



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Carlos Henrique Stadtlober

Caracterização de nanocompósitos de um cristal líquido colunar com nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Florianópolis

2020

Carlos Henrique Stadtlober

Caracterização de nanocompósitos de um cristal líquido colunar com nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Física.
Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Juliana Eccher

Florianópolis

2020

Stadtlober, Carlos Henrique

Caracterização de nanocompósitos de um cristal líquido colunar com nanotubos de carbono de paredes múltiplas / Carlos Henrique Stadtlober ; orientadora, Juliana Eccher, 2020.

108 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Física. 2. Eletrônica Orgânica. 3. Cristais Líquidos. 4. Nanotubos de Carbono. I. Eccher, Juliana. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Carlos Henrique Stadtlober

**Caracterização de nanocompósitos de um cristal líquido colunar com nanotubos
de carbono de paredes múltiplas**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Ivan Helmuth Bechtold, Dr.
Instituição DF/UFSC

Prof. Eduard Westphal, Dr.
Instituição DQ/UFSC

Rodney Marcelo do Nascimento, Dr.
Instituição DF/UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Física.

Prof. [Ivan Helmuth Bechtold], Dr.
Coordenador do Programa

Prof.(a) [Juliana Eccher], Dr.(a)
Orientador(a)

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado ao Deus vivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me capacitar a cada dia e por estar sempre comigo trazendo paz em todos os momentos da minha vida.

Gostaria de agradecer especialmente a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Juliana Eccher por toda dedicação e empenho com a pesquisa. Por estar sempre presente e entusiasmada para ensinar, e, desse modo, me mostrar o gosto e a importância da pesquisa. Sou grato por ter sido seu aluno. Que você sempre seja esta professora presente e pronta para ensinar.

Agradeço a inteira dedicação da Prof.^a Dr.^a Daniela Zambelli Mezalira e de seus alunos José E. S. Olegário e Eduarda Souto pela colaboração na pesquisa com os nanotubos de carbono e sua funcionalização. Ao Prof. Andy Monkamn e à Larissa Gomes França pela realização das medidas de espectroscopia resolvida no tempo. Ao colaborador Harald Bock pela realização da síntese do cristal líquido utilizado neste trabalho.

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

A todos os estudantes, professores e funcionários do bloco da colina pela companhia e disposição para ajudar no que for preciso. Aos colegas do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) pelas discussões, troca de conhecimento e pela amizade. Em especial a Michelli, ao Wallison, ao Diego e a Giseli que foram como minha família neste período. À Prof.^a Marta e ao Prof. Ivan por toda a ajuda e auxílio diariamente.

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 e dedicação. Ao CNPq, CAPES, INEO, FAPESC e ao projeto CAPES-COFECUB pelo suporte financeiro. Aos laboratórios multiusuário utilizados no trabalho: LAMPEF, LDRX e LCME.

Por fim, agradeço à minha família. Aos meus pais e aos meus irmãos, pelo infinito apoio e cuidado comigo, pelo incentivo em todas minhas escolhas.

RESUMO

As excelentes propriedades elétricas e mecânicas dos nanotubos de carbono (NTCs) aliadas as propriedades ópticas, semicondutoras e de auto-organização dos cristais líquidos (CLs) tornam os compósitos formados por estes materiais atrativos para aplicações em eletrônica orgânica. O presente trabalho tem como objetivo principal caracterizar as propriedades físicas de um cristal líquido colunar baseado no centro aromático benzoperileno diimida diester quando misturado com diferentes proporções de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, funcionalizados com ácido nítrico. Através da investigação das propriedades mesomórficas, térmicas, estruturais, ópticas, morfológicas e elétricas dos nanocompósitos CL:NTC deseja-se verificar a potencialidade para atuação em dispositivos optoeletrônicos, tais como os OLEDs e as células solares. A caracterização das propriedades mesomórficas das misturas revelou que a mesofase colunar hexagonal do CL é preservada nos compósitos mesmo a temperatura ambiente, tornando-os atrativos para aplicações práticas. Além disso, os resultados das medidas térmicas e estruturais indicaram que os nanotubos estão incorporados na matriz líquido-cristalina, perturbando a ordem colunar da mesofase, contudo, sem destruí-la. Um dos principais resultados deste trabalho foi a obtenção do alinhamento homeotrópico dos filmes finos de CL na presença das diferentes proporções de NTCs. Para tal, os filmes de CL:NTC foram confinados usando uma camada polimérica sacrificial e submetidos a um tratamento térmico a fim de reduzir a viscosidade da mesofase. Os processos de transferência de carga e de energia entre os nanomateriais foram investigados através de medidas fotofísicas no modo estacionário e resolvido no tempo. As amostras alinhadas apresentaram intensidades de absorção e emissão superiores em relação aos filmes não alinhados. O aumento da emissão também foi verificado pelas medidas de rendimento quântico absoluto. Nos espectros de fotoluminescência estacionária também foi observado um *quenching* da emissão do CL com a adição dos nanotubos. As medidas de tempo de vida do estado excitado (TCSPC) e de emissão resolvida no tempo (iCCD) mostraram que os filmes não alinhados de CL:NTC apresentaram fluorescência atrasada associada a aniquilação tripleto-tripletto (ATT). Para os filmes alinhados a fluorescência atrasada não foi observada, sendo que o alinhamento *face-on* suprimiu os estados tripletos. Em relação aos aspectos morfológicos, os filmes compósitos apresentaram rugosidade média de superfície inferior a 10 nm, sendo adequados para aplicações em dispositivos eletrônicos. A presença dos nanotubos aprimorou o transporte de buracos nos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/H4:NTC-f/Al e permitiu a emissão de eletroluminescência.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica. Cristal Líquido Colunar. Nanotubos de Carbono.

ABSTRACT

The excellent electrical and mechanical properties of carbon nanotubes (CNTs) combined with the optical, semiconductor and self-organizing properties of liquid crystals (LCs) make the composites formed by these materials attractive for applications in organic electronics. The present work has as main objective to characterize the physical properties of a columnar liquid crystal based on the aromatic benzoperylene diimide diester center when mixed with different proportions of multi-walled carbon nanotubes, functionalized with nitric acid. Through the investigation of mesomorphic, thermal, structural, optical, morphological and electrical properties of LC:CNT nanocomposites, is desired to verify the potential for performance in optoelectronic devices, such as OLEDs and solar cells. The characterization of the mesomorphic properties of the mixtures revealed that the hexagonal columnar mesophase of the LC is preserved in the composites even at room temperature, making them attractive for practical applications. In addition, the results of thermal and structural measurements indicated that the nanotubes are incorporated in the liquid-crystalline matrix, disturbing the columnar order of the mesophase, however, without destroying it. One of the main results of this work was the obtention of homeotropic alignment of the thin films of CL in the presence of different proportions of CNTs. For this, the LC:CNT films were confined using a sacrificial polymeric layer and submitted to a thermal treatment in order to reduce the viscosity of the mesophase. The charge and energy transfer processes between the nanomaterials were investigated through photophysical measurements in stationary mode and resolved in time. The aligned samples showed higher absorption and emission intensities compared to non-aligned films. The increase in emissions was also verified by absolute quantum yield measurements. In the stationary photoluminescence spectra, a quenching of the LC emission was observed with the addition of the nanotubes. The excited state lifetime (TCSPC) and time resolved spectroscopy (iCCD) measurements showed that the LC:CNT films present delayed fluorescence, which is associated to a triplet-triplet annihilation (TTA). For the aligned films, the delayed fluorescence was not observed, and the face-on alignment suppressed the triplet states. Regarding the morphological aspects, the composite films presented an average surface roughness of less than 10 nm, being suitable for applications in electronic devices. The presence of nanotubes improved the transport of holes in the ITO/PEDOT:PSS/H4:NTC-f /Al devices and allowed the emission of electroluminescence.

Keywords: Organic Electronics. Columnar Liquid Crystal. Carbon Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – a) Representação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono da molécula de eteno; b) Variação da E_g para os diferentes graus de conjugação, com o aumento da quantidade de ligações sp^2 ocorre o encurtamento do gap energético. 20
- Figura 2 – Arranjos moleculares nas mesofases liquido-cristalinas para as mesofases a) nemática; b) colestérica; c) esmética A e B; d) esmética C e e) colunar retangular e hexagonal. 22
- Figura 3 – Ilustração do arranjo molecular na mesofase colunar hexagonal. A distância intracolunar nessa mesofase é aproximadamente 3,5 Å; já a distância intercolunar está compreendida entre 20 e 40 Å. A migração de carga acontece pelo centro rígido da molécula ao longo das colunas que são formadas devido às interações π . O transporte de carga, no entanto, se torna praticamente unidimensional, uma vez que as moléculas estão circundadas por cadeias alifáticas que possuem caráter isolante..... 24
- Figura 4 – Representação do alinhamento a) *face-on* e b) *edge-on*. A seta representa a direção de migração de carga. 25
- Figura 5 – Esquema representando as diferentes formas de enrolamento da folha de grafeno. Dependendo da angulação que o vetor C forma com o vetor a_1 são formados nanotubos do tipo *Zig-Zag*, *Chiral* ou *Armchair*, onde $C = na_1 + ma_2$. Os diferentes tipos de enrolamento alteram as propriedades eletrônicas dos nanotubos. 27
- Figura 6 – Diagrama dos níveis de energia e do mecanismo de funcionamento do dispositivo OLED sob polarização direta..... 30
- Figura 7 – 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..... 31
- Figura 8 – Diagrama de Perrin-Jablonski. 33
- Figura 9 – a) Diagrama mostrando como os elétrons se distribuem nos níveis singleto e tripleto de uma molécula, sendo que apenas 25% estão aptos a emitir fluorescência a partir do nível singleto. b) Possíveis autoestados de spin. Das quatro possibilidades de formação de autoestados, três delas geram spin com soma igual a um, ou seja, éxcitons tripleto. Apenas uma das possibilidades leva a soma igual a zero, a qual gera um éxciton singleto. Éxcitons singletos são necessários para ocorrer fluorescência. Como 75% dos éxcitons são tripleto, a

eficiência molecular para a fluorescência é afetada. c) Esquema representando a TADF, uma vez que a distância energética entre os níveis singleto e tripleto é pequena é possível ocorrer CISR. Desse modo, todos os elétrons podem ocupar o nível singleto..... 35

Figura 10 – Esquema representando a ATT: a) Duas moléculas com 75% dos elétrons no nível tripleto; b) ocorre uma interação entre os níveis tripleto das duas moléculas; c) a partir da colisão, os elétrons da molécula 1 ganham energia suficiente para ir ao nível singleto e os elétrons da molécula 2 decaem não radiativamente para o estado fundamental; d) Os elétrons do singleto decaem emitindo fluorescência atrasada..... 36

Figura 11 – Representação da transferência de carga responsável pelo *quenching* da fluorescência nos casos em que: a) o aceitador é deficiente em elétrons e b) o doador é rico em elétrons..... 39

Figura 12 – a) Estrutura do composto líquido-cristalino derivado do centro perileno benzo[ghi]perileno-diimida-diéster, denominado de H4. b) Imagem de MEV dos nanotubos antes do processo de funcionalização. A barra de escala representa 2 μm ; c) Imagem de MEV dos nanotubos após o processo de funcionalização. A barra de escala representa 1 μm ; d) espectro Raman dos nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-f), onde é possível observar três bandas características de estruturas gráficas..... 42

Figura 13 – a) Representação esquemática da perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg; b) representação do difratograma de raios X para um CL com mesofase Col_h . O parâmetro de rede ‘a’ pode ser calculado a partir das reflexões observadas. 46

Figura 14 – Esquema representando a técnica de TCSPC. A partir da mesma fonte de luz um pulso de referência e um fóton emitido pela amostra chegam ao detector em tempos diferentes. A repetição do processo gera um histograma representado por uma curva de decaimento experimental..... 48

Figura 15 – Curva característica $J \times V$ para um diodo ideal com os regimes de condução: ôhmico, SCLC limitado por armadilhas, regime TFL de preenchimento das armadilhas e regime SCLC livre de armadilhas. 51

Figura 16 – a) Representação do filme após o processo de remoção do ITO com as respectivas dimensões; b) filmes de ITO/PEDOT:PSS/H4 para o CL não alinhado e alinhado. O método de alinhamento utilizado neste filme foi por camada polimérica sacrificial, descrito na seção 5.7. 57

Figura 17 – Representação da estrutura do dispositivo construído com as espessuras de cada camada. 58

Figura 18 – Difratomogramas obtidos para os NTC-f. Medidas realizadas em pó e a temperatura ambiente.....	59
Figura 19 – a) À esquerda a solução de NTC-f dispersos em THF e à direita a mesma concentração de nanotubos no meio líquido cristalino com concentração de 10mg/ml em THF. b) Fotos das soluções sob luz branca. À esquerda a solução dos nanotubos após 1 hora e à direita a solução dos nanotubos no CL após 1 mês. É possível perceber aglomerados de nanotubos na solução sem o CL. A concentração de NTC-f em relação ao CL é de 1%.	60
Figura 20 – Termogramas do composto H4 puro e dos compósitos H4:NTC-f para diferentes concentrações de NTCs obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min.	61
Figura 21 – Texturas ópticas observadas a partir do MOLP para o composto H4 puro e para as misturas H4:NTC-f em temperatura ambiente e a 120 °C, ambas com polarizador cruzado. Na parte inferior, imagens tiradas com o polarizador levemente descruzado em temperatura ambiente. As imagens foram capturadas durante o resfriamento a partir da fase isotrópica a uma taxa de 10 °C/min em filmes depositados pela técnica de <i>drop casting</i> . A barra de escala representa 50 µm.....	62
Figura 22 – Difratomogramas obtidos para o composto H4 puro e para as misturas H4:NTC-f. Medidas realizadas a temperatura ambiente em filmes depositados pela técnica de <i>drop casting</i> . Destaque para a região de baixo ângulo, enfatizando pico principal.	65
Figura 23 – Texturas ópticas observadas a partir do MOLP para os filmes de a) H4 puro e para as misturas H4:NTC-f nas concentrações de b) 0,2%; c) 0,5%; d) 1,0%; e) 2,0% e f) 5,0%, em temperatura ambiente com polarizador cruzado. Os filmes foram depositados pela técnica de <i>spin coating</i> . Barra de escala de 50 µm.	66
Figura 24 – Difratomogramas obtidos para os filmes finos de H4 puro e para as misturas H4:NTC-f. Medidas realizadas a temperatura ambiente em filmes depositados pela técnica de <i>spin coating</i> . <i>Inset</i> : Gráfico aumentado do pico principal.	67
Figura 25 – Alinhamento homeotrópico induzido para o filme do CL H4 puro. Imagem obtida com o polarizador levemente descruzado mostrando a região onde foi depositado PMMA (preto) e a região birrefringente que não foi confinada (sem PMMA). Ampliação de 100×.	68
Figura 26 – Alinhamento homeotrópico induzido para os filmes de H4 com concentrações de 0,5% e 2,0% de nanotubos. As imagens representam a evolução temporal da amostra enquanto aquecida a temperatura constante de 120°C após a) 30 s; b) 2 min; c) 7 min	

e d) 15 min para a concentração de 0,5% e após e) 30 s; f) 2 min; g) 7 min e h) 20 min para a concentração de 2,0%. Filmes alinhados para as concentrações de i) 0,2%; j) 1,0% e k) 5,0%. Ampliação de 100×. Polarizadores cruzados..... 69

Figura 27 – a) Difractogramas obtidos para os filmes de H4 puro e para as misturas H4:NTC-f. Medidas realizadas a temperatura ambiente em filmes alinhados depositados pela técnica de *spin coating*. Destaque para a região do pico principal..... 70

Figura 28 – Imagens de AFM de 10 μm x 10 μm dos filmes *spin coating* sobre PEDOT:PSS do composto a) H4 puro e para as misturas com b) 0,2%; c) 0,5%; d) 1,0%; e) 2,0% e f) 5,0% de NTC..... 71

Figura 29 – Imagens de MEV para os filmes não alinhados de a) H4 puro e com b)0,5%; c)1,0% e d)2,0% de NTC. Imagens de MEV para os filmes alinhados de e) H4 puro e com f) 0,5%; g) 1,0% e h) 2,0% de NTC. Barra de escala de 1 μm i) Imagem de AFM (10 μm x 10 μm) com respectivo perfil para o filme alinhado de H4 com 0,5% de NTC..... 72

Figura 30 – Espectros de absorbância e fotoluminescência (PL) obtidos a partir de uma solução de 2 μL do composto H4 na concentração de 10 g/L em tetrahidrofurano. *Inset*: espectro de absorção dos NTC-f em THF na concentração de 0,16 g/L. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. A emissão do H4 foi obtida excitando o composto em 462 nm. 73

Figura 31 – Espectros de a) absorbância e b) PL para as misturas de 2 μL do composto H4 a partir de uma concentração de 10 g/L e diferentes volumes (0, 50, 100, 150, 200, 300, 400 μL) de NTC-f a partir de uma concentração de 0,16 g/L em THF.O volume das soluções foi mantido constante em 2 mL. A emissão do H4 foi obtida excitando o composto em 462 nm. 74

Figura 32 – a) Espectro de absorbância no estado sólido para os filmes alinhados (linhas sólidas) e não alinhados (linhas pontilhadas) para as concentrações de 0,2%, 0,5% 1,0%, 2,0%, 5,0% de NTCs e o filme H4 puro; b) Gráfico representando o máximo de intensidade de absorção para cada filme; c) Espectro de PL no estado sólido para os filmes alinhados e não alinhados para as concentrações de 0,2%, 0,5% 1,0%, 2,0%, 5,0% de NTCs e o filme H4 puro; d) Gráfico representando o máximo de intensidade de PL para cada filme. Os filmes medidos foram depositados pela técnica de *spin coating*. A emissão do H4 foi obtida excitando o composto em 445 nm..... 76

Figura 33 – Histograma com os valores de rendimento quântico absoluto de fotoluminescência para filmes alinhados e não alinhados depositados pela técnica de <i>spin coating</i> . O comprimento de onda de excitação foi de 445 nm.	77
Figura 34 – Espectro de PL variando a temperatura das amostras no processo de aquecimento para os filmes a) H4 Puro; b) 0,5%; c) 1,0%; d) 2,0% e e) 5,0%. f) Intensidade máxima da PL variando a temperatura em função da temperatura normalizada para todas as amostras. Os traços verticais indicam a transição de fase Colh-Iso. Os filmes utilizados foram depositados pela técnica de <i>drop casting</i>	78
Figura 35 – Espectros de emissão resolvidos no tempo da intensidade \times comprimento de onda e do comprimento de onda \times tempo para os filmes não alinhados do a) H4 puro e das misturas com b)0,2%; c)0,5%; d)1,0%; e)2,0% e f)5,0% de nanotubos. A escala de cores representa a intensidade máxima da emissão. As medidas foram realizadas em vácuo à temperatura ambiente. <i>Inset</i> : Região do espectro correspondente a fluorescência atrasada (DF). O comprimento de onda de excitação do laser utilizado foi de 355 nm.	80
Figura 36 – Espectros de emissão resolvidos no tempo da intensidade \times comprimento de onda e do comprimento de onda \times tempo para os filmes alinhados do a) H4 puro e das misturas com b)0,2%; c)0,5%; d)1,0%; e)2,0% e f)5,0% de nanotubos. A escala de cores representa a intensidade máxima da emissão. As medidas foram realizadas em vácuo à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação do laser utilizado foi de 355 nm.	82
Figura 37 – Área integrada e normalizada obtida a partir dos espectros de emissão dos filmes finos das misturas e do H4 puro em função do tempo para os filmes a) não alinhados e b) alinhados.	83
Figura 38 – Representação esquemática do diagrama de energia correspondente aos dispositivos das misturas ITO/PEDOT:PSS/H4:NTC-f /Al.....	86
Figura 39 – a) Eletroluminescência para os dispositivos correspondentes às amostras dopadas com 0,5, 1,0 e 2,0% de NTC e b) Semi-log da densidade de corrente em função da tensão aplicada na estrutura ITO/PEDOT:PSS/H4:f-MWCNT/Al para os filmes alinhados e não alinhados.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores das temperaturas dos picos de transição de fase dos ciclos de aquecimento e resfriamento obtidos através do termograma de DSC e os valores das respectivas variações de entalpia. Onde T_a e ΔH_a são a temperatura e a variação de entalpia na mudança de fase Col _h -Iso durante o aquecimento enquanto T_r e ΔH_r são para o resfriamento.	62
Tabela 2 – Temperaturas de transição de fase em graus Celsius para as diferentes misturas de H4:NTC-f obtidas no aquecimento de filmes depositados pela técnica de <i>drop casting</i> utilizando o MOLP.	63
Tabela 3 – Valores do d_{100} obtidos a partir do pico principal para cada concentração de NTCs.....	65
Tabela 4 – Tabela com os valores de espessura e rugosidade referentes aos filmes <i>spin coating</i> de H4 puro e com as diferentes concentrações de NTC.....	71
Tabela 5 – Valores de tempo de vida e suas respectivas contribuições obtidos através da técnica de TCSPC para filmes finos não alinhados. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 405 nm e o comprimento de onda captado pelo detector corresponde ao máximo da intensidade de emissão do composto H4, em 545nm.	84
Tabela 6 – Valores de tempo de vida e suas respectivas contribuições obtidos através da técnica de TCSPC para filmes finos alinhados. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 405 nm e o comprimento de onda captado pelo detector corresponde ao máximo da intensidade de emissão do composto H4, em 545nm.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- d - Espaçamento rede de difração
- θ - Ângulo de difração
- λ - Comprimento de onda
- n - Quantidade de picos em um difratograma
- E_g - Banda de energia proibida
- L_D - Comprimento de Difusão do Éxciton
- T_a - Temperatura de transição de fase obtida durante o aquecimento
- T_r - Temperatura de transição de fase obtida durante o resfriamento
- PL – Fotoluminescência
- S0 - Estado Eletrônico Fundamental
- S1 - Primeiro Estado Excitado Singleto
- T1 - Primeiro Estado Excitado Tripleto
- UV - Ultravioleta
- IR - Infravermelho
- ΔH - Variação da Entalpia
- CI - Conversão Interna
- CIS - Cruzamento Intersistemas
- CLs - Cristais Líquidos
- LCs - Líquid Crystals
- DF - Fluorescência Atrasada (*Delayed Fluorescence*)
- Iso - Isotrópico
- ITO - Óxido de índio dopado com estanho (Indium Tin Oxide)
- BHJ - Blendas de Heterojunção
- ATT – Aniquilação Tripleto-Tripleto
- THF - tetrahidrofurano
- DSC - Calorimetria diferencial de varredura
- CVD - Deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*)
- AFM - Microscópio de Força Atômica
- EML - Camada Emissora (Emission Layer)
- ETL - Camada Transportadora de Elétrons (Electron Transport Layer)
- HTL - Camada Transportadora de Buraco (Hole Transport Layer)

DRX - Difração de raios X

Col_h - Mesofase Colunar Hexagonal

OSCs - Células Solares Orgânicas (Organic Solar Cells)

NTCs - Nanotubos de Carbono

CNTs – Carbon Nanotubes

HOMO - Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO - Orbital Molecular mais baixo desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

TADF – Fluorescência Atrasada Térmicamente Ativada (*thermally activated delayed fluorescence*)

MOLP - Microscópio óptico de luz polarizada

RRMS - Rugosidade quadrática média de superfície

iCCD - Espectroscopia resolvida no tempo utilizando uma câmera ultrarrápida

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

OFETs - Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (Organic Field Effect Transistors)

HiPCO - *High-Pressure Carbon Monoxide Disproportionation*

TCSPC - Contagem de fótons únicos com correlação temporal

LOOSA – Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos

SWCNT - Nanotubos de Carbono de parede única (*Single-Walled Carbon Nanotubes*)

MWCNT - Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*)

NTC-f - Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas funcionalizados

CT-state - Estado de Transferência de Carga (*Charge Transfer State*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	MOTIVAÇÃO.....	15
1.2	OBJETIVOS.....	17
1.2.1	Objetivo Geral	17
1.2.2	Objetivos Específicos	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS.....	19
2.2	CRISTAIS LÍQUIDOS.....	21
2.2.1	Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos	23
2.3	NANOTUBOS DE CARBONO.....	26
2.4	DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS.....	29
2.4.1	Diodos orgânicos emissores de luz.....	29
2.4.2	Células solares orgânicas	31
2.5	PROCESSOS ÓPTICOS.....	32
2.5.1	Diagrama de Perrin-Jablonski	32
2.5.2	Formação de Excímeros e Exciplexos	37
2.5.3	Processos de transferência de energia e carga	37
2.5.3.1	<i>Transferência de Energia.....</i>	37
2.5.3.2	<i>Transferência de carga</i>	38
2.5.4	Processos de aniquilação.....	39
3	MATERIAIS	41
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	44
4.1	Caracterização mesomórfica	44
4.1.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	44
4.1.2	Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP).....	44
4.1.3	Difração de Raios X (DRX)	45

4.2	Caracterização Fotofísica	46
4.2.1	Espectroscopia de Absorção UV-vis.....	46
4.2.2	Espectroscopia de Fluorescência Estacionária	47
4.2.3	Rendimento Quântico Absoluto	47
4.2.4	Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no Tempo	48
4.2.4.1	<i>Contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC)</i>	48
4.2.4.2	<i>Espectroscopia resolvida no tempo utilizando uma câmera ultrarrápida (iCCD)</i>	49
4.3	Caracterização Morfológica	49
4.3.1	Microscópio de Força Atômica (AFM)	49
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.4	Caracterização Elétrica	50
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	52
5.1	Limpeza dos substratos	52
5.2	Hidrofilização Dos Substratos.....	52
5.3	Funcionalização dos nanotubos de carbono	52
5.4	Dispersão dos NTC-f	53
5.5	Preparo das soluções	53
5.6	Deposição das misturas CL:NTC em filmes	54
5.7	Alinhamento homeotrópico dos filmes finos	55
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
6.1	Caracterização dos NTC-f.....	59
6.2	Caracterização mesomórfica	60
6.3	Filmes Finos e Alinhamento dos Filmes.....	66
6.4	Caracterização morfológica.....	70
6.5	Caracterização fotofísica.....	73
6.6	Caracterização elétrica	85
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAs	88
8	REFERÊNCIAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são abordadas as motivações acerca da utilização de cristais líquidos e nanotubos de carbono em dispositivos optoeletrônicos, bem como os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1.1 MOTIVAÇÃO

Atualmente a eletrônica inorgânica baseada no silício e germânio domina a maior parte do mercado de componentes eletrônicos, mas devido às limitações de produção e ao alto custo, os materiais orgânicos surgiram como uma alternativa promissora e estão ganhando cada vez mais espaço como componentes na produção de dispositivos. O baixo custo, facilidade de processamento a partir de solução, *design* molecular versátil e possibilidade de controle das propriedades físicas, tornam os semicondutores orgânicos atrativos para diversas aplicações em nanotecnologia. O progresso no uso de materiais orgânicos é notório e os mesmos podem ser encontrados em diversos tipos de dispositivos como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – *Organic Light Emitting Diodes*)¹⁻³, transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs – *Organic Field Effect Transistors*)^{4,5} e células solares orgânicas (OSCs – *Organic Solar Cells*)⁶⁻⁹. Para as OSCs, o máximo valor de eficiência registrado é de 16%¹⁰, enquanto que as células solares a base de silício e germânio operam com 26% de eficiência¹¹. Em relação ao transporte de carga e produção industrial, o desempenho dos materiais orgânicos ainda é inferior ao dos materiais inorgânicos. Os materiais orgânicos como polímeros e oligômeros têm a mobilidade de carga superada em pelo menos duas ordens de grandeza quando comparados ao silício^{12,13}, assim o interesse atual no uso destes materiais está voltado para a produção de dispositivos flexíveis, com grandes áreas ativas e espessuras muito finas. No campo dos OLEDs, é cada vez mais comum encontrarmos nas lojas TVs e celulares com *displays* curvos e *pixels* cada vez menores, os quais geram imagens com qualidade elevada.

A facilidade de processamento e a possibilidade de modificação do *design* molecular gera uma gama de diferentes materiais orgânicos, os quais são classificados em dois tipos: os que possuem baixo peso molecular, chamados de moléculas pequenas e os que possuem longas cadeias de carbono, chamados polímeros conjugados. Essas duas classes também diferem pelo método de deposição. Enquanto que para as moléculas pequenas é utilizada a evaporação a alto vácuo, para os polímeros, por serem maiores, utiliza-se métodos de

deposição por solução. Um tipo de material que pode ser depositado como filme fino tanto por evaporação térmica quanto por métodos em solução compreende a classe dos cristais líquidos (CLs).

Estes materiais possuem fases líquido-cristalinas chamadas mesofases, compreendidas entre as fases sólida e líquida. Nestes materiais, o centro aromático é responsável pela rigidez e transporte das cargas, enquanto as cadeias periféricas alifáticas geram o caráter líquido, conferindo fluidez ao material. Os CLs são interessantes semicondutores auto-organizados para aplicações em eletrônica orgânica principalmente por permitirem o alinhamento das moléculas através da aplicação de campos elétricos, temperatura e tratamentos de superfície, os quais levam a um aumento do grau de empacotamento e, portanto, da mobilidade de carga. Unindo a propriedade de autorreparo (*self-healing*) dos defeitos estruturais ao transitar entre as fases, com a facilidade de processamento a partir de técnicas por solução ou impressão (*roll-to-roll* ou *ink-jet*) em diversos tipos de substratos, os CLs se tornam promissores materiais com grande nível de escalabilidade para a indústria¹⁴.

Para aprimorar a eficiência e tempo de vida dos dispositivos uma alternativa interessante é o uso de nanotubos de carbono (NTCs), seja para substituir o ITO (*indium tin oxide*) na atuação como contraeletrodo¹⁵⁻¹⁷ ou na camada-ativa como dopantes e como camada transportadora de elétrons¹⁸⁻²¹. O interesse no uso de NTCs parte dos elevados valores de mobilidade de carga, chegando a atingir valores da ordem de $100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^{22,23}, superior ao silício cristalino que possui mobilidade de elétrons de $1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ²⁴. NTCs também se destacam por sua alta condutividade térmica ($6,6 \text{ kW/mK}$)²⁵ e por carregar uma densidade de corrente da ordem de 10^9 A/cm^2 ²⁶, superior a do cobre de 10^6 A/cm^2 ²⁷, comumente utilizado em fiações elétricas.

Apesar das ótimas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos NTCs, existem algumas dificuldades na sua utilização. Uma delas deve-se a problemas na dispersão deste material, uma vez que sua forma é quase unidimensional, apenas soluções com baixas concentrações se mantêm estáveis. Para melhorar a estabilidade das soluções, a adição de surfactantes^{28,29} e diversos tipos de funcionalizações³⁰⁻³² têm sido estudadas, a fim de se obter a estabilidade de soluções mais concentradas. Além disso, os nanotubos podem ser organizados em um meio. Isso pode ser obtido com o uso de CLs. Apesar das moléculas de

um CL serem muito pequenas, da ordem de poucos nanômetros, nas mesofases elas formam longas estruturas moleculares, as quais podem induzir ordenamento nos NTCs³³⁻³⁵.

No trabalho de Scalia et. al.³⁶ os NTCs foram dispersos em um CL e através da técnica de espectroscopia Raman de luz polarizada foi mostrado que a ordem orientacional do CL foi transferida para os nanotubos pela aplicação de um campo elétrico, comprovando que apesar dos NTCs serem muito maiores do que a molécula do CL, estes podem induzir ordem nos nanotubos. A dispersão de NTCs também pode atingir resultados melhores quando feita em um meio como o de um CL como mostrado por Schymura et. al.³⁷, superando até a dispersão nos considerados melhores solventes orgânicos como o *N-methyl pyrrolidone* (NMP), uma vez que interações entre o centro aromático do CL com as paredes dos nanotubos e a presença das cadeias alifáticas nas extremidades do CL ajudam a manter a dispersão estável.

Unindo as propriedades únicas dos nanotubos com a auto-organização dos CLs, tem-se um sistema com potencial para ser explorado em dispositivos optoeletrônicos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é investigar a influência da dispersão de NTCs de paredes múltiplas funcionalizados com ácido nítrico em um CL com mesofase colunar hexagonal a temperatura ambiente e otimizar as propriedades elétricas e ópticas dos materiais combinados para aplicações em eletrônica orgânica.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as propriedades mesomórficas da mistura CL:NTC através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (DRX) para concentrações de 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0% de NTCs;
- Estudar as propriedades ópticas através de espectroscopia de UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência estacionária realizada em solução e em filmes alinhados e não-alinhados para as diferentes concentrações de NTCs;

- Realizar medidas de fotoluminescência variando a temperatura para os filmes de CL com diferentes concentrações de NTCs;
- Realizar medidas de rendimento quântico absoluto em filmes alinhados e não-alinhados com diferentes concentrações de NTCs;
- Analisar os aspectos morfológicos dos filmes finos, tais como rugosidade média de superfície e espessura, usando um microscópio de força atômica. A morfologia dos filmes das misturas também será analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Induzir o alinhamento homeotrópico dos filmes de CL na presença dos NTCs usando uma camada polimérica sacrificial como camada confinante e submeter a amostra a tratamento térmico;
- Realizar medidas de tempo de vida do estado excitado e fotoluminescência resolvida no tempo para filmes de CL:NTC alinhados e não-alinhados;
- Aplicar os filmes finos de CL dopados com as diferentes concentrações de NTCs na estrutura de dispositivo ITO/PEDOT:PSS/CL:NTC/Al e realizar a caracterização elétrica através de medidas $J \times V$ (densidade de corrente \times tensão).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Diferente dos semicondutores inorgânicos que possuem bandas de valência e de condução responsáveis pelo transporte de carga elétrica, quando falamos em semicondutores orgânicos os análogos são chamados de orbital molecular mais alto ocupado conhecido como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e orbital molecular mais baixo desocupado, conhecido como LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

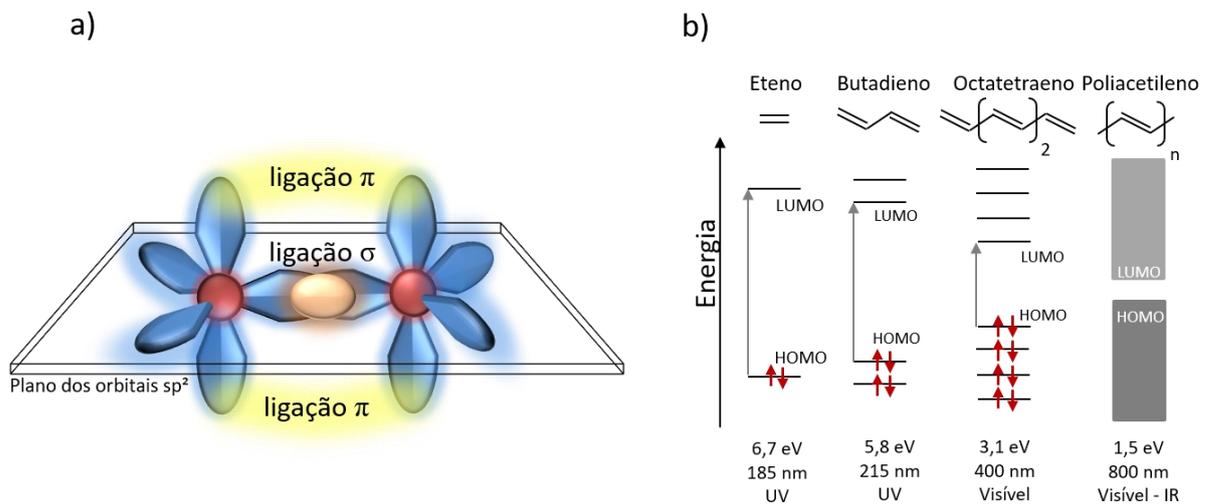
O entendimento dessa diferença parte do princípio de que os materiais orgânicos são constituídos prioritariamente de átomos de carbono e hidrogênio. No estado fundamental, o átomo de carbono possui seis elétrons distribuídos na configuração $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, o que o permite fazer duas ligações covalentes. Quando um elétron é promovido de 2s para 2p ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) o átomo passa a poder fazer quatro ligações. Sendo assim, no momento em que o átomo de carbono está se ligando com outro átomo, forças externas compensam a diferença de energia existente entre os orbitais 2s e 2p, tornando-os degenerados. Esses novos orbitais são chamados de orbitais híbridos ($2sp$, $2sp^2$ e $2sp^3$), que nada mais são do que a mistura dos orbitais 2s e 2p em diferentes configurações, as quais dependem de quantos orbitais 2p estão envolvidos na hibridização. As ligações formadas por esses orbitais híbridos, no entanto, são chamadas de σ e π , de acordo com o grau de hibridização³⁸. Um exemplo, usando a molécula de eteno é mostrado na figura 1a, onde é possível identificar a ligação σ no plano xy e as ligações π no eixo z.

Nos orbitais π são criados o HOMO e o LUMO de um material orgânico, os quais são responsáveis pelas suas propriedades elétricas e ópticas. No caso de dois átomos de carbono ligados, por simetria de spin os dois elétrons dos orbitais p_z ocupam o orbital HOMO, deixando o LUMO desocupado. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é chamada de banda de energia proibida (E_g). Esta banda de energia E_g gera a possibilidade de moléculas com hibridização sp^2 atuarem como semicondutores, uma vez que o transporte de elétrons acontece pelo LUMO e o de buracos (ausência de elétrons) pelo HOMO. Já entre as ligações σ ocorre a formação dos orbitais ligante σ e antiligante σ^* , os quais são elevados em energia com relação aos orbitais π e, desse modo, garantem a rigidez do material, permitindo a formação de grandes cadeias e folhas de carbono estáveis³⁹.

Os orbitais HOMO e LUMO podem ser determinados experimentalmente pela técnica de voltametria cíclica, onde a partir do potencial de ionização é determinado o HOMO e a partir da afinidade eletrônica é determinado o LUMO.

Uma vez que é possível controlar quimicamente a conjugação de uma molécula, limitando o número de ligações sp^2 , é possível, portanto, ajustar a E_g . Um exemplo disso é o eteno que possui gap energético de 6,7 eV, mas ao aumentar sua conjugação é possível obter o poliacetileno com gap de 1,5 eV (figura 1b). Os materiais orgânicos em geral possuem E_g entre 1,5 e 3,0 eV, o que os dá a característica de absorver e emitir luz na região do espectro visível⁴⁰.

Figura 1 – a) Representação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono da molécula de eteno; b) Variação da E_g para os diferentes graus de conjugação, com o aumento da quantidade de ligações sp^2 ocorre o encurtamento do gap energético.



Um parâmetro chave que governa a física de dispositivos optoeletrônicos orgânicos é a energia de ligação do éxciton, uma vez que ela está diretamente relacionada a processos fundamentais como absorção e emissão de luz. Para entender isso é necessário olhar para os valores da constante dielétrica (ϵ). Em materiais orgânicos os valores da constante dielétrica são baixos ($\epsilon < 4$) comparados aos dos semicondutores inorgânicos ($\epsilon \approx 12$). Materiais com altos valores de ϵ criam pares elétron-buraco (éxcitons) com energias baixas ($\approx 0,01$ eV) devido as fracas interações coulombianas que o meio permite, e desse modo, a dissociação do éxciton ocorre espontaneamente. Quando ϵ é baixo, que é o caso dos materiais orgânicos, os éxcitons formados possuem energias de ligação maiores, que variam entre 0,1-1,0 eV, implicando em éxcitons com maior dificuldade de dissociação.

Na fabricação de dispositivos orgânicos fotovoltaicos utiliza-se comumente um material doador de elétrons (tipo-p) e um material aceitador de elétrons (tipo-n). Um exemplo bastante conhecido na literatura é a blenda P3HT:PCBM, onde o agente doador de elétrons é o polímero P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) e o aceitador é o material derivado do fulereno PCBM (Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl-Ester). Uma vez que a diferença energética entre o HOMO do P3HT e o LUMO do PCBM é da ordem de 1,0 eV, a interface dos dois materiais permite a dissociação do éxciton⁴¹. Embora o PCBM seja um dos materiais aceitadores mais utilizados, devido a sua instabilidade química em atmosfera ambiente, existe uma busca por materiais que possam substituí-lo.

Uma alternativa aos fulerenos são CLs baseados no centro aromático perileno. Neste trabalho, é utilizado um CL derivado do centro perileno. Estes materiais são uma importante classe de semicondutores tipo-n.

2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos são uma classe de materiais que possuem propriedades dos líquidos e dos sólidos combinadas, uma vez que além da fluidez possuem arranjo molecular ordenado. Esse estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico forma as fases líquido-cristalinas, chamadas de mesofases. Os CLs são classificados quanto ao processo pelo qual geram a mesofase líquido-cristalina. Quando o mesomorfismo ocorre a partir da aplicação de temperatura, eles são chamados de termotrópicos. Outra classe é a dos CLs liotrópicos, cujo principal parâmetro para a mudança de fase é a concentração do material em um solvente.

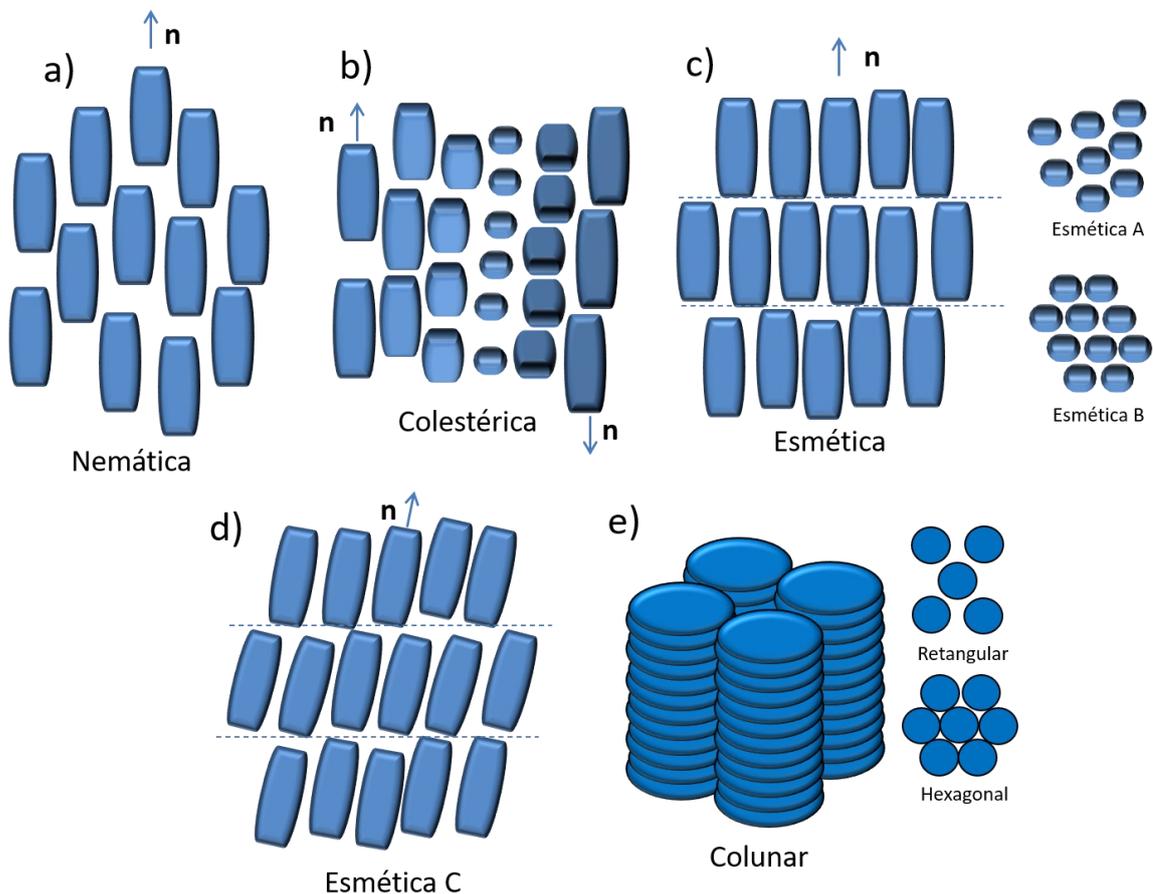
Devido à facilidade na alteração do *design* molecular é possível obter diversos tipos de CLs, os quais são identificados por sua forma: os calamíticos possuem moléculas com forma de bastão e os discóticos possuem moléculas com formato de disco. A classificação também se dá de acordo com o arranjo molecular, classificados em mesofases nemática, colestérica, esmética e colunar (figura 2).

Na mesofase **nemática** (figura 2a) as moléculas estão alinhadas em média em uma direção preferencial dada pelo vetor diretor (**n**), possuindo apenas ordem orientacional. Os **colestéricos** (figura 2b) são similares aos nemáticos, o que os diferencia é que o vetor diretor varia espontaneamente no meio, mesmo sem a aplicação de qualquer estímulo externo. As fases **esméticas** (figura 2c) são formadas por moléculas com formato de bastão. Além de

ordem orientacional, as moléculas são ordenadas em camadas. Dependendo do grau de empacotamento no interior das camadas, as moléculas geram diferentes tipos de mesofases esmétricas, as quais vão desde a letra A até a K, sendo que as mais comuns são as fases esmétricas A, B e C. Na mesofase esmétrica A, as moléculas se alinham em camadas paralelas entre si e o eixo da molécula é perpendicular a estes planos, neste caso não há ordem quanto ao empacotamento no interior das camadas. A esmétrica B se difere da esmétrica A pois possui empacotamento com formato hexagonal. Já a esmétrica C (figura 2d) possui o vetor diretor \mathbf{n} inclinado de um certo ângulo com relação ao plano formado pelas moléculas.

As mesofases **colunares** são formadas por moléculas com formato de disco. Nestas fases, as moléculas se empilham umas sobre as outras, formando superestruturas colunares. Os variados tipos de empacotamento dos discos geram diferentes configurações. Dentre as mais comuns estão a mesofase colunar hexagonal (Col_h) e a mesofase colunar retangular (Col_r)⁴² (figura 2e). Este trabalho abordará a aplicação de um cristal líquido termotrópico discótico com mesofase Col_h a temperatura ambiente.

Figura 2 – Arranjos moleculares nas mesofases liquido-cristalinas para as mesofases a) nemática; b) colestérica; c) esmétrica A e B; d) esmétrica C e e) colunar retangular e hexagonal.



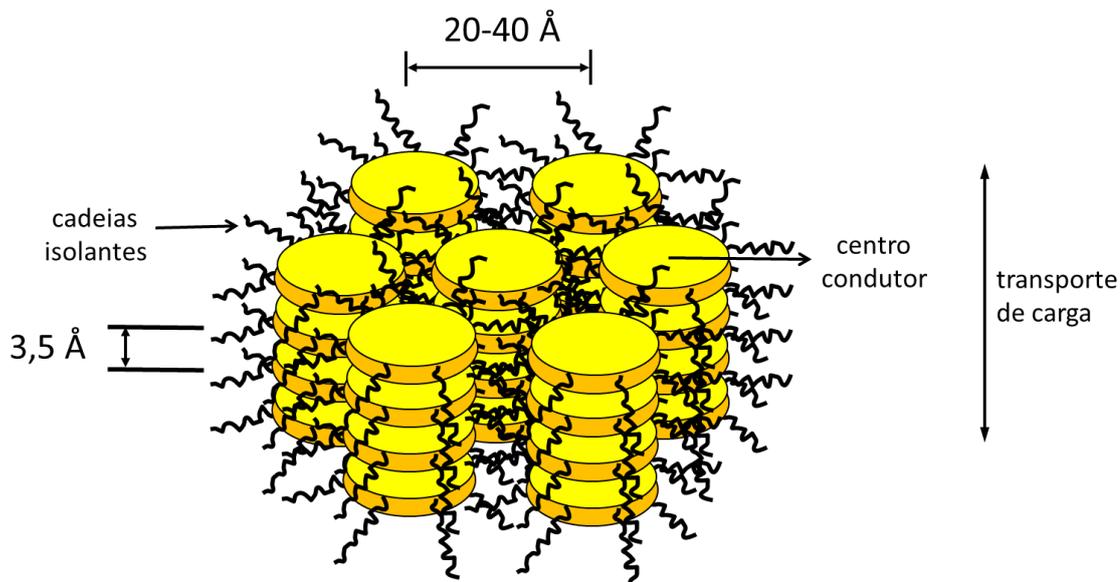
2.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

No desenvolvimento de novos materiais para aplicações em eletrônica orgânica, os cristais líquidos com mesofases colunares (CLCols) destacaram-se mais recentemente como promissores semicondutores auto-organizados^{43,44}. Entre os diferentes tipos de mesofases dos CLCols destacam-se a mesofase colunar hexagonal (Col_h) e colunar retangular (Col_r).

Nas diferentes mesofases as colunas formadas pelas moléculas possuem diferentes configurações no que diz respeito ao empacotamento e liberdade de movimento das moléculas dentro das colunas. A mesofase Col_h é caracterizada pelo empacotamento em formato hexagonal das colunas. Nessa mesofase, as moléculas possuem liberdade de se deslocar lateralmente, além de rotacionar em torno do seu eixo. A mesofase Col_r é formada pelo empacotamento em formato retangular, neste caso, as moléculas são desviadas de um certo ângulo com relação a direção das colunas. Nas mesofases colunares do tipo plástica, o movimento das moléculas discóticas é restrito somente a rotações em torno do próprio eixo das moléculas.

A figura 3 ilustra o arranjo molecular de uma mesofase colunar hexagonal, indicando as distâncias intercolunar e intracolunar características destes sistemas, bem como o transporte de carga ao longo da direção de empacotamento (π -stacking) das moléculas discóticas. A separação intracolunar entre moléculas adjacentes em uma coluna é em média de 3,5 Å, com considerável sobreposição dos orbitais π , favorecendo o transporte de carga. A distância intercolunar é usualmente de 20-40 Å, dependendo do comprimento das cadeias laterais e do centro rígido. Devido à estrutura característica destes materiais (centro condutor circundado por cadeias isolantes), a condução eletrônica é altamente anisotrópica, sendo quase unidimensional. A condutividade ao longo das colunas foi relatada como sendo várias ordens de grandeza maior do que a condutividade na direção perpendicular ao longo eixo colunar⁴⁵.

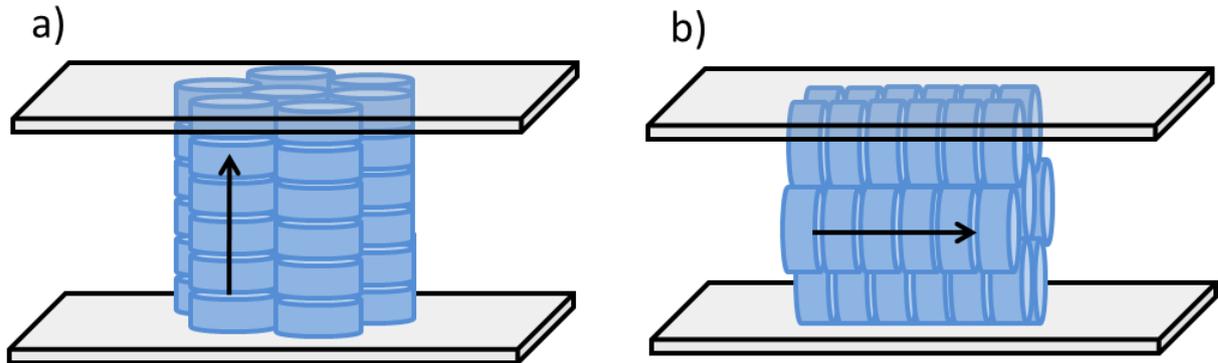
Figura 3 – Ilustração do arranjo molecular na mesofase colunar hexagonal. A distância intracolunar nessa mesofase é aproximadamente 3,5 Å; já a distância intercolunar está compreendida entre 20 e 40 Å. A migração de carga acontece pelo centro rígido da molécula ao longo das colunas que são formadas devido às interações π . O transporte de carga, no entanto, se torna praticamente unidimensional, uma vez que as moléculas estão circundadas por cadeias alifáticas que possuem caráter isolante.



Existem muitos relatos e artigos de revisão na literatura discutindo as vantagens na aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos^{46,47}. Uma das grandes vantagens no uso de CLCols é a possibilidade de modificar o empacotamento e a organização molecular através de estímulos externos, como por ação de temperatura, tratamentos de superfície, efeitos de campo elétrico ou campo magnético, ou até por efeito de luz.

O alinhamento das colunas é um dos grandes desafios ao trabalhar com CLCols em eletrônica orgânica. No alinhamento homeotrópico (orientação *face-on*), as colunas estão preferencialmente orientadas com o eixo colunar perpendicular à superfície, enquanto no alinhamento planar (orientação *edge-on*), as colunas estão predominantemente orientadas com o eixo colunar paralelo à superfície (figura 4). Assim, enquanto o alinhamento planar é desejado para aplicação em OFETs, o alinhamento homeotrópico é ideal para aplicação em OSCs e OLEDs^{46,47}.

Figura 4 – Representação do alinhamento a) *face-on* e b) *edge-on*. A seta representa a direção de migração de carga.



O CLCol investigado neste trabalho já foi alinhado homeotropicamente através da aplicação de temperatura por Eccher, J. et. al.⁴⁸ em uma estrutura de dispositivo entre os eletrodos de ITO/PEDOT:PSS e Al. No caso em questão, o alinhamento foi observado no microscópio óptico a partir do aparecimento de um campo de visão escuro. Este campo escuro é característico do alinhamento homeotrópico. Uma vez que as colunas estão na orientação *face-on*, o eixo óptico do microscópio coincide com o eixo das colunas do CL, fazendo com que a luz não sofra desvios causados pela amostra e seja extinta pelo polarizador cruzado. Para este CL, chamado de H4, o alinhamento gerado diretamente na estrutura de diodo resultou em um aumento na mobilidade de carga de 5 ordens de grandeza⁴⁸.

Outro método de alinhamento homeotrópico para o CL H4 foi estudado durante a iniciação científica da aluna Luiza Spanamberg no grupo de pesquisa LOOSA. Neste caso, um polímero foi utilizado como camada confinante sacrificial e o filme fino de H4 foi submetido a temperatura constante. O aquecimento unido ao confinamento permitiu que as moléculas do CL tivessem a fluidez necessária para se rearranjar na orientação *face-on*.

Em outro trabalho de Eccher, J. et. al.⁴⁹ utilizando o mesmo CL H4, o alinhamento planar foi obtido através da deposição do filme por evaporação térmica. Neste caso, como a orientação preferencial do filme foi a *edge-on*, o foco do trabalho foi a aplicação em transistores.

Neste presente trabalho, o CL H4 foi submetido ao processo de alinhamento com temperatura constante utilizando uma camada confinante sacrificial do polímero polimetilmetacrilato (PMMA) a fim de obter o alinhamento homeotrópico na presença de nanotubos de carbono.

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

A partir da primeira identificação dos NTCs por Sumio Iijima em 1991⁵⁰, eles ganharam a atenção de muitos pesquisadores. Os NTCs podem ser formados por uma ou mais folhas de grafeno enroladas. Os nanotubos de carbono de parede única (SWCNT-*single-walled carbon nanotubes*) são aqueles formados por uma única folha de grafeno, enquanto os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT-*multi-walled carbon nanotubes*) são formados por várias folhas de grafeno concêntricas. O comprimento dos tubos pode chegar a ordem de micrômetros, enquanto o diâmetro se mantém na ordem de nanômetros. Essa diferença de três ordens de grandeza nas dimensões dos nanotubos torna este material quase unidimensional.

As paredes dos nanotubos são formadas por estruturas hexagonais de carbono. Estas estruturas se formam pois, semelhantemente ao grafite, ocorre a hibridização sp^2 entre os átomos de carbono, onde cada átomo é conectado a outros três átomos no plano xy formando um ângulo de 120° entre eles. A ligação restante de cada átomo de carbono é formada no eixo z e é do tipo π . O orbital p_z , no entanto, é responsável pelas interações de van der Waals. Os elétrons livres no orbital p_z podem se mover pela superfície do nanotubo, uma vez que os elétrons não pertencem mais a um único átomo e sim a uma nuvem eletrônica. Diferente do diamante que é formado por ligações sp^3 e é um isolante, o grafite e seus derivados possuem orbitais que permitem a condução de carga²⁸.

Diversas técnicas para a síntese de NTCs já foram desenvolvidas, entre elas uma das mais utilizada é chamada de deposição química a vapor (CVD-*chemical vapor deposition*)⁵¹. Nessa técnica, nanopartículas metálicas são depositadas em um substrato para atuarem como catalizadores. O substrato contendo uma fonte de carbono então é aquecido e os nanotubos começam a crescer a partir das nanopartículas. O diâmetro final dos nanotubos está relacionado diretamente com o diâmetro das nanopartículas utilizadas. Essa técnica se tornou a mais popular pois permite a sintetização de grandes quantidades de nanotubos com controle de diâmetro, comprimento e morfologia.

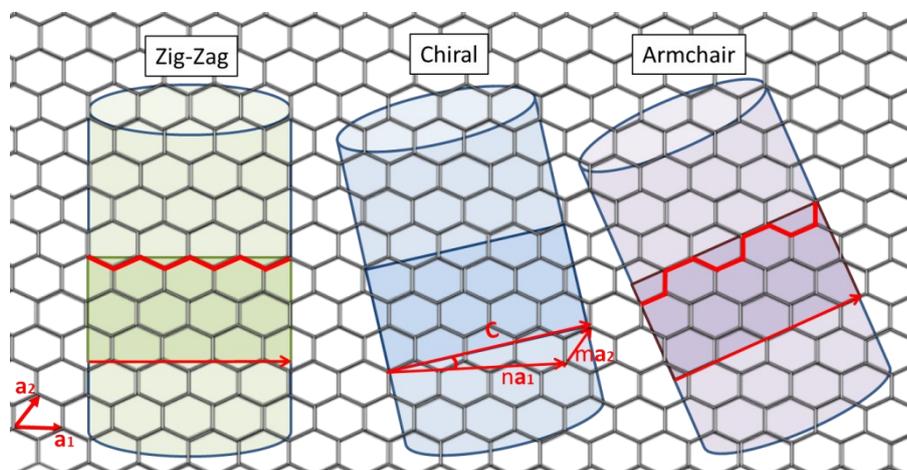
As propriedades eletrônicas dos NTCs podem ser controladas de acordo com o enrolamento da folha de grafeno. Essa identificação é feita por meio de dois números chamados de n e m (figura 5). Esses números representam unidades na base da folha de grafeno e a sua soma gera um vetor $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ que indica como a folha de grafeno está

enrolada. Quando $n = m$ os nanotubos são chamados de *armchair*; se $m = 0$ ou $n = 0$ são chamados de *zig-zag*. Para outros valores de n e m são gerados vetores C com ângulos intermediários aos dois primeiros, por isso um nanotubo desse tipo é chamado de *chiral*.

Os nanotubos *armchair* possuem caráter metálico; já os nanotubos *zig-zag* e *chiral* possuem caráter semicondutor. Entre os nanotubos de caráter semicondutor, aqueles para os quais $n - m = 3k$, ($k \in \mathbb{Z}$), são nanotubos que possuem baixos valores de E_g e todos os outros são semicondutores com E_g que depende inversamente do diâmetro do nanotubo⁵². Para os MWCNTs a interpretação pode ser um pouco mais complicada, uma vez que o processo de fabricação não controla a quiralidade. Desse modo, entre uma folha e outra podem ser encontrados diferentes tipos de nanotubos. Em geral, essa mistura de nanotubos metálicos e semicondutores aparece em uma razão de 1:2, respectivamente⁵³.

Os NTCs metálicos podem ser usados como nanofios em circuitos elétricos⁵⁴, enquanto os NTCs semicondutores exibem ótimo desempenho em transistores⁵⁵. Outra aplicação que está sendo intensamente explorada é a de usá-los como eletrodos na composição de redes transparentes e condutoras em substituição ao óxido de estanho e índio (conhecido como ITO), gerando dispositivos com melhores performances mecânicas, principalmente com elevada flexibilidade^{16,56}. A aplicação na camada ativa como dopantes em CLs Termotrópicos a fim de melhorar as propriedades dos dispositivos também está sendo estudada⁵³.

Figura 5 – Esquema representando as diferentes formas de enrolamento da folha de grafeno. Dependendo da angulação que o vetor C forma com o vetor a_1 são formados nanotubos do tipo *Zig-Zag*, *Chiral* ou *Armchair*, onde $C = na_1 + ma_2$. Os diferentes tipos de enrolamento alteram as propriedades eletrônicas dos nanotubos.



As diversas possibilidades de aplicação partem das excelentes propriedades dos NTCs. Eles possuem mobilidade de elétrons que pode chegar a ordem de $100000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^{22,23}, densidade de corrente de 10^9 Acm^{-2} ²⁶ e condutividade térmica superior a $6,0 \text{ kWmK}^{-1}$ ²⁵. NTCs também possuem excelentes propriedades mecânicas, pois são compostos inteiramente por ligações químicas do tipo sp^2 ⁵⁷⁻⁵⁹, podendo ser até 60 vezes mais fortes do que o ferro⁵².

Apesar das propriedades únicas, algumas dificuldades são encontradas ao se trabalhar com NTCs. Uma delas refere-se a dispersão, já que o grande desafio é manter os nanotubos separados, uma vez que devido às interações de van der Waals entre os tubos adjacentes, eles tendem a se agregar facilmente.

Uma alternativa comum é recobrir a superfície dos nanotubos com surfactantes de baixa massa molar^{28,60}, a fim de minimizar as forças de atração entre os nanotubos e mantê-los separados. Desse modo, também é possível aumentar a concentração de nanotubos na solução, como já foi reportado no trabalho de Islam, M. F et. al.⁶¹, onde usando como surfactante sulfonato de dodecilbenzeno de sódio em SWCNTs, foi possível atingir uma dispersão de 20 mg/ml e mantê-la estável por 2 meses. Outro método bastante utilizado é alterar quimicamente as paredes dos nanotubos (funcionalização)⁶²⁻⁶⁵. Entre os métodos mais conhecidos de funcionalização está o tratamento com ácido nítrico que permite a criação de grupos carboxila, carbonila e grupos fenol nas paredes dos nanotubos⁶⁶. Esses novos grupos atuam de maneira semelhante aos surfactantes ajudando a inibir a agregação e permitindo dispersões estáveis.

Um método interessante que resolve o problema da orientação e da dispersão dos NTCs ao mesmo tempo é a adição dos nanotubos em um CL. Devido a ordem orientacional de longo alcance dos CLs e a fluidez de suas mesofases, eles tendem a induzir espontaneamente ordem aos nanotubos^{33,34}.

Devido ao sistema π -eletrônico dos nanotubos, a substituição dos átomos de carbono nas paredes dos nanotubos por átomos de boro e nitrogênio, por exemplo, alteram o caráter de transporte de carga para tipo-p (transportador de buracos) e tipo-n (transportador de elétrons), respectivamente. Metais alcalinos e metallocenos ricos em elétrons resultam em uma condução do tipo-n pois doam elétrons para o sistema π -eletrônico do nanotubos. De maneira análoga, a adição de metallocenos deficientes em elétrons resultam em condução do tipo-p.

Em um trabalho feito por Samrat, P. et. al.¹⁸, MWCNTs foram usados na camada ativa de uma célula solar orgânica do tipo heterojunção de volume com os materiais P3OT

(doador) e PCBM (aceitador). A eficiência da célula solar aumentou em 40% ao adicionar os nanotubos, devido ao fato dos nanotubos melhorarem o transporte de buracos até o eletrodo.

Outro trabalho, feito por Maiaugree, W.¹⁷, utilizou MWCNTs com nanopartículas de sulfeto de níquel (Ni_3S_2) junto ao eletrodo de FTO (óxido de estanho e flúor) de uma célula solar. Neste caso a eficiência aumentou de 6,21% para 7,48%. O aumento da eficiência foi relacionado ao aumento da área superficial do eletrodo e a uma redução da resistência de transferência de carga devido a presença dos nanotubos.

No presente trabalho, MWCNT funcionalizados a partir de um tratamento com ácido nítrico são dispersos em meio líquido-cristalino a fim de caracterizar suas propriedades e verificar a potencialidade para aplicações como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos.

2.4 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

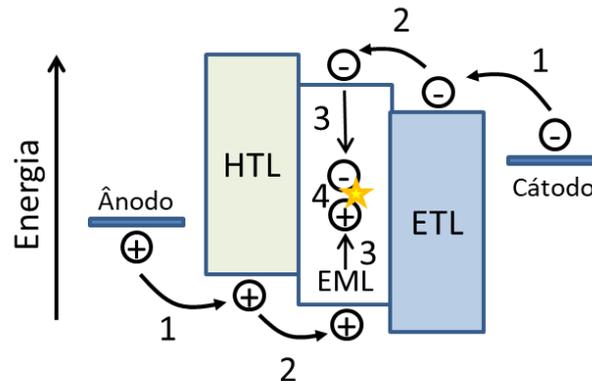
Os materiais orgânicos possuem os orbitais HOMO e LUMO. Estes orbitais são análogos as bandas de valência e de condução dos materiais inorgânicos e isso nos permite tratar dispositivos optoeletrônicos orgânicos de maneira semelhante aos inorgânicos. Esta seção abordará sobre diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e células solares orgânicas (OSCs).

2.4.1 Diodos orgânicos emissores de luz

Os diodos orgânicos emissores de luz, também conhecidos como OLEDs, são diodos que geram luz em resposta a aplicação de uma corrente elétrica. A estrutura básica de um OLED é composta por três camadas, 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*). Essas camadas são compreendidas entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), onde um deles deve ser transparente para que ocorra a passagem de luz⁶⁷.

O mecanismo de geração de luz nos OLEDs ocorre a partir de quatro etapas (figura 6): (1) a polarização direta devido a injeção de buracos a partir do ânodo para o HOMO da camada HTL e a injeção de elétrons a partir do cátodo para o LUMO da camada ETL; (2) o transporte 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 luz⁶⁸

Figura 6 – Diagrama dos níveis de energia e do mecanismo de funcionamento do dispositivo OLED sob polarização direta.



Uma vez que cada material possui seus próprios valores de mobilidade de elétrons e buracos, a recombinação do éxciton pode, indesejadamente, acontecer nas camadas transportadoras (HTL ou ETL), contaminando a emissão do dispositivo. É necessário, portanto, levar em conta o balanço entre a injeção de cargas e o seu transporte para que a recombinação do éxciton ocorra exclusivamente na camada emissora. Em materiais orgânicos, a mobilidade de buracos costuma ser maior do que a mobilidade de elétrons, por esse fato a recombinação tende a acontecer próximo a ETL. Uma maneira comum de controlar a recombinação é alterar a espessura das camadas transportadoras. O controle da espessura, no entanto, se torna inviável quando espessuras muito grandes ou muito pequenas são necessárias para obter o balanceamento do transporte de cargas. Sendo assim, estruturas multicamadas são usadas em OLEDs. Elas são compostas por camadas injetoras e bloqueadoras de elétrons e buracos, além das camadas transportadoras. Estas estruturas ajudam a diminuir a tensão de operação entre os eletrodos e evitam o transporte de carga no sentido indesejado, gerando maior balanceamento de cargas e eficiência do dispositivo.

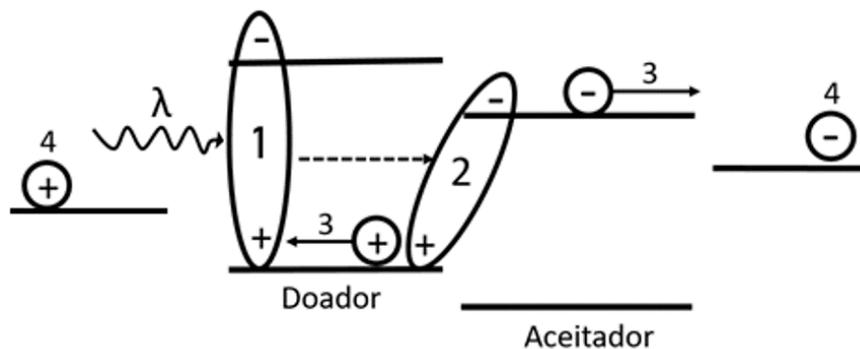
Os CLs são atualmente estudados para compor tanto as camadas transportadoras^{69,70} como as camadas emissoras⁷¹⁻⁷³. Os CLCol derivados do centro perileno se destacam devido as suas propriedades únicas, como fácil funcionalização estrutural, excelente estabilidade térmica e química, rendimento quântico elevado e propriedades semicondutoras do tipo n, com elevada mobilidade de elétrons^{74,75}.

2.4.2 Células solares orgânicas

Diferente do OLED que recebe corrente elétrica para gerar luz, a célula solar orgânica (OSC) tem como objetivo absorver a luz para gerar corrente elétrica. A estrutura básica de uma OSC é composta por dois eletrodos, sendo um deles transparente para que ocorra a passagem de luz e uma camada ativa, responsável pelos processos fotovoltaicos. A camada ativa é composta por materiais com afinidades eletrônicas distintas, sendo um deles chamado de doador e o outro de aceitador de elétrons.

O mecanismo de funcionamento das OSCs pode ser descrito em quatro etapas (figura 7): (1) Inicialmente a luz solar é absorvida pela camada doadora, promovendo um elétron do HOMO para o LUMO e gerando, portanto, o éxciton; (2) em seguida, ocorre a difusão do éxciton até a interface entre a camada doadora e a camada aceitadora formando o estado de transferência de carga (*CT-State* ou *exciplex*); (3) o éxciton, então dissocia gerando cargas livres e, por fim, (4) as cargas livres sob a ação de um campo elétrico são transportadas em direção aos respectivos eletrodos (elétron no LUMO do aceitador e o buraco no HOMO do doador), onde são coletadas gerando corrente elétrica⁷⁶.

Figura 7 – 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.



As OSCs podem ser construídas em camadas (*layer-by-layer*)⁷⁷, ou em uma mistura, chamada de blenda de heterojunção de volume (BHJ – *bulk heterojunction*)⁷⁸. Um fator que limita a eficiência das OSCs é o comprimento de difusão do éxciton (L_D - distância que o éxciton pode percorrer até recombinar). Em materiais orgânicos, o L_D costuma ser pequeno (da ordem de 5-20 nm para polímeros), sendo assim, OSCs do tipo BHJ se tornam mais

atrativas do que as de camada. Para OSCs do tipo BHJ o volume da camada ativa é composto inteiramente pela interface doador/aceitador, facilitando a formação do *CT-State*, e desse modo, impedindo os éxcitons de decaírem radiativamente antes de atingirem a interface doador\aceitador.

Para os CLs, no entanto, o L_D é maior, da ordem de 50-100 nm, o que possibilita a criação de OSCs de bicamada⁷⁹. Uma das vantagens, mas também desafio no uso de CLs como camada doadora e aceitadora é a possibilidade de produzir uma bicamada totalmente orientada e, desse modo, aumentar a eficiência do dispositivo.

Nas OSCs, os SWCNTs são normalmente usados como material aceitador de elétrons⁸⁰⁻⁸⁴. Neste caso, são necessários para que ocorra a dissociação do éxciton na interface material orgânico/NTC e aprimorar o transporte de elétrons. Já os MWCNTs são normalmente utilizados como coletores e transportadores de buracos até o eletrodo^{18,85,86}.

2.5 PROCESSOS ÓPTICOS

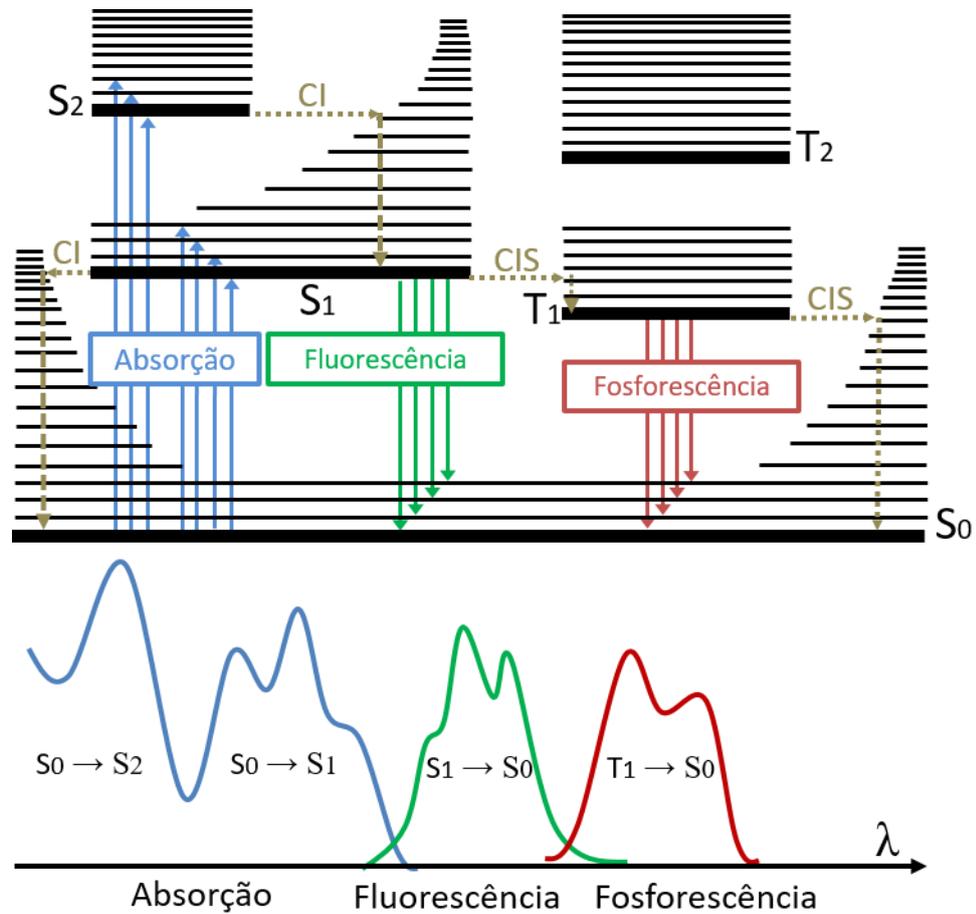
2.5.1 Diagrama de Perrin-Jablonski

O diagrama de Perrin-Jablonski representado na figura 8 é uma forma interessante de demonstrar os processos fotofísicos que envolvem a interação de luz com a matéria. O estado singlete fundamental é denotado por S_0 e os estados excitados por S_1 , $S_2...$ já os estados tripleto são denotados por T_1 , $T_2...$ Os estados vibracionais relativos de cada estado excitado estão representados pelas linhas horizontais entre os estados eletrônicos.

O primeiro processo a ser ressaltado é o de absorção de um fóton. Ao absorver um fóton a molécula promove um elétron a um dos níveis vibracionais de seus estados excitados singlete. O estado a ser populado depende da energia do fóton absorvido. Este processo é o mais rápido e acontece na ordem de 10^{-15} s⁸⁷.

Após a absorção do fóton ocorre o relaxamento. Esse processo pode acontecer de diversas formas, por fluorescência (FL), fosforescência, conversão interna (CI) ou cruzamento intersistema (CIS).

Figura 8 – Diagrama de Perrin-Jablonski.



A fluorescência ocorre quando o elétron decai do estado singleto excitado ao estado fundamental emitindo um fóton. De acordo com a regra de Stokes, que se baseia em observações empíricas que antecederam a criação do diagrama de Perrin-Jablonski, o espectro de emissão sempre será deslocado para maiores comprimentos de onda quando comparado ao da respectiva absorção. Isso pode até parecer contraditório ao princípio da conservação da energia. No entanto, essa diferença pode ser explicada levando em conta que à temperatura ambiente uma porção de elétrons decaem até níveis vibracionais do estado fundamental superiores ao nível zero, retendo dessa forma uma parcela de energia que não é emitida como fluorescência. Portanto, em baixas temperaturas os espectros de absorção e emissão devem coincidir. É importante ressaltar que a emissão ocorre tão rápido quanto a absorção (10^{-15} s), a diferença é que ao ser absorvido, o elétron permanece no estado excitado por um período maior (centenas de nanossegundos), o que explica o tempo de vida da fluorescência ser maior do que o da absorção. No caso de materiais fluorescentes a emissão de luz é interrompida

imediatamente após a fonte de radiação ser desligada. Diferente dos materiais fosforescentes que continuam emitindo luz por algum tempo (10^{-6} s – 1s). Para entender o processo de fosforescência é necessário conhecer as interações CI e CIS⁸⁸.

A CI 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. Ex: $S_1 \rightarrow S_0$.

O processo de CIS 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. Ex: $S_1 \rightarrow T_1$.

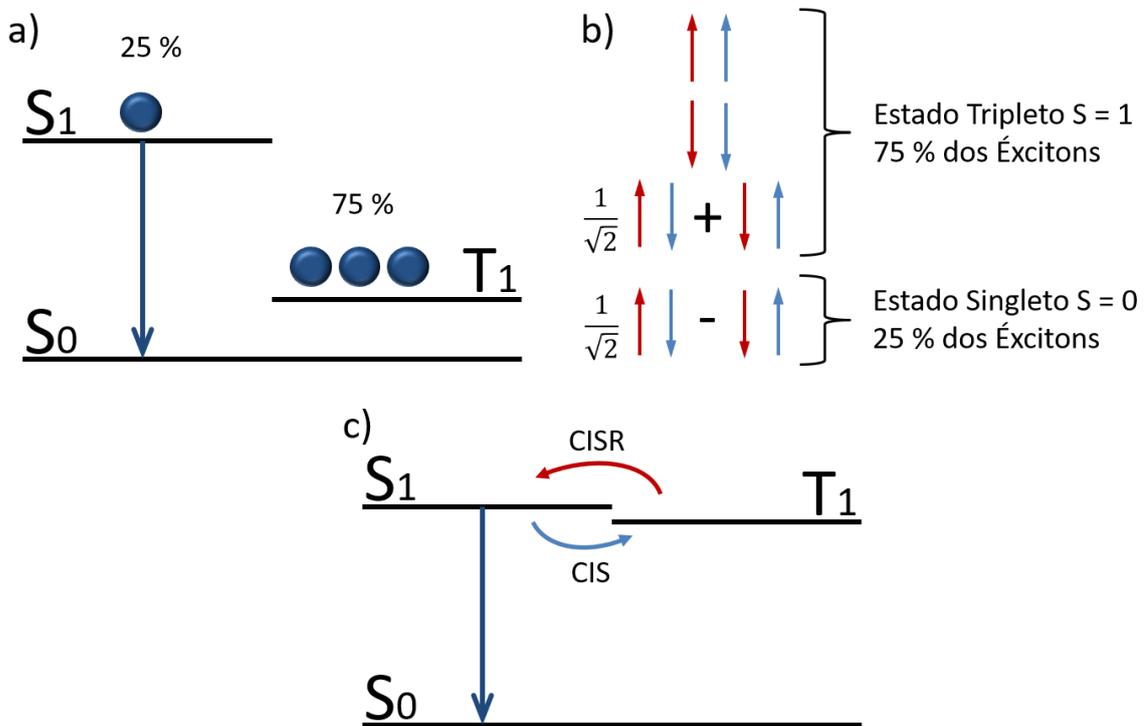
Quando o processo de desexcitação ocorre a partir do estado tripleto ele pode acontecer não radiativamente por relaxação vibracional ou radiativamente. Se radiativo dá-se o nome de fosforescência. Na temperatura ambiente existe um alto número de colisões entre as moléculas favorecendo a relaxação vibracional como processo de desexcitação do estado tripleto. Por outro lado, para baixas temperaturas, não havendo mais colisões, a fosforescência pode ser observada. Como o nível tripleto é inferior energeticamente ao nível singleto, a banda de emissão característica da fosforescência é encontrada defasada para maiores comprimentos de onda quando comparada à fluorescência⁸⁸.

Por estatística dos autoestados de spin dos elétrons, 75% dos elétrons possuem spin igual a 1 e preenchem o nível tripleto (éxcitons tripleto), enquanto apenas 25% possuem spin igual a 0 e preenchem o nível singleto (éxcitons singleto) (figura 9a-b)⁸⁹. Portanto, para aumentar a eficiência molecular da emissão por fluorescência é necessário transportar os elétrons do nível tripleto para o singleto. Alguns processos físicos permitem que isso aconteça.

Nos casos em que os tempos de vida do estado tripleto T_1 são longos e a diferença energética de T_1 para S_1 é baixa ($\sim 0,1$ eV), é possível ocorrer o cruzamento intersistema reverso (CISR), onde os elétrons passam de T_1 para S_1 . Quando isso acontece o resultado da emissão é idêntico ao da fluorescência. Neste caso, como a molécula foi preenchida no estado tripleto antes de decair do singleto, os tempos de vida se tornam maiores ($1\mu\text{s} - 100\text{ms}$)⁹⁰. Uma vez que a eficiência desse processo aumenta com a temperatura é dado o nome de fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF - *Thermally Activated Delayed*

Fluorescence). A figura 9c mostra uma representação da TADF onde todos os fótons absorvidos são emitidos do S_1 como fluorescência. Assim, a eficiência molecular desse processo pode atingir 100%⁹¹. Materiais orgânicos com TADF estão sendo implementados em estruturas de OLEDs a fim de aumentar a eficiência dos dispositivos⁹²⁻⁹⁴.

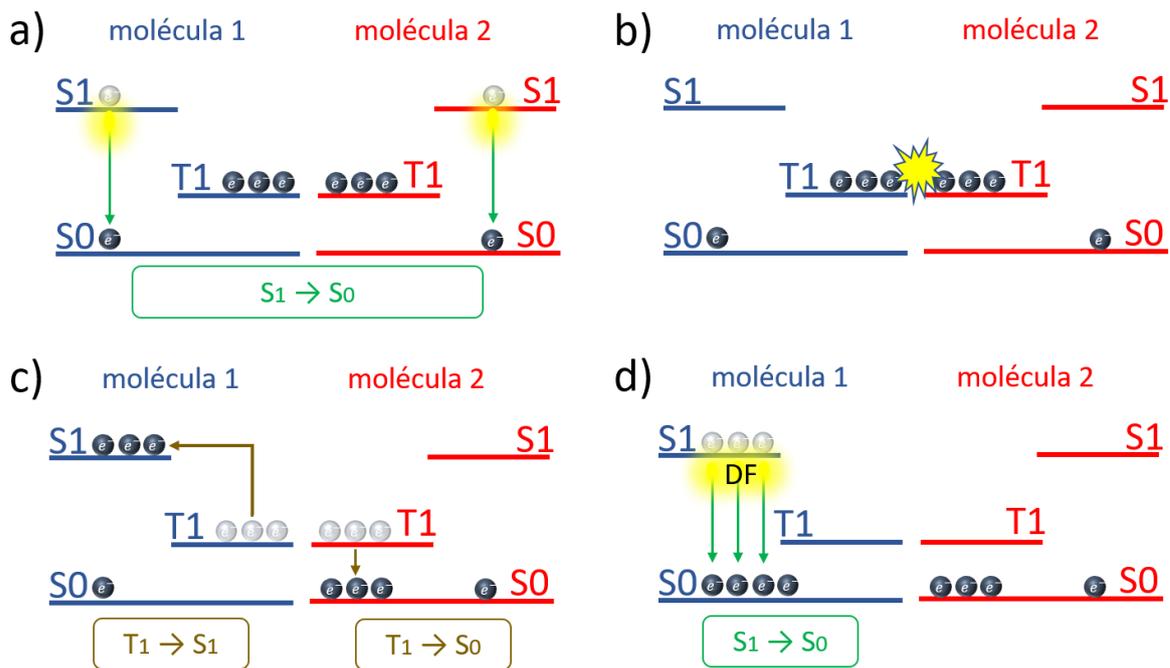
Figura 9 – a) Diagrama mostrando como os elétrons se distribuem nos níveis singlete e tripleto de uma molécula, sendo que apenas 25% estão aptos a emitir fluorescência a partir do nível singlete. b) Possíveis autoestados de spin. Das quatro possibilidades de formação de autoestados, três delas geram spin com soma igual a um, ou seja, éxcitons tripleto. Apenas uma das possibilidades leva a soma igual a zero, a qual gera um éxciton singlete. Éxcitons singletos são necessários para ocorrer fluorescência. Como 75% dos éxcitons são tripleto, a eficiência molecular para a fluorescência é afetada. c) Esquema representando a TADF, uma vez que a distância energética entre os níveis singlete e tripleto é pequena é possível ocorrer CISR. Desse modo, todos os elétrons podem ocupar o nível singlete.



Outro processo, ilustrado na figura 10 é a aniquilação tripleto-tripeto (ATT). Neste caso, duas moléculas são excitadas e 75% dos elétrons permanecem no nível tripleto (figura 10a). Os níveis tripleto das duas moléculas interagem (figura 10b). Esta interação permite com que uma das moléculas ganhe energia suficiente para passar seus elétrons ao nível singlete e emitir fluorescência. A outra molécula, por conservação de energia, assume o estado fundamental (figura 10c). Por fim, os elétrons que estão no singlete emitem

fluorescência atrasada (figura 10d). Como cinco dos oito elétrons emitiram fluorescência a eficiência é de 62,5%⁹⁵.

Figura 10 – Esquema representando a ATT: a) Duas moléculas com 75% dos elétrons no nível tripleto; b) ocorre uma interação entre os níveis tripleto das duas moléculas; c) a partir da colisão, os elétrons da molécula 1 ganham energia suficiente para ir ao nível singleto e os elétrons da molécula 2 decaem não radiativamente para o estado fundamental; d) Os elétrons do singleto decaem emitindo fluorescência atrasada.



É importante notar alguns fatores que distinguem os processos de TADF e ATT. Enquanto a TADF depende da temperatura, o processo de ATT depende da viscosidade do meio e também da concentração das moléculas emissoras no meio. A eficiência de conversão pode ser três ordens de grandeza menor em filme que em solução⁹⁶. Medidas variando a potência do laser de excitação também são utilizadas para diferenciar os fenômenos de ATT e TADF. Para a TADF a intensidade da fluorescência atrasada é linearmente dependente da potência do laser. Já para a ATT, esta dependência é quadrática⁹⁷.

No trabalho de mestrado da aluna Larissa G. França⁹⁸ foi observada fluorescência atrasada para a molécula de H4 em solução (para uma concentração específica). Enquanto em filme, a fluorescência atrasada somente foi observada na presença de outra molécula líquido-cristalina, sendo que a fluorescência atrasada observada ocorreu a partir do processo de ATT.

Em nível molecular os processos acima descritos resultam em altos valores de eficiência. No nível macroscópico, diversos outros fatores influenciam na eficiência final. Essa eficiência é chamada de rendimento quântico e é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. O tempo de vida do estado excitado e o rendimento quântico são parâmetros 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.

2.5.2 Formação de Excímeros e Exciplexos

A formação de excímeros e exciplexos é dada por uma interação entre moléculas que estão no estado excitado com moléculas que estão no estado fundamental. Estes processos dependem da concentração das espécies, da temperatura e da viscosidade.

Os excímeros são dímeros no estado excitado (o termo excímero é resultado da contração do inglês de *excited dimer*). Neste caso, a interação acontece entre duas moléculas idênticas. Os exciplexos (**excited complex**, em inglês *exciplex*) são estados excitados complexos, e são formados pela interação de duas moléculas diferentes, uma molécula excitada (doadora (D) ou aceitadora (A) de elétrons) com uma molécula não excitada (D ou A)⁸⁸.

Um indício da formação de estados excímeros e exciplexos 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. Evidências da emissão destas espécies também podem ser observadas no espectro de emissão de fluorescência, o qual é mais alargado e deslocado para maiores comprimentos de onda do que o espectro de emissão monomérica.

2.5.3 Processos de transferência de energia e carga

2.5.3.1 Transferência de Energia

A transferência de energia pode acontecer entre duas moléculas idênticas, chamada de homotransferência ou entre duas moléculas diferentes, chamada de heterotransferência. Neste segundo caso, uma das moléculas atuará como doadora (D) de elétrons e a outra como aceitadora (A). Para que isso aconteça, é necessário que a molécula aceitadora absorva

energia nos mesmos comprimentos de onda que a emissão da molécula doadora. Esses processos podem ser radiativos ou não radiativos⁸⁸.

A transferência de energia ocorre de forma radiativa quando uma molécula doadora (D) emite um fóton e este fóton é absorvido por uma molécula idêntica (D) ou por uma molécula aceitadora (A). Este processo não depende das interações entre as moléculas, mas requer a sobreposição espectral entre as bandas de absorção e emissão. Nesta região de sobreposição, no entanto, o material doador sofre um decréscimo na intensidade de emissão.

A transferência de energia de forma não radiativa ocorre a partir de interações entre a molécula doadora e aceitadora e é necessário que haja sobreposição espectral dos espectros de emissão do doador e absorção do aceitador. Os dois principais mecanismos são chamados de mecanismo de Förster e mecanismo de Dexter.

O mecanismo de Förster origina-se de uma interação dipolo-dipolo, considerada de longo alcance (20 nm), e é inversamente proporcional a distância entre as moléculas. Como os espectros de absorção e emissão são sobrepostos, 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. Esse mecanismo é conhecido como FRET (*Förster Resonance Energy Transfer*). Já o mecanismo de Dexter torna-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, o qual é governado por interações eletrostáticas⁸⁸.

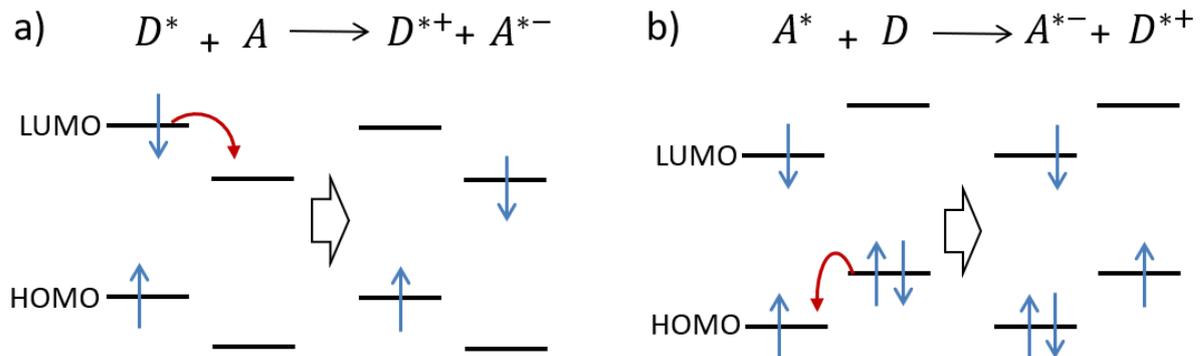
Para os processos de transferência de energia é esperado que os tempos de vida de fluorescência da molécula doadora na presença de uma molécula aceitadora sofram um decréscimo⁹⁹.

2.5.3.2 *Transferência de carga*

A transferência de carga entre duas moléculas pode ser fotoinduzida e também é responsável pelo *quenching* na fluorescência. Este processo está ilustrado na figura 11 e pode acontecer de duas maneiras: (1) quando o aceitador é deficiente de elétrons e a molécula excitada foi a molécula doadora de elétrons (D*) e (2) quando o doador é rico em elétrons e o cromóforo excitado foi o da molécula aceitadora (A*). Se houver uma interação forte entre o par doador e aceitador é formado o exciplex (estado CT). A figura 11a mostra a condição

almejada para ocorrer a formação do estado CT, a qual é necessária para aplicações em OSCs^{88,100}.

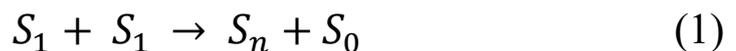
Figura 11 – Representação da transferência de carga responsável pelo *quenching* da fluorescência nos casos em que: a) o aceitador é deficiente em elétrons e b) o doador é rico em elétrons.



2.5.4 Processos de aniquilação

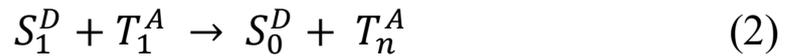
Como os éxcitons podem se mover, é possível gerar processos bimoleculares através da colisão entre duas moléculas. Esses processos são divididos com relação a quais orbitais ou níveis moleculares estão envolvidos. Desta maneira, os processos são nomeados de aniquilação singlete-singlete, singlete-triplete e tripleto-triplete¹⁰¹.

A aniquilação singlete-singlete (ASS) ocorre entre duas moléculas quando dois éxcitons singlete colidem promovendo um dos éxcitons a um nível superior. O outro éxciton decai ao estado fundamental por conversão interna sem emitir radiação. Por fim, se o material é fluorescente o elétron excitado decai radiativamente ao estado fundamental. A transferência de energia é dada pelo mecanismo de Förster, e desta forma, a aniquilação é governada pela interação dipolo-dipolo¹⁰². Este tipo de aniquilação está representada pela seguinte expressão:

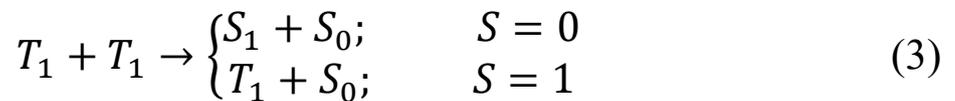


A aniquilação singlete-triplete (AST) ocorre quando o estado excitado singlete do doador transfere energia através da interação dipolo-dipolo para promover um elétron do primeiro estado excitado tripleto do aceitador para um estado excitado tripleto de maior

energia do aceitador, conforme representado abaixo. O material doador, por sua vez, permanece no estado fundamental. Se a molécula aceitadora for fosforescente o elétron excitado no estado tripleto decai emitindo fosforescência, caso contrário, a emissão ocorre de forma não radiativa¹⁰³. Este tipo de aniquilação é representada pela seguinte expressão:



A expressão 3 ilustra o processo que ocorre quando dois éxcitons tripletos interagem, dando origem a aniquilação tripleto-tripletto (ATT). Neste caso, o momento angular de spin é totalmente conservado. Se os dois tripletos têm spins opostos, o par tripleto-tripletto resultante é um estado singleto com soma de spin igual a zero. O éxciton singleto resultante decai ao estado fundamental emitindo fluorescência atrasada, com longos tempos de vida. Se a soma total de spins for igual a 1, a aniquilação mantém um dos éxcitons no estado tripleto e o outro decai para o fundamental¹⁰⁴. O processo de ATT observado neste trabalho foi do tipo com soma de spin total igual a zero.



3 MATERIAIS

O CL colunar utilizado neste trabalho foi sintetizado pelo grupo do Dr. Harald Bock, pertencente ao Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CRPP, Universidade de Bordeaux, na França, através da colaboração estabelecida pelo projeto CAPES-COFECUB (projeto Ph-C 803–14). O Dr. Harald Bock é especialista na síntese de moléculas discóticas desenhadas para formar fases colunares com propriedades eletrônicas específicas^{105,106}. Há alguns anos o Dr. Bock dedica-se à síntese de materiais colunares com boa solubilidade em solventes orgânicos comuns, elevada estabilidade térmica, elevado rendimento quântico de fluorescência e comportamento líquido-cristalino a temperatura ambiente, o que é desejável para aplicações práticas. Os materiais derivados do centro perileno são uma importante classe de semicondutores tipo-n e juntamente com os fulerenos estão entre os materiais mais investigados como camada aceitadora de elétrons em OSCs.

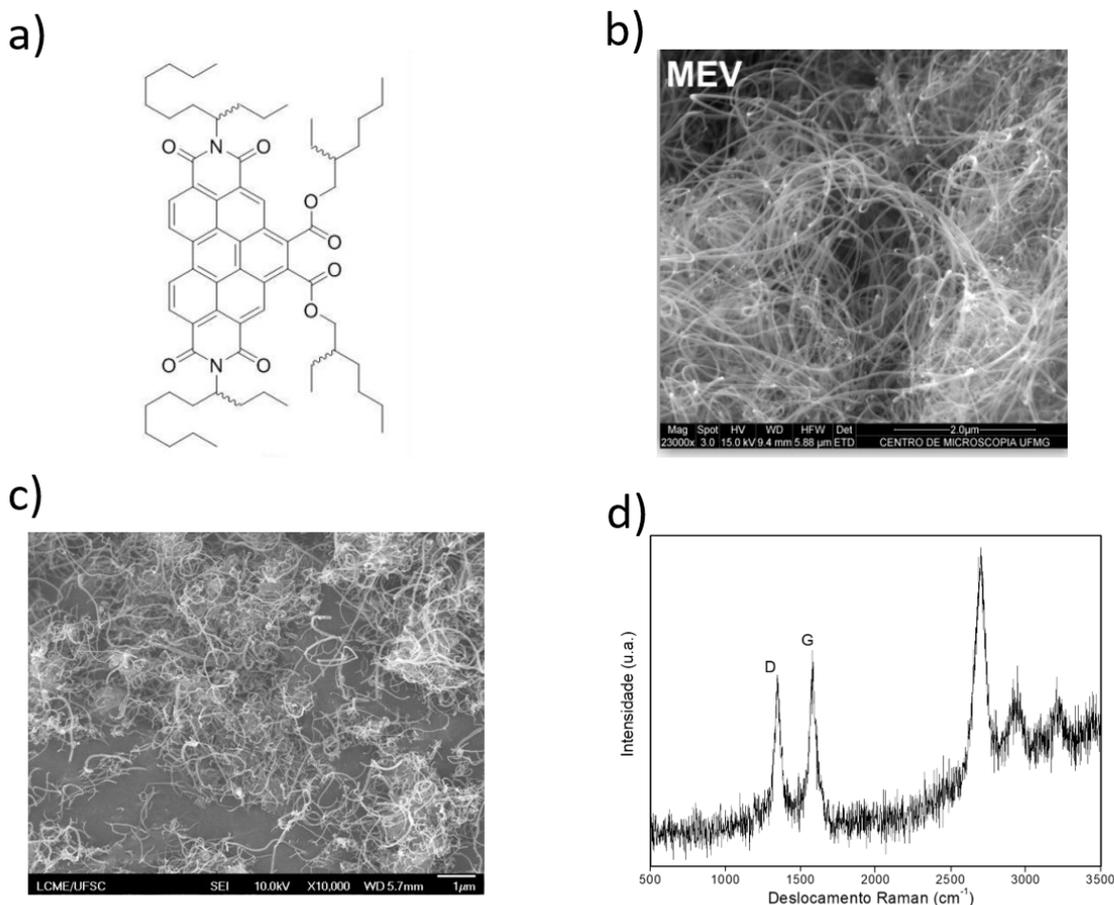
O composto líquido-cristalino estudado, nomeado de H4, é baseado no centro benzo[ghi]perileno-diimida-diéster e apresenta mesofase colunar hexagonal (Col_h) desde à temperatura ambiente até 152 °C. Além disso, apresenta excelentes propriedades fluorescentes, eficiente transporte de carga e facilidade de processamento. Os valores de HOMO e LUMO do H4 foram determinados experimentalmente por voltametria cíclica e são -6,56 eV e -3,73 eV, respectivamente. A figura 12a apresenta a estrutura química da molécula de H4. A síntese química do H4 pode ser encontrada na literatura¹⁰⁷.

O CL H4 já foi estudado durante o doutorado da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher³⁹, onde o alinhamento homeotrópico foi obtido numa estrutura de dispositivo e após o alinhamento a mobilidade de carga aumentada em cinco ordens de grandeza, a densidade de corrente aumentou quatro ordens e a luminância aumentou drasticamente. O mesmo CL também foi estudado durante o mestrado da aluna Larissa Gomes França⁹⁸. Neste estudo, o H4 foi combinado com outro CLCol do tipo doador e as propriedades fotofísicas e elétricas das misturas dos dois CLs foram investigadas. Os filmes das misturas apresentaram fluorescência atrasada via ATT.

No presente trabalho propõe-se continuar investigando as propriedades físicas do CL H4 na presença de NTCs e verificar a possibilidade de alinhamento dos filmes dos compósitos, bem como a caracterização destas propriedades antes e após o alinhamento a fim de futuras aplicações no campo da eletrônica orgânica. A metodologia utilizada neste trabalho para o alinhamento dos filmes finos difere da metodologia empregada nos trabalhos anteriores

e a mesma será apresentada nas seções seguintes. Ainda, enquanto nos trabalhos anteriores as propriedades físicas do CL H4 foram investigadas utilizando-se heptano e clorofórmio como solventes, respectivamente, neste trabalho as propriedades do H4 com os NTCs foram investigadas usando-se THF como solvente por ele solubilizar ambos os materiais.

Figura 12 – a) Estrutura do composto líquido-cristalino derivado do centro perileno benzo[ghi]perileno-diimida-diéster, denominado de H4. b) Imagem de MEV dos nanotubos antes do processo de funcionalização. A barra de escala representa 2 μm ; c) Imagem de MEV dos nanotubos após o processo de funcionalização. A barra de escala representa 1 μm ; d) espectro Raman dos nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-f), onde é possível observar três bandas características de estruturas gráficas.



Os MWCNTs, sintetizados pelo método de CVD a partir do uso de nanopartículas de ouro e cobalto, são adquiridos comercialmente e funcionalizados com ácido nítrico (HNO_3) em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Daniela Zambelli Mezalira do Departamento de Química da UFSC. O processo de funcionalização é baseado na incorporação de grupos funcionais que

contém oxigênio através de um tratamento térmico⁶⁶. A figura 12b mostra uma imagem de MEV dos nanotubos antes da funcionalização e a figura 12c após o processo de funcionalização. É possível perceber que o processo de funcionalização manteve a forma dos nanotubos.

A figura 12d mostra o espectro de Raman dos MWCNTs funcionalizados. Os picos D e G são característicos de NTCs, sendo que o pico D, em 1350 cm^{-1} representa a desordem nas ligações sp^2 devido a defeitos estruturais nas paredes dos nanotubos, enquanto o pico G em 1580 cm^{-1} é característico de longas estruturas gráficas. Além destes dois picos, outro pico em 2698 cm^{-1} pode ser observado¹⁰⁸. A combinação destes 3 picos é uma assinatura de materiais derivados do grafite com estrutura sp^2 .

Os MWCNTs possuem diâmetro entre 10-30 nm e comprimento de 5-30 μm . A função trabalho estimada em -5,1 eV foi baseada em valores encontrados a partir da técnica de voltametria cíclica, e foi retirado da literatura¹⁰⁹.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA

O comportamento mesomórfico dos compósitos H4:NTC-f foi caracterizado por calorimetria diferencial de varredura, microscopia óptica de luz polarizada e difração de raios X.

4.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC – *differential scanning calorimetry*) é utilizada para determinar a temperatura de transição de fase dos CLs. Com essa técnica também é possível obter a quantidade de energia absorvida e liberada por uma amostra nas transições de fase.

O equipamento possui um sistema de controle de temperatura, o qual aquece e resfria a amostra em uma taxa pré-determinada. Ao mudar de fase, a amostra absorve ou libera energia e estas variações de energia são entendidas pelo equipamento como variações no fluxo de calor e graficadas em função da temperatura. Estes gráficos são conhecidos como termogramas, onde os picos de fluxo de calor representam as transições de fase e a área destes picos é associada a entalpia necessária para que ocorra a transição.

As temperaturas de transição e as entalpias associadas foram determinadas através de um equipamento TA módulo Q2000. Para os ciclos de aquecimento e resfriamento foi utilizado uma taxa de 10 °C/min. O alumínio foi o material utilizado como referência. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do departamento de química da UFSC.

4.1.2 Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP)

As texturas ópticas exibidas pelos compósitos CL:NTCs foram capturadas por uma 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 controle da temperatura. Os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório de Síntese de

Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do departamento de química da UFSC.

O estudo do alinhamento dos filmes CL:NTCs foi realizado usando uma câmera CCD modelo Olympus U-CMAD-2 acoplada a um microscópio óptico de luz polarizada Olympus BX 50. Uma placa de aquecimento Mettler Toledo FP-82 foi utilizada para variação de temperatura das amostras. Os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do departamento de química da UFSC.

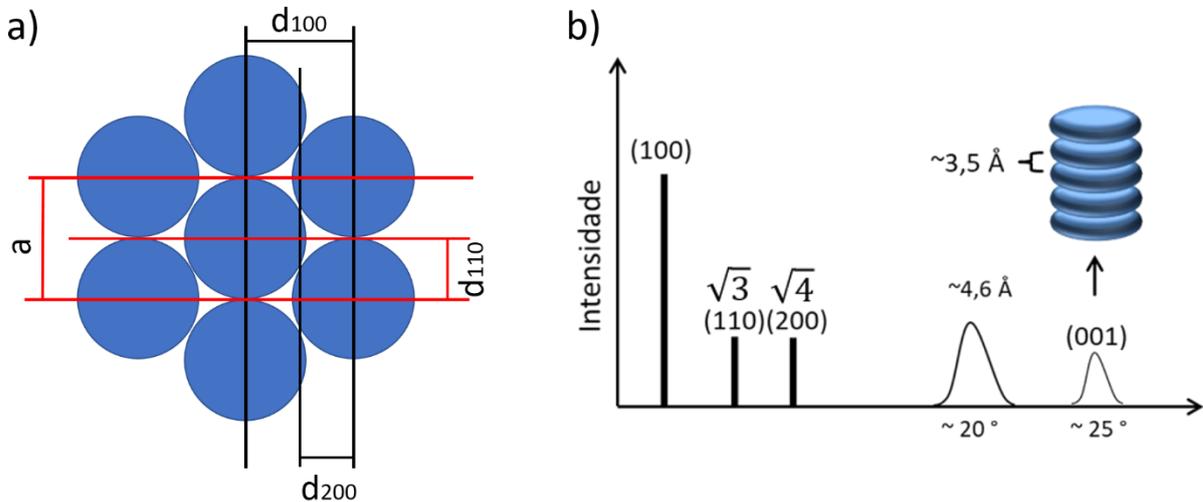
4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX fornece informações a respeito da organização molecular e, juntamente com as técnicas de MOLP e DSC é utilizada para confirmar a estrutura das mesofases dos CLs. Estas informações são extraídas da lei de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$), a qual permite calcular os espaçamentos (d) característicos da rede do material, 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 e n é um número inteiro de comprimentos de onda.

Para os CLs colunares com mesofase Col_h , o difratograma de raios X é caracterizado por um pico intenso (100) na região de baixos ângulos ($2\theta < 10^\circ$), seguido de outros picos com intensidades menores (110 e 200). A razão do espaçamento correspondente ao pico com reflexão (100) pelos outros picos com reflexão (110) e (200) são iguais a $\sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$, respectivamente. O aparecimento do pico (110) é uma assinatura do arranjo hexagonal da mesofase colunar.

Quanto maior o número de reflexões observadas no difratograma mais ordenado (de longo alcance) é o arranjo molecular da fase. Na região de altos ângulos, em torno de $2\theta = 20^\circ$, é possível aparecer uma reflexão larga relacionada às distâncias laterais de curto alcance entre as moléculas de colunas vizinhas. Estas correlações correspondem a uma distância lateral média de aproximadamente 4,6 Å referente à ordem *liquid-like* entre as cadeias periféricas. Se existe periodicidade no empacotamento intracolunar a reflexão (001), referente a distância entre as moléculas no interior das colunas pode aparecer. Esta distância média é de aproximadamente 3,5 Å. As figuras 13a-b ilustram a representação de cada distância de Bragg na mesofase Col_h e o espectro de DRX.

Figura 13 – a) Representação esquemática da perspectiva superior do empacotamento colunar com as respectivas distâncias de Bragg; b) representação do difratograma de raios X para um CL com mesofase Col_h. O parâmetro de rede ‘a’ pode ser calculado a partir das reflexões observadas.



O DRX utilizado neste trabalho é da Panalytical, 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. Este equipamento pertence ao laboratório multiusuário do Departamento de Física da UFSC. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em amostras espessas depositadas pela técnica de *drop casting* e também em filmes finos produzidos por *spin coater*.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA

A caracterização fotofísica foi realizada através da espectroscopia de absorção UV-vis, espectroscopia de fluorescência estacionária, rendimento quântico absoluto, contagem de fótons únicos com correlação temporal e espectroscopia resolvida no tempo utilizando uma câmera ultrarrápida.

4.2.1 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 .

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

4.2.2 Espectroscopia de Fluorescência Estacionária

As medidas de fotoluminescência foram realizadas a temperatura ambiente utilizando um fluorímetro do modelo F-7000 da Hitachi, pertencente à infraestrutura do LOOSA. As medidas foram realizadas em solução e em filmes produzidos pela técnica de *spin coating*.

Para as medidas de fotoluminescência (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 e Lâmpada UV com $\lambda = 365$ nm. As amostras das misturas CL:NTCs foram colocadas próximas de uma lâmpada UV e em seguida a fibra óptica conectada ao detector foi posicionada sobre as amostras para capturar o espectro de emissão. As medidas de emissão variando a temperatura foram realizadas em filmes produzidos pela técnica de *drop casting*. Os componentes da montagem experimental pertencem à infraestrutura do LOOSA.

4.2.3 Rendimento Quântico Absoluto

As medidas de rendimento quântico absoluto foram realizadas com uma esfera integradora, a qual permite a medição absoluta da razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos sem interações externas. As medidas foram realizadas em filmes produzidos pela técnica de *spin coating*.

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. Estes equipamentos fazem parte da infraestrutura multiusuária do departamento de física da UFSC.

4.2.4 Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no Tempo

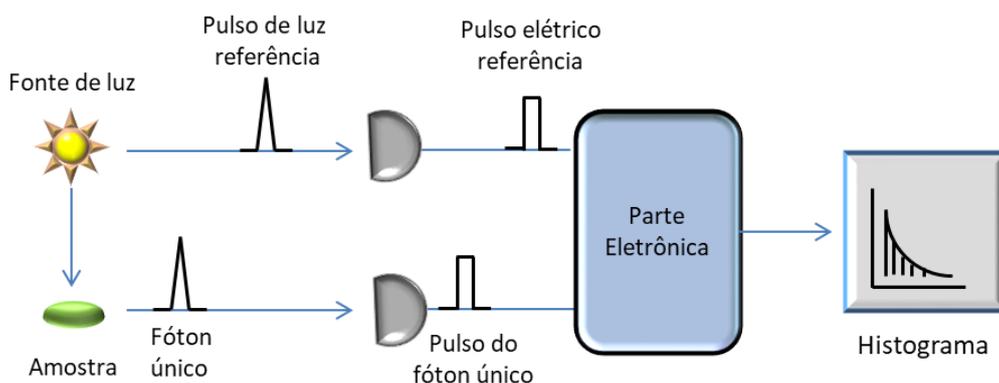
Como muitos eventos subatômicos ocorrem em escalas de nanosegundos, a espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo se torna necessária. Com ela é possível entender melhor a dinâmica molecular de eventos como a fluorescência e transições radiativas e não-radiativas. Neste trabalho, duas técnicas de fluorescência resolvida no tempo foram utilizadas: contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC) e espectroscopia resolvida no tempo utilizando uma câmera ultrarrápida (iCCD), as quais serão brevemente descritas a seguir.

4.2.4.1 Contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC)

O princípio da técnica de TCSPC é a detecção de fótons emitidos pela amostra com relação a um sinal de referência para encontrar os tempos de vida do estado excitado dos materiais em questão. TCSPC é um método estatístico que requer uma fonte de luz repetitiva para acumular um número significativo de eventos e obter uma precisão nos dados. A figura 14 ilustra o funcionamento do equipamento utilizado.

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 (τ) e a amplitude ou contribuição de cada tempo (A).

Figura 14 – Esquema representando a técnica de TCSPC. A partir da mesma fonte de luz um pulso de referência e um fóton emitido pela amostra chegam ao detector em tempos diferentes. A repetição do processo gera um histograma representado por uma curva de decaimento experimental.



Para realizar as medidas foi utilizado um equipamento DeltaFlex TCSPC system com laser DeltaDiode com comprimento de onda de excitação de 405 nm. Os filmes finos foram medidos em vácuo e a temperatura ambiente.

As medidas de TCSPC foram realizadas pela estudante de doutorado Larissa Gomes França, do grupo de pesquisa Organic Electroactive Materials, coordenado pelo Prof. Dr. Andrew P. Monkman, da Universidade de Durham, no Reino Unido.

4.2.4.2 Espectroscopia resolvida no tempo utilizando uma câmera ultrarrápida (iCCD)

Esta técnica permite observar espectros de fluorescência da amostra em curtos intervalos de tempo. Além disso, ela é fortemente utilizada para investigar se a amostra apresenta fluorescência atrasada. 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. As emissões foram detectadas sob vácuo e a temperatura ambiente usando uma câmera iCCD 4 PICOS ultrarrápida (Stanford Computer Optics).

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

4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

4.3.1 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 TAP150A1-G (ponta de alumínio com frequência de 150 kHz) no modo de operação de contato intermitente. Essa medida permite estudar a morfologia de superfícies de filmes de polímeros e cristais líquidos, por exemplo. Os parâmetros como rugosidade média de superfície (RMS) e espessura dos filmes finos foram obtidos a partir do tratamento dos dados de AFM pelo *software* WSxM v5.0 Develop 9.4. Este equipamento faz parte da infraestrutura do LOOSA.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é capaz de produzir imagens em alta resolução da superfície de uma amostra. O funcionamento do equipamento se baseia em um feixe de elétrons que atinge a amostra a ser estudada. A interação dos feixes de elétrons sobre a amostra gera diversos sinais que são utilizados para a formação da imagem.

Para a análise de MEV, utilizou-se um microscópio eletrônico da marca Jeol, JSM-6701F, disponível no LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) da UFSC. Os filmes de CL:NTC-f foram fixados sobre o “*stub*” de metal com o auxílio de uma fita de cobre. Em seguida, os filmes foram recobertos com ouro e analisados.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para entender melhor os mecanismos de condução e os fenômenos de interfaces em sistemas sólidos desordenados e dispositivos eletrônicos, as medidas de corrente em função da tensão aplicada são importantes. Esta técnica consiste em aplicar uma tensão DC (V) entre os eletrodos do dispositivo e encontrar a dependência da corrente com o potencial aplicado ($J \times V$).

Em semicondutores orgânicos, quando a tensão aplicada é baixa, há pouca injeção de carga e o dispositivo possui comportamento ôhmico. A equação 4 mostra essa dependência linear ($J \propto V^1$):

$$J = \sigma E = ne\mu E = ne\mu \frac{V}{d} \quad (4)$$

onde, 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 5) com J apresentando dependência quadrática com a tensão aplicada ($J \propto V^2$)¹¹⁰:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (5)$$

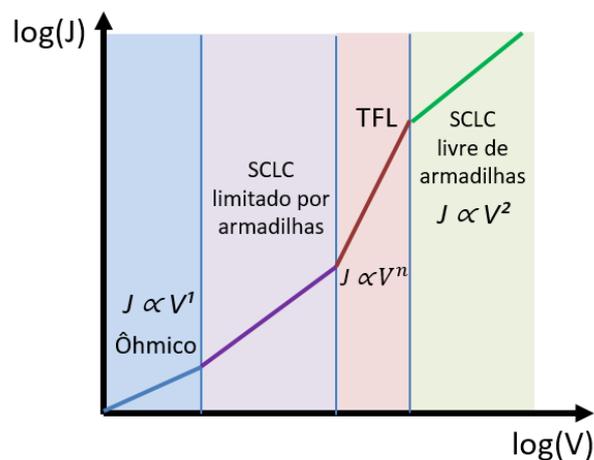
Devido à presença de estados de armadilhas (defeitos estruturais, contornos de domínio, impurezas) nos semicondutores orgânicos, a corrente é ainda mais reduzida e, neste caso, o regime de condução é conhecido como regime de corrente limitado por armadilhas (SCLC limitado por armadilhas) e é descrito pela equação de Mott-Gurney modificada ($J \propto V^2$)³⁹:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (6)$$

onde θ é definido como a razão entre o número de portadores de carga livres e o número total de portadores de carga (livres e armadilhados).

Conforme a tensão aumenta e as armadilhas são preenchidas um novo regime aparece, chamado de regime de preenchimento de armadilhas (TFL – *Trap Filled Limit*). A densidade de corrente neste caso varia da forma $J \propto V^n$, onde n pode assumir valores maiores do que 8¹¹¹. Por fim, após todas as armadilhas serem preenchidas ocorre o regime SCLC livre de armadilhas descrito pela equação 5. A figura 15 ilustra os regimes de condução de carga em um gráfico $\log(J) \times \log(V)$ para um semiconductor ideal.

Figura 15 – Curva característica $J \times V$ para um diodo ideal com os regimes de condução: ôhmico, SCLC limitado por armadilhas, regime TFL de preenchimento das armadilhas e regime SCLC livre de armadilhas.



5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos escolhidos para preparação das amostras foram lâminas de vidro cortadas nas dimensões de 1,5 cm × 1,25 cm, as quais foram submetidas a um processo de limpeza em 3 etapas: i) As lâminas foram lavadas manualmente com detergente e água; ii) posteriormente mantidas por 30 minutos em ultrassom de banho em acetona e iii) 30 minutos em isopropanol. No intervalo de cada etapa as lâminas foram lavadas com água ultrapura Milli-Q. Por fim, as lâminas foram deixadas em uma estufa na temperatura de 75°C para secar.

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. Ambos estão disponíveis no LOOSA.

5.2 HIDROFILIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Para realizar uma deposição homogênea do filme fino no substrato foi necessário a realização de um processo de hidrofilição das lâminas de vidro. Após o processo de limpeza, as lâminas foram levadas ao ultrassom de banho por 1 hora em uma solução contendo ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio 35% (H_2O_2) em uma proporção de 7:3. Em seguida as lâminas foram lavadas com água Milli-Q e levadas ao ultrassom por mais 1 hora em uma solução contendo água Milli-Q, peróxido de hidrogênio 35% (H_2O_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH) em uma proporção de 6:1:1, respectivamente. As lâminas foram novamente lavadas com água Milli-Q e secas com N_2 .

5.3 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A funcionalização dos nanotubos tem como objetivo a adesão de grupos funcionais que contêm oxigênio nas paredes dos MWCNTs. O processo de funcionalização é utilizado para melhorar a dispersão dos nanotubos, uma vez que devido ao aspecto alongado apenas pequenas concentrações se mantêm estáveis. Os nanotubos são submetidos a um tratamento

térmico a 800 °C com fluxo de hélio por 1 hora para remover as impurezas da superfície. Em seguida, são mantidos em refluxo em uma solução contendo ácido nítrico em ponto de ebulição por 90 minutos. Após esse processo, os nanotubos são lavados com água destilada e filtrados em uma temperatura de 100°C por 16 horas.

O processo de funcionalização dos nanotubos é feito em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Daniela Zambelli Mezalira do Departamento de Química da UFSC e o estudante de iniciação científica José Eduardo da Silva Olegário.

5.4 DISPERSÃO DOS NTC-F

Os nanotubos já funcionalizados em uma concentração de 0,16 mg/mL em tetrahidrofurano (THF) foram levados ao ultrassom de ponta para dispersão. Para melhor eficiência da dispersão, os nanotubos foram deixados 10 minutos no ultrassom de ponta, em seguida, foram deixados descansar por 30 minutos e por fim, mantidos mais 10 minutos no ultrassom de ponta.

Para realizar a dispersão dos nanotubos, utilizou-se um ultrassom de ponta Qsonica (Q125) de 125 watts de potência e frequência de 20 kHz. Os parâmetros utilizados para a dispersão foram ciclos de 50/10 segundos *on/off* e 30% de amplitude. Este equipamento faz parte da infraestrutura do departamento de química da UFSC,

5.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES

As soluções das misturas de H4:NTC-f nas concentrações de 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0% de NTCs foram feitas em THF. Alíquotas da solução de nanotubos já dispersos foram separadas em frascos na quantidade de volume correspondente à cada concentração desejada. Em seguida, aguardou-se a secagem do solvente à temperatura ambiente e o próximo passo foi adicionar o CL na concentração de 10 mg/mL, sendo que o volume total de solução em todos os frascos era o mesmo (1 mL). A mistura foi levada ao ultrassom de banho a fim de redispersar os nanotubos. Como os CLs são bons *hosts* para nanotubos de carbono, o tempo necessário para obter uma solução homogênea no ultrassom de banho foi de 1 minuto. Em testes feitos com e sem o CL foi observado que os nanotubos se mantêm dispersos por um período maior na presença do CL H4.

O CL H4 foi preparado em THF na concentração de 10 mg/mL e mantido sob agitação magnética por 12 horas antes de ser misturado com os nanotubos.

Para as medidas de absorção e emissão do CL em solução variando a concentração de NTCs, foram utilizados 2 μ L de H4 na concentração de 10 mg/mL diluídos em 2 mL de THF. Os nanotubos na concentração de 0,16 mg/mL em THF foram adicionados nos volumes de 50, 100, 150, 200, 300 e 400 μ L, mantendo o volume total da solução constante e igual a 2 mL.

5.6 DEPOSIÇÃO DAS MISTURAS CL:NTC EM FILMES

Os filmes foram depositados pelas técnicas de *spin coating* e *drop casting*. Antes da deposição dos filmes foi realizado o procedimento de limpeza e hidrofilição das lâminas a fim de se obter filmes homogêneos.

A técnica de *spin coating* consiste na formação de uma camada fina (nm) do material sob o substrato. A solução 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 foram produzidos a partir da solução descrita na seção 5.5, utilizando 100 μ L de solução para cada filme. A configuração do equipamento foi de 2000 rpm durante 30 s. Após a deposição, os filmes foram levados a uma placa de aquecimento a 50 °C por 15 minutos para remoção total do solvente THF.

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

O método de deposição por *drop casting* consiste na simples aplicação da solução sobre o substrato e secagem do solvente a temperatura ambiente. Isso gera filmes mais espessos com maior quantidade de material. Estes filmes foram utilizados nos estudos de MOLP, DSC, DRX e PL variando a temperatura. Para este método o processo de hidrofilição também foi realizado e foram utilizados 100 μ L da solução para produção de cada filme.

5.7 ALINHAMENTO HOMEOTRÓPICO DOS FILMES FINOS

Em trabalhos anteriores verificou-se a necessidade de confinar o filme de H4 para obter o alinhamento homeotrópico. Dois métodos para o alinhamento a partir do confinamento dos filmes de CL:NTC-f foram utilizados neste trabalho, sendo que o segundo foi utilizado apenas na construção dos dispositivos.

No primeiro método, os filmes finos preparados a partir da técnica de *spin coating* como descrito na seção 5.6 foram confinados com o polímero PMMA a fim de obter o alinhamento homeotrópico. O PMMA na concentração de 60 mg/mL foi depositado sobre os filmes das misturas a partir da técnica de *spin coating* nas configurações de 3000 rpm / 30 s. Para cada filme foram depositados 100 µL de PMMA. O solvente utilizado para diluir o PMMA foi a acetonitrila, já que o CL H4 não apresenta boa solubilidade neste solvente. Esta metodologia de usar uma camada sacrificial como camada confinante para o CL foi baseada na literatura¹¹², e tem sido usada com sucesso no nosso grupo de pesquisa.

Em seguida, os filmes de CL:NTC cobertos com a camada de PMMA foram submetidos a uma temperatura constante de 120 °C para reduzir a viscosidade da fase e permitir a transição orientacional das moléculas. O confinamento do filme juntamente com a temperatura permite o alinhamento homeotrópico do CL.

A etapa final é retirar a camada de PMMA do filme. Para isso, foram realizados 4 banhos do filme em acetonitrila, cada banho com duração de 5 segundos. Através do MOLP foi verificado que mesmo após o resfriamento do filme a temperatura ambiente e remoção do PMMA, o alinhamento homeotrópico foi preservado.

O segundo método de alinhamento se baseia no confinamento do CL utilizando a própria estrutura do dispositivo. Neste caso, o eletrodo de alumínio foi utilizado como agente confinante da camada líquido-cristalina. A aplicação da temperatura constante de 120°C também foi utilizada neste método.

Os dispositivos foram construídos na estrutura: ITO/PEDOT:PSS/H4:f-MWNTC/Al. Os procedimentos para a construção dos dispositivos estão descritos a seguir:

➤ Decapagem do ITO

O óxido de índio dopado com estanho (ITO) é muito utilizado como eletrodo transparente na produção de dispositivos por seus elevados valores de transmitância na região

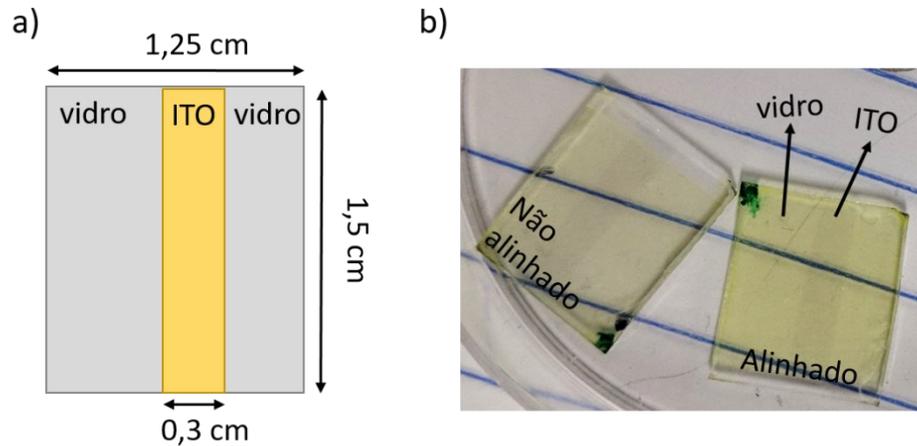
do espectro visível (90%) e alta condutividade ($\sim 7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)¹¹³. O controle da espessura da camada de ITO é essencial para aplicações em eletrônica orgânica, uma vez que ao aumentar a espessura da camada a condutividade aumenta, mas a transparência diminui. Portanto, é necessário encontrar um equilíbrio entre as duas grandezas.

As lâminas de ITO utilizadas apresentam resistência de 4–8 Ω/m^2 . Estas lâminas foram cortadas nas dimensões de 1,5 cm \times 1,25 cm (figura 16a). O filme de ITO foi removido em algumas regiões da lâmina a fim de reduzir a área ativa dos dispositivos. Para a decapagem, uma fita isolante de 3 mm de largura foi colada em cima do filme de ITO com o intuito de proteger a área referente ao eletrodo. Para retirar o restante do ITO preparou-se uma pasta de zinco composta de zinco em pó e água Milli-Q. As lâminas foram recobertas com a pasta e levadas a estufa para secar na temperatura de 80 °C. Na etapa seguinte, as lâminas com a pasta de zinco já seca foram mergulhadas em 3 soluções diferentes, são elas:

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

A remoção do ITO ocorre a partir da reação do ácido clorídrico com o zinco, formando cloreto de zinco. Em seguida, o cloreto de zinco reage com o ITO que está desprotegido ocorrendo o processo chamado de decapagem. A fita isolante é então removida e os eletrodos de ITO estão prontos. A etapa seguinte é lavar as lâminas de acordo com o processo descrito na seção 5.1. A figura 16b mostra dois filmes do CL H4 (não alinhado e alinhado) depositado sobre o ITO/PEDOT:PSS.

Figura 16 – a) Representação do filme após o processo de remoção do ITO com as respectivas dimensões; b) filmes de ITO/PEDOT:PSS/H4 para o CL não alinhado e alinhado. O método de alinhamento utilizado neste filme foi por camada polimérica sacrificial, descrito na seção 5.7.



➤ Deposição do PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é um polímero conjugado muito utilizado como transportador e injetor de buracos em dispositivos eletrônicos orgânicos.

A solução de PEDOT:PSS foi deixada sob agitação magnética por 48 horas antes da deposição e filtrada com um filtro da marca Chromafil de PVDF com poros de diâmetro 0,45 μm e tamanho de 15 mm.

Nas lâminas com o ITO decapado foi realizado o processo de hidrofilição descrito na seção 5.2. O PEDOT:PSS é então depositado por *spin coating* usando-se uma rampa de deposição: 2000 rpm/30 s e 4000 rpm/30 s. Para cada filme foi utilizado 120 μL de PEDOT:PSS.

Após a deposição do PEDOT:PSS foi feito um tratamento térmico em 120 $^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos. A função trabalho do PEDOT:PSS é -5.1 eV¹⁴.

➤ Deposição da camada ativa

A camada ativa foi depositada por *spin coating* conforme descrito na seção 5.5.

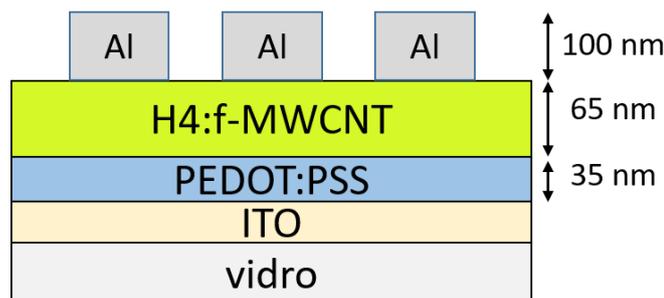
➤ Deposição do eletrodo de alumínio

O eletrodo de alumínio foi depositado por evaporação térmica a vácuo. O sistema consiste em um feixe de elétrons que incide no metal até atingir a temperatura de evaporação do material. Devido ao alto vácuo do sistema, da ordem de 10^{-6} mbar, o vapor do material em alta temperatura atinge o substrato, onde o metal condensa formando um filme fino.

O material usado como eletrodo foi o alumínio, adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich. A área ativa dos dispositivos foi de 6 mm^2 . As configurações da taxa de evaporação foram de $0,5 \text{ \AA/s}$ até o filme atingir 30 nm de espessura e, em seguida, a taxa foi aumentada para $1,0 \text{ \AA/s}$ até o filme atingir a espessura final de 100 nm .

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 $0,1 \text{ \AA}$). Essa evaporadora é um equipamento multiusuário do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina. A figura 17 mostra a estrutura final do dispositivo após todos os processos descritos acima.

Figura 17 – Representação da estrutura do dispositivo construído com as espessuras de cada camada.



6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

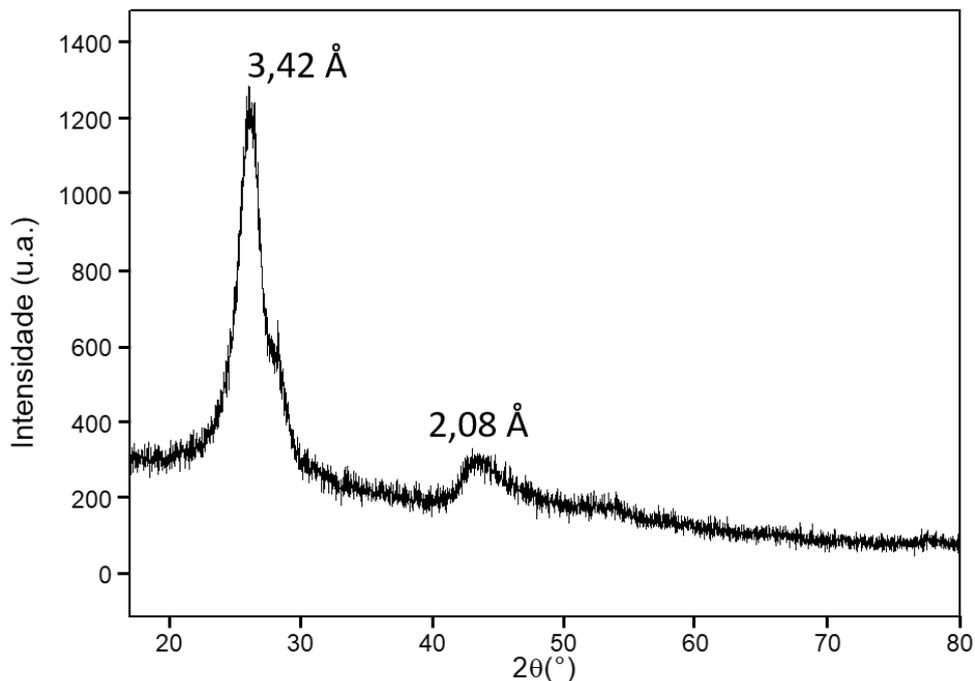
Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões referentes à caracterização dos NTC-f e as caracterizações mesomórfica, morfológica, fotofísica e elétrica do composto líquido-cristalino H4 na presença de diferentes concentrações de NTC-f.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NTC-F

Os NTCs adquiridos comercialmente foram funcionalizados de acordo com o método descrito na seção 5.3.

A estrutura dos nanotubos foi analisada via DRX. A figura 18 mostra o difratograma de raios X. Nesse espectro é possível observar um pico de maior intensidade em $26,10^\circ$ (plano 002) e outro pico de intensidade mais baixa em $43,40^\circ$ (plano 100). Estes picos representam os espaçamentos de $3,42 \text{ \AA}$ e $2,08 \text{ \AA}$ entre as folhas que formam os nanotubos¹¹⁵.

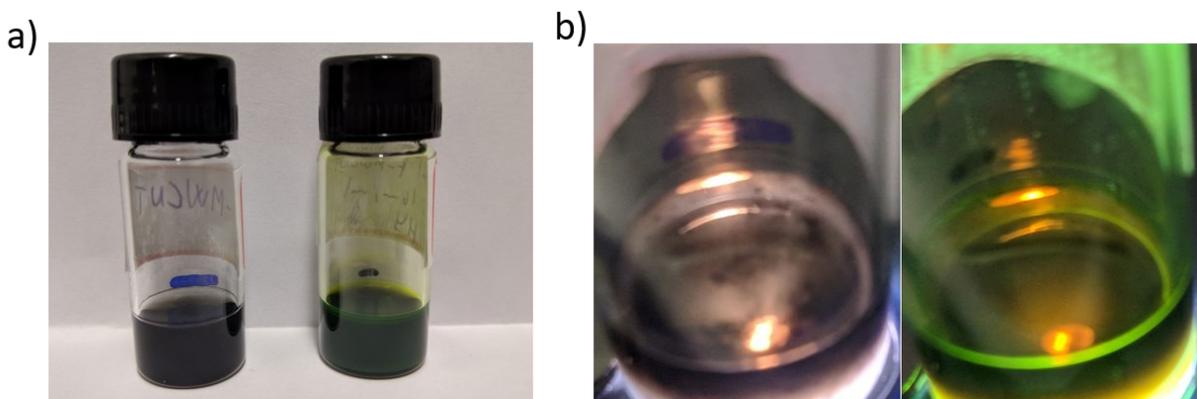
Figura 18 – Difratogramas obtidos para os NTC-f. Medidas realizadas em pó e a temperatura ambiente.



Também foram realizados testes de dispersão dos NTC-f na matriz do CL H4. A figura 19a mostra fotos de duas soluções: a primeira solução à esquerda contém nanotubos

dispersos em THF, e a segunda com a mesma quantidade de nanotubos foi dispersa em H4 (10 mg/mL), também usando THF. Os nanotubos se mantiveram dispersos no meio líquido cristalino por muito mais tempo. Enquanto a solução dos nanotubos puros se manteve estável por cerca de uma hora, a dispersão dos nanotubos no CL se manteve estável por pelo menos um mês. A figura 19b mostra as duas soluções (à esquerda sem CL e à direita com o CL) sob irradiação com uma lâmpada branca comum. Na solução de NTCs sem o CL observa-se a agregação de NTCs, enquanto a solução de NTCs dispersos no H4 é ainda homogênea. A maior estabilidade de dispersão dos NTCs na matriz líquido-cristalina pode ser associada às interações entre o centro aromático do CL e à parede dos nanotubos, impedindo os nanotubos de interagirem uns com os outros e agregarem devido às fortes interações de van der Waals entre as paredes dos nanotubos¹¹⁶.

Figura 19 – a) À esquerda a solução de NTC-f dispersos em THF e à direita a mesma concentração de nanotubos no meio líquido cristalino com concentração de 10mg/ml em THF. b) Fotos das soluções sob luz branca. À esquerda a solução dos nanotubos após 1 hora e à direita a solução dos nanotubos no CL após 1 mês. É possível perceber aglomerados de nanotubos na solução sem o CL. A concentração de NTC-f em relação ao CL é de 1%.



6.2 CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA

O material líquido cristalino H4, bem como as misturas H4:NTC-f nas concentrações de 0,2%, 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0% de NTCs foram investigados quanto às propriedades mesomórficas através das técnicas de DSC, MOLP e DRX.

A figura 20 apresenta o termograma obtido durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento do composto H4 puro e das misturas H4:NTC-f. A partir do DSC, as

temperaturas de transição de fase foram identificadas. Nas etapas de aquecimento e resfriamento tanto o material puro como as misturas apresentaram um único pico. No aquecimento este pico representa a transição da mesofase colunar hexagonal (Col_h) para o estado líquido isotrópico (Iso) e no resfriamento representa a transição da fase isotrópica para a mesofase Col_h .

A tabela 1 mostra os valores de temperatura de transição de fase (obtidos no máximo de intensidade dos picos) para os ciclos de aquecimento e resfriamento e os valores das respectivas variações de entalpia (ΔH) envolvida nas transições. Nota-se que à medida que a concentração de nanotubos aumenta, a temperatura de transição $Col_h \rightarrow Iso$ se dá em valores menores. Esse resultado é comumente observado na literatura para CLs dopados com nanopartículas^{117,118} e indica que os nanotubos estão sendo incorporados na rede colunar do CL. Ao serem incorporados, os nanotubos perturbam a ordem colunar hexagonal do CL e menos energia é necessária para que ocorra a transição de fase. Os valores da entalpia necessária para que ocorra a mudança de fase corroboram com esse fato. A área do pico característico da transição permite se obter a variação da entalpia. Comparando os valores de ΔH da tabela 1 fica claro que à medida que os nanotubos são adicionados menos energia é necessária para que aconteça a transição de fase.

Figura 20 – Termogramas do composto H4 puro e dos compósitos H4:NTC-f para diferentes concentrações de NTCs obtidos durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min.

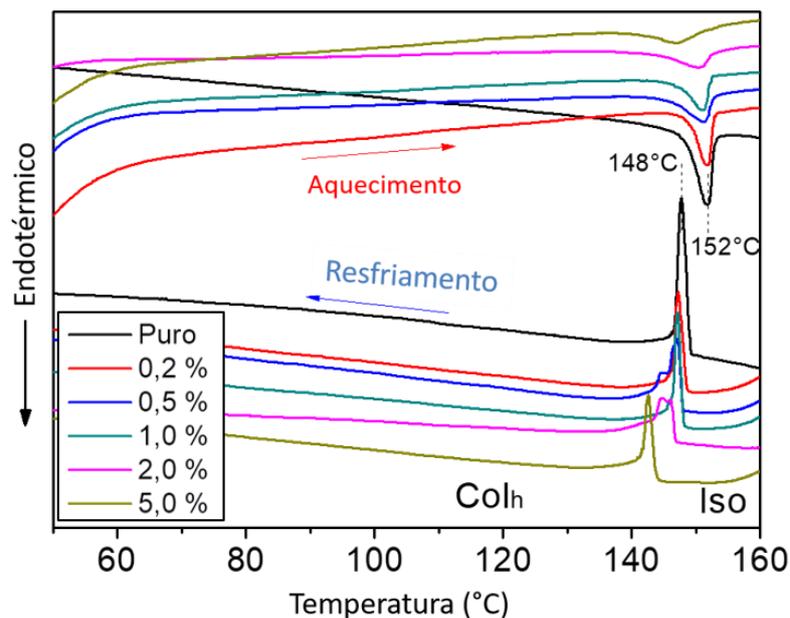


Tabela 1 – Valores das temperaturas dos picos de transição de fase dos ciclos de aquecimento e resfriamento obtidos através do termograma de DSC e os valores das respectivas variações de entalpia. Onde T_a e ΔH_a são a temperatura e a variação de entalpia na mudança de fase Col_h -Iso durante o aquecimento enquanto T_r e ΔH_r são para o resfriamento.

	Puro	0,2 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	5,0 %
T_a (°C)	152,0	151,9	151,3	151,2	150,6	147,1
ΔH_a (J/g)	6,76	3,86	3,73	3,17	2,84	2,91
T_r (°C)	148,1	147,2	147,1	147,1	144,7	142,6
ΔH_r (J/g)	6,18	4,27	5,97	4,79	4,48	4,44

A formação da mesofase Col_h do CL também foi estudada na presença dos NTC-f através de micrografias de MOLP. As texturas ópticas foram capturadas durante o processo de resfriamento do CL a partir da fase isotrópica até a temperatura ambiente (~ 25 °C). A figura 21 mostra as imagens gravadas em 120 °C e a temperatura ambiente para a taxa de resfriamento de 10 °C/min.

Figura 21 – Texturas ópticas observadas a partir do MOLP para o composto H4 puro e para as misturas H4:NTC-f em temperatura ambiente e a 120 °C, ambas com polarizador cruzado. Na parte inferior, imagens tiradas com o polarizador levemente descruzado em temperatura ambiente. As imagens foram capturadas durante o resfriamento a partir da fase isotrópica a uma taxa de 10 °C/min em filmes depositados pela técnica de *drop casting*. A barra de escala representa 50 μ m.

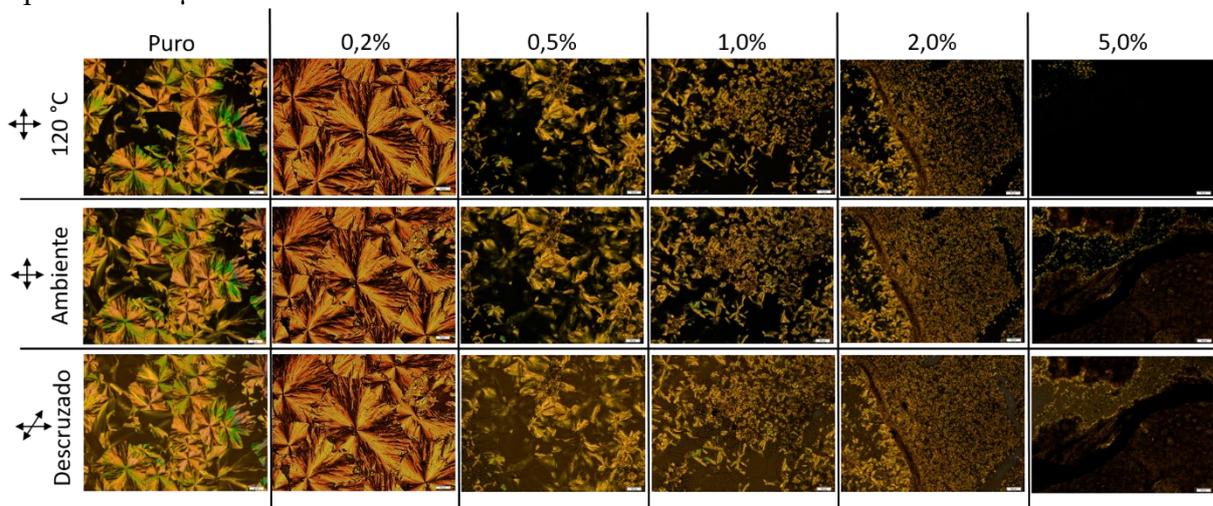


Tabela 2 – Temperaturas de transição de fase em graus Celsius para as diferentes misturas de H4:NTC-f obtidas no aquecimento de filmes depositados pela técnica de *drop casting* utilizando o MOLP.

	Puro	0,2 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	5,0 %
$T_{\text{Colh} \rightarrow \text{Iso}}$ (°C)	150	149	147	138	132	115

Analisando as temperaturas de transição de fase mostradas na tabela 2 para o processo de aquecimento percebe-se que à medida que a concentração de nanotubos aumenta, a transição de fase $\text{Col}_h \rightarrow \text{Iso}$ acontece para temperaturas menores. Este mesmo resultado também foi obtido pelas medidas de DSC. Apesar das temperaturas observadas para a transição $\text{Col}_h \rightarrow \text{Iso}$ pelas duas técnicas diferirem, devido a diferenças nas amostras e equipamentos, a tendência de diminuição da temperatura com o aumento da concentração de NTCs foi a mesma. Para a amostra com 5% de NTC, a qual possui a menor temperatura de transição, percebe-se que em 120 °C a amostra estava predominantemente na fase isotrópica. Na temperatura ambiente, no entanto, observam-se domínios birrefringentes característicos do CL.

Comparando as imagens obtidas em 120 °C e a temperatura ambiente é possível perceber que a textura óptica exibida pelas amostras é preservada até a temperatura ambiente, indicando que nenhuma transição associada à cristalização foi observada. Para o H4 puro e para a amostra dopada com 0,2% de NTCs a textura pseudo-focal cônica é dominante. Essa textura é característica da mesofase colunar hexagonal¹¹⁹. Para as amostras com concentrações maiores que 0,2% à medida que a concentração de nanotubos aumenta, a textura focal cônica não é mais tão nítida e os domínios líquido-cristalinos ficam cada vez menores, indicando a incorporação dos nanotubos na rede colunar do CL. As imagens da linha inferior da figura 21 mostram as texturas capturadas a temperatura ambiente com os polarizadores levemente descruzados. Estas imagens evidenciam que as regiões escuras observadas nas amostras não se referem a ausência de material, mas indicam que em algumas regiões houve o alinhamento homeotrópico do CL. Para entender melhor como os nanotubos estão influenciando na organização estrutural do CL foram realizadas medidas de DRX.

A figura 22 apresenta os difratogramas obtidos para o composto H4 puro e para as misturas H4:NTC-f com diferentes concentrações de NTCs. Analisando o difratograma para o H4 puro percebe-se um pico intenso e estreito na região de baixo ângulo ($2\theta = 4,5^\circ$), o qual corresponde ao espaçamento $d_{100} = 19,39 \text{ \AA}$. Também foi possível encontrar a reflexão de ordem secundária, de intensidade mais baixa ($2\theta = 9,1^\circ$), a qual corresponde ao espaçamento $d_{200} = 9,52 \text{ \AA}$. A razão entre as distâncias destes dois picos $d_{100} / d_{200} = 2,04$ obedece à relação 1:2, esperada para a fase Col_h . Na região de altos ângulos apareceu um pico em $2\theta = 24,6^\circ$, o qual está relacionado com a distância média de $3,5 \text{ \AA}$ entre os discos no interior de uma coluna (001). O aparecimento desse pico indica periodicidade no empacotamento intracolunar e está relacionado com as interações π -stacking. Este pico é importante em termos de condução eletrônica, uma vez que são necessárias interações π - π entre as moléculas de uma mesma coluna para que a sobreposição dos orbitais ocorra de forma eficiente e facilite o transporte de carga.

A região de baixo ângulo em destaque no interior da figura 22 mostra que à medida que a concentração de nanotubos aumenta o pico principal se desloca para ângulos menores e, portanto, para espaçamentos maiores. O aumento no espaçamento médio entre as moléculas do CL representa que os nanotubos estão sendo incorporados no meio líquido cristalino. Além do desvio para ângulos menores foi observado um decréscimo na intensidade e um alargamento do pico principal, outros indícios da incorporação dos nanotubos. A diminuição da intensidade deste pico está relacionada a organização de longo alcance da fase e o alargamento do pico está relacionado com uma perturbação na organização do material. Os valores característicos de d_{100} estão apresentados na tabela 3 para cada concentração de NTCs.

Figura 22 – Difratogramas obtidos para o composto H4 puro e para as misturas H4:NTC-f. Medidas realizadas a temperatura ambiente em filmes depositados pela técnica de *drop casting*. Destaque para a região de baixo ângulo, enfatizando pico principal.

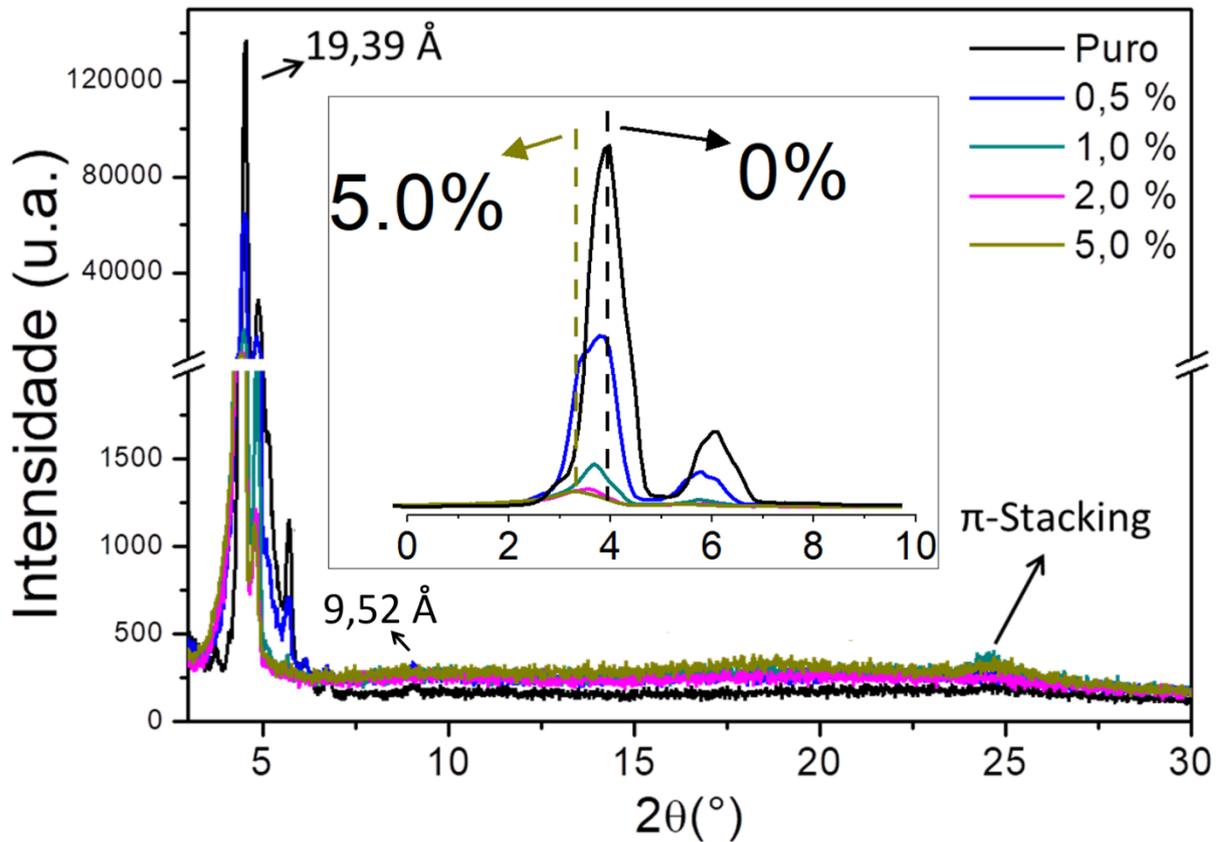


Tabela 3 – Valores do d_{100} obtidos a partir do pico principal para cada concentração de NTCs.

	Puro	0,5 %	1,0 %	2,0 %	5,0 %
$d_{100}(\text{Å})$	19,39	19,52	19,66	19,84	19,90

Além do pico principal, característico do alto grau de empacotamento da mesofase Col_h^{120} , foi observado um segundo pico em torno de $2\theta = 4,9^\circ$ para todas as amostras. Este pico não foi indexado a nenhuma mesofase colunar. Contudo, a mesofase Col_h presente no CL H4 já foi bem caracterizada em trabalhos anteriores^{39,48}.

Unindo as técnicas de DSC, MOLP e DRX é possível identificar que os nanotubos perturbam a mesofase Col_h do CL, contudo sem destruí-la, e dessa maneira estão incorporados na matriz líquido-cristalina.

6.3 FILMES FINOS E ALINHAMENTO DOS FILMES

Os filmes *spin coating* do H4 puro e das misturas H4:NTC-f também foram analisados pelas técnicas de MOLP e DRX.

A figura 23 mostra as imagens de MOLP obtidas a partir dos filmes finos de H4 e de H4:NTC-f para as diversas concentrações de NTCs. As texturas mostram domínios birrefringentes característicos do CL com mudanças sutis de textura devido à adição de NTCs. Nas medidas de DRX para os filmes finos apenas a reflexão (100) foi observada e não há uma tendência clara entre as intensidades e espaçamentos correspondentes a este pico. Estas relações são mais evidentes nas amostras espessas, bem com a influência dos NTCs. Os difratogramas para os filmes finos estão apresentados na figura 24.

Figura 23 – Texturas ópticas observadas a partir do MOLP para os filmes de a) H4 puro e para as misturas H4:NTC-f nas concentrações de b) 0,2%; c) 0,5%; d) 1,0%; e) 2,0% e f) 5,0%, em temperatura ambiente com polarizador cruzado. Os filmes foram depositados pela técnica de *spin coating*. Barra de escala de 50 μm .

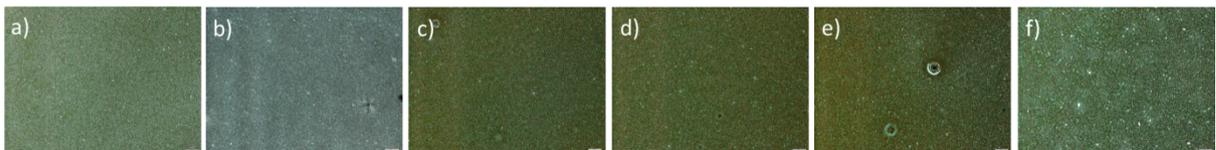
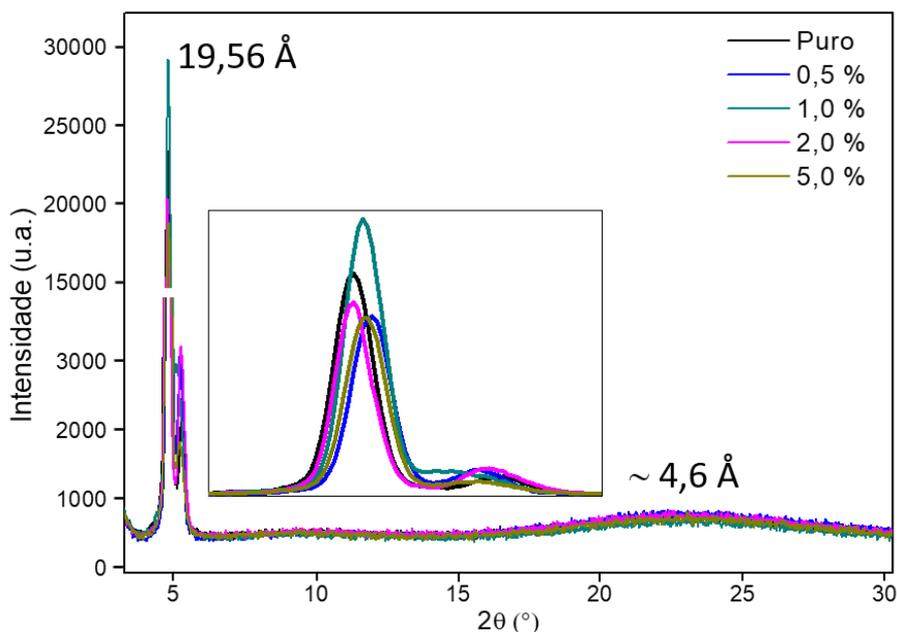


Figura 24 – Difratogramas obtidos para os filmes finos de H4 puro e para as misturas H4:NTC-f. Medidas realizadas a temperatura ambiente em filmes depositados pela técnica de *spin coating*. *Inset*: Gráfico aumentado do pico principal.



O alinhamento homeotrópico pode ser induzido confinando o filme de CL entre duas superfícies sólidas e submetendo a amostra à aplicação de temperatura. Em um trabalho anterior¹²¹, o CL H4 foi alinhado homeotropicamente na estrutura de dispositivo ITO/PEDOT:PSS/H4/Al e mantido por 3 horas na temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ até que o alinhamento estivesse completo.

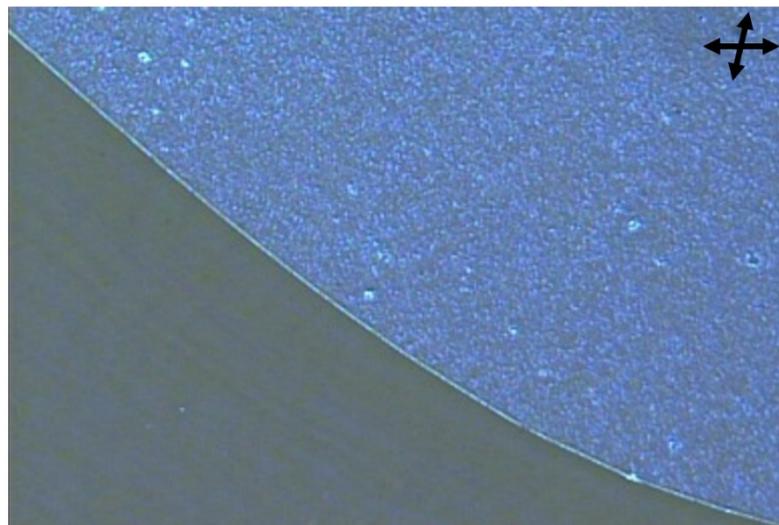
No presente trabalho, os filmes de H4 puro e dopados com diferentes concentrações de nanotubos foram confinados utilizando uma camada sacrificial do polímero PMMA (polimetil-metacrilato). A amostra foi composta pela seguinte estrutura: vidro/H4:NTC-f/PMMA. A camada de PMMA foi utilizada apenas para confinar a camada líquido-cristalina, sendo removida posteriormente através de banhos em acetonitrila após o alinhamento do CL.

À medida em que o filme do CL é mantido confinado e na temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$, domínios escuros hexagonais característicos da mesofase Col_h podem ser observados por MOLP. Estes domínios são escuros porque as moléculas do CL se alinham perpendicularmente ao substrato. Os domínios hexagonais escuros são uma evidência do alinhamento homeotrópico *face-on*.

O alinhamento homeotrópico é feito em temperaturas abaixo da mudança de fase para o isotrópico. Para o H4, a transição Col_h -Iso ocorre em $152 \text{ }^\circ\text{C}$. Nestas temperaturas, a viscosidade da fase Col_h é reduzida em relação à temperatura ambiente e, desse modo, permite que reorganizações internas ocorram dentro da mesofase líquido-cristalina, levando a

uma mudança na orientação dos domínios colunares¹²². Além da temperatura, o confinamento é essencial para que ocorra o alinhamento, uma vez que o alinhamento homeotrópico acontece primeiro nas interfaces das moléculas do CL com as superfícies confinantes. Estas moléculas alinhadas atuam como sítios de nucleação para as demais moléculas ao longo do volume da amostra. A figura 25 mostra a imagem de um filme após o processo de alinhamento. A parte escura representa o CL alinhado e confinado com PMMA. A região com os domínios birrefringentes possui a ausência de PMMA e, nesta região, portanto, o alinhamento não ocorreu.

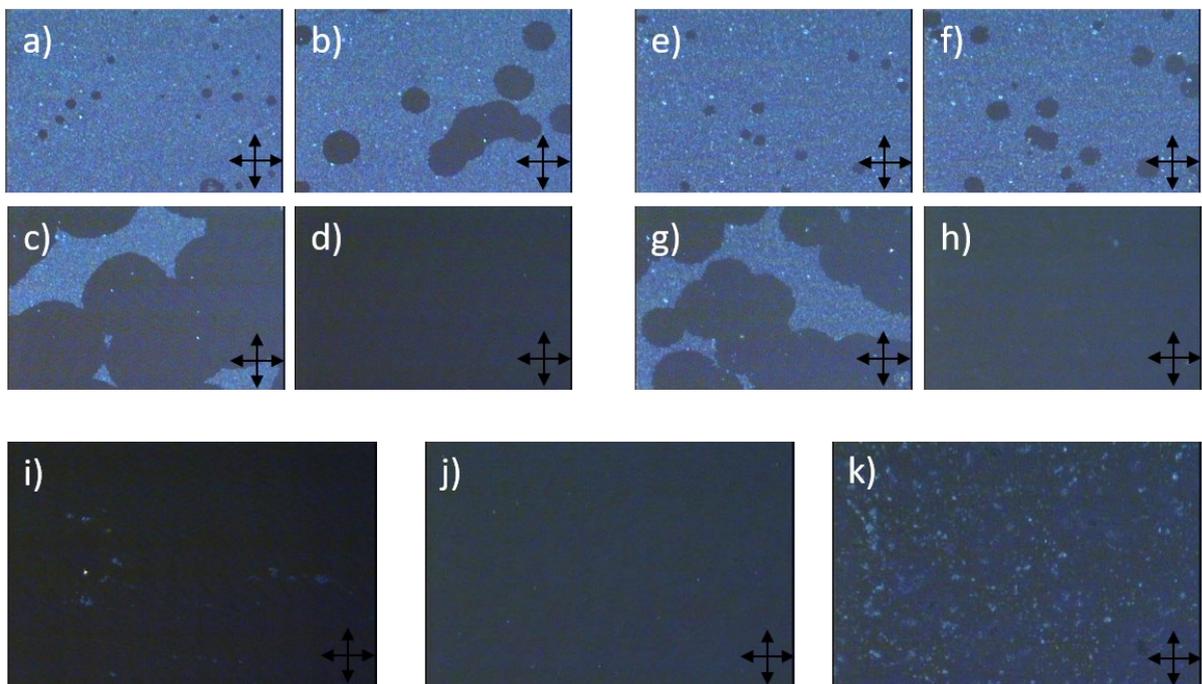
Figura 25 – Alinhamento homeotrópico induzido para o filme do CL H4 puro. Imagem obtida com o polarizador levemente descruzado mostrando a região onde foi depositado PMMA (preto) e a região birrefringente que não foi confinada (sem PMMA). Ampliação de 100×.



A figura 26 mostra a evolução temporal do alinhamento dos filmes de H4 com as concentrações de 0,5 % (figura 26a-d) e 2,0 % (figura 26e-h). O tempo total para o alinhamento completo foi de 15 minutos para a amostra de 0,5% e 20 minutos para a amostra de 2%. Apesar do tempo necessário para que ocorra o alinhamento ser maior com relação ao filme de H4 puro (3min), os filmes relativos as misturas também alinharam homeotropicamente. A forma hexagonal dos domínios confirma que a transição orientacional está ocorrendo na fase Col_h , e não em uma transição para a fase isotrópica, onde domínios circulares seriam observados. É interessante ressaltar que o alinhamento é preservado mesmo

após o resfriamento da amostra. O alinhamento também foi realizado em amostras nas concentrações de 0,2%, 1,0% e 5,0%. As imagens destes filmes após o alinhamento estão na figura 26i-k. Para as concentrações maiores, como de 2,0 e 5,0%, alguns domínios birrefringentes foram observados mesmo após o processo de alinhamento, indicando que o alinhamento não foi uniforme devido a presença dos nanotubos.

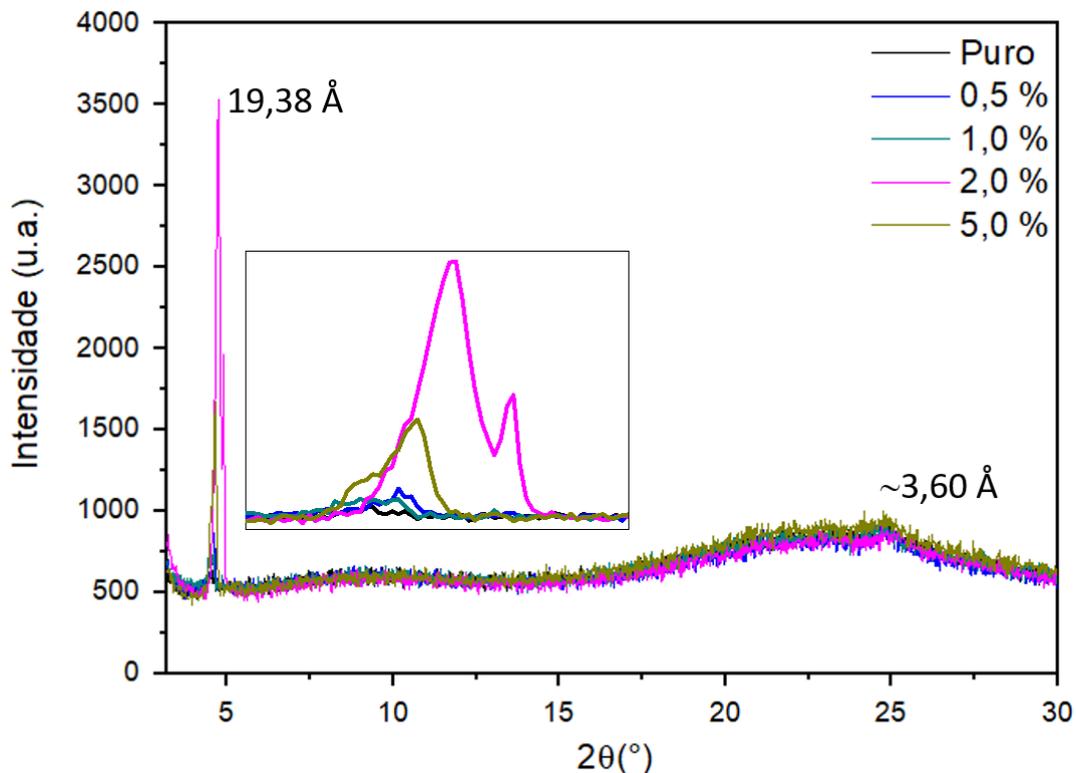
Figura 26 – Alinhamento homeotrópico induzido para os filmes de H4 com concentrações de 0,5% e 2,0% de nanotubos. As imagens representam a evolução temporal da amostra enquanto aquecida a temperatura constante de 120°C após a) 30 s; b) 2 min; c) 7 min e d) 15 min para a concentração de 0,5% e após e) 30 s; f) 2 min; g) 7 min e h) 20 min para a concentração de 2,0%. Filmes alinhados para as concentrações de i) 0,2%; j) 1,0% e k) 5,0%. Ampliação de 100×. Polarizadores cruzados.



O alinhamento nos filmes finos também foi investigado pela técnica de DRX. A figura 27 mostra os resultados. A intensidade do pico principal para os filmes alinhados é de até duas ordens de grandeza menor do que aquela observada para os filmes não alinhados. Isso acontece porque o equipamento de raios X não detecta o sinal em um ângulo perpendicular ao substrato, correspondente a orientação *face-on* dos filmes alinhados. Além disso, para os filmes alinhados foi possível visualizar o pico referente ao π -stacking, o que indica maior ordenamento intracolunar do que nos filmes não alinhados. As medidas de DRX para os filmes alinhados também revelam que para as amostras com maiores concentrações de

nanotubos (2,0 e 5,0%) o alinhamento homeotrópico, embora tenha sido observado, não foi homogêneo, já que o sinal referente ao primeiro pico (100) é mais intenso do que para os filmes com baixas concentrações de nanotubos.

Figura 27 – a) Difratomogramas obtidos para os filmes de H4 puro e para as misturas H4:NTC-f. Medidas realizadas a temperatura ambiente em filmes alinhados depositados pela técnica de *spin coating*. Destaque para a região do pico principal.



6.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A morfologia e a espessura dos filmes finos foram investigadas através das medidas de AFM. A figura 28 mostra as imagens de AFM ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes de H4 puro e de H4:NTC para as diferentes concentrações de NTC depositados sobre vidro/PEDOT:PSS. A tabela 4 apresenta os valores de rugosidade quadrática média de superfície (RRMS) e espessura obtidos a partir das respectivas imagens de AFM. Todas as amostras apresentaram uma morfologia com cobertura homogênea da superfície. A partir das imagens de AFM os valores de RRMS foram determinados, apresentando valores compreendidos entre 1,70 e 7,30

nm. De forma geral, pode-se dizer que à medida que aumenta a concentração de NTCs a rugosidade dos filmes aumenta. A baixa rugosidade é um parâmetro necessário para a aplicação dos filmes em dispositivos eletrônicos, uma vez que elevados valores de rugosidade (>10 nm) podem gerar curtos circuitos nos dispositivos. Os valores obtidos para as espessuras dos filmes estão compreendidos entre 63 e 70 nm.

Figura 28 – Imagens de AFM de 10 μm x 10 μm dos filmes *spin coating* sobre PEDOT:PSS do composto a) H4 puro e para as misturas com b) 0,2%; c) 0,5%; d) 1,0%; e) 2,0% e f) 5,0% de NTC.

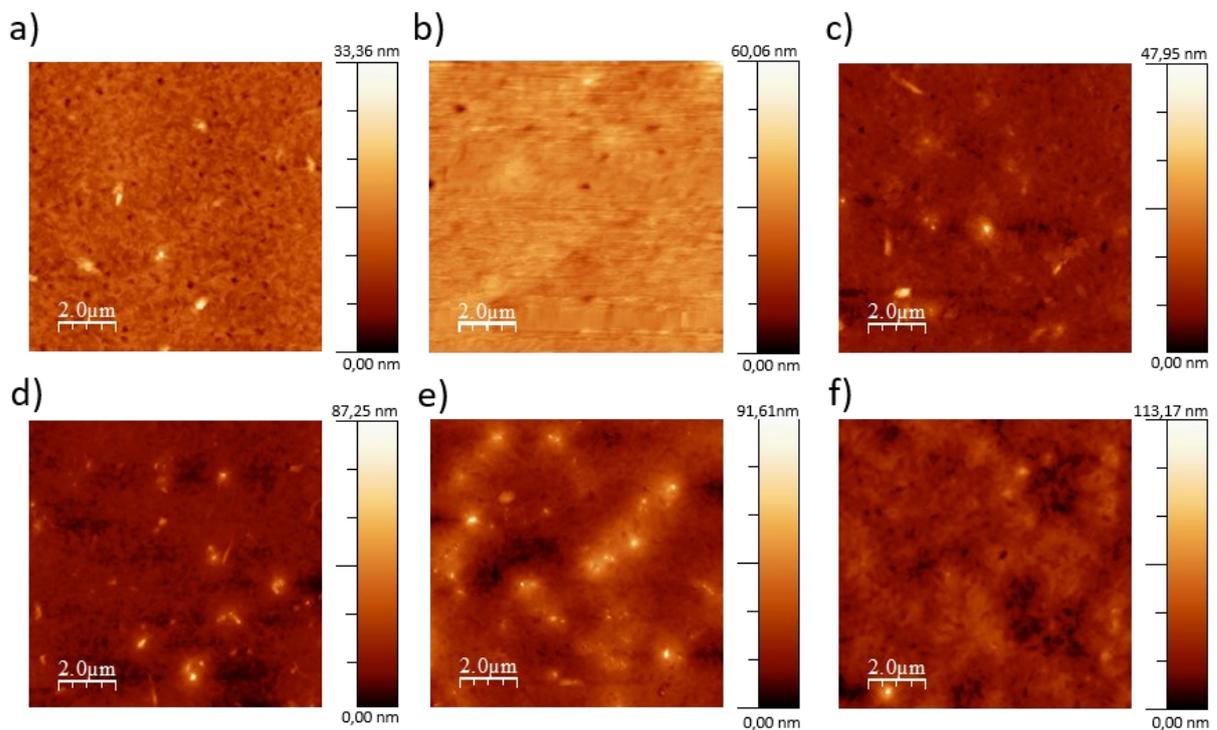
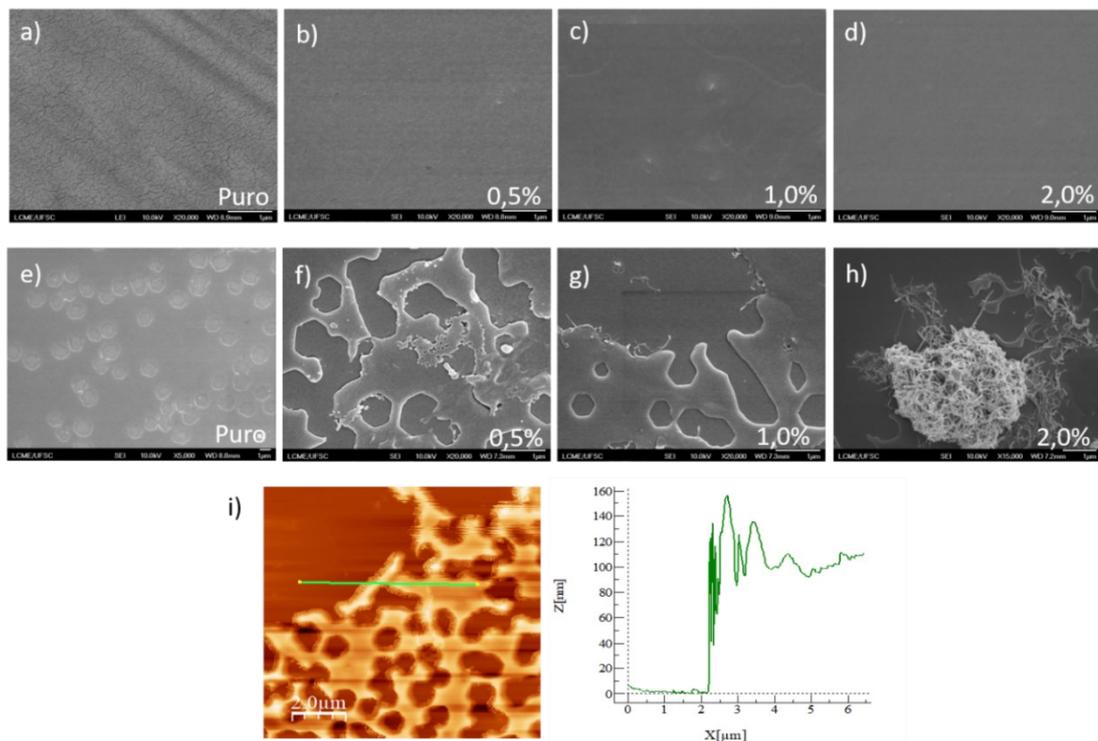


Tabela 4 – Tabela com os valores de espessura e rugosidade referentes aos filmes *spin coating* de H4 puro e com as diferentes concentrações de NTC.

	Puro	0,2 %	0,5 %	1,0 %	2,0 %	5,0 %
Rugosidade (nm)	1,70	2,01	2,17	3,98	7,30	6,38
Espessura (nm)	65±5	63±4	68±5	67±3	64±5	70±5

Os filmes finos também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV). A figura 29a-d mostra as imagens obtidas para os filmes de H4 puro e para os filmes de H4:NTC não alinhados, enquanto as imagens da figura 29e-h correspondem aos filmes alinhados após a remoção do polímero PMMA. A partir das imagens não são observadas diferenças significativas para os filmes não alinhados. A presença dos nanotubos nos filmes é mais facilmente revelada nas imagens obtidas para os filmes alinhados, principalmente para o filme de H4 com 2,0% de NTC (figura 29h), onde pode ser vista a dispersão e também regiões de aglomeração dos NTCs no filme. Para os filmes alinhados também foi possível verificar alguns domínios hexagonais evidenciados pela remoção do polímero PMMA utilizado na obtenção do alinhamento homeotrópico. Estes domínios hexagonais confirmam o arranjo hexagonal da mesofase colunar alinhada *face-on*. O perfil traçado a partir da imagem de AFM para o filme alinhado de H4 com 0,5% de NTC (Figura 29i) indica que a espessura dos filmes alinhados, mesmo após o processo de remoção de PMMA, é maior do que a espessura medida para os filmes antes do alinhamento. Portanto, mesmo após o banho em acetonitrila o polímero permanece em algumas regiões do filme, enquanto que em outras, a remoção ocorre quase até o substrato de vidro.

Figura 29 – Imagens de MEV para os filmes não alinhados de a) H4 puro e com b)0,5%; c)1,0% e d)2,0% de NTC. Imagens de MEV para os filmes alinhados de e) H4 puro e com f) 0,5%; g) 1,0% e h) 2,0% de NTC. Barra de escala de 1 μ m i) Imagem de AFM (10 μ m \times 10 μ m) com respectivo perfil para o filme alinhado de H4 com 0,5% de NTC.

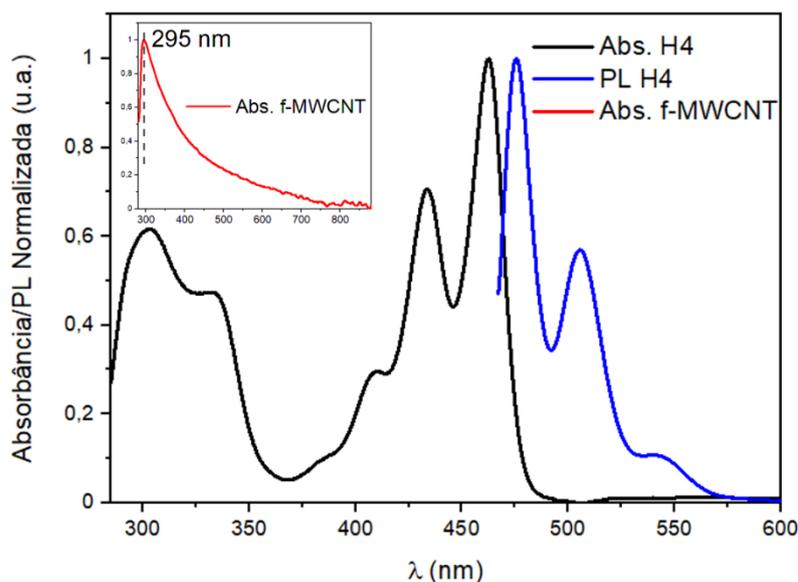


6.5 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA

A figura 30 mostra os espectros de absorbância e fotoluminescência (PL) normalizados obtidos em tetrahidrofurano (THF) para o composto H4 e o espectro de absorbância dos NTC-f.

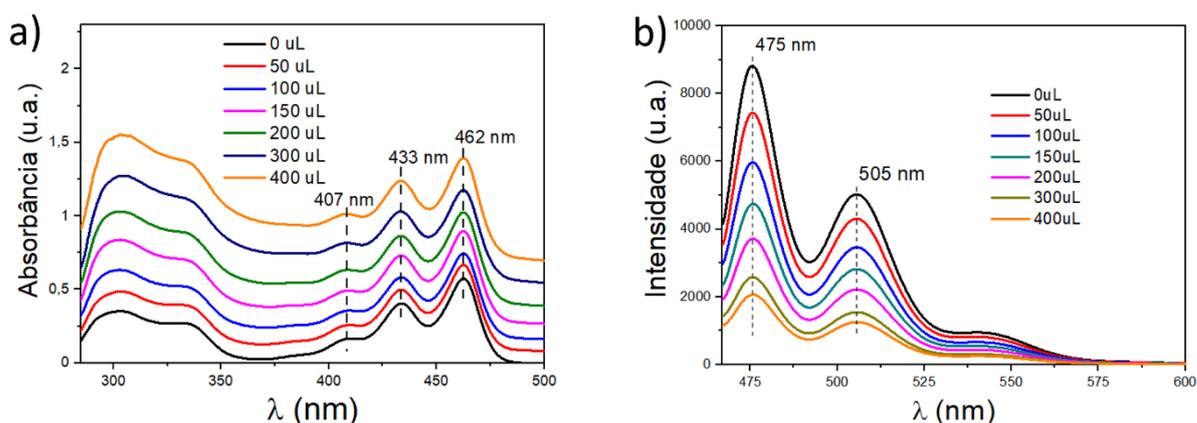
Os espectros em solução do composto H4 indicam absorção na região entre 275 – 500 nm, enquanto a emissão está compreendida entre 450 – 575 nm, abrangendo regiões do espectro visível. As bandas vibracionais nos espectros de absorção e emissão do H4 são características do centro aromático perileno¹²³. Na absorção, três bandas características do centro perileno foram encontradas na região visível com picos em 407, 433 e 462 nm. Para a emissão, as bandas estão centradas em 475 e 505 nm, além de um ombro de emissão em 548 nm. O espectro de PL do H4 foi obtido excitando a amostra a partir do valor em que a absorção é máxima, em 462 nm. Para os nanotubos, a absorção mostra uma banda máxima centrada em 295 nm e percorre todo o espectro. Alguns trabalhos relacionam esta banda aos elétrons livres (π -plasmon) presentes ao longo do eixo do nanotubo¹²⁴.

Figura 30 – Espectros de absorbância e fotoluminescência (PL) obtidos a partir de uma solução de 2 μ L do composto H4 na concentração de 10 g/L em tetrahidrofurano. *Inset*: espectro de absorção dos NTC-f em THF na concentração de 0,16 g/L. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. A emissão do H4 foi obtida excitando o composto em 462 nm.



A figura 31a mostra os espectros de absorvância em THF para o composto H4 variando a concentração de nanotubos. As medidas do espectro de absorção foram realizadas tomando uma linha base na primeira medida. Aumentando a concentração de nanotubos a intensidade da absorção aumenta. Uma vez que a concentração de H4 na solução é a mesma e as medidas foram realizadas com volume de THF constante, o aumento da absorção é devido a um efeito de dispersão de luz causado pelos nanotubos. A figura 31b mostra os espectros referentes a PL do composto H4 aumentando a concentração de nanotubos.  medida que a concentração de nanotubos aumenta a intensidade da PL diminui. Esse *quenching* na emissão causado pelos nanotubos é um indício de uma possível troca de energia ou de carga que está ocorrendo entre os materiais, sendo que há sobreposição dos espectros de emissão do H4 e absorção dos NTC-f. Em um trabalho recente¹²⁵ utilizando um material orgânico derivado do centro aromático pireno e MWCNTs em THF foi possível identificar um *quenching* na emissão associado a transferência de energia entre os materiais. Outros trabalhos utilizando NTCs e materiais orgânicos evidenciam a transferência de carga e formação do *CT-state* entre os dois materiais^{19,20,126,127,128}.

Figura 31 – Espectros de a) absorvância e b) PL para as misturas de 2 μL do composto H4 a partir de uma concentração de 10 g/L e diferentes volumes (0, 50, 100, 150, 200, 300, 400 μL) de NTC-f a partir de uma concentração de 0,16 g/L em THF. O volume das soluções foi mantido constante em 2 mL. A emissão do H4 foi obtida excitando o composto em 462 nm.



As medidas de absorvância e PL também foram realizadas no estado sólido em filmes finos depositados pela técnica de *spin coating*. A figura 32a mostra o espectro de absorvância para os filmes alinhados e não alinhados para diferentes concentrações de nanotubos. Dois máximos de absorção foram observados na região do espectro visível, em

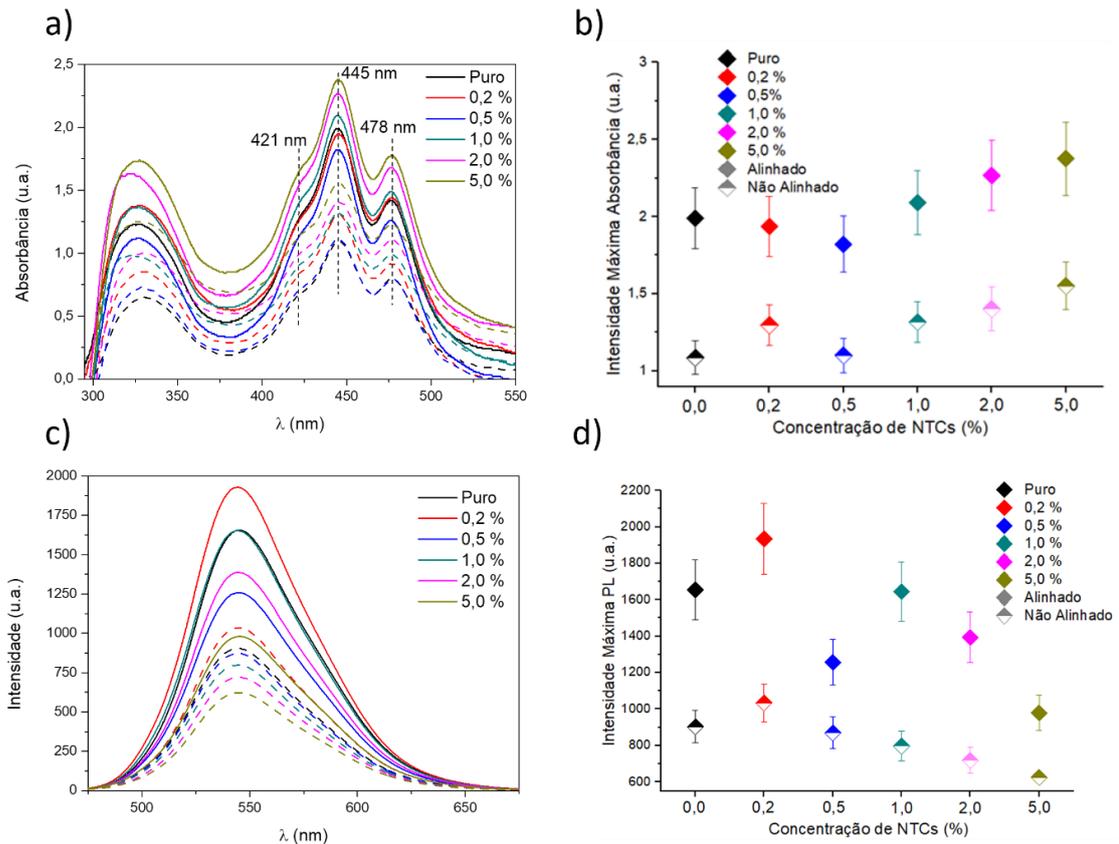
445 nm e 478 nm. As bandas estão deslocadas para o vermelho (*red-shift*) quando comparadas com as medidas em solução. Este deslocamento das bandas de absorção é resultado de conformações mais planares das cadeias alifáticas devido ao π -stacking no estado sólido¹²⁹.

Em relação as medidas em solução há uma inversão na intensidade das bandas de absorção. Este efeito está relacionado à formação de espécies excímeros e já foi observado e discutido em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa^{98,121}. A PL em filme também é dominada por excímeros. De forma geral, à medida que a concentração de nanotubos aumenta há uma tendência de aumento da intensidade de absorção. Este aumento da absorção com a concentração de nanotubos pode ser devido a flutuações nas espessuras dos filmes; pode estar associado com a rugosidade ou ainda com algum efeito de acoplamento entre os elétrons na superfície dos nanotubos com os éxcitons no H4. Contudo, os resultados mais notórios são mostrados na figura 32b para os filmes alinhados e não alinhados tomando como referência a intensidade máxima de absorção em 445 nm.

Os espectros de absorbância mostram que os filmes alinhados tiveram intensidade de absorção superior quando comparados aos não alinhados. O aumento da absorção para os filmes alinhados pode estar relacionado ao momento de dipolo molecular. Ao alinhar homeotropicamente, as colunas do CL ficam paralelas ao feixe de luz incidente. Desse modo, o momento de dipolo de transição das moléculas é paralelo ao vetor da onda de luz e a absorção aumenta quando comparado a amostra não alinhada¹¹².

A figura 32c mostra os espectros de emissão dos filmes alinhados e não alinhados para diferentes concentrações de nanotubos. À medida que a concentração de nanotubos aumenta observa-se um *quenching* na intensidade da emissão, assim como foi observado para os espectros em solução. A figura 32d ilustra essa queda na intensidade máxima da emissão. Também é possível perceber que para os filmes alinhados a intensidade de emissão é maior do que para os filmes não alinhados.

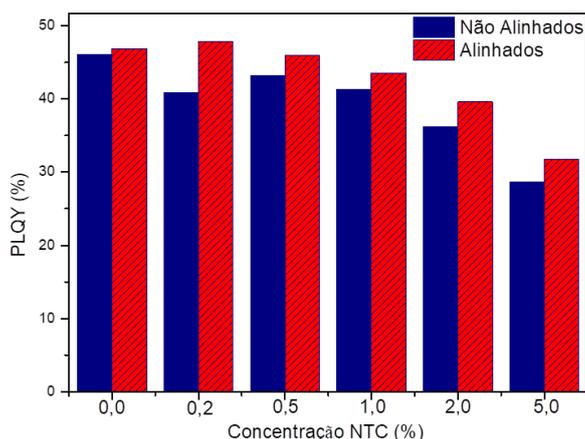
Figura 32 – a) Espectro de absorvância no estado sólido para os filmes alinhados (linhas sólidas) e não alinhados (linhas pontilhadas) para as concentrações de 0,2%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% de NTCs e o filme H4 puro; b) Gráfico representando o máximo de intensidade de absorção para cada filme; c) Espectro de PL no estado sólido para os filmes alinhados e não alinhados para as concentrações de 0,2%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% de NTCs e o filme H4 puro; d) Gráfico representando o máximo de intensidade de PL para cada filme. Os filmes medidos foram depositados pela técnica de *spin coating*. A emissão do H4 foi obtida excitando o composto em 445 nm.



Como o aumento da emissão dos filmes alinhados em relação aos não alinhados pode estar simplesmente relacionado ao aumento que ocorre na absorção dos filmes, foram feitas medidas de rendimento quântico absoluto (PLQY) para os filmes com diferentes concentrações de nanotubos. A figura 33 mostra um histograma com os valores de PLQY obtidos. É possível perceber que o rendimento quântico para os filmes alinhados é maior do que para os filmes não alinhados. Isso pode ser um indício de que o aumento da intensidade de emissão não está relacionado somente com o aumento da absorção. Além disso, à medida que a concentração de nanotubos aumenta o rendimento quântico diminui, tanto para os filmes alinhados como para os filmes não alinhados. Estes resultados concordam com as medidas de PL, uma vez que ambos resultados são indícios de uma possível transferência de

energia ou de carga entre os dois materiais. O que também pode estar causando o *quenching* da PLQY e da PL é um efeito de filtro interno, causado a partir da absorção de luz pelos nanotubos diretamente da fonte.

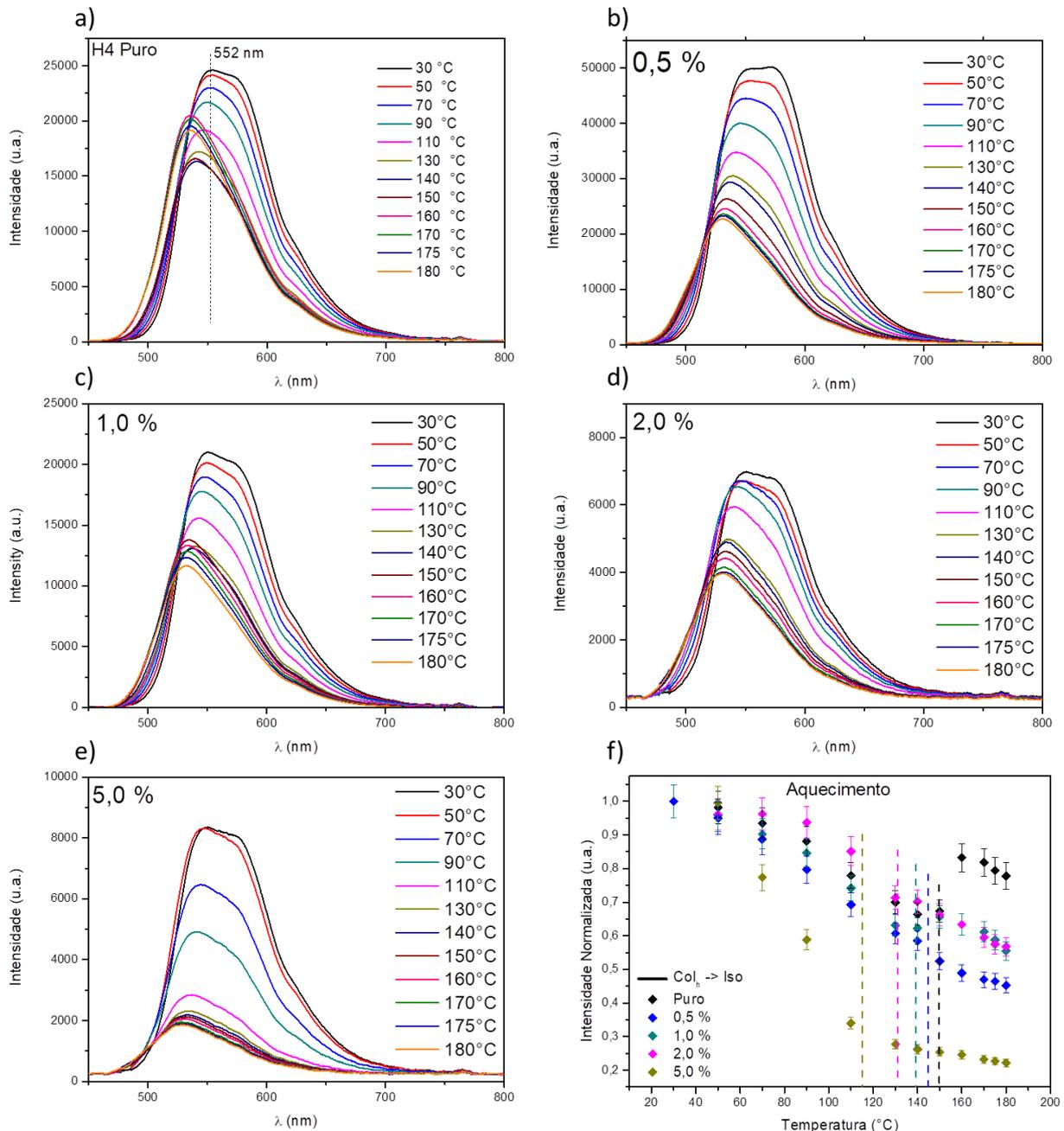
Figura 33 – Histograma com os valores de rendimento quântico absoluto de fotoluminescência para filmes alinhados e não alinhados depositados pela técnica de *spin coating*. O comprimento de onda de excitação foi de 445 nm.



As medidas de PL dos filmes de H4 com a diferentes concentrações de nanotubos também foram realizadas variando a temperatura das amostras em etapas de aquecimento e resfriamento. Como em todos os casos o mesmo comportamento foi observado, apenas os espectros referentes ao processo de aquecimento dos filmes são apresentados.

A figura 34 mostra os espectros de PL coletados em diferentes temperaturas. É possível observar na figura 34a para o H4 puro, que no intervalo referente a mesofase Col_h compreendido de 30 °C a 150 °C a intensidade da emissão cai com o aumento da temperatura. Na transição Col_h -Iso há um aumento significativo na emissão. A emissão mais baixa na fase Col_h pode ser interpretada como uma supressão devido à formação dos agregados π -stacking, os quais não estão presentes na fase isotrópica, caracterizada pela desordem molecular. O aumento na intensidade de emissão e o deslocamento para a região do azul observados na fase isotrópica podem ser resultantes a partir das moléculas isoladas excitadas. Na fase isotrópica, sem o arranjo colunar, o éxciton decai radiativamente sem difusão ao longo da coluna. Além disso, quando a molécula está isolada, o orbital π é localizado, dando origem à emissão de luz com energia maior. Estes resultados para a molécula de H4 já foram encontrados e estão na tese de doutorado da Prof^a. Dr^a. Juliana Eccher¹²¹.

Figura 34 – Espectro de PL variando a temperatura das amostras no processo de aquecimento para os filmes a) H4 Puro; b) 0,5%; c) 1,0%; d) 2,0% e e) 5,0%. f) Intensidade máxima da PL variando a temperatura em função da temperatura normalizada para todas as amostras. Os traços verticais indicam a transição de fase Colh-Iso. Os filmes utilizados foram depositados pela técnica de *drop casting*.



Os espectros para as misturas H4:NTC estão mostrados nas figuras 34b-e. Para a concentração de 1,0 % de NTCs é possível perceber a presença dos dois regimes descritos para o filme de H4 puro. Para as amostras de 0,5%, 2,0% e 5,0%, o aumento na intensidade de

emissão devido a transição de fase Col_h-Iso não é mais observado, o que pode estar relacionado com a menor temperatura de transição de fase e a perturbação da matriz do CL pelos NTCs. A figura 34f mostra os gráficos da intensidade máxima de emissão normalizados para cada concentração e é possível ver que a transição de fase Col_h-Iso, ocorre para temperaturas cada vez mais baixas com o aumento da concentração de nanotubos. As temperaturas de transição de fase para as medidas de emissão variando a temperatura foram de 150°C (puro), 146°C (0,5%), 139°C (1,0%), 132°C (2,0%) e 115°C (5,0%). Para as amostras dopadas (principalmente com maiores concentrações) o efeito da temperatura é dominante em relação aos agregados formados na fase Col_h, visto que a presença dos nanotubos na rede Col_h do CL perturba a organização da mesofase. Os resultados de DSC, MOLP e DRX são corroborados pelas medidas de PL vs. Temperatura.

Para entender melhor as interações entre o CL e os nanotubos foram realizadas medidas de tempo de vida do estado excitado. A figura 35 mostra os espectros obtidos a partir da técnica de espectroscopia resolvida no tempo utilizando uma câmera ultrarrápida (iCCD).

Na figura 35a-f, para os filmes não alinhados, duas bandas de emissão foram observadas. Uma banda em torno de 450 nm associada a contribuição monomérica e uma banda com contribuição dominante em torno de 575 nm associada a emissão de dímeros. Para os filmes do CL puro e dopados com 1,0 e 5,0% de NTCs, como pode ser visto nos gráficos de $\lambda \times \text{tempo}$, apenas houveram contribuições da emissão em tempos curtos de até 10^{-7} s.

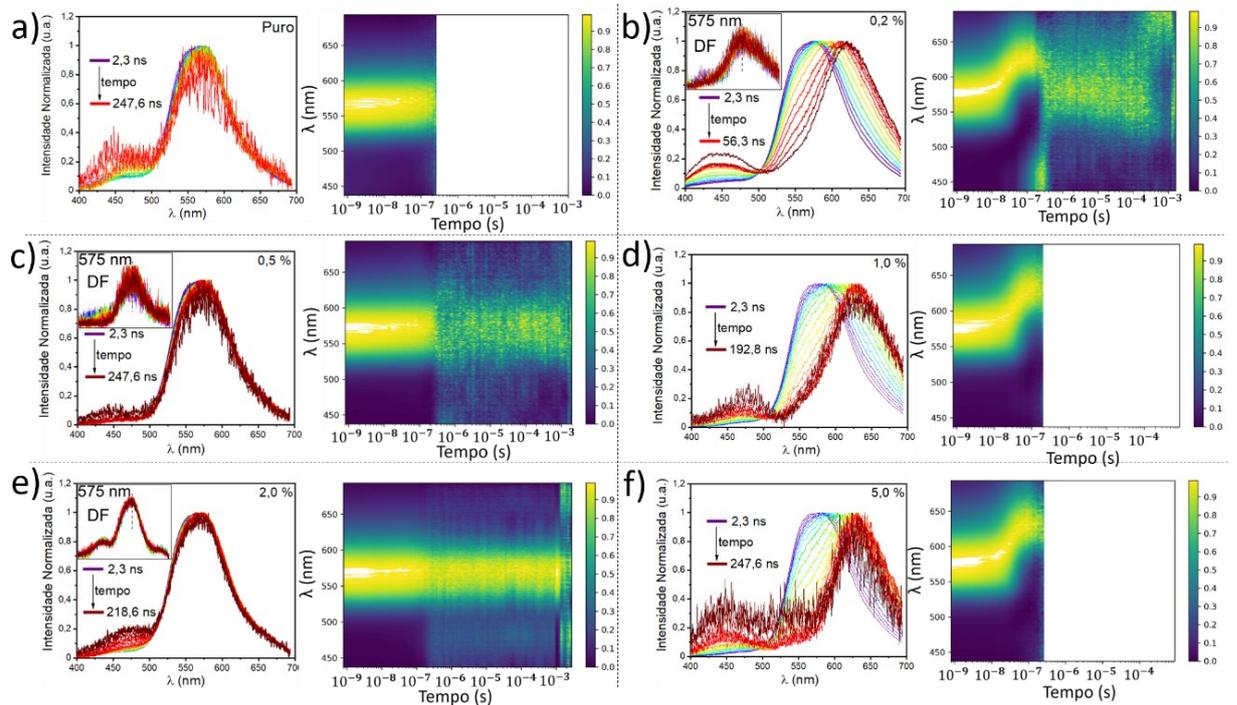
Os espectros referentes aos filmes não alinhados das misturas com 0,2%; 0,5% e 2,0% de nanotubos (figuras 35b,c,e) indicam fluorescência atrasada (DF) com emissão em tempos longos, da ordem de até 10^{-3} s. Nestes casos, a DF pode estar acontecendo devido a uma ATT que pode originar-se de duas maneiras: i) pela interação das moléculas de H4 com os NTC-f; ou ii) pela interação de moléculas de H4 entre si.

No primeiro caso, a ATT ocorre através da interação entre os estados tripletos dos dois materiais, NTC-f e H4, promovendo a população do estado tripleto do H4 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. No trabalho recente de mestrado da aluna Larissa Gomes França, a molécula de H4 foi estudada junto a outra molécula líquido-cristalina e para os filmes das misturas também observou-se DF advinda de ATT do segundo tipo, com o CL que estava

sendo misturado atuando como um espaçador das moléculas de H4 e permitindo a ATT⁹⁸. Neste caso, os NTCs podem estar atuando como uma matriz que permite a ATT entre as moléculas de H4.

Figura 35 – Espectros de emissão resolvidos no tempo da intensidade \times comprimento de onda e do comprimento de onda \times tempo para os filmes não alinhados do a) H4 puro e das misturas com b) 0,2%; c) 0,5%; d) 1,0%; e) 2,0% e f) 5,0% de nanotubos. A escala de cores representa a intensidade máxima da emissão. As medidas foram realizadas em vácuo à temperatura ambiente. *Inset*: Região do espectro correspondente a fluorescência atrasada (DF). O comprimento de onda de excitação do laser utilizado foi de 355 nm.



As figuras 35d,f mostram os espectros dos filmes não alinhados referentes as amostras com 1,0% e 5,0% de NTCs. Para estas amostras não houve fluorescência atrasada. É interessante notar que para estas amostras houve um relaxamento do máximo de emissão de ~ 50 nm para o vermelho. Este relaxamento já foi observado em um trabalho de H. F. Higginbotham et. al.¹³⁰ onde foi utilizado uma molécula orgânica do tipo doador-aceitador em uma concentração de 1,0% na matriz polimérica zeonex, depositado por *drop casting*. O *red-shift* para este caso foi observado nos espectros obtidos entre 1-50 ns e foi associado ao relaxamento do estado excitado devido a emissão de fosforescência, a qual apareceu em tempos longos de 1-79 ms.

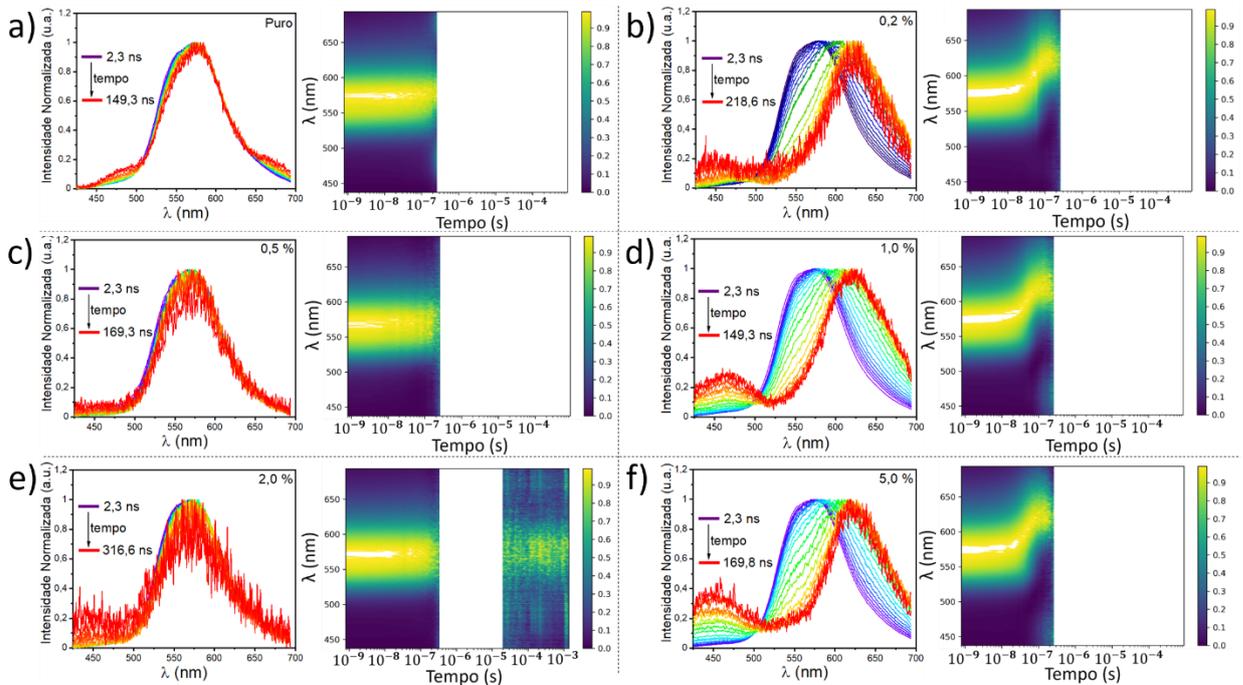
Entretanto, para a mistura H4:NTC-f, acredita-se que o deslocamento espectral se deve ao relaxamento vibracional do estado singleto, já que a fosforescência não foi observada. A ausência de DF nestas amostras pode estar associada ao decaimento não radiativo dos éxcitons tripleto, uma vez que para 1,0% e 5,0% o decaimento não radiativo dos elétrons impossibilita a ATT.

Para a concentração de 0,2% (figura 35b) foram observados os dois efeitos, o relaxamento do espectro e também a fluorescência atrasada. O que pode estar acontecendo é uma competição entre os dois efeitos. Além de ocorrer o relaxamento do estado excitado, uma parcela dos elétrons ocupa o nível singleto por ATT e decai emitindo fluorescência atrasada.

É válido ainda mencionar que para as amostras que exibiram DF a intensidade foi fraca, sendo que a mais intensa foi obtida para a amostra de H4 com 2,0% de NTC. Também, não se observou uma tendência clara nos resultados de iCCD. Estes comportamentos também podem estar associados à morfologia e não uniformidade dos filmes para as diferentes concentrações de NTCs.

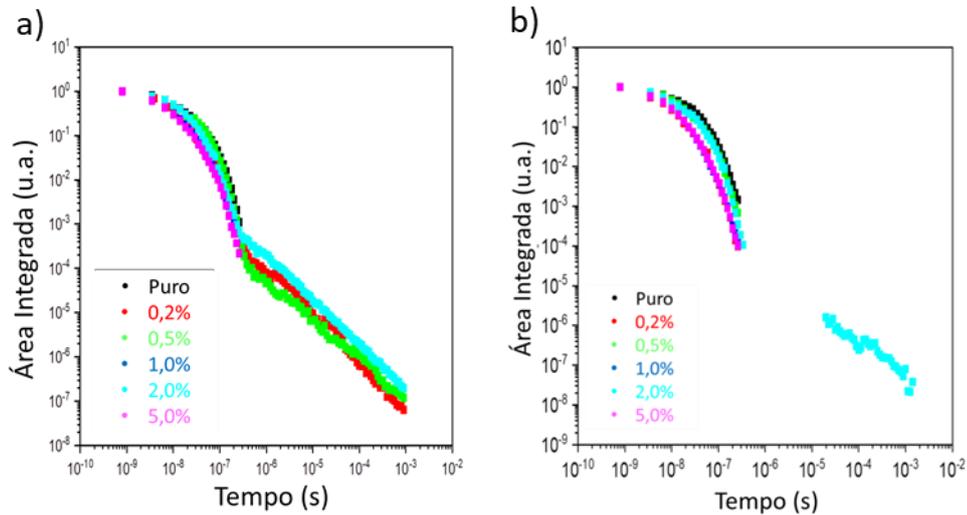
Olhando para as figuras 36a-f referentes as amostras alinhadas nas mesmas concentrações de NTCs, é possível perceber que com a exceção da amostra com 2,0% de NTC, não há mais fluorescência atrasada. Isso pode estar acontecendo devido ao maior empacotamento gerado pelo alinhamento homeotópico, o que leva a uma supressão dos estados tripleto das moléculas, impossibilitando a ATT.

Figura 36 – Espectros de emissão resolvidos no tempo da intensidade \times comprimento de onda e do comprimento de onda \times tempo para os filmes alinhados do a) H4 puro e das misturas com b) 0,2%; c) 0,5%; d) 1,0%; e) 2,0% e f) 5,0% de nanotubos. A escala de cores representa a intensidade máxíma da emissão. As medidas foram realizadas em vácuo à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação do laser utilizado foi de 355 nm.



Um resumo dos espectros de emissão realizados a partir da técnica de iCCD é mostrado na figura 37 para os filmes alinhados e não alinhados. Nestes gráficos é possível perceber duas regiões. A primeira, em tempos mais curtos refere-se a emissão da fluorescência e a segunda, em tempos mais longos está relacionada com a emissão da fluorescência atrasada. Para a região da fluorescência atrasada a intensidade da emissão é menos intensa. O eixo Y destes gráficos representa a área das curvas do espectro de emissão em função do tempo.

Figura 37 – Área integrada e normalizada obtida a partir dos espectros de emissão dos filmes finos das misturas e do H4 puro em função do tempo para os filmes a) não alinhados e b) alinhados.



Também foram realizadas medidas de tempo de vida do estado excitado para os filmes não alinhados e alinhados através da técnica de contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC). Os fótons foram coletados em 545 nm, correspondendo ao máximo de emissão do filme de H4

A tabela 5 mostra os resultados de tempo de vida do estado excitado obtidos para os filmes não alinhados. Para as medidas foi utilizado um laser com excitação em 405 nm. Os decaimentos são tri-exponenciais, os quais representam três tempos de vida distintos. Enquanto o tempo mais longo τ_1 está associado a emissão de espécies excímeros, os tempos mais rápidos τ_2 e τ_3 estão associados a emissão de agregados, sendo que τ_3 pode ser atribuído a emissão de agregados do tipo π -stacking⁷⁵. Na tentativa de encontrar uma tendência para os valores obtidos foi feito uma média dos tempos de vida (τ_m)¹³¹, segundo a equação 8:

$$\tau_m = \frac{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i} \quad (8)$$

Onde τ_i representa cada tempo de vida e A_i as suas respectivas contribuições. As médias, apresentadas na tabela 5, mostram que os tempos de vida foram maiores para as amostras com nanotubos do que para o H4 puro. Entre as misturas não houve uma tendência nos valores com o aumento da concentração de NTC. Isso acontece porque o comprimento de onda captado pelo detector do equipamento foi configurado para coletar o comprimento de

onda correspondente ao máximo de emissão do H4, em 545 nm. Sendo assim, os resultados apresentados na tabela 5 estão de acordo com as medidas de iCCD que mostram uma relaxação para maiores comprimentos de onda (625 nm) para os filmes com concentrações de 0,2%, 1,0% e 5,0%. Para estas concentrações, apenas a fluorescência correspondente a tempos mais curtos (de até 10^{-8} s) foi contada pelo equipamento, e desse modo apresentaram médias inferiores. Já os maiores tempos médios foram obtidos para as amostras com 0,5 e 2,0% de NTC, as quais exibiram DF e não apresentam *red-shift*. Com isso, o esperado para as amostras dopadas é um aumento do tempo de vida médio quando comparadas a amostra do CL puro.

Tabela 5 – Valores de tempo de vida e suas respectivas contribuições obtidos através da técnica de TCSPC para filmes finos não alinhados. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 405 nm e o comprimento de onda captado pelo detector corresponde ao máximo da intensidade de emissão do composto H4, em 545nm.

Amostra	t_1 (ns)	A_1 (%)	t_2 (ns)	A_2 (%)	t_3 (ns)	A_3 (%)	Média (ns)
H4 Puro	29 ± 1	5.2	7.18 ± 0.09	63.3	0.83 ± 0.03	31.5	12.12
0,2 %	23 ± 1	12.1	7.5 ± 0.2	64.6	0.57 ± 0.03	23.3	12.93
0,5 %	27 ± 1	26.7	12.9 ± 0.5	54.4	0.75 ± 0.04	18.9	19.85
1,0 %	18.3 ± 0.4	33.65	6.9 ± 0.2	54.34	0.38 ± 0.03	12.01	13.92
2,0 %	34 ± 2	27.8	17.1 ± 0.7	50.2	1.12 ± 0.05	22.0	25.62
5,0 %	23 ± 1	20.6	8.9 ± 0.3	52.4	0.87 ± 0.04	27.0	15.63

A tabela 6 mostra os resultados de tempo de vida do estado excitado para os filmes alinhados. Para as amostras alinhadas, os decaimentos tri-exponenciais também foram observados. As respectivas médias estão apresentadas na tabela 6. Assim como para os filmes não-alinhados, para os filmes alinhados a média dos tempos aumenta para os filmes dopados em relação ao filme de H4 puro.

Para as amostras alinhadas, com 0,2; 0,5 e 1,0% de NTC os valores das médias são menores do que para os filmes não alinhados. Isso pode estar acontecendo devido a um *quenching* dos estados das moléculas causado pelo alinhamento *face-on*. Para os alinhados, há uma tendência clara nos valores da média. À medida que a concentração de nanotubos aumenta, a média dos tempos de vida também aumenta. O aumento nos valores da média pode indicar a formação do *CT-state* entre os materiais¹³².

Tabela 6 – Valores de tempo de vida e suas respectivas contribuições obtidos através da técnica de TCSPC para filmes finos alinhados. O comprimento de onda do laser utilizado foi de 405 nm e o comprimento de onda captado pelo detector corresponde ao máximo da intensidade de emissão do composto H4, em 545nm.

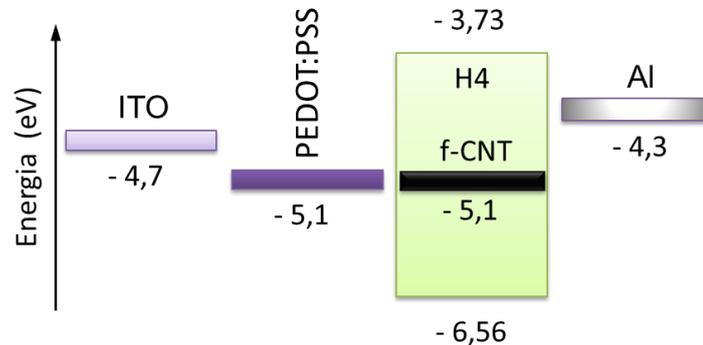
Amostra	t_1 (ns)	A_1 (%)	t_2 (ns)	A_2 (%)	t_3 (ns)	A_3 (%)	Média (ns)
H4 Puro	20 ± 1	10.4	6.5 ± 0.1	68.6	1.32 ± 0.06	21.0	10.40
0,2 %	23 ± 1	9.0	8.1 ± 0.2	72.0	1.54 ± 0.07	19.0	11.62
0,5 %	36 ± 2	6.6	11.6 ± 0.2	76.9	2.21 ± 0.08	16.5	16.27
1,0 %	27 ± 1	12.0	20.8 ± 0.2	70.4	1.68 ± 0.07	17.6	21.59
2,0 %	52 ± 3	6.2	17.5 ± 0.2	82.8	3.2 ± 0.2	11.0	23.37
5,0 %	60 ± 5	5.0	15.8 ± 0.2	78.6	3.4 ± 0.1	16.4	23.66

Diferente das medidas de TCSPC, nas medidas de iCCD foi observado fluorescência atrasada. Isso pode ser o reflexo da diferença do comprimento de onda do laser utilizado nos dois equipamentos. Uma vez que para as medidas de iCCD foi utilizado um laser de 355 nm e para TCSPC um de 405 nm.

6.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

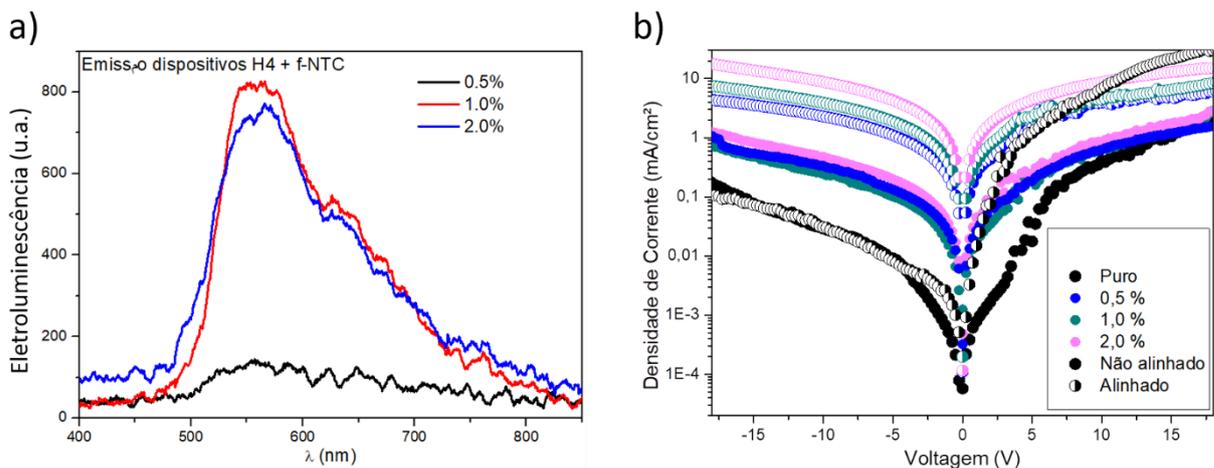
O dispositivo estudado tem a estrutura ITO/PEDOT:PSS/H4:NTC-f/Al. O nível eletrônico dos nanotubos foi usado de acordo com os valores encontrados na literatura¹³³. A figura 38 mostra uma representação do diagrama de energia do dispositivo. Com base neste diagrama e desconsiderando a presença dos nanotubos, a barreira energética para a injeção de buracos a partir do ITO/PEDOT:PSS para o HOMO do H4 é da ordem de 1,4 eV, enquanto a barreira energética para a injeção de elétrons a partir do Al para o LUMO do H4 é de 0,6 eV. Esse desequilíbrio na injeção de buracos e elétrons do dispositivo pode prejudicar a recombinação das cargas na camada ativa, facilitando a recombinação pelo eletrodo. Outro fator que pode impedir a recombinação na camada ativa é a mobilidade de elétrons e buracos dos materiais. Uma vez que o H4 é um condutor tipo-n, a aplicação dos nanotubos tem como princípio aprimorar o transporte de buracos no dispositivo e permitir que a recombinação das cargas ocorra.

Figura 38 – Representação esquemática do diagrama de energia correspondente aos dispositivos das misturas ITO/PEDOT:PSS/H4:NTC-f/Al.



A Figura 39a mostra os espectros de eletroluminescência obtidos a partir dos dispositivos das misturas de H4 com 0,5, 1,0 e 2,0% de NTC. Os espectros foram coletados para a tensão aplicada de 20V. Assim como foi observado anteriormente³⁹ para a mesma estrutura de dispositivo de H4 puro, nenhuma emissão foi obtida devido ao desequilíbrio na mobilidade e injeção de cargas. Contudo, para os dispositivos contendo nanotubos, a eletroluminescência, mesmo que de baixa intensidade, pode ser observada em torno de 565 nm. Para a mesma tensão de 20V, a intensidade foi maior para os dispositivos com maiores concentrações de NTC. Portanto, a presença dos nanotubos otimizou o transporte de buracos no dispositivo.

Figura 39 – a) Eletroluminescência para os dispositivos correspondentes às amostras dopadas com 0,5, 1,0 e 2,0% de NTC e b) Semi-log da densidade de corrente em função da tensão aplicada na estrutura ITO/PEDOT:PSS/H4:f-MWCNT/Al para os filmes alinhados e não alinhados.



A caracterização elétrica foi realizada a partir da obtenção de curvas $J \times V$ (densidade de corrente \times tensão aplicada) mostradas na figura 39b. O dispositivo de H4 puro, antes do alinhamento homeotrópico, apresentou um fraco comportamento de diodo com uma retificação de corrente de 7 vezes. Após o alinhamento, a retificação da corrente foi de 250 vezes, melhorando o caráter de diodo do dispositivo. A melhora das propriedades elétricas do dispositivo de H4 puro em função do alinhamento homeotrópico já foi apresentada e discutida em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa^{39,48}.

Para as amostras com diferentes concentrações de NTC, embora a densidade de corrente tenha sido maior do que para o dispositivo de H4 puro, o caráter de diodo não foi observado. Isto pode estar relacionado ao aumento da probabilidade de ocorrer curto circuito através dos nanotubos, uma vez que seu diâmetro é de 20-30nm e a espessura da camada ativa é de 60-70 nm. Esta hipótese é corroborada observando que a medida que a concentração de nanotubos aumenta, o caráter ôhmico é observado.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A caracterização das propriedades físicas dos compósitos do CL H4, baseado no centro aromático benzoperileno, com nanotubos de carbono de paredes múltiplas foi realizada a fim de verificar a potencialidade destes materiais quando combinados para aplicações no campo da eletrônica orgânica. Os estudos das propriedades mesomórficas feitos pelas técnicas de DSC, MOLP e DRX comprovaram a incorporação dos nanotubos na rede colunar do cristal líquido. As imagens de MOLP mostraram que a presença dos nanotubos alterou o tamanho dos domínios formados na textura pseudo-focal cônica característica de CLs colunares. Além disso, ao variar a temperatura das amostras, utilizando as técnicas de DSC e MOLP observou-se que a presença dos nanotubos diminuiu a temperatura e a energia necessária para ocorrer à transição de fase Col_h -isotrópico. Para o CL puro, as medidas de DRX revelaram um pico intenso e estreito (100) em baixos ângulos. À medida que a concentração dos NTCs aumentou nas amostras de H4, a intensidade deste pico diminuiu devido à desordem causada pela influência dos nanotubos na rede colunar.

O alinhamento homeotrópico do CL na presença dos nanotubos foi realizado com sucesso usando uma metodologia desenvolvida no grupo de pesquisa LOOSA com base na literatura. Através do MOLP foi possível observar a formação dos domínios hexagonais característicos da mesofase Col_h . O alinhamento homeotrópico dos filmes de H4:NTC também foi verificado por DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Medidas de espectroscopia de absorção UV-vis e fluorescência estacionária foram realizadas para os compósitos em solução, usando THF como solvente, e em filmes finos. Com o aumento da concentração de NTCs houve um aumento na intensidade de absorção, especialmente na região UV, indicando a presença dos nanotubos nas amostras. Por outro lado, a intensidade de emissão do CL H4 diminuiu com o aumento da concentração de nanotubos. Esse quenching da emissão pode ser provocado por uma transferência de energia ou de carga entre os dois materiais. Os filmes alinhados exibiram intensidades de absorção e emissão superiores em relação aos filmes não alinhados. Estes aumentos se devem à configuração *face-on* da mesofase Col_h do CL alinhado, uma vez que neste caso, o momento de dipolo das moléculas está alinhado com o feixe de luz incidente e a probabilidade de absorção aumenta quando comparado a um sistema desordenado. O rendimento quântico absoluto de emissão dos filmes foi maior para os filmes alinhados, o que mostra que o

aumento da emissão não está somente relacionado ao aumento da absorção. Além disso, com o aumento da concentração de nanotubos o rendimento quântico diminuiu, corroborando para uma transferência de energia ou carga entre os dois materiais.

A interação física entre os materiais também foi investigada por medidas de fluorescência resolvida no tempo para os filmes de H4:NTC através das técnicas de iCCD e TCSPC. Os filmes não alinhados de H4:NTC apresentaram fluorescência atrasada, a qual foi atribuída a aniquilação tripleto-tripletto (ATT) entre as moléculas de H4. Interessantemente, a fluorescência atrasada para o CL somente foi observada na presença dos nanotubos. Contudo, os filmes alinhados não exibiram fluorescência atrasada, uma vez que o alto grau de ordenamento induzido pelo alinhamento homeotrópico das moléculas de H4 pode estar suprimindo os estados tripletos. As medidas de TCSPC geraram decaimentos triexponenciais. A partir destes decaimentos, a média do tempo de vida foi calculada e mostrou um aumento do tempo de vida com a adição dos nanotubos. Este aumento pode estar associado à formação do *CT-state* na interface entre os dois materiais.

As medidas elétricas mostraram que o alinhamento homeotrópico melhorou as propriedades de diodo do dispositivo contendo apenas o CL como camada ativa. Entretanto, apesar que para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/H4:NTC/Al contendo nanotubos não foi observado o caráter de diodo, estas apresentaram eletroluminescência. Assim, a presença dos NTCs otimizou o transporte de buracos e permitiu a emissão de luz pelos dispositivos.

Este trabalho contribui para a pesquisa de novos materiais para aplicações em eletrônica orgânica com impacto no desenvolvimento científico e tecnológico do país. Ainda, o estudo de nanotubos de carbono combinados a um material orgânico líquido-cristalino abre uma nova linha de pesquisa no grupo LOOSA do Departamento de Física da UFSC.

Através dos resultados obtidos neste trabalho, a aplicação dos nanocompósitos H4:NTCs em dispositivos optoeletrônicos, em especial em OLEDs e OSCs, mostra-se bastante promissora. Sendo assim, como perspectivas futuras destacam-se:

- A funcionalização dos nanotubos com a molécula do CL H4, buscando melhorar a dispersão e evitar o tratamento com ácido nítrico;
- Estudo dos níveis eletrônicos dos NTCs funcionalizados por meio da técnica de voltametria cíclica;
- Estudo da influência do substrato nas amostras a partir de medidas de ângulo de contato;

- Otimizar a remoção do polímero PMMA após o alinhamento dos filmes de H4:NTC a fim de uma caracterização mais adequada para os filmes alinhados, principalmente no que se refere à produção de dispositivos;
- A produção de dispositivos com a camada ativa mais espessa a fim de evitar o encurtamento dos eletrodos devido ao tamanho dos nanotubos;
- Determinar a mobilidade eletrônica dos filmes de H4:NTC ajustando às curvas experimentais $J \times V$ a partir de modelos teóricos já existentes na literatura;
- Verificar a potencialidade do compósito H4:NTC como camada ativa em dispositivos OSC, usando para tal um simulador solar;
- A utilização dos NTC-f como contraeletrodos para substituir o ITO.

8 REFERÊNCIAS

1. Parker, M. Ligands light up OLEDs. *Nat. Electron.* **2**, 264–264 (2019).
2. Xu, Y. *et al.* Highly Efficient Blue Fluorescent OLEDs Based on Upper Level Triplet–Singlet Intersystem Crossing. *Adv. Mater.* **31**, 1807388 (2019).
3. Liu, X. *et al.* Iridium(III)-Complexed Polydendrimers for Inkjet-Printing OLEDs: The Influence of Solubilizing Steric Hindrance Groups. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 26174–26184 (2019).
4. Zou, C. *et al.* Patterning Smectic Liquid Crystals for OFETs at Low Temperature. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1804838 (2019).
5. Surya, S. G. *et al.* Organic field effect transistors (OFETs) in environmental sensing and health monitoring: A review. *TrAC Trends Anal. Chem.* **111**, 27–36 (2019).
6. Hou, J., Inganäs, O., Friend, R. H. & Gao, F. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nat. Mater.* **17**, 119–128 (2018).
7. Yan, C. *et al.* Non-fullerene acceptors for organic solar cells. *Nat. Rev. Mater.* **3**, 18003 (2018).
8. Li, H., Xiao, Z., Ding, L. & Wang, J. Thermostable single-junction organic solar cells with a power conversion efficiency of 14.62%. *Sci. Bull.* **63**, 340–342 (2018).
9. Zhang, H. *et al.* Over 14% Efficiency in Organic Solar Cells Enabled by Chlorinated Nonfullerene Small-Molecule Acceptors. *Adv. Mater.* **30**, 1800613 (2018).
10. Cui, Y. *et al.* Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages. *Nat. Commun.* **10**, 2515 (2019).
11. Yamamoto, K., Yoshikawa, K., Uzu, H. & Adachi, D. High-efficiency heterojunction crystalline Si solar cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 08RB20 (2018).
12. Terao, J. *et al.* Design principle for increasing charge mobility of π -conjugated polymers using regularly localized molecular orbitals. *Nat. Commun.* **4**, 1691 (2013).
13. Kang, I., Yun, H.-J., Chung, D. S., Kwon, S.-K. & Kim, Y.-H. Record High Hole Mobility in Polymer Semiconductors via Side-Chain Engineering. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14896–14899 (2013).
14. Sun, K. *et al.* A molecular nematic liquid crystalline material for high-performance organic photovoltaics. *Nat. Commun.* **6**, 6013 (2015).
15. Yu, L., Shearer, C. & Shapter, J. Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films. *Chem. Rev.* **116**, 13413–13453 (2016).

16. Kim, S., Dovjuu, O., Choi, S.-H., Jeong, H. & Park, J.-T. Photovoltaic Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotube Counter-Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells Produced by Chemical Treatment and Addition of Dispersant. *Coatings* **9**, 250 (2019).
17. Maiaugree, W., Tansoonton, T., Amornkitbamrung, V. & Swatsitang, E. Ni₃S₂@MWCNTs films for effective counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Curr. Appl. Phys.* **19**, 1355–1361 (2019).
18. Paul, S., Rajbongshi, B., Bora, B., Nair, R. G. & Samdarshi, S. K. Organic photovoltaic cells using MWCNTs. *New Carbon Mater.* **32**, 27–34 (2017).
19. Mahakul, P. C., Sa, K., Subramanyam, B. V. R. S. & Mahanandia, P. Mesoscopic investigation of the effect of MWCNT/rGO network on the performance of P3HT:PC60BM solar cells. *Mater. Chem. Phys.* **226**, 113–117 (2019).
20. Charekhah, R., Jarrahi, Z., Darabi, M., Imani, A. & Farzi, G. Bulk heterojunction solar cells based on polyaniline/multi wall carbon nanotube: from morphology control to cell efficiency. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30**, 26–36 (2019).
21. Albert, A., Sreelekshmi, N., Jinchu, I., Sreelatha, K. S. & Sreekala, C. O. Electron trapping action of functionalized carbon nanotubes and PEDOT: PSS nanocomposite in inverted perovskite solar cell. in 020122 (2019). doi:10.1063/1.5130332.
22. Dürkop, T., Getty, S. A., Cobas, E. & Fuhrer, M. S. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **4**, 35–39 (2004).
23. Snow, E. S., Campbell, P. M., Ancona, M. G. & Novak, J. P. High-mobility carbon-nanotube thin-film transistors on a polymeric substrate. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 033105 (2005).
24. Baccarani, G. & Ostoja, P. Electron mobility empirically related to the phosphorus concentration in silicon. *Solid. State. Electron.* **18**, 579–580 (1975).
25. Kumanek, B. & Janas, D. Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review. *J. Mater. Sci.* **54**, 7397–7427 (2019).
26. Wei, B. Q., Vajtai, R. & Ajayan, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1172–1174 (2001).
27. Hong, S. & Myung, S. A flexible approach to mobility. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 207–208 (2007).
28. Vaisman, L., Wagner, H. D. & Marom, G. The role of surfactants in dispersion of

- carbon nanotubes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **128–130**, 37–46 (2006).
29. Rastogi, R. *et al.* Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **328**, 421–428 (2008).
 30. R. Berber, M., H. Hafez, I. & Y. Mustafa, M. Surface Functionalization of Carbon Nanotubes for Energy Applications. in *Carbon Nanotubes [Working Title]* (IntechOpen, 2019). doi:10.5772/intechopen.84479.
 31. Rafiee, R. & Pourazizi, R. Influence of CNT functionalization on the interphase region between CNT and polymer. *Comput. Mater. Sci.* **96**, 573–578 (2015).
 32. Avilés, F., Cauich-Rodríguez, J. V., Moo-Tah, L., May-Pat, A. & Vargas-Coronado, R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon N. Y.* **47**, 2970–2975 (2009).
 33. Lee, J. J. *et al.* Discotic Ionic Liquid Crystals of Triphenylene as Dispersants for Orienting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **51**, 8490–8494 (2012).
 34. Duesberg, G. S., Loa, I., Burghard, M., Syassen, K. & Roth, S. Polarized Raman Spectroscopy on Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5436–5439 (2000).
 35. Dierking, I., Scalia, G. & Morales, P. Liquid crystal–carbon nanotube dispersions. *J. Appl. Phys.* **97**, 044309 (2005).
 36. Scalia, G. *et al.* Carbon nanotubes in liquid crystals as versatile functional materials. *Phys. status solidi* **244**, 4212–4217 (2007).
 37. Schymura, S. *et al.* Towards Efficient Dispersion of Carbon Nanotubes in Thermotropic Liquid Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3350–3357 (2010).
 38. Anna Köhler, H. B. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction.* (2015).
 39. Juliana Eccher. Cristais Líquidos Discóticos Como Semicondutores Orgânicos Para Aplicações Eletrônicas. *Doutorado* 263 (2014).
 40. Ajayaghosh, A. Donor–acceptor type low band gap polymers: polysquaraines and related systems. *Chem. Soc. Rev.* **32**, 181–191 (2003).
 41. Pankaj Kumar. Organic Solar Cells: Device Physics, Processing, Degradation, and Prevention. 325 (2016).
 42. Andrienko, D. Introduction to liquid crystals. *J. Mol. Liq.* **267**, 520–541 (2018).
 43. Gupta, R. K. & Sudhakar, A. A. Perylene-Based Liquid Crystals as Materials for

- Organic Electronics Applications. *Langmuir* **35**, 2455–2479 (2019).
44. Vishwakarma, V. K. *et al.* Room-Temperature Columnar Liquid Crystalline Materials Based on Pyrazino[2,3-g]quinoxaline for Bright Green Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 1959–1969 (2019).
 45. Kumar, S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 83–109 (2006).
 46. Sergeyev, S., Pisula, W. & Geerts, Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902 (2007).
 47. Kaafarani, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications † ‡. *Chem. Mater.* **23**, 378–396 (2011).
 48. Eccher, J., Faria, G. C., Bock, H., von Seggern, H. & Bechtold, I. H. Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 11935–11943 (2013).
 49. Eccher, J. *et al.* Thermal Evaporation versus Spin-Coating: Electrical Performance in Columnar Liquid Crystal OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 16374–16381 (2015).
 50. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
 51. José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L. & Santiesteban, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 657–659 (1993).
 52. Baughman, R. H. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science (80-.)*. **297**, 787–792 (2002).
 53. Lagerwall, J. P. F. & Scalia, G. *Liquid Crystals with Nano and Microparticles*. vol. 7 (WORLD SCIENTIFIC, 2016).
 54. Bruque, N. A. *et al.* Self-Assembled Carbon Nanotubes for Electronic Circuit and Device Applications. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **1**, 74–81 (2006).
 55. Dekker, C. How we made the carbon nanotube transistor. *Nat. Electron.* **1**, 518–518 (2018).
 56. Maiaugree, W. *et al.* Ni₃S₂@MWCNTs films for effective counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Curr. Appl. Phys.* **19**, 1355–1361 (2019).
 57. Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Yianilos, P. N. & Treacy, M. M. J. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **58**, 14013–14019 (1998).

58. Popov, V. N., Van Doren, V. E. & Balkanski, M. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **61**, 3078–3084 (2000).
59. Yu, M. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science (80-.)*. **287**, 637–640 (2000).
60. Wang, H. Dispersing carbon nanotubes using surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14**, 364–371 (2009).
61. Islam, M. F., Rojas, E., Bergey, D. M., Johnson, A. T. & Yodh, A. G. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Lett.* **3**, 269–273 (2003).
62. Strano, M. S. Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science (80-.)*. **301**, 1519–1522 (2003).
63. Banerjee, S., Kahn, M. G. C. & Wong, S. S. Rational Chemical Strategies for Carbon Nanotube Functionalization. *Chem. - A Eur. J.* **9**, 1898–1908 (2003).
64. Prato, M., Kostarelos, K. & Bianco, A. Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery. *Acc. Chem. Res.* **41**, 60–68 (2008).
65. Koval'chuk, A. A. *et al.* Effect of Carbon Nanotube Functionalization on the Structural and Mechanical Properties of Polypropylene/MWCNT Composites. *Macromolecules* **41**, 7536–7542 (2008).
66. Kundu, S., Wang, Y., Xia, W. & Muhler, M. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *J. Phys. Chem. C* **112**, 16869–16878 (2008).
67. Klaus Müllen (Editor), U. S. (Editor). *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications.* (2006).
68. Ma, D. & Chen, Y. *Organic Semiconductor Heterojunctions and Its Application in Organic Light-Emitting Diodes.* vol. 250 (Springer Berlin Heidelberg, 2017).
69. Feng, X. *et al.* Towards high charge-carrier mobilities by rational design of the shape and periphery of discotics. *Nat. Mater.* **8**, 421–426 (2009).
70. 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. *Sci. Rep.* **8**, 699 (2018).
71. Liedtke, A., O'Neill, M., Wertmüller, A., Kitney, S. P. & Kelly, S. M. White-Light OLEDs Using Liquid Crystal Polymer Networks. *Chem. Mater.* **20**, 3579–3586 (2008).

72. Gupta, R. K., Manjuladevi, V., Karthik, C. & Choudhary, K. Thin films of discotic liquid crystals and their applications. *Liq. Cryst.* **43**, 2079–2091 (2016).
73. Gupta, R. K. *et al.* Electroluminescent room temperature columnar liquid crystals based on bay-annulated perylene tetraesters. *J. Mater. Chem. C* **5**, 1767–1781 (2017).
74. Setia, S., Sidiq, S., De, J., Pani, I. & Pal, S. K. Applications of liquid crystals in biosensing and organic light-emitting devices: future aspects. *Liq. Cryst.* **43**, 2009–2050 (2016).
75. Eccher, J. *et al.* Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives. *J. Lumin.* **180**, 31–37 (2016).
76. Amador-Bedolla, C., Olivares-Amaya, R., Hachmann, J. & Aspuru-Guzik, A. Organic Photovoltaics. in *Informatics for Materials Science and Engineering* 423–442 (Elsevier, 2013). doi:10.1016/B978-0-12-394399-6.00017-5.
77. McGehee, M. D. & Topinka, M. A. Pictures from the blended zone. *Nat. Mater.* **5**, 675–676 (2006).
78. He, Z. *et al.* Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. *Nat. Photonics* **9**, 174–179 (2015).
79. McEvoy's Handbook of Photovoltaics. (2018).
80. Pradhan, B., Batabyal, S. K. & Pal, A. J. Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 093106 (2006).
81. Landi, B. J. *et al.* CdSe quantum dot-single wall carbon nanotube complexes for polymeric solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87**, 733–746 (2005).
82. Kymakis, E. & Amaratunga, G. A. J. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 112–114 (2002).
83. Kymakis, E., Alexandrou, I. & Amaratunga, G. A. J. High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites. *J. Appl. Phys.* **93**, 1764–1768 (2003).
84. Landi, B. J., Raffaele, R. P., Castro, S. L. & Bailey, S. G. Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **13**, 165–172 (2005).
85. Miller, A. J., Hatton, R. A. & Silva, S. R. P. Water-soluble multiwall-carbon-nanotube-polythiophene composite for bilayer photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 123115 (2006).
86. Ago, H., Petritsch, K., Shaffer, M. S. P., Windle, A. H. & Friend, R. H. Composites of

- Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices. *Adv. Mater.* **11**, 1281–1285 (1999).
87. Jaffe, H. H. & Miller, A. L. The fates of electronic excitation energy. *J. Chem. Educ.* **43**, 469 (1966).
88. Bernard Valeur, M. N. B.-S. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2nd Edition. (212AD).
89. Kondakov, D. Y. Triplet–triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: current state and future outlook. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **373**, 20140321 (2015).
90. Dias, P. P. and F. B. Characterisation of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Materials. in *Display and Imaging* (2017).
91. Arjona-Esteban, A., Szafranowska, B. & Ochsmann, J. TADF Technology for Efficient Blue OLEDs: Status and Challenges from an Industrial Point of View. in *Organic Light Emitting Diode Technology and Applications [Working Title]* (IntechOpen, 2019). doi:10.5772/intechopen.86534.
92. Hirata, S. *et al.* Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. *Nat. Mater.* **14**, 330–336 (2015).
93. Zeng, W. *et al.* Achieving Nearly 30% External Quantum Efficiency for Orange-Red Organic Light Emitting Diodes by Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Composed of 1,8-Naphthalimide-Acridine Hybrids. *Adv. Mater.* **30**, 1704961 (2018).
94. Kim, M., Jeon, S. K., Hwang, S.-H. & Lee, J. Y. Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Three Times Longer Lifetime than Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **27**, 2515–2520 (2015).
95. Pu, Y.-J. *et al.* Absence of delayed fluorescence and triplet–triplet annihilation in organic light emitting diodes with spatially orthogonal bianthracenes. *J. Mater. Chem. C* **7**, 2541–2547 (2019).
96. Monguzzi, A., Tubino, R. & Meinardi, F. Multicomponent Polymeric Film for Red to Green Low Power Sensitized Up-Conversion. *J. Phys. Chem. A* **113**, 1171–1174 (2009).
97. Data, P. *et al.* Dibenzo[a,j]phenazine-Cored Donor-Acceptor-Donor Compounds as Green-to-Red/NIR Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitters.

- Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 5739–5744 (2016).
98. 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. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2018).
 99. Clegg, R. M. Chapter 1 Förster resonance energy transfer—FRET what is it, why do it, and how it's done. in 1–57 (2009). doi:10.1016/S0075-7535(08)00001-6.
 100. Piliego, C. & Loi, M. A. Charge transfer state in highly efficient polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* **22**, 4141 (2012).
 101. Murawski, C., Leo, K. & Gather, M. C. Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **25**, 6801–6827 (2013).
 102. Fron, E. *et al.* Singlet–Singlet Annihilation Leading to a Charge-Transfer Intermediate in Chromophore-End-Capped Pentaphenylenes. *ChemPhysChem* **8**, 1386–1393 (2007).
 103. Brédas, J.-L., Beljonne, D., Coropceanu, V. & Cornil, J. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. *Chem. Rev.* **104**, 4971–5004 (2004).
 104. Köhler, A. & Bäessler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015). doi:10.1002/9783527685172.
 105. Alibert-Fouet, S. *et al.* Electroluminescent Diodes from Complementary Discotic Benzoperylenes. *ChemPhysChem* **4**, 983–985 (2003).
 106. Hassheider, T., Benning, S. A., Kitzerow, H.-S., Achard, M.-F. & Bock, H. Color-Tuned Electroluminescence from Columnar Liquid Crystalline Alkyl Arenecarboxylates. *Angew. Chemie Int. Ed.* **40**, 2060–2063 (2001).
 107. Kelber, J., Achard, M.-F., Garreau-de Bonneval, B. & Bock, H. 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. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 8145–8155 (2011).
 108. Childres, I., Jauregui, L., Park, W., Caoa, H. & Chena, Y. P. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *New Dev. Phot. Mater. Res.* 403–418 (2013).
 109. Shiraishi, M. & Ata, M. Work function of carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* **39**, 1913–1917 (2001).
 110. Faria, G. C. Structure and dynamics of poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl-co-

- benzothiadiazole) (F8BT) and corrections with its electrical properties. (Universidade de São Paulo e Technischen Universität Darmstadt, 2011).
111. Hertel, D. & Bäessler, H. Photoconduction in Amorphous Organic Solids. *ChemPhysChem* **9**, 666–688 (2008).
 112. Pouzet, E. *et al.* Homeotropic Alignment of a Discotic Liquid Crystal Induced by a Sacrificial Layer. *J. Phys. Chem. C* **113**, 14398–14406 (2009).
 113. Chen, Z. *et al.* Fabrication of Highly Transparent and Conductive Indium–Tin Oxide Thin Films with a High Figure of Merit via Solution Processing. *Langmuir* **29**, 13836–13842 (2013).
 114. Zhang, Y. *et al.* High efficiency hybrid PEDOT:PSS/nanostructured silicon Schottky junction solar cells by doping-free rear contact. *Energy Environ. Sci.* **8**, 297–302 (2015).
 115. Salam, M. A. & Burk, R. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol. *Arab. J. Chem.* **10**, S921–S927 (2017).
 116. Scalia, G. *et al.* Effect of phenyl rings in liquid crystal molecules on SWCNTs studied by Raman spectroscopy. *Phys. status solidi* **243**, 3238–3241 (2006).
 117. Lin, Y. *et al.* A comparative study of nematic liquid crystals doped with harvested and non-harvested ferroelectric nanoparticles: phase transitions and dielectric properties. *RSC Adv.* **7**, 35438–35444 (2017).
 118. Elouali, M. *et al.* Dispersions of Diamond Nanoparticles in Nematic Liquid Crystal/Polymer Materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **545**, 77/[1301]-84/[1308] (2011).
 119. Wöhrle, T. *et al.* Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **116**, 1139–1241 (2016).
 120. Hayer, A. *et al.* Highly Fluorescent Crystalline and Liquid Crystalline Columnar Phases of Pyrene-Based Structures. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7653–7659 (2006).
 121. Juliana Echer. Cristais Líquidos Discóticos Como Semicondutores Orgânicos Para Aplicações Eletrônicas. (2014).
 122. Brunet, T. *et al.* Anchoring transition in confined discotic columnar liquid crystal films. *EPL (Europhysics Lett.)* **93**, 16004 (2011).
 123. Liu, C. *et al.* Synthesis of Novel Acceptor Molecules of Mono- and Multiadduct Fullerene Derivatives for Improving Photovoltaic Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1061–1069 (2013).
 124. Kataura, H. *et al.* Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synth. Met.* **103**,

- 2555–2558 (1999).
125. Bhagavathi Kandy, S. *et al.* Effect of Organic Modification on Multiwalled Carbon Nanotube Dispersions in Highly Concentrated Emulsions. *ACS Omega* **4**, 6647–6659 (2019).
 126. Ham, M.-H. *et al.* Evidence for High-Efficiency Exciton Dissociation at Polymer/Single-Walled Carbon Nanotube Interfaces in Planar Nano-heterojunction Photovoltaics. *ACS Nano* **4**, 6251–6259 (2010).
 127. Mahakul, P. C., Sa, K., Das, B. & Mahanandia, P. Structural investigation of the enhanced electrical, optical and electrochemical properties of MWCNT incorporated Poly [3-hexylthiophene-2,5-diyl] composites. *Mater. Chem. Phys.* **199**, 477–484 (2017).
 128. Nismy, N. A., Jayawardena, K. D. G. I., Adikaari, A. A. D. T. & Silva, S. R. P. Photoluminescence Quenching in Carbon Nanotube-Polymer/Fullerene Films: Carbon Nanotubes as Exciton Dissociation Centres in Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* n/a-n/a (2011) doi:10.1002/adma.201101549.
 129. Bushby, Richard J., Kelly, Stephen M., O'Neill, M. (Eds. . Liquid Crystalline Semiconductors. (2013).
 130. Higginbotham, H. F., Yi, C.-L., Monkman, A. P. & Wong, K.-T. Effects of Ortho-Phenyl Substitution on the rISC Rate of D–A Type TADF Molecules. *J. Phys. Chem. C* **122**, 7627–7634 (2018).
 131. Graves, D., Jankus, V., Dias, F. B. & Monkman, A. Photophysical Investigation of the Thermally Activated Delayed Emission from Films of m-MTDATA:PBD Exciplex. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2343–2351 (2014).
 132. Yoo, H., Bahng, H. W., Wasielewski, M. R. & Kim, D. Polymer matrix dependence of conformational dynamics within a π -stacked perylenediimide dimer and trimer revealed by single molecule fluorescence spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2001 (2012).
 133. Su, W. S., Leung, T. C. & Chan, C. T. Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study. *Phys. Rev. B* **76**, 235413 (2007).