

Larissa Gomes França

**CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO CRISTAL LÍQUIDO
COLUNAR DERIVADO DO PERILENO E INVESTIGAÇÃO DE
PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E ENERGIA
PARA PARES DE DIFERENTES CRISTAIS LÍQUIDOS**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Física.
Orientadora: Prof^{ta}. Dr^a. Juliana Eccher.

Florianópolis
2018

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

França, Larissa Gomes
CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO CRISTAL LÍQUIDO
COLUNAR DERIVADO DO PERILENO E INVESTIGAÇÃO DE
PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E ENERGIA PARA
PARES DE DIFERENTES CRISTAIS LÍQUIDOS / Larissa
Gomes França ; orientadora, Juliana Eccher, 2018.
169 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

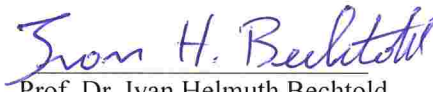
1. Física. 2. Eletrônica Orgânica. 3. Cristais
Líquidos Colunares. 4. Processos de transferência de
carga e energia. 5. Fotoluminescência. I. Eccher,
Juliana. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

Larissa Gomes França

**CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO CRISTAL LÍQUIDO
COLUNAR DERIVADO DO PERILENO E INVESTIGAÇÃO DE
PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E ENERGIA
PARA PARES DE DIFERENTES CRISTAIS LÍQUIDOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
MESTRE EM FÍSICA na área de concentração Física da Matéria
Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-graduação em Física.

Florianópolis, 24 de agosto de 2018.



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

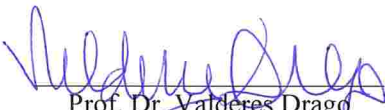


Prof.^a. Dr.^a. Juliana Eccher
(presidente) - UFSC/FSC

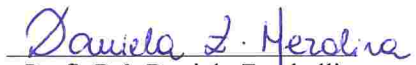


Prof. Dr. Thiago Cazati
(membro externo) - UFOP

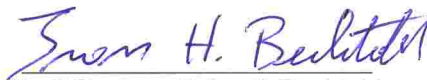
Text



Prof. Dr. Valderes Drago
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof.^a. Dr.^a. Daniela Zambelli
Mezalira
(membro titular) - UFSC/QMC



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(membro titular) - UFSC/FSC

Dedico esse trabalho à minha família,
em especial à minha avó Maria de
Lourdes Paula Gomes (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha amiga e orientadora, Prof^ª. Juliana Eccher, por todo incentivo e motivação ao longo desses anos, pelas discussões que foram fundamentais para minha formação e por transmitir todo o amor e dedicação à pesquisa. Obrigada pela oportunidade de trabalhar com você, me sinto muito honrada de ter sido sua primeira aluna. Desejo que você continue incentivando e motivando muitos alunos.

Aos professores membros da banca examinadora por terem aceitado o convite e pelas contribuições que enriqueceram o conteúdo deste trabalho.

Agradeço imensamente aos colaboradores. Ao Prof. Thiago Cazati pela realização das medidas de tempo de vida do estado excitado, por todas as contribuições e discussões dos resultados. Ao Prof. Andy Monkam e à Paloma Lays dos Santos pela realização das medidas de espectroscopia resolvida no tempo e pelas experiências e conhecimentos compartilhados. Aos colaboradores Harald Bock, Prof. Hugo Gallardo, Edivandro Giroto, Marília Gabriela B. Cabral, Deise Maria P. O. Santos, Marli Ferreira e Prof. Rodrigo Cristiano que realizaram as sínteses de todos os compostos utilizados neste trabalho.

A todos os estudantes, professores e funcionários do bloco da colina que tornam este ambiente especial e minha segunda casa. Aos colegas do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) da UFSC, pela boa convivência, pelas discussões e trocas de conhecimentos. À Prof^ª. Marta por todas as contribuições e discussões. Ao Prof. Ivan, por me orientar durante os quatro anos de iniciação científica, por me apresentar a esta área de pesquisa, pelo incentivo e pelos conselhos. Aos integrantes do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos pelas discussões, pelo carinho e apoio. Obrigada Marli, Pitty, Japa, Didi! Especialmente, obrigada Saúl por todos os desabafos e conselhos!

Agradeço aos queridos amigos e companheiros de jornada. Aos amigos Cintia, Ismael, Lais, Juliana e Tiago pelo apoio e carinho. Gostaria de agradecer especialmente à Michele por ter participado diariamente de todo o processo, por todos os momentos que o tornaram mais prazeroso. Principalmente agradeço por sempre me mostrar a motivação para seguir em frente. Obrigada por sua sincera amizade e parceria durante esses anos, estas foram essenciais para realizar este trabalho e são essenciais na minha vida. À Deborah por mesmo de longe me apoiar e por não me deixar sozinha nunca. Obrigada por

compartilhar comigo todos os momentos de felicidades e de tristezas. Obrigada por fazer parte da minha família. À Marília Gabriela por compreender minha ausência e por sempre me ajudar. Obrigada por todo o carinho e cuidado comigo.

À UFSC, aos professores e funcionários do Departamento de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Física. Em especial, ao Antônio por todo apoio, incentivo e carinho.

Ao CNPq, CAPES, INEO, FAPESC e aos projetos CAPES-COFECUB e OCTA pelo suporte financeiro

Por fim, agradeço à minha família. Aos meus pais e ao meu irmão, pelo infinito zelo e cuidado comigo, pelo incentivo e apoio em todas minhas escolhas, pelos pequenos gestos que me ensinaram o significado da palavra amor.

“A scientist in his laboratory is not a mere technician; he is also a child confronting natural phenomena that impress him as though they were fairy tales.”

Marie Curie

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo principal a caracterização de um novo cristal líquido (BP2I69), baseado no centro aromático benzoperileno. A investigação de processos de transferência de energia e carga para a combinação dele com outros CLCols visando potenciais aplicações em células solares também é um dos focos deste trabalho. A caracterização das propriedades mesomórficas do composto BP2I69 revelaram que o material apresenta a mesofase colunar hexagonal a temperatura ambiente, tornando-o atrativo para aplicações práticas. Além disso, o material apresenta excelente estabilidade térmica e propriedades ópticas na região visível do espectro eletromagnético, com elevado rendimento quântico de fluorescência. Na segunda parte do trabalho o CLCol BP2I69 foi combinado com outros dois CLCols para formar as heterojunções de volume BP2I69:H4 e M1:BP2I69 com diferentes proporções dos materiais. Os CLCols H4 e M1 também são derivados do centro perileno e apresentam a mesofase colunar hexagonal. Os processos de transferência de energia e de carga para os diferentes pares de CLCols foram principalmente investigados através de medidas de fluorescência estacionária e resolvida no tempo em solução e filme fino. As medidas de tempo de vida do estado excitado e de emissão resolvida no tempo indicaram que os filmes das misturas BP2I69:H4 apresentam fluorescência atrasada, a qual é associada a uma aniquilação tripleto-tripletto (ATT). A emissão de fluorescência atrasada também foi observada para o material H4 puro em solução, indicando que a ATT que ocorre nas misturas BP2I69:H4 deve-se as moléculas de H4. Os resultados de tempo de vida do estado excitado para as misturas M1:BP2I69 em solução, com concentração de 0,017 g/L em clorofórmio, indicaram uma redução do tempo de vida da molécula de BP2I69 com o aumento de M1 nas misturas, a qual está associada a uma transferência de energia do material BP2I69 para o material M1. Para a emissão dos filmes finos das misturas M1:BP2I69 também observou-se tempos de vida característicos da transferência de energia das moléculas de BP2I69 para as moléculas de M1, onde a emissão teve contribuição dominante dos agregados π -stacking de M1. Os espectros de eletroluminescência para os dispositivos dessa combinação exibiram comprimento de onda máximo e perfil da banda de emissão semelhante à eletroluminescência do dispositivo de M1 puro.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica. Cristais Líquidos Colunares. Fotoluminescência. Processos de transferência de carga e energia.

ABSTRACT

The main objective of this research is to characterize a new organic material (BP2I69), which exhibits liquid crystalline properties and it is based on benzoperilene aromatic core. The investigation of charge and energy transfer processes for the molecular combination of this material with others CoILCs aiming potential application in solar cells also comprises one of the objectives of this research. Mesomorphic properties of the compound BP2I69 revealed that the material presents a hexagonal columnar mesophase at room temperature, making it attractive for practical applications. In addition, the material presents an excellent thermal stability and exhibits optical properties in the visible range of the electromagnetic spectrum with high fluorescence quantum yield. In the second part of this work, the CoILC BP2I69 was combined in different proportions with two other CoILC in order to form the bulk heterojunctions BP2I69:H4 and M1:BP2I69. The CoILCs H4 and M1 are also perilene derivatives and exhibit the columnar hexagonal mesophase. The energy and charge transfer processes in the different pairs of CoILCs were mainly investigated through steady state and time resolved photoluminescence measurements in solution and thin films. The excited state lifetime and time resolved photoluminescence measurements indicated that the films of the BP2I69:H4 mixtures showed delayed fluorescence, which is related with triplet-triplet annihilation (TTA). The delayed fluorescence emission was also observed for the H4 neat compound in solution, indicating that the TTA that happen in the BP2I69:H4 mixtures arises of the H4 molecules. The excited state lifetime measurements for solutions, with concentration of 0,017 g/L in chloroform, indicated a reduced lifetime for the BP2I69 increasing the proportion of M1 molecules in the mixtures. This reduced lifetime is associated with energy transfer from BP2I69 to M1 molecules. For the M1:BP2I69 thin films emission, was observed a lifetime corresponding to the energy transfer from BP2I69 molecules to M1 molecules, which an emission was mainly dominated by the M1 aggregates due to the π -stacking interaction. The device electroluminescence spectra of this mixture showed both maximum wavelength and shape of the emission band similar to the electroluminescence spectrum of the neat M1 device.

Keywords: Organic Electronics. Columnar Liquid Crystals. Photoluminescence. Charge and energy transfer processes.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: a) Representação molecular do trans-poliacetileno mostrando a alternância das ligações simples e duplas características do sistema π -conjugado; b) ilustração da hibridização sp^2 para a molécula de eteno, com a formação das ligações σ e π ; c) representação dos orbitais antiligantes e ligantes e da energia da banda proibida (E_g) para os semicondutores orgânicos..... 40
- Figura 2.2: a) Éxciton de Frenkel fortemente localizado nos semicondutores orgânicos; b) Éxciton de Mott-Wannier altamente deslocalizado nos semicondutores inorgânicos..... 41
- Figura 2.3: Estruturas moleculares de semicondutores orgânicos: a) doadores e b) aceitadores de elétrons, onde P3HT= poli(3-hexiltiofeno); PTB7-Th= poli[4,8-bis(5-(2-etilhexil)tiofeno-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-co-3fluorotiofeno[3,4-b']tiofeno-2-carboxilato]; BDTT-S-TR= (3-etil-5-((5''-(6-(5''-(3-etil-4-oxo-2-tioxotiazolidin-5-ilideno)metil)-3,3''-dioctil-[2,2':5',2''-tertiofen]-5-il)-4-(5-(2etilhexil)tiofen-2-il)-8-(5-(octan-3-yl)tiofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-2-il)-3''-heptil-3-octil-[2,2':5',2''-tertiofen]-5-yl)metileno)-2-tioxotiazolidin-4-ona e PCBM= [6,6]-fenil-C61-butirato de metila, PDI= perileno diimida, ICBA= 1',1'',4',4''-Tetrahidro-di[1,4]metanonaftaleno[1,2:2',3',56,60:2'',3''][5,6]fulereno-C60..... 42
- Figura 2.4: Diferentes estados da matéria e o ordenamento molecular com a variação da temperatura..... 44
- Figura 2.5: Representação esquemática dos formatos de bastão e de disco e as primeiras moléculas historicamente sintetizadas para os CLs termotrópicos: a) calamíticos e b) discóticos..... 45
- Figura 2.6: Representação esquemática das mesofases discóticas: a) mesofase nemática, orientada em média na direção do vetor diretor n ; b) empacotamento dos discos formando as colunas e arranjo bidimensional das colunas formando as redes hexagonais e retangulares, respectivamente..... 46
- Figura 2.7: Texturas ópticas exibidas por cristais líquidos colunares hexagonais entre os polarizadores cruzados de um microscópio óptico de transmissão e a representação ilustrativa do empacotamento molecular. Domínios característicos do: a) alinhamento homeotrópico, com domínios dendríticos e simetria *six-fold* e b) alinhamento planar, com domínios focais cônicos. Estas texturas foram obtidas após o resfriamento a partir da fase isotrópica da amostra espessa confinada entre duas lâminas de vidro para os CLs BP2I69 e H4, respectivamente..... 47

Figura 2.8: Representação esquemática das orientações dos CLs discóticos e as direções de migração de carga: a) alinhamento homeotrópico na estrutura de diodo e b) alinhamento planar para aplicação em transistor, onde S = <i>source</i> , G= <i>gate</i> e D = <i>drain</i> são os contatos elétricos desse tipo de dispositivo.	48
Figura 2.9: Representação esquemática da mesofase colunar hexagonal, mostrando as distâncias intracolunar e intercolunar e a migração de carga unidirecional ao longo do eixo colunar.	49
Figura 2.10: Ilustração esquemática das possíveis superestruturas formadas pela mistura de dois CLs colunares.	50
Figura 2.11: a) Representação esquemática de uma estrutura de OLED; b) diagrama dos níveis de energia e do mecanismo de funcionamento do dispositivo sob polarização direta.	52
Figura 2.12: a) Configuração de uma célula solar de heterojunção de bicamada; b) dispositivo de heterojunção de volume, onde A representa o material aceitador e D o material doador de elétrons.	53
Figura 2.13: Representação do princípio de operação do dispositivo OSC: (1) formação do éxciton; (2) difusão do éxciton à interface doador-aceitador; (3) dissociação do éxciton em um elétron e um buraco livres; (4) o elétron e o buraco livres são coletados no cátodo e no ânodo, respectivamente, gerando corrente elétrica. h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.	54
Figura 2.14: Representação esquemática de alguns dos processos que podem ocorrer em uma molécula no estado excitado.	55
Figura 2.15: Diagrama de Perrin-Jablonski e a representação ilustrativa das posições dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência.	56
Figura 2.16: Representação esquemática dos processos de transferência de energia e de carga entre duas moléculas quimicamente diferentes, doadora e aceitadora de elétrons. Onde EE = troca de elétrons, do inglês: “ <i>Electron Exchange</i> ”.	61
Figura 3.1: Representação esquemática da a) perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg relacionadas aos b) picos do padrão de difração de raios X da mesofase Col _h	69
Figura 3.2: Curva característica $J \times V$ para um diodo ideal com os regimes de condução: ôhmico (I), SCLC limitado por armadilhas (II), regime TFL de preenchimento das armadilhas (III) e regime SCLC livre de armadilhas (IV).	76
Figura 3.3: Representação ilustrativa do substrato após o processo de decapagem do ITO.	81

- Figura 3.4 Representação da arquitetura do dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al. 83
- Figura 3.5: Representação da arquitetura do diagrama de energia do dispositivo na estrutura Al/BP2I69/Al. 83
- Figura 4.1: (a) Termograma do composto BP2I69 obtido a partir do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min; (b) Curva termogravimétrica obtida a uma taxa de 10 °C/min. 86
- Figura 4.2: Texturas ópticas observadas para o composto BP2I69 com taxas de resfriamento de 10, 5 e 1 °C/min. As imagens foram capturadas com a amostra confinada entre duas laminulas de vidro e colocada entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico de luz polarizada. A amostra do CL possui uma espessura da ordem de micrômetros. A ampliação das imagens é de 100×. A barra de escala corresponde a 100 μm. 86
- Figura 4.3: Difrátograma obtido para o composto BP2I69 nas temperaturas de 220 °C e 30 °C (gráfico inserido) durante o resfriamento a partir da fase líquido isotrópica. 88
- Figura 4.4: Espectros de absorção e fotoluminescência para o composto BP2I69 em solução para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio e no estado sólido. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. 89
- Figura 4.5: Espectros de fotoluminescência do composto BP2I69 para diferentes concentrações em clorofórmio. 91
- Figura 4.6: Espectros de fotoluminescência do composto BP2I69 obtidos durante o aquecimento da amostra de 30 °C até 280 °C. O gráfico inserido mostra a intensidade máxima de emissão em função da temperatura. 92
- Figura 4.7: Imagens de AFM obtidas para os filmes do composto BP2I69 variando a concentração: (a) 10 g/L; (b) 25 g/L e (c) 50 g/L. O tamanho das imagens é de 10 μm × 10 μm. 94
- Figura 4.8: Imagens de MOLP dos filmes finos abertos (vidro/CL) obtidas (a) antes do tratamento térmico; após o tratamento térmico mostrando que: (b) os domínios planares foram favorecidos; (c) domínios homeotrópicos foram principalmente observados; (d) domínios homeotrópicos e região com *dewetting*. O tratamento térmico foi realizado através do resfriamento a partir do isotrópico até a temperatura ambiente com uma taxa de 5 °C/min. A ampliação das imagens é de 100 ×. A barra de escala corresponde a 100 μm. 97
- Figura 4.9: Caracterização elétrica do composto BP2I69 na estrutura Al/BP2I69/Al. (a) Gráfico J × V em escala log-log com o

ajuste teórico (linha vermelha) obtido para o regime SCLC limitado por armadilhas e gráfico $J \times V$ em escala semi-log (gráfico inserido). Em (b) gráfico da mobilidade em função do campo elétrico aplicado.....100

Figura 4.10: Caracterização elétrica do dispositivo do composto BP2I69 na estrutura de diodo ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Al. (a) Representação do diagrama de energia correspondente ao dispositivo. (b) Gráficos das curvas $J \times V$ dos dispositivos em escala log-log e semi-log (gráfico inserido). (c) Mobilidade em função do campo elétrico. (d) Espectro de eletroluminescência do dispositivo do composto BP2I69 variando a voltagem e luminância em função da voltagem para o mesmo dispositivo.102

Figura 4.11: (a) Espectros de absorção UV-vis e de (b) fotoluminescência (PL) normalizados e não normalizados (gráfico inserido) para os compostos BP2I69 e H4 puros e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Concentração de 0,017 g/L em clorofórmio e excitação em 401 nm.....104

Figura 4.12: Espectros de emissão resolvidos no tempo para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio dos compostos individuais e das misturas BP2I69:H4. (a) BP2I69; (b) 3:1; (c) 1:1; (d) 1:3; (e) H4; (f) área integrada dos espectros de emissão em função do tempo. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e as soluções foram desgaseificadas. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm.107

Figura 4.13: Espectros de PL: (a) normalizados e (b) não normalizados para os compostos BP2I69, H4 e para as misturas nas proporções 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.108

Figura 4.14: Espectros de emissão resolvidos no tempo para as soluções de (a) BP2I69 desgaseificada e (b) H4 desgaseificada; (c) área integrada normalizada obtida a partir dos espectros de emissão de (a) e (b) e da solução de H4 no ar em função do tempo. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm. A concentração das soluções foi de 0,17 g/L em clorofórmio.....111

Figura 4.15: Espectros de emissão resolvidos no tempo para as soluções das misturas BP2I69:H4: (a) 3:1; (b) 1:1; (c) 1:3. (d) Área integrada normalizada obtida a partir dos espectros de emissão em função do tempo. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e as soluções foram desgaseificadas. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm. A concentração das soluções foi de 0,17 g/L em clorofórmio.....112

Figura 4.16: (a) Absorção UV-vis; (b) Espectros de fotoluminescência (PL) normalizados e não normalizados (gráfico inserido) para os filmes dos materiais BP2I69 e H4 individuais e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. O comprimento de onda de excitação foi de 445 nm. 114

Figura 4.17: Espectros de emissão resolvidos no tempo para os filmes finos dos materiais individuais (a) BP2I69 e H4 (gráfico inserido) e das misturas BP2I69:H4: (b) 3:1; (c) 2:1; (d) 1:1; (e) 1:2 e (f) 1:3. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e em alto vácuo. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm. 116

Figura 4.18: Área integrada e normalizada obtida para os espectros de emissão dos filmes finos das misturas BP2I69:H4 e dos materiais puros em função do tempo. O gráfico inserido mostra a área relativa e normalizada da fluorescência atrasada para cada mistura. ... 118

Figura 4.19: Termogramas de DSC para as misturas BP2I69:H4 nas diferentes proporções, onde T_a é a temperatura de transição de fase obtida durante o aquecimento e T_r durante o resfriamento. 119

Figura 4.20: Texturas ópticas observadas para as misturas BP2I69:H4 nas proporções 3:1; 2:1; 1:1; 1:2 e 1:3. As imagens foram capturadas a temperatura ambiente, após o resfriamento com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com as amostras confinadas entre duas lamínulas de vidro e colocadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico. As amostras possuem espessura da ordem de micrômetros. A ampliação das imagens é de $100\times$. A barra de escala corresponde a $100\ \mu\text{m}$ 120

Figura 4.21: Difratogramas obtidos para os filmes depositados por *drop casting* para os compostos individuais, BP2I69 e H4, e para as misturas BP2I69:H4 em diferentes proporções. 121

Figura 4.22: Imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) das superfícies dos filmes finos dos CLs individuais e das misturas BP2I69:H4. A tabela inserida mostra os valores de RMS e espessura dos filmes. 123

Figura 4.23: (a) Representação esquemática do diagrama de energia correspondente aos dispositivos das misturas ITO/PEDOT:PSS/BP2I69:H4/Al. (b) Densidade de corrente em função da tensão aplicada. O gráfico inserido apresenta a curva ($J \times V$) na estrutura ITO/PEDOT:PSS/H4(300nm)/Ca/Al e foi retirado da referência [24]. 124

Figura 4.24: Espectros de eletroluminescência obtidos a partir dos dispositivos do composto BP2I69 e das misturas dos compostos BP2I69:H4 nas proporções 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. O gráfico inserido apresenta o espectro de EL retirado da referência [24]. 126

Figura 4.25: Imagens de MOLP obtidas durante o alinhamento homeotrópico da bicamada à temperatura fixa de 140 °C. As imagens foram obtidas com os polarizadores cruzados: (a) antes do tratamento térmico; (b) após 3h em 140 °C; (c) após 6h em 140 °C (d) após 10h em 140 °C. As imagens (e) e (f) foram obtidas com os polarizadores levemente descruzados para as mesmas regiões das imagens (c) e (d), respectivamente. A ampliação das imagens é de 100 ×. A barra de escala corresponde a 100 μm.....128

Figura 4.26: Representação ilustrativa do alinhamento homeotrópico da amostra na estrutura de bicamada.....129

Figura 4.27: (a) Espectros de absorção UV-vis e de (b) fotoluminescência (PL) normalizados e (c) não normalizados para os compostos M1 e BP2I69 puros e para as misturas M1:BP2I69 nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Concentração de 0,017 g/L em clorofórmio e excitação em 401 nm. (d) Gráfico de Stern-Volmer (em 530 nm) para as soluções de 0,017 g/L em função do aumento da concentração de M1.....131

Figura 4.28: Espectros de PL: (a) normalizados e (b) não normalizados para os compostos M1, BP2I69 e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, com concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm. O gráfico inserido corresponde ao gráfico de Stern-Volmer (em 535 nm) para as soluções de 0,17 g/L em função do aumento da concentração de M1.....135

Figura 4.29: (a) Absorção UV-vis; (b) Espectros de fotoluminescência (PL) normalizados e não normalizados (gráfico inserido) dos filmes dos materiais M1 e BP2I69 puros e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. O comprimento de onda de excitação foi de 510 nm.....137

Figura 4.30: Texturas ópticas observadas para as misturas M1:BP2I69 nas proporções 3:1; 2:1; 1:1; 1:2 e 1:3. As imagens foram capturadas a temperatura ambiente, após resfriamento a taxa de 10 °C/min, com as amostras confinadas entre duas laminulas de vidro e colocadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico. As amostras possuem espessura da ordem de micrômetros e a ampliação das imagens é de 100 ×. A barra de escala corresponde a 100 μm.140

Figura 4.31: Difrátogramas obtidos para os filmes depositados por *drop casting* para os compostos individuais e para as misturas M1:BP2I69 em diferentes proporções.....141

Figura 4.32: Imagens de AFM (10 μm × 10 μm) da superfície dos filmes finos dos CLs individuais e das misturas M1:BP2I69. A tabela

inserida mostra os valores de rugosidade e espessura para cada filme.

..... 143

Figura 4.33: (a) Representação esquemática do diagrama de energia correspondente aos dispositivos das misturas. (b) Densidade de corrente em função da tensão aplicada. Estrutura dos dispositivos: ITO/PEDOT:PSS/M1:BP2I69/Al. 144

Figura 4.34: Espectros de eletroluminescência obtidos a partir dos dispositivos dos compostos puros e das misturas M1:BP2I69 nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. 145

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tempos característicos para diferentes processos ópticos.....	57
Tabela 3.1: Estruturas moleculares, temperaturas de transição de fase, nomenclaturas, massa molar, referência das sínteses dos materiais líquido-cristalinos colunares utilizados neste trabalho e níveis de energia HOMO e LUMO. Cr = cristal; Col _h = colunar hexagonal e Col _r = colunar retangular; I = isotrópico.....	65
Tabela 4.1: Dados de absorção e emissão em solução de CHCl ₃ e filme fino para o composto BP2I69.	90
Tabela 4.2: Tempo de vida do estado excitado obtido a partir dos ajustes dos decaimentos das soluções de BP2I69 para diferentes concentrações em clorofórmio.	92
Tabela 4.3: Rugosidade média de superfície (RMS) e espessura para os filmes finos do composto BP2I69 para as concentrações de 10, 25 e 50 g/L.....	95
Tabela 4.4: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos dos filmes sem e com tratamento térmico.....	98
Tabela 4.5: Rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos BP2I69 e H4 e das misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, com concentração de $8,33 \times 10^{-4}$ g/L em clorofórmio....	103
Tabela 4.6: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de BP2I69, H4 e das misturas BP2I69:H4 em clorofórmio e para a concentração de 0,017 g/L. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm com coletas em 478 e 530 nm.....	105
Tabela 4.7: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos das misturas de BP2I69:H4 para diferentes proporções, com concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.....	109
Tabela 4.8: Rendimento quântico absoluto de fluorescência (Φ_{FL}) para os filmes dos materiais BP2I69 e H4 individuais e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Os filmes foram depositados pela técnica de <i>spin coating</i>	113
Tabela 4.9: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de emissão dos CLs puros e das misturas BP2I69:H4 em filme. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.....	115
Tabela 4.10: Rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos M1 e BP2I69 e das misturas M1:BP2I69 nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, com concentração de $8,33 \times 10^{-4}$ g/L em clorofórmio.	130

Tabela 4.11: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de M1, BP2I69 e das misturas M1:BP2I69 para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm com coletas em 530 e 591 nm.132

Tabela 4.12: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de M1, BP2I69 e das misturas M1:BP2I69, para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.....136

Tabela 4.13: Rendimento quântico absoluto para os filmes dos materiais M1 e BP2I69 puros e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Os filmes foram depositados por *spin coating*.....137

Tabela 4.14: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de emissão dos CLs puros e das misturas M1:BP2I69 em filme. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.....139

Tabela 4.15: Valores de mobilidade de elétrons, buracos e mobilidade efetiva obtidos a partir da estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al e para o campo elétrico de 1×10^6 V/cm.....146

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A – Material Aceitador de Elétrons
 AFM – Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)
 ATT – Aniquilação Triplete-Tripleto
 CELIV – Extração de Corrente por um Aumento Linear de Tensão (*Current Extraction Linear Increasing Voltage*)
 CI – Conversão Interna
 CIS – Cruzamento Intersistemas
 CLCols – Cristais Líquidos Colunares
 CLs – Cristais Líquidos
 CT – Estado de Transferência de Carga (*Charge Transfer State*)
 Col_h – Mesofase Colunar Hexagonal
 Col_r – Mesofase Colunar Retangular
 D – Material Doador de Elétrons
 DRX – Difração de Raios X
 DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry*)
 E_B – Energia de ligação do éxciton
 EE – Troca de Elétrons (*Electron Exchange*)
 EML – Camada Emissora (*Emission Layer*)
 ETL – Camada Transportadora de Elétrons (*Electron Transport Layer*)
 E_g – Energia da banda proibida (Energia do *band gap*)
 FL - Fluorescência
 FRET – Transferência de Energia de Ressonância por Förster (*Förster Resonance Energy Transfer*)
 HOMO – Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
 HTL – Camada Transportadora de Buraco (*Hole Transport Layer*)
 I – Corrente
 ITO – Óxido de índio dopado com estanho
 Iso - Isotrópico
 L_D – Comprimento de Difusão do Éxciton
 LOOSA – Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos
 LUMO – Orbital Molecular mais baixo desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
 MOLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada
 OFETs – Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (*Organic Field Effect Transistor*)

OLEDs – Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*Organic Light Emitting Diodes*)

OSCs – Células Solares Orgânicas (*Organic Solar Cells*)

PL – Fotoluminescência

RMS – Rugosidade Média de Superfície

S_0 – Estado Eletrônico Fundamental

S_1 – Primeiro Estado Excitado Singlete

T_1 – Primeiro Estado Excitado Triplete

TCSPC – Contagem de fótons únicos com correlação temporal (*time correlated single photon counting*)

TE – Transferência de Energia

TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

TOF – Espectroscopia de Massa por Tempo de Vôo (*Time of Flight*)

T_a – Temperatura de transição de fase obtida durante o aquecimento

T_r – Temperatura de transição de fase obtida durante o resfriamento

UV – Ultravioleta

V – Tensão

$V_{\text{turn-on}}$ – Voltagem de emissão do dispositivo

V_{Ω} – Voltagem de Threshold

d – Espaçamento rede de difração

e – Carga do elétron

h – Constante de Planck

m – Número inteiro de comprimentos de onda

\hat{n} – Vetor Diretor

n – Quantidade de picos em um difratograma

r – Separação entre o par elétron-buraco

Φ_{FL} – Rendimento Quântico de Fluorescência

ε – Constante dielétrica do semicondutor

ε_0 – Constante dielétrica do vácuo

θ – Ângulo de difração

λ – Comprimento de onda

λ_{em} – Comprimento de onda para o qual a emissão foi coletada

μ_b – Mobilidade de buracos

μ_e – Mobilidade de elétrons

μ_{ef} – Mobilidade efetiva

ν – Frequência da Radiação

ΔH – Entalpia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	33
1.1	MOTIVAÇÃO	33
1.2	OBJETIVOS GERAIS	35
1.2.1	Objetivos Específicos.....	35
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	39
2.1	SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS	39
2.2	CRISTAIS LÍQUIDOS.....	43
2.2.1	Cristais líquidos colunares.....	46
2.3	DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS	51
2.3.1	Diodos Orgânicos Emissores de Luz.....	51
2.3.2	Células Solares Orgânicas.....	53
2.4	PROCESSOS FOTOFÍSICOS.....	55
2.4.1	Diagrama de Perrin-Jablonski.....	55
2.4.2	Formação de Excímeros e Excíplexos	59
2.4.3	Processos de transferência de carga e energia	60
2.4.4	Processo de aniquilação.....	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1	MATERIAIS.....	65
3.2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	66
3.2.1	Caracterização Mesomórfica	66
3.2.1.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	66
3.2.1.2	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	67
3.2.1.3	Microscópio óptico de luz polarizada (MOLP).....	67
3.2.1.4	Difração de raios X (DRX).....	68
3.2.2	Caracterização Fotofísica	70
3.2.2.1	Espectroscopia de Absorção UV-vis.....	70
3.2.2.2	Espectroscopia de Fluorescência Estacionária (PL)	70
3.2.2.3	Rendimento Quântico Absoluto	71

3.2.2.4	Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no Tempo	71
3.2.3	Caracterização Morfológica	73
3.2.3.1	Microscópio de Força Atômica (AFM).....	73
3.2.4	Caracterização Elétrica.....	74
3.2.4.1	Densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$)	74
3.2.4.2	Eletroluminescência.....	77
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	78
3.3.1	Limpeza dos substratos.....	78
3.3.2	Preparo das soluções.....	78
3.3.3	Deposição dos cristais líquidos em filmes.....	79
3.3.3.1	<i>Spin coating</i>	79
3.3.3.2	<i>Drop Casting</i>	79
3.3.4	Construção dos dispositivos.....	80
3.3.4.1	Dispositivo ITO/PEDOT:PSS/CL/Al	80
3.3.4.2	Dispositivo Al/BP2I69/Al	83
4	DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	85
4.1	CARACTERIZAÇÕES DA MOLÉCULA LÍQUIDO-CRISTALINA BP2I69	85
4.1.1	Caracterização mesomórfica	85
4.1.2	Caracterização fotofísica.....	89
4.1.3	Caracterização morfológica.....	93
4.1.4	Investigação de alinhamento em filme fino	95
4.1.5	Caracterizações elétricas.....	98
4.1.5.1	Estrutura Al/BP2I69/Al.....	99
4.1.5.2	Estrutura ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Al	100
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA BP2I69:H4	102
4.2.1	Propriedades fotofísicas em solução.....	102
4.2.1.1	Absorção UV-vis e fotoluminescência para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio.....	103

4.2.1.2	Tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio.....	104
4.2.1.3	Fotoluminescência resolvida no tempo para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio.....	106
4.2.1.4	Fotoluminescência para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio.....	108
4.2.1.5	Tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio.....	109
4.2.1.6	Fotoluminescência resolvida no tempo para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio.....	110
4.2.2	Propriedades fotofísicas no estado sólido	113
4.2.2.1	Absorção UV-vis e fotoluminescência no estado sólido	113
4.2.2.2	Tempo de vida do estado excitado para o estado sólido	114
4.2.2.3	Fotoluminescência resolvida no tempo para o estado sólido	115
4.2.3	Propriedades mesomórficas das misturas BP2I69:H4... ..	119
4.2.4	Propriedades morfológicas das misturas BP2I69:H4	122
4.2.5	Propriedades elétricas das misturas BP2I69:H4	124
4.2.6	Estudo do alinhamento homeotrópico dos filmes finos de BP2I69 e H4 na estrutura de bicamada	127
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA M1:BP2I69.....	129
4.3.1	Propriedades fotofísicas em solução	129
4.3.1.1	Absorção UV-vis e fotoluminescência para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio.....	130
4.3.1.2	Tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio.....	132
4.3.1.3	Fotoluminescência para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio.....	134
4.3.1.4	Tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio.....	135
4.3.2	Propriedades fotofísicas no estado sólido	136
4.3.2.1	Absorção UV-vis e fotoluminescência para o estado sólido	137

4.3.2.2	Tempo de vida do estado excitado para o estado sólido	138
4.3.3	Propriedades mesomórficas das misturas M1:BP2I69...	140
4.3.4	Propriedades morfológicas das misturas M1:BP2I69	142
4.3.5	Propriedades elétricas das misturas M1:BP2I69	144
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	147
6	REFERÊNCIAS	151

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo aborda as motivações de estudar cristais líquidos como semicondutores para aplicações em eletrônica orgânica e os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1.1 MOTIVAÇÃO

O campo de pesquisa da eletrônica orgânica está em ascensão desde as últimas três décadas. Esta tecnologia relativamente nova propicia à indústria uma alternativa para os componentes eletrônicos, principalmente na área de flexibilidade, permitindo uma ampla diversidade de designs e atuando onde a eletrônica convencional baseada no silício é limitada. O silício e o germânio fazem parte de uma classe de materiais que apresentam alto transporte de carga e grande desenvolvimento industrial, porém o alto custo de processamento é inevitável, e de modo geral, os dispositivos baseados nessa tecnologia são mais pesados [1]. Dispositivos como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - *Organic Light Emitting Diodes*) já estão no mercado, e protótipos eficientes de transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs - *Organic Field Effect Transistor*), células solares orgânicas (OSCs - *Organic Solar Cells*) e sensores estão sendo estudados. Telas curvadas e flexíveis para televisores e celulares, fontes de luz coloridas e células solares portáteis são apenas alguns exemplos deste progresso [2-3].

Apesar dos notáveis avanços na área dos dispositivos fotovoltaicos, as OSCs apresentam valores de eficiência inferiores aos valores das células solares inorgânicas. O máximo valor registrado é de 13,2% [4], enquanto que as células solares a base de silício e germânio operam com 25% de eficiência [5].

Os semicondutores orgânicos são capazes de produzir dispositivos flexíveis e portáteis, com grandes áreas ativas, baixo custo de produção e mais leves quando comparados aos dispositivos baseados nos semicondutores inorgânicos, propiciando versatilidade para uma ampla gama de aplicações. Estas vantagens advêm da facilidade de processamento dos materiais orgânicos, os quais podem ser depositados como filmes finos a partir de solução usando técnicas tais como, *spin coating*, *spray* ou impressão (*roll to roll* ou *ink-jet*) [2].

No campo dos materiais, quando mobilidade de carga e ordenamento molecular são desejáveis, os cristais líquidos (CLs) surgem

como uma importante classe de semicondutores orgânicos auto-organizados [6]. Os CLs são constituídos de um centro rígido aromático, responsável pelo transporte eletrônico, circundado por cadeias alifáticas flexíveis, as quais conferem ao material a fluidez de um líquido [7]. A combinação de ordem molecular e fluidez faz com que os CLs possuam fases intermediárias entre as fases sólida e líquida isotrópica. As transições de fase são capazes de reparar os defeitos estruturais, os quais podem reduzir significativamente o desempenho dos dispositivos. As transições de fase podem ocorrer por variação de temperatura, por exemplo, dando origem a classe dos CLs termotrópicos.

Os CLs termotrópicos estão sendo amplamente investigados para aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos. Em um trabalho recente, um CL derivado do benzotiofeno apresentou um aumento de uma ordem de grandeza na mobilidade de um OFET (acima de $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) quando comparado a mobilidade de OFETs monocristalinos [8].

Muitos trabalhos na literatura vêm empregando CLs para melhorar a eficiência das OSCs [9-12]. Em alguns casos, esta classe de material é utilizada como aditivo para aperfeiçoar as estruturas com eficiência já conhecida [13-17], como é o caso das blendas de PTB7-Th: PC71BM, onde o máximo de eficiência encontrado foi de 11,40% [17]. Existem também relatos utilizando os CLs como material doador de elétrons na composição da camada ativa [18-20]. Neste caso, a máxima eficiência encontrada foi de 9,3% em um dispositivo de heterojunção de volume composto por um CL nemático (BTR-benzoditiofeno tertiofeno rodanina), atuando como doador de elétrons, e um derivado de fulereno PC71BM, atuando como camada aceitadora de elétrons [20].

Nos CLs termotrópicos colunares, o transporte eletrônico ocorre ao longo da direção das colunas formadas devido às interações intermoleculares do tipo π -stacking. Consequentemente, a ordem molecular do empacotamento intracolunar é fundamental para uma elevada mobilidade de carga. A possibilidade de controlar o alinhamento das superestruturas colunares em relação aos eletrodos constitui uma das principais vantagens no uso dos CLs, levando a uma melhora significativa das propriedades elétricas dos dispositivos [21-22]. Em um trabalho desenvolvido no nosso grupo de pesquisa LOOSA (Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos) foi mostrado que confinando o filme fino de um CL colunar entre dois eletrodos, em uma estrutura de diodo, e mantendo o mesmo a uma temperatura fixa (abaixo da fase isotrópica) obteve-se o alinhamento homeotrópico, no qual as colunas estão perpendiculares aos eletrodos. Neste trabalho, a mobilidade efetiva do dispositivo aumentou cinco ordens de grandeza e

a intensidade da luminância e a densidade de corrente também aumentaram drasticamente [21].

Além de elevada mobilidade de carga, propriedade de autorreparo dos defeitos estruturais (*self-healing*) e controle de alinhamento molecular, os CLs exibem outra característica importante que é o longo comprimento de difusão do éxciton, o qual é da ordem de 50-100 nm, sendo portanto maior do que o comprimento de difusão do éxciton apresentado pelos polímeros conjugados (da ordem de 20 nm) [23]. Todas essas propriedades dos CLs tornam esta classe de materiais promissora para aplicações em eletrônica orgânica, principalmente em OSCs. Desde 2010, o nosso grupo de pesquisa se dedica ao estudo e aplicação de CLs em eletrônica orgânica, especialmente CLs colunares baseados nos centros perileno e ftalocianina [21-22,24-28].

1.2 OBJETIVOS GERAIS

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar um cristal líquido colunar inédito baseado no centro aromático benzoperileno diimida e investigar os processos de interação deste CL em combinação com outros CLs colunares para avaliar o potencial de aplicação destes sistemas em dispositivos optoeletrônicos.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos estão divididos em duas partes:

I. Caracterizações da molécula líquido-cristalina inédita BP2I69:

- Caracterização das propriedades mesomórficas, térmicas e estruturais do composto líquido-cristalino através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) e difração de raios X (DRX);

- Estudo das propriedades fotofísicas através de espectroscopia de UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência realizada em solução e em filmes depositados pela técnica de *spin coating*;

- Análise dos aspectos morfológicos dos filmes finos, tais como rugosidade média de superfície e espessura, usando um microscópio de

força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*);

- Investigação de processos físicos para induzir o alinhamento homeotrópico do cristal líquido em filme fino;
- Aplicação dos filmes finos nas estruturas de dispositivo e caracterização elétrica através de medidas $I \times V$ (corrente versus tensão);
- Ajuste das curvas $I \times V$ dos dispositivos para obter os valores de mobilidade efetiva e mobilidade de elétrons do CL através da aplicação de um modelo teórico desenvolvido no nosso grupo de pesquisa.

II. Investigação das combinações do CL BP2I69 com outros dois CLs colunares eletronicamente complementares, BP2I69:H4 e M1:BP2I69:

- Produção de filmes das misturas dos CLs na estrutura de heterojunção de volume em diferentes proporções e depositados pela técnica de *spin coating* e *drop casting*;
- Estudo das propriedades fotofísicas, em solução para diferentes concentrações e em filme através de espectroscopia de UV-Vis e espectroscopia de fluorescência estacionária, medidas de vida do estado excitado e fotoluminescência resolvida no tempo;
- Caracterização das propriedades mesomórficas das misturas dos CLs através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura e difração de raios X;
- Análise dos aspectos morfológicos dos filmes, tais como rugosidade média de superfície e espessura, utilizando o microscópio de força atômica;
- Aplicação dos filmes das misturas nas estruturas de dispositivo e caracterização elétrica através de medidas $I \times V$ (corrente versus tensão) e dos espectros de eletroluminescência;
- Deposição sequencial dos filmes finos na estrutura de bicamada para os compostos BP2I69 e H4 e a investigação de processos físicos para induzir o alinhamento homeotrópico dos CLs na estrutura de bicamada.

Este trabalho foi dividido em seis capítulos. O primeiro capítulo apresentou a motivação e os objetivos gerais e específicos envolvidos neste trabalho. O segundo possui caráter teórico e introduz algumas noções fundamentais sobre semicondutores orgânicos, cristais líquidos, processos ópticos dos materiais orgânicos e os mecanismos de funcionamento dos dispositivos OLEDs e OSCs. Em seguida, os

materiais utilizados, os métodos experimentais de produção das amostras e as técnicas de caracterização das mesmas são descritos no capítulo 3. O quarto capítulo aborda a discussão dos resultados referentes à caracterização do CL inédito e ao estudo das combinações de dois CLs colunares em diferentes proporções. O quinto capítulo apresenta as conclusões e as perspectivas futuras e o último capítulo apresenta as referências bibliográficas utilizadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção aborda as principais características da classe dos semicondutores orgânicos; as propriedades dos cristais líquidos como semicondutores auto-organizados; os mecanismos básicos de operação dos dispositivos, com ênfase nos OLEDs e nas OSCs; e os processos de transferência de carga e energia.

2.1 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Os semicondutores orgânicos são constituídos principalmente de átomos de carbono e hidrogênio, podendo conter, também, elementos como fósforo, oxigênio, nitrogênio, entre outros. Para entender de onde advêm as propriedades semicondutoras dos materiais orgânicos é fundamental compreender a estrutura eletrônica do carbono.

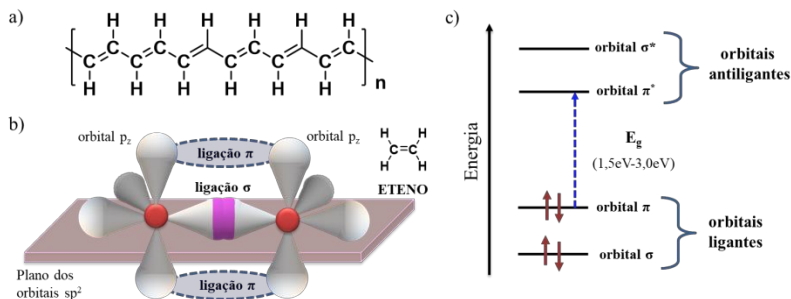
O átomo de carbono em seu estado fundamental possui seis elétrons, onde sua configuração pode ser escrita como: $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Nesta configuração, o átomo de carbono é capaz de fazer duas ligações covalentes. Quando o átomo de carbono se aproxima de outros átomos de carbono, ou hidrogênio, forças externas atuam degenerando os estados $2s$ e $2p$. Como resultado dessa interação, surgem novos orbitais chamados de híbridos, os quais são combinações lineares dos orbitais s e p . Existem três possíveis estados de hibridização para o átomo de carbono: sp^3 , sp^2 e sp . Quando o orbital $2s$ e os três orbitais $2p$ ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) se tornam degenerados, tem-se o estado de hibridização sp^3 . No estado de hibridização sp^2 , o orbital $2s$ forma uma combinação linear com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, onde esses três orbitais degenerados estão distribuídos no plano xy , enquanto o orbital $2p_z$ é ortogonal a este plano e é altamente deslocalizado. Por último, o estado hibridizado sp é uma combinação linear apenas dos orbitais $2s$ e $2p_x$ [29].

Nos materiais conjugados há uma alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia principal, conforme representado na figura 2.1a pela molécula trans-poliacetileno. Esta alternância possui estados hibridizados do tipo sp^2 . Os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ em combinação linear com o orbital $2s$ se ligam por ligações σ , enquanto a sobreposição dos orbitais $2p_z$ formam as ligações π (figura 2.1b). As ligações π são responsáveis pela formação dos orbitais ligantes π e anti-ligantes π^* . Esses orbitais são chamados de orbital molecular mais alto ocupado (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), respectivamente. Em analogia aos semicondutores

inorgânicos, o HOMO é análogo à banda de valência, ao passo que o LUMO está associado à banda de condução.

As excitações eletrônicas entre os orbitais ligantes π e antiligantes π^* compreendem energias entre 1,5 e 3,0 eV. Esse valor é característico dos semicondutores, sendo intermediário aos materiais isolantes e condutores [30]. Para os semicondutores orgânicos, a energia da excitação óptica é suficiente para promover um elétron do HOMO para o LUMO da molécula. Essa diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO é dita energia do *band gap* ou energia da banda proibida ($E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$) (figura 2.1c). Enquanto as ligações σ são responsáveis pela rigidez dos materiais, as ligações π conferem o caráter semiconductor com propriedades ópticas na região visível do espectro eletromagnético [24].

Figura 2.1: a) Representação molecular do trans-poliacetileno mostrando a alternância das ligações simples e duplas características do sistema π -conjugado; b) ilustração da hibridização sp^2 para a molécula de eteno, com a formação das ligações σ e π ; c) representação dos orbitais antiligantes e ligantes e da energia da banda proibida (E_g) para os semicondutores orgânicos.



Fonte: Adaptada da referência [24].

A absorção de um fóton com energia maior ou igual à E_g pode promover um elétron do HOMO para o LUMO. O elétron no LUMO e o buraco (ausência do elétron) no HOMO do semiconductor orgânico são ligados por atração coulombiana, formando uma quase partícula chamada de éxciton [31].

A atração coulombiana entre as cargas é conhecida como energia de ligação do éxciton (E_B) e é dada pela equação abaixo:

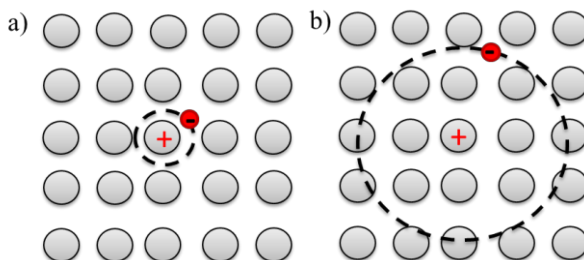
$$E_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (1)$$

onde e é a carga do elétron, ϵ é a constante dielétrica do semicondutor, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e r é a separação entre o par elétron-buraco.

As propriedades dos semicondutores orgânicos como: a constante dielétrica com valores entre 2 e 4, a forte atração columbiana e a fraca interação intermolecular (ligação de van der Waals) dão origem aos chamados éxcitons de Frenkel [32]. Esses éxcitons, representados na figura 2.2a, são altamente localizados (geralmente localizados em uma única molécula) com energia de ligação em torno de 0,1 a 1,0 eV [33]. Neste caso, a forte atração columbiana dificulta a dissociação do éxciton para a geração de cargas livres em células solares [33].

Os semicondutores inorgânicos, por sua vez, possuem valores de constante dielétrica tipicamente maior do que 10, conseqüentemente, a energia de ligação do éxciton assume valores em torno de 0,01 eV. Neste caso, os éxcitons formados são chamados de éxcitons de Mott-Wannier, os quais são extremamente deslocalizados (figura 2.2b). No silício, por exemplo, a distância entre o par elétron-buraco é grande, contribuindo para o baixo valor de E_B . A partir da energia térmica a temperatura ambiente, aproximadamente 0,025 eV, esses éxcitons podem ser facilmente dissociados em cargas livres [34].

Figura 2.2: a) Éxciton de Frenkel fortemente localizado nos semicondutores orgânicos; b) Éxciton de Mott-Wannier altamente deslocalizado nos semicondutores inorgânicos.



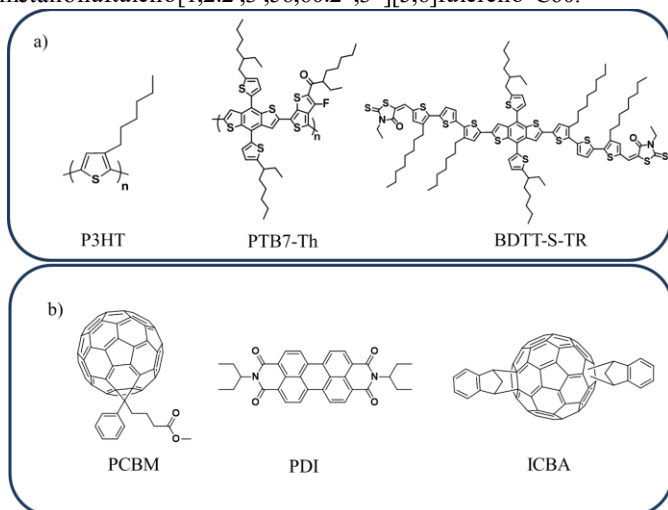
Fonte: Adaptada da referência [32].

A migração dos éxcitons nos materiais orgânicos ocorre por um processo chamado de *hopping*, no qual as cargas “saltam” entre os sítios moleculares localizados. Esses “saltos” entre os estados eletrônicos são resultantes dos mecanismos de tunelamento (modelo de Fowler-Nordheim) e ativação térmica (modelo de Richardson-Schottky), tornando o transporte de portadores de carga dependente da temperatura.

A taxa de *hopping* (salto) entre dois estados energéticos é descrita pelo modelo de Miller-Abrahams [35].

Os semicondutores, de forma geral, podem ser classificados quanto ao portador de carga majoritário. Nos semicondutores inorgânicos, se o portador majoritário é o buraco, o material é dito semicondutor tipo p. No entanto, se os elétrons são os portadores majoritários, o material é conhecido como semicondutor tipo n [24]. Essa classificação também existe em correspondência para os semicondutores orgânicos. O tipo p é conhecido como doador de elétrons, os quais possuem baixo potencial de ionização, enquanto o semicondutor tipo n apresenta elevada afinidade eletrônica e é dito aceitador de elétrons. A figura 2.3 mostra alguns exemplos de semicondutores orgânicos utilizados como doadores e aceitadores de elétrons em dispositivos eletrônicos.

Figura 2.3: Estruturas moleculares de semicondutores orgânicos: a) doadores e b) aceitadores de elétrons, onde P3HT= poli(3-hexiltiofeno); PTB7-Th= poli[4,8-bis(5-(2-etilhexil)tiofeno-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-co-3fluorotiofeno[3,4-b]tiofeno-2-carboxilato]; BDTT-S-TR= (3-etil-5-((5'-(5'-(3-etil-4-oxo-2-tioxotiazolidin-5-ilideno)metil)-3,3"-dioctil-[2,2':5':2"-tertiofen]-5-il)-4-(5-(2etilhexil)tiofen-2-il)-8-(5-(octan-3-yl)tiofen-2-il)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-2-il)-3"-heptil-3-octil-[2,2':5':2"-tertiofen]-5-yl)metileno)-2-tioxotiazolidin-4-ona e PCBM= [6,6]-fenil-C61-butirato de metila, PDI= perileno diimida, ICBA= 1',1'',4',4''-Tetrahidro-di[1,4]metanonaftaleno[1,2:2',3',5,6:2'',3''][5,6]fulereno-C60.



Existem duas principais classes de semicondutores orgânicos: os polímeros conjugados e as moléculas pequenas. Os polímeros são repetições periódicas de uma unidade molecular, chamada de monômero, possuindo elevado peso molecular. Por outro lado, as moléculas pequenas são geralmente de baixo peso molecular, incluindo os lipídios, proteínas, complexos de metais de transição e os CLs [36]. Uma das principais diferenças entre essas classes de semicondutores orgânicos é o método de processamento para deposição em filme. Filmes de moléculas pequenas geralmente são preparados por evaporação térmica, devido à baixa solubilidade das mesmas. Enquanto que filmes finos de polímeros podem ser preparados através de métodos de deposição por solução, como a técnica de *spin coating* [37]. Os CLs, por sua vez, apesar de pertencerem à classe de moléculas pequenas, apresentam a vantagem de processamento tanto por evaporação térmica quanto por solução. O processamento por solução dos CLs advém das cadeias laterais que conferem fluidez e solubilidade a estes materiais.

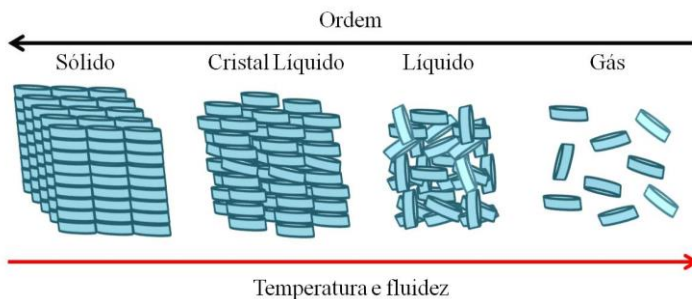
2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS

As características macroscópicas dos materiais como: fluidez, transparência, rigidez, entre outras, originaram as classificações dos materiais quanto aos estados da matéria [38]. Assim, os CLs surgiram como o quarto estado da matéria [12].

O sólido pode ser dito cristalino ou amorfo. O sólido cristalino é o estado da matéria formado por um arranjo molecular periódico e tridimensional, onde os átomos possuem ordem posicional e orientacional de longo alcance. Por outro lado, nos líquidos, os átomos estão posicionados randomicamente, onde não apresentam nenhum ordenamento molecular e suas propriedades são ditas isotrópicas, ou seja, independem da direção na qual são analisadas [38]. Nos gases, os átomos estão posicionados randomicamente e não possuem volume definido, o que lhes confere mais liberdade de movimento em comparação aos átomos de substâncias no estado líquido.

Os cristais líquidos exibem propriedades intermediárias ao sólido cristalino e ao líquido isotrópico, como por exemplo, o ordenamento molecular advindo dos sólidos e a fluidez característica dos líquidos [39] (figura 2.4). Materiais com essas características são chamados de mesógenos e suas fases são ditas mesofases [40].

Figura 2.4: Diferentes estados da matéria e o ordenamento molecular com a variação da temperatura.



De forma geral, a estrutura química dos CLs é formada por um centro aromático, geralmente composto por anéis benzênicos, e cadeias laterais alifáticas, que podem ser constituídas de grupos alquila (C_nH_{2n+1}) ou alcóxi ($C_nH_{2n+1}O$) [40]. Os centros aromáticos estabelecem a rigidez do composto, sendo responsáveis pela absorção de luz e transporte de carga eletrônica. Por outro lado, as cadeias alifáticas fornecem a flexibilidade, fluidez e estabilidade para as mesofases.

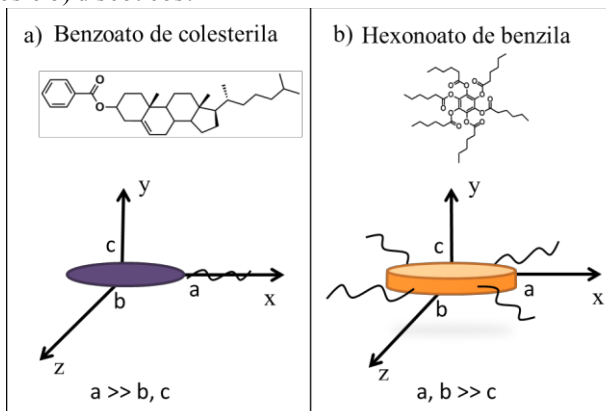
Existem dois tipos principais de CLs: os termotrópicos e os liotrópicos. Os termotrópicos mudam de fase com variação de temperatura. Nos liotrópicos, a temperatura tem papel secundário, e a variação de concentração em um determinado solvente é o principal parâmetro para as transições de fase [41]. Além de possuírem uma enorme importância no campo das aplicações biológicas, como por exemplo, atuando em sistemas de liberação de fármacos [42], os CLs liotrópicos são encontrados amplamente em produtos cosméticos.

Os CLs termotrópicos são formados por moléculas anisométricas e podem ser classificados quanto ao formato geométrico do mesógeno. Os dois principais grupos são os calamíticos e os discóticos. Os CLs calamíticos têm formato alongado, no qual uma dimensão da molécula é muito maior do que as outras duas (figura 2.5a), conferindo o formato de bastão. Nos CLs discóticos, dois dos eixos moleculares são muito maiores do que o outro (figura 2.5b), apresentando um formato achatado de disco. A figura 2.5 mostra as primeiras moléculas historicamente sintetizadas do tipo bastão (1888) e do tipo de disco (1977), e suas representações esquemáticas quanto à geometria [43].

Além desses grupos, existem os CLs ditos não convencionais, como os curvados, os quais normalmente possuem uma estrutura molecular composta de três centros rígidos, cujo núcleo central forma

um ângulo em relação aos outros dois, compondo o formato curvado da molécula [44].

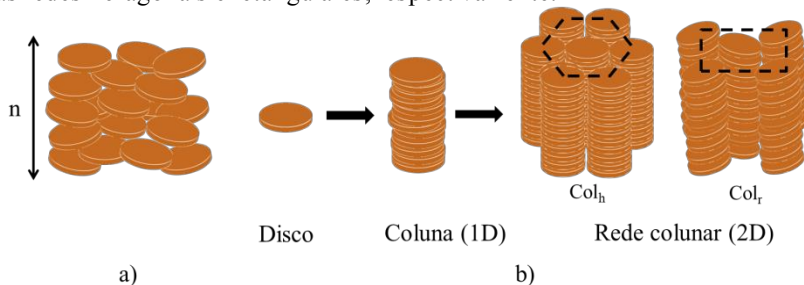
Figura 2.5: Representação esquemática dos formatos de bastão e de disco e as primeiras moléculas historicamente sintetizadas para os CLs termotrópicos: a) calamíticos e b) discóticos.



Os CLs discóticos exibem duas principais mesofases: as nemáticas e as colunares. Na mesofase nemática as moléculas discóticas possuem elevada fluidez, com os discos possuindo apenas ordem orientacional. A figura 2.6a representa a mesofase nemática discótica e o vetor diretor \hat{n} , o qual representa a direção média orientacional das moléculas.

Devido às fortes interações π - π entre os centros aromáticos, os discos podem se empacotar formando colunas, as quais dão origem a diversas redes bidimensionais. Este empacotamento em colunas deve-se à sobreposição dos orbitais π entre as moléculas adjacentes, chamado de π -stacking. As mesofases colunares são capazes de assumir inúmeros arranjos, como os hexagonais, retangulares, cúbicos, etc [7]. Os arranjos hexagonal (Col_h) e retangular (Col_r) estão representados na figura 2.6b. Quando os CLs exibem duas ou mais mesofases, eles são ditos polimórficos [39].

Figura 2.6: Representação esquemática das mesofases discóticas: a) mesofase nemática, orientada em média na direção do vetor diretor \hat{n} ; b) empacotamento dos discos formando as colunas e arranjo bidimensional das colunas formando as redes hexagonais e retangulares, respectivamente.



Fonte: Adaptado da referência [24].

As propriedades mesomórficas destes materiais são investigadas principalmente pelas técnicas de DSC, MOLP e DRX. O DSC é utilizado para determinar as temperaturas de transição de fase e a energia envolvida em cada transição. As texturas ópticas observadas por MOLP são estudadas para identificar as diferentes mesofases. Por fim, o arranjo bidimensional e os parâmetros estruturais são obtidos por DRX [45].

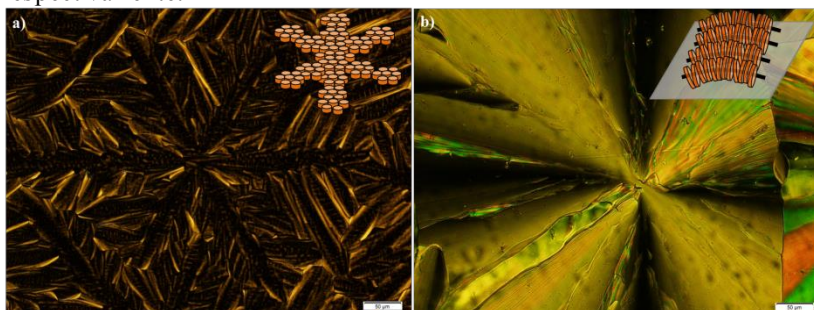
Neste trabalho, os CLs colunares serão discutidos em mais detalhes por se tratarem do tipo de material investigado.

2.2.1 Cristais líquidos colunares

Os CLs colunares, como dito anteriormente, dispõem de uma forte interação intracolunar. Além disso, as redes bidimensionais formadas pelas colunas podem apresentar inúmeros arranjos. Um indício do tipo de mesofase exibida pelo composto é observado pelo MOLP. Pelo fato dos CLs possuírem birrefringência quando observados entre os polarizadores cruzados de um microscópio óptico, uma imagem é formada, chamada de textura óptica. Quando um feixe luminoso passa pelo material birrefringente, o feixe pode ter suas componentes refratadas, ou seja, sua velocidade de propagação é modificada, produzindo assim essas texturas ópticas [46]. Nos cristais líquidos, o ordenamento molecular é o responsável por modificar a velocidade de propagação e, portanto, a textura óptica é a primeira evidência do tipo de mesofase e do empacotamento molecular exibido pelo CL.

Os CLs discóticos possuem duas texturas características, as quais revelam informações quanto à orientação molecular. O alinhamento homeotrópico ocorre quando o longo eixo colunar está perpendicular ao plano do substrato, formando uma textura chamada de *snowflake*. Essa textura apresenta domínios dendríticos e uma simetria dita *six-fold*, a qual representa a assinatura do empacotamento colunar hexagonal, como pode ser visto na figura 2.7a. Em contrapartida, o alinhamento planar é representado por uma textura típica conhecida como focal cônica, estabelecida pelo empacotamento concêntrico e curvado (figura 2.7b). Nesse alinhamento o longo eixo colunar está em média paralelo ao plano do substrato. No alinhamento planar, as colunas podem estar orientadas na mesma direção (alinhamento uniaxial) ou em diferentes direções (alinhamento planar degenerado) no plano [39]. No alinhamento homeotrópico, o campo de visão é escuro/preto, uma vez que a ausência de birrefringência é devido ao eixo colunar do CL coincidir com o eixo óptico, resultando na extinção da luz. Por outro lado, no alinhamento planar o campo de visão é birrefringente/colorido.

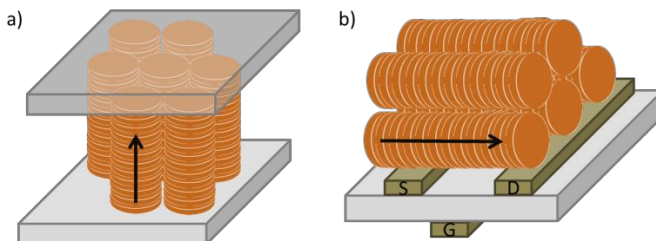
Figura 2.7: Texturas ópticas exibidas por cristais líquidos colunares hexagonais entre os polarizadores cruzados de um microscópio óptico de transmissão e a representação ilustrativa do empacotamento molecular. Domínios característicos do: a) alinhamento homeotrópico, com domínios dendríticos e simetria *six-fold* e b) alinhamento planar, com domínios focais cônicos. Estas texturas foram obtidas após o resfriamento a partir da fase isotrópica da amostra espessa confinada entre duas lâminas de vidro para os CLs BP2169 e H4, respectivamente.



O alinhamento homeotrópico (ou orientação *face-on*) favorece a aplicação em diodos emissores de luz e OSCs, visto que, nestes casos o transporte de cargas deve ocorrer perpendicularmente ao plano do substrato (figura 2.8a). No entanto, o alinhamento planar (ou orientação *edge-on*) é ideal para aplicação em transistores com o transporte de

carga paralelo ao plano dos eletrodos, como representa a figura 2.8b [47]. Muitos estudos buscam técnicas para a obtenção destes alinhamentos [48-51].

Figura 2.8: Representação esquemática das orientações dos CLs discóticos e as direções de migração de carga: a) alinhamento homeotrópico na estrutura de diodo e b) alinhamento planar para aplicação em transistor, onde S = *source*, G = *gate* e D = *drain* são os contatos elétricos desse tipo de dispositivo.

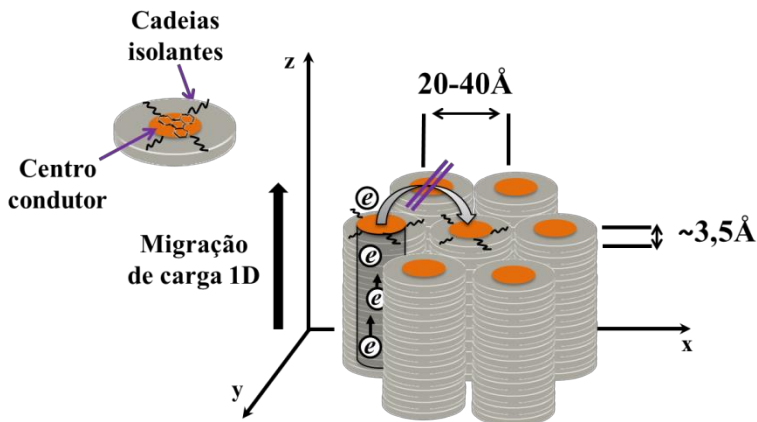


Fonte: Adaptada da referência [24].

O alinhamento planar das mesofases colunares pode ser obtido por meio de técnicas como deposição sobre substratos pré-orientados e através de estímulos externos como campo elétrico e magnético. Para o alinhamento homeotrópico, algumas das técnicas acima podem apresentar bons resultados, porém a técnica mais utilizada é o lento resfriamento do CL a partir da fase isotrópica com o CL confinado entre duas superfícies sólidas. Essa técnica tem sido efetiva para diferentes moléculas, sendo independente do tamanho do núcleo e da espessura do filme, bem como da natureza das superfícies [43].

Nos CLs colunares, a distância típica da interação π - π é de $3,5\text{\AA}$, com uma considerável sobreposição entre os orbitais π para que ocorra o transporte eletrônico por *hopping*. Entretanto, a distância intercolunar é da ordem de $20\text{-}40\text{\AA}$, dependendo do tamanho das cadeias alifáticas. Como as cadeias alifáticas são isolantes, o transporte de carga ocorre ao longo da direção das colunas e a migração de carga nos CLs colunares é dita praticamente unidimensional. Devido a essa condução eletrônica anisotrópica os cristais líquidos são considerados como fios condutores (figura 2.9) [24].

Figura 2.9: Representação esquemática da mesofase colunar hexagonal, mostrando as distâncias intracolunar e intercolunar e a migração de carga unidirecional ao longo do eixo colunar.



Para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, a mobilidade de carga é um dos parâmetros fundamentais para o funcionamento eficiente dos mesmos. A mobilidade é definida como a velocidade com a qual os portadores se movem em um semiconductor sob a aplicação de um campo elétrico [52]. Para o silício amorfo, a mobilidade de carga típica encontrada é de $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [7]. No entanto, para os semicondutores orgânicos a mobilidade está tipicamente em torno de 10^{-4} a $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Apesar de a mobilidade de carga ser um parâmetro chave para o desempenho do semiconductor orgânico em um dispositivo, isso não significa que ela deve necessariamente apresentar o valor encontrado para o silício amorfo. Para dispositivos como os OLEDs e as OSCs, o balanceamento das mobilidades de elétrons e buracos é mais importante do que o elevado valor das mesmas.

O transporte de carga nos semicondutores é limitado por vários fatores, o principal deles é a presença de armadilhas advindas, por exemplo, dos defeitos estruturais ou impurezas. Nesse sentido, os CLs possuem como vantagem a propriedade de autorreparo dos defeitos estruturais devido a fluidez da mesofase.

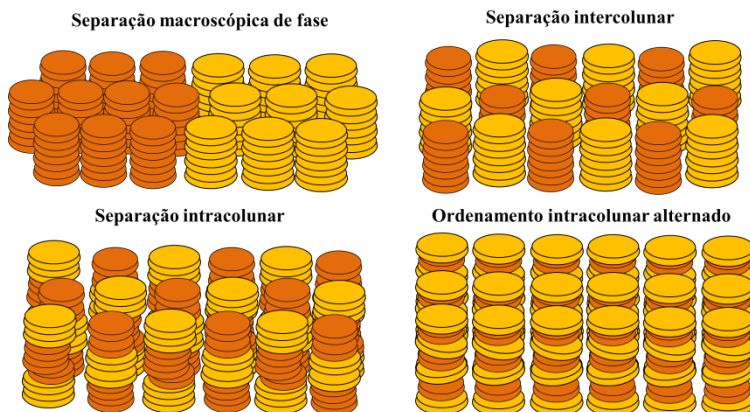
Existem alguns centros rígidos conhecidos para a síntese de CLs discóticos, entre eles destacam-se os perilenos. Perileno é uma molécula plana altamente conjugada e muito estudada pelas suas propriedades fotofísicas, exibindo elevado rendimento quântico em solução. Esse centro e seus derivados, como o benzoperileno, têm muitas aplicações

em eletrônica orgânica [53]. Na área de células solares orgânicas, os derivados de perileno são fortes candidatos para atuar como material aceitador de elétrons. Com alta afinidade eletrônica e elevada cristalinidade, os perilenos podem contribuir para o aumento da eficiência dos dispositivos [54].

Além do surgimento de novos materiais para aplicação em dispositivos eletrônicos, algumas alternativas vêm sendo desenvolvidas a fim de aumentar a eficiência dos mesmos, em especial das células solares. O surgimento de novas arquiteturas para as OSCs é uma das alternativas. Arquiteturas de células invertidas e células de multijunção estão sendo continuamente exploradas e têm aumentado a estabilidade e eficiência destes dispositivos. Entretanto, existem duas estruturas que ainda são comumente utilizadas: a estrutura de heterojunção de volume e a estrutura de bicamada. Os CLs geralmente são propostos para utilização na estrutura de bicamada, uma vez que o longo comprimento de difusão do éxciton permite a produção de camadas ativas mais espessas, em torno de 100 nm.

Nas estruturas de heterojunção de volume o grande desafio é identificar as superestruturas formadas pelos CLs. Uma vez que a mistura de duas macromoléculas que se auto-organizam, como é o caso dos CLs, consiste em um sistema bastante complexo devido às fortes interações entre os centros aromáticos. Diversas superestruturas podem ser formadas a partir dessas misturas, algumas delas estão ilustradas na figura 2.10.

Figura 2.10: Ilustração esquemática das possíveis superestruturas formadas pela mistura de dois CLs colunares.



Fonte: Figura adaptada da referência [55].

Sendo assim, os CLs têm despertado muito interesse nos pesquisadores devido a complexidade do tema e às propriedades líquido cristalinas como autocura, auto-organização, transporte unidimensional e a possibilidade de controle da organização molecular, as quais conferem a essa classe de materiais um enorme potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

2.3 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

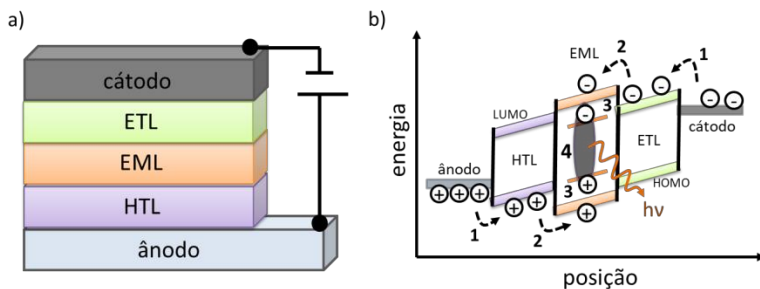
Os dispositivos optoeletrônicos que serão discutidos nesta seção são os diodos emissores de luz e as células solares.

2.3.1 Diodos Orgânicos Emissores de Luz

Os OLEDs são diodos que geram luz em resposta a uma excitação elétrica. Uma das estruturas mais simples de um dispositivo dessa natureza é representada na figura 2.11a. Esta estrutura é composta de três camadas orgânicas compreendidas entre dois eletrodos, em que pelo menos um deles deve ser transparente para permitir a saída de luz. As camadas orgânicas correspondem a uma camada emissora (EML – *emission layer*), uma camada transportadora de buracos (HTL - *hole transport layer*) e uma camada transportadora de elétrons (ETL – *electron transport layer*) [37].

O mecanismo de geração de luz nos OLEDs inclui quatro etapas, ilustradas na figura 2.11b: (1) a injeção de buracos a partir do eletrodo ânodo para o HOMO da camada HTL e a injeção de elétrons a partir do eletrodo cátodo para o LUMO da camada ETL; (2) o transporte balanceado dos portadores de carga até o HOMO e o LUMO da camada EML; (3) a formação do éxciton na camada emissora; e (4) a recombinação do éxciton com emissão de luz [56].

Figura 2.11: a) Representação esquemática de uma estrutura de OLED; b) diagrama dos níveis de energia e do mecanismo de funcionamento do dispositivo sob polarização direta.



A fim de se obter elevados valores de eficiência, os elétrons e buracos devem ser efetivamente injetados no HOMO e no LUMO da camada emissora. Desta forma, baixas barreiras de injeção entre as interfaces dos eletrodos com as camadas orgânicas são desejáveis. As camadas transportadoras de buracos e de elétrons contribuem para balancear os níveis de energia e facilitar o transporte dos portadores de carga até a camada EML. A mobilidade de buracos e a mobilidade de elétrons das camadas HTL e ETL, respectivamente, devem ser balanceadas para que cheguem as mesmas quantidades de buracos e elétrons na camada emissora e para que a recombinação do éxciton ocorra no centro da mesma. Outras estruturas, com multicamadas, são propostas para aperfeiçoar estas etapas e diminuir as perdas de eficiência [57].

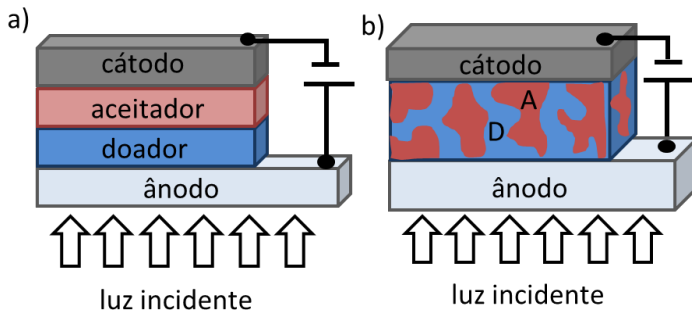
Além dos estudos modificando a estrutura dos OLEDs, muitos pesquisadores investigam a aplicação de materiais com diferentes propriedades para melhorar o desempenho dos dispositivos. Os CLs estão sendo investigados para compor tanto as camadas transportadoras [58-60] quanto as camadas emissoras [61-63]. Mais especificamente, os CLs derivados do centro perileno são uma classe importante para a aplicação em OLEDs devido as suas propriedades únicas, como fácil funcionalização estrutural, excelente estabilidade térmica e química, rendimento quântico elevado e propriedades semicondutoras do tipo n, com elevada mobilidade de elétrons [25,64].

2.3.2 Células Solares Orgânicas

A célula solar pode ser vista, basicamente, como o inverso de um OLED, ou seja, é um dispositivo que gera corrente elétrica em resposta a uma excitação óptica.

A célula solar orgânica é composta basicamente por uma camada ativa compreendida entre um eletrodo transparente e um eletrodo metálico. A camada ativa é constituída por dois tipos de materiais, um material doador de elétrons (o qual possui baixo potencial de ionização) e um material aceitador de elétrons (o qual possui elevada afinidade eletrônica). Estes materiais podem ser combinados formando uma heterojunção de bicamada (figura 2.12a), estrutura na qual os materiais são depositados sequencialmente camada a camada, ou formando uma blenda, estrutura chamada de heterojunção de volume, na qual os dois materiais são misturados em uma solução a partir de um solvente comum a ambos (figura 2.12b) [34].

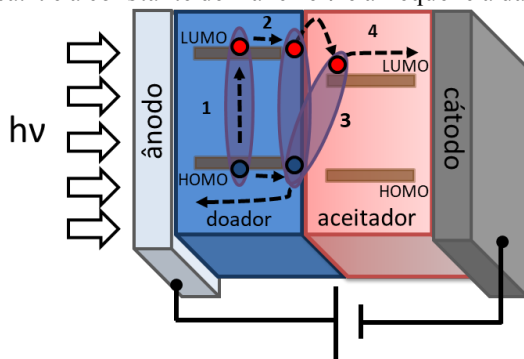
Figura 2.12: a) Configuração de uma célula solar de heterojunção de bicamada; b) dispositivo de heterojunção de volume, onde A representa o material aceitador e D o material doador de elétrons.



O mecanismo de funcionamento das OSCs pode ser descrito em quatro etapas, as quais estão representadas na figura 2.13. Inicialmente a luz solar é absorvida pela camada doadora, promovendo um elétron do HOMO para o LUMO e gerando, portanto, o éxciton (1); os éxcitons fotogerados difundem até a interface entre o material doador e o material aceitador de elétrons para serem dissociados (2); a dissociação dos éxcitons em portadores de carga livre (3), por fim, os portadores de carga livre sob a ação de um campo elétrico são transportados em direção aos respectivos eletrodos, onde são coletados gerando corrente

elétrica (4) [34,65]. A etapa 3 corresponde a formação do estado de transferência de carga (CTS- *charge transfer state*) ou *exciplex*, ou ainda, *exciton CT*. Nesta etapa o par elétron-buraco permanece ligado, e em seguida, pode recombinar com a emissão de um fóton de energia menor do que a molécula D ou pode ser dissociado em portadores de carga livre.

Figura 2.13: Representação do princípio de operação do dispositivo OSC: (1) formação do *exciton*; (2) difusão do *exciton* à interface doador-aceitador; (3) dissociação do *exciton* em um elétron e um buraco livres; (4) o elétron e o buraco livres são coletados no cátodo e no ânodo, respectivamente, gerando corrente elétrica. h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.



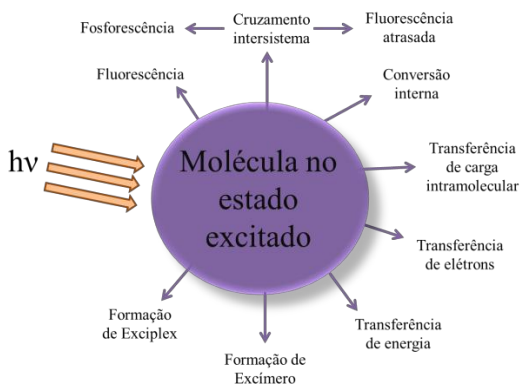
A eficiência de cada uma destas etapas é de fundamental importância para a eficiência final do dispositivo. Como o coeficiente de absorção dos semicondutores orgânicos é baixo, espessuras da ordem de 100 nm seriam necessárias para se obter uma geração de *excitons* equivalente aos semicondutores inorgânicos. Entretanto, espessuras desta ordem comprometem o funcionamento do dispositivo, uma vez que, dependendo do comprimento de difusão do *exciton*, o mesmo pode recombinar antes de chegar à interface D-A. O comprimento de difusão do *exciton* (L_D) corresponde à distância que este é capaz de percorrer antes de recombinar radiativamente. Entre os semicondutores orgânicos, L_D assume valores entre 5-20 nm, para os polímeros, e em torno de 50-100 nm, para os cristais líquidos [34]. Devido ao longo comprimento de difusão do *exciton* nos CLs, estes materiais são promissores para aplicação em estruturas de bicamada. A heterojunção de bicamada apresenta uma morfologia mais controlada em relação à heterojunção de volume. Além disso, usando CLs como materiais doadores e aceitadores

seria possível produzir uma bicamada totalmente orientada, aumentando a eficiência do dispositivo.

2.4 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

Uma vez que uma molécula absorve um fóton, esta é excitada, e ao retornar para o estado fundamental pode ter uma emissão por fluorescência. Além da fluorescência, muitos outros processos podem ocorrer na desexcitação, como ilustra a figura 2.14. Alguns desses processos serão descritos nesta seção.

Figura 2.14: Representação esquemática de alguns dos processos que podem ocorrer em uma molécula no estado excitado.

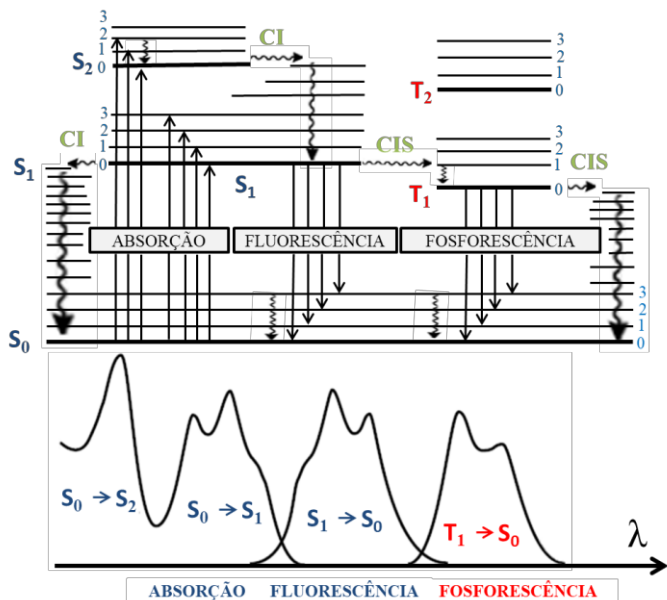


Fonte: Adaptada da referência [66].

2.4.1 Diagrama de Perrin-Jablonski

Os processos pelos quais a radiação interage com a matéria são ilustrados pelo diagrama de *Perrin-Jablonski* (figura 2.15). Os estados eletrônicos são descritos pelo estado eletrônico fundamental S_0 , pelos estados singletos excitados (S_1, S_2, \dots) e pelos estados tripletos (T_1, T_2, \dots). A cada estado eletrônico estão associados níveis vibracionais denotados por 0,1,2, sucessivamente.

Figura 2.15: Diagrama de Perrin-Jablonski e a representação ilustrativa das posições dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência.



Fonte: Adaptada da referência [66].

A absorção de um fóton pode levar a molécula para um dos seus estados eletrônicos singlete S_1, S_2, \dots . É importante ressaltar que a absorção é um processo muito rápido, da ordem de 10^{-15} s. Esse tempo é muito pequeno para considerar o deslocamento do núcleo. Esta consideração é chamada de princípio de *Franck-Condon* [67].

Após a absorção de luz, a desexcitação pode acontecer por vários processos, tais como conversão interna (CI), fluorescência (FL), cruzamento intersistemas (CIS), fosforescência, entre outros. Os tempos característicos de cada processo são mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Tempos característicos para diferentes processos ópticos.

Processo	Tempo característico
Absorção	10^{-15}s
Relaxação vibracional	$10^{-12}\text{s} - 10^{-10}\text{s}$
Tempo de vida do estado excitado S_1 – Fluorescência	$10^{-10}\text{s} - 10^{-7}\text{s}$
Cruzamento intersistema	$10^{-10}\text{s} - 10^{-8}\text{s}$
Conversão interna	$10^{-11}\text{s} - 10^{-9}\text{s}$
Tempo de vida do estado excitado T_1 - Fosforescência	$10^{-6}\text{s} - 1\text{s}$

Fonte: Adaptada da referência [66].

A conversão interna é um processo de transição não radiativa entre dois estados de mesma multiplicidade de spin. Geralmente, esse processo é seguido por uma relaxação vibracional até o nível vibracional mais baixo de qualquer estado eletrônico.

A emissão de um fóton acompanhada de uma relaxação do estado excitado de menor energia do estado S_1 para o estado fundamental S_0 é chamada de fluorescência. Devido às perdas de energia pelos relaxamentos vibracionais, o espectro de FL geralmente é deslocado para maiores comprimentos de onda quando comparado ao espectro de absorção. Esse deslocamento entre o máximo da banda de absorção de menor energia e o máximo da FL é chamado de deslocamento de Stokes. Muitos casos mostram uma pequena região de sobreposição entre esses espectros, isto é, uma fração de luz é emitida em comprimentos de onda menores do que a luz absorvida. Isso parece contradizer o princípio de conservação da energia. Porém, esse efeito geralmente é causado quando o sistema está na temperatura ambiente, desta forma, uma fração das moléculas está em um nível vibracional acima de zero. Portanto, a baixas temperaturas espera-se que o deslocamento de Stokes seja nulo [66].

As moléculas excitadas permanecem no primeiro estado excitado S_1 por certo tempo, tipicamente entre pico e nanossegundos [67]. Esse tempo médio para o decaimento da população do estado excitado singleto é conhecido como tempo de vida do estado excitado.

A terceira possibilidade de desexcitação é o processo de cruzamento intersistema. Este processo é uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais de mesma energia que pertencem a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin. Em princípio, esta transição não é permitida, porém o acoplamento spin-órbita pode torná-

la possível. A probabilidade do cruzamento depende dos estados singletos e tripletos envolvidos.

O processo de desexcitação do estado tripleto pode ser não radiativo, por relaxação vibracional ou radiativo. No último caso, ele é chamado de fosforescência. Na temperatura ambiente existe um alto número de colisões entre as moléculas favorecendo a relaxação vibracional como processo de desexcitação do estado tripleto. Por outro lado, para baixas temperaturas, a fosforescência pode ser observada. O espectro de fosforescência é encontrado para maiores comprimentos de onda quando comparado ao espectro de fluorescência, uma vez que o estado vibracional tripleto mais baixo apresenta menor energia do que o estado singleto mais baixo.

A reversão do cruzamento intersistema pode ocorrer quando a diferença de energia entre o estado singleto e tripleto for pequena, da ordem da energia térmica, e quando o tempo de vida do estado tripleto for suficientemente longo. O resultado é uma emissão com o mesmo espectro da fluorescência, porém com um tempo muito mais longo, pois as moléculas que estão no estado tripleto, por energia térmica, voltam ao estado singleto e decaem para o estado fundamental emitindo fluorescência. Como essa fluorescência é termicamente ativada, a eficiência desse processo aumenta com o aumento da temperatura. A fluorescência atrasada termicamente ativada é conhecida como fluorescência do tipo E. Esse nome foi dado em homenagem a eosina, primeiro composto para o qual essa característica foi observada [66]. Outro processo, chamado de aniquilação tripleto-tripletto (ATT), também pode resultar em uma fluorescência atrasada. A ATT geralmente ocorre em soluções concentradas devido a interação entre duas moléculas no estado tripleto. Esse processo será discutido na subseção 2.4.4.

As moléculas no estado excitado podem decair radiativamente e emitir um fóton, obedecendo a uma lei de cinética que, como dito anteriormente, refere-se ao tempo de vida do estado excitado [68]. Este parâmetro depende das constantes de decaimento radiativo e não radiativo, fornecendo informação quanto à janela de observação da dinâmica do decaimento. Outro parâmetro relevante quanto aos decaimentos radiativos e não radiativos é o rendimento quântico (Φ), o qual revela a eficiência do processo de desativação do estado excitado por emissão. Em outras palavras, Φ é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos [66].

Sendo assim, o tempo de vida do estado excitado e Φ são importantes para a caracterização de moléculas luminescentes e para a

compreensão dos possíveis mecanismos de transferência de energia ou carga que serão discutidos nas próximas seções.

2.4.2 Formação de Excímeros e Exciplexos

Durante a excitação óptica das moléculas, várias espécies podem ser criadas: estados excitados moleculares (éxcitons localizados), ou estados excitados bimoleculares como os excímeros, exciplexos e eletroplexos. Enquanto os éxcitons moleculares são vistos como um par elétron-buraco ligado, cuja separação é menor do que a distância intermolecular, o tamanho dos estados excitados bimoleculares equivale a um ou dois espaçamentos moleculares.

A formação de excímeros e exciplexos é dada por uma interação entre as moléculas que estão no estado excitado com moléculas que estão no estado fundamental. A interação entre as moléculas pode ser definida através da troca de energia ou carga entre moléculas vizinhas e possui caráter singleto ou tripleto [69]. Estes processos de transferência de energia e de carga serão discutidos na subseção 2.4.3.

Excímeros podem ser definidos como dímeros no estado excitado. O termo origina-se da contração do termo em inglês “*excited dimer*”. Nesse caso, a interação acontece entre duas moléculas quimicamente idênticas. A representação da formação dessa espécie é dada pela equação 2:



onde M representa duas moléculas quimicamente idênticas.

Muitos hidrocarbonetos aromáticos tais como o naftaleno e o pireno podem formar excímeros em soluções concentradas. A principal característica da banda de emissão dessa espécie é a perda da definição das transições vibrônicas e o aparecimento de uma única banda alargada e deslocada para maiores comprimentos de onda [66].

Os exciplexes são estados excitados complexos. O termo surge de “*excited complex*”, e são formados pela interação de uma molécula excitada (doadora (D) ou aceitadora (A) de elétrons) com uma molécula não excitada (D ou A). A equação 3 mostra a representação dessa interação:



Esses estados podem ser gerados tanto por excitação óptica quanto por excitação elétrica. As características fotofísicas para os excíplexos assemelham-se com as descritas para os excímeros, porém, quando a polaridade do solvente aumenta a banda correspondente ao *excíplex* é deslocada para maiores comprimentos de onda (*red-shift*) e há uma supressão da banda monomérica acompanhada do aparecimento de uma banda alargada [66].

Um indicio da formação de estados excímeros e excíplexos também pode ser observado através das medidas de tempo de vida do estado excitado, onde a emissão destas espécies é mais longa do que a emissão monomérica.

2.4.3 Processos de transferência de carga e energia

A transferência de energia pode ser dita homotransferência, quando as moléculas envolvidas são idênticas, ou heterotransferência, quando a interação ocorre entre duas moléculas distintas. Além disso, é de fundamental importância identificar os processos de transferência de energia radiativos e não radiativos [66].

A transferência de energia radiativa é um processo com duas etapas. Primeiramente, um fóton é emitido pela molécula doadora (D), e este é absorvido por outra molécula, que pode ser quimicamente idêntica (D) ou quimicamente diferente, dita aceitadora (A). Este processo requer uma sobreposição espectral entre as bandas de absorção e emissão das moléculas.

Na transferência de energia não radiativa, não há emissão prévia de fótons, podendo ocorrer em curto ou longo alcance. Existem dois principais mecanismos de transferência de energia não radiativa, chamados de mecanismo de Förster e mecanismo de Dexter [70].

O mecanismo de Förster origina-se de uma interação dipolo-dipolo, considerada de longo alcance (até 20 nm). Esta transferência acontece se o espectro de emissão do doador estiver sobreposto ao espectro de absorção do aceitador. Desta forma, as transições vibrônicas do doador possuem a mesma energia correspondente as transições vibrônicas do aceitador. Estas transições são acopladas, ou seja, entram em ressonância, resultando em uma transferência de energia entre as moléculas D e A [66]. Esse mecanismo é conhecido como FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*).

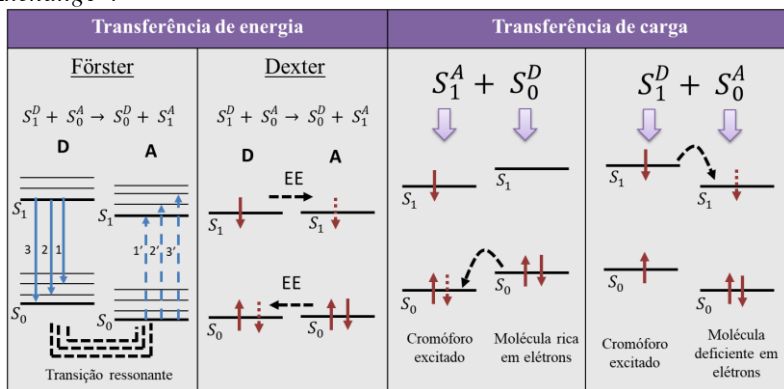
O mecanismo de Dexter requer uma sobreposição dos orbitais moleculares, tornando-se efetivo para curtas distâncias, em torno de 1

nm. Esse processo de transferência de energia é associado à troca de dois elétrons entre as moléculas D e A, onde é governada pela interação eletrostática. Desta forma, é necessário um contato físico entre as moléculas.

Por fim, o último processo descrito, processo de transferência de carga, é considerado um processo de transferência não radiativo e é responsável por uma supressão na fluorescência. O processo ocorre devido à diferença entre os níveis de energia das moléculas e a sobreposição dos orbitais moleculares. Existem duas principais situações onde o estado CT é formado: (1) quando o doador é rico em elétrons e o cromóforo excitado foi o da molécula aceitadora e (2) quando o aceitador é deficiente de elétrons e a molécula excitada foi a molécula doadora de elétrons. Se houver uma interação forte entre o par doador e aceitador é formado o *exciplex* (estado CT) [66,71]. A formação do estado CT é uma condição almejada para aplicações em OSCs.

A figura 2.16 sintetiza o mecanismo de cada transferência de energia e carga que foi descrito anteriormente.

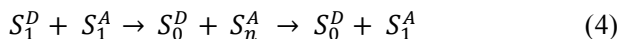
Figura 2.16: Representação esquemática dos processos de transferência de energia e de carga entre duas moléculas quimicamente diferentes, doadora e aceitadora de elétrons. Onde EE = troca de elétrons, do inglês: “*Electron Exchange*”.



2.4.4 Processo de aniquilação

Quando dois cromóforos são excitados quase simultaneamente, surgem interações desse sistema bicromóforo que podem gerar processos de aniquilação éxciton-éxciton. Esses processos são divididos de acordo com os estados excitados que estão interagindo, ocorrendo aniquilação do tipo singleto-singleto, singleto-triplete e tripleto-triplete [72].

O processo de aniquilação bimolecular singleto-singleto ocorre entre dois estados singletos excitados. A transferência de energia é dada pela transferência de Förster, desta forma, a aniquilação é governada pela interação dipolo-dipolo. A aniquilação singleto-singleto pode ser descrita pela equação 4:



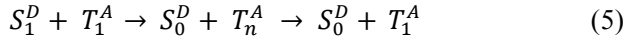
A equação mostra que ambos os materiais, doador e aceitador, estão no estado excitado singleto e interagem entre si. A interação entre os materiais resulta em uma transferência de energia do material doador para o material aceitador. Essa energia promove um elétron do primeiro estado excitado singleto do aceitador para um estado excitado singleto de mais alta energia do aceitador ($S_1^A \rightarrow S_n^A$). O material doador, responsável por fornecer a energia, decai para o estado fundamental sem a emissão de um fóton, ou seja, perde energia por processos não radiativos ($S_1^D \rightarrow S_0^D$). O material aceitador está no estado excitado singleto S_n^A e perde energia até o primeiro estado excitado singleto S_1^A devido à processos de conversão interna. Por fim, se o material aceitador é fluorescente, ele decai do primeiro estado excitado S_1^A emitindo um fóton.

Durante a aniquilação há conservação de spin, isto significa que nenhum éxciton tripleto pode ser formado. A primeira aniquilação singleto-singleto foi observada para o cristal de antraceno. Esse processo requer uma sobreposição espectral entre a absorção do material aceitador e a emissão do material doador [66].

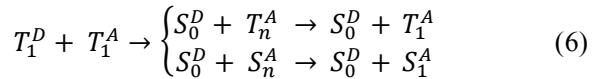
Outro processo de aniquilação bimolecular pode acontecer quando os estados excitados singleto e tripleto interagem entre si. Durante a aniquilação, o estado excitado singleto do doador transfere energia através da interação dipolo-dipolo, para promover um elétron do primeiro estado excitado tripleto do aceitador para um estado excitado tripleto de maior energia do aceitador ($T_1^A \rightarrow T_n^A$), que por sua vez

relaxa de volta ao primeiro estado excitado tripleto T_1^A [73]. Se o material aceitador for fosforescente, ele pode decair do estado excitado tripleto emitindo fosforescência, caso contrário, o material perderá energia por processos não radiativos.

Abaixo segue a equação 5 que descreve esse processo de aniquilação singlete-triplete:



Por fim, o último tipo de aniquilação é chamado de aniquilação tripleto-triplete (ATT). Devido ao longo tempo de vida do estado excitado tripleto, da ordem de microsegundos, a probabilidade desses estados se aniquilarem é muito maior do que para os estados singletos, os quais possuem tempo de vida em torno de nanosegundos [65]. Existem dois caminhos para descrever a ATT:



Em princípio, os estados tripletos podem transferir energia por dois mecanismos, por transferência de energia via Dexter ou Förster [72]. Por Dexter, a transferência de energia ocorre via troca de elétrons, sendo dependente de uma sobreposição entre os orbitais moleculares, implicando que a transferência deve acontecer a uma distância de até 1 nanômetro entre as moléculas. A transferência de energia por Förster decorre da interação dipolo-dipolo, possibilitando que a transferência ocorra por distâncias de até 20 nm. Ambos os processos podem causar ATT. O resultado desta aniquilação está representado na equação 6, a qual indica que pode ocorrer uma promoção de um estado excitado tripleto de maior energia T_n^A ou a promoção de um estado excitado singlete de maior energia S_n^A . Nesse último caso, se resultar em fluorescência, ela será uma fluorescência atrasada, chamada de fluorescência atrasada do tipo P por ter sido observada pela primeira vez para a molécula de pireno [66].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

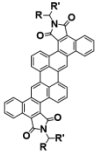
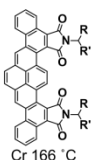
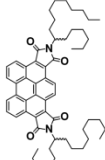
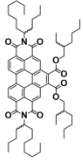
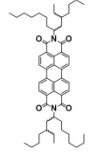
Esse capítulo apresenta os materiais utilizados, e os procedimentos e mecanismos referentes às principais técnicas experimentais aplicadas na caracterização dos sistemas investigados.

3.1 MATERIAIS

Os CLs colunares utilizados neste trabalho foram sintetizados pelo grupo do Dr. Harald Bock, do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CRPP, Universidade de Bordeaux, na França, através da colaboração estabelecida pelo projeto CAPES-COFECUB (projeto Ph-C 803–14).

Os compostos líquido-cristalinos estudados são baseados nos centros perileno e pireno, os quais são conhecidos por suas excelentes propriedades fluorescentes, eficiente transporte de carga e facilidade de processamento. Todos os compostos apresentam mesofase colunar hexagonal (Col_h), sendo que o material derivado do pireno também apresenta uma mesofase colunar retangular (Col_r).

Tabela 3.1: Estruturas moleculares, temperaturas de transição de fase, nomenclaturas, massa molar, referência das sínteses dos materiais líquido-cristalinos colunares utilizados neste trabalho e níveis de energia HOMO e LUMO. Cr = cristal; Col_h = colunar hexagonal e Col_r = colunar retangular; I = isotrópico.

Abreviação	<i>M1</i>	<i>D1</i>	<i>BP2169</i>	<i>H4</i>	<i>D2</i>
Estrutura molecular e temperaturas de transição de fase	 Cr 253 °C Col_h 279 °C I	 Cr 166 °C Col_r 225 °C Col_h 248 °C I	 Col_h 265 °C I	 Col_h 151 °C I	 Cr 75 °C Col_h 164 °C I
Nomenclatura	Dinaftoperileno diimida	Dinaftopireno diimida	Benzoperileno diimida	Benzoperileno diimida diester	Perileno diimida
Massa molar	1039,4 g/ mol	746,8 g/mol	863,2 g/mol	1035,0 g/mol	839,2 g/mol
Referência da síntese química	Chemistry - A European Journal, v. 21, n. 11, p.4391-4397, 2015	Chemistry - A European Journal, v. 21, n. 20, p.7603-7610, 2015	Chempluschem, v. 82, n. 3, p.342-346, 2016	Chemistry - A European Journal, v. 17, n. 29, p.8145-8155, 2011	Chemistry - A European Journal, v. 22, n. 22, p.7389-7393, 2016
Níveis de energia	LUMO: - 3,2 eV HOMO: - 5,5 eV	LUMO: - 3,2 eV HOMO: - 5,6 eV	LUMO: - 3,4 eV HOMO: - 6,1 eV	LUMO: - 3,7 eV HOMO: - 6,6 eV	LUMO: - 3,8 eV HOMO: - 6,4 eV

*Os valores de HOMO e LUMO foram determinados pela técnica de voltametria cíclica.

A tabela 3.1 mostra a estrutura molecular dos cinco compostos investigados, as temperaturas de transição de fase, as nomenclaturas simplificadas, as massas molares, a referência da síntese química e os valores de HOMO e LUMO de cada uma das moléculas.

A molécula BP2I69 é a molécula alvo desta dissertação, pois suas propriedades fotofísicas, principalmente no estado sólido, não foram estudadas anteriormente. As outras moléculas: M1, D2, D1 e H4, já foram investigadas pelo nosso grupo de pesquisa. As moléculas M1 e D2 foram estudadas durante o mestrado da Ma. Simone Venturim Bernardino [26], o material D1 foi utilizado na dissertação do Me. Alessandro Alves Lopes [27] e a molécula H4 foi estudada durante o doutoramento da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher [24].

Um estudo prévio das propriedades fotofísicas para as combinações envolvendo a molécula BP2I69 foi realizado para proporção 1:1 das seguintes misturas: M1:BP2I69, D1:BP2I69, BP2I69:H4 e BP2I69:D2. Os resultados para as proporções 1:1 não serão discutidos no corpo deste trabalho, mas foram apresentados em forma de pôster no XVI encontro da SBPmat realizado em Gramado-RS em 2017 (o resumo expandido publicado no evento está no Apêndice A deste trabalho). A partir dos resultados fotofísicos obtidos para as misturas 1:1, as misturas BP2I69:H4 e M1:BP2I69 foram selecionadas para um estudo mais detalhado das propriedades fotofísicas, mesomórficas, morfológicas e elétricas para as proporções 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 dos materiais.

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Caracterização Mesomórfica

O comportamento mesomórfico foi principalmente caracterizado por termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, microscopia óptica de luz polarizada e difração de raios X.

3.2.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica, a qual revela informações quanto a estabilidade térmica do material, foi realizada através de um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. A massa de composto colocada em um cadinho de platina foi de 2,353 mg. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min a partir de 25 °C até a

temperatura máxima de 850 °C, com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

3.2.1.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As temperaturas de transição de fase, assim como as respectivas energias de entalpia, foram obtidas através da técnica de DSC, a qual calcula a diferença de energia absorvida, ou liberada, em uma transição de fase, em relação a um material de referência submetido às mesmas condições. O equipamento utilizado foi um TA modelo DSC-Q2000.

Para a caracterização do composto principal do trabalho, BP2I69, foi utilizado 3,52 mg do material em um intervalo de temperatura de 0°C a 300 °C e taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

Para o estudo térmico das misturas BP2I69:H4 as amostras foram preparadas a partir da remoção dos filmes depositados por *drop casting*. As massas para estas amostras foram de:

- * 3:1 = 2,62 mg;
- * 2:1 = 2,38 mg;
- * 1:1 = 2,39 mg;
- * 1:2 = 2,25 mg;
- * 1:3 = 2,69 mg;
- * H4 = 2,08 mg.

Para as amostras BP2I69:H4, a taxa e o intervalo de temperatura foram os mesmos utilizados para o composto BP2I69 puro.

As análises térmicas de TGA e DSC foram realizadas pelo Pós-Doutorando Edivandro Giroto no Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Dr. Hugo Gallardo do Departamento de Química da UFSC.

3.2.1.3 Microscópio óptico de luz polarizada (MOLP)

As texturas mesomórficas dos CLs foram capturadas pela câmera Olympus U-TV0.63XC acoplada a um microscópio óptico de luz polarizada Olympus BH53. Uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP82HT Hot Stage foi utilizada para a realização das análises variando a temperatura das amostras. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos.

3.2.1.4 Difração de raios X (DRX)

O estudo da estrutura cristalina dos materiais pode ser feito através da difração de fótons, nêutrons e elétrons. O resultado obtido utilizando-se estas técnicas depende tanto da estrutura cristalina analisada quanto do comprimento de onda do feixe incidente. Quando o comprimento de onda da radiação incidente é comparável, ou menor do que a distância entre os átomos na rede, espera-se encontrar feixes difratados que obedecem à lei de Bragg (equação 7):

$$2d \operatorname{sen} \theta = m\lambda \quad (7)$$

A lei de Bragg é consequência da periodicidade da rede cristalina e é satisfeita somente quando $\lambda \leq 2d$ [31], onde λ é o comprimento de onda do feixe da radiação incidente, θ é o ângulo de difração no qual o feixe difratado é coletado, m é um número inteiro de comprimentos de onda e d é o espaçamento medido.

No caso dos CLs, o DRX é a técnica fundamental para o estudo das propriedades mesomórficas, uma vez que o comprimento de onda do feixe de raios X é compatível com as dimensões dos CLs. Esta técnica é utilizada principalmente para confirmar a organização da mesofase inicialmente observada por MOLP. Para os CLCols com arranjo colunar hexagonal, o parâmetro de rede a pode ser determinado através da equação 8, utilizando-se os valores dos espaçamentos d_{hkl} observados:

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + \sqrt{4}d_{200} + \dots) \quad (8)$$

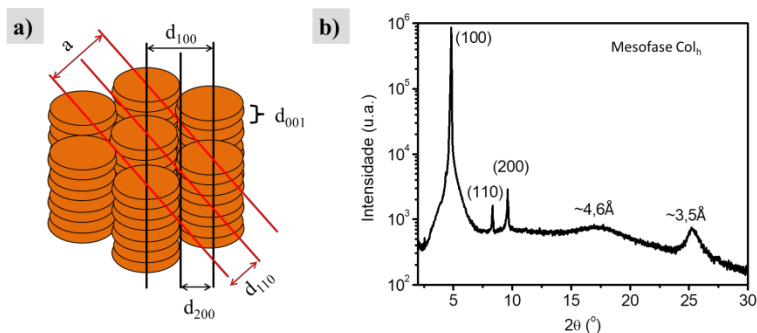
onde n é a quantidade de picos observados no difratograma e h, k, l são os índices de Miller referentes aos planos observados.

O difratograma de raios X dos CLs exibe um perfil específico para cada mesofase. Para a mesofase colunar hexagonal (Col_h), por exemplo, a razão entre os espaçamentos medidos (d_{100} , d_{110} , d_{200} , d_{210}) obedece a relação $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$ em relação ao primeiro pico. No difratograma, picos intensos e estreitos indicam periodicidade no empacotamento molecular, enquanto o número de reflexões está associado ao alcance da mesofase. Quanto maior o número de picos, maior é o alcance da organização da mesofase. Na região de alto ângulo (15° - 30°), duas reflexões difusas podem aparecer: uma correspondente ao espaçamento médio de $4,6 \text{ \AA}$ devido às cadeias alifáticas, e a outra

correspondente ao espaçamento médio de 3,5 Å entre duas moléculas discólicas adjacentes, ou seja, a distância do π -stacking [43].

A figura 3.1 mostra as reflexões e respectivos espaçamentos, bem como o perfil de DRX, típicos de uma mesofase Col_h .

Figura 3.1: Representação esquemática da a) perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg relacionadas aos b) picos do padrão de difração de raios X da mesofase Col_h .



Fonte: Adaptada da referência [26].

O DRX utilizado neste trabalho é do modelo Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) que inclui um detector do modelo X'Celerator. O tubo de raios X é de radiação de Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), cuja potência é de 1,2 kW, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Esse equipamento pertence ao laboratório multiusuário do Departamento de Física da UFSC.

Para a preparação da amostra, uma quantidade do pó de aproximadamente 20 mg do composto BP2I69 foi colocada sobre um substrato de vidro e aquecida até atingir a fase isotrópica. Em seguida, a amostra foi resfriada e colocada sob uma placa de platina com controle de temperatura (Anton Paar) localizada no interior do DRX. A amostra foi aquecida novamente até o estado isotrópico e durante o resfriamento as reflexões difratadas foram coletadas em temperaturas pré-programadas.

Tanto para os filmes finos depositados por *spin coating*, quanto para os filmes depositados por *drop casting*, as medidas de DRX foram realizadas a temperatura ambiente.

3.2.2 Caracterização Fotofísica

3.2.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-vis

As medidas de espectroscopia UV-vis foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Ocean Optics composto de um detector do modelo USB4000. A fonte de luz utilizada foi da Ocean Optics Mikropack, modelo DT-Mini-2-GS, a qual contém todo o espectro do UV-vis (200 nm – 1100 nm). O porta amostra permite que as medidas de absorção sejam realizadas em solução e no estado sólido. Durante a realização das medidas são utilizadas fibras ópticas com diâmetro de 600 μm para guiar a luz.

Os espectros de absorção, tanto em filme quanto em solução, foram utilizados para o cálculo da energia do *band gap* óptico (E_g). A metodologia comumente utilizada na literatura para determinar esta energia consiste em encontrar o λ correspondente ao ponto de intersecção entre a reta tangente à linha base e a reta tangente à banda de absorção de menor energia (maior comprimento de onda) [74]. Após a obtenção do comprimento de onda, utiliza-se a Lei de Planck para encontrar a energia do *band gap*: $E_g = \frac{hc}{\lambda}$, onde h corresponde ao valor da constante de Planck igual a $4,13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$; e c corresponde ao valor da velocidade da luz no vácuo, igual a $3 \times 10^8 \text{ m/s}$.

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) do Departamento de Física da UFSC.

3.2.2.2 Espectroscopia de Fluorescência Estacionária (PL)

As medidas de fotoluminescência (PL) em solução e filmes finos foram realizadas a temperatura ambiente utilizando um fluorímetro do modelo F-7000 da Hitachi, pertencente à infraestrutura do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Dr. Hugo Gallardo do Departamento de Química da UFSC.

Para as medidas de PL em função da temperatura a montagem experimental utilizada foi composta de:

- * Placa de aquecimento Mettler Toledo FP82HT Hot Stage;
- * Fibra óptica de diâmetro de 600 μm ;
- * Detector Ocean Optics, modelo USB4000;
- * Lâmpada UV com $\lambda = 365 \text{ nm}$;

Sendo assim, para a realização das medidas, a amostra do composto BP2I69 foi colocada sobre a placa de aquecimento e iluminada pela lâmpada UV. A fibra óptica foi posicionada estrategicamente sobre a amostra para guiar a luz emitida até o detector. Os espectros de emissão foram coletados durante o aquecimento da amostra a partir da temperatura ambiente até 280 °C. Esta medida foi realizada para o filme do material BP2I69 depositado por *drop casting* a partir de uma solução de 20 g/L. Os componentes da montagem experimental pertencem à infraestrutura do LOOSA.

3.2.2.3 Rendimento Quântico Absoluto

As medidas de rendimento quântico absoluto foram realizadas em uma esfera integradora, a qual detecta toda a luz emitida pela amostra excitada, permitindo a medição absoluta da razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos [75].

O equipamento utilizado é um espectrofotômetro de rendimento quântico absoluto da Hamamatsu Photonics modelo C9920-02G, 03G. O equipamento possui uma fonte de luz de xenônio de 150 W com comprimento de onda de excitação que varia de 350-950 nm. Este equipamento faz parte da infraestrutura do LOOSA.

As medidas em solução e em filme fino foram realizadas a temperatura e atmosfera ambiente. Em solução, para minimizar as flutuações é necessário que a concentração seja da ordem de micromolar, ou que a banda de máxima absorção possua intensidade de 0,1 no comprimento de onda de excitação [76].

3.2.2.4 Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no Tempo

Em comparação com as medições de fluorescência de estado estacionário, as espectroscopias resolvidas no tempo fornecem informações mais detalhadas sobre a dinâmica molecular dos fluoróforos. Em particular, muitos eventos subatômicos ocorrem na escala de tempo de nanossegundos, como o decaimento da fluorescência e as transições radiativas e não radiativas entre os estados de energia. Portanto, essas técnicas possuem como principal vantagem investigar as naturezas dos processos fotofísicos [77]. Neste trabalho, duas técnicas de FL resolvida no tempo foram utilizadas: contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC) e iCCD, as quais serão brevemente descritas a seguir.

➤ Contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC)

As medições de tempo de vida do estado excitado de fluorescência foram realizadas pela técnica de contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC - *time correlated single photon counting*). A partir dos tempos de vida medidos, esta técnica fornece informações quanto às formações de espécies agregadas, excímeros, excíplexos, processos de transferência de energia, entre outros. A técnica é baseada na contagem de fótons individuais emitidos pela amostra em função do tempo.

A fonte de excitação consiste de um laser pulsado com comprimento de onda fixo em 401 nm. O pulso é utilizado para a excitação da amostra, a qual então emite. O módulo TCSPC registra a diferença entre o fóton de excitação (sincronizado eletronicamente) e a emissão como resposta da amostra, onde esse valor corresponde a uma contagem para o detector. A repetição do processo gera um histograma representado por uma curva de decaimento experimental. O *software* FluoFit 2.0 é utilizado para realizar o ajuste da curva de decaimento experimental do material em estudo com uma função multiexponencial, a partir do qual obtém-se um valor médio do tempo de vida do estado excitado (t), a amplitude ou contribuição de cada tempo (A) e um parâmetro que representa a qualidade do ajuste (χ^2) [78-79].

As medidas de TCSPC foram realizadas pelo grupo do Laboratório de Materiais Optoeletrônicos do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto, coordenado pelo Prof. Dr. Thiago Cazati. O equipamento utilizado foi o espectrômetro modular de fluorescência da Picoquant modelo Fluotime 200.

➤ Espectroscopia resolvida no tempo utilizando uma câmera ultra-rápida (iCCD)

Esta técnica permite observar espectros de fluorescência da amostra em curtos intervalos de tempo. A fonte de excitação consiste de um laser pulsado Nd: YAG (EKSPLA-SL312) com comprimento de onda de excitação de 355 nm e frequência de 10 Hz.

Para as soluções dos compostos foi realizado um processo de degaseificação, no qual as amostras foram mantidas em uma cubeta de quartzo e ciclos de congelamento e descongelamento foram realizados três vezes para remover completamente o oxigênio dissolvido no ambiente. Este procedimento é crucial quando estados tripleto estão envolvidos. A cubeta foi montada num sistema criostato (Janis Research

Co, INC.VNF 100) com as medições podendo ser repetidas sob vácuo e a temperatura ambiente.

As amostras de filme fino foram colocadas no criostato em um suporte formando um ângulo de 45° com o feixe do laser. As medidas foram realizadas sob condições de vácuo (mínimo de 10^{-4} mbar).

As emissões foram detectadas usando uma câmera iCCD 4 PICOS ultra-rápida (*Stanford Computer Optics*). A intensidade da fluorescência pode ser controlada ajustando o tamanho da fenda do espectrógrafo (de 0,1 a 2 mm com passos de $0,2 \mu\text{m}$) ou ajustando a tensão da porta (500 V a 950 V) da câmera iCCD. Porém, ao ajustar a tensão da porta, a medida perde resolução. A câmera é sincronizada com o laser eletronicamente. A distância entre dois pulsos é de 100 ms, sendo que o primeiro pulso é produzido e a partir de 1 ns a câmera começa a coletar os espectros. Parâmetros como tempo de *delay* (tempo de abertura do *shutter* da câmera) e tempo de integração (o tempo em que o *shutter* permanece aberto e ocorre o acúmulo de emissões) podem ser controlados através do software da câmera 4 PICOS. Os dados de coleta ocorrem usando tempos de *delay* e de integração logicamente crescentes, os quais cobrem toda a região de tempo desejada sem perder nenhum dado em qualquer período de tempo [77].

As medidas de emissão resolvidas no tempo utilizando a iCCD foram realizadas pela estudante de doutorado Paloma Lays Dos Santos, do grupo de pesquisa *Organic Electroactive Materials*, coordenado pelo Prof. Dr. Andrew P. Monkman, da Universidade de Durham, no Reino Unido.

3.2.3 Caracterização Morfológica

3.2.3.1 Microscópio de Força Atômica (AFM)

O AFM utilizado neste trabalho é da marca Nanosurf, modelo EasyScan 2 FlexAFM. Para a realização das medidas foi utilizada a ponta TAP150Al-G (ponta de alumínio com frequência de 150 kHz) no modo de operação de contato intermitente. Essa medida permite estudar a morfologia de superfícies como polímeros, cristais líquidos, metais, semicondutores, entre outros. Os parâmetros como rugosidade e espessura dos filmes finos também foram obtidos por esta técnica. Este equipamento faz parte da infraestrutura do LOOSA.

3.2.4 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica é fundamental para se obter informações sobre o transporte de carga nos semicondutores orgânicos. Um dos parâmetros mais importantes relacionado ao transporte de carga é a mobilidade dos portadores de carga. Este parâmetro pode ser determinado diretamente por diversas técnicas experimentais, como: TOF (*Time Of Flight*) e CELIV (*Current Extraction Linear Increasing Voltage*). Além disso, a mobilidade de carga também pode ser obtida a partir das curvas experimentais de densidade de corrente em função da tensão aplicada.

3.2.4.1 Densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$)

As medidas de corrente em função da tensão aplicada permitem conhecer a região de operação do dispositivo e a dependência da corrente com o potencial aplicado. Nos semicondutores orgânicos, o estudo de corrente em função da tensão pode ser complexo, uma vez que processos como aprisionamento e recombinação de carga aumentam a dificuldade para a análise destes sistemas. Os processos de aprisionamento de carga acontecem devido a presença de armadilhas nos semicondutores orgânicos. Essas armadilhas podem ter origem nos defeitos estruturais, contornos de grãos, entre outros. As armadilhas podem ser rasas (de baixa energia) ou armadilhas profundas (de alta energia).

Além dos materiais que compõem o volume do dispositivo, os eletrodos também desempenham um papel importante para o comportamento elétrico. A injeção de carga pelos eletrodos pode ter contribuição termiônica e contribuição do efeito túnel, conforme discutido anteriormente.

Nos semicondutores orgânicos, quando a tensão aplicada é baixa, a injeção de carga pelos eletrodos é pequena e o dispositivo possui um comportamento ôhmico (região I – figura 3.2), conforme descrito pela equação 9, com J apresentando dependência linear com a tensão aplicada ($J \propto V^1$):

$$J = \sigma E = ne\mu E = ne\mu \frac{V}{d} \quad (9)$$

Na equação acima, J é a densidade de corrente (razão entre a intensidade de corrente e a área A do dispositivo) e E é o campo elétrico

que atravessa a amostra. A constante de proporcionalidade entre eles é a condutividade elétrica (σ), a qual pode ser escrita em função da mobilidade dos portadores de carga (μ), da concentração dos portadores de carga (n) e da carga elementar do elétron ($e = 1,602 \times 10^{-19}$ C). V é a tensão aplicada e d é a espessura da amostra.

Com o aumento do potencial aplicado ocorre um acúmulo de cargas no dispositivo causado pela ineficiência do material em transportar toda a carga injetada, limitando assim, a corrente conduzida. Este efeito é conhecido como corrente limitada por carga espacial (SCLC - *Space-Charge Limited Current*) e é descrito pela equação de Mott-Gurney (equação 10) com J apresentando dependência quadrática com a tensão aplicada ($J \propto V^2$) [80].

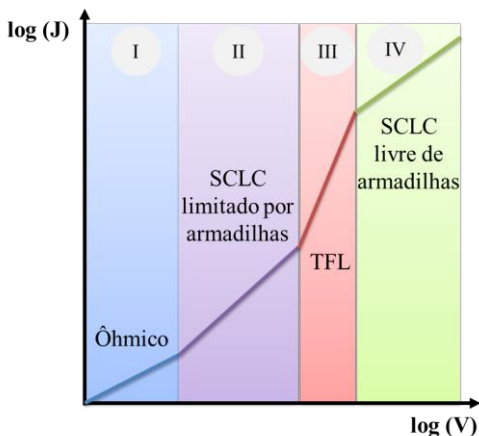
$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (10)$$

Devido a presença de estados de armadilhas nos semicondutores, a corrente no regime SCLC pode ser ainda mais reduzida. Desta forma, para armadilhas rasas, a densidade de corrente pode ser modificada por um parâmetro θ , o qual é definido como a razão entre o número de portadores de carga livres e o número total de portadores de carga (livres e armadilhados). Este regime representado pela região II – figura 3.2, é descrito pela equação 11, denominada equação de Mott-Gurney modificada [24]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (11)$$

Conforme a voltagem aumenta as armadilhas são preenchidas, resultando em um crescimento abrupto da corrente. Este comportamento é típico do regime de preenchimento de armadilhas (TFL – *Trap Filled Limit*) (região III – figura 3.2). A densidade de corrente neste caso varia da forma $J \propto V^n$, onde n pode assumir valores maiores do que 8 [81]. Por fim, após o preenchimento de todas as armadilhas, a corrente atinge o regime SCLC livre de armadilhas (região IV – figura 3.2), descrito pela equação 11.

Figura 3.2: Curva característica $J \times V$ para um diodo ideal com os regimes de condução: ôhmico (I), SCLC limitado por armadilhas (II), regime TFL de preenchimento das armadilhas (III) e regime SCLC livre de armadilhas (IV).



Fonte: Adaptada da referência [24].

Um dos modelos mais aceito para descrever a mobilidade em função do campo elétrico para os semicondutores orgânicos foi elaborado por Bässler. O modelo de Bässler descreve a mobilidade dos portadores de carga num sólido orgânico desordenado de acordo com a equação 12. Neste modelo a densidade de estados possui uma forma gaussiana com os portadores de carga se deslocando via *hopping* entre os sítios de energia com desordem posicional e energética:

$$\mu = \mu_0(T)e^{\gamma\sqrt{E}} \quad (12)$$

μ_0 é a mobilidade dos portadores de carga para o campo elétrico nulo e γ é associado a assimetria dos poços potenciais gerados pelo campo elétrico [82].

Nas nossas curvas experimentais $J \times V$ não foi observada uma dependência quadrática da densidade de corrente com a voltagem aplicada. Assim, a equação 11 não pode ser utilizada para descrever o regime de condução SCLC limitado por armadilhas. O modelo utilizado para determinar a mobilidade a partir das curvas experimentais $J \propto V^n$ foi desenvolvido durante o doutoramento da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher em colaboração com o Prof. Dr. Gregório Couto Faria do Instituto de Física de São Carlos da USP e com o Prof. Dr. Heinz von Seggern da Universidade Técnica de Darmstadt, na Alemanha. O modelo detalhado

por ser encontrado na referência [21]. Este modelo foi utilizado em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa [21-22,25-28,83] a fim de se determinar a mobilidade a partir do regime SCLC limitado por armadilhas.

A relação final $J \times V$ (equação 13) é obtida pela integração do campo elétrico E em relação a x .

$$V = \int_0^d E(x) dx = Ex|_0^d - \int_0^d x(E) dE \quad (13)$$

Onde $x(E)$ relaciona a posição x no interior da amostra em função do campo elétrico E (equação 14):

$$x(E) = 2 \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu_0}{J \gamma^4} e^{\gamma \sqrt{E}} \left(\gamma^3 E^{\frac{3}{2}} - 3\gamma^2 E + 6\gamma E^{\frac{1}{2}} - 6 \right) \quad (14)$$

A relação $x(E)$ é obtida pela combinação da equação de Poisson com as equações 9 e 12.

Este modelo é válido para o regime de injeção de carga e para $J \propto V^n$ com $n \geq 2$.

Neste modelo os parâmetros livres são μ_0 e γ . Após a realização dos ajustes das curvas experimentais utilizando o modelo teórico, os parâmetros μ_0 e γ são obtidos e aplicados na equação 12 para determinação da mobilidade em função da voltagem aplicada.

As medidas de corrente em função da tensão aplicada foram realizadas com um eletrômetro da marca SourceMeter Keithley 2400, o qual pertence ao Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSin) do Departamento de Física da UFSC. O eletrômetro é acoplado a uma esfera integradora da Hamamatsu Photonics que coleta a resposta do material. A esfera integradora faz parte da infraestrutura do LOOSA.

3.2.4.2 Eletroluminescência

As medidas de eletroluminescência foram realizadas com o mesmo aparato experimental que as medidas de corrente em função da tensão aplicada. Uma fibra óptica de 600 μm de diâmetro foi conectada à esfera integradora e ao detector Ocean Optics, modelo USB4000, para capturar o espectro de eletroluminescência (EL) durante a variação da voltagem.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Limpeza dos substratos

As lâminas de vidro foram cortadas com dimensão de 1,5 cm × 1,25 cm e submetidas ao processo de limpeza. Inicialmente, as lâminas de vidro foram lavadas manualmente usando detergente e água. Depois as lâminas foram mantidas dentro de um béquer com acetona e levadas ao ultrassom por 30 minutos. Por fim, as lâminas foram colocadas em um béquer com isopropanol e levadas ao ultrassom por mais 30 minutos.

A cada intervalo entre os processos, as lâminas foram enxaguadas com água Milli-Q. Por fim, as lâminas foram secas em uma estufa a uma temperatura de 100 °C.

O ultrassom utilizado é da marca Unique, com frequências de até 40 kHz, cujo modelo é USC1400. A estufa da marca Fanem, modelo 515, possui um intervalo de temperatura de 50 a 250 °C.

3.3.2 Preparo das soluções

Todos os materiais foram solubilizados em clorofórmio. As soluções dos materiais puros foram mantidas sob agitação magnética por aproximadamente 12 horas à temperatura ambiente, a fim de se obter homogeneização.

Para a produção dos filmes finos das misturas, as soluções dos materiais individuais na concentração de 10 g/L foram misturadas em diferentes proporções de volume:volume. Em seguida, estas soluções foram mantidas sob agitação magnética à temperatura ambiente por mais 12 horas.

As medidas de absorção UV-vis e fotoluminescência foram realizadas em clorofórmio para as concentrações de 0,017 g/L e 0,17 g/L. Para obtenção das misturas com concentrações de 0,017 g/L e 0,17 g/L, as soluções estoque dos materiais individuais na concentração de 10 g/L foram utilizadas. Para cada proporção, foram misturadas as seguintes quantidades de volume das soluções dos materiais puros:

- 1:0– 50 µL:0 µL
- 3:1– 38 µL:12 µL
- 2:1– 33 µL:17 µL
- 1:1– 25 µL:25 µL
- 1:2– 17 µL:33 µL

- 1:3– 12 μL :38 μL
- 0:1– 0 μL :50 μL

Estas misturas foram diluídas em 3 mL de clorofórmio para obtenção das soluções na concentração de 0,17 g/L.

Para obter a concentração de 0,017 g/L, foi retirada uma alíquota de 200 μL da solução preparada anteriormente (concentração de 0,17 g/L) e diluída em 1,8 mL de solvente.

3.3.3 Deposição dos cristais líquidos em filmes

Os filmes dos cristais líquidos foram preparados por duas técnicas: *spin coating* e *drop casting*. Antes da deposição foi realizado um tratamento de superfície nos substratos, chamado de tratamento UV-Ôzônio, no qual os substratos são expostos à luz ultravioleta durante 4 min em atmosfera ambiente. Este tratamento deixa os substratos mais hidrofílicos e quebra qualquer molécula orgânica residual do processo de limpeza efetuado no substrato.

3.3.3.1 *Spin coating*

O método de deposição por *spin coating* inclui a formação de uma fina camada de material sob um substrato. A solução do material é depositada sobre um substrato que gira em relação a um eixo, resultando em um filme fino e uniforme. A espessura do filme depende de fatores como viscosidade, concentração da solução, velocidade de rotação e tempo de deposição.

Os filmes finos dos CLs foram produzidos a partir de uma solução com concentração de 10 g/L utilizando os seguintes parâmetros: 2000 rpm por 30 s. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico a 50 °C por 30 minutos a fim de remover qualquer resíduo do solvente orgânico presente nas amostras.

O *spin coater* utilizado neste trabalho é da marca CHEMAT Technology, modelo SM-100. A placa de aquecimento da KASVI de modelo K40-1820H, ambos pertencentes ao LOOSA.

3.3.3.2 *Drop Casting*

O método de deposição por *drop casting* é um método simples, onde a solução é depositada sob o substrato estacionário e o solvente evapora a temperatura ambiente. Esse método resulta em filmes não uniformes e com elevados valores de espessura e rugosidade. Assim

sendo, esses filmes são utilizados para caracterizações que não necessitam de valores controlados desses parâmetros. Neste trabalho, este tipo de amostra foi produzida para estudos de MOLP, DSC, DRX e fotoluminescência variando a temperatura.

3.3.4 Construção dos dispositivos

Os dispositivos foram construídos em duas estruturas: ITO/PEDOT:PSS/CL/Al e Al/BP2I69/Al, para as quais os procedimentos estão descritos a seguir:

3.3.4.1 Dispositivo ITO/PEDOT:PSS/CL/Al

➤ Decapagem do ITO

O óxido de índio dopado com estanho, comumente conhecido como ITO, é o óxido mais utilizado para compor o eletrodo injetor de buracos nos dispositivos eletrônicos orgânicos. O seu uso em dispositivos deve-se, principalmente, às propriedades de elevada transmitância na região visível do espectro eletromagnético e alta condutividade [84].

As lâminas de ITO utilizadas apresentam resistência entre 4–8 Ω/m^2 e foram cortadas nas dimensões de 1,5 cm \times 1,25 cm. Para obter a geometria desejada para o dispositivo é necessário decapar a lâmina de ITO, onde uma fita isolante de 3 milímetros de largura é utilizada para proteger a área na qual o ITO não será removido. A fim de corroer a parte desprotegida do ITO, prepara-se uma pasta de zinco composta basicamente de zinco em pó (marca Neon) e água Milli-Q. As lâminas são recobertas pela pasta de zinco e colocadas em uma estufa à temperatura de 80 °C, para secagem da pasta de zinco. Após a secagem, as lâminas são mergulhadas em três soluções:

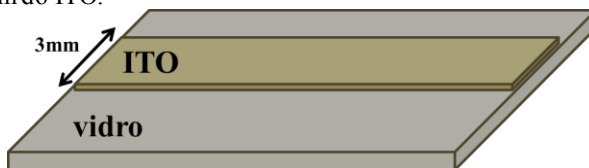
- (1) Solução composta de 23,33 mL de ácido clorídrico e 10 mL de água Milli-Q, ou seja, na proporção de 7:3 (HCl:H₂O);
- (2) Solução composta de 10mL de ácido clorídrico e 10 mL de água Milli-Q, ou seja, na proporção de 1:1 (HCl:H₂O);
- (3) Água Milli-Q;

As soluções 1 e 2 possuem ácido clorídrico, o qual reage com o zinco, formando o cloreto de zinco. Em seguida, o cloreto de zinco reage com o ITO que está desprotegido ocorrendo o processo chamado

de decapagem. Por fim, as fitas isolantes são removidas das lâminas e as mesmas são submetidas ao processo de limpeza de substrato descrito na seção 3.3.1.

A figura 3.3 ilustra o substrato após o processo de decapagem do ITO.

Figura 3.3: Representação ilustrativa do substrato após o processo de decapagem do ITO.



➤ Deposição do PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é um polímero conjugado muito utilizado na optoeletrônica orgânica, uma vez que ele atua como transportador e injetor de buracos para as camadas emissoras. A função trabalho do PEDOT:PSS é de $-5,2$ eV [85].

Antes de depositar o PEDOT:PSS foi realizado o processo de hidrofilição nos substratos. O processo de hidrofilição é dividido em duas etapas:

- (1) A solução 1 foi preparada misturando 12 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 28 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O ácido sulfúrico é adicionado lentamente à solução de peróxido de hidrogênio. As lâminas são mergulhadas na solução 1 e colocadas no ultrassom por uma hora. Após esse processo, as lâminas são lavadas com água Milli-Q.
- (2) A solução 2 foi preparada com 30 mL de água Milli-Q, 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 5 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH). As lâminas são mergulhadas nessa solução e colocadas sob sonicação durante 1 hora. Após esse processo, as lâminas são lavadas com água Milli-Q e a secagem é feita com gás nitrogênio (N_2).

A solução de PEDOT:PSS foi deixada sob agitação magnética por 48 horas a temperatura ambiente e filtrada com um filtro da marca Chromafil de PVDF com poros de diâmetro $0,45$ μm e tamanho de 15 mm. Por fim, o PEDOT:PSS foi depositado por *spin coating*, onde

foram usados 100 μL de solução e os parâmetros de 2000 rpm durante 30 s e 4000 rpm por 30 s.

Após a deposição do PEDOT:PSS foi feito um tratamento térmico de 110°C por 5 minutos.

➤ Deposição da camada ativa

A camada ativa foi depositada por *spin coating* conforme descrito na seção 3.3.3.1.

➤ Deposição do eletrodo de alumínio

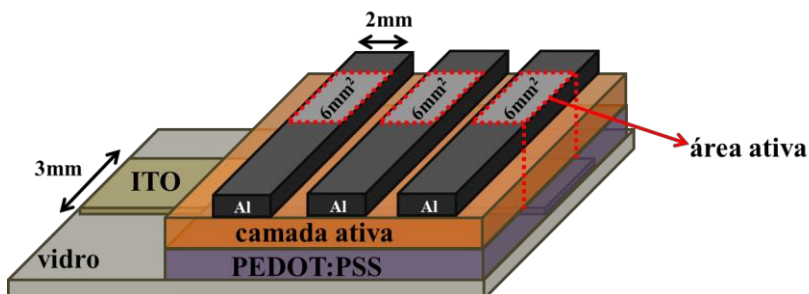
O sistema para deposição dos metais é um sistema de deposição a vapor por feixe de elétrons. O mecanismo consiste em um feixe de elétrons energético que incide no metal até atingir a temperatura de evaporação do material. O sistema em alto vácuo, 10^{-6} mbar, faz com que o vapor do material a alta temperatura atinja o substrato, que está a uma temperatura menor, condensando e formando um filme fino [83].

Nesse trabalho foi utilizada a evaporadora Thermoionics Laboratory, EV-160, que possui um canhão de elétrons com 3 kW, pressão de trabalho de 10^{-8} a 10^{-6} mbar e um cristal de quartzo para controle de espessura (precisão de até 0,1 Å). Essa evaporadora é um equipamento multiusuário do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

O material evaporado como eletrodo metálico neste trabalho foi o alumínio. O alumínio foi adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich. Para realizar o processo de evaporação do alumínio sobre as amostras, a amostra é colocada em uma máscara que delimita a área ativa do dispositivo em 6 mm². O alumínio foi evaporado a uma taxa de 1 Å/s e com 120 nm de espessura.

A figura 3.4 ilustra a arquitetura dos dispositivos fabricados na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al.

Figura 3.4 Representação da arquitetura do dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/Al.

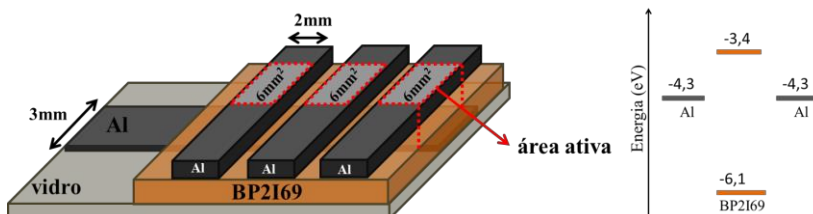


3.3.4.2 Dispositivo Al/BP2I69/Al

Esse dispositivo foi construído para favorecer apenas a injeção de elétrons, a fim de se obter a mobilidade de elétrons do composto alvo do trabalho. Para depositar uma camada de alumínio sob o substrato de vidro, uma fenda de 3 mm de espessura utilizando fita Capton foi produzida e o Al foi evaporado seguindo os parâmetros descritos na seção 3.3.4.1 – deposição do eletrodo de alumínio. Após a deposição da tira de alumínio, o filme fino do composto BP2I69 foi depositado por *spin coating* a partir de uma solução de 10 g/L em clorofórmio. Em seguida, as amostras foram colocadas na máscara de evaporação para delimitar a área ativa dos dispositivos e o Al foi evaporado seguindo os mesmos parâmetros descritos anteriormente.

A figura 3.5 ilustra a arquitetura dos dispositivos fabricados para determinar a mobilidade de elétrons a partir da estrutura Al/CL/Al.

Figura 3.5: Representação da arquitetura do diagrama de energia do dispositivo na estrutura Al/BP2I69/Al.



Fonte: O valor da função trabalho do alumínio foi retirado da referência [85].

4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Este capítulo foi dividido em três seções: a primeira seção aborda as caracterizações da molécula BP2I69 e a segunda e terceira abordam o estudo das combinações de diferentes pares de CLCols: BP2I69:H4 e M1:BP2I69, respectivamente.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DA MOLÉCULA LÍQUIDO-CRISTALINA BP2I69

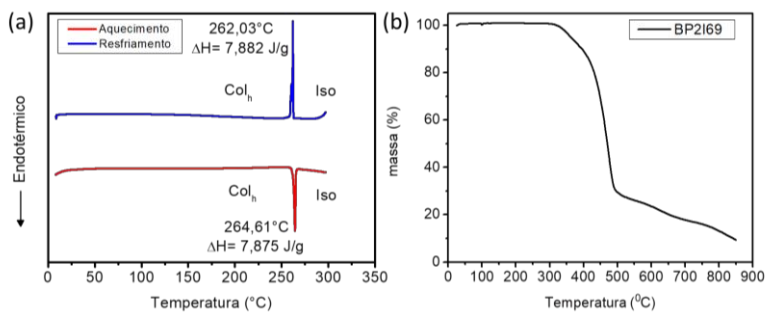
4.1.1 Caracterização mesomórfica

A molécula BP2I69 foi investigada quanto as suas propriedades líquido-cristalinas através das técnicas de DSC, TGA, MOLP e DRX.

A figura 4.1a mostra o termograma obtido durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento do composto BP2I69. A partir do DSC, as temperaturas de transição de fase foram identificadas. Durante o aquecimento o material apresentou uma única transição da mesofase colunar hexagonal (Col_h) para o estado líquido isotrópico (Iso) em 264,61 °C, cuja a entalpia associada (ΔH) e o pico estreito indicam uma mesofase Col_h ordenada. Durante o resfriamento, também foi observado um único pico, o qual corresponde a transição do estado Iso para a mesofase Col_h , a qual é mantida até a temperatura ambiente. Materiais que apresentam propriedades líquido-cristalinas a temperatura ambiente são atrativos para aplicações em dispositivos eletrônicos.

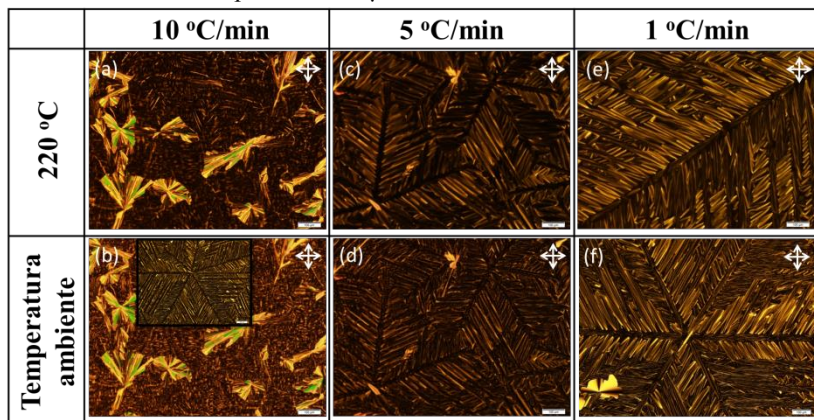
A estabilidade térmica do composto foi investigada pela técnica de TGA, onde o material se mostrou estável até ~350 °C. A partir desta temperatura houve significativa perda de massa (figura 4.1b). Comparado a outros materiais orgânicos, como o PEDOT, cuja decomposição é observada a partir de 250 °C, ou o PVK que apresenta uma perda de 2 % de massa em 127 °C, pode-se dizer o que o composto BP2I69 apresenta boa estabilidade térmica [86-87]. A maioria dos CLCols estudados neste trabalho apresenta decomposição acima de 350 °C [24,26-27].

Figura 4.1: (a) Termograma do composto BP2I69 obtido a partir do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10 °C/min; (b) Curva termogravimétrica obtida a uma taxa de 10 °C/min.



A formação da mesofase foi estudada através das micrografias de MOLP. As texturas ópticas foram capturadas durante o processo de resfriamento do CL a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente. A figura 4.2 mostra as imagens gravadas em 220 °C (a, c, e) e a temperatura ambiente (b, d, f) para as taxas de resfriamento de 10, 5 e 1 °C/min.

Figura 4.2: Texturas ópticas observadas para o composto BP2I69 com taxas de resfriamento de 10, 5 e 1 °C/min. As imagens foram capturadas com a amostra confinada entre duas lamínulas de vidro e colocada entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico de luz polarizada. A amostra do CL possui uma espessura da ordem de micrômetros. A ampliação das imagens é de 100×. A barra de escala corresponde a 100 μm.

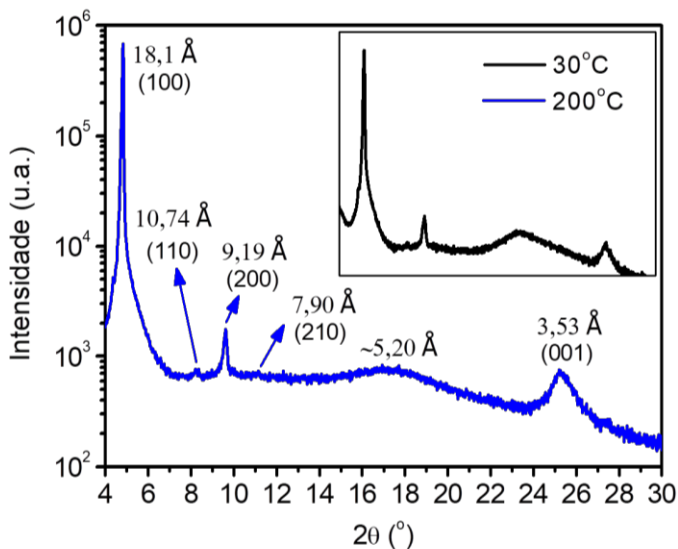


Comparando as imagens obtidas em 220 °C e a temperatura ambiente, para a mesma taxa de resfriamento, é possível observar que a textura típica da mesofase Col_h é preservada até a temperatura ambiente, corroborando com o resultado obtido pelo DSC. A taxa de resfriamento foi variada para verificar a influência na orientação e tamanho dos domínios. Para o resfriamento a 10 °C/min (figura 4.2a, b) foram observadas regiões com domínios planares e textura focal cônica típica da mesofase Col_h e regiões com domínios dendríticos característicos do alinhamento homeotrópico (imagem inserida na figura). Para a taxa de resfriamento de 5 °C/min, a formação de domínios dendríticos com simetria *six fold* foi majoritariamente observada. Reduzindo a taxa de resfriamento para 1 °C/min esses domínios pseudo-homeotrópicos tornaram-se maiores. A orientação preferencialmente homeotrópica obtida através do lento resfriamento do CL colunar a partir do estado isotrópico já foi relatada na literatura para outras moléculas líquido-cristalinas [88]. Na figura 4.2f pode-se observar em detalhes a simetria *six fold*, uma assinatura da mesofase Col_h. Além disso, a textura com crescimento dendrítico (lembrando uma samambaia) indica que o material possui potencial para o alinhamento homeotrópico.

A fim de confirmar a estrutura colunar hexagonal do cristal líquido, a medida de DRX com variação de temperatura foi realizada. A figura 4.3 apresenta o difratograma coletado durante o resfriamento da amostra na temperatura de 220 °C e 30 °C (gráfico inserido). No difratograma, a intensidade e a largura dos picos estão relacionadas à periodicidade do espaçamento e ao grau do ordenamento molecular, respectivamente.

O difratograma obtido para o composto BP2I69 na temperatura de 220 °C exibiu quatro picos na região de baixo ângulo (2°-15°), onde a razão desses espaçamentos em relação ao primeiro pico obedece a relação: 1:√3: √4: √7, descrita na seção 3.2.1.4 para uma rede hexagonal. O primeiro pico (100) corresponde ao diâmetro molecular de 18,1 Å. O aparecimento do segundo pico (110) com espaçamento de 10,74 Å, confirma o arranjo hexagonal dos domínios colunares. Os outros dois picos (200) e (210) correspondentes aos espaçamentos de 9,19 Å e 7,90 Å, respectivamente, seguem o padrão esperado para uma mesofase Col_h. Vale ressaltar que o aparecimento de quatro reflexões na região de baixo ângulo indica uma fase Col_h com alto grau de ordenamento molecular, visto que para fases Col_h desordenadas apenas o primeiro pico, ou os picos (100) e (200) são comumente observados.

Figura 4.3: Difratograma obtido para o composto BP2I69 nas temperaturas de 220 °C e 30 °C (gráfico inserido) durante o resfriamento a partir da fase líquido isotrópica.



Em alto ângulo (15° - 30°) o pico alargado referente ao espaçamento de 5,20 Å está associado à ordem *liquid-like* do CL, enquanto o espaçamento de 3,53 Å está relacionado à distância do empacotamento π -stacking. O aparecimento deste pico (001) indica que há periodicidade no empacotamento intracolunar, sendo particularmente importante para a condução eletrônica. O empacotamento intracolunar ordenado favorece uma melhor sobreposição dos orbitais π , podendo resultar em um transporte de carga eficiente ao longo das colunas.

O gráfico inserido na figura 4.3 mostra que mesmo a temperatura ambiente a organização da mesofase Col_h é preservada, uma vez que não surgem novos picos característicos da cristalização.

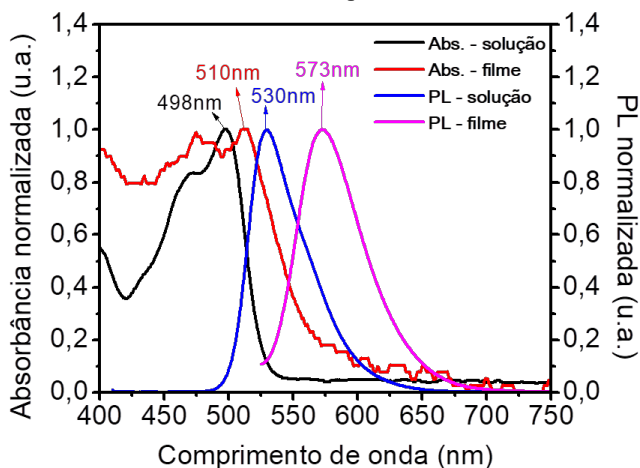
A partir dos valores obtidos para os espaçamentos medidos, foi possível calcular o valor do parâmetro de rede a usando a equação 8 descrita na seção 3.2.1.4. O valor do parâmetro de rede a foi de 21,93 Å.

As medidas de DRX juntamente com os resultados de DSC e do MOLP confirmam que o CL BP2I69 exibe uma mesofase Col_h ordenada, estável em uma ampla faixa de temperatura e com organização hexagonal preservada a temperatura ambiente.

4.1.2 Caracterização fotofísica

A figura 4.4 mostra os espectros de absorção UV-vis e fotoluminescência (PL) normalizados para o composto BP2I69 em clorofórmio e no estado sólido. A conjugação dos centros aromáticos é responsável pela absorção da luz. O composto alvo BP2I69 é um benzoperileno diimida, e portanto, a estrutura da banda de absorção é característica de materiais baseados no centro perileno [89]. Em solução, dois picos de absorção decorrentes do estado eletrônico singleto foram observados em torno de 498 nm e 469 nm. O espectro em solução apresentou um intervalo de absorção de 420-530 nm, compreendendo a região visível.

Figura 4.4: Espectros de absorção e fotoluminescência para o composto BP2I69 em solução para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio e no estado sólido. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.



O espectro de absorção em filme fino é mais largo do que o espectro obtido em solução, estendendo-se até 575 nm e apresentando um deslocamento dos picos de absorção para maiores comprimentos de onda. Estes efeitos são característicos do empacotamento e da agregação molecular em filme. A partir dos espectros de absorção, os valores de 2,35 e 2,22 eV (tabela 4.1) foram encontrados para a energia do *band gap* óptico (E_g) em solução e em filme, respectivamente.

Os espectros de PL foram obtidos a partir da excitação no comprimento de onda de máxima absorção (498 nm em solução e 510

nm em filme). Em solução, observou-se uma única banda de emissão centrada em 530 nm. O espectro de PL em filme apresentou um deslocamento do máximo de emissão para a região do vermelho, sendo observado em 573 nm.

Estes deslocamentos espectrais observados de solução para filme podem estar associados às interações intermoleculares mais fortes no estado sólido, como por exemplo, as interações do tipo π -stacking que podem levar a formação de agregados moleculares. Em filme ou em soluções com altas concentrações, estes agregados podem formar excímeros [90]. Além do deslocamento do máximo de emissão para comprimentos de onda maiores, uma evidência da formação destas espécies pode ser obtida através das medidas de tempo de vida do estado excitado.

Os dados obtidos a partir dos resultados fotofísicos em solução e em filme estão resumidos na tabela 4.1. O deslocamento de Stokes foi de 32 nm e 63 nm em solução e filme, respectivamente. Em solução, o composto apresentou um elevado rendimento quântico absoluto de fluorescência (Φ_{FL}) de 64%, enquanto que em filme esse valor foi reduzido para 17%. Esta redução do Φ_{FL} de solução para filme está relacionada aos efeitos de agregação molecular em filme devido às fortes interações π - π , resultando na supressão da intensidade de emissão e em um aumento dos processos de decaimento não radiativos.

Tabela 4.1: Dados de absorção e emissão em solução de $CHCl_3$ e filme fino para o composto BP2I69.

	Absorção $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	^c PL $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	Deslocamento de Stokes (nm)	^d E_g (eV)	Φ_{FL} (%)
^a Solução	498	530	32	2,35	64±1
^b Filme	510	573	63	2,22	17 ± 2

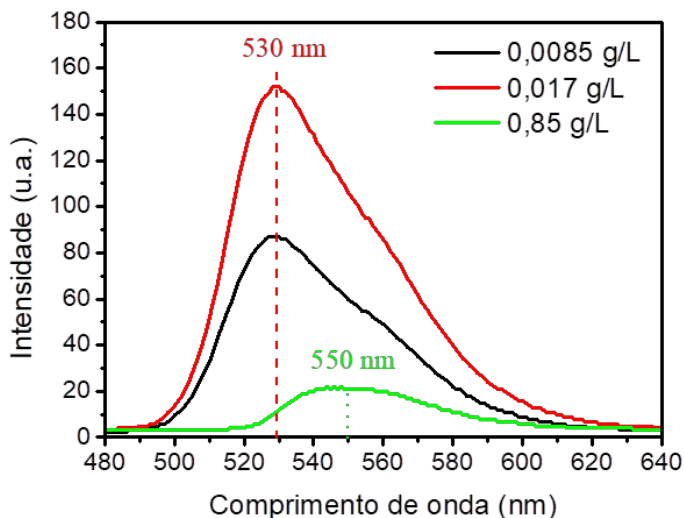
^aConcentração de 0,017 g/L em clorofórmio. ^bFilme depositado por *spin coating* a partir de uma concentração de 10 g/L. ^cExcitação no máximo de absorção.

^dDeterminado a partir dos espectros de absorção.

A figura 4.5 mostra os espectros de PL para diferentes concentrações do composto BP2I69 em clorofórmio. Aumentando a concentração de 0,0085 para 0,017 g/L observou-se um aumento da intensidade de emissão coerente com o aumento da quantidade de cromóforos. Conforme a concentração aumentou de 0,017 para 0,85g/L uma redução na intensidade de PL e um deslocamento de 20 nm do máximo de emissão para a região do vermelho foram obtidos. Este

resultado é esperado uma vez que as interações intermoleculares se tornam mais fortes do que as interações das moléculas de BP2I69 com o solvente, levando a formação de espécies agregadas, as quais são responsáveis pela supressão da intensidade de emissão e pelos deslocamentos espectrais.

Figura 4.5: Espectros de fotoluminescência do composto BP2I69 para diferentes concentrações em clorofórmio.



As medidas de tempo de vida do estado excitado foram realizadas pela técnica de TCSPC para as concentrações de 0,0085; 0,017 e 0,85 g/L do composto BP2I69 em clorofórmio. Os valores de tempo de vida medidos estão mostrados na tabela 4.2. Na tabela 4.2 os valores de A_1 correspondem a contribuição do tempo de vida t_1 ; χ^2 refere-se a qualidade dos ajustes realizados, sendo que quanto mais próximo este valor for de 1 melhor é a qualidade do ajuste e λ_{em} é o comprimento de onda para o qual a emissão foi coletada.

Os resultados mostram o aparecimento de um único tempo de vida (t_1) com contribuição de 100 % (A_1) para as três concentrações investigadas. Para as duas concentrações mais baixas t_1 foi em média de 11,18 ns e pode ser atribuído à emissão monomérica do composto, uma vez que a concentração de 0,0085 g/L corresponde a $9,84 \times 10^{-6}$ mol/L. Um tempo de vida de 13,37 ns foi observado para a concentração de 0,85 g/L. Esse aumento de t_1 com o aumento da concentração é

conhecido na literatura e pode estar relacionado à efeitos de reabsorções seguidas de reemissões devido a sobreposição espectral entre a absorção e a emissão da molécula [66].

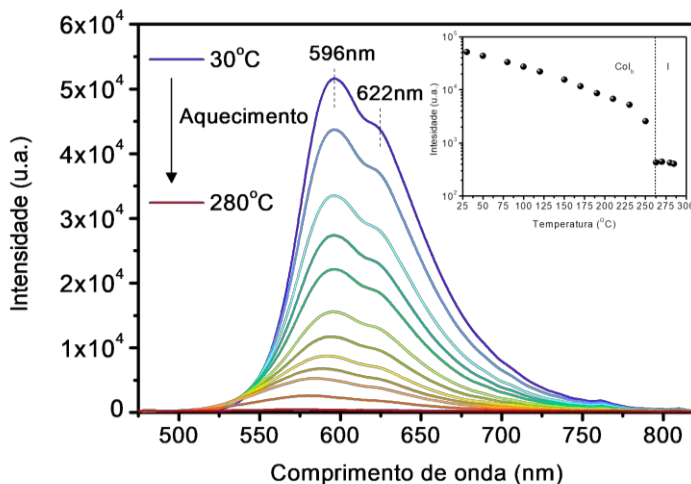
Tabela 4.2: Tempo de vida do estado excitado obtido a partir dos ajustes dos decaimentos das soluções de BP2169 para diferentes concentrações em clorofórmio.

Concentração (g/L)	t_1 (ns)	A_1 (%)	χ^2	λ_{em} (nm)
0,0085	11,20 ± 0,05	100	0,987	530
0,017	11,16 ± 0,05	100	0,988	530
0,85	13,37 ± 0,06	100	1,001	550

Comprimento de onda de excitação de 401 nm.

O estudo de fotoluminescência variando a temperatura foi realizado em uma amostra do composto BP2169 depositada por *drop casting* a partir de uma concentração de 20 g/L em clorofórmio. A figura 4.6 mostra os espectros obtidos durante o aquecimento a partir de 30°C até a temperatura da fase isotrópica (280°C).

Figura 4.6: Espectros de fotoluminescência do composto BP2169 obtidos durante o aquecimento da amostra de 30°C até 280°C. O gráfico inserido mostra a intensidade máxima de emissão em função da temperatura.



Os espectros de fotoluminescência variando a temperatura mostram que conforme a temperatura aumenta no intervalo da mesofase

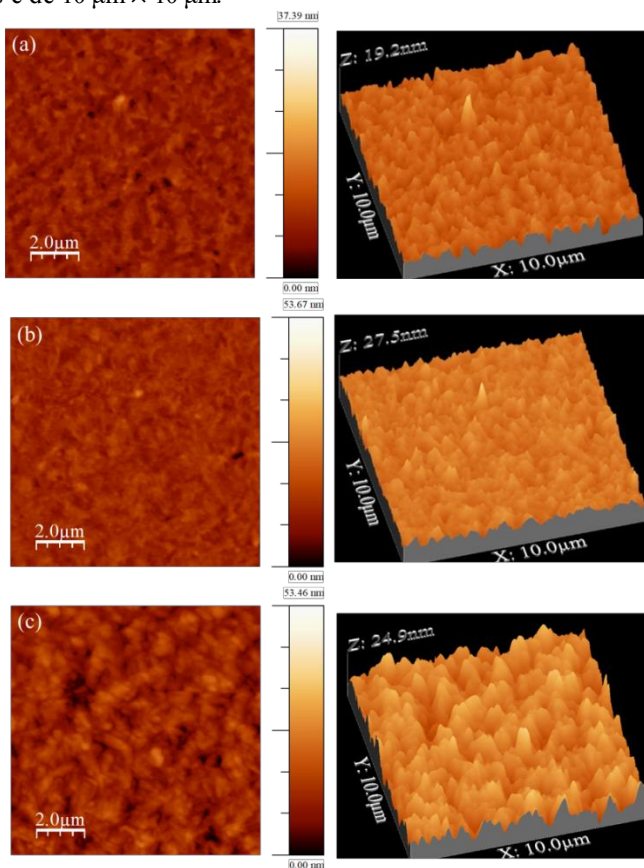
Col_h , a intensidade de emissão é reduzida e o máximo de emissão é levemente deslocado para a região do azul. No gráfico inserido é possível observar o decréscimo logarítmico da intensidade de emissão em função do aumento da temperatura. Esse efeito pode ser explicado pelo aumento da fluidez do material, favorecendo os decaimentos não radiativos devido ao aumento de colisões entre as moléculas com o aumento da temperatura [91]. No intervalo entre 250 °C e 260 °C o decréscimo mais pronunciado na intensidade evidencia a transição da fase Col_h para o estado isotrópico. Na fase isotrópica o máximo de emissão está levemente deslocado para o azul em relação à fase colunar. Este deslocamento pode ser devido ao fato da perda da estrutura colunar na fase isotrópica, tornando o éxciton mais localizado e a emissão com energia maior [24].

4.1.3 Caracterização morfológica

A morfologia e a espessura dos filmes finos são parâmetros muito importantes para otimizar os processos de transporte de carga nos dispositivos [92]. Os estudos desses parâmetros foram realizados através de microscopia de força atômica (AFM). Os filmes finos do composto BP2I69 foram produzidos pela técnica de *spin coating* (2000rpm a 30s) sob substratos de vidro para as concentrações de 10, 25 e 50 g/L utilizando clorofórmio como solvente.

A figura 4.7 mostra as imagens de AFM (10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) obtidas para os filmes produzidos a partir das concentrações de: (a) 10 g/L, (b) 25 g/L e (c) 50 g/L. Para todas as concentrações uma morfologia com cobertura homogênea da superfície foi observada. A perspectiva 3D das imagens é mostrada na coluna da direita.

Figura 4.7: Imagens de AFM obtidas para os filmes do composto BP2I69 variando a concentração: (a) 10 g/L; (b) 25 g/L e (c) 50 g/L. O tamanho das imagens é de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$.



A partir das medidas de AFM, a rugosidade média de superfície (RMS) e a espessura dos filmes foram determinadas. Os valores obtidos para estes parâmetros estão resumidos na tabela 4.3. Os valores de espessura e rugosidade média aumentam com o aumento da concentração. Visando produzir dispositivos com camada ativa fina (menor do que $100\ \text{nm}$) e filmes com superfícies de baixa rugosidade, a concentração de $10\ \text{g/L}$ foi escolhida para produzir os filmes finos de BP2I69.

Tabela 4.3: Rugosidade média de superfície (RMS) e espessura para os filmes finos do composto BP2I69 para as concentrações de 10, 25 e 50 g/L.

Concentração (g/L)	Rugosidade média (nm)	Espessura (nm)
10	1,59	67
25	1,89	180
50	3,43	315

4.1.4 Investigação de alinhamento em filme fino

Inverstigiar o alinhamento de CLs em filmes finos abertos é complexo, pois há uma competição entre o efeito da interação do CL com o substrato, estimulando o alinhamento homeotrópico, e da interação do CL com o ar, favorecendo o alinhamento planar. Fatores como o tratamento térmico, a espessura do filme e o confinamento ou não do CL, podem influenciar na obtenção do alinhamento desejado. Existem alguns relatos na literatura investigando a obtenção do alinhamento homeotrópico em filmes de materiais líquido-cristalinos confinados, abertos e com diferentes espessuras [93-94]. De forma geral, para filmes confinados entre duas superfícies sólidas, o alinhamento homeotrópico pode ser atingido, independente da espessura dos filmes, após o lento resfriamento do CL a partir da fase Iso [95] ou mantendo o filme confinado por algumas horas em uma temperatura constante e inferior à temperatura da fase Iso [21]. No entanto, para os filmes abertos a espessura é um fator relevante para se atingir um alinhamento homeotrópico estável.

De acordo com a literatura, para filmes abertos com espessura da ordem de 400 nm e taxa de resfriamento de 10 °C/min, o ancoramento homeotrópico é favorecido e pode permanecer estável até a temperatura ambiente. Para filmes finos com espessura inferior a 400 nm e taxa de resfriamento de ~1 °C/min, o alinhamento homeotrópico pode ocorrer na interface com o substrato, porém, na interface com o ar há uma preferência pela orientação planar que domina o filme conforme o mesmo é resfriado até a temperatura ambiente. Outro obstáculo para filmes finos com espessura inferior a 100 nm é o efeito de *dewetting* causado pela ausência de material em algumas regiões dos filmes devido a alta fluidez conferida pela temperatura [96].

A fim de induzir o alinhamento homeotrópico em filmes finos abertos de BP2I69, visando melhorar principalmente as propriedades de

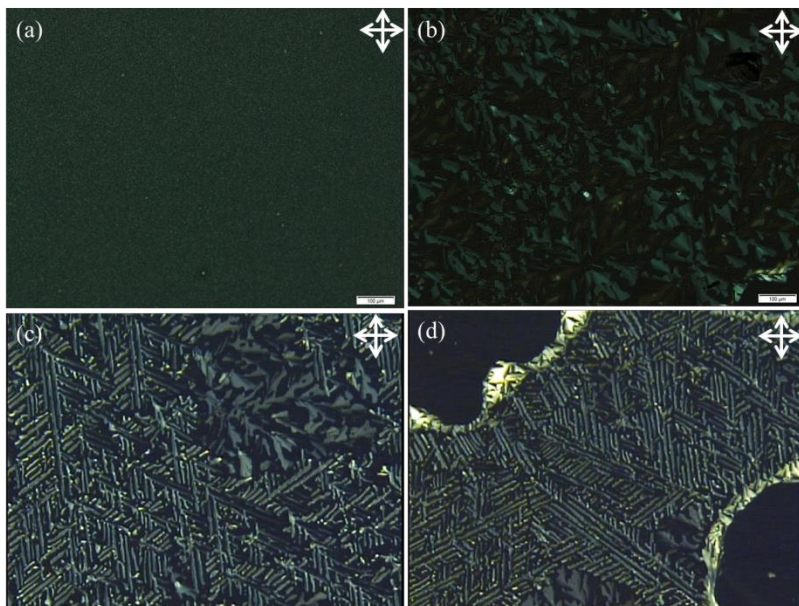
transporte de carga, os filmes foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e as texturas típicas da orientação homeotrópica e planar foram observadas através do MOLP.

Os filmes finos de BP2I69 com espessura de 67 nm foram depositados por *spin coating* sobre substrato de vidro e a orientação do CL foi verificada pelas imagens de MOLP mostradas na figura 4.8. Na figura 4.8a observa-se uma textura exibindo pequenos domínios birrefringentes característicos do filme *spin coating* do composto BP2I69 antes do tratamento térmico.

O resfriamento foi realizado a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente com uma taxa de 5 °C/min. O resultado do tratamento térmico pode ser observado nas figuras 4.8b, c, d. A figura 4.8b evidencia a competição entre a formação dos domínios planares e homeotrópicos na amostra. A figura 4.8c foi obtida para uma amostra com o mesmo tratamento térmico e, neste caso, os domínios dendríticos característicos do alinhamento homeotrópico foram preferencialmente favorecidos. Apesar do alinhamento homeotrópico nos filmes finos abertos de BP2I69 parecer ser promissor, as amostras apresentaram inhomogeneidade e muitas regiões com *dewetting*, como mostra a figura 4.8d.

O alinhamento homeotrópico de filmes finos abertos de CL é um processo difícil de ser obtido. Apesar disso, esse alinhamento foi relatado na literatura para um CL baseado no centro benzoperileno, onde um filme fino de 50 nm de espessura foi depositado por *spin coating* sobre ITO. O alinhamento foi obtido pelo resfriamento a partir do estado isotrópico a uma taxa de 10 °C/min [97].

Figura 4.8: Imagens de MOLP dos filmes finos abertos (vidro/CL) obtidas (a) antes do tratamento térmico; após o tratamento térmico mostrando que: (b) os domínios planares foram favorecidos; (c) domínios homeotrópicos foram principalmente observados; (d) domínios homeotrópicos e região com *dewetting*. O tratamento térmico foi realizado através do resfriamento a partir do isotrópico até a temperatura ambiente com uma taxa de 5 °C/min. A ampliação das imagens é de 100 ×. A barra de escala corresponde a 100 μm.



A tabela 4.4 apresenta os valores referentes aos tempos de vida obtidos para os filmes finos do composto BP2I69 antes e após o tratamento térmico. O filme de BP2I69 sem tratamento térmico apresentou três tempos de vida de 22,9 , 7,3 e 0,6 ns distintos entre si e com contribuições de 58,07, 15,96 e 25,97% para a emissão, respectivamente. A maior contribuição para a emissão é proveniente do tempo de vida mais longo t_1 . Este tempo de 22,9 ns é maior do que o tempo de vida de 11ns obtido em solução. O deslocamento do máximo de emissão para a região do vermelho acompanhado de um tempo de vida mais longo de solução para filme, podem indicar a formação de excímeros provenientes da agregação molecular. Outro indicio da agregação molecular em filme é o aparecimento dos tempos de vida mais curtos ($t_2 = 7,3$ ns e $t_3 = 0,6$ ns).

Tabela 4.4: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos dos filmes sem e com tratamento térmico.

Filmes	t_1 (ns)	A_1 (%)	t_2 (ns)	A_2 (%)	t_3 (ns)	A_3 (%)	χ^2
Sem Tratamento Térmico	22,9 ± 0,2	58,07	7,3 ± 0,8	15,96	0,6 ± 0,2	25,97	0,969
Com Tratamento Térmico	5,40 ± 0,09	10,85	1,82 ± 0,04	37,51	0,28 ± 0,02	51,64	1,049

O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm e a coleta foi realizada em 573 nm.

Após o tratamento térmico, o filme apresentou três tempos de vida mais rápidos (de 5,5, 1,85 e 0,28 ns) do que aqueles observados sem tratamento térmico, sendo que a maior contribuição foi obtida para o tempo de vida mais curto t_3 . As imagens de MOLP sugerem que o tratamento térmico induziu o alinhamento preferencial das colunas na direção perpendicular ao substrato, com a orientação homeotrópica resultando em tempos mais curtos. O tempo de 0,28 ns com contribuição de ~52% pode estar associado às interações π -stacking, uma vez que o tratamento térmico forneceu um melhor alinhamento dos discos no interior das colunas.

4.1.5 Caracterizações elétricas

As caracterizações elétricas do composto BP2I69 foram realizadas a partir das medidas ($J \times V$) nas estruturas: i) Al/BP2I69/Al e ii) ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Al. As curvas experimentais ($J \times V$) foram ajustadas a partir de curvas teóricas geradas utilizando o modelo descrito na seção 3.2.4.1. Através do ajuste teórico foram obtidos os parâmetros μ_0 e γ , os quais foram utilizados para se determinar a mobilidade em função do campo elétrico aplicado na amostra.

As curvas experimentais para as duas estruturas de dispositivo produzidas apresentaram um regime com dependência linear da densidade de corrente em função do potencial aplicado para baixos potenciais. Aumentando o potencial, a injeção dos portadores de carga a partir dos eletrodos tornou-se dominante e o dispositivo atingiu o regime de corrente limitada por carga espacial, conhecido como regime SCLC. A partir do ponto de inflexão entre os regimes, ôhmico e SCLC limitado por armadilhas, é possível determinar a voltagem limiar V_Ω (voltagem de *threshold*), a qual indica a transição entre os dois regimes. O ajuste teórico foi realizado para voltagens acima da voltagem limiar para

garantir que os parâmetros extraídos referem-se ao regime de corrente de injeção. Além disso, foi utilizado um valor para a constante dielétrica igual a 3,0 para realização do ajuste dos dispositivos do composto BP2I69. De acordo com a literatura, a constante dielétrica para os semicondutores orgânicos varia em torno deste valor [25].

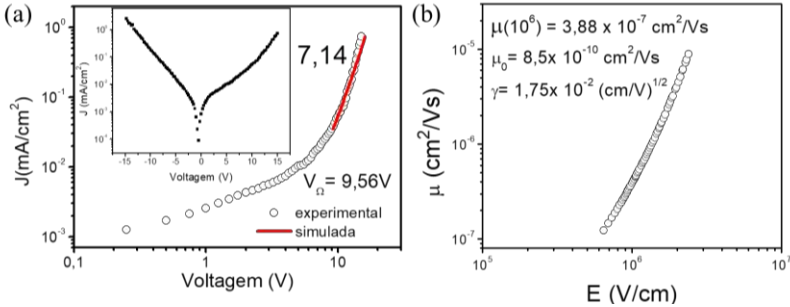
4.1.5.1 Estrutura Al/BP2I69/Al

O dispositivo contruído na estrutura de Al/BP2I69/Al foi proposto a fim de se determinar a mobilidade de elétrons do composto BP2I69. Essa estrutura permite determinar a mobilidade de elétrons devido à alta barreira de energia para a injeção de buracos no dispositivo. Os detalhes da construção do dispositivo e o diagrama dos níveis de energia foram apresentados na seção 3.3.4.2.

A figura 4.9 apresenta a caracterização elétrica do composto BP2I69 na estrutura Al/BP2I69/Al. O gráfico inserido na figura 4.9a mostra a curva ($J \times V$) em escala semi-log, onde é possível observar um pequeno fator de retificação de corrente. Esta retificação não era esperada para esta estrutura de dispositivo com eletrodos similares, uma vez que as barreiras de energia para as voltagens positivas e negativas são as mesmas. No entanto, este efeito pode indicar que os contatos não são simétricos, o que pode estar associado a uma melhor interface entre o CL e um dos eletrodos. A partir do gráfico em escala log-log a voltagem limiar de transição entre os regimes ôhmico e SCLC limitado por armadilhas foi obtida em 9,6 V. O ajuste teórico foi realizado para voltagens acima desse valor, correspondendo ao regime SCLC limitado por armadilhas. Para este regime, a dependência da densidade de corrente com o potencial foi obtida a partir da inclinação da curva e o valor encontrado foi de 7,14.

A partir do ajuste teórico os parâmetros μ_0 e γ extraídos foram de $8,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $1,75 \times 10^{-2} (\text{cm}/\text{V})^{1/2}$, respectivamente. Com estes parâmetros foi possível obter o gráfico da mobilidade em função do campo elétrico. Como mostra a figura 4.9b, o valor máximo para a mobilidade de elétrons foi de $8,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em 16 V ($E = 2,4 \times 10^6 \text{ V/cm}$).

Figura 4.9: Caracterização elétrica do composto BP2I69 na estrutura Al/BP2I69/Al. (a) Gráfico $J \times V$ em escala log-log com o ajuste teórico (linha vermelha) obtido para o regime SCLC limitado por armadilhas e gráfico $J \times V$ em escala semi-log (gráfico inserido). Em (b) gráfico da mobilidade em função do campo elétrico aplicado.



4.1.5.2 Estrutura ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Al

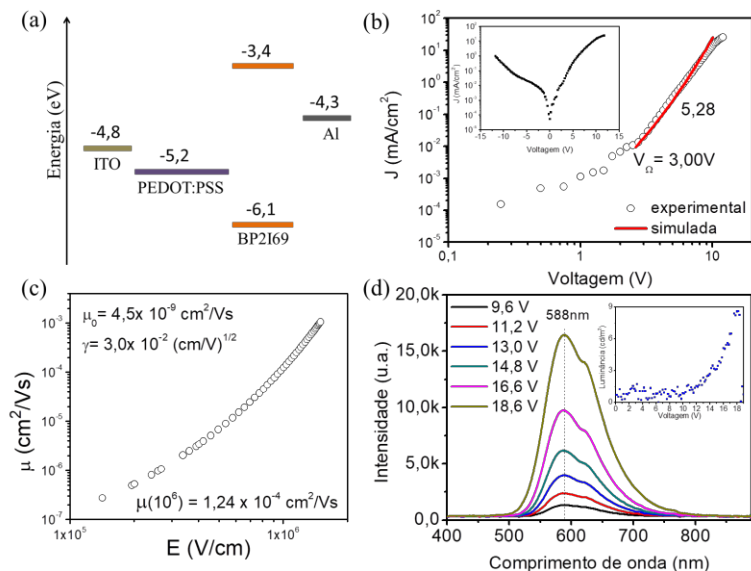
A figura 4.10a apresenta os níveis de energia para a estrutura dos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Al. Pelo diagrama de energia, a barreira de injeção para buracos a partir do PEDOT:PSS no HOMO do composto BP2I69 e a barreira de injeção para elétrons a partir do Al para o LUMO do BP2I69 são as mesmas e equivalem a 0,9 eV. A equivalência das barreiras de injeção para buracos e elétrons é um dos fatores que favorece a recombinação do éxciton no centro da camada emissora. Contudo, a posição da zona de recombinação também depende da mobilidade de buracos e da mobilidade de elétrons para o composto BP2I69.

O gráfico inserido na figura 4.10b mostra a curva $J \times V$ em semi-log, a partir da qual foi obtido um fator de retificação de corrente de 25 vezes. Este fator de retificação mostra que o dispositivo deste composto apresentou um fraco comportamento de diodo.

A partir do ajuste teórico realizado para a região do regime SCLC limitado por armadilhas (figura 4.10b), os parâmetros μ_0 e γ obtidos foram de $4,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $3,0 \times 10^{-2} (\text{cm}/\text{V})^{1/2}$, respectivamente. Utilizando a equação 12 e os parâmetros μ_0 e γ obtidos, o gráfico da mobilidade em função do campo elétrico foi gerado (figura 4.10c). A mobilidade efetiva para o campo elétrico de $1 \times 10^6 \text{ V}/\text{cm}$ foi de $1,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Para este mesmo campo elétrico, a mobilidade de elétrons obtida para o composto BP2I69 na estrutura de dispositivo Al/BP2I69/Al foi de $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

A figura 4.10d mostra o espectro de eletroluminescência adquirido para diferentes voltagens do dispositivo. O espectro de eletroluminescência está centrado em 588 nm, apresentando um deslocamento de 11 nm para a região do vermelho em relação ao máximo de emissão observado para o espectro de fotoluminescência em filme (figura 4.4). Este deslocamento para maiores comprimentos de onda, observado para o máximo da eletroluminescência em relação à fotoluminescência, deve-se às barreiras de injeção do dispositivo, as quais não estão presentes no processo de excitação óptica. O gráfico inserido na figura 4.10d apresenta a luminância do dispositivo em função da voltagem aplicada. A voltagem de emissão do dispositivo ($V_{\text{tum-on}}$) foi de 10 V e a máxima luminância foi de 9 cd/m^2 em 18 V. A partir do gráfico log-log de $J \times V$ (mostrado na figura 4.10b), o valor para V_{Ω} foi de 3,0 V, indicando que a partir desta voltagem há a injeção de portadores de carga pelos eletrodos. Entretanto, a luminância só foi observada a partir de 12 V, indicando que a recombinação dos portadores ocorre para voltagens superiores ao início da injeção. Dessa forma, levando em conta os valores de mobilidade obtidos para as duas estruturas de dispositivo, Al/BP2I69/Al e ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Al, e considerando o mesmo valor de campo elétrico ($1 \times 10^6 \text{ V/cm}$), é possível inferir que a mobilidade efetiva de $1,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ está associada aos buracos e que este é o tipo de portador majoritário para o composto BP2I69.

Figura 4.10: Caracterização elétrica do dispositivo do composto BP2I69 na estrutura de diodo ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Al. (a) Representação do diagrama de energia correspondente ao dispositivo. (b) Gráficos das curvas $J \times V$ dos dispositivos em escala log-log e semi-log (gráfico inserido). (c) Mobilidade em função do campo elétrico. (d) Espectro de eletroluminescência do dispositivo do composto BP2I69 variando a voltagem e luminância em função da voltagem para o mesmo dispositivo.



Fonte: Os valores das funções trabalho dos eletrodos ITO, PEDOT:PSS e Al foram retirados da referência [85]. Os valores de HOMO e LUMO para BP2I69 foram retirados das referências [98].

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA BP2I69:H4

4.2.1 Propriedades fotofísicas em solução

Inicialmente, as caracterizações fotofísicas em solução foram realizadas a fim de analisar os primeiros indícios de interação entre os dois CLs, BP2I69 e H4. A tabela 4.5 apresenta os valores obtidos para o rendimento quântico absoluto de fluorescência (Φ_{FL}) das misturas e dos materiais individuais. As misturas apresentaram valores de Φ_{FL} menores do que os valores obtidos para cada um dos compostos individuais, possuindo um valor médio de 56%. Entre as misturas, o maior valor de

Φ_{FL} foi de 59%, observado para a mistura 3:1 com maior proporção de moléculas de BP2I69.

Tabela 4.5: Rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos BP2I69 e H4 e das misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, com concentração de $8,33 \times 10^{-4}$ g/L em clorofórmio

BP2I69:H4	Φ_{FL} (%)
^a BP2I69	64
^b 3:1	59
^b 2:1	56
^b 1:1	56
^b 1:2	57
^b 1:3	56
^b H4	60

^a Comprimento de onda de excitação em 498 nm. ^b Comprimento de onda de excitação em 465 nm.

As concentrações de 0,017 g/L e 0,17 g/L foram caracterizadas por medidas de absorção, tempo de vida do estado excitado e fluorescência estacionária e resolvida no tempo.

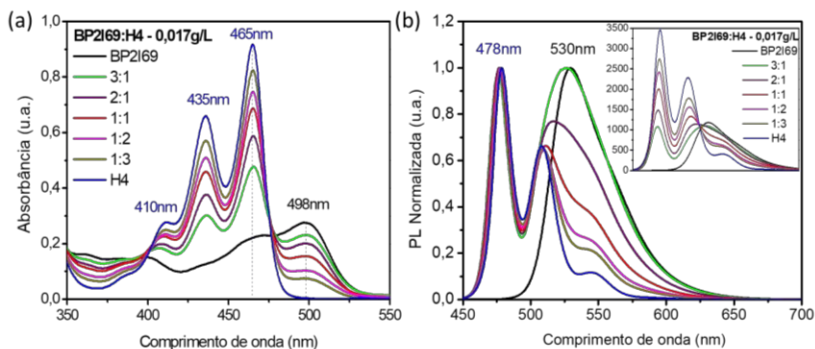
4.2.1.1 Absorção UV-vis e fotoluminescência para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio

Na concentração de 0,017 g/L os CLs possuem uma concentração molar de $1,96 \times 10^{-5}$ mol/L para o composto BP2I69 e $1,64 \times 10^{-5}$ mol/L para o composto H4.

Os espectros de absorção e PL dos compostos puros e das misturas estão mostrados na figura 4.11. Na figura 4.11a é possível observar que o espectro de absorção do composto H4 possui três bandas vibrônicas bem definidas em 410, 435 e 465 nm e uma intensidade de absorção maior do que aquela obtida para o composto BP2I69. Nesta concentração o composto BP2I69 mostra duas bandas de absorção na região do visível: em 465 nm e 498 nm. As misturas exibem as bandas de absorção características do composto H4 e a banda correspondente ao composto BP2I69 em 498 nm. O aumento da proporção de H4 nas misturas resulta em um aumento da intensidade das bandas em 435 e 465 nm, enquanto uma redução na intensidade da banda em 498 nm foi observada.

A figura 4.11b mostra a PL normalizada e não normalizada (gráfico inserido) para BP2I69, H4 e BP2I69:H4. Os espectros foram obtidos a partir da excitação no comprimento de onda de 401 nm, o qual corresponde à excitação utilizada nas medidas de tempo de vida do estado excitado. Os espectros de PL não normalizados exibem um aumento na intensidade de fluorescência devido ao acréscimo de moléculas de H4 nas misturas, uma vez que o composto H4 puro apresenta uma intensidade de emissão superior ao composto BP2I69 puro na concentração de 0,017g/L. Para as misturas 3:1 e 2:1 o perfil de emissão do composto H4 não é mais dominante e nota-se uma contribuição característica da emissão de BP2I69 com o surgimento da segunda banda de emissão mais alargada.

Figura 4.11: (a) Espectros de absorção UV-vis e de (b) fotoluminescência (PL) normalizados e não normalizados (gráfico inserido) para os compostos BP2I69 e H4 puros e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Concentração de 0,017 g/L em clorofórmio e excitação em 401 nm.



4.2.1.2 Tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio

As medidas de tempo de vida do estado excitado foram realizadas através da técnica de contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC). Os fótons foram coletados em 530 nm, correspondendo ao máximo de emissão da molécula BP2I69 e das misturas, e em 478 nm, correspondendo ao máximo de emissão da molécula H4. Em 478 nm o composto BP2I69 não apresenta emissão. Os resultados estão apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de BP2I69, H4 e das misturas BP2I69:H4 em clorofórmio e para a concentração de 0,017 g/L. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm com coletas em 478 e 530 nm.

BP2I69:H4 (0,017g/L)	t₁ (ns)	A₁ (%)	t₂ (ns)	A₂ (%)	χ²	λ_{em} (nm)
BP2I69	11,01 ± 0,06	100,00			1,007	530
3:1	2,2 ± 0,1	100,00			0,956	478
3:1	11,1 ± 0,1	64,37	2,2 ± 0,1	35,63	0,930	530
2:1	2,18 ± 0,02	100,00			0,981	478
2:1	11,0 ± 0,1	59,13	2,1 ± 0,1	40,87	0,925	530
1:1	2,20 ± 0,02	100,00			0,959	478
1:1	11,1 ± 0,1	34,36	2,19 ± 0,07	65,64	0,957	530
1:2	2,22 ± 0,02	100,00			0,969	478
1:2	11,1 ± 0,1	20,55	2,21 ± 0,09	79,45	0,935	530
1:3	2,22 ± 0,02	100,00			0,970	478
1:3	10,9 ± 0,2	13,44	2,21 ± 0,07	86,56	0,939	530
H4	2,26 ± 0,02	100,00			0,966	478

Para a coleta em 530 nm, as misturas apresentaram dois tempos de vida, t_1 e t_2 , característicos da emissão dos compostos BP2I69 e H4 puros. Os tempos de 11,01 e 2,26 ns correspondem aos tempos de vida monoméricos de BP2I69 e H4, respectivamente. As contribuições A_1 e A_2 destes tempos modificam com o aumento da proporção de H4 nas misturas. A contribuição A_2 do tempo monomérico de H4 aumenta com o acréscimo de H4 nas misturas. Consequentemente, a contribuição A_1 do tempo monomérico associado ao BP2I69 diminui. Estes resultados estão de acordo com os espectros de PL da figura 4.11b. As misturas 3:1 e 2:1 apresentam um perfil de emissão característico do BP2I69 em 530 nm e possuem, portanto, uma maior contribuição (A_1) do tempo de vida dessa espécie. Em contrapartida, a emissão das misturas 1:1, 1:2 e 1:3 em 530 nm possui majoritariamente a contribuição da espécie monomérica de H4, assim como a PL apresenta o comportamento espectral característico deste material.

Para a coleta em 478 nm, todas as misturas apresentaram um único tempo de vida, o qual corresponde ao tempo de vida monomérico de H4. Este resultado é coerente já que o composto BP2I69 não apresenta emissão neste comprimento de onda. Apesar da sobreposição espectral entre a absorção de BP2I69 e a emissão de H4, o tempo de

vida permanece praticamente constante para todas as misturas, indicando que não ocorre transferência de energia entre os dois compostos nesta concentração. Portanto, como observado no gráfico inserido na figura 4.11b, a redução da intensidade da fotoluminescência em 478 nm, a partir da mistura 1:3 (maior proporção de H4) até a mistura 3:1 (menor proporção de H4), deve estar associada à redução de cromóforos de H4.

4.2.1.3 Fotoluminescência resolvida no tempo para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio

A figura 4.12 apresenta os resultados das medidas de espectroscopia de emissão resolvida no tempo para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio. Todas as soluções foram desgaseificadas seguindo o procedimento descrito na seção 3.2.2.4.

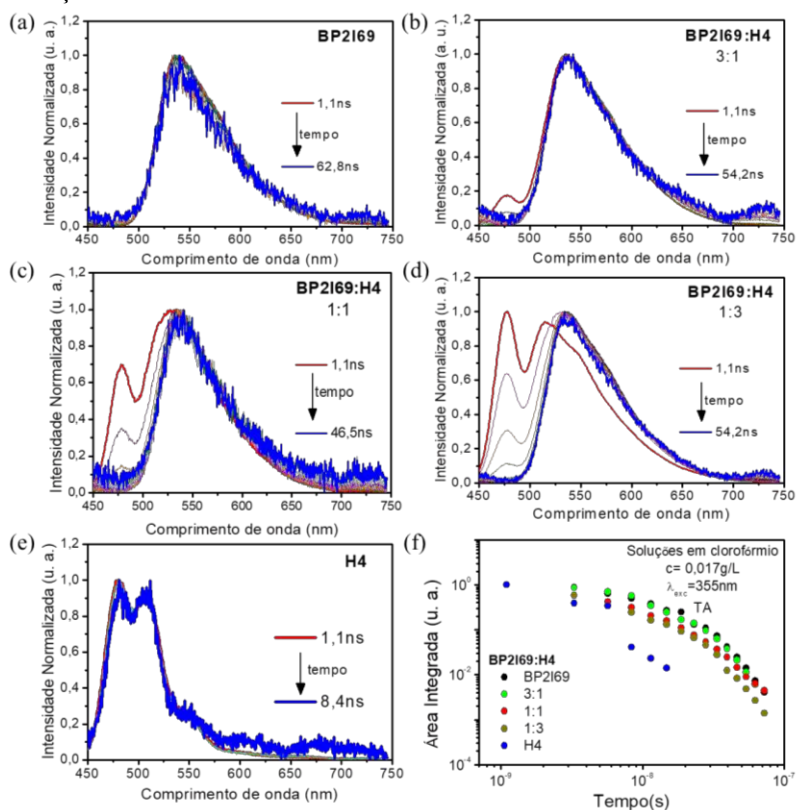
O espectro do composto BP2I69 (figura 4.12a) exhibe uma única banda centrada em 530 nm, similar ao espectro observado na fluorescência estacionária (figura 4.11b). A figura 4.12a mostra que o perfil de emissão do composto BP2I69 praticamente não muda para o intervalo de tempo de 1,1 a 62,8 ns, bem como, o espectro do composto H4 (figura 4.12e) praticamente não muda no intervalo de 1,1 a 8,4 ns, apresentando bandas de emissão em 480 e 510 nm.

Nas misturas 3:1, 1:1 e 1:3 é possível observar a contribuição de ambos os materiais para a composição dos espectros de emissão das misturas. A banda em torno de 475 nm é característica da molécula de H4 e torna-se mais evidente conforme aumenta a quantidade dessa molécula na mistura (figura 4.12b,c e d). Quando a quantidade de H4 é predominante, como no caso da mistura 1:3, o espectro de emissão apresenta uma banda em 475 nm para tempos rápidos, característicos dessa molécula. Entretanto, para a mistura 3:1, com maior quantidade de moléculas de BP2I69, a resposta da emissão é dominada pela mesma. Para todas as misturas, no intervalo de tempo das medidas, a emissão de H4 domina para tempos mais rápidos, enquanto a emissão de BP2I69 sobrevive para tempos mais longos.

A figura 4.12f mostra a área integrada para cada curva de PL em função do tempo para as misturas 3:1, 1:1 e 1:3 e para os materiais individuais. A partir da análise desta figura, observa-se que a molécula de H4 possui uma emissão com decaimento mais rápido do que a molécula de BP2I69 e do que as misturas. Este resultado está de acordo com as medidas de tempo de vida do estado excitado, onde um tempo de 2,26 ns foi obtido para a espécie monomérica de H4, enquanto o tempo

de 11,01 ns foi obtido para a espécie monomérica de BP2I69. Para as misturas, os tempos de vida característicos dos materiais individuais foram observados, corroborando também com as medidas de PL resolvida no tempo, as quais mostram a contribuição dos dois materiais no intervalo de tempo das medidas.

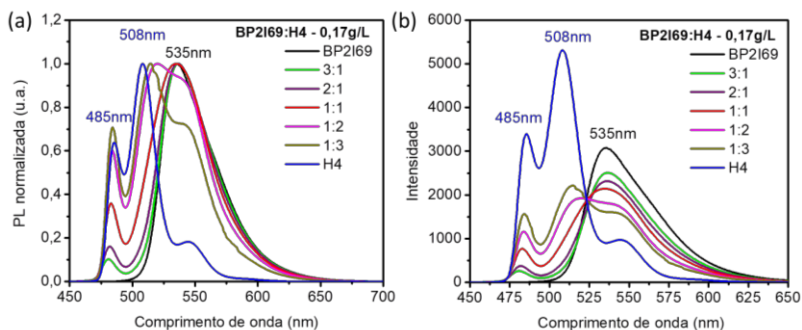
Figura 4.12: Espectros de emissão resolvidos no tempo para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio dos compostos individuais e das misturas BP2I69:H4. (a) BP2I69; (b) 3:1; (c) 1:1; (d) 1:3; (e) H4; (f) área integrada dos espectros de emissão em função do tempo. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e as soluções foram desgasificadas. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm.



4.2.1.4 Fotoluminescência para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio

A figura 4.13 apresenta os resultados das medidas de fotoluminescência para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. A molécula de H4 exibe uma inversão espectral na intensidade das bandas vibrônicas quando comparada ao espectro de PL para a concentração de 0,017 g/L. Esta inversão de intensidade das bandas é uma evidência da formação de excímeros. Este resultado já foi observado para a molécula de H4 em trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa [25].

Figura 4.13: Espectros de PL: (a) normalizados e (b) não normalizados para os compostos BP2I69, H4 e para as misturas nas proporções 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.



A figura 4.13 mostra que as misturas exibem perfis de emissão com contribuição de ambos os materiais. Todas as misturas apresentam um pico em 485 nm, característico da emissão de H4. As misturas 3:1, 2:1 e 1:1 exibem uma banda alargada em torno de 535 nm, característica da emissão de BP2I69. Já as misturas 1:2 e 1:3 apresentam três bandas de emissão com características do perfil de emissão de H4. Comparando os espectros de PL obtidos para a concentração de 0,017 g/L (figura 4.11b) com os espectros de PL obtidos para a concentração de 0,17 g/L (figura 4.13b), observa-se que com o aumento da proporção de BP2I69 nas misturas, há uma maior redução na intensidade das bandas características do H4. Esta supressão pode ser decorrente das interações intermoleculares entre os dois materiais.

4.2.1.5 Tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio

Os resultados das medidas de tempo de vida do estado excitado estão mostrados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos das misturas de BP2I69:H4 para diferentes proporções, com concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.

BP2I69:H4 (0,17g/L)	t₁ (ns)	A₁ (%)	t₂ (ns)	A₂ (%)	χ²	λ_{em} (nm)
BP2I69	11,44 ± 0,07	100,0			0,965	535
3:1	6,3 ± 0,2	3,81	2,02 ± 0,02	96,19	0,932	485
3:1	11,42 ± 0,07	75,06	2,2 ± 0,2	24,94	0,946	535
2:1	5,5 ± 0,2	4,81	2,00 ± 0,02	95,19	0,927	485
2:1	11,37 ± 0,08	70,81	2,2 ± 0,2	29,19	0,943	535
1:1	4,4 ± 0,1	9,53	1,94 ± 0,02	90,47	1,023	485
1:1	11,30 ± 0,09	49,31	2,3 ± 0,1	50,69	0,911	535
1:2	2,5 ± 0,1	100,0			0,987	485
1:2	11,1 ± 0,1	33,98	2,4 ± 0,1	66,02	0,924	535
1:3	2,5 ± 0,1	100,0			0,987	485
1:3	11,1 ± 0,1	24,81	2,5 ± 0,1	75,19	0,905	535
H4	2,4 ± 0,1	100,0			1,015	508

Os dois materiais contribuem para a emissão das misturas em 535 nm, com o resultado do tempo de vida mostrando os tempos monoméricos de BP2I69 e H4. Este resultado é similar ao obtido para a concentração de 0,017 g/L coletando em 530 nm. Além disso, conforme aumenta a proporção de H4 nas misturas, a contribuição A₂ de t₂ aumenta, corroborando para o fato de que t₂ está associado à espécie monomérica de H4.

Quando a coleta é em 485 nm, onde apenas H4 possui emissão, as misturas 3:1, 2:1 e 1:1 apresentam dois tempos de vida, enquanto as misturas 1:2 e 1:3 apresentam apenas um único tempo de vida de 2,5 ns, associado ao tempo monomérico de H4 (2,4 ns). Nas misturas 3:1, 2:1 e 1:1 o t₂ observado (aproximadamente 2,00 ns) também está associado ao tempo de vida monomérico de H4, sendo que a contribuição A₂ deste tempo é dominante. O valor de t₁ observado para estas misturas (6,3 ns, 5,5 ns e 4,4 ns, respectivamente) é maior do que o valor de tempo de

vida monomérico de H4. A contribuição desse tempo t_1 aumenta com a redução da proporção de BP2I69 na mistura. Uma hipótese para este resultado é que com o aumento da quantidade de moléculas de BP2I69 nas misturas, a absorção na região em torno de 498 nm deve aumentar, resultando em uma maior sobreposição espectral entre a absorção e emissão das misturas. Neste caso, a sobreposição espectral promoveria efeitos de reabsorções seguidas de reemissões, gerando um aumento no tempo de vida do estado excitado. Com a redução de cromóforos de BP2I69, a sobreposição espectral diminui e conseqüentemente o tempo associado a esses efeitos de reabsorções e reemissões também diminui.

4.2.1.6 Fotoluminescência resolvida no tempo para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio

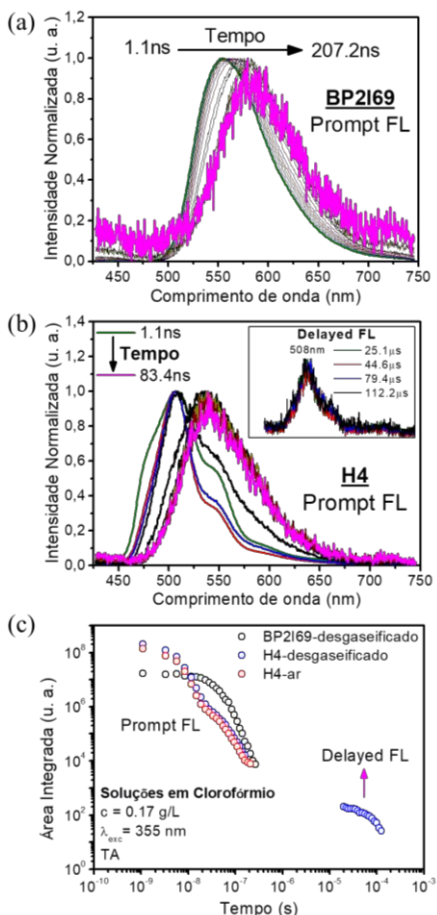
A figura 4.14a mostra os espectros de emissão da solução de BP2I69 desgasificada em função do tempo para a concentração de 0,17 g/L. O espectro de emissão mostra um *red-shift* contínuo com a evolução temporal. Este *red-shift* pode ser associado a relaxação vibracional do estado singlete.

Para a emissão da solução de H4 desgasificada, três regimes foram observados com a evolução do tempo (figura 4.14b). Primeiramente, no intervalo de 1,1 a 18,8 ns, o pico de emissão observado em 508 nm, é associado a um decaimento do estado singlete. O segundo regime (de 28 a 83,4 ns) apresenta um pico gaussiano centrado em 535 nm, o qual pode ser atribuído a uma emissão típica de excímeros. A emissão característica de excímeros consiste no alargamento da banda de emissão, perda da estrutura vibrônica e um *red-shift* espectral. O último regime observado (de 25,1 a 112,2 μ s) está destacado no gráfico inserido na figura 4.14b, o qual apresenta uma fraca emissão em uma escala de tempo de microssegundos. Esta emissão longa é considerada uma fluorescência devido à posição do máximo de emissão coincidir com a posição do máximo observado no primeiro regime. Como esta fluorescência ocorre em uma escala de tempo muito maior, este efeito é denominado de fluorescência atrasada (*delayed FL*), enquanto a FL observada nos dois primeiros regimes é denominada de fluorescência imediata (*prompt FL*). A fluorescência atrasada observada para esta concentração de H4 é resultado de uma aniquilação tripleto-tripletto discutida na seção 2.4.4.

Os resultados de emissão resolvidos no tempo para as soluções de BP2I69 e H4 estão resumidos na figura 4.14c, a qual mostra os regimes de FL imediata e de FL atrasada. A figura 4.14c também

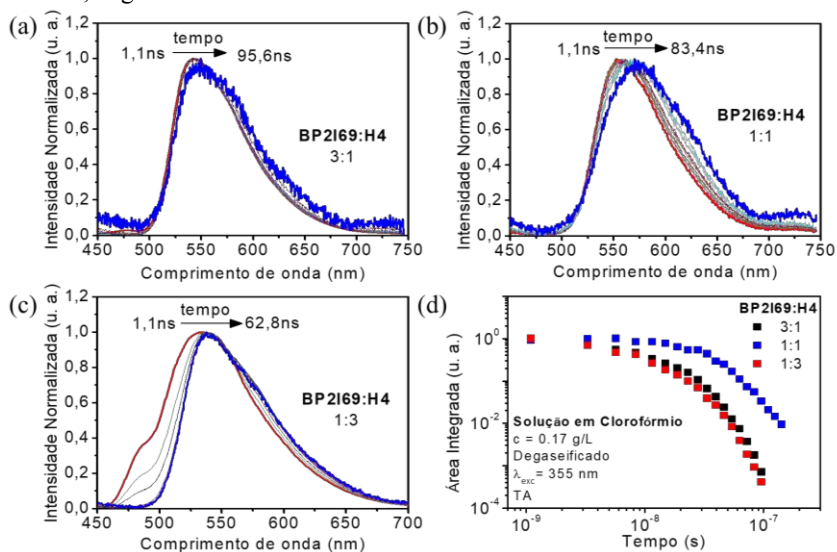
apresenta os resultados obtidos para a solução de H4 no ar, onde o regime de fluorescência atrasada não foi observado. O desaparecimento da fluorescência atrasada para as medidas realizadas no ar confirma que este efeito é proveniente de uma interação do estado tripleto, o qual pode ser facilmente desativado na presença de oxigênio [66].

Figura 4.14: Espectros de emissão resolvidos no tempo para as soluções de (a) BP2I69 desgaseificada e (b) H4 desgaseificada; (c) área integrada normalizada obtida a partir dos espectros de emissão de (a) e (b) e da solução de H4 no ar em função do tempo. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm. A concentração das soluções foi de 0,17 g/L em clorofórmio.



As medidas de emissão resolvida no tempo também foram realizadas para as misturas de BP2I69:H4 nas proporções de 3:1, 1:1 e 1:3. Os resultados estão apresentados na figura 4.15. Todas as misturas apresentaram apenas o regime de fluorescência imediata e pequenos deslocamentos dos máximos associados às relaxações do estado singlete. De forma geral, as curvas de emissão das misturas em função do tempo são similares ao perfil de emissão de BP2I69 puro. A figura 4.15c mostra o resultado obtido para a proporção 1:3 com o maior número de moléculas de H4. Esta proporção 1:3 foi a única que apresentou uma banda de emissão em 485 nm, a qual é suprimida conforme o tempo aumenta. Esta banda está associada às espécies monoméricas de H4. A figura 4.15d mostra a área integrada para cada curva de emissão em função do tempo para as misturas 3:1, 1:1 e 1:3. A partir desta figura observa-se que o comportamento de decaimento das curvas das misturas 3:1 e 1:3 é semelhante, enquanto a curva correspondente à mistura 1:1 mostra um decaimento mais lento.

Figura 4.15: Espectros de emissão resolvidos no tempo para as soluções das misturas BP2I69:H4: (a) 3:1; (b) 1:1; (c) 1:3. (d) Área integrada normalizada obtida a partir dos espectros de emissão em função do tempo. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e as soluções foram degaseificadas. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm. A concentração das soluções foi de 0,17 g/L em clorofórmio.



4.2.2 Propriedades fotofísicas no estado sólido

A tabela 4.8 apresenta os resultados dos rendimentos quânticos absolutos obtidos para os filmes dos CLs puros e para as misturas BP2I69:H4 nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Os valores obtidos para as misturas estão em torno de 17%, sendo bem próximo ao valor encontrado para o filme de BP2I69 com excitação em 510 nm. Este resultado sugere que a emissão dos filmes das misturas pode ser característica do composto BP2I69. Para o composto H4, o Φ_{FL} em filme é significativamente maior, em torno de 37%. A redução dos valores de rendimento quântico absoluto de solução para filme é comumente observado. Este fato pode estar associado a desordem e agregação molecular provenientes do empacotamento no estado sólido [99-100].

Tabela 4.8: Rendimento quântico absoluto de fluorescência (Φ_{FL}) para os filmes dos materiais BP2I69 e H4 individuais e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Os filmes foram depositados pela técnica de *spin coating*.

BP2I69:H4	Φ_{FL} (%)
^a BP2I69	17
^b 3:1	10
^b 2:1	16
^b 1:1	16
^b 1:2	18
^b 1:3	17
^b H4	37

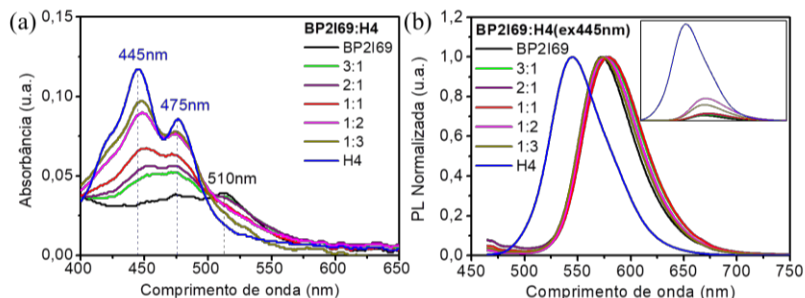
^a Comprimento de onda de excitação em 510 nm. ^b Comprimento de onda de excitação em 445 nm.

4.2.2.1 Absorção UV-vis e fotoluminescência no estado sólido

Os espectros de absorção e fluorescência estacionária para os filmes dos materiais individuais e para as misturas estão apresentados na figura 4.16. As bandas de absorção são observadas na região visível do espectro eletromagnético, entre 400 nm e 550 nm (figura 4.16a). O espectro de absorção das misturas exibe a contribuição dos materiais individuais, apresentando bandas de absorção em torno de 445 e 475 nm características do H4, e em 510 nm características do BP2I69. O perfil de absorção das misturas é dominado pelo perfil de absorção de H4. A presença das moléculas de BP2I69, principalmente para as misturas 2:1 e 3:1, é evidenciada pela banda em 510 nm, a qual aumenta de

intensidade com o aumento da proporção de BP2I69 nas misturas.

Figura 4.16: (a) Absorção UV-vis; (b) Espectros de fotoluminescência (PL) normalizados e não normalizados (gráfico inserido) para os filmes dos materiais BP2I69 e H4 individuais e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. O comprimento de onda de excitação foi de 445 nm.



Os espectros de PL dos filmes apresentam uma única banda de emissão, com perda da estrutura vibrônica (figura 4.16). Para as misturas, uma grande supressão na intensidade de emissão e um deslocamento do máximo de emissão para comprimentos de onda maiores foram observados quando comparados ao espectro do filme de H4 puro (figura 4.16b). Estes efeitos para os dois materiais combinados podem sugerir a formação de estados de transferência de carga (*CT state*) na interface BP2I69-H4 com a emissão proveniente de estados excíplexos [66]. A formação dos estados excíplexos é favorecida na interface formada por um material doador e um material aceitador de elétrons.

4.2.2.2 Tempo de vida do estado excitado para o estado sólido

As medidas de tempo de vida do estado excitado (tabela 4.9) indicam forte agregação dos materiais individuais em filme. Este efeito está evidenciado para os valores de t_1 , os quais são muito maiores do que os valores obtidos para as soluções. No caso do CL BP2I69, o tempo de vida t_1 aumentou de 11,44 ns, em solução com concentração de 0,17 g/L, para 22,9 ns em filme. No entanto, para o CL H4 o aumento foi de $\sim 2,4$ ns para 30,7 ns. Este aumento do tempo de vida de solução para filme pode estar associado à formação de excímeros. O longo tempo de vida medido, juntamente com o deslocamento da banda de emissão para comprimentos de onda maiores e a perda da estrutura

vibrônica, são assinaturas da emissão proveniente de excímeros [101]. Como citado anteriormente, a formação de excímeros para o filme de H4 já foi observada pelo nosso grupo de pesquisa em trabalhos anteriores [25]. Os demais tempos de vida observados, t_2 e t_3 , podem ser associados às espécies agregadas. O tempo mais rápido t_3 geralmente é atribuído aos agregados formados pelas interações do tipo π -stacking [28].

Tabela 4.9: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de emissão dos CLs puros e das misturas BP2I69:H4 em filme. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.

BP2I69:H4 (Filme)	t_1 (ns)	A_1 (%)	t_2 (ns)	A_2 (%)	t_3 (ns)	A_3 (%)	χ^2	λ_{em} (nm)
BP2I69	22,9 ± 0,2	58,07	7,3 ± 0,8	15,96	0,6 ± 0,2	25,97	0,969	573,0
3:1	27,3 ± 0,3	35,00	7,0 ± 0,4	24,88	0,7 ± 0,1	40,12	0,998	573,0
2:1	28,5 ± 0,3	35,86	6,7 ± 0,4	24,88	0,6 ± 0,1	39,27	0,994	573,0
1:1	31,9 ± 0,3	39,28	8,5 ± 0,5	25,65	1,0 ± 0,2	35,06	1,015	573,0
1:2	35,8 ± 0,3	41,48	8,0 ± 0,5	25,16	1,0 ± 0,2	33,36	1,003	573,0
1:3	37,1 ± 0,3	33,70	8,5 ± 0,5	27,64	1,2 ± 0,2	38,67	1,001	573,0
H4	30,7 ± 0,3	48,68	14,8 ± 0,5	33,01	1,3 ± 0,5	18,31	0,981	545,0

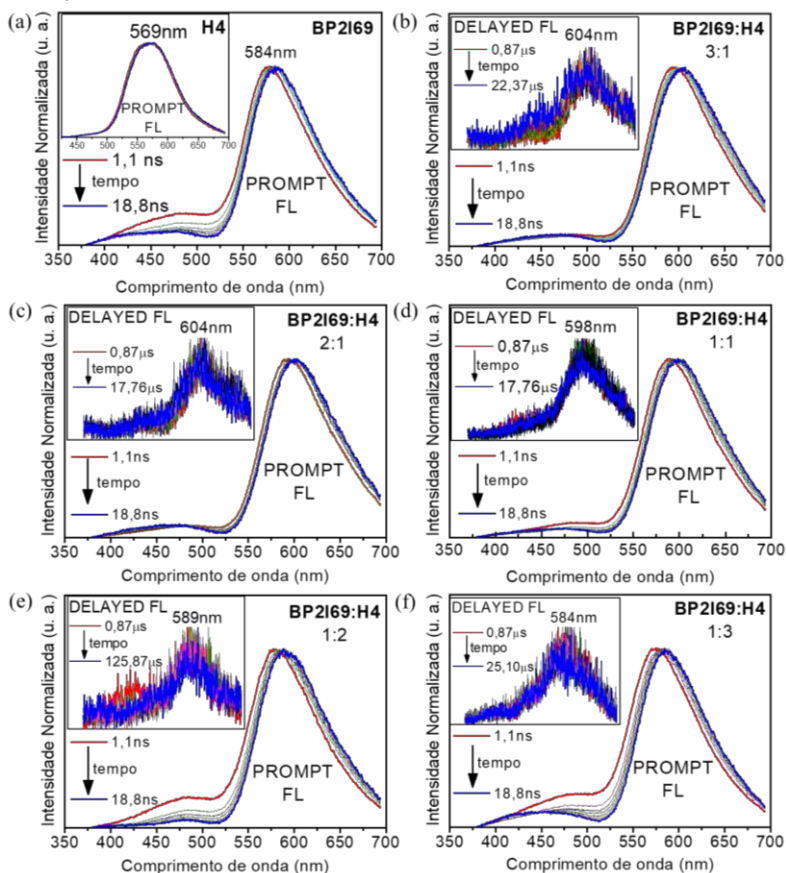
Para os filmes das misturas foram observados tempos de vida diferentes daqueles obtidos para os materiais individuais, indicando uma possível interação entre as moléculas de BP2I69 e H4. A tabela 4.9 mostra que adicionando H4 nas misturas, o valor de t_1 aumenta de 27,3 ns (mistura 3:1) para 37,1 ns (mistura 1:3). Com exceção da contribuição A_1 para a mistura 1:3, para os outros casos a contribuição A_1 aumenta com o aumento da proporção de H4 nas misturas. O aparecimento de tempos de vida mais longos em sistemas bimoleculares é discutido na literatura como sendo resultado da formação de estados excíplexos ou de fluorescência atrasada [102-103]. Para as misturas 3:1 e 2:1, os tempos t_2 (~ 7,0 ns) e t_3 (~ 0,6 ns) estão relacionados à formação de agregados de BP2I69. Para as misturas 1:1, 1:2 e 1:3, o tempo t_2 (~ 8,5 ns) é característico das espécies agregadas BP2I69, enquanto o tempo t_3 está associado à agregados de H4.

4.2.2.3 Fotoluminescência resolvida no tempo para o estado sólido

A figura 4.17 mostra os resultados da emissão resolvida no tempo para os filmes dos CLs puros e para as misturas. O espectro de emissão

da figura 4.17a mostra que para os filmes dos CLs puros apenas a FL imediata foi observada. Embora o H4 tenha apresentado fluorescência atrasada em solução para a concentração de 0,17 g/L, ela não foi observada em filme. Este fato pode estar associado à alta agregação das moléculas de H4 em filme, impedindo a ocorrência da aniquilação tripleto-triplete.

Figura 4.17: Espectros de emissão resolvidos no tempo para os filmes finos dos materiais individuais (a) BP2169 e H4 (gráfico inserido) e das misturas BP2169:H4: (b) 3:1; (c) 2:1; (d) 1:1; (e) 1:2 e (f) 1:3. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e em alto vácuo. O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm.



A figura 4.17b-f mostra os espectros de emissão resolvidos no tempo para os filmes das misturas na região de fluorescência imediata, enquanto os espectros inseridos são correspondentes à região de fluorescência atrasada (da ordem de microssegundos). O espectro de emissão do filme de BP2I69 (figura 4.17a) apresenta um pequeno deslocamento para a região do vermelho, o qual é atribuído a relaxação vibracional do estado singleto. O gráfico inserido na figura 4.17a mostra que a emissão do filme de H4 não apresenta relaxação vibracional do estado singleto, uma vez que nenhum deslocamento espectral é observado.

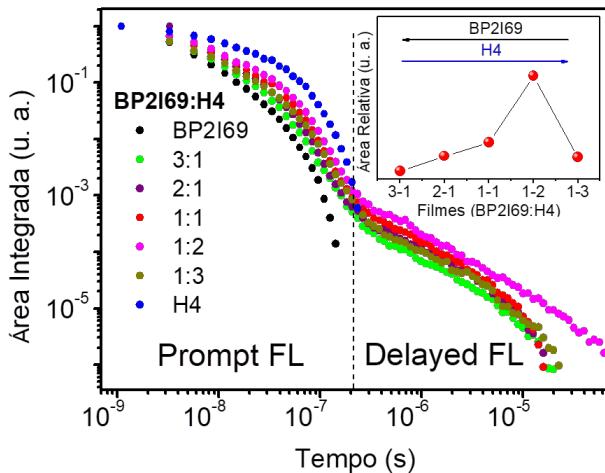
As misturas apresentaram uma emissão temporal com comportamento característico da emissão de BP2I69. A posição do máximo de emissão para cada mistura praticamente não muda com o tempo, mesmo para tempos de microssegundos (μs). Isto é um indício de que esta emissão é resultado de uma fluorescência atrasada. Caso fosse uma emissão proveniente de fosforescência, por exemplo, o máximo de emissão estaria deslocado para energias menores. A fluorescência atrasada, neste caso, decorre de uma ATT que pode originar-se de duas maneiras: i) pela interação das moléculas de BP2I69 e H4; ou ii) pela interação de moléculas de H4, conforme observado em solução para a concentração de 0,17 g/L.

No primeiro caso, a ATT ocorre através da interação entre os estados tripletos dos dois materiais, BP2I69 e H4, promovendo a população do estado tripleto do BP2I69 para o estado singleto do mesmo, a partir do qual ocorre emissão de fluorescência caracterizada por longos tempos de decaimento.

No segundo caso, os estados tripletos do H4 interagem entre si. Esta interação promove a população do estado tripleto do H4 para o estado singleto do próprio H4, o qual decai emitindo um fóton. Devido a sobreposição espectral entre a absorção de BP2I69 e a emissão de H4, pode ocorrer uma transferência de energia de H4 para BP2I69. Desta forma, o H4 transfere energia para o BP2I69 que então emite. Assim, a emissão observada para os filmes das misturas é principalmente associada ao BP2I69. Essa hipótese é corroborada pela ocorrência da ATT observada para o H4 na concentração de 0,17 g/L em solução.

Os resultados dos espectros de emissão resolvidos no tempo estão resumidos na figura 4.18, a qual mostra os regimes de FL imediata e de FL atrasada para os filmes das misturas. A figura 4.18 evidencia o aparecimento da fluorescência atrasada somente para os filmes das misturas, uma vez que os filmes dos CLs individuais exibiram apenas o regime da FL imediata.

Figura 4.18: Área integrada e normalizada obtida para os espectros de emissão dos filmes finos das misturas BP2I69:H4 e dos materiais puros em função do tempo. O gráfico inserido mostra a área relativa e normalizada da fluorescência atrasada para cada mistura.



O gráfico inserido na figura 4.18 mostra a área abaixo das curvas de emissão para cada mistura na região de fluorescência atrasada, a partir do qual percebe-se que a área relativa aumenta com o aumento de moléculas de H4 nas misturas, com exceção da mistura 1:3. Este efeito pode ser explicado pelas moléculas de BP2I69 atuando como espaçadoras (*host*) para as moléculas de H4 nas misturas, permitindo a ocorrência da ATT. Entretanto, para maiores proporções de moléculas de H4 nas misturas, a ATT é prejudicada devido a forte agregação do H4. Os espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo estão de acordo com as medidas de tempo de vida do estado excitado. Uma vez que, os longos valores de t_1 observados para os filmes das misturas estão associados à fluorescência atrasada. A contribuição de t_1 aumenta com o aumento de H4 nas misturas e diminui para a mistura 1:3, onde a agregação de H4 devido a alta concentração do mesmo prejudica a ATT, concordando com a diminuição da área relativa observada para a mistura 1:3 no gráfico inserido na figura 4.18.

Apesar de inicialmente as medidas de FL estacionária e de tempo de vida do estado excitado indicarem transferência de carga e formação de exciplexos para os filmes das misturas, posteriormente estes resultados juntamente com a emissão resolvida no tempo fortemente apontam para a ATT das moléculas de H4 com transferência de energia

para as moléculas de BP2I69 e, conseqüentemente, a emissão de FL atrasada.

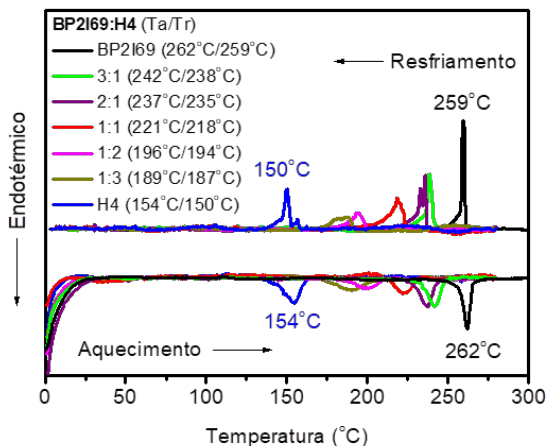
Muitos materiais apresentam fluorescência atrasada do tipo p, os quais geralmente são hidrocarbonetos, entre eles, o mais conhecido é o pireno [104]. Os processos de ATT estão sendo investigados para aplicações em OLEDs, uma vez que estes processos podem aumentar o rendimento de decaimento do estado excitado singlete da camada eletroluminescente e resultar em dispositivos de alta potência e com baixa voltagem de operação [105-106].

4.2.3 Propriedades mesomórficas das misturas BP2I69:H4

As técnicas de DSC, MOLP e DRX foram utilizadas para caracterizar o comportamento mesomórfico das misturas e buscar uma identificação quanto à formação das superestruturas formadas pelas mesmas.

As medidas de DSC foram realizadas a fim de investigar as temperaturas de transição de fase para os materiais individuais e para as misturas (figura 4.19).

Figura 4.19: Termogramas de DSC para as misturas BP2I69:H4 nas diferentes proporções, onde Ta é a temperatura de transição de fase obtida durante o aquecimento e Tr durante o resfriamento.

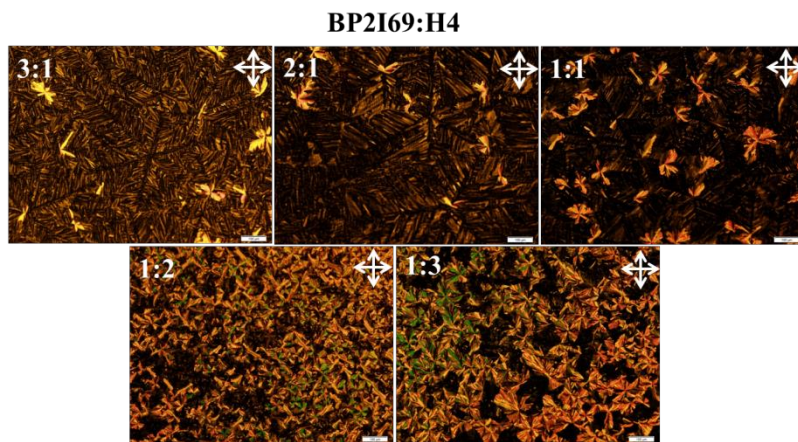


Em todos os casos uma única transição de fase foi observada durante o ciclo de aquecimento e o ciclo de resfriamento. O gráfico de

DSC mostra que tanto para as misturas como para os materiais individuais, o comportamento líquido cristalino é preservado a temperatura ambiente. As misturas não apresentaram a transição de fase (Col_h -Iso) na temperatura característica dos materiais individuais, 154 °C para o H4 e 262 °C para o BP2I69 durante o aquecimento. Para as misturas houve uma diminuição da temperatura de transição Col_h -Iso com o aumento de moléculas de H4 nas proporções. A redução da temperatura de transição de fase pode indicar uma boa miscibilidade entre as moléculas de BP2I69 e H4, podendo ser um indicio de que não há a formação de superestruturas com separação de fase macroscópica [107].

As texturas ópticas foram estudadas para tentar identificar a formação de domínios característicos de BP2I69 e H4 nas misturas (figura 4.20). As micrografias foram capturadas a temperatura ambiente, após o resfriamento das amostras a partir da fase Iso com uma taxa de 10 °C/min.

Figura 4.20: Texturas ópticas observadas para as misturas BP2I69:H4 nas proporções 3:1; 2:1; 1:1; 1:2 e 1:3. As imagens foram capturadas a temperatura ambiente, após o resfriamento com uma taxa de 10 °C/min, com as amostras confinadas entre duas lamínulas de vidro e colocadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico. As amostras possuem espessura da ordem de micrômetros. A ampliação das imagens é de 100 ×. A barra de escala corresponde a 100 μm.

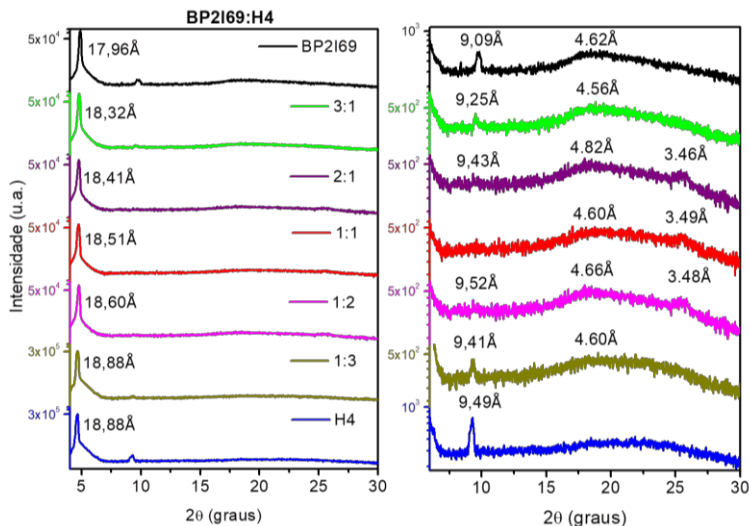


Para as misturas 3:1, 2:1 e 1:1 observa-se uma textura dominante com domínios homeotrópicos e de crescimento dendrítico característica

do composto BP2I69 (ver figura 4.2). Para as misturas 1:2 e 1:3, a textura predominante é do tipo focal cônica, a qual é característica da mesofase Col_h do composto H4 [24].

As medidas de DRX foram realizadas para os filmes das misturas 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 depositados por *drop casting* com intuito de investigar a organização estrutural da mesofase. A figura 4.21 apresenta os difratogramas obtidos para os filmes dos materiais individuais e das misturas.

Figura 4.21: Difratogramas obtidos para os filmes depositados por *drop casting* para os compostos individuais, BP2I69 e H4, e para as misturas BP2I69:H4 em diferentes proporções.



Todas as amostras exibiram o pico (100) referente ao diâmetro molecular. Os compostos BP2I69 e H4 apresentaram diâmetros de 17,96Å e 18,88Å, respectivamente. Para as misturas, o primeiro pico possui valores intermediários aos compostos individuais, apresentando um aumento do diâmetro molecular com o acréscimo de moléculas de H4 nas misturas.

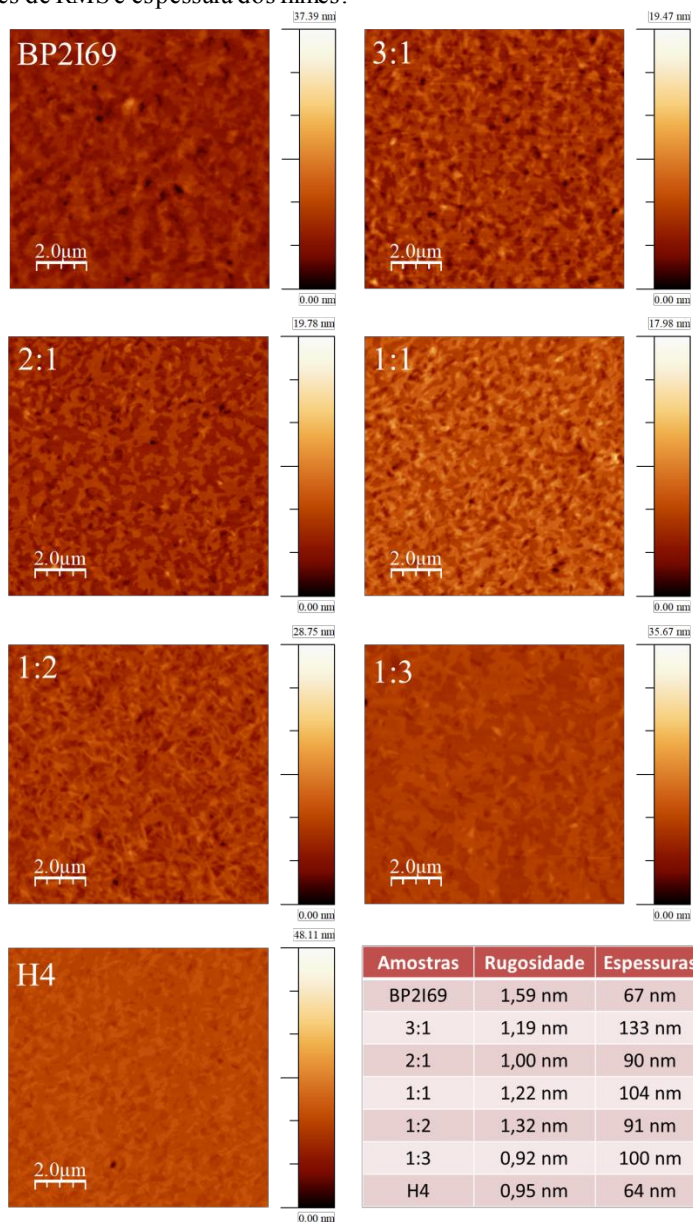
As misturas 3:1, 2:1, 1:2 e 1:3 exibiram um segundo pico referente à reflexão (200), o qual obedece à relação 1:2 (em relação ao primeiro pico) esperada para um arranjo hexagonal. Entretanto, a mistura 1:1 não apresentou a reflexão (200). Na região de alto ângulo (15°-30°) as misturas apresentaram um pico alargado associado à ordem *liquid-like*, o qual corresponde a distância de 4,6 Å. As misturas 2:1, 1:1

e 1:2 interessantemente apresentaram a reflexão referente à distância do π -stacking (001), indicando periodicidade no empacotamento intracolunar. O aparecimento dessa reflexão também indica uma melhor sobreposição dos orbitais π das moléculas. Uma considerável sobreposição dos orbitais π pode resultar em um transporte de carga mais eficiente.

4.2.4 Propriedades morfológicas das misturas BP2I69:H4

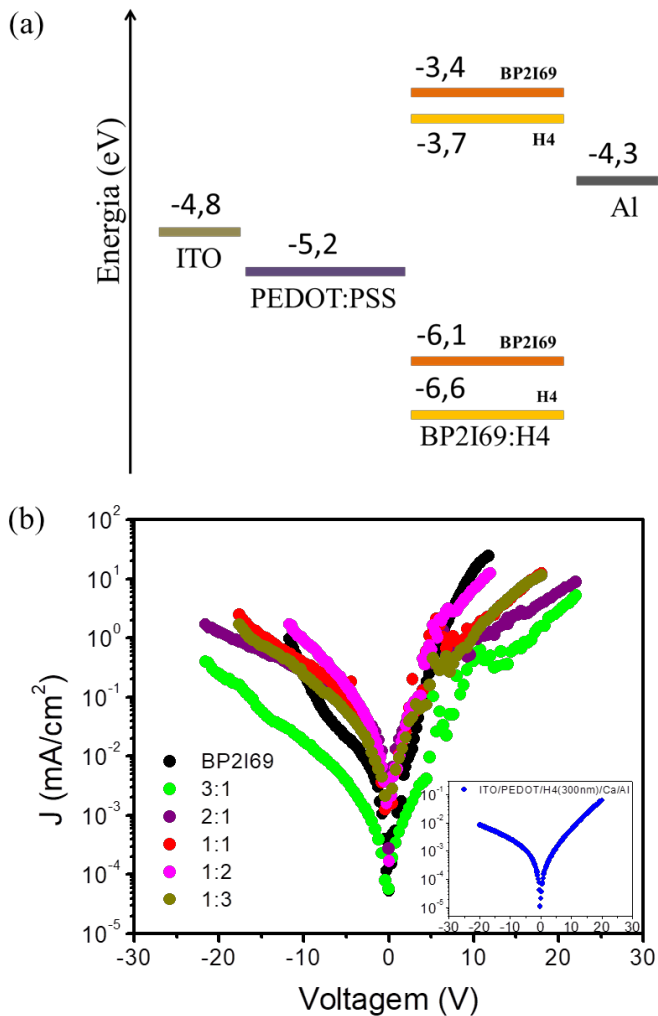
A morfologia e a espessura dos filmes finos foram investigadas através das medidas de AFM. A figura 4.22 mostra as imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) e os valores de rugosidade e espessura obtidos para os filmes dos materiais individuais e para as misturas. Todas as amostras apresentam uma morfologia com cobertura homogênea da superfície e característica amorfa. A partir das imagens de AFM os valores de rugosidade média de superfície (RMS) foram determinados, apresentando valores inferiores a 2 nm. Para as misturas é possível observar que a incorporação de moléculas de H4 melhorou a morfologia dos filmes finos, reduzindo o valor da rugosidade quando comparado ao filme de BP2I69 puro. A baixa rugosidade é um parâmetro necessário para a aplicação dos filmes em dispositivos eletrônicos, uma vez que elevados valores de rugosidade ($>10\ \text{nm}$) podem gerar curtos circuitos nos dispositivos. Os valores obtidos para as espessuras dos filmes das misturas foram maiores do que as espessuras para os filmes dos materiais puros.

Figura 4.22: Imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) das superfícies dos filmes finos dos CLs individuais e das misturas BP2I69:H4. A tabela inserida mostra os valores de RMS e espessura dos filmes.



4.2.5 Propriedades elétricas das misturas BP2I69:H4

Figura 4.23: (a) Representação esquemática do diagrama de energia correspondente aos dispositivos das misturas ITO/PEDOT:PSS/BP2I69:H4/Al. (b) Densidade de corrente em função da tensão aplicada. O gráfico inserido apresenta a curva ($J \times V$) na estrutura ITO/PEDOT:PSS/H4(300nm)/Ca/Al e foi retirado da referência [24].



Fonte: Os valores de HOMO e LUMO para BP2I69 e H4 foram retirados das referências [98,108], respectivamente.

A figura 4.23a mostra o diagrama de energia correspondente aos dispositivos das misturas na estrutura ITO/PEDOT:PSS/BP2I69:H4/Al. Os dispositivos apresentam um desbalanceamento energético para a injeção de carga. Uma vez que a barreira de energia para a injeção de buracos a partir do PEDOT:PSS para o HOMO do composto BP2I69 é de 0,9 eV, enquanto que para a injeção de elétrons a partir do Al para o LUMO do H4 é de 0,6 eV. A ineficiência para a injeção de buracos no BP2I69, quando comparada a injeção de elétrons no H4, pode favorecer a recombinação dos portadores no BP2I69.

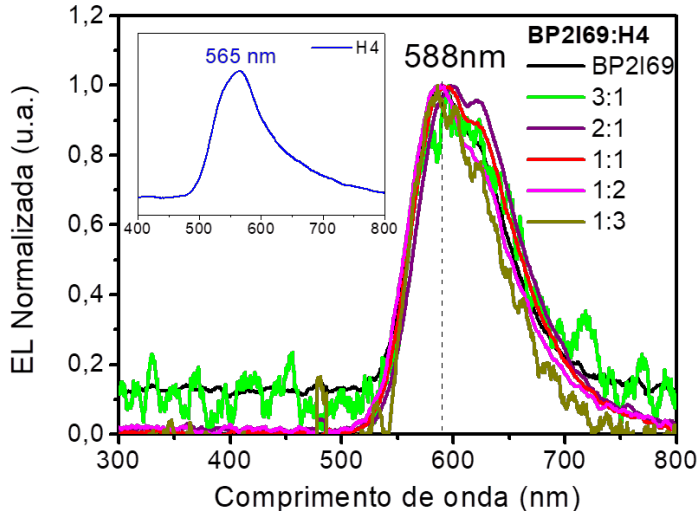
As curvas $J \times V$ para os dispositivos das misturas são mostradas na figura 4.23b. O gráfico inserido corresponde a curva $J \times V$ para o composto H4 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/H4(300nm)/Ca/Al e foi retirado da tese de doutorado da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher [24].

Todos os dispositivos apresentaram fraco comportamento de diodo, com baixos fatores de retificação de corrente. Os dispositivos dos filmes dos materiais individuais BP2I69 e H4 apresentaram valores de retificação de corrente de 25 e 7 vezes, respectivamente. Os dispositivos das misturas apresentaram um desempenho inferior quando comparado ao dispositivo de BP2I69 puro, uma vez que para a mesma voltagem os valores de densidade de corrente foram menores. As curvas $J \times V$ das misturas mostraram que a proporção de 1:2 apresentou maior densidade de corrente em relação às outras proporções para a mesma voltagem.

A caracterização elétrica desse sistema tem como principal objetivo avaliar uma possível transferência de carga entre BP2I69 e H4 com formação do *exciplex*. A formação do *exciplex* resultaria em um deslocamento do máximo de emissão para energias menores em relação aos máximos dos materiais individuais.

A figura 4.24 mostra os espectros de eletroluminescência obtidos para os dispositivos das misturas e do composto BP2I69 puro. O gráfico inserido corresponde ao espectro de EL para o composto H4 retirado da referência [24]. Todas as misturas apresentaram os espectros de EL similares ao espectro do dispositivo de BP2I69 puro, exibindo uma banda de emissão com máximo em 588 nm e um ombro em 622 nm.

Figura 4.24: Espectros de eletroluminescência obtidos a partir dos dispositivos do composto BP2I69 e das misturas dos compostos BP2I69:H4 nas proporções 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. O gráfico inserido apresenta o espectro de EL retirado da referência [24].



A resposta da EL das misturas é atribuída ao composto BP2I69 indicando que a recombinação do éxciton ocorre neste material. Assim como observado para a PL das misturas, a emissão da EL também é proveniente do BP2I69. Entretanto, para a EL, alguns outros fatores podem estar envolvidos: i) a ineficiência para a injeção de buracos no BP2I69, quando comparada a injeção de elétrons no H4, favorece a recombinação de carga no BP2I69. Além disso, os elétrons podem ser injetados diretamente do Al para o LUMO do BP2I69 (barreira de 0,9 eV) promovendo a recombinação do éxciton no BP2I69; ii) os compostos BP2I69 e H4 também podem apresentar um desbalanceamento na mobilidade de transporte de carga, resultando na recombinação em um dos materiais; por fim, iii) a ATT pode estar ocorrendo por excitação elétrica, resultando na emissão proveniente do BP2I69, assim como foi observado para os espectros de PL das misturas em filme.

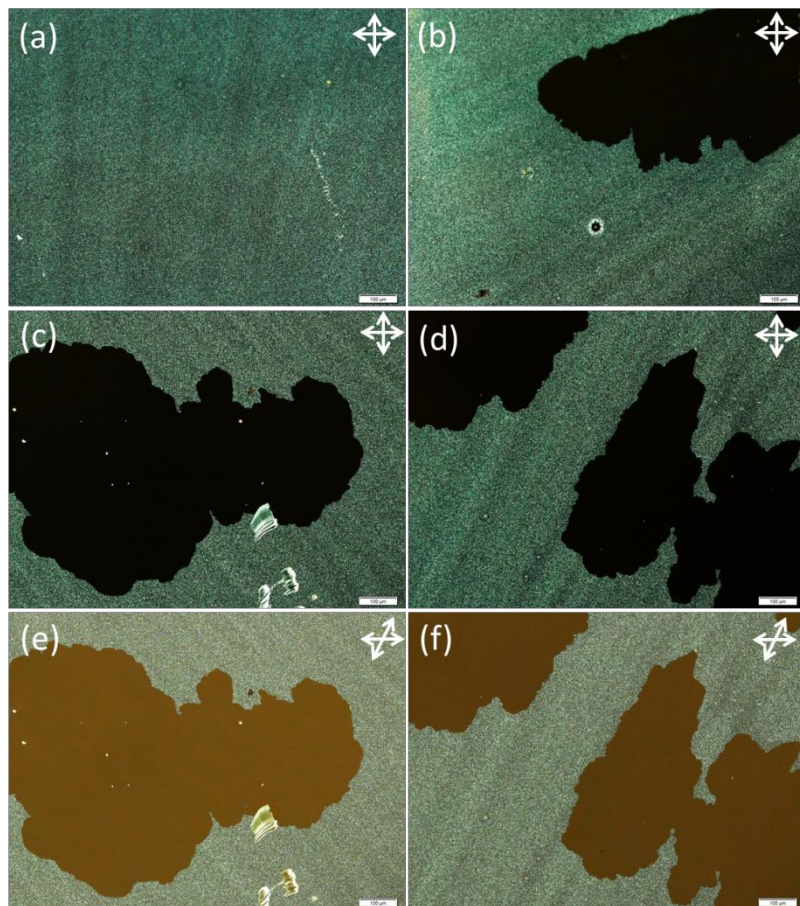
4.2.6 Estudo do alinhamento homeotrópico dos filmes finos de BP2I69 e H4 na estrutura de bicamada

Como o CL H4 foi alinhado homeotropicamente em um trabalho anterior [24], amostras com estrutura de bicamada foram produzidas a fim de verificar se a orientação *face-on* da camada de H4 induziria o alinhamento homeotrópico na camada de BP2I69. A produção das amostras na estrutura de bicamada foi realizada a partir da deposição sequencial dos compostos BP2I69 e H4 por *spin coating*, utilizando clorofórmio e isopropanol como solventes, respectivamente. Como o material BP2I69 não é solúvel em isopropanol, após a deposição de H4 a camada de BP2I69 foi preservada.

Como discutido anteriormente, na seção 4.1, a obtenção do alinhamento homeotrópico é favorecida quando o filme de CL está confinado entre duas superfícies sólidas. Na tese de doutorado da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher [24], o alinhamento dos filmes de H4 foi alcançado mantendo o filme confinado por 3 horas na temperatura fixa de 120 °C. A amostra utilizada foi o próprio dispositivo com o filme fino de H4 confinado entre ITO/PEDOT:PSS e Al.

Neste trabalho, o polímero PMMA (polimetil-metacrilato) foi utilizado como camada confinante sacrificial. A amostra foi composta pela seguinte estrutura: vidro/BP2I69/H4/PMMA. A camada de PMMA foi utilizada apenas para confinar a camada líquido-cristalina, podendo ser removida através de banho com acetonitrila após o alinhamento do CL. O polímero foi depositado por *spin coating* com concentração de 60 g/L em acetonitrila e com os parâmetros de 3000 rpm em 30 segundos.

Figura 4.25: Imagens de MOLP obtidas durante o alinhamento homeotrópico da bicamada à temperatura fixa de 140 °C. As imagens foram obtidas com os polarizadores cruzados: (a) antes do tratamento térmico; (b) após 3h em 140 °C; (c) após 6h em 140 °C (d) após 10h em 140 °C. As imagens (e) e (f) foram obtidas com os polarizadores levemente descruzados para as mesmas regiões das imagens (c) e (d), respectivamente. A ampliação das imagens é de 100 ×. A barra de escala corresponde a 100 μm.

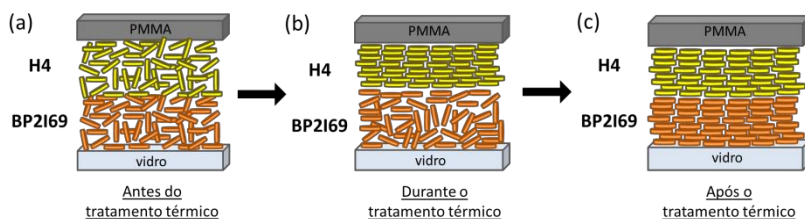


A figura 4.25a mostra a imagem de MOLP adquirida à temperatura ambiente, antes do início do tratamento térmico. As texturas altamente birrefringentes indicam que os domínios colunares estão predominantemente com o longo eixo colunar paralelo ao substrato. Estes domínios são característicos de filmes finos de CLs depositados

por *spin coating*. A figura 4.25b mostra que após 3 horas em 140 °C, alguns domínios escuros começaram a crescer. As imagens 4.25c-d foram obtidas após 6 e 10 horas em 140 °C, respectivamente, indicando a evolução temporal do alinhamento homeotrópico. Quando as amostras são observadas entre os polarizadores cruzados, o aparecimento de regiões escuras é característica do alinhamento homeotrópico, uma vez que o eixo óptico do CL coincide com a direção de propagação da luz. Nas figuras 4.25e-f os polarizadores foram levemente descruzados para melhor visualização do alinhamento homeotrópico.

Com o aparecimento das regiões escuras, acredita-se que as duas camadas de CL, H4 e BP2I69, foram alinhadas, obtendo-se, portanto, uma bicamada orientada. A representação do alinhamento das duas camadas é mostrada na figura 4.26, com a orientação *face-on* ocorrendo primeiramente para a camada de H4 e posteriormente para a camada do BP2I69. A figura 4.26c ilustra a configuração ideal para o transporte de carga em um dispositivo do tipo bicamada. Assim, esse resultado é bastante promissor, uma vez que até o presente momento nenhum dispositivo de bicamada totalmente orientada foi relatado na literatura. Um estudo sistemático dessas amostras deve ser realizado como perspectiva futura.

Figura 4.26: Representação ilustrativa do alinhamento homeotrópico da amostra na estrutura de bicamada.



4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA M1:BP2I69

4.3.1 Propriedades fotofísicas em solução

A tabela 4.10 apresenta os valores de Φ_{FL} para as misturas M1:BP2I69 e para os materiais M1 e BP2I69 individuais. O valor do Φ_{FL} para as misturas M1:BP2I69 aumenta com o acréscimo de moléculas de BP2I69 nas proporções. Este fato deve-se ao elevado Φ_{FL}

do composto BP2I69, em torno de 64%, quando comparado ao composto M1 que apresenta um valor de Φ_{FL} em torno de 35%.

Tabela 4.10: Rendimentos quânticos de fluorescência dos compostos M1 e BP2I69 e das misturas M1:BP2I69 nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, com concentração de $8,33 \times 10^{-4}$ g/L em clorofórmio.

M1:BP2I69	Φ_{FL} (%)
^a M1	35
^a 3:1	33
^a 2:1	35
^a 1:1	34
^b 1:2	48
^b 1:3	51
^b BP2I69	64

^a Comprimento de onda de excitação em 541 nm. ^b Comprimento de onda de excitação em 498 nm.

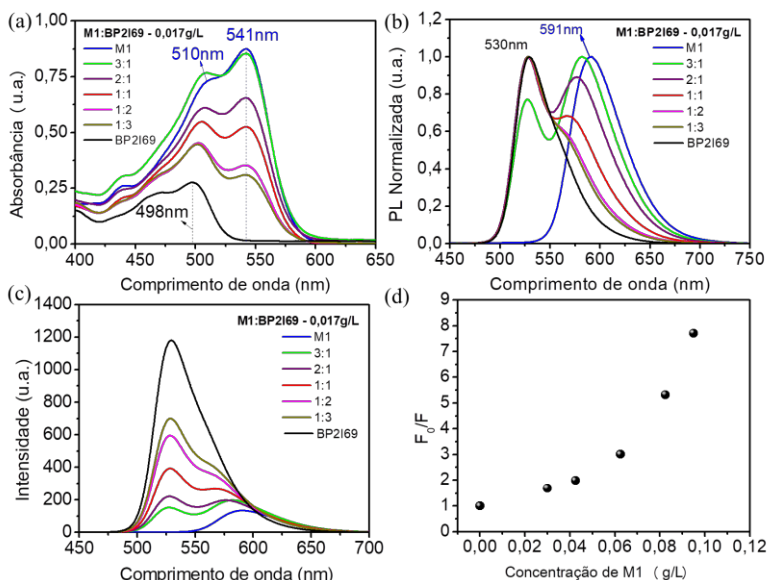
4.3.1.1 Absorção UV-vis e fotoluminescência para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio

Os espectros de absorção UV-vis e fotoluminescência dos materiais puros e das misturas na concentração de 0,017g/L estão apresentados na figura 4.27. As soluções dos compostos individuais na concentração de 0,017 g/L possuem concentração molar de $1,63 \times 10^{-5}$ mol/L para o composto M1 e $1,96 \times 10^{-5}$ mol/L para o composto BP2I69. O composto M1 apresenta máximos de absorção em 510 e 541 nm. As misturas M1:BP2I69 exibem máximos de absorção característicos do espectro de M1. No entanto, como o composto BP2I69 apresenta uma banda de absorção em 498 nm, a banda em 510 nm observada para as misturas pode ser devido a contribuição de ambos os materiais. A intensidade de absorção das misturas M1:BP2I69 é maior do que a intensidade de absorção do composto BP2I69 puro. Isto deve estar relacionado ao maior coeficiente de absorção do composto M1 em comparação ao composto BP2I69. Com o acréscimo de M1 nas misturas houve um aumento significativo da intensidade de absorção das mesmas. Em relação ao composto BP2I69 puro, as misturas apresentaram absorção em uma região mais ampla do visível, entre 400-600 nm (figura 4.27a).

A figura 4.27b mostra a fotoluminescência normalizada para as soluções de M1, BP2I69 e M1:BP2I69. O comprimento de onda de

excitação foi de 401 nm. Para as misturas M1:BP2I69, os espectros de PL normalizados mostram uma banda de emissão característica do BP2I69 em 530 nm e uma banda característica do M1, próximo de 591 nm. A partir do espectro de PL não normalizado (figura 4.27c) observa-se uma diminuição na intensidade de emissão das misturas com o acréscimo de M1.

Figura 4.27: (a) Espectros de absorção UV-vis e de (b) fotoluminescência (PL) normalizados e (c) não normalizados para os compostos M1 e BP2I69 puros e para as misturas M1:BP2I69 nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Concentração de 0,017 g/L em clorofórmio e excitação em 401 nm. (d) Gráfico de Stern-Volmer (em 530 nm) para as soluções de 0,017 g/L em função do aumento da concentração de M1.



Os valores de intensidade de emissão em 530 nm foram utilizados para gerar o gráfico de Stern-Volmer (figura 4.27d). Este gráfico pode fornecer informações quanto a cinética dos processos fotofísicos intermoleculares. Para obter o gráfico de Stern-Volmer utiliza-se o valor de máxima intensidade de emissão do BP2I69 (F_0) sem a presença do composto M1. O valor obtido para F_0 é dividido pelos valores de intensidade de emissão das misturas (F) no mesmo comprimento de onda para o qual obteve-se o valor de F_0 . Este gráfico é gerado pelos

valores de F_0/F em função do aumento da concentração do material supressor, neste caso, M1. A partir deste gráfico obtido para as misturas M1:BP2I69 é possível observar que o aumento de F_0/F em função da concentração de M1 não é linear. Este comportamento não linear (curvatura ascendente) caracteriza uma supressão na fluorescência de BP2I69 causada pela presença de M1 [109-110]. Quando um material é capaz de suprimir a intensidade de emissão do outro material ele é chamado de *quencher* [66]. Assim, devido ao comportamento de emissão das misturas com o aumento da proporção de M1, pode-se dizer que M1 atua como um *quencher* para a emissão do BP2I69.

4.3.1.2 Tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio

As medidas de tempo de vida do estado excitado foram realizadas através da técnica de TCSPC com coletas em 530 e 591 nm, correspondendo aos máximos de emissão das moléculas BP2I69 e M1, respectivamente. Os resultados estão apresentados na tabela 4.11.

Tabela 4.11: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de M1, BP2I69 e das misturas M1:BP2I69 para a concentração de 0,017 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm com coletas em 530 e 591 nm.

M1:BP2I69 (0,017g/L)	t₁ (ns)	A₁ (%)	t₂ (ns)	A₂ (%)	Φ_{FRET}	χ²	λ_{em} (nm)
M1	2,80 ± 0,02	100,00				1,054	591
3:1	10,96 ± 0,07	92,97	4,2 ± 0,6	7,03	0,62	0,972	530
3:1	10,92 ± 0,08	57,09	2,8 ± 0,1	42,91		0,945	591
2:1	11,06 ± 0,07	91,18	4,6 ± 0,5	8,82	0,58	0,979	530
2:1	11,00 ± 0,08	65,49	2,8 ± 0,2	34,51		0,962	591
1:1	11,15 ± 0,07	87,69	4,6 ± 0,4	12,31	0,58	1,026	530
1:1	11,00 ± 0,07	76,47	2,9 ± 0,3	23,53		0,961	591
1:2	11,31 ± 0,08	84,87	4,7 ± 0,4	15,17	0,57	1,046	530
1:2	11,04 ± 0,07	82,67	3,1 ± 0,4	17,33		0,965	591
1:3	11,00 ± 0,06	100,00				0,973	530
1:3	11,15 ± 0,07	89,02	3,1 ± 0,2	10,98		0,981	591
BP2I69	11,01 ± 0,06	100,00				1,007	530

Para a coleta em 591 nm, onde os dois materiais apresentam emissão, dois tempos de vida t_1 e t_2 foram observados para as misturas. Estes tempos estão associados aos tempos de vida monoméricos de $\sim 11,01$ ns e $\sim 2,80$ ns dos materiais BP2I69 e M1, respectivamente. As contribuições desses tempos, A_1 e A_2 , variam para as diferentes proporções das misturas M1:BP2I69. Com o aumento da proporção de M1 nas misturas a contribuição A_2 relacionada ao tempo t_2 aumenta. Entretanto, mesmo para a mistura 3:1 com maior quantidade de moléculas de M1, a contribuição A_2 associada ao tempo de vida monomérico de M1 é inferior à contribuição A_1 associada ao tempo de vida monomérico de BP2I69. Este fato pode estar relacionado ao Φ_{FL} , o qual é maior para o BP2I69 (64%) do que para o M1 (35%).

Para a coleta em 530 nm, os tempos de vida observados são referentes à emissão de BP2I69, uma vez que o composto M1 não exhibe emissão nesse comprimento de onda. Para a mistura 1:3 um único tempo de vida (t_1) de 11,00 ns foi obtido, sendo característico do tempo de vida monomérico da molécula BP2I69.

Para as misturas 1:2, 1:1, 2:1 e 3:1, dois tempos de vida foram observados ($t_1 \sim 11,1$ ns e $t_2 \sim 4,6$ ns). O tempo t_1 deve-se a espécie monomérica de BP2I69 com contribuição A_1 dominante para a emissão das misturas em 530 nm. O tempo t_2 diminui de 4,7 para 4,2 ns, assim como sua contribuição A_2 diminui de 15,17 para 7,03%, conforme aumenta a proporção de M1 nas misturas (a partir de 1:2 até 3:1). Devido a sobreposição espectral entre a emissão de BP2I69 e a absorção de M1, pode-se assumir que t_2 é um tempo de vida associado à transferência de energia (TE) de BP2I69 para M1. Sabe-se da literatura que a transferência de energia por Förster leva a uma redução no tempo de vida do doador (neste caso BP2I69) e na intensidade da banda de emissão do doador (neste caso em 530 nm), enquanto a intensidade da banda de emissão do aceitador (M1 em 591 nm) aumenta. Estes efeitos foram observados para as misturas M1:BP2I69 [66].

Desta forma, assumindo que ocorre TE por Förster entre BP2I69 e M1, a eficiência desta TE (Φ_{FRET}) foi calculada através da equação 15:

$$\Phi_{FRET} = 1 - \frac{t_{DA}}{t_D} \quad (15)$$

onde t_{DA} = tempo de vida do doador na presença do aceitador (neste caso, $t_{DA} = t_2$) e t_D = tempo de vida do doador na ausência do aceitador (neste caso $t_D = 11,01$ ns).

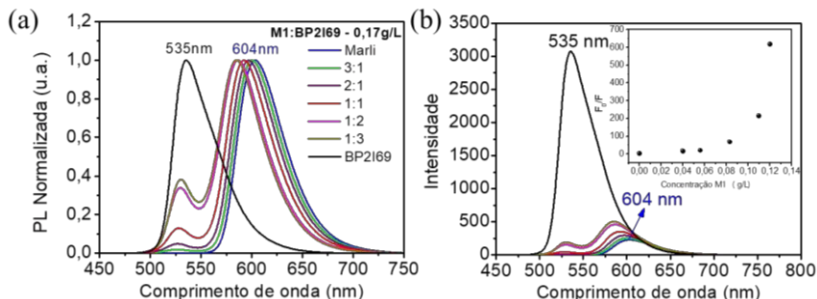
As eficiências de transferência de energia (Φ_{FRET}) estão apresentadas na tabela 4.11. A partir da tabela, observa-se que a eficiência de TE aumenta com o acréscimo de M1 nas misturas, sendo que a mistura 3:1 exibe a TE mais eficiente (0,62). O aumento da eficiência de TE com o acréscimo de M1 nas misturas corrobora com os resultados de tempo de vida do estado excitado. Uma vez que o aumento da proporção de M1 nas misturas acarreta em um aumento da eficiência de TE de BP2I69 para M1, uma redução no tempo de vida t_2 associado a TE, bem como uma redução na contribuição A_2 desse tempo, são esperadas com o aumento de M1.

4.3.1.3 Fotoluminescência para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio

A figura 4.28 apresenta os resultados das medidas de PL para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. A figura 4.28a mostra que todas as misturas exibem duas bandas de emissão. A primeira banda de emissão em torno de 535 nm é característica da emissão de BP2I69, enquanto a segunda banda em torno de 590 nm pode ser associada à emissão do composto M1. O acréscimo de moléculas de M1 desloca a segunda banda de emissão das misturas para comprimentos de onda maiores, em direção à banda de emissão característica de M1 puro (em 604 nm). Os espectros de PL não normalizados (figura 4.28b) evidenciam uma significativa redução na intensidade de emissão das misturas em 535 nm em relação ao composto BP2I69 puro, enquanto que a intensidade de emissão da banda em 590 nm é maior do que a emissão de M1 puro nesta concentração.

Na figura 4.28b é possível observar que com o aumento da concentração de 0,017 g/L (figura 4.27b-c) para 0,17 g/L, os compostos individuais M1 e BP2I69 exibem um pequeno deslocamento para comprimentos de onda maiores e um aumento na intensidade da PL. Comparando os espectros de PL obtidos para a concentração de 0,017 g/L com os espectros de PL obtidos para a concentração de 0,17 g/L, as misturas M1:BP2I69 apresentam uma maior redução na intensidade da banda característica do BP2I69 em 535 nm. Este mesmo efeito foi observado para as misturas BP2I69:H4, onde neste último caso houve uma forte supressão da banda de emissão característica do H4, conforme aumentou a proporção de BP2I69 nas misturas.

Figura 4.28: Espectros de PL: (a) normalizados e (b) não normalizados para os compostos M1, BP2I69 e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3, com concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm. O gráfico inserido corresponde ao gráfico de Stern-Volmer (em 535 nm) para as soluções de 0,17 g/L em função do aumento da concentração de M1.



A partir dos espectros de PL da figura 4.28b o gráfico de Stern-Volmer foi obtido para a concentração de 0,17 g/L. O comportamento não linear do gráfico, semelhante ao observado para a concentração de 0,017 g/L caracteriza a supressão da fluorescência de BP2I69 em 535 nm causada pela presença de M1.

4.3.1.4 Tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio

Os resultados das medidas de tempo de vida do estado excitado para a concentração de 0,17g/L estão apresentados na tabela 4.12.

Para a coleta em 591 nm, os tempos de vida t_1 e t_2 foram similares aos resultados obtidos para a concentração de 0,017 g/L com coleta neste mesmo comprimento de onda. Dois tempos de vida t_1 e t_2 associados aos tempos de vida monoméricos dos materiais BP2I69 (11,44 ns) e M1 (2,82 ns), respectivamente, foram novamente observados. Vale lembrar que nesse comprimento de onda os dois materiais contribuem para a emissão das misturas.

Para a coleta em 535 nm, onde apenas o BP2I69 exhibe emissão, as misturas apresentaram apenas um único tempo de vida, característico do composto BP2I69. Nesta concentração de 0,17 g/L não foi observado um tempo de vida associado à transferência de energia de BP2I69 para M1, conforme obtido para as misturas M1:BP2I69 na concentração de 0,017 g/L. Este resultado pode estar relacionado a maior concentração das moléculas de BP2I69 e M1 nas misturas com

concentração de 0,17 g/L, levando a mecanismos de supressão que precisam ser melhor investigados.

Tabela 4.12: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de M1, BP2I69 e das misturas M1:BP2I69, para a concentração de 0,17 g/L em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.

M1:BP2I69 (0,17g/L)	t₁ (ns)	A₁ (%)	t₂ (ns)	A₂ (%)	χ²	λ_{em} (nm)
M1	2,82 ± 0,02	100,00			1,064	604
3:1	11,06 ± 0,07	100,00	---	---	1,002	535
3:1	11,10 ± 0,09	56,91	2,8 ± 0,1	43,09	0,978	591
2:1	11,12 ± 0,07	100,00	---	---	0,968	535
2:1	11,18 ± 0,08	64,81	2,9 ± 0,2	35,19	0,962	591
1:1	11,25 ± 0,07	100,00	---	---	0,977	535
1:1	11,29 ± 0,07	79,77	3,1 ± 0,3	20,23	0,954	591
1:2	11,40 ± 0,07	100,00	---	---	0,974	535
1:2	11,36 ± 0,08	86,10	3,2 ± 0,5	13,90	0,986	591
1:3	11,49 ± 0,07	100,00	---	---	0,995	535
1:3	11,38 ± 0,08	91,50	3,1 ± 0,4	8,50	0,997	591
BP2I69	11,44 ± 0,07	100,0			0,965	535

4.3.2 Propriedades fotofísicas no estado sólido

A tabela 4.13 apresenta os resultados obtidos para o Φ_{FL} dos filmes dos compostos M1 e BP2I69 puros e para as misturas M1:BP2I69. Os valores de Φ_{FL} obtidos para as misturas 3:1, 2:1 e 1:1 estão em torno de 1%, mesmo valor encontrado para o filme de M1 puro. Este valor é muito baixo, indicando que nesses filmes o decaimento é predominantemente não radiativo. Para os filmes das misturas 1:2 e 1:3 com domínio de moléculas de BP2I69, o Φ_{FL} atingiu valores de até 7%.

Tabela 4.13: Rendimento quântico absoluto para os filmes dos materiais M1 e BP2I69 puros e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3. Os filmes foram depositados por *spin coating*.

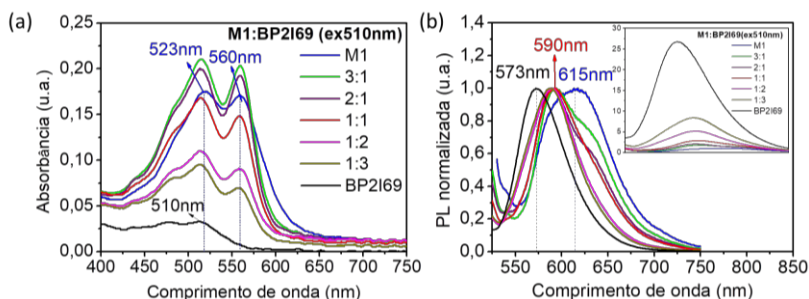
M1:BP2I69	Φ_{FL} (%)
^a M1	1
^a 3:1	1
^a 2:1	1
^a 1:1	2
^a 1:2	6
^a 1:3	7
^b BP2I69	17

^a Comprimento de onda de excitação em 523 nm. ^b Comprimento de onda de excitação em 510 nm.

4.3.2.1 Absorção UV-vis e fotoluminescência para o estado sólido

Os espectros de absorção e fotoluminescência para os filmes dos materiais M1 e BP2I69 e para as misturas M1:BP2I69 estão apresentados na figura 4.29.

Figura 4.29: (a) Absorção UV-vis; (b) Espectros de fotoluminescência (PL) normalizados e não normalizados (gráfico inserido) dos filmes dos materiais M1 e BP2I69 puros e para as misturas nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. O comprimento de onda de excitação foi de 510 nm.



Os espectros de absorção são observados em um intervalo entre 400 e 650 nm, compreendendo a região visível do espectro eletromagnético (figura 4.29a). O espectro de absorção das misturas exibe predominantemente a contribuição do composto M1, uma vez que o coeficiente de absorção de M1 é maior do que o coeficiente de absorção de BP2I69. A absorção do filme de M1 apresenta duas bandas de absorção bem definidas em 523 e 560 nm com intensidades similares.

Nos espectros de absorção das misturas também foram observados duas bandas bem definidas, onde a banda de absorção em 560 nm é característica apenas do composto M1.

Os espectros de PL dos filmes (figura 4.29b) foram obtidos através da excitação em 510 nm. O filme de M1 exibe uma única banda de emissão centrada em 615 nm com perda da estrutura vibrônica. A supressão da intensidade de emissão do filme de M1, em relação à intensidade de emissão em solução, geralmente está associada aos efeitos de agregação molecular [66]. A baixa emissão de M1 em filme também é evidenciada pelo baixo valor de Φ_{FL} de 1 %. O efeito de supressão da emissão devido à formação de agregados moleculares também foi observado para o composto BP2I69 a partir de solução para filme com uma redução do Φ_{FL} de 64 % para 17 %, respectivamente.

Para as misturas, a intensidade de emissão diminui com o aumento de moléculas de M1 nas proporções. Os espectros de PL normalizados mostram que o máximo de emissão das misturas coincide com o ponto de cruzamento dos espectros de PL dos filmes de BP2I69 e M1 puros, em torno de 590 nm. Este efeito pode ter origem na soma espectral da emissão de cada um dos compostos individuais.

4.3.2.2 Tempo de vida do estado excitado para o estado sólido

A tabela 4.14 apresenta os resultados para as medidas de tempo de vida do estado excitado obtidas a partir dos filmes de BP2I69, M1 e das misturas. Para as misturas, a emissão foi coletada em 590 nm, correspondendo ao comprimento de onda de máxima emissão. Para os filmes dos materiais individuais, M1 e BP2I69, as medidas foram realizadas com coletas em 603 nm e 573 nm, respectivamente. No caso dos filmes das misturas 3:1, 2:1 e 1:1, os quais praticamente não exibem emissão, os resultados obtidos serão utilizados apenas como critério de comparação, pois as intensidades de fluorescência e os valores de Φ_{FL} serem muito baixos, dificultando uma análise fotofísica clara.

Tabela 4.14: Tempos de vida obtidos a partir dos ajustes dos decaimentos de emissão dos CLs puros e das misturas M1:BP2I69 em filme. O comprimento de onda de excitação foi de 401 nm.

M1:BP2I69 (Filme)	t_1 (ns)	A_1 (%)	t_2 (ns)	A_2 (%)	t_3 (ns)	A_3 (%)	t_4 (ns)	A_4 (%)	t_5 (ns)	A_5 (%)	χ^2	λ_{em} (nm)
M1					2,7 ± 0,2	0,58	0,44 ± 0,02	6,05	0,077 ± 0,002	93,37	0,994	603
3:1			4,2 ± 0,1	2,45			0,56 ± 0,03	10,39	0,08 ± 0,02	87,21	0,902	590
2:1			6,3 ± 0,2	2,99			0,89 ± 0,06	10,11	0,11 ± 0,02	86,89	0,935	590
1:1	12,3 ± 0,2	9,62			2,4 ± 0,3	10,82			0,14 ± 0,01	79,56	0,981	590
1:2	14,6 ± 0,1	26,40			2,7 ± 0,4	14,08			0,13 ± 0,02	59,52	1,011	590
1:3	15,4 ± 0,1	35,33	4,2 ± 0,3	16,93					0,16 ± 0,03	47,73	1,013	590
BP2I69	22,9 ± 0,2	58,07	7,3 ± 0,8	15,96			0,6 ± 0,2	25,97			0,969	573

Para o filme de BP2I69, o tempo de vida t_1 de 22,9 ns sugere evidências de emissão de excímeros, enquanto os tempos t_2 e t_4 de 7,3 ns e 0,6 ns, respectivamente, estão relacionados à emissão de agregados fluorescentes, conforme já discutido na seção 4.1.4.

Para o filme de M1, o tempo de vida t_5 em torno de 0,077 ns está associado à emissão de agregados gerados pelas interações π -stacking, sendo dominante para a emissão de M1, com uma contribuição de ~93%. O tempo de vida de 2,7 ns, para o filme puro de M1 coincide com o tempo de vida monomérico obtido em solução. Contudo, a contribuição desse tempo para a emissão do filme é inferior a 1%, justificando os baixos valores de intensidade de emissão e de Φ_{FL} obtidos.

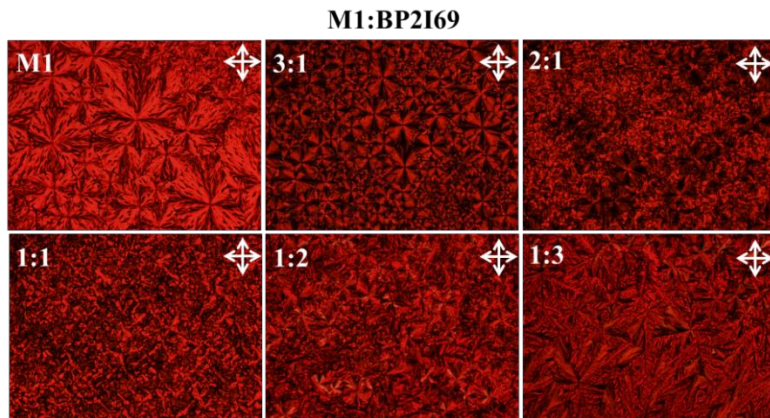
Para as misturas 1:3, 1:2 e 1:1, um tempo t_1 mais longo foi observado. Com o aumento de M1 nestas misturas, percebe-se uma redução no valor desse tempo t_1 , assim como para a contribuição A_1 relacionada a ele. Este fato pode estar associado a uma possível transferência de energia a partir de excímeros de BP2I69 para agregados de M1, uma vez que a contribuição A_5 associada ao tempo característico de agregados de M1 aumenta consideravelmente com o aumento de M1 nestas misturas.

Nas misturas 1:3, 2:1 e 3:1 o tempo t_2 pode estar associado ao tempo de 7,3 ns apresentado pelo filme de BP2I69. Como este tempo para o filme de BP2I69 corresponde à emissão de espécies de agregadas, os tempos t_2 observados para as misturas podem indicar uma transferência de energia de BP2I69 para M1. Por fim, o tempo t_3 observado para as misturas 1:2 e 1:1 pode ser associado à espécie monomérica de M1, corroborando com a hipótese de que o BP2I69 está transferindo energia para as moléculas de M1.

4.3.3 Propriedades mesomórficas das misturas M1:BP2I69

A figura 4.30 mostra as texturas ópticas obtidas para as misturas M1:BP2I69 e para M1 puro. As micrografias foram capturadas a temperatura ambiente após o resfriamento das amostras a partir da fase Iso com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 4.30: Texturas ópticas observadas para as misturas M1:BP2I69 nas proporções 3:1; 2:1; 1:1; 1:2 e 1:3. As imagens foram capturadas a temperatura ambiente, após resfriamento a taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com as amostras confinadas entre duas lamínulas de vidro e colocadas entre os polarizadores cruzados do microscópio óptico. As amostras possuem espessura da ordem de micrômetros e a ampliação das imagens é de $100\times$. A barra de escala corresponde a $100\text{ }\mu\text{m}$.



Para a mistura 3:1 é possível observar uma textura predominantemente do tipo focal cônica. Esta textura é característica da mesofase Col_h com alinhamento planar degenerado. A característica desses domínios é semelhante ao obtido para a amostra do composto M1 puro. Por outro lado, a mistura 1:3 com maior proporção de BP2I69 apresentou principalmente domínios homeotrópicos com crescimento dendrítico. Estes domínios são típicos do composto BP2I69 (ver figura 4.2).

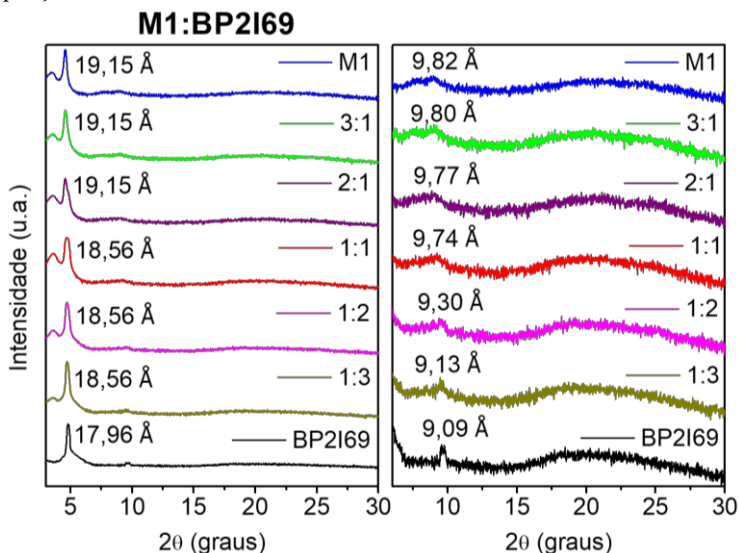
As proporções 2:1, 1:1 e 1:2 apresentaram texturas que revelam uma mistura homogênea dos domínios característicos dos compostos M1 e BP2I69 individuais, indicando uma miscibilidade uniforme entre eles, onde não é possível observar segregação de fase.

As medidas de DRX foram realizadas para os filmes das misturas M1:BP2I69 e dos compostos M1 e BP2I69 depositados por *drop*

casting. A figura 4.31 apresenta os difratogramas obtidos para estes filmes. Todas as amostras apresentaram o pico (100) associado ao diâmetro molecular, sendo que as misturas 3:1 e 2:1, com domínio de M1, apresentaram o mesmo valor medido para o composto M1 puro ($\sim 19,15\text{\AA}$). Já para as misturas 1:1, 1:2 e 1:3 foi obtido o valor de $18,56\text{\AA}$, correspondendo a um valor intermediário aos valores obtidos para os compostos individuais. Aumentando a proporção de M1 nas misturas, o diâmetro molecular aumentou até atingir o valor do composto M1 puro.

As misturas e os materiais individuais também exibiram o pico referente a reflexão (200), esperado para um arranjo colunar hexagonal. Aumentando a proporção de M1 nas misturas o espaçamento correspondente a esta reflexão também aumentou.

Figura 4.31: Difratogramas obtidos para os filmes depositados por *drop casting* para os compostos individuais e para as misturas M1:BP2I69 em diferentes proporções.



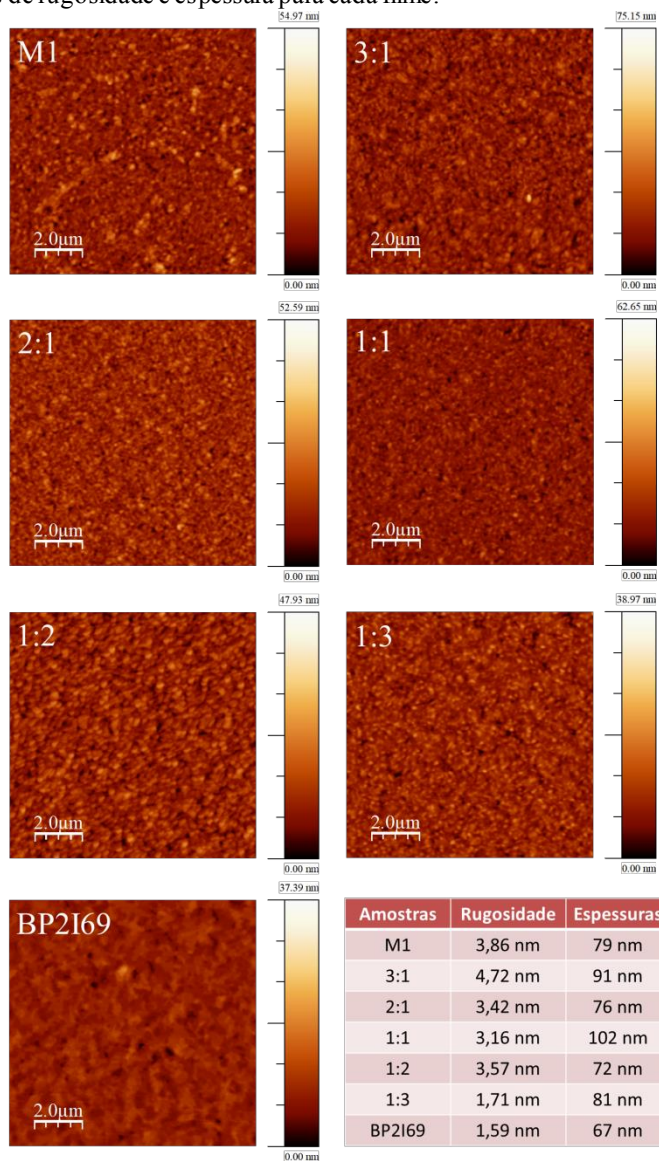
4.3.4 Propriedades morfológicas das misturas M1:BP2I69

Os estudos das morfologias e das espessuras dos filmes dos materiais individuais e das misturas M1:BP2I69 foram realizados através das medidas de AFM. A figura 4.32 mostra as imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) e os valores de rugosidade e espessura para os filmes finos. Todas as amostras apresentaram uma cobertura homogênea da superfície. Nas imagens de AFM obtidas para as misturas foram observados domínios granulares característicos do filme fino de M1. A presença destes domínios elevou a rugosidade dos filmes das misturas em relação ao filme de BP2I69 puro.

As espessuras obtidas para os filmes das misturas estão coerentes com as espessuras medidas para os filmes dos compostos individuais, sendo que a presença do composto M1 nas misturas resultou em filmes mais espessos em relação ao filme do composto BP2I69 puro. Em todos os casos, as espessuras e rugosidades obtidas são apropriadas para aplicações destes filmes em dispositivos eletrônicos.

Para a mesma concentração de 10 g/L, o filme de BP2I69 puro apresentou menor espessura e menor rugosidade. O filme mais espesso foi obtido para a mistura 1:1 com 102 nm de espessura. O filme mais rugoso (4,72 nm) foi obtido para a mistura 3:1 com a maior proporção de M1. A menor rugosidade foi obtida para o filme da mistura 1:3 (1,71 nm) com maior proporção de BP2I69. Assim, o composto BP2I69 favorece uma superfície mais suave para os filmes das misturas. Apesar disso, o aspecto morfológico granular característico do filme de M1 puro foi preservado mesmo para as misturas com menor proporção de M1.

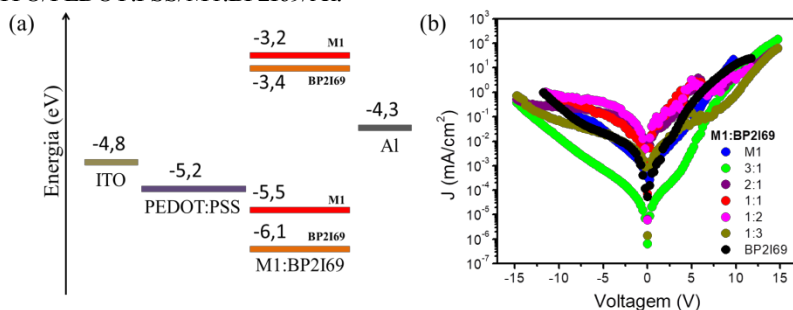
Figura 4.32: Imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) da superfície dos filmes finos dos CLs individuais e das misturas M1:BP2I69. A tabela inserida mostra os valores de rugosidade e espessura para cada filme.



4.3.5 Propriedades elétricas das misturas M1:BP2I69

A figura 4.33a apresenta a estrutura e o diagrama de energia dos dispositivos produzidos para a caracterização das propriedades elétricas das misturas M1:BP2I69. Pelo diagrama de energia é possível observar que a injeção de buracos a partir do PEDOT:PSS no HOMO do composto M1 é favorecida em relação à injeção de buracos a partir do PEDOT:PSS no HOMO do composto BP2I69. A barreira energética entre a função trabalho do PEDOT:PSS e o HOMO de M1 é de 0,3 eV, enquanto a barreira energética entre o PEDOT:PSS e o HOMO de BP2I69 é de 0,9 eV. Entretanto, a barreira para injeção de elétrons a partir do Al para o LUMO dos materiais individuais é similar, sendo de 0,9 eV para o BP2I69 e 1,1 eV para o M1. Assim, de acordo com os níveis de energia HOMO e LUMO dos compostos individuais, M1 atua como material doador de elétrons, possuindo menor potencial de ionização, enquanto BP2I69 atua como aceitador de elétrons, apresentando maior afinidade eletrônica.

Figura 4.33: (a) Representação esquemática do diagrama de energia correspondente aos dispositivos das misturas. (b) Densidade de corrente em função da tensão aplicada. Estrutura dos dispositivos: ITO/PEDOT:PSS/M1:BP2I69/Al.



Fonte: Os valores das funções trabalho dos eletrodos ITO, PEDOT:PSS e Al foram retirados da referência [85]. Os valores de HOMO e LUMO para M1 e BP2I69 foram retirados das referências [98,111], respectivamente.

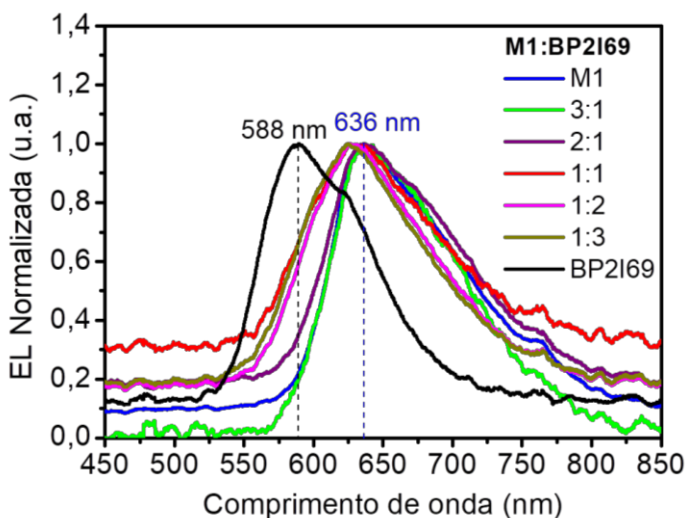
A figura 4.33b mostra as curvas ($J \times V$) para os dispositivos das misturas. Os dispositivos foram produzidos na estrutura ITO/PEDOT:PSS/M1:BP2I69/Al. Apesar do fraco comportamento de diodo observado para os dispositivos das misturas M1:BP2I69, eles

apresentaram desempenho superior aos dispositivos das misturas BP2I69:H4.

Os dispositivos dos materiais individuais, M1 e BP2I69, apresentaram valores de retificação de corrente de 97 e 25 vezes, respectivamente. Os dispositivos das misturas não apresentaram melhoras significativas em relação aos dispositivos dos materiais individuais. Para as proporções 3:1 e 1:3, com maior quantidade de M1 e de BP2I69, respectivamente, o desempenho dos dispositivos foi inferior ao desempenho dos dispositivos dos materiais individuais.

As medidas de EL foram realizadas para avaliar uma possível transferência de carga entre os materiais M1 e BP2I69 com formação do *exciplex*. A figura 4.34 apresenta o espectro de EL para os dispositivos das misturas M1:BP2I69 e para os materiais individuais. A resposta da EL das misturas possui o perfil e a posição do máximo de emissão semelhante ao observado para o composto M1 puro, sugerindo que a recombinação do éxciton ocorre preferencialmente neste composto.

Figura 4.34: Espectros de eletroluminescência obtidos a partir dos dispositivos dos compostos puros e das misturas M1:BP2I69 nas proporções de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3.



A posição do máximo de EL não depende apenas das barreiras de injeção para os portadores de carga, mas também da mobilidade e eficiência do transporte de elétrons e buracos pelos materiais

envolvidos. A tabela 4.15 apresenta os valores de mobilidade de elétrons (μ_e), buracos (μ_b) e mobilidade efetiva (μ_{ef}) obtidos para os compostos M1 e BP2I69. Os valores de mobilidade para o composto M1 foram retirados da dissertação de mestrado da M^a. Simone Venturim Bernardino para critérios de comparação [26]. A mobilidade de elétrons e a mobilidade efetiva do composto BP2I69 foram apresentadas na seção 4.1.5. Entretanto, a mobilidade de buracos não foi obtida para o composto BP2I69, uma vez que os dispositivos para a estrutura ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Au apresentaram curto circuito.

Tabela 4.15: Valores de mobilidade de elétrons, buracos e mobilidade efetiva obtidos a partir da estrutura ITO/PEDOT:PSS/CL/A1 e para o campo elétrico de 1×10^6 V/cm.

Materiais	μ_e (cm²/Vs)	μ_b (cm²/Vs)	μ_{ef} (cm²/Vs)
^aM1	8×10^{-6}	9×10^{-5}	8×10^{-6}
BP2I69	4×10^{-7}	-	1×10^{-4}

^a Os valores de mobilidade foram retirados da referência [24].

Com base no diagrama de energia dos dispositivos, M1 atua como doador de elétrons, e BP2I69 atua como aceitador de elétrons. Para um equilíbrio de cargas e uma recombinação eficiente, a mobilidade de buracos para M1 e a mobilidade de elétrons para BP2I69 deveriam ser similares. Entretanto, a tabela 4.15 mostra que a μ_b para M1 é pelo menos duas ordens de grandeza maior do que a μ_e para BP2I69. Este desbalanceamento poderia resultar em uma recombinação do éxciton no composto BP2I69. Contudo, o máximo da EL para as misturas é próximo (ou coincide) com o máximo observado para o dispositivo de M1 puro. Levando em conta que na interface entre os materiais M1 e BP2I69 pode haver a formação de estados exciplexos com energia $\sim 2,1$ eV ($E_{HOMO}(M1) - E_{LUMO}(BP2I69)$), a EL resultante dos dispositivos das misturas poderia ser atribuída a uma transferência de carga entre M1 e BP2I69. A posição do máximo de EL para as misturas é coerente com esta hipótese, já que para M1, $E_{HOMO} - E_{LUMO} = 2,3$ eV.

A tabela 4.15 também mostra os valores de mobilidade efetiva para os materiais puros considerando um mesmo campo elétrico. O dispositivo de BP2I69 apresentou mobilidade efetiva uma ordem de grandeza maior do que o dispositivo de M1.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A caracterização do CL BP2I69 baseado no centro aromático benzoperileno foi realizada a fim de verificar o potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos, em especial nas OSCs. Os estudos das propriedades térmicas e mesomórficas foram realizados através das técnicas de TGA, DSC, MOLP e DRX, as quais revelaram que o CL possui estabilidade térmica até 350 °C e mesofase colunar hexagonal bem organizada (apresentando simetria *six-fold*) em um amplo intervalo de temperatura, incluindo a temperatura ambiente. As caracterizações fotofísicas mostraram que o composto exibe absorção e emissão de luz na região visível do espectro eletromagnético, com elevado rendimento quântico de 64% em solução. O tempo de vida do estado excitado foi obtido através da técnica de TCSPC, onde a molécula de BP2I69 exibiu um tempo de vida de 11 ns em solução, atribuído à emissão monomolecular. Em filme, a emissão do composto BP2I69 foi dominada pela formação de estados excímeros e espécies agregadas, com tempos de vida de 22,9 ns (excímeros), 7,3 ns e 0,6 ns (agregados). A investigação do alinhamento homeotrópico em filme fino aberto apresentou resultados promissores, uma vez que regiões com domínios de crescimento dendrítico foram observadas. A partir das medidas elétricas de $J \times V$ foi possível aplicar o modelo teórico para a obtenção da mobilidade de elétrons e da mobilidade efetiva de BP2I69 nas estruturas de dispositivo Al/BP2I69/Al e ITO/PEDOT:PSS/BP2I69/Al, respectivamente. Para o campo elétrico de 1×10^6 V/cm, estes valores de mobilidade foram de 4×10^{-7} cm²/Vs e $1,24 \times 10^{-4}$ cm²/Vs, respectivamente.

O estudo das combinações BP2I69:H4 e M1:BP2I69, em solução e em filme, foi realizado a fim de investigar os processos de transferência de carga e energia nestes sistemas.

A caracterização fotofísica dos compostos BP2I69 e H4 individuais e das misturas BP2I69:H4 foi realizada através de medidas de absorção UV-vis, fluorescência estacionária e fluorescência resolvida no tempo. Em solução, para a concentração de 0,17 g/L, a molécula H4 exibiu emissão de fluorescência atrasada originada de uma ATT. Entretanto, para os filmes do composto H4 a emissão de FL atrasada não foi observada devido a forte agregação molecular. Os espectros de emissão dos filmes finos das misturas BP2I69:H4 apresentaram uma significativa supressão da intensidade de emissão e um *red-shift* do máximo de emissão quando comparados aos espectros dos filmes dos materiais individuais. Interessantemente, as medidas de tempo de vida

do estado excitado e de emissão resolvida no tempo mostraram que os filmes das misturas BP2I69:H4 exibem fluorescência atrasada originada da ATT das moléculas de H4 com transferência de energia para as moléculas de BP2I69, que então emite FL a partir do estado singlete. Nestas misturas, as moléculas de BP2I69 atuam como espaçadoras para as moléculas de H4, permitindo que a ATT aconteça. As caracterizações mesomórficas foram investigadas por DSC, MOLP e DRX, as quais indicaram uma boa miscibilidade entre os compostos BP2I69 e H4. Os espectros de eletroluminescência dos dispositivos das misturas BP2I69:H4 indicaram que o resultado da EL é atribuído ao composto BP2I69, concordando com o resultado observado para a PL das misturas. O estudo para a obtenção do alinhamento homeotrópico de filmes finos na estrutura de bicamada foi realizado para os compostos BP2I69 e H4. Através das imagens de MOLP, observou-se que o alinhamento homeotrópico obtido para a camada de H4 induziu uma orientação *face-on* na camada de BP2I69, obtendo-se, portanto, uma bicamada orientada. Este resultado é bastante promissor, uma vez que até o presente momento nenhum dispositivo de bicamada totalmente orientada foi relatado na literatura.

Para a combinação M1:BP2I69, os resultados de tempo de vida do estado excitado em solução, para a concentração de 0,017 g/L, indicaram uma redução do tempo de vida da molécula de BP2I69 com o aumento de M1 nas proporções, a qual está associada a uma transferência de energia por FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*) do material BP2I69 para o material M1. Para a emissão dos filmes finos das misturas M1:BP2I69 observaram-se tempos de vida característicos da transferência de energia tanto de estados excímeros quanto de agregados de BP2I69 para agregados de M1. A emissão dos filmes para estas misturas teve contribuição dominante dos agregados π -*stacking* de M1, os quais são caracterizados por curtos tempos de emissão, da ordem de picossegundos. Os espectros de eletroluminescência para os dispositivos das misturas M1:BP2I69 exibiram comprimento de onda máximo e perfil da banda de emissão semelhante à eletroluminescência apresentada pelo dispositivo de M1 puro.

A pesquisa teve como foco o desenvolvimento e caracterização de materiais líquido cristalinos para aplicação em eletrônica orgânica, a qual constitui um tema bastante atual e de extrema relevância científica e tecnológica para o progresso do país, onde a realização desse trabalho contribuiu fortemente para a caracterização de novos materiais com potencial para aplicações dentro dessa área.

Através dos resultados obtidos neste trabalho, a aplicação desses materiais é bastante promissora em dispositivos optoeletrônicos, em especial em OLEDs e OSCs. Sendo assim, como perspectivas futuras podemos citar:

- * A otimização do alinhamento homeotrópico em filmes finos abertos para o CL BP2I69, buscando tratamentos de superfícies e substratos com diferentes energias de superfície;

- * A produção e caracterização elétrica de dispositivos de BP2I69 em uma estrutura que favoreça apenas a injeção de buracos, com intuito se obter a mobilidade de buracos do CL;

- * A caracterização de um CL homólogo, porém com cadeias laterais mais longas do que as presentes na molécula BP2I69, para diminuir a temperatura de transição de fase e facilitar os tratamentos para alinhamento homeotrópico em filmes finos confinados. Este CL inédito já foi sintetizado pelo Dr. Harald Bock;

- * O estudo de tratamentos térmicos para as misturas a fim de se obter melhorias na cristalinidade, alinhamentos das mesofase, morfologia e nas propriedades elétricas dos dispositivos das misturas;

- * O estudo sistemático do alinhamento homeotrópico obtido para a combinação BP2I69:H4 na estrutura de bicamada com aplicação em dispositivos;

- * A análise mais aprofundada dos dados obtidos pelo gráfico de Stern-Volmer, a fim de se estudar os mecanismos de supressão dinâmica e estática, os quais podem estar ocorrendo na mistura M1:BP2I69;

- * Medidas de emissão resolvida no tempo para as misturas M1:BP2I69 a fim de obter um melhor entendimento dos processos de transferência de carga e energia para esse sistema;

- * A produção e caracterização de dispositivos na estrutura de OSCs para as combinações BP2I69:H4 e M1:BP2I69.

6 REFERÊNCIAS

1. Koch, N. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. **ChemPhysChem**, v. 8, n. 10, p. 1438-1455, 2007. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.200700177> >.
2. Facchetti, A. Made to order. **Nature Materials**, v. 12, p. 598, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3686> >.
3. Ruiz, C. et al. Organic Semiconductors toward Electronic Devices: High Mobility and Easy Processability. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 11, p. 1428-1436, 2012/06/07 2012. ISSN 1948-7185. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jz300251u> >.
4. Heliatek sets new Organic Photovoltaic world record efficiency of 13.2%. 2016. Disponível em: < <http://www.heliatek.com> >. Acesso em: 29-07-18.
5. New World Record Efficiency of 25.7% for Both Sides-Contacted Monocrystalline Silicon Solar Cell. 2017. Disponível em: < <https://www.ise.fraunhofer.de> >. Acesso em: 29-07-18.
6. Yilmaz Canli, N. et al. Bilayer polymer/fullerene solar cells with a liquid crystal. **Thin Solid Films**, v. 560, p. 71-76, 2014/06/02/ 2014. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060901301937> >.
7. Kumar, S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 1, p. 83-109, 2006. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B506619K> >.
8. Iino, H.; Usui, T.; Hanna, J.-i. Liquid crystals for organic thin-film transistors. **Nature Communications**, v. 6, p. 6828, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7828> >.
9. Zucchi, G. et al. Miscibility between Differently Shaped Mesogens: Structural and Morphological Study of a Phthalocyanine-Perylene Binary System. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 16, p. 5448-5457, 2009/04/23 2009. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jp809591h> >.
10. Li, J.-S. et al. Photosensitive polyoxometalate-induced formation of thermotropic liquid crystal nanomaterial and its photovoltaic effect. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 8194-8198, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA13005G> >.
11. Högberg, D. et al. Nanostructured Two-Component Liquid-Crystalline Electrolytes for High-Temperature Dye-Sensitized

- Solar Cells. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 22, p. 6496-6502, 2014/11/25 2014. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cm503090z> >.
12. Kumar, M.; Kumar, S. Liquid crystals in photovoltaics: a new generation of organic photovoltaics. **Polymer Journal**, v. 49, p. 85, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/pj.2016.109> >.
 13. Zheng, Q. et al. Efficiency improvement in organic solar cells by inserting a discotic liquid crystal. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 8, p. 2200-2205, 2011/08/01/ 2011. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024811001772> >.
 14. Jeong, S. et al. Improved efficiency of bulk heterojunction poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester photovoltaic devices using discotic liquid crystal additives. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 18, p. 183305, 2010. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3395391> >.
 15. Ahipa, T. N.; Anoop, K. M.; Pai, R. K. Hexagonal columnar liquid crystals as a processing additive to a P3HT:PCBM photoactive layer. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 11, p. 8439-8445, 2015. ISSN 1144-0546. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5NJ01350J> >.
 16. Liao, X. et al. Crystallization and Optical Compensation by Fluorinated Rod Liquid Crystals for Ternary Organic Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 33, p. 18462-18472, 2016/08/25 2016. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05887> >.
 17. Zhang, G. et al. High-Performance Ternary Organic Solar Cell Enabled by a Thick Active Layer Containing a Liquid Crystalline Small Molecule Donor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 6, p. 2387-2395, 2017/02/15 2017. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11991> >.
 18. Shin, W. et al. Self-Organizing Mesomorphic Diketopyrrolopyrrole Derivatives for Efficient Solution-Processed Organic Solar Cells. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 12, p. 2549-2556, 2013/06/25 2013. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cm401244x> >.
 19. Pfaff, M. et al. Bulk Heterojunction Nanomorphology of Fluorenyl Hexa-peri-hexabenzocoronene–Fullerene Blend Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11554-

- 11562, 2013/11/27 2013. ISSN 1944-8244. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/am4044085> >.
20. Sun, K. et al. A molecular nematic liquid crystalline material for high-performance organic photovoltaics. **Nature Communications**, v. 6, p. 6013, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7013> >.
21. Eccher, J. et al. Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11935-11943, 2013/11/27 2013. ISSN 1944-8244. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/am403681q> >.
22. Eccher, J. et al. Thermal Evaporation versus Spin-Coating: Electrical Performance in Columnar Liquid Crystal OLEDs. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 30, p. 16374-16381, 2015/08/05 2015. ISSN 1944-8244. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03496> >.
23. Sergejev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 12, p. 1902-1929, 2007. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B417320C> >.
24. Eccher, J. **Cristais Líquidos Discóticos Como Semicondutores Orgânicos Para Aplicações Eletrônicas**. 2014. 263 (Doutorado). Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
25. Eccher, J. et al. Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives. **Journal of Luminescence**, v. 180, p. 31-37, 2016/12/01/ 2016. ISSN 0022-2313. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231316301958> >.
26. Bernardino, S. V. **Caracterização De Cristais Líquidos Colunares Para Aplicações Em Dispositivos Optoeletrônicos**. 2017. 186 (Mestrado). Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
27. Alves, A. L. **Caracterização De Cristais Líquidos Discóticos Derivados De Pireno E Perileno Para Aplicações Em Eletrônica Orgânica**. 2017. 218 (Mestrado). Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
28. Apostol, P. et al. High rectification in organic diodes based on liquid crystalline phthalocyanines. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 48, p. 32390-32397, 2015. ISSN 1463-9076. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP05582B> >.
29. Köhler, A.; Bässler, H. **Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction**. Wiley-VCH 2015.

30. Brütting, W. **Physics of Organic Semiconductors**. Wiley-VCH, 2005.
31. Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. John Wiley & Sons, 2005. 703.
32. Kumar, P. **Organic Solar Cells: Device Physics, Processing, Degradation, and Prevention**. Press, C. 2016.
33. Kraner, S. et al. Design Proposals for Organic Materials Exhibiting a Low Exciton Binding Energy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 40, p. 22820-22825, 2015/10/08 2015. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07097> >.
34. Kalogirou, S. **McEvoy's Handbook of Photovoltaics**. Press, A. 2018.
35. Coutinho, D. J. **Estudos Sobre Fotogeração, Efeitos De Interface E De Transporte de Portadores Em Células Solares Orgânicas**. 2015. 127 (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
36. Doi, M. **Soft Matter Physics**. Press, O. U. 2013.
37. Müllen, K.; Scherf, U. **Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications**. Wiley-vch 2006.
38. Chaikin, P. M.; Lubensky, T. C. **Principles of Condensed Matter Physics**. Press, C. U. 1995.
39. O'Neill, M.; Kelly, S. M.; Bushby, R. J. **Liquid Crystalline Semiconductors. Materials, properties and application**. Springer 2013.
40. Khoo, I. **Liquid Crystals**. Sons, J. W. 2007.
41. Andrienko, D. Introduction to liquid crystals. **Journal of Molecular Liquids**, 2018/02/03/ 2018. ISSN 0167-7322. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773221735314X> >.
42. Formariz, T. P. et al. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **2005**, v. 41, n. 3, p. 13, 2005-09-01 2005. ISSN 1809-4562. Disponível em: < <https://www.revistas.usp.br/rbcf/article/view/44060> >.
43. Kumar, S. **Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers**. Press, C. 2011.
44. Abatti, P. P. **Síntese de compostos curvados contendo derivados de enxofre como grupos espaçadores**. 2015. (TCC). Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
45. Li, Q. **Nanomaterials for Sustainable Energy**. Springer 2016.
46. Tipler, P. **Física para Cientistas e Engenheiros: Eletricidade E Magnetismo, Óptica**. LTC 2009.

47. Kaafarani, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 378-396, 2011/02/08 2011. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cm102117c> >.
48. Eichhorn, S. H. et al. Alignment of Discotic Liquid Crystals. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 397, n. 1, p. 47-58, 2003/01/01 2003. ISSN 1542-1406. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/15421400390213708> >.
49. James, C. et al. Controlled Planar Alignment of Discotic Liquid Crystals in Microchannels Made Using SU8 Photoresist. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 48, p. 5997-6006, 2013. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201301613> >.
50. Al-Lawati, Z. H.; Bushby, R. J.; Evans, S. D. Alignment of a Columnar Hexagonal Discotic Liquid Crystal on Self-Assembled Monolayers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 15, p. 7533-7539, 2013/04/18 2013. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jp3111056> >.
51. Takatoh, K. et al. **Alignment Technology and Applications of Liquid Crystal Devices**. Press, C. 2005.
52. Mobility. 2007. Acesso em: Agosto 08, 2018.
53. Ferreira, M. **Síntese e caracterização de novos cristais líquidos curvados e discóticos**. 2016. Tese (Doutorado). Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
54. Wöhrle, T. et al. Discotic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1139-1241, 2016/02/10 2016. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00190> >.
55. Pisula, W. et al. Pronounced Supramolecular Order in Discotic Donor–Acceptor Mixtures. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 5, p. 819-823, 2006. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200500669> >.
56. Ma, D.; Chen, Y. **Organic Semiconductor Heterojunctions and Its Application in Organic Light-Emitting Diodes**. Springer 2017.
57. Li, Q. **Liquid Crystals Beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications**. Wiley-vch 2012.
58. Feng, X. et al. Towards high charge-carrier mobilities by rational design of the shape and periphery of discotics. **Nature Materials**, v. 8, p. 421, 2009. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2427> >.
59. O'Neill, M.; Kelly, S. M. Liquid Crystals for Charge Transport, Luminescence, and Photonics. **Advanced Materials**, v. 15, n. 14,

- p. 1135-1146, 2003. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200300009> >.
60. Keum, C.-M. et al. Tuning charge carrier transport and optical birefringence in liquid-crystalline thin films: A new design space for organic light-emitting diodes. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 699, 2018/01/15 2018. ISSN 2045-2322. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19157-9> >.
61. Liedtke, A. et al. White-Light OLEDs Using Liquid Crystal Polymer Networks. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 11, p. 3579-3586, 2008/06/01 2008. ISSN 0897-4756. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cm702925f> >.
62. Gupta, R. K. et al. Thin films of discotic liquid crystals and their applications. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 13-15, p. 2079-2091, 2016/12/07 2016. ISSN 0267-8292. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1195454> >.
63. Gupta, R. K. et al. Electroluminescent room temperature columnar liquid crystals based on bay-annulated perylene tetraesters. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 7, p. 1767-1781, 2017. ISSN 2050-7526. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C6TC04166C> >.
64. Setia, S. et al. Applications of liquid crystals in biosensing and organic light-emitting devices: future aspects. **Liquid Crystals**, v. 43, n. 13-15, p. 2009-2050, 2016/12/07 2016. ISSN 0267-8292. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1213002> >.
65. López-Varo, P. et al. Boundary condition model for the simulation of organic solar cells. **Organic Electronics**, v. 48, p. 85-95, 2017/09/01/ 2017. ISSN 1566-1199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119917302434> >.
66. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-vch 2012.
67. Jaffe, H. H.; Miller, A. L. The fates of electronic excitation energy. **Journal of Chemical Education**, v. 43, n. 9, p. 469, 1966/09/01 1966. ISSN 0021-9584. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ed043p469> >.
68. Talhavini, M.; Atvars, T. D. Z. Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros. **Química Nova**, v. 21, p. 332-336, 1998. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000300015&nrm=iso >.

69. Kalinowski, J. **Excimers and exciplexes in organic electroluminescence**. 2009.
70. Souza, E. R.; Sigoli, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, p. 1841-1847, 2012. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000900024&nrm=iso >.
71. Piliego, C.; Loi, M. A. Charge transfer state in highly efficient polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 4141-4150, 2012. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C2JM15027A> >.
72. Murawski, C.; Leo, K.; Gather, M. C. Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 25, n. 47, p. 6801-6827, 2013. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201301603> >.
73. Brédas, J.-L. et al. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 11, p. 4971-5004, 2004/11/01 2004. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cr040084k> >.
74. Hellström, S. et al. Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells. **Dalton Transactions**, n. 45, p. 10032-10039, 2009. ISSN 1477-9226. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B913769F> >.
75. Würth, C. et al. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. **Nature Protocols**, v. 8, p. 1535, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nprot.2013.087> >.
76. Birks, J. B. Fluorescence Quantum Yield Measurements. **Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 389-400, 1976.
77. Aydemir, M. **Investigation of delayed fluorescence phenomena in conjugated molecules using time-resolved laser spectroscopy**. 2016. 256 (Doutorado). University of Durham, Durham.
78. Costa, C. B. **Propriedades Fotofísicas da Hidróxido Ftalocianina de Alumínio em diferentes meios**. 2016. 111 Dissertação (Mestrado). Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

79. Postacchini, B. B. **Fotofísica em heteroestruturas contendo o polímero emissor PPV e espécies supressoras**. 2009. 145 Tese (Doutorado). Física, Universidade de São Paulo, São Carlos.
80. Faria, G. C. **Structure and dynamics of poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl-co-benzothiadiazole) (F8BT) and corrections with its electrical properties**. 2011. 184 Tese (Doutorado). Física, Universidade de São Paulo e Technischen Universität Darmstadt, São Carlos/Darmstadt.
81. Hertel, D.; Bäessler, H. Photoconduction in Amorphous Organic Solids. **ChemPhysChem**, v. 9, n. 5, p. 666-688, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.200700575> < >.
82. Bäessler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. **Basic Solid State Physics**, v. 175, n. 1, p. 41, 1993.
83. Salla, C. A. M. **Complexos de Rutênio aplicados em Oleds: Síntese e Caracterização**. 2015. 128 Dissertação (Mestrado). Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
84. Bayona, G. A. **Desenvolvimento de filmes de ITO para dispositivos orgânicos eletroluminescentes invertidos (IOLEDs) e transparentes (TOLEDs)**. 2012. 106 Dissertação (Mestrado). Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
85. Seguy, I. et al. Red organic light emitting device made from triphenylene hexaester and perylene tetraester. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 10, p. 5442-5448, 2001. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1365059> >.
86. Liu, Y. et al. High-Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitor from Large Free-Standing Graphene-PEDOT/PSS Films. **Scientific Reports**, v. 5, p. 17045, 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/srep17045> >.
87. Sharma, S. et al. **Hybrid Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Poly (9-Vinylcarbazole)/Zinc Oxide Nanocomposites: Effect of Aspect Ratio of Zinc Oxide Nanorod**. 2015. 179-193.
88. Zhao, H. et al. Electron transporting organic materials with an exceptional large scale homeotropic molecular orientation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 12, p. 8554-8560, 2016. ISSN 1463-9076. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP00031B> >.
89. Viswanath, L. C. K. et al. Alkyl- and aryl-substituted benzo[ghi]perylene triimides: Synthesis, characterization and comparison of electrochemical and spectroscopic properties. **Dyes**

- and Pigments**, v. 134, p. 453-458, 2016/11/01/ 2016. ISSN 0143-7208. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720816303370> >.
90. Muth, M.-A. et al. Crystalline vs Liquid Crystalline Perylene Bisimides: Improved Electron Mobility via Substituent Alteration. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 1, p. 92-102, 2014/01/09 2014. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jp4086602> >.
91. Benning, S. et al. Fluorescent columnar liquid crystalline 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylene. **Liquid Crystals**, v. 27, n. 7, p. 901-906, 2000/07/01 2000. ISSN 0267-8292. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/02678290050043842> >.
92. Liu, Y. et al. Effects of carrier mobility and morphology in organic semiconductor spin valves. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 7, p. 07C708, 2009. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3068468> >.
93. Eric, G.; Harald, B. Control of the orientation of thin open supported columnar liquid crystal films by the kinetics of growth. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 73, n. 5, p. 712, 2006. ISSN 0295-5075. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0295-5075/73/i=5/a=712> >.
94. Grelet, E. et al. Morphology of open films of discotic hexagonal columnar liquid crystals as probed by grazing incidence X-ray diffraction. **The European Physical Journal E**, v. 31, n. 4, p. 343-349, April 01 2010. ISSN 1292-895X. Disponível em: < <https://doi.org/10.1140/epje/i2010-10586-2> >.
95. Brunet, T. et al. Anchoring transition in confined discotic columnar liquid crystal films. **EPL**, v. 93, n. 1, p. 16004, 2011. Disponível em: < <https://doi.org/10.1209/0295-5075/93/16004> >.
96. Bushby, R. J.; Boden, N. Responses of Discotic Liquid Crystals to Mechanical, Magnetic, and Electrical Fields. In: (Ed.). **Handbook of Liquid Crystals**, 2014.
97. Charlet, E. et al. Ultrathin films of homeotropically aligned columnar liquid crystals on indium tin oxide electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 2, p. 024107, 2008. Disponível em: < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2831009> >.
98. Belarmino Cabral, M. G. et al. From 1,4-Phenylenebis(phenylmaleate) to a Room-Temperature Liquid-Crystalline Benzo[ghi]perylene Diimide. **ChemPlusChem**, v. 82, n. 3, p. 342-346, 2017. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cplu.201600566> >.

99. Choudhury, B.; Weedon, A. C.; Bolton, J. R. Effects of Molecular Organization on Photophysical Behavior. I. Steady-State Fluorescence and Fluorescence Quantum Yield Studies of Langmuir–Blodgett Monolayers of Some Surfactant Porphyrins. **Langmuir**, v. 14, n. 21, p. 6192-6198, 1998/10/01 1998. ISSN 0743-7463. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/la971337q> >.
100. Makowiecki, J.; Martynski, T. Absolute photoluminescence quantum yield of perylene dye ultra-thin films. **Organic Electronics**, v. 15, n. 10, p. 2395-2399, 2014/10/01/ 2014. ISSN 1566-1199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119914002559> >.
101. Son, M. et al. Spectroscopic Demonstration of Exciton Dynamics and Excimer Formation in a Sterically Controlled Perylene Bisimide Dimer Aggregate. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 20, p. 3601-3607, 2014/10/16 2014. ISSN 1948-7185. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/jz501953a> >.
102. Clarke, T. M.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6736-6767, 2010/11/10 2010. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cr900271s> >.
103. Demas, J. M. **Excited State Lifetime Measurements**. Academic Press, 1983. 288 p.
104. Volman, D. H. **Advances in Photochemistry**. John Wiley & Sons, 2007. 452 p.
105. Kondakov, D. Y. Triplet–triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: current state and future outlook. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 373, n. 2044, 2015. Disponível em: < <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/roypta/373/2044/20140321.full.pdf> >.
106. Kondakov, D. Y. Role of triplet-triplet annihilation in highly efficient fluorescent devices. **Journal of the Society for Information Display**, v. 17, n. 2, p. 137-144, 2009. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1889/JSID17.2.137> >.
107. Li, Y. et al. Liquid crystal character controlled by complementary discotic molecules mixtures: Columnar stacking type and mesophase temperature range. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 3, p. 475-480, 2016/03/01/ 2016. ISSN 1001-8417. Disponível em: <

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001841715004957> >.
108. Kelber, J. et al. Columnar Benzoperylene-Hexa- and Tetracarboxylic Imides and Esters: Synthesis, Mesophase Stabilisation and Observation of Charge-Transfer Interactions between Electron-Donating Esters and Electron-Accepting Imides. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 29, p. 8145-8155, 2011. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201100939>
>.
109. Wang, J. et al. Photoluminescence of Water-Soluble Conjugated Polymers: Origin of Enhanced Quenching by Charge Transfer. **Macromolecules**, v. 33, n. 14, p. 5153-5158, 2000/07/01 2000. ISSN 0024-9297. Disponível em: <
<https://doi.org/10.1021/ma000081j> >.
110. Curcio, S. F. **Estudo Das Propriedades Fluorescentes Da Ftalocianina De Hidróxido De Alumínio Em Presença De Nanotubos De Carbono Funcionalizados**. 2017. 59 Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
111. Ferreira, M. et al. Columnar Liquid-Crystalline Dinaphthoperylenetetracarboxdiimides. **Chemistry – A European Journal**, v. 21, n. 11, p. 4391-4397, 2015. Disponível em: <
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201406172>
>.

**APÊNDICE A – Resumo expandido publicado no XVI
encontro da SBPmat em 2017**

**Optical properties of bulk heterojunctions based on different pairs
of columnar liquid crystals**

L. G. França¹, M. G. B. Cabral^{2,3}, R. Cristiano², E. Giroto^{1,3}, M.
Ferreira^{1,3}, D. M. P. O. Santos^{1,3}, H. Gallardo¹, H. Bock³, J. Eccher¹

¹*Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.*

²*Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João
Pessoa, PB, Brasil.*

³*Centre de Recherche Paul Pascal, CRPP, CNRS, Bordeaux, France.
e-mail: larigomesfranca@gmail.com*

Abstract: In this work the optical, structural and morphological characterization of four different pairs of columnar liquid crystals (CoLLCs) electronically complementary were investigated in order to evaluate the application potential in organic solar cells (OSCs). The energy and charge transfer between the donor and acceptor materials in 1:1 mixtures spin-coated films were mainly investigated by UV-Vis and photoluminescence (PL) spectroscopy. A priori the CoLLC-a:CoLLC-main and CoLLC-main:CoLLC-c mixtures showed more promising results due to the red-shifted maximum emission in relation the individual materials, indicating charge transfer state formation in the interface between them.

Keywords: columnar liquid crystals, photoluminescence, organic solar cells.

Introduction

OSCs show many advantages when compared to the inorganic ones, such as mechanical flexibility, easy processing, large-scale manufacturing and low cost, as well as being a renewable and non-polluting energy source. The main process of a photovoltaic device is to generate free charge carriers through the exciton dissociation into donor-acceptor interface [1]. CoLLCs have emerged as promising semiconducting organic materials due to their high self-organization, long exciton diffusion length and high charge mobility [2].

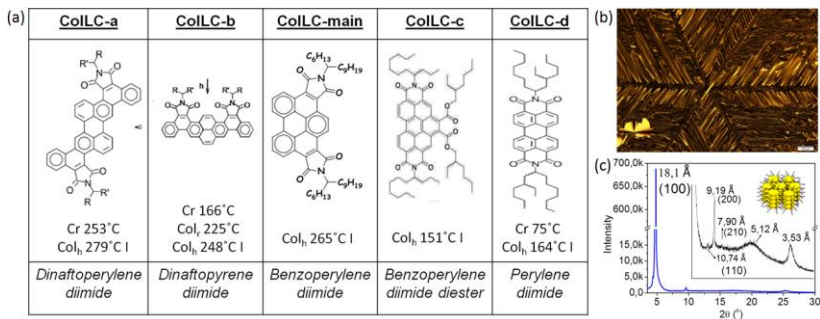


Figure A.1: (a) Chemical structure of CoLLCs; (b) six-fold symmetry in the optical image of CoLLC-main, showing the signature of hexagonal arrangement of columnar superstructures; (c) X-ray diffraction (XRD) confirming the well-ordered hexagonal columnar mesophase (Col_h) of CoLLC-main.

For the mixtures, a benzoperylene diimide liquid crystal (CoLLC-main) was combined with different LCs based on perylene or pyrene cores (Figure 1). The liquid crystalline properties of CoLLC-main were determined by polarizing optical microscopy (POM), exhibiting a typical sixfold symmetry dendritic texture of Col_h phase (Figure 1b). The reflections observed from x-ray diffraction (XRD) measurements are characteristics of the hexagonal organization. The peak at 3.53 Å due to π -stacked perylene units is crucial for a good charge transport.

Experimental Procedure

Thin films were deposited by spin-coating. The solutions of individual materials were prepared in chloroform with a concentration of 10mg/mL and the mixtures were produced in a 1:1 ratio v/v. The optical characterization of the mixtures was performed by UV-Vis spectroscopy and PL measurements. The samples were excited at maxima absorption bands of the individual materials and of combined films. The thickness of films was around 100nm.

Results and Discussion

Figure 2 shows the optical properties of the individual CoLLCs in thin films. The two well-defined vibronic absorption bands (Figure 2a) observed in the visible region are typical of materials based on perylene and pyrene cores. The four CoLLCs comprises an absorption range from 400nm to 650nm. The combination of CoLLC-main with any other one, results in a wider absorption making them attractive as organic active

layer in OSCs. The emission spectra of CoLLCs (Figure 2b) presented only one emission band with loss of vibronic structure and comprise an emission range between 500-700nm with considerable spectral overlap between the absorption and emission bands of the combined systems.

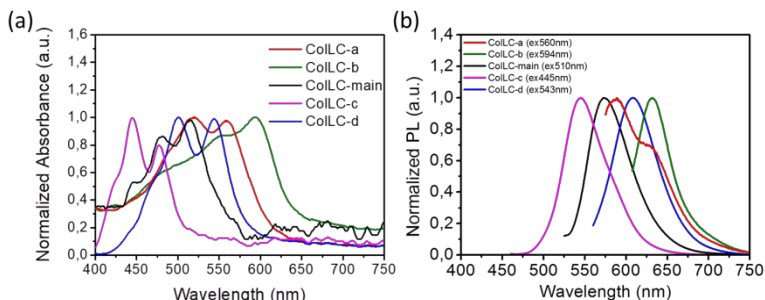


Figure A.2: (a) UV-Vis and (b) photoluminescence measurements of the individual CoLLCs in the solid state.

The energy and charge transfer processes between the donor and acceptor materials in the 1:1 mixtures were investigated by PL measurements as showed in Figure 3. The energy associated to maximum of the emission band of the CoLLC-a:CoLLC-main (excited at 523 nm, Figure 3a) and CoLLC-main:CoLLC-c (excited at 510 nm, Figure 3c) mixtures is in good agreement with the difference between the HOMO of the donor and the LUMO of the acceptor in each case. This red-shifted in the maxima of these mixtures may indicate that the emission is coming from exciplex states in the combined systems. In addition, a huge quenching in emission band of CoLLC-main was observed in combination with the CoLLC-a, as well as in the emission band of the CoLLC-c in combination with the CoLLC-main.

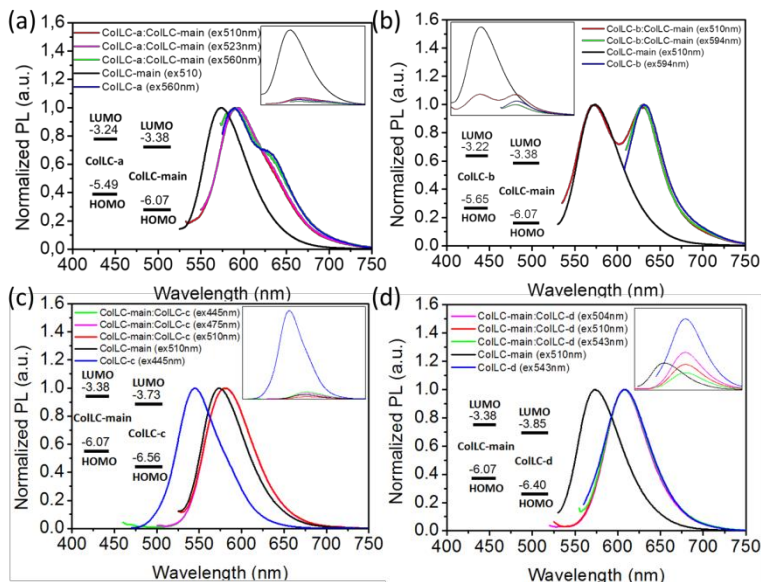


Figure A.3: Photoluminescence of the 1:1 mixture films. (a) ColLC-a:ColLC-main; (b) ColLC-b:ColLC-main; (c) ColLC-main:ColLC-c and (d) ColLC-main:ColLC-d.

In the mixtures ColLC-b:ColLC-main and ColLC-main:ColLC-d due to the energy transfer and higher absorption coefficient of the ColLC-b and ColLC-d, the emission of these last ones dominates in the combined systems and charge transfer could not be observed.

Conclusions

The best results were obtained for the ColLC-a:ColLC-main and ColLC-main:ColLC-c mixtures with the red-shift of the emission maxima suggesting charge transfer between the donor and acceptor materials since in these mixtures the emission comes from the interface, making them a potential donor-acceptor pair for OSC applications.

References

- [1] B. Wu, N. Mathews, T. Sum, Plasmonic Organic Solar Cells: Charge Generation and Recombination, Springer, Singapore, 2017.
- [2] M. Kumar, S. Kumar, Liquid crystals in photovoltaics: a new generation of organic photovoltaics, Polymer Journal, 49 (2017) 85-111.

APÊNDICE B – Curvas de decaimento de fluorescência das medidas de TCSPC

Figura B.1: Curvas de decaimento: (a) das soluções de BP2I69 para diferentes concentrações em clorofórmio; (b) dos filmes finos de BP2I69 sem e com tratamento térmico.

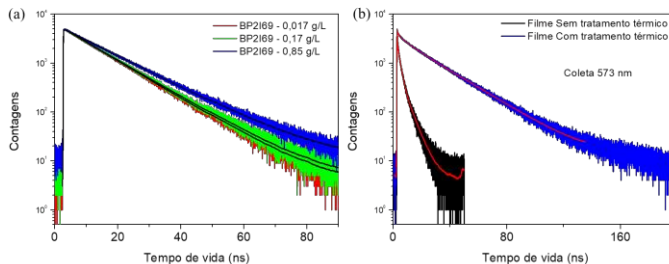


Figura B.2: Curvas de decaimento das soluções com concentração de 0,017 g/L: (a) de BP2I69 e das misturas BP2I69:H4 coletando em 530 nm e (b) de H4 e das misturas BP2I69:H4 coletando em 478 nm.

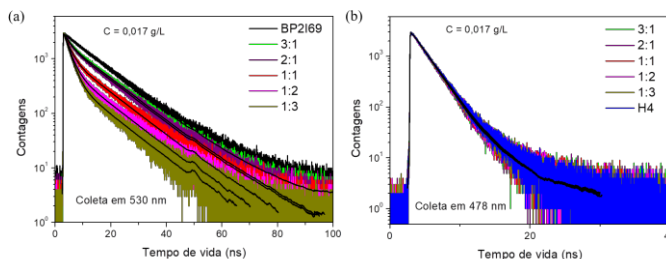


Figura B.3: Curvas de decaimento das soluções com concentração de 0,17 g/L: (a) de BP2I69 e das misturas BP2I69:H4 coletando em 535 nm e (b) de H4 e das misturas BP2I69:H4 coletando em 485 nm.

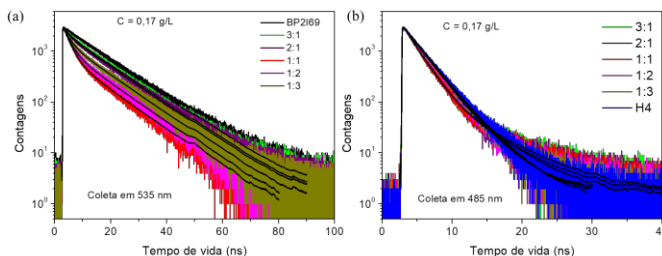


Figura B.4: Curvas de decaimento de emissão: (a) das misturas BP2I69:H4 em filme coletando em 573 nm e (b) de H4 em filme coletando em 545 nm.

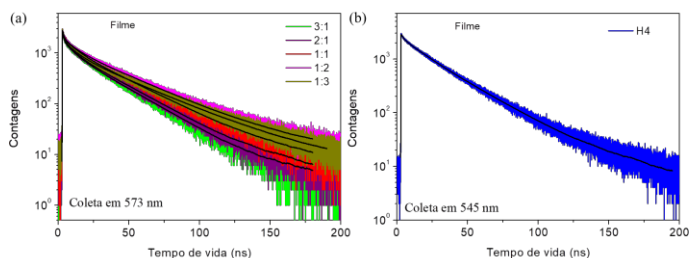


Figura B.5: Curvas de decaimento das soluções com concentração de 0,017 g/L: (a) de BP2I69 e das misturas M1:BP2I69 coletando em 530 nm e (b) de M1 e das misturas M1:BP2I69 coletando em 591 nm.

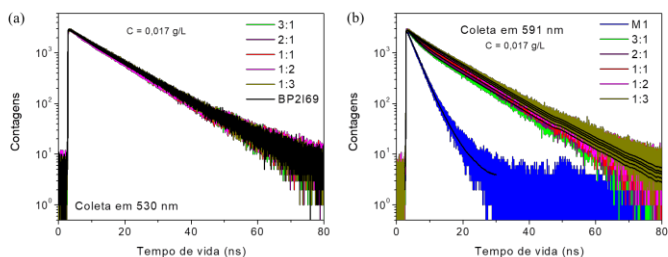


Figura B.6: Curvas de decaimento das soluções com concentração de 0,17 g/L: (a) de BP2I69 e das misturas M1:BP2I69 coletando em 535 nm; (b) das misturas M1:BP2I69 coletando em 591 nm e de M1 coletando em 604 nm (gráfico inserido).

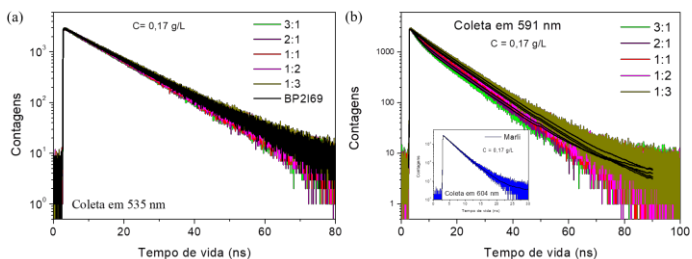


Figura B.7: Curvas de decaimento dos filmes finos: (a) das misturas M1:BP2I69 coletando em 590 nm; (b) de BP2I69 coletando em 573 nm e de M1 coletando em 603 nm (gráfico inserido).

