius; H. Hillebrecht; W. Brütting, Preparation and Characterization of Blue-Luminescent Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3). *Adv. Mater.* **2003**, *13*, 108-112.

[4.13] T. Fukushima; H. Kaji, Green- and blue- emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq3) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2985-2990.

[4.14] M. Rajeswaran; T. N. Blanton; C. W. Tang; W. C. Lenhart; S. C. Switalski; D. J. Giesen; B. J. Antalek; T. D. Pawlik; D. Y. Kondakov; N. Zumbulyadis; et al., Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq3, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology. *Polyhedron* **2009**, *28*, 835-843.

[4.15] F. Suzuki; T. Fukushima; M. Fukuchi; H. Kaji, Refined Structure Determination of Blue-Emitting Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq3) by the Combined Use of Cross-Polarization/Magic-Angle Spinning 13C Solid-State NMR and First-Principles Calculation. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18809-18817.

[4.16] M. Rajeswaran; V. V. Jarikov, Tris(quinolin-8-olato)gallium(III). *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, m217-m218.

[4.17] M. Cölle; W. Brütting, Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq3. *phys. stat. sol.* **2004**, *201*, 1095-1115.

[4.18] M. H. Wang; Y. Sawada; K. Saito; S. Horie; T. Uchida; M. Ohtsuka; S. Seki; S. Kobayashi; T. Arii; A. Kishi; et al. Thermal change of Alq3, Tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum(III) studied by TG and XRD-DSC. *J. Therm. Anal. Cal.* **2007**, *89*, 363-366.

[4.19] M. Rajeswaran; V. V. Jarikov, Tris(quinolin-8-olato)indium(III). *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, m306-m307.

[4.20] L. S. Sapochak; A. Ranasinghe; H. Kohlmann; K. F. Ferris; P. E. Burrows, Structure and Three-Dimensional Crystal Packing Preferences for mer-Tris(8-quinolinolato)Indium(III) Vapor-Phase-Grown Crystals. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 401-404.

[4.21] J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima, L. M. N. B. F. Santos, Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes: Understanding the Crystal and Molecular Stability of the Tris(8-hydroxyquinolines) of Al, Ga, and In, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 21762–21769.

[4.22] M. Utz; C. Chen; M. Morton; F. Papadimitrakopoulos, Ligand Exchange Dynamics in Aluminum Tris-(Quinoline-8-olate): A Solution State NMR Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1371-1375.

[4.23] R. Katakura; Y. Koide, Configuration-Specific Synthesis of the Facial and Meridional Isomers of Tris(8-hydroxyquinolinate)aluminum (Alq3). *Inor. Chem.* **2006**, *45*, 5730-5732.

[4.24] L. Pecha; J. Bankovskis; A. Kemme; V. Belsky; E. Silin; J. Asaks, Synthesis and structure of tris(8-mercaptoquinolinato)thallium and tris(8-hydroxyquinolinato)thallium monohydrate. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2002**, *38*, 695-699.

[4.25] Y. Shirota; K. Okumoto; H. Inada, Thermally stable organic light-emitting diodes using new families of hole-transporting amorphous molecular materials. *Synthetic Met.* **2000**, *111*, 387-391.

[4.26] T. Kato; T. Mori; T. Mizutani, Effect of fabrication conditions on photoluminescence and absorption of hole transport materials. *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 109-113.

[4.27] Y. Shirota, Photo- and electroactive amorphous molecular materials—molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75-93.

[4.28] B. E. Koene; D. E. Loy; M. E. Thompson, Asymmetric Triaryldiamines as Thermally Stable Hole Transporting Layers for Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2235-2250.

[4.29] C.-H. Yang; F.-J. Liu; L.-R. Huang; T.-L. Wang; W.-C. Lin; M. Sato; C.-H. Chen; C.-C. Chang, The application of triphenylamine-based hole-transporting materials in electrochromic devices. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *617*, 101-110.

[4.30] J.-Y. Park; J. M. Kim; H. Lee; K.-Y. Ko; K. S. Yook; J. Y. Lee; Y. G. Baek, Thermally stable triphenylene-based hole-transporting materials for organic light-emitting devices. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5917-5923.

[4.31] J. H. Burroughes; D. D. C. Bradley; A. R. Brown; R. N. Marks; K. Mackay; R. H. Friend; P. L. Burns; A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.

[4.32] N. Cocherel; P. Leriche; E. Ripaud; N. Gallego-Planas; P. Frere; J. Roncali, J. Electropolymerization of triphenylamine–dithiafulvene hybrid extended pi-conjugated systems. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 801-806.

[4.33] P. Jiang; D.-D. Zhao; X.-L. Yang; X.-L. Zhu; J. Chang; H.-J. Zhu, Blue-light-emitting multifunctional triphenylamine-centered starburst quinolines: synthesis, electrochemical and photophysical properties. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4704-4711.

[4.34] B. Yang; S.-K. Kim; H. Xu; Y. Park; H. Zhang; C. Gu; F. Shen; C. Wang; D. Liu; X. Liu; et al., The origin of the improved efficiency and stability of triphenylamine-substituted anthracene derivatives for OLEDs: a theoretical investigation. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 2601-2609.

[4.35] S. Tang; W. Li; F. Shen; D. Liu; B. Yang; Y. Ma, Highly efficient deep-blue electroluminescence based on thetriphenylamine-cored and peripheral blue emitters with segregative HOMO–LUMO characteristics. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4401-4408.

[4.36] J. Pang; Y. Tao; S. Freiberg; X.-P. Yang; M. D'Iorio; S. Wang, Syntheses, structures, and electroluminescence of new blue luminescent star-shaped compounds based on 1,3,5- triazine and 1,3,5-trisubstituted benzene. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 206-212.

[4.37] M. J. Plater; T. Jackson, Polyaromatic amines. Part 3: Synthesis of poly(diarylamino)styrenes and related compounds. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4673-4685.

[4.38] K. Y. Chiu; T. X. Su; J. H. Li; T.-H. Lin; G.-S. Liou; S.-H. Cheng, Novel trends of electrochemical oxidation of amino-substituted triphenylamine derivatives. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575*, 95-101.

[4.39] J. R. Pinzon; D. C. Gasga; S. G. Sankaranarayanan; G. Bottari; T. Torres; D. M. Guldi; L. Echegoyen, Photoinduced Charge Transfer and Electrochemical Properties of Triphenylamine Ih-Sc3N@C80 Donor−Acceptor Conjugates. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7727-7734.

[4.40] R. E. Littleford; D. R. Tackley; J. C. Cherryman; G. Dent; W. E. Smith, Theoretical study on the intramolecular hydrogen bond in chloro-substituted N,Ndimethylaminomethylphenols. I. Structural effects. *J. Mol. Struct.* **2004**, *692*, 81-90.

[4.41] C. Kvarnstrom; A. Petr; P. Damlin; T. Lindfors; A. Ivaska; L. Dunsch, Raman and FTIR spectroscopic characterization of electrochemically synthesized poly(triphenylamine), PTPA. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6*, 505-568.

[4.42] S. Roquet; A. Cravino; P. Leriche; O. Aleveque; P. Frere; J. Roncali, Triphenylamine−Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459-3466.

[4.43] A. Cravino; S. Roquet; O. Aleveque; P. Leriche; P. Frere; J. Roncali, Triphenylamine−Oligothiophene Conjugated Systems as Organic Semiconductors for Opto-Electronics. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584-2590.

[4.44] C. Wu; P. I. Djurovich; M. E. Thompson, Study of Energy Transfer and Triplet Exciton Diffusion in Hole-Transporting Host Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3157-3164.

[4.45] B.-C. Wang; H.-R. Liao; J.-C. Chang; L. Chen; J.-T. Yeh, Electronic structure and molecular orbital study of hole-transport material triphenylamine derivatives. *J. Lumin.* **2007**, *124*, 333-342.

[4.46] P. Cias; C. Slugovc; G. Gescheidt, Hole Transport in Triphenylamine Based OLED Devices: From Theoretical Modeling to Properties Prediction. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14519-14525.

[4.47] J. C. S. Costa; L. M. N. B. F. Santos, Hole Transport Materials Based Thin Films: Topographic Structures and Phase Transition Thermodynamics of Triphenylamine Derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10919-10928.

[4.48] H.-G. Zhang; W.-T. Yu; L. Wang; J.-X. Yang; Z. Liu; X.-T. Tao; M.-H. Jiang, Crystal Structure of N,N,N′,N′-Tetraphenyl-1,4-benzenediamine, C30H24N2. *Z. Kristallogr.* **2005**, *NCS 220*, 101-102.

[4.49] Y. Song; C. Di; X. Yang; S. Li; W. Xu; Y. Liu; L. Yang; Z. Shuai; D. Zhang; D. A. Zhu, A Cyclic Triphenylamine Dimer for Organic Field-Effect Transistors with High Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15940−15941.

[4.50] X. Shao; K. Asahi; T. Yamauchi; T. Sugimoto; M. Shiro, A New Crystal Phase of N,N,N′,N′-Tetraphenyl-1,1′-biphenyl-4,4′- diamine. *Acta Crystallogr.* **2009**, *E65*, o1224.

[4.51] Z. Zhang; E. Burkholder; J. Zubieta, Non-merohedrally Twinned Crystals of N,N′-Bis(3-methylphenyl)-N,N′-diphenyl-1,1′- biphenyl-4,4′-diamine: An Excellent Triphenylamine-Based Hole Transporter. *Acta Crystallogr.* **2004**, *C60*, o452-o454.

[4.52] K. Yoshizawa; A. Chano; A. Ito; K. Tanaka; T. Yamabe; H. Fujita; J. Yamauchi; M. Shiro, ESR of the Cationic Triradical of 1,3,5-Tris(diphenylamino)benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5994-5998.

[4.53] L.-Q. Huang; Q.-Y. Cao; C. Yi; C.-J. Yang; X.-C. Gao, N,N´-Bis(1-naphthyl)-N,N´ diphenyl-1,1´-biphenyl-4,4´-diamine. *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o2075–o2076

[4.54] V. Coropceanu; J. Cornil; D. A. da Silva Filho; Y. Olivier; R. Silbey; J.-L. Brédas, Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952.

[4.55] C. C. Mattheus; G. A. de Wijs; R. A. de Groot; T. T. M. Palstra, Modeling the Polymorphism of Pentacene. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6323-6330.

[4.56] D. Knipp; R. A. Street; A. Völkel; and J. Ho, Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *93*, 347- 355.

[4.57] V. Coropceanu; M. Malagoli; D. A. da Silva Filho; N. E. Gruhn; T.G. Bill; J. L. Brédas, Hole- and Electron-Vibrational Couplings in Oligoacene Crystals: Intramolecular Contributions. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 275503.

[4.58] N. E. Gruhn; D. A. da Silva Filho; T. G. Bill; M. Malagoli; V. Coropceanu; A. Kahn; J.-L. Brédas, The Vibrational Reorganization Energy in Pentacene: Molecular Influences on Charge Transport. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7918-7919.

[4.59] D. A. da Silva Filho; E.-G. Kim; J.-L. Brédas, Transport Properties in the Rubrene Crystal: Electronic Coupling and Vibrational Reorganization Energy. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1072-1076.

[4.60] F. Burke; P. Stamenov; J. M. D. Coey, Charge injection, transport and localization in rubrene. *Synthetic Met.* **2011**, *161*, 563-569.

[4.61] J. Lee; Y. Park; D. Y. Kim; H. Y. Chu; H. Lee; L.-M. Do, High efficiency organic light-emitting devices with Al/NaF cathode. *App. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 173-175.

[4.62] G. E. Jabbour; B. Kippelen; N. R. Armstrong; N. Peyghambarian, Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices. *App. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185-1187.

[4.63] S. Günes; H. Neugebauer; N. S. Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.

[4.64] M. A. Green, Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2007**, *18*, S15–S19.

[4.65] P. A. Chaloner; S. R. Gunatunga; P. B. Hitchcock, Redetermination of 2,2´-Bithiophene, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1941-1942.

[4.66] R. Azumi; M. Goto; K. Honda; M. Matsumoto, Conformation and Packing of Odd-Numbered α-Oligothiophenes in Single Crystals. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1561.

[4.67] X. Yang; L. Wang; C. Wang; W. Long; Z. Shuai, Influences of Crystal Structures and Molecular Sizes on the Charge Mobility of Organic Semiconductors: Oligothiophenes. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3205.

[4.68] J. C. S. Costa; L. R. Gomes; L. M. N. B. F. Santos; J. N. Low, 2,2´-bithiophene. *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, o916.

[4.69] T. Siegrist; C. Kloc; R. A. Laudise; H. E. Katz; R. C. Haddon, Crystal Growth, Structure, and Electronic Band Structure of α-4T Polymorphs. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 379-382.

[4.70] L. Antolini; G. Horowitz; F. Kouki; F. Garnier, Polymorphism in Oligothiophenes with an Even Number of Thiophene Subunits. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 379-382.

[4.71] G. Horowitz; B. Bachet; A. Yassar; P. Lang; F. Demanze; J.-L. Fave; F. Garnier, Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals. *Chem. Mater.* **1996**, *7*, 1337-1341.

[4.72] O. D. Jurchescu; A. Meetsma; T. T. M. Palstra, Low-temperature structure of rubrene single crystals grown by vapor transport. *Acta Cryst.* **2006**, *B62*, 330-334.

[4.73] D. E. Henn, Crystallographic data for an orthorhombic form of rubrene, *J. Appl. Cryst.* **1971**, *4*, 256.

[4.74] J. M. Robertson; V. C. Sinclair; J. Trotter, The Crystal and Molecular Structure of Tetracene. *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 697.

[4.75] R. B. Campbell; J. M. Robertson, The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene and pentacene. *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 289.

[4.76] C. P. Brock; J. D. Dunitz; Temperature Dependence of Thermal Motion in Crystalline Anthracene. *Acta Cryst.* **1990**, *B46*, 795-806.

[4.77] R. G. Della Valle; E. Venuti; A. Brillante; A. Girlando, Inherent Structures of Crystalline Tetracene. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10858-10862.

[4.78] C. C. Mattheus; A. B. Dros; J. Baas; A. Meetsma; J. L. de Boer; T. T. M. Palstra, Polymorphism in pentacene. *Acta Cryst.* **2001**, *C57*, 939-941.

[4.79] D. E. Henn, Crystallographic data for an orthorhombic form of rubrene. *J. Appl. Cryst.* **1971**, 4, 256.

[4.80] P. E. Burrows; Z. Shen; V. Bulovic; D. M. McCarty; S. R. Forrest; J. A. Cronin; M. E. Thompson, Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light emitting devices. *J. App. Phys.* **1996**, 79, 7991-8006.

[4.81] K. L. Wang; B. Lai; M. Lu; X. Zhou; L. S. Liao; X. M. Ding; X.Y. Hou; S. T. Lee, Electronic structure and energy level alignment of Alq3/Al2O3/Al and Alq3/Al interfaces studied by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 178-181.

[4.82] S.-H. Liao; J.-R. Shiu; S.-W. Liu; S.-J. Yeh; Y.-H. Chen; C.-T. Chen; T. J. Chow; C.-I. Wu, Hydroxynaphthyridine-Derived Group III Metal Chelates: Wide Band Gap and Deep Blue Analogues of Green Alq3 (Tris(8-hydroxyquinolate)aluminum) and Their Versatile Applications for Organic Light-Emitting Diodes. J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 763-777.

[4.83] Y. Divayana; X. W. Sun; B.J. Chen; G. Q. Lo; K. R. Sarma; D. L. Kwong, Bandgap engineering in Alq3- and NPB-based organic light-emitting diodes for efficient green, blue and white emission. *Solid-State Electron.* **2007**, *51*, 1618-1623.

[4.84] M. Knupfer; H. Peisert; T. Schwieger, Band-gap and correlation effects in the organic semiconductor Alq3. *Phys. Rev. B* 2001, 65, 033204.

[4.85] Y. Q. Zhan; I. Bergenti; L. E. Hueso; V. Dediu, Alignment of energy levels at the Alq3/La0.7Sr0.3MnO3 interface for organic spintronic devices. *Phys. Rev. B* 2007, 76, 045406.

[4.86] B. J. Chen; X. W. Sun; Y. K. Li, Influences of central metal ions on the electroluminescene and transport properties of tris-(8-hydroxyquinoline) metal chelates. *App. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3017-3019.

[4.87] S. Y. Kim; S. Y. Ryu; J. M. Choi; S. J. Kang; S. P. Park; S. Im; C. N. Whang; D. S. Choi, Characterization and luminescence properties of Alq3 films grown by ionized-cluster-beam deposition, neutral-cluster-beam deposition and thermal evaporation, *Thin Solid Films* **2001**, *398-399*, 78-81.

[4.88] P. I. Djurovich; E. I. Mayo; S. R. Forrest; M. E. Thompson, Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 515-520.

[4.89] Y. Nakano; K. Noda; H. Fujikawa; T. Morikawa; T. Ohwaki; Y. Taga, Trap levels in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum studied by deep-level optical spectroscopy. *App. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 252104.

[4.90] R. Schlaf; P. G. Schroeder; M. W. Nelson; B. A. Parkinson; C. D. Merritt; L. A. Crisafulli; H. Murata; Z. H. Kafafi, Determination of interface dipole and band bending at the Ag/tris (8-hydroxyquinolinato) gallium organic Schottky contact by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Surf. Science* **2000**, *450*, 142-152.

[4.91] R. Schlaf; C. D. Merritt; L. A. Crisafulli; Z. H. Kafafi, Organic semiconductor interfaces: Discrimination between charging and band bending related shifts in frontier orbital line-up measurements with photoemission spectroscopy. *J. App. Phys.* **1999**, *86*, 5678-5686.

[4.92] F. F. Muhammad; A. I. A. Hapip; K. Sulaiman, Study of optoelectronic energy bands and molecular energy levels of tris (8-hydroxyquinolinate) gallium and aluminum organometallic materials from their spectroscopic and electrochemical analysis. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2526-2531.

[4.93] R. Schlaf; C. D. Merritt; L. C. Picciolo; Z. H. Kafafi, Determination of the orbital lineup at reactive organic semiconductor interfaces using photoemission spectroscopy. *J. App. Phys.* **2001**, *90*, 1903-1910.

[4.94] K. Okumoto; Y. Shirota, Development of high-performance blue–violet-emitting organic electroluminescent devices. *App. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1231-1233.

[4.95] H. Mu; W. Li; R. Jones; A. Steckl; D. Klotzkin, A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq3/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode. *J. Lumin.* **2007**, *126*, 225–229.

[4.96] P. K. Nayak; N. Agarwal; F. Ali; M. P. Patankar; K. L. Narasimhan; N. Periasamy, Blue and white light electroluminescence in a multilayer OLED using a new aluminium complex. *J. Chem. Sci.* **2010**, *122*, 847-855.

[4.97] Y. Ohmori; H. Kajii; T. Sawatani; H. Ueta; K. Yoshino, Enhancement of electroluminescence utilizing confined energy transfer for red light emission. *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 407-411.

[4.98] M. Mazzeo; D. Pisignano; L. Favaretto; G. Sotgiu; G. Barbarella; R. Cingolani; G. Gigli, White emission from organic light emitting diodes based on energy down-convertion mechanisms. *Synt. Met.* **2003**, *139*, 675-677.

[4.99] J. Kido; Y. Okamoto, Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357-2368.

[4.100] J. H. Seo; C. Y. Kim; S. J. Kang; K.-H. Yoo; C. N. Whang; A. Moewes; G. S. Chang, Electronic structure of NPB and BCP molecules probed by x-ray emission spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 064706.

[4.101] I. G. Hill; A. Kahn, Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 4515-4519.

[4.102] S. Lee; C.-H. Chung; S. M. Cho, Effect of a-NPD film in electron transport layer on electroluminescence color change for organic light emitting devices. *Synt. Met.* **2002**, *126*, 269-273.

[4.103] I. G. Hill; J. Hwang; A. Kahn; C. Huang; J. E. McDermott; J. Schwartz, Energy level alignment between 9-phosphonoanthracene self-assembled monolayers and pentacene. *App. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 012109.

[4.104] H. Klauk; U. Zschieschang; R. T. Weitz; H. Meng; F. Sun; G, Nunes, D. E. Keys; C. R. Fincher; Z. Xiang, Organic Transistors Based on Di(phenylvinyl)anthracene: Performance and Stability. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3882-3887.

[4.105] Z. Sun; Q. Ye; C. Chi; J. Wu, Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857-7889.

[4.106] E. D. Głowacki; L. Leonat; M. Irimia-Vladu; R. Schwodiauer; M. Ullah; H. Sitter; S. Bauer; N. S. Sariciftci, Intermolecular hydrogen-bonded organic semiconductors—Quinacridone versus pentacene. *App. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 023305.

[4.107] J. E. Anthony; J. S. Brooks; D. L. Eaton; S. R. Parkin, Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.

[4.108] S. P. Park; S. S. Kim; J. H. Kim; C. N. Whang; S. Im, Optical and luminescence characteristics of thermally evaporated pentacene films on Si. *App. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2872-2874.

[4.109] A. Hinderhofer; U. Heinemeyer; A. Gerlach; S. Kowarik; R. M. J. Jacobs; Y. Sakamoto; T. Suzuki; F. Schreiber, Optical properties of pentacene and perfluoropentacene thin films. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 194705.

[4.110] P. Gao; D. Beckmann; H. N. Tsao; X. Feng; V. Enkelmann; M. Baumgarten; W. Pisula; K. Mullen, Dithieno[2,3-d;20,30-d0]benzo[1,2-b;4,5-b0]dithiophene (DTBDT) as Semiconductor for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 213-216.

[4.111] A. K. Pandey; J.-M. Nunzi, Upconversion injection in rubrene/perylene-diimide-heterostructure electroluminescent diodes. *App. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 263508.

[4.112] Z. Q. Li; V. Podzorov; N. Sai; M. C. Martin; M. E. Gershenson; M. D. Ventra; D. N. Basov, Light Quasiparticles Dominate Electronic Transport in Molecular Crystal Field-Effect Transistors. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 016403.

[4.113] N. Tugluoglu; B. Barıs; H. Gurel; S. Karadeniz; O. F. Yuksel, Investigation of optical band gap and device parameters of rubrene thin film prepared using spin coating technique. *J. Alloy. Comp.* **2014**, *582*, 696-702.

[4.114] F. Anger; R. Scholz; E. Adamski; K. Broch; A. Gerlach; Y. Sakamoto; T. Suzuki; F. Schreiber, Optical properties of fully and partially fluorinated rubrene in films and solution. *App. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 013308.

[4.115] O. Mitrofanov; D. V. Lang; C. Kloc; J. M. Wikberg; T. Siegrist; W.-Y. So; M. A. Sergent; A. P. Ramirez, Oxygen-Related Band Gap State in Single Crystal Rubrene. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 166601.

[4.116] J.-W. Yoo; H. W. Jang; V. N. Prigodin; C. Kao; C. B. Eom; A. J. Epstein, Giant magnetoresistance in ferromagnet/organic semiconductor/ferromagnet heterojunctions. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 205207.

[4.117] V. Podzorov; M. E. Gershenson, Photoinduced Charge Transfer across the Interface between Organic Molecular Crystals and Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 016602.

[4.118] A. K. Pandey; J.-M. Nunzi, Rubrene/Fullerene Heterostructures With a Half-Gap Electroluminescence Threshold And Large Photovoltage. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3613-3617.

[4.119] M.-H. Yoon; S. A. DiBenedetto; A. Facchetti; T. J. Marks, Organic Thin-Film Transistors Based on Carbonyl-Functionalized Quaterthiophenes: High Mobility N-Channel Semiconductors and Ambipolar Transport. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348-1349.

[4.120] R. P. Ortiz; A. Facchetti; T. J. Marks; J. Casado; M. Z. Zgierski; M. Kozaki; V. Hernández; J. T. L. Navarrete, Ambipolar Organic Field-Effect Transistors from Cross-Conjugated Aromatic Quaterthiophenes; Comparisons with Quinoidal Parent Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 386-394.

[4.121] C. V.-Ackermann; J. Zhang; J. Ackermann; H. Brisset; Y. Didane; P. Raynal; A. E. Kassmi; F. Fages, p-Type and n-type quaterthiophene based semiconductors for thin film transistors operating in air? *C. App. Phys.* **2009**, *9*, 26-33.

[4.122] W. Mou; S. Ohmura; F. Shimojo; Aiichiro Nakano, Molecular control of photoexcited charge transfer and recombination at a quaterthiophene/zinc oxide interface. *App. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 203306.

[4.123] M. Durso; C. Bettini; A. Zanelli; M. Gazzano; M. G. Lobello; F. De Angelis; V. Biondo; D. Gentili; R. Capelli; M. Cavallini; S. Toffanin; M. Muccini, M. Melucci, Synthesis, size-dependent optoelectronic and charge transport properties of thieno(bis)imide end-substituted molecular semiconductors. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 3089-3097.

[4.124] F. F. Muhammad; A. I. A. Hapip; K. Sulaiman, Study of optoelectronic energy bands and molecular energy levels of tris (8-hydroxyquinolinate) gallium and aluminum organometallic materials from their spectroscopic and electrochemical analysis. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2526-2531.

[4.125] M. M. Duvenhage; H. G. Visser; O. M. Ntwaeaborwa; H. C. Swart, The effect of electron donating and with drawing groups on the morphology and optical properties of Alq3. *Physica B* **2014**, *439*, 46-49.

[4.126] S. -S. Sun, L. Dalton, Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices 2008.

[4.127] T. L. P. Galvão; M. D. M. C. Ribeiro da Silva; M. A. V. Ribeiro da Silva, Energetics of aminomethylpyrimidines: An examination of the aromaticity of nitrogen heteromonocyclic derivatives. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 62, 186-195.

[4.128] K. H. L. Zhang; V. K. Lazarov; T. D. Veal; F. E. Oropeza; C. F. McConville; R. G. Egdell; A. Walsh, Thickness dependence of the strain, band gap and transport properties of epitaxial In2O3 thin films grown on Y-stabilised ZrO2(111). *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 334211.

[4.129] V. P. G. Vani; M. V. Reddy; K. T. R. Reddy, Thickness-Dependent Physical Properties of Coevaporated Cu4SnS4 Films. *Condens. Matter Phys.* **2013**, *2013*, 142029.

[4.130] E. S. M. Goh; T. P. Chen; C. Q. Sun; Y. C. Liu, Thickness effect on the band gap and optical properties of germanium thin films. *J. Appl. Phys.* **2010**,*107*, 024305.

[4.131] T. Kirchartz; T. Agostinelli; M. Campoy-Quiles; W. Gong; J. Nelson, Understanding the Thickness-Dependent Performance of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells: The Influence of Mobility, Lifetime, and Space Charge. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3470-3475.

[4.132] P. K. Nayak; N. Periasamy, Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using 'solvation' model and DFT. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1396-1400.

[4.133] E. N. Brothers; A. F. Izmaylov; J. O. Normand; V. Barone; G. E. Scuseria, Accurate solid-state band gaps via screened hybrid electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 011102.

[4.134] J. Ma; S. Li; Y. Jiang, A Time-Dependent DFT Study on Band Gaps and Effective Conjugation Lengths of Polyacetylene, Polyphenylene, Polypentafulvene, Polycyclopentadiene, Polypyrrole, Polyfuran, Polysilole, Polyphosphole, and Polythiophene. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1109-1115.

[4.135] M. Brinkmann; B. Fite; S. Pratontep; C. Chaumont, Structure and Spectroscopic Properties of the Crystalline Structures Containing Meridional and Facial Isomers of Tris(8-hydroxyquinoline) Gallium(III). *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4627-4633.

[4.136] K. A. Higginson; X.-M. Zhang; F. Papadimitrakopoulos, Thermal and Morphological Effects on the Hydrolytic Stability of Aluminum Tris(8-hydroxyquinoline) (Alq3). *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1017-1020.

[4.137] Y.-W. Yu; C.-P. Cho; T.-P. Perng, Crystalline Gaq3 Nanostructures: Preparation, Thermal Property and Spectroscopy Characterization. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 820-827.

[4.138] Y. Shao; Y. Yang, Naturally formed graded junction for organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2453-2455.

[4.139] M. H. Wang; Y. Sawada; K. Saito; S. Horie; T. Uchida; M. Ohtsuka; S. Seki; S. Kobayashi; T. Arii; A. Kishi; T. Takahashi; Y. Nishimoto; T. Wakimoto; K. Monzen; I. Kashima; T. Nishikiori; L. X. Sun; R. Ozao, Thermal change of Alq3, tris(8-hydroxuquinolinato) aluminum(III) studied by TG and XRD-DSC. *J. Therm. Anal. Calor.* **2007**, *89*, 363-366.

[4.140] F. F. Muhammad; K. Sulaiman, Effects of thermal annealing on the optical, spectroscopic, and structural properties of tris (8-hydroxyquinolinate) gallium films grown on quartz substrates. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 1152-1158.

[4.141] H. Bi; D. Chen; D. Li; Y. Yuan; D. Xia; Z. Zhang; H. Zhang; Y. Wang, a green emissive amorphous fac-Alq3 solid generated by grinding crystalline blue fac-Alq3 powder. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4135-4137.

[4.142] L. S. Sapochak; A. Padmaperuma; N. Washton; F. Endrino; G. T. Schmett; J. Marshall; D. Fogarty; P. E. Burrows; S. R. Forrest, Effects of Systematic Methyl Substitution of Metal (III) Tris(n-Methyl-8-Quinolinolato) Chelates on Material Properties for Optimum Electroluminescence Device Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6300-6307.

[4.143] J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima; M. A. A. Rocha; L. R. Gomes; L. M. N. B. F. Santos, Phase transition equilibrium of terthiophene isomers. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 133-139.

[4.144] J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima; L. R. Gomes; B. Schröder; L. M. N. B. F. Santos, Phase Stability Trend in Linear α-Polythiophene Oligomers. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23543-23551.

[4.145] C. F. R. A. C. Lima; M. A. A. Rocha; A. Melo; L. R. Gomes; J. N. Low; L. M. N. B. F. Santos, Structural and Thermodynamic Characterization of Polyphenylbenzenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 11876-11888.

[4.146] N. V. Sidgwick, The Covalent Link in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1933**, 104.

[4.147] J. S. Chickos, A protocol for correcting experimental fusion enthalpies to 298.15 K and its application in indirect measurements of sublimation enthalpy at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1998**, *313*, 19-26.

[4.148] J. C. S. Costa; J. Z. Dávalos; L. M. N. B. F. Santos, Phase Transition Thermodynamics of Bisphenols. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9712-9719.

[4.149] W. E. Acree, Thermodynamic Properties of Organic Compounds: Part 4. First Update of Enthalpy of Fusion and Melting Point Temperature Compilation. *Thermochim. Acta* **1993**, *219*, 97-104.

[4.150] S. Tokito; H. Tanaka; K. Noda; A. Okada; Yasunori Taga, Thermal stability in oligomeric triphenylamine/tris(8-quinolinolato) aluminum electroluminescent devices. *App. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1929-1931.

[4.151] A. K. Bansal; A. Penzkofer, Linear and nonlinear optical spectroscopic characterisation of triphenylamine and 1,2,3-tris(3-methylphenylphenylamino)benzene. *Chem. Phys.* **2008**, *352*, 48-56.

[4.152] http://www.sigmaaldrich.com, consultado em 10-04-2015.

[4.153] L. S. Hung; C. H. Chen; Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Mater. Sci. Eng. R* **2002**, *39*,143-222.

[4.154] Y. Shirota, Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25.

[4.155] B. E. Koene; D. E. Loy; M. E. Thompson, Asymmetric Triaryldiamines as Thermally Stable Hole Transporting Layers for Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2235-2250.

[4.156] W. V. Steele, The Standard Enthalpies of Formation of the Triphenyl Compounds of the Group V Elements 1. Triphenylamine and the Ph-N Bond-Dissociation Energy. *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, *10*, 441-444.

[4.157] C. F. R. A. C. Lima; J. C. S. Costa; A. Melo; H. R. Tavares; A. M. S. Silva; L. M. N. B. F. Santos, The Effect of Self-Association on the Phase Stability of Triphenylamine Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **2015**.

[4.158] M. A. V. Ribeiro da Silva; A. F. L. O. M. Santos; J. R. B. Gomes**,** Thermochemistry of Bithiophenes and Thienyl Radicals. A Calorimetric and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11042-11050.

[4.159] M. Temprado; M. V. Roux; P. Jiménez; R. G. Mejía; E. Juaristi, Thermophysical properties of sulfur heterocycles: Thiane and thiophene derivatives. *Thermochim. Acta* **2006**, *441*, 20-26.

[4.160] L. M. S. S. Lima, Estudo energético de alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e polifenilos. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **2009**.

[4.161] P. Figuière; H. Szwarc; M. Oguni; H. Suga, Calorimetric study of thiophene from 13 to 300 K. Emergence of two glassy crystalline states. *J. Chem. Thermodyn.* **1985**, *17*, 949-966.

[4.162] M. V. Roux; M. Temprado; J. S. Chickos; Y. Nagano, Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2008**, *37*, 1855-1996.

[4.163] M. Fulem; V. Lastovka; M. Straka; K. Ruzicka; J. M. Shaw, Heat Capacities of Tetracene and Pentacene. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, **53**, 2175-2181.

[4.164] W. G. Williams, Hole Mobility in Rubrene. *Discuss. Faraday Soc.* **1971**, *51*, 61-66.

[4.165] M. J. S. Monte; L. M. N. B. F. Santos; M. Fulem; J. M. S. Fonseca; C. A. D. Sousa, New static apparatus and vapor pressure of reference materials: Naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 757-766.

[4.166] C. F. R. A. C. Lima; L. M. S. S. Lima; J. C. S. Costa; M. A. V. Ribeiro da Silva; L. M. N. B. F. Santos, Thermodynamic and Structural Insights into the Semiconducting Properties of Rubrene; C. F. R. A. C. Lima, Study of Aromatic Systems with Intramolecular π··· π Interactions. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **2011**.

[4.167] C. F. R. A. C. Lima; J. C. S. Costa; T. L. P. Galvao; H. R. Tavares; A. M. S. Silva; L. M. N. B. F. Santos, Self-association of oligothiophenes in isotropic systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14761-14770.

[4.168] J. C. S. Costa; M. Fulem; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; M. J. S. Monte; L. M. N. B. F. Santos, Evidence of an odd–even effect on the thermodynamic parameters of odd fluorotelomer alcohols. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 171-178.

[4.169] D. A. Ellis; J. W. Martin; S. A. Mabury, Atmospheric Lifetime of Fluorotelomer Alcohols. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3816-3820.

[4.170] D. A. Ellis; J. W. Martin; A. O. Silva; S. A. Mabury; M. D. Hurley; M. P. S. Andersen; T. J. Wallington, Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 3316-3321.

[4.171] J. J. Ellington; J. W. Washington; J. J. Evans; T. M. Jenkins; S. C. Hafner; M. P. Neill, Analysis of fluorotelomer alcohols in soils: Optimization of extraction and chromatography. *J. Chrom. A* **2009**, *1216*, 5347-5354.

[4.172] H. Yoo; J. W. Washington; J. J. Ellington; T. M. Jenkins; M. P. Neill, Concentrations, Distribution, and Persistence of Fluorotelomer Alcohols in Sludge-Applied Soils near Decatur, Alabama, USA. *Environ. Sci.Technol.* **2010**, *44*, 8397-8402.

[4.173] Z. Wang; A. U. Daula; S. Fiedler; K. W. Schramm, Impact of fluorotelomer alcohols (FTOH) on the molecular and macroscopic phenotype of *Tetrahymena thermophila. Environ. Sci. Pollut. Res.* 2010, 17, 154-164.

[4.174] M. Shoeib; T. Harner; G. M. Webster; S. C. Lee, Indoor sources of poly- and perfluorinated compounds (PFCS) in Vancouver, Canada: implications for human exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7999-8005.

[4.175] M. A. A. Rocha; C. F. R. A. C. Lima; L. R. Gomes; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; I. M. Marrucho; J. M. S. S. Esperança; L. P. N. Rebelo; K. Shimizu; J. N. C. Lopes; L. M. N. B. F. Santos, High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended $[C_nC_1im][Ntf_2]$ Ionic liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10919-10926.

[4.176] H. F. D. Almeida; M. G. Freire; A. M. Fernandes; J. A. Lopes-da-Silva; P. Morgado; K. Shimizu; E. J. M. Filipe; J. N. C. Lopes; L. M. N. B. F. Santos; J. A. P. Coutinho, Cation Alkyl Side Chain Length and Symmetry Effects on the Surface Tension of Ionic Liquids. *Langmuir* **2014**, *30*, 6408-6418.

Anexos

a) *Lista de publicações científicas*

J. C. S. Costa; J. Z. Dávalos; L. M. N. B. F. Santos, Phase Transition Thermodynamics of Bisphenols. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9712-9719.

Abstract:

Herein we have studied, presented, and analyzed the phase equilibria thermodynamics of a bisphenols (BP-A, BP-E, BP-F, BP-AP, and BP-S) series. In particular, the heat capacities, melting temperatures, and vapor pressures at different temperatures as well as the standard enthalpies, entropies, and Gibbs energies of phase transition (fusion and sublimation) were experimentally determined. Also, we have presented the phase diagrams of each bisphenol derivative and investigated the key parameters related to the thermodynamic stability of the condensed phases. When all the bisphenol derivatives are compared at the same conditions, solids BP-AP and BP-S present lower volatilities (higher Gibbs energy of sublimation) and high melting temperatures due to the higher stability of their solid phases. Solids BP-A and BP-F present similar stabilities, whereas BP-E is more volatile. The introduction of $-CH_3$ groups in BP-F (giving BP-E and BP-A) leads an entropic differentiation in the solid phase, whereas in the isotropic liquids the enthalpic and entropic differentiations are negligible.

J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima; L. M. N. B. F. Santos, Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes: Understanding the Crystal and Molecular Stability of the Tris(8-hydroxyquinolines) of Al, Ga, and In. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21762-21769.

Abstract:

An experimental and theoretical study on the phase and molecular stability of Mq_3 (M = Al, Ga, and In; q = 8-hydroxyquinoline) is presented. The results suggest that the energy difference between the meridional and facial isomers of Mq_3 shall be significantly lower than previously though and provide an explanation for the reported *mer−fac* solid−solid transition. The first accurate vapor pressure measurements for Alq_3, Gaq_3, and Inq_3 are presented, which are of great relevance for the manufacturing of thin films by vacuum deposition. Phase transition thermodynamics indicates higher cohesive energies of the *mer*-isomers and an entropic differentiation that can be associated with the different molecular symmetry of the *mer*- and *fac*- isomers.

C. F. R. A. C. Lima; J. C. S. Costa; T. L. P. Galvao; H. R. Tavares; A. M. S. Silva; L. M. N. B. F. Santos, Self-association of oligothiophenes in isotropic systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14761-14770.

Abstract:

The self-association equilibrium constants, K_{ass}, for the dimerization of some small oligothiophenes in acetone, acetonitrile and chloroform were measured by ^{1}H NMR spectroscopy. The gas phase interaction energies for some oligothiophene dimers were determined by computational quantum chemistry. The ^{1}H NMR results indicate that K_{ass} generally increases with the chain length (the number of thienyl rings, *n*) and solvent polarity; however, K_{ass} for thiophene (*n* = 1) was found to be higher than for the bithiophenes (*n* = 2). The linear oligothiophenes 2,2´-bithiophene and 2,2´,5´,2´´-terthiophene were found to self-associate less than their corresponding nonlinear isomers 3,3´-bithiophene and 3,2´,5´,3´´-terthiophene in solution and in the gas phase. For a-quaterthiophene (*n* = 4) K_{ass} in solution was found to be smaller than expected. The non-linear dependence of the standard molar Gibbs energy of self-association, $\Delta_{ass}G^o_m$, on the chain length in solution could be nicely reproduced and related to the conformational entropy change of dimerization. It was observed that the melting properties of oligothiophenes correlate well with their tendency to self-associate, with more self-association leading to increased liquid stability, and thus lower melting temperatures. These results highlight the relevance of self-association in isotropic systems for the correct molecular interpretation of phase equilibria.

J. Z. Dávalos; R. Herrero; J. C. S. Costa; L. M. N. B. F. Santos; J. F. Liebman, Energetic and Structural Study of Bisphenols. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3705-3709.

Abstract:

We have studied thermochemical, thermophysical and structural properties of bisphenols A, E, F, and AP. In particular, the standard enthalpies of sublimation and the standard enthalpies of formation in the gas phase at 298.15 K for all these species were experimentally determined. A computational study, through M05-2X density functional theory, of the various species shed light on structural effects and further confirmed, by means of the isodesmic reaction scheme, the excellent consistency of the experimental results. Our results reflect also the fact that energetic substituent effects are transferable from diphenylalkanes to bisphenols.

J. C. S. Costa; L. M. N. B. F. Santos, Hole Transport Materials Based Thin Films: Topographic Structures and Phase Transition Thermodynamics of Triphenylamine Derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10919-10928.

Abstract:

The topographic structural analysis of thin films of triphenylamine (TPA) derivatives, obtained by vacuum deposition, is presented. The topology of the films is highly dependent on the number of phenyl rings as well on the presence of methyl groups. The glass transition temperatures can be predicted from the melting temperatures, according to the molecular symmetry, flexibility, and molecular size of the amorphous nonplanar materials suitable for long-time use in OLED based devices. A phase transition thermodynamics study, including vapor pressure and heat capacity determinations of some hole transport materials based triphenylamine derivatives (DDP, *p*-TTP, TPB, TPD, TDAB, and *m*-MTDAB) is presented. Analysis of the enthalpic and entropic contributions provides an understanding of the fusion temperature differentiation, which results in higher melting points for TDB and TDAB and lower values for TPD and *m*-MTDAB, due to the presence of *meta*-CH_3 groups. The thermodynamic parameters of sublimation were used to explain the slightly higher volatility of solid DDP relative to *p*-TTP and the similarity between the volatilities of solids TPB and TDAB.

J. Pinto; V. L. M. Silva; A. M. G. Silva; A. M. S. Silva; J. C. S. Costa; L. M. N. B. F. Santos; R. Enes; J. A. S. Cavaleiro; A. A. M. O. S. Vicente; J. A. C. Teixeira, Ohmic heating as a new efficient process for organic synthesis in water. *Green Chem*. **2013**, *15*, 970-975.

Abstract:

A new and efficient process for organic synthesis in aqueous media based on a direct ohmic heating reactor is described. Four representative organic transformations, a Diels–Alder cycloaddition, a nucleophilic substitution, an N-alkylation and a Suzuki cross-coupling reaction, were performed using this process. The results, when compared with those obtained under conventional external heating (oil bath) and microwave heating, showed that ohmic reactor allows faster and more uniform heating and an induced increase of dynamics/mobility of charged species leading in several cases to higher reaction yields and shorter reaction times.

J. C. S. Costa; M. Fulem; B. Schröder; J. A. P. Coutinho; M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, Evidence of an odd–even effect on the thermodynamic parameters of odd fluorotelomer alcohols. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 171-178.

Abstract:

A phase transition study, including vapour pressure determinations of odd fluorotelomer alcohols {*o*FTOH; $CF_3(CF_2)_nCH_2OH$, with n = 5 to 9}, is reported in order to explore the effect of the successive introduction of $–CF_2–$ groups into the molecule on the thermodynamic properties related to (solid + liquid, solid + gas, and liquid + gas) equilibria. An odd–even effect on the thermodynamic parameters of fusion and sublimation was observed in the homologous series of odd fluorotelomer alcohols indicating an increase of the stability in the crystal packing for the members with an odd number of carbon atoms. The vaporization parameters of *o*-FTOH were compared with the literature data for their alkane analogues and the results showed a higher volatility of liquid fluorotelomer alcohols than their congeners. The higher molecular conformation restriction of perfluorinated alcohols and/or the higher molar mass seems to contribute to their higher entropy of vaporization which drives the volatility of the 1H,1H-perfluorinated alcohols.

J. Z. Dávalos; A. F. Lago; J. C. S. Costa; L. M. N. B. F. Santos; J. González, Termochemical and structural properties of DMAN-"proton sponges". *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 346-351.

Abstract:

We report a study on the energetics and structural properties of naphthalene-based proton sponges and their corresponding protonated cations. In particular, we have determined the experimental standard enthalpies of formation in the gas phase at T = 298.15 K, $\Delta_f H^o_m$(g), for the neutral and protonated DMAN [1,8-bis (dimethylamino)-naphthalene], (221.0 ± 7.3) and (729.0 ± 11.1) kJ·mol^{-1}, respectively. A reliable experimental estimation of enthalpy associated with ''strain'' effect and hydrogen bond intramolecular (included within ''enhanced basicity'', *EB*) contributions to the basicity of DMAN, were deduced from isodesmic reactions, -(29.1 ± 4.6) and (87.1 ± 11.9) kJ·mol^{-1}, respectively. The gas-phase basicities (*GB*) of naphthalene-based proton sponges are compared with the corresponding aqueous basicities (pKa), covering a range of 149 kJ·mol^{-1} in *GB* and 11.5 in p*K*a. Density functional calculations at the M05-2X/6-311++G(d,p) level of theory were used to check the consistency of the experimental results and also to estimate the unavailable GB values of the considered species.

J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima; L. R. Gomes; B. Schröder; L. M. N. B. F. Santos, Phase Stability Trend in Linear α-Polythiophene Oligomers. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23543-23551.

Abstract:

This work reports a thermodynamic study and structural analysis of a series of linear α-oligothiophenes to explore the effect of the successive increase of the number of thiophene rings on the thermodynamic properties related to solid_liquid and solid_gas equilibria. The compounds studied were α-quaterthiophene (α-4T), α-quinquethiophene (α-5T), and α-sexithiophene (α-6T). For each compound, the vapor pressures at different temperatures were measured using the Knudsen effusion method combined with a quartz crystal microbalance (KMBQ). From the obtained results, the standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation were determined. For α-4T and α-5T (α-6T decomposes), the fusion temperatures and the standard molar enthalpies of fusion were determined in a power compensated differential scanning calorimeter (DSC). Standard molar entropies of fusion were derived accordingly. The obtained results for sublimation and fusion were compared with available data for the analogous thiophene (T), 2,2′-bitiophene (α-2T) and 2,2′:5′,2′′-terthiophene (α-3T) compounds. To support the energetic study, a structural analysis was performed, based on the available X-ray crystallographic data for solid phase, and computational chemistry calculations, using density functional theory (DFT) with the hybrid exchange correlation functional (B3LYP) at the 6-311++G(d,p) level of theory, for gas phase. Entropic and enthalpic differentiations along the linear α oligothiophenes series were observed, suggesting a subtle odd_even effect and also a trend change in the series, centered at α-4T, which is probably related with the change in the supramolecular structure.

Carlos F. R. A. C. Lima; J. C. S. Costa; L. M. N. B. F. Santos, Thermodynamic Insights on the Structure and Energetics of *s*-Triphenyltriazine. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9249-9258.

Abstract:

For *s*-triphenyltriazine, at T = 298.15 K, were measured the standard (p^0 = 10^5 Pa) molar enthalpy of combustion, by static bomb combustion calorimetry, and the standard molar enthalpy, entropy, and Gibbs energy of sublimation by Knudsen/Quartz crystal effusion. A comparison between the entropies of sublimation of *s*-triphenyltriazine and the isosteric 1,3,5-triphenylbenzene gave a good indication that the higher symmetry of the former contributes significantly to the decrease of its volatility. A computational study at the MP2/cc-pVDZ and B3LYP/6-311++g(d,p) levels of theory was carried out in order to obtain the gas phase geometry, enthalpy, and barriers to internal rotation about the phenyl-triazine bonds. Making use of homodesmotic reaction schemes, a marked stabilization was observed in the molecule of *s*-triphenyltriazine relative to analogous systems. This result is supported both experimentally and computationally and, combined with a detailed analysis of the literature data concerning the energetics and structure of related compounds, pointed to a significant enthalpic stabilization associated with the exchange of an intramolecular Ar-H···H-Ar close contact by an Ar-H···N(Ar) one. An inspection of the ring_ring torsional profiles in azabenzenes and biphenyls, obtained computationally at the SCS-MP2/cc-pVDZ level, showed that the ring_ring torsions are the dimensions of the potential energy surface (PES) that chiefly determine the energetic differentiation in this class of compounds.

J. C. S. Costa; C. F. R. A. C. Lima; M. A. A. Rocha; L. R. Gomes; L. M. N. B. F. Santos, Phase transition equilibrium of terthiophene isomers. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 133-139.

Abstract:

The thermodynamic study of the phase transition (fusion and sublimation) of 2,2´:5´,2´´-terthiophene and 3,2´:5´,3´´-terthiophene is presented. The obtained data is used to evaluate the (solid + liquid) and (solid + gas) phase equilibrium, and draw the phase diagrams of the pure compounds near the triple point coordinates. For each compound the vapour pressures at different temperatures were measured by a combined Knudsen effusion method with a vacuum quartz crystal microbalance. Based on the previous results, the standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation were derived at T = 298.15 K. For the two terthiophenes and for 3,3´-bithiophene, the temperature, and the molar enthalpies of fusion were measured in a power compensated differential scanning calorimetry. The relationship between structure and energetics is discussed based on the experimental results, *ab* initio calculations and previous literature data for 2,2´-bithiophene and 3,3´-bithiophene. The 3,2´:5´,3´´-terthiophene shows a higher solid phase stability than the 2,2´:5´,2´´-terthiophene isomer arising from the higher cohesive energy due to positioning of the sulphur atom in the thiophene ring. The higher phase stability of 3,3´-bithiophene relative to 2,2´-bithiophene isomer is also related to its higher absolute entropy in the solid phase associated with the ring positional degeneracy observed in the crystal structure of this isomer. A significant differentiation in the crystal phase stability between isomers was found.

J. C. S. Costa; L. R. Gomes; L. M. N. B. F. Santos; J. N. Low, 2,2´-bithiophene. *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, o916.

M. A. V. Ribeiro da Silva; A. I. M. C. L. Ferreira; A. F. L. O. M. Santos; C. M. A. Ferreira; D. C. B. Barros; J. A. C. Reis; J. C. S. Costa; M. M. G. Calvinho; S. I. A. Rocha; S. P. Pinto; S. S. L. Freire; S. M. Almeida; V. S. Guimarães; V. N. M. Almeida, Enthalpies of combustion, vapour pressures, and enthalpies of sublimation of the 1,5- and 1,8-diaminonaphthalenes. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 371-379.

Abstract:

The standard (p^o = 0.1 MPa) molar enthalpies of formation, in the crystalline state, of 1,5-diaminonaphthalene and 1,8-diaminonaphthalene were derived from the standard molar energies of combustion, in oxygen, at T = 298.15 K, measured by static-bomb combustion calorimetry. The Knudsen mass-loss effusion technique was used to measure the dependence of the vapour pressure of the solid isomers of diaminonaphthalene with the temperature, from which the standard molar enthalpies of sublimation were derived using the Clausius–Clapeyron equation. Combining these two experimental values, the gas-phase standard molar enthalpies of formation, at T = 298.15 K, were derived and compared with those estimated using two different empirical methods of $\Delta_f H^o_m$ (g) estimation: the Cox scheme and the Benson's Group Method. Moreover, the standard (p^o = 0.1 MPa) molar entropies and Gibbs energies of sublimation, at T = 298.15 K, were derived for the two diaminonaphthalene isomers.

b) *Outras publicações*

V. L. M. Silva; A. M. S. Silva; L. M. N. B. F. Santos; A. M. G. Silva; J. Pinto; R. Enes; J. A. S. Cavaleiro; A. A. M. O. S. Vicente; J. A. C. Teixeira; A. Morais; J. C. S. Costa, Patente nº 105908, **2011**-09-27.

Tris(8-Hydroxiquinolinatos)M(III): Exploring The Molecular and Solid State Properties; Ricardo J. S Taveira, Carlos F. R. A. C. Lima, José C. S. Costa, Luís M.N.B.F Santos, JEEP 2015 - 41st Conference on Phase Equilibria (XLI Journées d'Études des Equilibres entre Phases), 25-27 de Março de 2015, Coimbra, Portugal (comunicação em painel).

Chain length dependence of the thermodynamic properties of linear alkanes and their derivatives; José C. S. Costa, Luís M. N. B. F. Santos, ECTP2014 - 20th European Conference on Thermophysical Properties, 31 Agosto-04 de Setembro de **2014**, Porto, Portugal (comunicação em painel).

Electron transport materials for OLEDs: understanding the crystal and molecular stability of the tris-(8-hydroxyquinolines) of Al, Ga and In; José C. S. Costa, Carlos F. R. A. C. Lima, Luís M. N. B. F. Santos, ECTP2014 - 20th European Conference on Thermophysical Properties, 31 Agosto-04 de Setembro de **2014**, Porto, Portugal (comunicação em painel)

Vacuum deposition of Thin Films for Organic Electronics; José C. S. Costa, Luís M. N. B. F. Santos, ECTP2014 - 20th European Conference on Thermophysical Properties, 31 Agosto-04 de Setembro de **2014**, Porto, Portugal (comunicação em painel).

OLEDs: Thin films of organic semiconductor materials (OSCs) ; José C. S. Costa, Ricardo F. F. Carvalho, Ricardo J. S. Taveira, Luís M. N. B. F. Santos, ECTP2014 - 20th European Conference on Thermophysical Properties, 31 Agosto-04 de Setembro de **2014**, Porto, Portugal (comunicação em painel).

A Structural and Energetic Approach for Understanding the Semiconducting Properties of Rubrene; Carlos F. R. A. C. Lima, José C. S. Costa, Luís M. Spencer S. Lima, Luís M. N. B. F. Santos, ECTP2014 - 20th European Conference on Thermophysical Properties, 31 Agosto-04 de Setembro de **2014**, Porto, Portugal (comunicação em painel).

Self-association of oligothiophenes in isotropic systems, Carlos F. R. A. C. Lima, José C. S. Costa, Tiago L. P. Galvão, Artur M. S. Silva, Hilário R. Tavares, Luís M. N. B. F. Santos, ECTP2014 - 20th European Conference on Thermophysical Properties, 31 Agosto-04 de Setembro de **2014**, Porto, Portugal (comunicação oral).

Vacuum deposition of Thin Films for Organic Electronics; José C. S. Costa, Luís M. N. B. F. Santos, 4PYCheM, 4nd Portuguese Young Chemists Meeting 2014, 29 de Abril-01 de Maio de **2014**, Aveiro, Portugal (comunicação em painel).

Thermophysical and Structural insights into Organic Semiconductor Materials: Thin Films for Organic Light Emitting Diodes; José C. S. Costa, Luís M. N. B. F. Santos, XXIII Encontro Nacional da SPQ, 12-14 de Junho de **2013**, Aveiro, Portugal (comunicação em painel).

Solid-Gas equilibrium of Bisphenol derivatives; José C. S. Costa, Juan Z. Daválos, Luís M. N. B. F. Santos, 11º Encontro Nacional de Química-Física da SPQ, ENQF11, 9 -10 de Maio de **2013**, Porto, Portugal (comunicação em painel).

Phase Behavior Thermodynamics of Triphenylamine derivatives based thin films; José C. S. Costa, Luís M. N. B. F. Santos, 11º Encontro Nacional de Química-Física da SPQ, ENQF11, 9 -10 de Maio de **2013**, Porto, Portugal (comunicação em painel).

Phase Transitions of polyphenylamines for OLEDs based thin films; José C. S. Costa, Luís M.N.B.F. Santos, International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT 2012) & North American Calorimetry Conference (CALCON 2012), 05-10 de Agosto de **2012**, Búzios, RJ, Brasiln (comunicação em painel).

Thermophysical properties of hole transport materials for OLEDs; José C. S. Costa, Luís M.N.B.F. Santos, EIGHTEENTH SYMPOSIUM ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES 2012, 24-29 de Junho de **2012**, Boulder, CO, USA (comunicação em painel).

ILs as components of organic light emitting diodes; José C. S. Costa, Luís M.N.B.F. Santos, WILS2012 – Workshop on Ionic Liquids - Seeds for New Engineering Applications, 01-03 de Fevereiro de **2012**, Lisboa, Portugal (comunicação em painel).

Phase Stability trend in linear Oligothiophene materials; José C. S. Costa, Carlos F.R.A.C. Lima, Lígia R. Gomes, Bernd Schröder, Luís M.N.B.F.Santos, ECTP 2011 – 19th European Conference on Thermophysical Properties, 28 Agosto-01 de Setembro de **2011**, Thessaloniki, Greece (comunicação em painel).

Thermophysical Properties of Linear Perfluorinated Alcohols; José C. S. Costa, Michal Fulem, Bernd Schröder, João A. P. Coutinho, Manuel J. S. Monte, Luís M. N. B. F. Santos, ECTP 2011 – 19th European Conference on Thermophysical Properties, 28 Agosto-01 de Setembro de **2011**, Thessaloniki, Greece (comunicação em painel).

Phase Transition Thermodynamics in Odd Fluorotelomer Alcohols; José C. S. Costa, Michal Fulem, Bernd Schröder, João A. P. Coutinho, Manuel J. S. Monte, Luís M. N. B. F. Santos, MEDICTA 2011 – 10th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Porto, 24-27 de Julho de **2011**, Porto, Portugal (comunicação em painel).

Termodinâmica e Estrutura Supramolecular de Oligómeros de Politiofenos; José C. S. Costa, Carlos F. R. A. C. Lima, Lígia R. Gomes, Bernd Schröder, Luís M.N.B.F. Santos, XXII Encontro Nacional da SPQ, Braga, 3-6 de Julho de **2011**, Braga, Portugal (*atribuição prémio para melhor poster*) (comunicação em painel).

Thermodynamic and structural study of Terthiophene isomers; José C. S. Costa, Carlos F. R. A. C. Lima, Luís M. N. B. F. Santos, 2PYCheM, 2nd Portuguese Young Chemists Meeting 2010, 21-23 de Abril de **2010**, Aveiro, Portugal (comunicação em painel).

Development of a green method for the synthesis of metal nanoparticles; A.Silva, C.Loureiro, J. Costa, V. Vieira, B. Castro and E. Pereira, 3rd Meeting of Young Researchers of UPorto (IJUP 2010), 18 Fevereiro de **2010**, Porto, Portugal (comunicação em painel).

Phase Transition Thermodynamics of Perfluorcarbon Alcohols by DSC; José C. S. Costa, Luís M. N. B. F. Santos, 3rd Meeting of Young Researchers of UPorto (IJUP 2010), 18 Fevereiro de **2010**, Porto, Portugal (comunicação em painel).