

## CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Isadora Krystine Martins Santos Rocha<sup>1</sup> (IC), Roberto Shiguero Nobuyasu Júnior<sup>1</sup> (PQ)  
<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá

**Palavras-chave:** Absorção. Espectroscopia. Fluorescência. Fotofísica. Moléculas orgânicas.

## Introdução

Os semicondutores orgânicos, como o nome já induz, são materiais que apresentam condutividade intermediária, entre os isolantes e condutores, constituídos de moléculas orgânicas conjugadas. Diferentemente dos materiais inorgânicos, os semicondutores orgânicos são materiais com custos de manuseio e produção bem menores, além de trazerem como diferencial para o mercado leveza e flexibilidade.

Em compostos semicondutores orgânicos a banda de condução corresponde ao orbital LUMO (orbital molecular não ocupada de menor energia) e a banda de valência, orbital HOMO (orbital molecular ocupada de maior energia), o gap de energia da banda proibida é dada pela separação entre esses orbitais. O gap de energia depende, dentre outros fatores, do comprimento de conjugação efetivo do material, assim, quanto maior a conjugação, menor será o gap de energia.

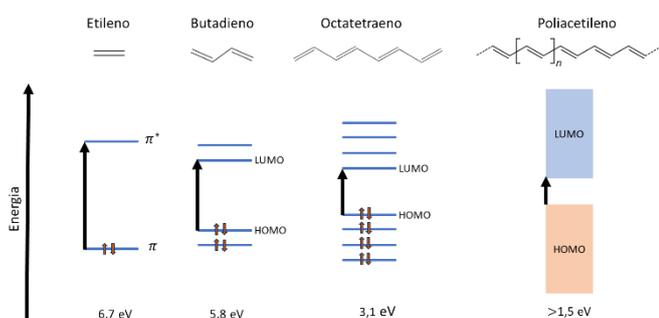


Figura 1 – Esquema de distribuição dos níveis de energia com relação à conjugação do material.

Neste trabalho foram estudados compostos orgânicos sintetizados que serão chamados aqui de série CNT. Esta série é composta por sete moléculas cujas diferenças estruturais se encontram em uma alternância na posição, quantidades de íons ou funcionais no fenil inferior.

Para o trabalho de caracterização dos materiais componentes da série CNT foram analisadas propriedades de absorção e emissão desses materiais por

meio de métodos de espectroscopia de UV-Vis, observando, assim, como a disposição de íons e funcionais no fenil inferior das moléculas modificam seus espectros.

## Metodologia

Por se tratar de materiais orgânicos, é possível trabalhá-los em solução. Para o preparo das soluções, primeiro foi feita a pesagem dos materiais em uma balança de precisão, isto é necessário para conseguir pequenas quantidades, já que o objetivo é trabalhar com amostras com baixas concentrações. Os materiais foram colocados em frascos de vidro com capacidade volumar de 1,5 ml, com as massas obtidas na pesagem se encontrando entre 0,001 g e 0,002g.

Aos frascos referentes a cada material, foi adicionado 1,5 ml de clorofórmio, que foi o solvente utilizado nas soluções. Para a realização dos espectros de absorção, foi utilizado uma cubeta de quartzo com capacidade de 3,0 ml. À cubeta foi adicionado por volta de 2,0 ml de clorofórmio para tirar o “baseline” (o ruído devido ao ambiente e ao solvente) no espectrômetro do Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares - LSPS, da UNIFEI, onde foram realizadas as medidas de absorção dos materiais da série CNT trabalhados. Depois de tirar o baseline, foi adicionado à cubeta com solvente uma pequena quantidade da solução inicial, então, realizou-se uma medida de absorção para esta concentração e assim sucedeu-se, adicionando uma pequena quantidade da solução inicial à cubeta até que se obtivesse por volta de 10 medidas para cada concentração.

As medidas de emissão foram realizadas no Laboratório de Fotofísica Molecular na UNIFEI. Para estas medições foi utilizada uma cubeta de quartzo com capacidade de 3,0 ml com, em média, 2,0 ml de clorofórmio. Adicionou-se ao solvente uma pequena quantidade da solução inicial, de modo a obter um bom espectro de fluorescência. Para estas medidas foi utilizado um espectrômetro atracado a uma mesa óptica com um jogo de lentes e um laser de 280 nm para excitação da

amostra.

Durante esse processo observou-se que conforme o tempo de exposição à radiação UV aumentava os espectros de emissão das moléculas da série CNT se modificavam. Devido a isto, seguindo o mesmo procedimento citado anteriormente, foram obtidos, para cada molécula, dois espectros de emissão, um colhido imediatamente após a amostra ser exposta e outra após um tempo de exposição à radiação UV.

## Resultados e discussão

Após a coleta, foi feito o tratamento dos dados obtidos experimentalmente, possibilitando o plot dos espectros de absorção e emissão das moléculas. Pelos gráficos de absorção foi possível observar que os materiais da série CNT absorvem luz na região entre os comprimentos de onda 245 nm e 350 nm.

Utilizando os dados de absorção, foi possível, através da aproximação linear da lei de Beer-Lambert, encontrar os coeficientes de extinção molar ( $\epsilon$ ) das moléculas da série CNT, apresentado na Figura 2.

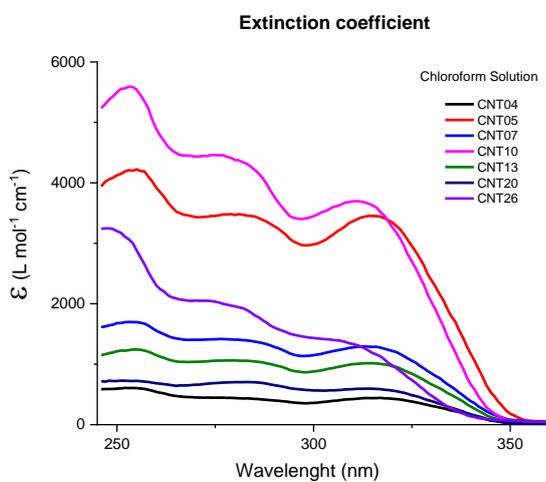
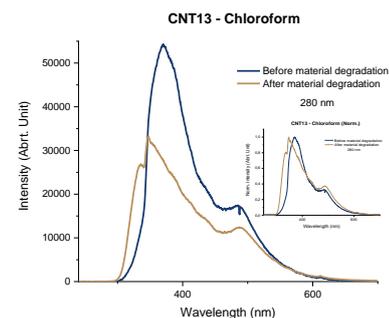
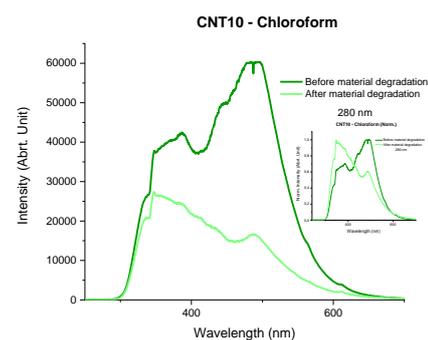
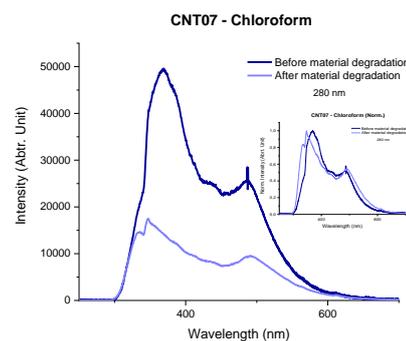
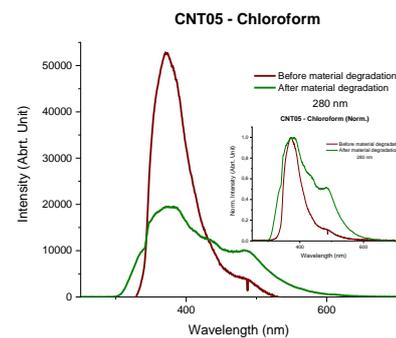
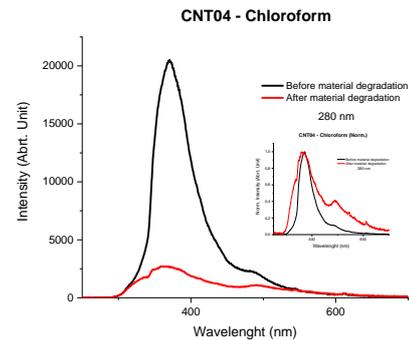
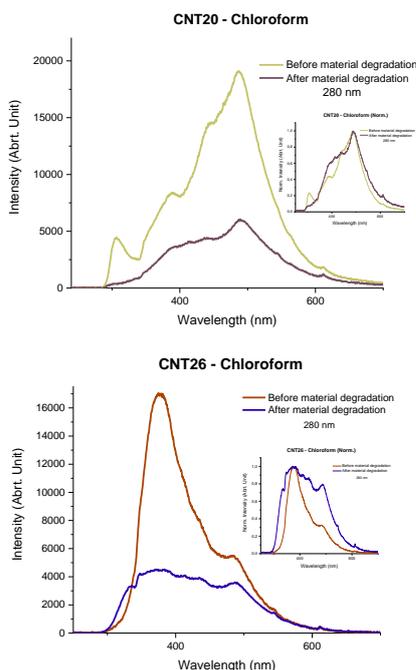


Figura 2 – Gráfico do coeficiente de extinção molar das moléculas componentes da série CNT

Pela figura 1 pode-se observar que as formas de linha dos espectros não apresentam variações significativas em função dos substituintes. As moléculas CNT04 e CNT20, apresentam a menor intensidade de absorção em todo o espectro. A molécula CNT26 com o substituinte Cl na posição orto do anel benzênico, apresenta uma ligeira mudança do espectro para menores comprimentos de onda, podendo ser um indicativo do substituinte Cl apresentar o impedimento estérico.





Durante as medidas de emissão das moléculas da série CNT observou-se que os espectros mudavam conforme o tempo de exposição a excitação óptica aumentava. Inferiu-se que isto ocorria devido a degradação das moléculas. Pela normalização dos gráficos é possível notar algumas diferenças no formato das curvas de emissão das moléculas antes e depois da degradação.

### Conclusões

A caracterização fotofísica da série CNT apresentou resultados satisfatórios quanto as medidas de absorção UV-Vis, permitindo estimar os valores do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Já as medidas de fluorescência não puderam ser concluídas porque o material apresenta uma rápida fotodegradação quando exposto a radiação UV. Medidas complementares precisam ser realizadas para determinar em qual parte da molécula houve a quebra de ligação.

Os resultados obtidos enfatizam a necessidade de um melhor entendimento dos mecanismos de degradação para o desenvolvimento de materiais mais estáveis. Esse estudo contribui para a compreensão das propriedades ópticas e dos limites de uso de moléculas orgânicas em dispositivos optoeletrônicos, sensores e outras tecnologias dependentes de sua estabilidade fotofísica.

### Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Prof. Dr. Roberto S. N. Júnior pela orientação e apoio, à Universidade Federal de

Itajubá e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica através Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI). Um agradecimento aos projetos FAPEMIG: APQ-00052-21, APQ-04537-22, APQ-00144-24 e UNIFEI- PIDI262-2022.

Agradeço aos colaboradores do Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares - LSPS, da UNIFEI, por ceder equipamentos para medidas e ao grupo do Prof. Maurício Santos pela síntese dos materiais.

Agradeço também aos colegas do grupo de pesquisa, pelo incentivo e orientação, em especial a nossos colegas Carlos e Rita pelo empenho e dedicação como nossos veteranos, e aos servidores e colegas da UNIFEI como um todo.

### Referências

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Third edition. Center for Fluorescence Spectroscopy, University of Maryland School of Medicine. Baltimore, Maryland, USA: Springer US, 2007.

LIMA, Marco António Leal e. **Filmes Finos de Semicondutores Orgânicos**. 2021. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química e Bioquímica. CIQUP - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, Portugal.

MARLETTA, Alexandre. **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. 2001. Tese de doutorado. Instituto de Física de São Carlos Departamento de Física e Ciência dos Materiais. Universidade de São Paulo. São Paulo.

MENEZES, Luana Cristina Wouk de. **Semicondutores orgânicos processados por meio de solventes ecológicos e halogenados com aplicação fotovoltaica**. 2018. Dissertação de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PA.

SANTOS, Rafael Mendes Barbosa dos. **Estudo do efeito de magnetorresistência em semicondutores orgânicos utilizando técnica de modulação do campo magnético**. 2011. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. PUC-Rio. Rio de Janeiro.

SILVA, Hugo Santos. **Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos emissores de luz**. 2012. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.