

**RADICAL AND NON-RADICAL CARBAZOLE DERIVATIVES FOR MOLECULAR  
ELECTRONICS.**

**MOLECULAR GLASSES AND LIQUID CRYSTALS.**

Memòria per a aspirar al grau de Doctora en Química, dins el programa de doctorat de  
Química Orgànica (bienni 2005-2007)

Sonia Castellanos Ortega

Dirigida i revisada per:

Dra. Dolores Velasco Castrillo

Dr. Lluís Julià Bargés

Barcelona, març de 2010.

# Derivats radicalaris i no radicalaris del carbazole per a electrònica molecular.

Vidres moleculars i cristalls líquids.

Sonia Castellanos Ortega

Departament de Química Biològica i Modelització Molecular

Institut de Química Avançada de Catalunya

Departament de Química orgànica

Facultat de Química.



UNIVERSITAT DE BARCELONA



# Introducció

L'electrònica molecular és una tecnologia relativament nova i emergent que s'encarrega de l'explotació de materials orgànics i biològics en dispositius opto-electrònics. Aquesta disciplina abarca dos camps: materials moleculars per a finalitats electròniques i electrònica a escala molecular. El títol d'aquesta tesis doctoral fa referència a la preparació de sistemes orgànics per a la seva aplicació en dispositius electrònics de manera que la introducció s'enfocarà cap a la primera àrea de l'electrònica molecular.

Per a la fabricació de dispositius electrònics, tals com els transistors de capa fina (OTFTs), dispositius fotovoltaics (OPVs) i díodes emissors de llum (OLEDs), s'han utilitzat i s'utilitzen tant molècules orgàniques de baix pes molecular com polímers. Tot i la importància que els materials polimèrics han tingut i tenen a nivell industrial, en aquesta tesi ens vam centrar en els materials moleculars, ja que els sistemes discrets presenten avantatges en front dels polimèrics a nivell de preparació i manipulació dels mateixos, com ara caracterització i purificació més fàcils i millor solubilitat.

Un concepte clau per a l'evaluació de materials semiconductors és la mobilitat de càrrega,  $\mu$ , que es defineix com la velocitat a la que les càrregues (forats o electrons) responen a un camp elèctric que s'apliqui sobre el material. Depenent de quin tipus de càrregues transportin, els materials es classifiquen en transportadors de forats, transportadors d'electrons i bipolars, és a dir, materials que poden transportar tant forats com electrons. Generalment, els materials transportadors de forats contenen grups de naturalesa electro-donadora, els transportadors d'electrons, de naturalesa electro-acceptora i els bipolars combinen ambdós.

L'eficiència dels dispositius depèn fortament de la morfologia dels materials com a resultat dels diferents mecanismes de transport que operen a les diferents disposicions de les molècules que formen el material actiu. Per aquest motiu, el control de l'ordenació molecular és de crucial importància en el camp de l'electrònica molecular. En funció del seu estat d'organització, els materials moleculars es classifiquen en cristalls, policristalls, cristalls líquids i vidres moleculars.

Els materials cristal·lins presenten mobilitats de càrrega més altes que els materials amb fases amorfes (polímers o vidres moleculars). L'antracè i el naftalè, per exemple, presenten valors de mobilitat de forats de fins a 1.8 i 2.0  $\text{cm}^2/\text{V s}$  i en els cristalls de rubrè s'han arribat a registrar valors de fins a 15  $\text{cm}^2/\text{V s}$ . També mereixen una menció els complexos de transferència de càrrega com ara la ampliament coneguda i emprada sal de tetratiafulvalè:tetracianoquinodimetà (TTF:TCNQ) que pot presentar uns valors de conductivitat de  $5 \times 10^2 \text{ S/cm}$  a temperatura ambient. Això es deu a què en

aquest tipus de materials les càrregues elèctriques (forats o electrons) es transporten a través de les bandes de valència i de conducció, de manera similar a les dels conductors inorgànics tradicionals.

En els materials amb fases amorfes, com els vidres moleculars, en canvi, les càrregues es desplacen seguint un mecanisme de *hopping* (salts). És a dir, en un material transportador de forats, els forats en qüestió es traslladen a través del material “saltant” d’una molècula a la següent a través de successives reduccions entre molècules veïnes d’una manera aleatòria però seguint, en global, la direcció del camp elèctric. Aquest desordre en el desplaçament de les càrregues comporta una disminució dels valors de mobilitat respecte els materials cristal·lins, però, en compensació, els materials amorfes permeten la fabricació de grans àrees flexibles amb tècniques de deposició senzilles, el qual representa un gran avantatge a nivell d’aplicació.

Una tercera possibilitat entre els materials moleculars són els cristalls líquids (LCs), que són materials que presenten una fase en la qual les seves molècules es disposen amb una certa ordenació alhora que tenen una certa llibertat de moviment. D’aquesta manera es poden induir modificacions reversibles en la disposició de les molècules i controlar així les propietats anisotròpiques que el material pugui presentar mitjançant estímuls externs.

D’entre els diferents tipus de LCs que existeixen, els LCs discòtics són d’especial interès en el camp de l’electrònica molecular ja que ofereixen la possibilitat d’apilar-se en forma de columnes, de manera que forats i/o electrons poden saltar de molècula a molècula al llarg de cada columna a mode de cable supramolecular.

Dins l’àrea dels materials moleculars, els derivats de carbazole han demostrat ser bons materials electroluminiscents i transportadors de càrrega. Les estructures basades en el nucli d’*N*-arilcarbazole són d’especial interès degut a la seva semblança amb el nucli de trifenilamina, una estructura molt comuna en els vidres moleculars transportadors de forats. Tot i així, no hi han gaires exemples a la literatura de LCs discòtics que continguin *N*-arilcarbazoles o altres derivats de carbazole. Entre aquests exemples figuren els mesògens preparats en el nostre grup d’investigació.

Un altre camp poc explorat és el dels materials moleculars radicalaris. El grup de Haddon va demostrar que l’ordenació de radicals en xarxes cristal·lines podia generar bandes semioocupades com a conseqüència del solapament dels orbitals semioocupats (SOMOs) de cadascuna de les molècules, donant lloc així a alts valors de conductivitat. No obstant, només hi ha un exemple a la literatura de vidres moleculars basats en radicals orgànics estables.

A part de les potencials aplicacions electròniques, un valor afegit que s’ha de contemplar en els materials de tipus radicalari són les propietats magnètiques que es poden derivar de la naturalesa

paramagnètica que presenten els sistemes electrònics de capes obertes. En aquesta direcció, la combinació de propietats líquido-cristal·lines amb propietats magnètiques, així com la combinació de propietats elèctriques i magnètiques en un mateix material es presenta especialment atractiva per a les possibles funcions que se'n derivessin.

## Objectius

Els objectius generals d'aquesta tesi doctoral es poden sintetitzar en els següents punts:

- 1) preparació i caracterització de materials moleculars derivats de carbazole basats en estructures ja conegudes pel grup, tant de naturalesa radicalària com de naturalesa no radicalària. Els dos tipus de materials moleculars cercats foren vidres moleculars i cristalls líquids. Les estructures sobre les que es va plantejar treballar eren principalment el nucli de *N*-fenilcarbazole, incloent el nucli de 1,3,5-tris(*N*-carbazolil)benzè (TCB), per als derivats no radicalaris, i nuclis aromàtics que combinessin unitats de la sèrie TTM i unitats de carbazole per als derivats radicalaris.
- 2) estudi de les seves propietats com a semiconductors orgànics a través de la tècnica de temps de vol (TOF) i la seva variant de descàrrega de potencial, la tècnica de temps de vol xerogràfic (XTOF)
- 3) fabricació i evaluació de dispositius electrònics, transistors de capa fina orgànics (OTFTs), dispositius fotovoltaics orgànics (OPVs) i díodes emissors de llum orgànics (OLEDs), preparats amb el materials que exhibeixin les propietats més adients.

# 1. Materials

## 1.1. Fonaments teòrics

S'han exposat els conceptes fonamentals de les tècniques de caracterització més emprades en l'estudi de materials moleculars orgànics, vidres moleculars i cristalls líquids. Aquestes tècniques són la voltamperometria cíclica, per a l'estudi de les propietats redox i l'estimació dels nivells HOMO i/o LUMO, l'espectrofotometria d'absorció i emissió, per a l'estudi de les propietats òptiques i l'estimació dels nivells d'orbitals moleculars, la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC), per a la determinació de transicions de fase i la difractometria de raigs X i la microscopia òptica polaritzada (POM) per a la determinació del comportament mesomòrfic.

## 1.2. Derivats radicalaris del carbazole.

### 1.2.1. Vidres moleculars radicalaris

Es van cercar nous mètodes d'acoblament entre l'*NH*-carbazole i el radical tris(2,4,6-triclorofenil)metil (**TTM**) que permetessin la síntesi del radical **1** amb millors rendiments que els que s'obtenien amb la reacció d'acoblament tradicional. Per una banda, es va intentar realitzar l'*N*-arilació de l'*NH*-carbazole en presència d'un catalitzador metàl·lic en reaccions de tipus Ullman catalitzada per Cu-bronze i en reaccions d'acoblament creuat catalitzades per Pd (0), tot i que sense resultats satisfactoris. Per altra banda, es va preparar un radical anàleg al radical **TTM**, el radical **4**, amb un sol àtom de clor en *para* respecte el carboni metílic, per tal de reduir a un el número de posicions susceptibles a una substitució nucleòfila aromàtica al fragment radicalari trifenilmetílic. La reacció d'acoblament entre el radical **4** i l'*NH*-carbazole, però, va donar lloc al compost **10H**, fruit de la substitució d'un protó en *para* respecte el carboni trivalent. Aquest resultat suggereixen que la reacció d'acoblament entre l'heterocicle i el fragment de TTM discorreix per un mecanisme radicalari.

Es va trobar una camí sintètic per a l'addició de cadenes acíliques a les posicions 3 i 6 dels fragments de carbazole dels radicals **1**, **2** i **3**, per donar els radicals **14**, **18**, **19**, **20**, **27** i **28** via l'acilació de Friedel-Crafts d'aquests precursors, així com un camí sintètic per a obtenir compostos anàlegs amb cadenes alquíliques (**15** i **21**), via la reducció de Clemmensen dels grups carbonil i posterior radicalització del derivat de trifenilmetà resultant.

Es van preparar sistemes de tipus carbazole-pont-TTM en els quals el fragment de carbazole i el nucli radicalari de TTM es troben separats per una cadena no conjugada de 3 i 8 carbonis (**29** i **30**) amb la

finalitat d'estudiar la possible separació de càrregues com a conseqüència d'una transferència de càrrega interna (ICT) entre els dos fragments no conjugats.

Es van realitzar l'anàlisi tèrmic per DSC i l'estudi d'EPR dels sistemes radicalaris més rellevants. D'aquesta manera es va detectar que els radicals **11**, **12**, **18**, **19** i **21** poden formar films amorfes amb temperatures de transició vítries altes mitjançant el refredament ràpid del seu estat líquid, mentre que el radical **1** pot formar capes vítries mitjançant l'*spin-coating* de les seves dissolucions en CHCl<sub>3</sub> o en THF.

Els espectres d'EPR dels radicals sintetitzats va demostrar que l'electró desaparellat es troba principalment localitzat sobre el carboni trivalent en tots els casos. L'espècie catiònica **1**<sup>+</sup>, en canvi, va presentar una banda a camp meitat corresponent a la transició prohibida  $\Delta m_s = 1$  que prova l'existència d'un estat triplet a baixes temperatures (2 K) on un electró desaparellat resideix sobre l'àtom de nitrogen i l'altre sobre el carboni trivalent, com a conseqüència d'una transferència de càrrega de l'heterocicle cap al carboni central.

### 1.2.2. Cristalls líquids radicalaris

Es van obtenir dos radicals amb estructures discòtiques (**40** i **41**) a través de l'acilació dels fragments de carbazole del nucli radicalari **3**. L'estudi per difracció de raigs X, calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) i microscopia òptica de llum polaritzada (POM) d'aquest compostos indica que el radical **40** presenta dues fases columnars: una mesofase columnar hexagonal ordenada (Col<sub>ho</sub>) per sobre de la temperatura ambient i una fase columnar rectangular (Col<sub>r</sub>) vítria a temperatures subambientals, mentre que el radical **41** només presenta una mesofase de tipus columnar rectangular ordenada (Col<sub>ro</sub>) que vitrifica a baixes temperatures. Per al radical **40** es va detectar que la major proximitat dels nuclis aromàtics radicalaris en la fase Col<sub>ho</sub> comportava una disminució del producte de la susceptibilitat magnètica molar per la temperatura,  $\chi_p T$ , d'aquest material respecte a la  $\chi_p T$  de la fase Col<sub>r</sub> vítria. Aquesta variació de  $\chi_p T$  va ser atribuïda a interaccions intermoleculares de naturalesa antiferromagnètica una atribució recolzada pels estudis d'EPR a temperatura variable realitzats en aquest material. Els estudis de susceptibilitat magnètica realitzats amb el radical **40**, en canvi, no van revelar cap interacció magnètica intermolecular.

### 1.2.3. Fotoluminiscència.

S'ha proposat una assignació de les bandes d'absorció que presenten els diferents radicals de la família *N*-carbazolilTTM. L'absorció en la regió del visible s'atribueix al solapament d'una banda de transferència de càrrega des de les unitats del carbazole cap al carboni central (600 nm) i una banda



corresponent a la transició HOMO→SOMO ( $n\rightarrow\pi^*$ , 570 nm). L'absorció a la regió de l'UV s'atribueix al solapament de les bandes corresponents a la promoció d'un electró del nivel HOMO o SOMO a orbitals moleculars desocupats.

Les dissolucions d'hexà dels radicals de la família *N*-carbazolilTTM presenten bandes d'emissió a la zona del vermell amb rendiments quàntics elevats (al voltant de 0.50) quan estan dissolts en hexà. Les dissolucions de cloroform dels mateixos compostos, en canvi, presenten el fenomen de *quenching* (disminució de la intensitat), excepte en el cas dels radicals que contenen grups carbonílics. Aquest fet sembla indicar que la ICT del carbazole al carboni central, més afavorida com més polar és el dissolvent, produeix el *quenching* de la fluorescència, de manera que l'efecte electroatraient dels grups carbonil eviten el procés de *quenching*.

L'estudi de la fotoluminiscència dels sistemes carbazole-pont-TTM indica que en aquest tipus de compostos es dona una transferència d'energia del fragment de carbazole cap a la unitat radicalària quan s'excita selectivament l'heterocicle. No obstant no s'ha trobat cap evidència de transferència de càrrega des del carbazole cap al trifenilmetil i, per tant, cap evidència de la formació d'una espècie amb separació de càrregues.

#### **1.2.4. Estudis d'electroquímica.**

Tots els radicals de la família *N*-carbazolilTTM presenten processos d'oxidació i reducció reversibles en les seves voltamperometries cícliques. Els valors de potencial d'oxidació i, per tant, de potencial d'ionització (IP) són sensibles al número d'unitats de carbazole en l'estructura aromàtica i a la naturalesa electrònica dels grups ancorats a l'heterocicle, seguint la tendència a major número de carbazoles menor IP i a major caràcter electroatraient dels grups laterals major valor d'IP.

Es van proposar els nivells d'energia dels orbitals HOMO, SOMO i LUMO a partir de la informació extreta dels espectres d'absorció i de les voltamperometries cícliques.

### **1.3. Derivats no radicalaris del carbazole**

#### **1.3.1. Vidres moleculars.**

Es van sintetitzar els derivats de l'*N*-fenilcarbazole **48** i **49**, els quals presenten el mateix nucli aromàtic que els mesògens **76** i **79** prèviament estudiats en el grup de recerca, amb la finalitat de fer un estudi comparatiu entre les propietats físiques dels dos tipus de materials, és a dir, vidres moleculars i cristalls líquids.

Es va modificar el nucli de TCB, un conegut vidre molecular transportador de forats, addicionant-li grups tetracianovinil, de naturalesa fortament electroattractiu. La síntesi dels nous compostos **50**, **51** i **52** es va dur a terme mitjançant un atac electròfil de tetracianoetilè catalitzat per  $\text{AlCl}_3$ . El mecanisme proposat per aquesta reacció no descrita a la literatura és similar al mecanisme d'una reacció de Friedel-Crafts.

Es van determinar les temperatures de transició vítria a partir de les corbes de DSC dels derivats **48** (16 °C), **49** (69 °C) i **51** (167 °C), els quals formen films amorfes al ser refredats des del seu estat fos.

### 1.3.2. Cristalls líquids

Es van preparar dues famílies de molècules discòtiques basades en el nucli d'*N*-fenilcarbazole: una formada per derivats amb 4 cadenes alcoíliques ancorades a l'esmenat nucli aromàtic (**76**, **77** i **78**) i una altra formada per derivats amb 7 cadenes alcoíliques (**79**, **80**, **81** i **82**). Aquestes dues famílies es van triar ateses les característiques líquido-cristal·lines que s'havien detectat prèviament al grup per als compostos **76** (mesofase lamel·lar) i **79** (mesofase  $\text{Col}_r$ ).

Es van incorporar grups carboxílics terminals a ambdues estructures (**77**, **78**, **80**, **81** i **82**). La finalitat d'aquesta modificació era, per una banda, estudiar l'efecte de les interaccions intermoleculares que es podien derivar de la presència dels àcids carboxílics terminals sobre les mesofases i, per altra banda, oferir un punt d'ancorament que permetés la incorporació en un futur dels mesògens discrets en estructures més grans, com ara dendrímers o cadenes polimèriques.

Es van sintetitzar sistemes dimèrics a través de la unió de dues unitats de carbazole pentaalcoxilat (**83**) mitjançant cadenes alquíliques de 10, 12 i 14 carbonis, per donar **89**, **90** i **91**. En el grup s'havia detectat que el compost **90** presentava propietats líquido-cristal·lines i es volia estudiar l'efecte de l'escurçament o l'allargament de la cadena d'unió d'aquest sistema en la mesofase.

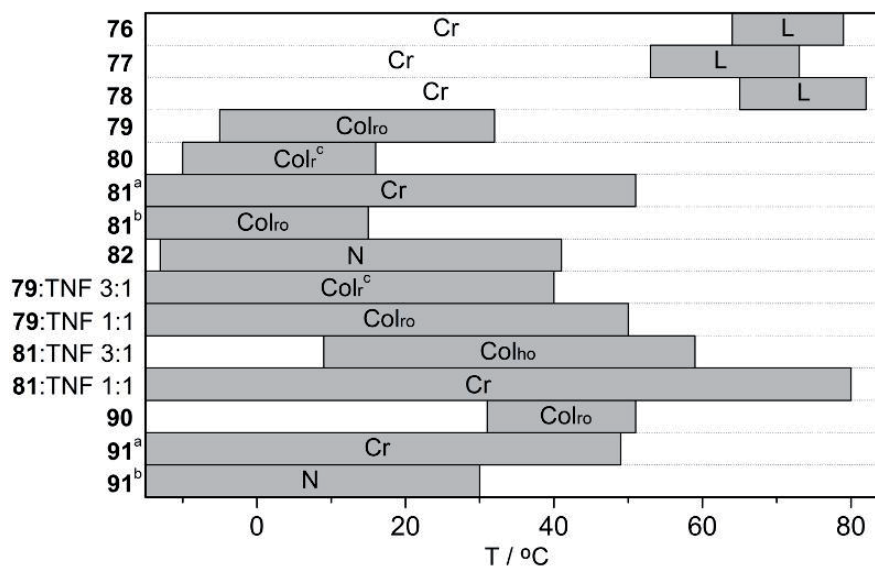
La caracterització de les fases dels compostos sintetitzats a través de les tècniques de DSC, difracció de raigs X i POM va mostrar que:

- Els compostos **76**, **77** i **78** presenten característiques líquido-cristal·lines molt semblants, amb algunes variacions en les energies implicades en les transicions de fase en presència de l'àcid carboxílic terminal.
- la presència d'un àcid carboxílic terminal en el compost **81** produeix un desplaçament de la mesofase  $\text{Col}_r$  cap a temperatures subambientals, respecte el seu anàleg **79**, i li confereix una naturalesa metaestable, ja que el sistema evoluciona cap a una fase cristal·lina amb el temps.

D'altra banda, la presència de tres àcids carboxílics terminals en la mateixa estructura discòtica (**82**), condueix a la pèrdua de l'ordenació columnar per donar una mesofase de tipus nemàtica.

- El dopatge del compost **79** amb TNF amb una relació molar 1:1 genera un complex de transferència de càrrega que presenta una mesofase columnar més estable que la del material de partida on els nuclis aromàtics es troben també més propers.
- El dopatge del material **81** amb TNF amb una relació equimolecular, en canvi, dóna lloc a la formació d'una fase cristal·lina, metres que amb una relació 3:1 estabilitza la mesofase columnar i evita la seva cristal·lització amb el temps.
- En les mesofases d'aquest complexos la disposició de les molècules al llarg de la columna sembla consistir en l'apilament alternat de les molècules D (donadora d'electrons) i A (acceptora d'electrons).
- El compost **90** presenta una mesofase columnar rectangular entre 40 i 50 °C. L'escurçament en 2 carbonis de la cadena d'unió d'aquest sistema (**89**) condueix a la desaparició de dita mesofase. L'allargament en 2 carbonis (**91**), en canvi, condueix a la formació d'una mesofase de tipus nemàtica metaestable, és a dir, que evoluciona cap a una fase cristal·lina amb el temps.

La figura 1 resumeix les fases observades per als diferents derivats.



**Figura 1.** Intervals de temperatura de les mesofases trobades per als diferents compostos. Cr= fase cristal·lina, Col<sub>ho</sub>= mesofase columnar hexagonal ordenada, Col<sub>ro</sub>= mesofase columnar rectangular ordenada, L= mesofase lamel·lar, N= mesofase nemàtica. <sup>a</sup>Fases detectades durant el primer escalfament. <sup>b</sup>Fases detectades durant el segon escalfament. <sup>c</sup>Resta confirmació per RX.

### 1.3.3. Fotoluminiscència

Els derivats de carbazole polialcoxílics van presentar bandes d'absorció i emissió a la zona de l'UV. Es van detectar que les longituds d'ona inicials d'absorció,  $\lambda_{\text{onset}}$ , (associada al *gap* HOMO/LUMO) eren lleugerament més baixes per als derivats de *N*-fenilcarbazole amb 4 cadenes (**48**, **76** i **78**) que per als derivats anàlegs de 7 cadenes (**49**, **79** i **81**). També els màxims de les bandes d'emissió per als compostos de la primera família de compostos es van enregistrar a longituds d'ona més baixes (336, 349 nm) que per als compostos de la segona família (374, 381 nm). La diferència energètica entre els nivells HOMO i LUMO ( $E_{\text{gap}}$ ) per al sistema dimèric **90** es va estimar més baixa que per als derivats d'*N*-fenilcarbazole a partir del seu espectre d'absorció, així com la  $\lambda_{\text{max}}$  en el seu espectre d'emissió es va enregistrar a  $\lambda$  més llargues que per als derivats esmentats. Aquests resultats suggereixen que l'efecte electrodonador dels grups alcoxílics, més acusat com major és el número de cadenes alcoxíliques, condueix a una disminució de l' $E_{\text{gap}}$ .

Els compostos **50**, **51** i **52** van presentar bandes d'absorció a la zona verda de l'espectre visible atribuïdes a una ICT des dels fragments de carbazole cap al grup de tricivanovinil. Es van detectar dues bandes d'emissió per a aquests derivats en dissolució de 1,4-dioxà. Aquesta característica indica que aquests sistemes D-A (donador-acceptor) presenten dos estats excitats que emeten en relaxar-se: un estat d'excitació local i un estat CT amb separació de càrregues.

### 1.3.4. Estudis electroquímics.

De les voltamperometries cícliques de les solucions de **48**, **76** i **78** en diclorometà es va deduir que aquesta família de derivats experimenta processos d'oxidació irreversibles, mentres que la família de derivats formada per **49**, **79** i **81**, així com el derivat dimèric **90** van presentar processos d'oxidació reversible. Es va trobar que els valors d'IP calculats a partir dels valors de potencial *onset* de les voltamperometries eren més baixos com major era el número de cadenes alcoxíliques en el fragment de carbazole, tot indicant que l'efecte donador de les cadenes desestabilitza l'HOMO, alhora que estabilitza el catió radical que resulta de l'oxidació de la molècula en qüestió.

Els valors d'IP determinats per fotoemissió en aire al departament Solid State Electronics de la Universitat de Vilnius (Lituània) foren més alts que els trobats a través de les voltamperometries, excepte en el cas dels materials **79** i **90**. Aquest fet es va associar a la disminució d' $E_{\text{gap}}$  com a conseqüència de les interaccions  $\pi$ - $\pi$  que aquests materials presentaven a les seves mesofases columnars.

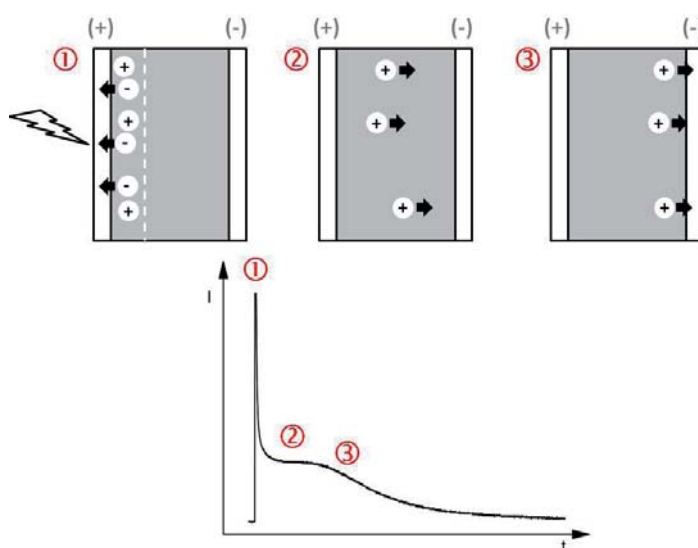
Els compostos **50**, **51** i **52** van presentar reduccions reversibles a les seves voltamperometries cícliques. Tot i la lleugera tendència creixent en anar del derivat amb tres grups de tricianovinils (**52**) al derivat amb un sol grup tricianovinil (**50**), els valors d'afinitat electrònica (EA) eren molt propers per als tres derivats. Aquest fet es va atribuir a què el grup de tricianovinil era el receptor de l'electró durant la reducció i, per tant, l'orbital LUMO era principalment localitzat sobre aquest grup lateral.

Es van calcular els nivells dels orbitals HOMO i LUMO per als diferents productes a partir de les dades obtingudes en els espectres d'absorció i a les voltamperometries cícliques.

## 2. Propietats de transport de càrrega.

Una manera comú de mesurar la mobilitat de càrrega d'un material orgànic és la tècnica de temps de vol (TOF). Per a aquesta tècnica de mesura, una capa del material a estudiar es col·loca entre dos elèctrodes, un dels quals, com a mínim, semitransparent, i se li aplica una diferència de potencial. Mitjançant un pols de llum, es genera una làmina molt prima d'excitons (molècules excitades amb un electró al LUMO i un forat a l'HOMO) a la zona de la capa de material més propera a l'elèctrode semitransparent. Donat que hi ha una diferència de potencial, els excitons es dissocien i es desplacen cap a l'elèctrode corresponent. És a dir, els electrons o els forats es neutralitzen immediatament quan arriben a l'elèctrode semitransparent i les càrregues oposades migren a través del material fins arribar a l'altre elèctrode (Figura 2). El temps que triguen les càrregues en travessar tota la capa s'anomena temps de trànsit,  $t_t$ , i a partir d'aquest paràmetre, del gruix de la capa i del camp elèctric aplicat es pot calcular el valor de mobilitat de la càrrega corresponent.

Si la làmina de càrregues es desplaça d'una manera uniforme, la senyal d'intensitat de corrent envers el temps presentarà un punt clar d'inflexió corresponent a l'arribada del "paquet" de càrregues, és a dir, al  $t_t$ . En aquest cas es parla de règim de transport no dispersiu. Si les càrregues es dispersen durant el seu trànsit a través de la capa la intensitat de corrent enregistrada decau d'una manera exponencial. En aquest cas es parla de règim de transport dispersiu i el  $t_t$  només es pot determinar representant la intensitat de corrent envers el temps en doble escala logarítmica.



**Figura 2.** Esquema d'un procés de transport de forats no dispersiu durant un experiment de TOF

Una variant de la tècnica TOF és la tècnica XTOF (temps de vols xerogràfic), on el material a estudiar es deposita sobre un elèctrode i es genera un potencial a la superfície de la capa de material mitjançant una corona de descàrrega. El mecanisme de transport és anàleg al de la tècnica TOF amb la diferència que es mesura el decaïment del potencial de la superfície de la capa en comptes de la corrent elèctrica. L'anàlisi de les corbes obtingudes amb aquesta tècnica és, per tant, també anàleg al que s'ha descrit en el paràgraf anterior.

### **2.2.1. Mesures d'XTOF dels vidres moleculars.**

Les mesures de mobilitat de càrrega per la tècnica d'XTOF es van dur a terme durant una estada al Solid State Electronics Department de la Vilnius University (Lituània) sota la direcció del Prof. Gaidelis i el Prof. Grazulevicius (Kaunas University of Technology). Les mesures van ser realitzades pel Dr. Jankauskas. Les mostres sotmeses a estudi es van preparar distribuïnt una dissolució concentrada del material orgànic en THF sobre una làmina d'alumini. D'aquesta manera es van obtenir capes amorfes dels productes purs i/o de mescles sòlides de polímer/producte en proporció de pes 1:1. Les mescles sòlides presenten una major estabilitat mecànica, proporcionada per la xarxa polimèrica del policarbonat Z bisfenol (PCZ).

L'estudi de les propietats de transport de càrrega dels derivats radicalaris de carbazole va tenir com a punt de partida els dos materials més representatius d'aquest conjunt, els radicals **1** i **11**. Es van mesurar mostres dels dos materials purs així com de les mescles **1:PCZ** i **11:PCZ**. En tots dos tipus de mostres (material pur i mescla) es va detectar per ambdòs materials transport de forats i transport d'electrons. Cal remarcar que els valors de mobilitat enregistrats per **1** i **11** per ambdós tipus de càrrega es troben entre els més alts que s'han reportat per a vidres molèculars bipolars fins ara. Aquests valors, però foren dos ordres de magnitud inferiors en el cas de les mescles polimèriques, tot i el caràcter no dispersiu del transport de forats a la mescla **1:PCZ**.

La naturalesa bipolar d'aquests radicals es va atribuir a la capacitat del SOMO de perdre o rebre un electró d'una manera reversible, tal i com s'havia observat en les voltamperometries cícliques dels mateixos. Amb l'objectiu de determinar quin era el paper de l'heterocicle en aquestes propietats, es van realitzar mesures de XTOF sobre mostres de PCZ dopat amb els materials **TTM**, **2** i **12**. En la mescla **TTM:PCZ** es va observar un transport de forats amb caràcter més dispersiu que en el cas dels radicals **1** i **11**, encara que amb un valor de mobilitat similar a l'obtingut en les mescles **1:PCZ** i **11:PCZ**. En canvi, no es va poder determinar un  $t_t$  per al transport d'electrons. També en el cas de la mostra de **PCZ:12** només la mobilitat per al transport de forats es va poder detectar, mentre que els

problemes de solubilitat de **2** no van permetre el seu estudi. La taula 1 resumeix els resultats obtinguts en els experiments d'XTOF per a cada radical.

**Taula 1.** Mobilitats a camp zero ( $\mu_0$ ), mobilitats ( $\mu$ ) sota un camp elèctric de  $6.4 \times 10^5$  V/cm in  $\text{cm}^2/\text{V s}$  i dependències de camp ( $\beta$ ) per a forats i electrons en les capes amorfes d'**1** i **11** i de les mescles d'**1**, **11**, **12** i **TTM** amb policarbonat (PCZ).

	gruix	Forats			Electrons		
		$\mu_0$	$\mu$	$\beta$	$\mu_0$	$\mu$	$\beta$
<b>1</b>	1.5	$8.0 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.0023	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	0.0025
<b>1:PCZ</b>	7	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0.0022	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	0.0017
<b>11</b>	2.1	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	0.0021	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	0.0017
<b>11:PCZ</b>	4.8	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	0.0025	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	0.0005
<b>12:PCZ</b>	6	$5.4 \cdot 10^{-7}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	0.0027	-	-	-
<b>TTM:PCZ</b>	6	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$2.9 \cdot 10^{-6}$	0.0027	-	-	-

Les causes de les diferències en les característiques de transport per als diferents radicals resten per determinar. Es plantegen, però, dues possibles explicacions: la major deslocalització de la càrrega positiva (forat) sobre el sistema  $\pi$  en els radicals **1**, **2** i **12** que en el radical TTM degut a la presència del fragment de carbazole en els primers i; la naturalesa dels orbitals moleculars que puguin estar implicats en els mecanismes de transport.

Els vidres moleculars no radicalaris estudiats per XTOF van ser els materials **48**, **49** i **52**. Els experiments es van realitzar sobre mostres de producte pur sense mesclar amb polímer. Els dos primers van presentar transport de forats amb valors de mobilitat moderats (taula 2) i règims dispersius, mentres que en el cas del material **52**, per al qual s'esperava la capacitat de transportar electrons, no es va poder detectar cap  $t_i$  en les seves corbes de  $dU/dt$ .

**Taula 2.** Mobilitats a camp zero ( $\mu_0$ ), mobilitats ( $\mu$ ) sota un camp elèctric de  $6.4 \times 10^5$  V/cm en  $\text{cm}^2/\text{V s}$  i dependències de camps ( $\beta$ ) per a forats i electrons de les capes amorfes de **48** i **49**.

	gruix / $\mu\text{m}$	$\mu_0$	$\mu$	$\beta$
<b>48</b>	5	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	0.0033
<b>49</b>	3.4	$1.10 \cdot 10^{-7}$	$5.92 \cdot 10^{-6}$	$\sim 0.0022$



### 2.2.2. Mesures de TOF de materials cristall líquid.

L'estudi de les propietats de transport de càrrega d'alguns dels mesògens preparats es va realitzar mitjançant la tècnica de TOF durant una estada al Max Planck Institute for Polymer Research (Alemanya) sota la direcció del Dr. Laquai.

Els materials estudiats van ser aquells que presentaven mesofases columnars més estables, és a dir, el producte **79**, el complex **79**:TNF i el radical **40**. Donat que l'objectiu de les mesures era determinar la velocitat de transport al llarg de les columnes, era necessària una disposició perpendicular de les columnes que formaven les mesofases respecte la superfície dels dos elèctrodes de les cel·les de mesura (disposició *face-on*). Aquesta disposició es posa de manifest per l'absència de textures en les observacions de POM.

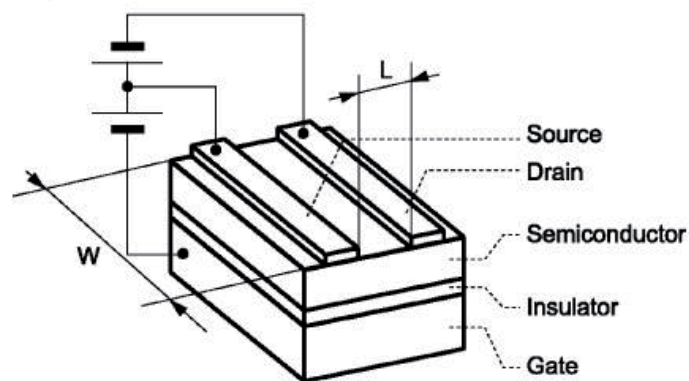
Es van fabricar les cel·les de mesura a partir de peces de vidre amb una cara coberta d'oxid the estany i indi (ITO). No obstant, cap de les mostres preparades en aquestes cel·les va presentar fotocorrent en els experiments de TOF, un fet que es va atribuir a la manca de contacte entre el material orgànic i els elèctrodes d'ITO. Per aquest motiu es va optar per fer servir cel·les de mesura comercials.

Un cop a dins de la cel·la, cada mostra es va sotmetre a més d'un tractament tèrmic, és a dir, es van aplicar diferents velocitats de refredament sobre l'estat fos del material amb la finalitat d'aconseguir un disposició *face-on* homeotròpica de les columnes. La longitud d'ona dels pols incident sobre la mostra es va escollir en funció del patró d'absorció de cada material. Els resultats obtinguts van ser:

- no es va poder detectar  $t_t$  en cap de les mostres preparades amb **79**
- no es va enregistrar fotocorrent en cap de les mostres del complex **79**:TNF, el què semblava indicar que les càrregues no podien ser extreïdes de les espècies donadora (forats) i acceptora (electrons) d'aquest material.
- no es va poder determinar el  $t_t$  en cap de les mostres preparades amb el radical **40**, ni per a forats ni per a electrons, en l'interval de temperatures comprès entre els 30 i els 70 °C. Per tal de determinar si aquests resultats eren deguts a la falta d'una disposició de les columnes completament perpendicular a las superfícies dels elèctrodes, com les textures de POM semblaven indicar, es va dissenyar i efectuar un experiment per el qual l'acció d'un camp magnètic condugués a l'alineació dessitjada de les columnes. Efectivament es va aconseguir una ordenació homeotròpica *face-on* del radical **40**, confirmada amb les observacions de TOF i els experiments de RX. No obstant els experiments de TOF no van millorar.

### 3. Dispositius electrònics.

Els transistors de capa fina orgànics (OTFTs) són dispositius electrònics d'un gran interès perquè són una peça clau en la fabricació de sistemes electrònics lleugers i flexibles. En aquests dispositius, el material orgànic transporta els forats o els electrons (segons si és un semiconductor tipus-p o tipus-n, respectivament) a través d'un canal que es forma en aplicar una cert voltatge entre l'elèctrode font (o *source*) i l'elèctrode porta (o *gate*). Donat que la formació del canal depèn de l'aplicació d'aquest voltatge, aquests dispositius presenten estat *on* i estat *off*, i és precisament el control de la transició entre els dos estats que resideix la seva importància en els aparells electrònics. De les característiques I-V d'un TFT es pot determinar la mobilitat de càrrega d'un material. Segons si la corrent es detecta quan es crea un canal de forats (quan s'apliquen tensions negatives de *gate*) o un canal d'electrons (quan s'apliquen tensions positives de *gate*) es parla d'un OTFT de canal p o n. A la Figura 3 es mostra un esquema de l'estructura d'un OTFT.



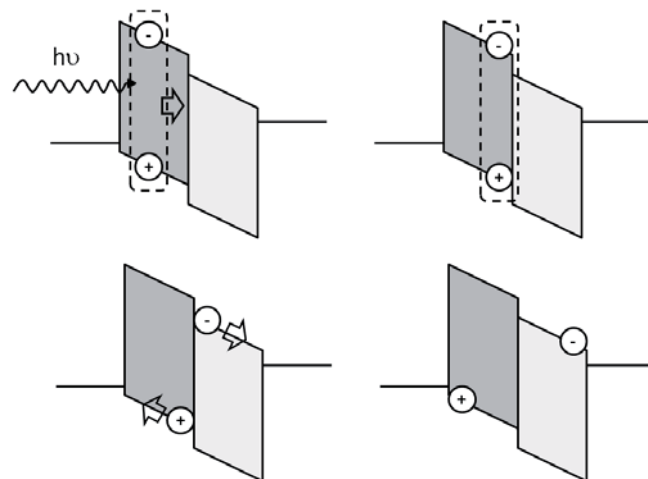
**Figura 3.** Estructura d'un OTFT. El canal, de llargada  $L$  i amplada  $W$ , es forma a la zona del semiconductor que està en contacte amb la capa aïllant (*insulator*). La corrent es dona entre els elèctrodes font (*source*) i drenador (*drain*).

Els dispositius fotovoltaics orgànics (OPVs) permeten la transformació de la llum en electricitat. Els avantatges que els OPVs representen en front de les cel·les solars inorgàniques tradicionals són la capacitat de fabricar panells de gran àrea lleugers i flexibles de baix cost. Els OPVs poden ser de dos tipus: OPVs d'una capa, també anomenats tipus Schottky, o OPVs d'heterounió pn, on una de les capes és el material electrodonador (D) i l'altre l'electro acceptor (A). El mecanisme de funcionament és similar a tots dos tipus de OPVs. Quan la capa orgànica fotoactiva absorbeix un fotó de la longitud d'ona adequada, es forma un excitó. Aquest excitó es dissocia en la interfase D/A (en els OPVs d'heterounió) o en la interfase material orgànic/metall (en els OPVs d'una capa) donant lloc a forats i

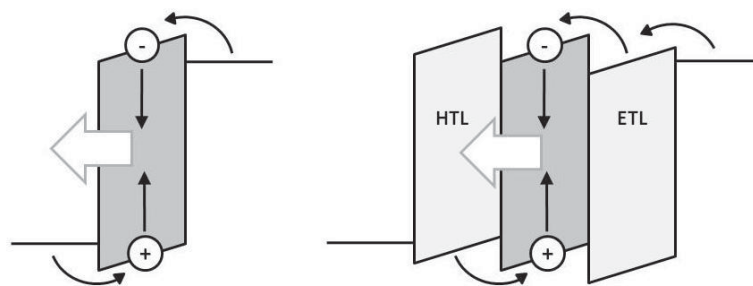
electrons. A continuació, cadascuna de les càrregues migra cap a l'elèctrode corresponent produint corrent elèctrica. El procès descrit està esquematitzat a la Figura 4.

El que es busca en un OPV és obtenir valors alts de voltatge de circuit obert ( $V_{OC}$ ), que és el valor de diferència de potencial quan no s'extreu corrent de la cèl·lula, que és el màxim voltatge que pot subministrar, i d'intensitat de curtcircuit ( $I_{SC}$ ), que és la current màxima que es pot extreure de la cèl·lula. D'altra banda, cal que l'espectre d'absorció del material orgànic se solapi el més possible amb l'espectre d'irradiació solar.

Els diodes d'emissió de llum orgànics (OLEDs) són dispositius amb un funcionament invers al dels OPVs, és a dir, són dispositius que transformen l'electricitat en llum. Mijançant l'injecció d'un forat en l'HOMO i d'un electró en el LUMO del material orgànic emissor, es genera un excitó que es relaxa emetent un fotó (Figura 5). Les característiques desitjades per a un OLED són un voltatge llindar baix i una eficiència lluminosa alta.



**Figura 4.** Diagrames d'energia d'un OPV d'heterounió pn durant el mecanisme fotovoltaic. L'àrea fosca representa el material orgànic donador (D) i la clara el material acceptor (A). Els marges superior i inferior representen els nivells LUMO i HOMO de cada material, respectivament.



**Figura 5.** Diagrames d'energia d'un OLED d'una sola capa i d'un OLED multicapa. HTL denota la capa transportadora de forats i ETL la capa transportadora d'electrons, les quals faciliten la injecció d'aquestes dues càrregues en el material emissor.

### 3.2. Resultats i discussió.

La fabricació i evaluació dels OTFTs i OPVs presentats en aquesta tesi es van realitzar al Departament d'Enginyeria Electrònica de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) sota la direcció del Dr. Puigdollers. Els OLEDs van ser preparats i mesurats per la Dra. Cheylan a l'Institut de Ciències Fotòniques (ICFO).

Es van fabricar OTFTs dels derivats radicalaris de carbazole i indole **1** i **11** i del derivat no radicalari **49**. Les capes dels diferents materials es van depositar per evaporació tèrmica al buit. Els resultats obtinguts van ser:

- es va detectar corrent elèctric per a voltatges de *gate* negatius en els OTFTs fabricats amb el radical **1**, de manera que aquests dispositius van funcionar com a OTFT de canal-p. No obstant, no es va detectar corrent per a tensions positives de *gate*, com es podia esperar de les propietats bipolars que s'havien detectat per XTOF.
- no es va enregistrar corrent elèctric en cap dels OTFTs fabricats amb el radical **11**, ni per a forats ni per a electrons.
- l'OTFT fabricat amb el material **49** va presentar característiques d'un dispositiu de canal-p, és a dir, operava mitjançant un canal de forats.

Es van fabricar OPVs d'una capa i d'heterounió pn utilitzant el radical **1** com a material fotoactiu. Les capes de material orgànic es van depositar per *spin-coating*. En el cas dels OPVs d'heterounió, el material **1** es va emprar com a material de tipus D, i com a materials tipus A es van fer servir TiO<sub>2</sub>, obtingut de la hidròlisi de l'isopropòxid de titani (II) (TIO) en condicions ambientals, i [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-butirat de metil (PCBM). Els resultats obtinguts per a cada tipus de cèl·lula van ser:

- en els OPVs tipus Schottky el material **1** va funcionar com a semiconductor tipus-p. El màxim valor d' $V_{OC}$  enregistrat per aquests tipus de cèl·lules va ser de 0.64 V i d' $I_{SC} = 1.42 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ .
- l'OPV d'heterounió pn **1**:TiO<sub>2</sub> va presentar un  $V_{OC} = 0.3 \text{ V}$  i una  $I_{SC} = 1.64 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ . Aquests resultats no van ser reproduïbles en cèl·lules posteriors de la mateixa composició, en les quals semblava tenir lloc una reacció fotoquímica irreversible durant la primera il·luminació.
- en les corbes I-V de les OPVs d'heterounió pn **1**:PCBM en proporció 1:1 es van determinar valors d' $V_{OC}$  i  $I_{SC}$  de 0.16 V i  $9.20 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  i en les de proporció 3:4,  $V_{OC} = 0.66 \text{ V}$  i  $I_{SC} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$
- en tots els casos el gràfic del rendiment quàntic extern (EQE) en funció de la longitud d'ona era coincident amb l'espectre d'absorció del radical **1**, és a dir, tots els OPVs presentaven un comportament simbàtic.

La determinació dels nivells electrònics que participen en el mecanisme fotovoltaic dels OPVs basats en el radical **1** va quedar pendent de futurs estudis de caire teòric, donat que l'existència del SOMO fa difícil una assignació de les bandes d'absorció inequívoca.

Es van preparar OLEDs amb configuració ITO/PEDOT-PSS/EL/metall, on EL denota el material electroluminiscent. Els compostos emprats com a EL van ser els radicals **1**, **11** i **18**, ateses les seves propietats bipolars i els alts rendiments quàntics enregistrats en els espectres d'emissió de les seves dissolucions. Els metalls utilitzats com a càtode van ser Al i Ag. Tots els dispositius preparats van presentar eficiències molt baixes, tot i que els OLEDs fabricats amb Al mostraven voltatges llindars relativament baixos.

## Conclusions

L'acoblament entre el nucli radicalari TTM i els heterocicles NH-carbazole and NH-indole sembla tenir lloc a través d'un mecanisme radicalari. L'ancoratge de cadenes acíliques de 8 carbonis als radicals **1** i **2** permet obtenir vidres moleculars radicalaris capaços de formar films amorfes estables. Mitjançant l'ancoratge de cadenes acíliques de 18 i 12 carbonis (**40** i **41**) al nucli radicalari **3** es poden obtenir radicals amb estructures discòtiques que presenten disposicions columnars. El radical **18** és el primer exemple a la literatura de radical discòtic que conté l'electró desaparellat localitzat al centre del nucli aromàtic.

L'addició grups metoxi al nucli d'*N*-fenilcarbazole permet l'obtenció de vidres moleculars amb  $T_g$  altes i processos d'oxidació reversibles (**49**). Els grups de tricriovinil acoblats als fragments de carbazole del nucli de TCB confereixen als nous sistemes **50**, **51** i **52** una gran estabilitat tèrmica i un caràcter electro-acceptor, tal i com ho demostren els processos de reducció reversible que presenten aquests derivats. El valors de potencial de reducció dels mateixos indiquen que presenten valors d'AE baixos en comparació als que es poden trobar actualment a la bibliografia. Per tant, la derivatització adequada del nucli d'*N*-fenilcarbazole condueix a l'obtenció de vidres moleculars amb propietats favorables per a la seva aplicació com a materials semiconductors orgànics tant de tipus-p (**49**) com de tipus-n (**50**, **51** i **52**).

La presència d'àcids carboxílics terminals als mesògens amb estructura heptaalcoxil-*N*-fenilcarbazole (**81** i **82**) desestabilitza la mesofase dels mateixos respecte el mesogen anàleg **79**, prèviament estudiat al grup. D'altra banda, el dopatge de **79** i **81** amb l'acceptor d'electrons TNF promou la formació de fases Col<sub>ho</sub> en un ampli rang de temperatures.

La variació en el número d'unitats de carbazole presents en el nucli aromàtic així com de la naturalesa electrònica dels grups acoblats en el fragment de carbazole permet aconseguir una afinació acurada de les longituds d'ona d'absorció i emissió dels derivats radicalaris. El número i la llargada de les cadenes alcoxíliques al nucli d'*N*-fenilcarbazole fan variar només lleugerament les característiques d'absorció i emissió dels derivats resultants. En canvi, l'ancoratge de grups de tricriovinil al TCB proporciona als compostos **50**, **51** i **52** bandes d'absorció en la regió del visible intenses i fluorescència dual en certs dissolvents, els dos fenòmens atribuïts a una ICT.

La combinació de fragments de carbazole i d'indole amb el nucli radicalari de TTM és una estratègia eficient per a obtenir vidres moleculars que presentin transport bipolar de càrregues amb valors de mobilitat alts tant per a forats com per a electrons mesurades amb la tècnica XTOF. Els valors de

mobilitat d'electrons trobats per aquests materials se situen entre els més alts reportats fins ara a la bibliografia per a materials amorfes de baix pes molecular. Les mesures de TOF efectuades sobre els mesògens **79** i **40** i sobre el complex de **79**:TNF (1:1) van presentar règims molt dispersius i no es va poder determinar la mobilitat de càrregues en cap cas, tot i haver aconseguit una alineació columnar homeotròpica de tipus *face-on* del radical **40** a través d'un tractament magnètic, confirmada per observacions de POM i mesures de raigs X.

El radical **1** funciona com a material tipus-p als dispositius OTFTs i OPVs. Els OPVs basats en aquest material presenten valors d' $V_{oc}$  alts i una resposta espectral simbiòtica. Aquests són els segons OPVs que utilitzen un radical orgànic estable com a material fotoactiu que s'han reportat fins el moment. El compost **49** actua com a semiconductor orgànic de tipus-p en OTFTs.