



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

Osvando Da Silva Da Conceição

**Caracterização de um cristal líquido colunar em forma de estrela,
derivado do Tris(N-Feniltriazol) para aplicação em dispositivos
optoeletrônicos**

Florianópolis - SC

2024

Osvando Da Silva Da Conceição

**Caracterização de um cristal líquido colunar em forma de estrela,
derivado do Tris(N-Feniltriazol) para aplicação em dispositivos
optoeletrônicos**

Dissertação Submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção
do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Prof^o. Dr^o. Juliana Eccher.

Florianópolis – SC

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Da Silva Da Conceição, Osvando

Caracterização de um cristal líquido colunar em forma de estrela, derivado do Tris(N-Feniltriazol) para aplicação em dispositivos optoeletrônicos / Osvando Da Silva Da Conceição ; orientadora, Juliana Eccher, 2024.

87 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Física. 2. Física. I. Eccher, Juliana. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Física. III. Título.

Osvando Da Silva Da Conceição

**Caracterização de um cristal líquido colunar em forma de estrela,
derivado do Tris(N-Feniltriazol) para aplicação em dispositivos
optoeletrônicos**

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

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^a. [Natalia Vale Asari], Dr.(a)
Coordenador do Programa

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

Florianópolis - SC, 2024

Dedico esse trabalho à minha mãe,
Hildete Araujo Da Silva.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por mim orientar nas minhas decisões a cada dia e por estar sempre do meu lado e, proporcionando – me paz em todos os momentos da minha vida. Aos meus pais e aos meus irmãos, pelo grande apoio e efetivo carinho, pelo incentivo em todas minhas escolhas. Gostaria de agradecer sobretudo a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Juliana Eccher e o seu orientando Carlos Henrique Stadtlober por toda dedicação e empenho no meu trabalho de dissertação. Por estar sempre presente e auxiliando – me nos momentos que mais precisei durante o desenvolvimento da pesquisa. Sou grato por tudo. Agradeço também ao estudante Wilson Aparecido De Oliveira, sob a orientação do Prof. Eduard Westphal do Departamento de Química da UFSC pelo fornecimento do composto para execução deste trabalho. Aos professores membros da banca examinadora por terem aceitado o convite. A todos os estudantes, professores e funcionários do bloco da colina pela assistência que mim proporcionaram. Aos colegas do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA), em especial Pablo e Renê pelos debates e, que foram como minha família neste período. Ao Prof. Ivan por toda a contribuição que mim proporcionou. À UFSC, aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química ao Programa de Pós-Graduação em Física. À CAPES pelo suporte financeiro. Finalmente aos laboratórios multiusuário utilizados no trabalho: LAMPEF, LDRX e LCME.

RESUMO

Os cristais líquidos colunares ganharam recentemente considerável importância tanto no campo da pesquisa acadêmica quanto no desenvolvimento industrial devido às suas propriedades únicas de ordem e fluidez, tornando-os promissores semicondutores auto-organizados para atuação nas áreas da optoeletrônica orgânica e da eletrônica orgânica flexível. O presente trabalho tem como objetivo principal caracterizar as propriedades físicas de um cristal líquido colunar com anisometria estrelada, derivado dos tris(N-feniltriazol) (TPT) e funcionalizado com o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e avaliar o potencial de aplicação deste composto em dispositivos optoeletrônicos. A caracterização das propriedades mesomórficas foi realizada por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (DRX). A partir destes estudos, o material TPT-oxadiazol apresenta mesofase colunar hexagonal, com ordenamento molecular preservado à temperatura ambiente. A transição da mesofase para o estado líquido isotrópico ocorre em 339°C. Contudo, o composto apresenta degradação térmica para temperaturas acima de 300°C. Em termos de solubilidade, o composto é solúvel em solventes orgânicos comuns, como clorofórmio, favorecendo o processamento em filme fino a partir de técnicas em solução. Em clorofórmio, o CL apresenta absorção no ultravioleta e emissão de fluorescência na região do azul, com máximo em 425 nm e rendimento quântico absoluto de ~100%. O composto TPT-oxadiazol foi depositado em filme fino por meio das técnicas de spin-coating e blade-coating. Os filmes processados pelas duas técnicas exibem morfologias distintas, mas nos dois casos, os filmes apresentam rugosidade média de superfície inferior a 10 nm. Enquanto o perfil de absorção dos filmes spin e blade-coating são semelhantes, o perfil de emissão do filme spin-coating mostra uma única banda com máximo em 476 nm, já o filme blade-coating exibe duas bandas vibrônicas de emissão. Para o filme blade-coating obtido a partir de uma concentração de 10 mg/mL, o máximo de emissão foi em 532 nm, na região do verde. Para uma mesma concentração da solução, o filme blade-coating possui espessura inferior à medida para o filme spin-coating. O rendimento quântico absoluto de fluorescência foi de 43% e 38% para os filmes spin e blade-coating,

respectivamente. Na estrutura de diodo, os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/TPT-oxadiazol /Al, com o CL depositado por spin coating (65 nm) e por blade-coating (35 nm) apresentaram fraco comportamento de diodo, com um pouco mais de uma ordem de grandeza de retificação de corrente. Para ambos os dispositivos, três regimes de condução foram atingidos nas medidas de densidade de corrente em função da voltagem aplicada: regimes ôhmico, SCLC-limitado por armadilhas e o regime V_{TFL} de preenchimento das armadilhas. O dispositivo para o filme spin-coating apresentou eletroluminescência. O espectro de EL mostra uma banda larga com emissão de 400 a 650 nm, e máximo em 524 nm. As propriedades investigadas e resultados obtidos indicam que a aplicação do CL TPT-oxadiazol em eletrônica orgânica, especialmente em OLEDs, é promissora. Tanto o processamento dos filmes, bem como a estrutura do dispositivo, podem ser aprimoradas para gerar dispositivos mais eficientes.

Palavras-chave: Cristal líquido colunar, forma de estrela, dispositivo optoeletrônico.

ABSTRACT

Columnar liquid crystals have recently gained considerable importance both in the field of academic research and industrial development due to their unique properties of order and fluidity, making them promising self-organized semiconductors for use in the areas of organic optoelectronics and flexible organic electronics. The main objective of the present work is to characterize the physical properties of a columnar liquid crystal with star anisotropy, derived from tris(N-phenyltriazole) (TPT) functionalized with the heterocycle 1,3,4-oxadiazole and to evaluate the potential application of this compound in optoelectronic devices. The characterization of mesomorphic properties was carried out by polarized light optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). From these studies, the TPT-oxadiazole material presents a hexagonal columnar mesophase, with preserved molecular ordering at room temperature. The transition from the mesophase to the isotropic liquid state occurs at 339°C, however, the compound shows thermal degradation at temperatures above 300°C. In terms of solubility, the compound is soluble in common organic solvents, such as chloroform, favoring thin film processing using solution techniques. In chloroform, LC exhibits ultraviolet absorption and fluorescence emission in the blue region, with a maximum at 425 nm and an absolute quantum yield of ~100%. The TPT-oxadiazole compound was deposited in thin films using spin-coating and blade-coating techniques. The films processed by the two techniques exhibit different morphologies, but in both cases, the films have an average surface roughness of less than 10 nm. While the absorption profiles of the spin and blade-coating films are similar, the emission profile of the spin-coating film shows a single band with a maximum at 476 nm, whereas the blade-coating film shows two vibronic emission bands. For the blade-coating film obtained from a concentration of 10 mg/mL, the maximum emission was at 532 nm, in the green region. For the same solution concentration, the blade-coating film has a lower thickness than that measured for the spin-coating film. The absolute quantum yield of fluorescence was 43% and 38% for the spin and blade-coating films, respectively. In the diode structure, the devices ITO/PEDOT:PSS/TPT-oxadiazole/AI, with the LC deposited by spin-coating (65 nm) and by blade-coating (35 nm) showed weak diode behavior, with

a little more an order of magnitude of current rectification. For both devices, three conduction regimes were achieved in current density measurements as a function of applied voltage: ohmic, SCLC-trap-limited and trap-filled regimes. The spin-coated film device showed electroluminescence. The EL spectra show a broad band with emission from 400 to 650 nm, and maximum at 524 nm. The investigated properties and obtained results indicate that the application of LC TPT-oxadiazole in organic electronics, especially in OLEDs, is promising. Both film processing and device structure can be improved to generate more efficient devices.

Keywords: Columnar liquid crystal, star shape, optoelectronic device.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação da formação a) das ligações σ , b) ligações π , onde a sobreposição dos orbitais π de dois átomos de carbono consecutivos leva a um orbital com a nuvem eletrônica deslocalizada, permitindo um caminho para os portadores de carga se deslocarem ao longo da cadeia, c) orbitais moleculares HOMO e LUMO para a molécula de eteno, em que a menor excitação eletrônica corresponde à transição π - π^* 20
- Figura 2** - Ilustração esquemática dos estados sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico..... 23
- Figura 3** - Representação esquemática da estrutura de um CL calamítico juntamente com sua anisometria..... 24
- Figura 4** - Estrutura de um CL discótico bem como a sua anisometria em forma de disco 25
- Figura 5** - Estrutura de um CL não - convencional em forma de estrela..... 25
- Figura 6** - Representação esquemática de mesógenos calamíticos na mesofase nemática 26
- Figura 7** - Ilustração esquemática das fases esmétricas, onde as moléculas estão orientadas segundo a direção dada pelo vetor n : a) mesofase esmétrica A, b) fase esmétrica B e e) fase esmétrica C 27
- Figura 8** - Representação da mesofase colestérica..... 27
- Figura 9** - Representação esquemática de moléculas discóticas em uma mesofase nemática discótica 28
- Figura 10** - Representações das seções transversais de arranjos moleculares colunar; a) deslocamento lateral e empilhamentos das moléculas (1), rotação em torno do eixo do disco (2) e mesofase colunar hexagonal (3); b) mesofase colunar oblíqua; c) mesofase colunar retangular 29
- Figura 11** - Representação esquemática de uma coluna discótica conduzindo carga de maneira unidimensional 30
- Figura 12** - Representação dos arranjos moleculares em forma de estrela nas estruturas flexível, semiflexível e rígida ou persistente 31

Figura 13 - Representação característica das curvas de polarização direta e reversa	33
Figura 14 - Diagrama dos níveis de energia e do processo de funcionamento do dispositivo OLED sob polarização direta	34
Figura 15 - Diagrama de Perrin - Jablonski e a representação das posições dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência.....	35
Figura 16 - Estrutura molecular TPT - Oxadiazol	39
Figura 17 - a) Representação esquemática da perspectiva superior do empacotamento colunar hexagonal com as respectivas distâncias de Bragg; b) picos do padrão de difração de raio-X da mesofase Colh.....	42
Figura 18 - Curva característica J x V para um diodo ideal com as respectivas regiões de condução: ôhmico, SCLC limitada por armadilhas, TFL de preenchimento das armadilhas e SCLC livre de armadilhas	46
Figura 19 - Equipamento Spin Coater utilizado para deposição dos filmes finos	48
Figura 20 - Equipamento para depositar filmes finos Autocoat Blade Coater BCC-02.....	49
Figura 21 - Representação ilustrativa do substrato após o processo de decapagem do ITO.....	50
Figura 22 - Representação da estrutura do dispositivo de diodo construído ...	52
Figura 23 - Termograma de DSC do composto TPT - Oxadiazol.....	53
Figura 24 - Micrografias das texturas ópticas observadas através do MOLP para o composto TPT – Oxadiazol durante o aquecimento (a,b) e resfriamento em d) 320 °C, d) 306°C e e) 25°C. As imagens foram obtidas com os polarizadores cruzados com taxa de resfriamento de 10°C/mim e barra de escala de 100 µm (a,b); 50 µm (c,d) e 20 µm (e)	54
Figura 25 - Difratoograma de raio-X para o composto TPT - Oxadiazol obtido em 320°C durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico	55
Figura 26 - Difratoograma de raios X obtidos para o composto TPT-3,4-Oxadiazol a) em 200°C e b) em 25°C durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico. Os gráficos inseridos evidenciam a região de altos ângulos	56

Figura 27 - Espectros de a) absorção e b) fotoluminescência para o composto TPT-oxadiazol 3,4C12 para diferentes concentrações em clorofórmio. Para estas medições foram utilizadas alíquotas com diferentes volumes a partir de uma solução de TPT-oxadiazol com concentração de 20mg/mL em clorofórmio. A excitação foi em 357 nm. Foto da solução estoque do TPT-oxadiazol (concentração de 20 mg/mL) sob irradiação com uma lâmpada UV (350 nm).

..... 57

Figura 28 - Espectros de a) absorção e b) fotoluminescência para o composto TPT-oxadiazol 3,4C12 em solução e em filmes finos depositados pela técnica de spin-coating e blade-coating. As amostras foram produzidas a partir de uma solução de TPT-oxadiazol com concentração 10 mg/mL em clorofórmio. A excitação dos filmes foi em 367 nm. Fotos da solução estoque do TPT-oxadiazol e dos filmes spin e blade-coating sob irradiação com uma lâmpada UV (365 nm).

..... 59

Figura 29 - Espectros de a) absorção e b) fotoluminescência para o composto TPT-oxadiazol 3,4C12 em filmes finos depositados pelas técnicas spin-coating e blade-coating. A excitação dos filmes foi em 367 nm. Fotos dos filmes spin e blade-coating sob irradiação com uma lâmpada UV (365 nm). Para os filmes spin e blade 2 foi utilizada uma solução com concentração de 10 mg/mL e para o filme blade 1 foi utilizada uma solução de 20 mg/mL.....

60

Figura 30 - Imagens de microscopia óptica de luz polarizada de filmes finos produzidos por spin-coating para o composto TPT-oxadiazol. As imagens foram obtidas à temperatura ambiente e com os polarizadores cruzados. Barra de escala 100 μm

61

Figura 31 - Imagens de AFM de 20 μm ×20 μm (a, c) e 10 μm ×10 μm (b, d) dos filmes spin-coating do composto TPT-oxadiazol obtidos a partir das concentrações de 10 mg/mL (a, b) e 20 mg/mL (c,d)

62

Figura 32 - Imagens de AFM de 20 μm ×20 μm (a, c) e 10 μm ×10 μm (b, d) dos filmes blade-coating do composto TPT-oxadiazol obtidos a partir das concentrações de 10 mg/mL (a, b) e 20 mg/mL (c,d)

63

Figura 33 - Caracterização elétrica do filme fino confeccionado por spin-coating do material TPT na estrutura de diodo. Gráficos a) semi-log da densidade de

corrente versus tensão ($J \times V$) e b) log-log da densidade de corrente versus a
vtagem ($J \times V$)..... 66

Figura 34 - a) Espectros de eletroluminescência obtidos a partir do dispositivo
do composto TPT para tensões de 4, 6, 8, 10 e 12 V. b) Foto do diodo emitindo
luz..... 67

Figura 35 - Caracterização elétrica do filme fino do material TPT depositado por
blade-coating na estrutura de diodo. Gráficos a) semi-log da densidade de
corrente versus tensão ($J \times V$) e b) log-log da densidade de corrente versus a
vtagem ($J \times V$)..... 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de absorção e emissão em solução e dos filmes spin e blade-coating do composto TPT.

Tabela 2. Valores de rugosidade RMS e espessura dos filmes finos produzidos pelas técnicas spin-coating e blade-coating para as concentrações de 10 e 20 mg/mL.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CLs - Cristais Líquidos

Colh - Mesofase colunar hexagonal

Colr - Mesofase colunar retangular

Colab - Mesofase colunar oblíquo

CLCols - Cristais Líquidos Colunares

CLTs - Cristais Líquido Termotrópico

CLNCs - Cristais Líquidos Não - Convencionais

HOMO - Orbital Molecular mais alto ocupado (Highest Occupied
Molecular

Orbital)

LOOSA - Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistema Anisotrópico

DC - Corrente contínua

μ - Mobilidade elétrica do semicondutor

V - Voltagem

J - Densidade de corrente

ITO - Óxido de índio e estanho (Indium tin oxide)

RMS - Rugosidade média de superfície

EL - Eletroluminescência

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

ATT - Aniquilação Triplete-Tripleto

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

OFETs – Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (Organic Field Effect Transistor)

OSCs - Células Solares Orgânicas (Organic Solar Cells)

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry)

DRX - Difração de Raios X

AFM - Microscópio de Força Atômica (Atomic Force Microscopy)

MOLP - Microscopia óptica de luz polarizada (Polarized light optical microscopy)

Si - Silício

Ge - Germânio

N - Mesofase nemática

Sm - Mesofase esmética

Ch - Mesofase calamítica colestérica

Eg - Energia da banda proibida (Energia do band gap)

EB - Energia de ligação do éxciton

e - Carga do elétron

\cdot - Constante dielétrica do semicondutor

ϵ_0 - Constante dielétrica do vácuo

EML - Camada Emissora (Emission Layer)

HTL - Camada Transportadora de Buraco (Hole Transport Layer)

ETL - Camada Transportadora de Elétrons (Electron Transport Layer)

HIL - Camada injetora de buracos (Hole injection layer)

EIL - Camada injetora de elétron (Electron injector layer)

h - Constante de Planck

S_0 - Estado Eletrônico Fundamental

S_1 - Primeiro Estado Excitado Singleto

T_1 - Primeiro Estado Excitado Tripleto

CI - Conversão Interna

CIS - Cruzamento intersistema

ATT - Aniquilação tripleto - tripleto

Si - Silício

Ge - Germânio

a - Parâmetro de rede

d - Espaçamento intercolunar

FL - Fluorescência CIS - Cruzamento Intersistemas

Φ_{FL} - Rendimento Quântico de Fluorescência

EE - Troca de Elétrons (Electron Exchange)

λ - Comprimento de onda

θ - Ângulo de difração

d - Espaçamento rede de difração

n - Quantidade de picos em um difratograma

UV - Ultravioleta

Iso - Isotrópico

ΔH - Entalpia

PL - Fotoluminescência

SUMÁRIO

1 Introdução.....	15
1.1 Motivação.....	15
1.2 OBJETIVOS.....	17
1.2.1 Objetivos Gerais	17
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	19
2.1 Semicondutores Orgânicos	19
2.2 Cristais Líquidos.....	22
2.2.1 Definição e classificação dos cristais líquidos.....	22
2.2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos	24
2.2.1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos	28
2.2.1.2 Cristais Líquidos não convencionais	30
2.3 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS – OLEDs.....	32
2.4 PROCESSOS ÓPTICOS.....	35
2.4.1 DIAGRAMA DE PERRIN–JABLONSKI.....	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 MATERIAIS.....	39
3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	40
3.2.1 Caracterização Mesomórfica.....	40
3.2.1.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	40
3.2.1.2 Microscópio óptico de luz polarizada (MOLP).....	40
3.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	44
3.3.1 Microscópio de Força Atômica (AFM)	44
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	45
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
4.1 Limpeza dos substratos	47
4.2 Preparo das soluções.....	47
4.3 Deposição do material orgânico em filmes finos	47
4.3.1 Spin-coating.....	48
4.3.2.1 Características técnicas do Blade Coater.....	49
Área de deposição de até 70 mm x 70 mm	49

4.3.3 Construção dos dispositivos	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA	53
5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	61
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	69
7 Referências	71

1 Introdução

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

1.1 Motivação

O campo de pesquisa da eletrônica orgânica está em crescente desenvolvimento desde as últimas três décadas. Esta tecnologia relativamente nova propicia à indústria uma alternativa para os componentes eletrônicos, com destaque para área de flexibilidade, permitindo uma ampla diversidade de designs e atuando onde a eletrônica convencional baseada no silício apresenta limitações. O silício e o germânio fazem parte de uma classe de materiais que apresentam alto transporte de carga e grande desenvolvimento industrial, porém o alto custo de processamento é inevitável, e de modo geral, os dispositivos baseados nessa tecnologia são mais pesados. A busca por dispositivos optoeletrônicos que operem com baixo consumo de energia, com baixo custo de produção e alta eficiência, tem favorecido muitas pesquisas na área da eletrônica orgânica¹. Embora grande avanço foi feito nesta área, o uso de moléculas orgânicas na fabricação dos dispositivos também ainda apresenta limitações principalmente voltadas para problemas de estabilidade às condições ambiente como umidade e oxigênio, os quais estão sendo superados pela busca de novos materiais.

Dispositivos como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – Organic Light Emitting Diodes)^{2,3} já estão no mercado, além da realização de protótipos eficientes de transistores de efeito de campo (OFETs - Organic Field Effect Transistors)⁴ células solares orgânicas (OSCs - Organic Solar Cells)⁵ e sensores. Telas curvas e flexíveis para televisores e celulares, fontes de luz coloridas e células solares portáteis são apenas alguns exemplos deste progresso.

Embora a tecnologia baseada nos semicondutores orgânicos não possa ainda competir com a eletrônica inorgânica tradicional em termos de transporte de carga e desenvolvimento industrial, por outro lado, ela oferece a possibilidade

de produzir dispositivos flexíveis, com grandes áreas ativas, com baixo custo de produção e de baixo peso. Estas vantagens em grande parte devem-se a facilidade de processamento dos materiais orgânicos, os quais podem ser depositados a partir de solução através de técnicas como spin-coating, blade-coating, spray ou impressão (roll to roll ou ink-jet). A versatilidade dos processos de síntese e a compatibilidade com uma vasta gama de substratos, tais como os vidros transparentes e os materiais poliméricos flexíveis, também tornam estes materiais muito atrativos para aplicações tecnológicas⁶.

A facilidade de processamento e a possibilidade de modificação do design molecular gera uma gama de diferentes materiais orgânicos, os quais são estabelecidos em dois tipos: os que possuem baixo peso molecular, denominados de moléculas pequenas e os polímeros conjugados. Essas duas classes também diferem pelo método de deposição. Enquanto que geralmente as moléculas pequenas são processadas por evaporação térmica a alto vácuo, para os polímeros conjugados, devido à baixa estabilidade térmica, utilizam-se métodos de deposição por solução,^{7,8}. Um tipo de material que pode ser depositado como filme fino tanto por evaporação térmica como por métodos em solução compreende a classe dos cristais líquidos (CLs).

Os CLs são caracterizados por possuírem ordenamento molecular intermediário ao sólido cristalino e ao líquido isotrópico. No estado sólido cristalino, os constituintes básicos (átomos ou moléculas) apresentam ordem posicional e orientacional bem definidos e de longo alcance. Por outro lado, no estado líquido isotrópico os constituintes estão submetidos à desordem posicional de longo alcance. Essa combinação de ordem e fluidez conferem aos CLs muitas propriedades interessantes para diversas aplicações tecnológicas, desde a indústria dos displays até a eletrônica baseada em diodos, sensores e transistores. Outro aspecto relevante dos CLs é a capacidade de responder a estímulos externos, como modificar a organização molecular, por exemplo, por ação de temperatura, campo magnético, campo elétrico e efeito de luz, implicando diretamente De modo que, esses aspectos são diretamente nas propriedades ópticas e de transporte de cargas⁹⁻¹¹.

Recentemente, os CLs têm a comunidade científica como propício semicondutor orgânico molecular auto-organizado. Neste sentido, a mobilidade dos portadores de carga é basicamente dependente do grau de ordenamento

molecular dos mesmos. Os CLs discóticos com fase colunares se auto-organizam em uma estrutura de empilhamento das moléculas discóticas, devido as fortes interações π - π , em colunas que se alinhadas unidirecionalmente atuam como nanofios, com o transporte dos portadores de carga (elétrons e buracos) ao longo do longo eixo colunares^{12,13}.

Existem algumas abordagens recentes na literatura¹² que tratam das vantagens da aplicação de CLs colunares em dispositivos optoeletrônicos. Para aplicação de CLs em dispositivos eletrônicos, além de alta mobilidade dos portadores de cargas, é fundamental que estes materiais exibam um intervalo grande de temperatura para suas fases ou, preferencialmente, que apresentem o comportamento líquido-cristalino à temperatura ambiente.

Outra classe de CLs em particular são os termotrópicos não convencionais com anisometria estrelada. Os mesógenos estrelados são de grande interesse científico e tecnológico, por causa de sua organização e funcionalidade¹⁴. Nesse trabalho, será investigado um novo cristal líquido colunar com anisometria estrelada derivado do tris(N-feniltriazol) (TPT) e funcionalizado com o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. O mesmo apresenta propriedades físicas interessantes, como alta capacidade de formação de camadas pelas interações π -stacking, podendo formar filmes finos cristalinos ordenados, propriedades eletrônicas do tipo doador-aceitador e fluorescência, possuindo potencialidade para aplicação em dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos Gerais

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar um cristal líquido colunar com anisometria estrelada derivado do tris(N-feniltriazol) (TPT) e funcionalizado com o heterociclo 1,3,4-oxadiazol e a partir das suas propriedades avaliar o potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

1.2.2 Objetivos Específicos

Caracterização das propriedades mesomórficas do material TPT-Oxadiazol através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raio-X (DRX);

Estudo das propriedades fotofísicas por meio de espectroscopia de UV-Visível e espectroscopia de fotoluminescência realizadas em solução e em filmes finos depositados pelas técnicas de spin-coating e blade coating;

Caracterização do rendimento quântico absoluto em solução e em filme usando uma esfera integradora;

Análise dos aspectos morfológicos dos filmes finos, como rugosidade média de superfície e espessura, usando um microscópio de força atômica (AFM - Atomic Force Microscopy);

Aplicação dos filmes finos em estrutura de dispositivo do tipo diodo e caracterização elétrica através de medidas $J \times V$ (densidade corrente versus tensão).

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Semicondutores Orgânicos

Os semicondutores orgânicos possuem uma estrutura de ligação molecular mais fraca que os inorgânicos. Os cristais moleculares orgânicos são sólidos ligados por forças de Van der Waals, acarretando assim em uma ligação intermolecular mais fraca, em relação aos semicondutores inorgânicos que são ligados por ligações covalentes como no caso do silício (Si) e do germânio (Ge).

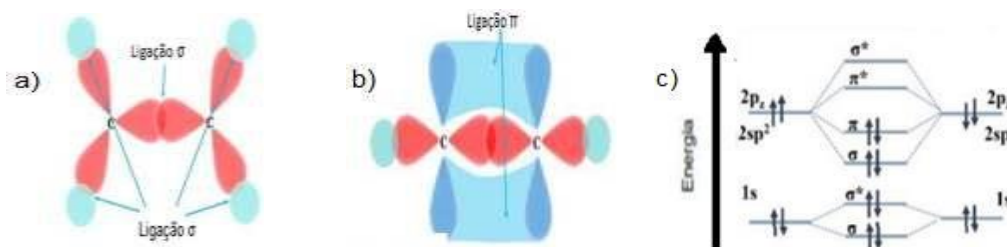
As propriedades dos semicondutores orgânicos estão intrinsecamente relacionadas à estrutura eletrônica do carbono. Quando o átomo de carbono de outros átomos de carbono ou de um átomo de hidrogênio se aproximam, forças externas atuam degenerando os estados 2s e 2p. Como consequência dessa interação são formados novos orbitais denominados de híbridos, os quais são sobreposições dos orbitais s e p. Existem três possíveis estados de hibridização, sp^3 , sp^2 e sp . Quando o orbital 2s e os três orbitais 2p se misturam, formam o estado de hibridização sp^3 . No estado de hibridização sp^2 , o orbital 2s estabelece uma mistura com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, onde esses três orbitais formam um plano, enquanto o orbital $2p_z$ é ortogonal a este plano e é altamente deslocalizado^{15,16}. O estado hibridizado sp combina apenas os orbitais 2s e $2p_x$.

A hibridização sp^2 do carbono está associada à formação de uma ligação π (n) e três ligações σ (\tilde{A}). As ligações \tilde{A} (ligante e anti-ligante) (figura 1a) apresentam alta densidade eletrônica no eixo da ligação entre os átomos de carbono. Enquanto as ligações n (ligante e anti-ligante) são formadas pela sobreposição dos orbitais (figura 1b). As ligações \tilde{A} são geralmente mais coesas que as ligações n e são responsáveis por manter os átomos unidos numa molécula. As ligações n apresentam maior densidade eletrônica exatamente perpendicular ao plano que contém as ligações \tilde{A} . A diferença de energia entre os orbitais ligantes n e antiligantes n^* é estabelecida pelos orbitais denominados de orbital molecular mais alto ocupado (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital) e orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital), respectivamente. Na estrutura eletrônica da molécula de eteno (figura 1c) os dois elétrons do 1s estão fortemente ligados ao núcleo devido às ligações \tilde{A} e, a interação entre dois orbitais sp^2 de dois átomos de carbono e um orbital 1s do

átomo de hidrogênio gera ligações σ , já a interação entre $2p_z$ acontece distante do núcleo, formando assim ligações π , ou seja, ligações fracas.¹⁷

Nos semicondutores orgânicos, as ligações σ são responsáveis pela rigidez dos materiais. Enquanto isso, as transições eletrônicas mais baixas das moléculas conjugadas são as transições π - π^* as quais compreendem energias entre 1,5 e 3,0 eV, levando a fenômenos de absorção e emissão de luz na faixa do espectro visível. Nesse contexto, essa energia é suficiente para promover um elétron do HOMO para o LUMO do material. Essa diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO é chamada de energia do band gap¹⁸ ou energia da banda proibida ($E_g = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) conforme mostrado na figura 1c. As ligações π estabelecem as propriedades elétricas e ópticas dos semicondutores orgânicos.

Figura 1 - Representações da formação a) das ligações σ , b) ligações π , onde a sobreposição dos orbitais p de dois átomos de carbono consecutivos leva a um orbital com a nuvem eletrônica deslocalizada, permitindo um caminho para os portadores de carga se deslocarem ao longo da cadeia. c) orbitais moleculares HOMO e LUMO para a molécula de eteno, em que a menor excitação eletrônica corresponde à transição π - π^* .



Fonte: Adaptada da referência.¹⁷

O fenômeno da excitação óptica está basicamente relacionado com a absorção de um fóton pela molécula, caso a energia do fóton seja maior ou igual à E_g (energia da banda proibida), um elétron pode ser promovido do HOMO para o LUMO. A transferência do elétron para o LUMO gera um buraco/vacância no HOMO. O par elétron-buraco formado devido à atração coulombiana entre o elétron no LUMO e o buraco (ausência de elétron) no HOMO gera uma quase partícula denominada de éxciton¹⁹.

Nos semicondutores orgânicos, a constante dielétrica com valor em torno de $\epsilon_r = 3,5$, a fraca interação intermolecular (ligação de van der Waals) e a forte atração coulombiana (entre 0,5 a 1,0 eV), estabelecem éxcitons de Frenkel.^{20,21} De tal forma que, nos semicondutores orgânicos a condutividade elétrica se dá a partir da injeção de cargas por um eletrodo e da dissociação de pares elétron-buraco. Já os semicondutores inorgânicos apresentam um valor de constante dielétrica em torno de $\epsilon_r = 11$, de modo que a interação elétron-buraco (com energias em torno de 0,01 (eV) devido à atração coulombiana é insignificante por causa da blindagem elétrica, assim para acontecer a condução de carga, a excitação óptica à temperatura ambiente. Neste caso, os éxcitons formados são denominados de éxcitons de Mott-Wannier, os quais são altamente deslocalizados. Nos semicondutores inorgânicos, como o silício e o germânio, os éxcitons podem ser facilmente dissociados em cargas livres.^{20,22,23}

O deslocamento dos éxcitons nos semicondutores orgânicos acontece por um processo denominado de hopping, no qual os elétrons e buracos podem <saltar= entre os sítios moleculares localizados. O transporte de buracos ocorre através do HOMO, enquanto o transporte de elétrons se dá pelo LUMO²⁴. Estes <saltos= entre os estados eletrônicos são consequências dos mecanismos de tunelamento e ativação térmica, assim, o transporte dos portadores de carga é dependente da temperatura. Acontece que, em baixa temperatura, o transporte de carga em vários cristais orgânicos e filmes finos altamente organizados pode ser descrito em um regime de bandas semelhante ao dos semicondutores inorgânicos²⁵. Nesse contexto, as larguras e formas totais das bandas de valência e condução formadas pela interação dos níveis HOMO e LUMO das cadeias π -conjugadas, respectivamente, determinam as mobilidades de buracos e elétrons.

Quando a temperatura aumenta, as larguras de banda efetivas são progressivamente reduzidas por processos de espalhamento de fônons; esse resultado se traduz em uma diminuição nas mobilidades de carga. Onde os portadores de carga se localizam em cadeias simples e o transporte opera por um mecanismo de salto ativado termicamente^{25,26}. No nível microscópico, o mecanismo de transporte de carga pode, então ser descrito como envolvendo uma transferência de elétrons de um oligômero (estrutura em forma de cadeia

ou polímeros de baixo peso molecular) carregado para um oligômero neutro adjacente.

Em comparação aos semicondutores inorgânicos, os orgânicos também são classificados em tipo-p e tipo-n. Os semicondutores orgânicos do tipo-p, conhecidos como doadores de elétrons, possuem baixo potencial de ionização, enquanto os semicondutores do tipo-n possuem alta afinidade eletrônica, podendo facilmente receber elétrons, assim são chamados de aceptadores de elétrons²⁷. Na confecção de dispositivos optoeletrônicos orgânicos como OSCs, geralmente, utiliza-se um material doador de elétrons (tipo-p) e num material aceitador de elétrons (tipo-n). Assim, a grande maioria das células solares orgânicas são constituídas por um polímero conjugado que apresenta a função de doador de elétrons e por um material derivado do fulereno que atua como aceitador de elétrons.²⁸ Apesar dos fulerenos serem os mais utilizados na fabricação de células solares orgânicas, devido à instabilidade em temperatura ambiente, há uma necessidade de materiais que possam substituí-lo.

Neste trabalho é utilizado um cristal líquido derivado do centro aromático tris(N-feniltriazol) (TPT) funcionalizado com oxadiazol que pode ser usado como semicondutor orgânico em dispositivos optoeletrônicos, como OLEDs ou dispositivos fotovoltaicos.

2.2 Cristais Líquidos

Nesta seção definiremos o que é um cristal líquido, os tipos de cristais líquidos encontrados, suas classificações bem como suas aplicações e o comportamento fotofísico ou óptico.

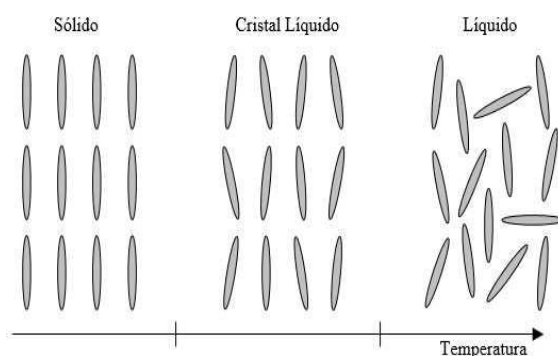
2.2.1 Definição e classificação dos cristais líquidos

Os estados da matéria sólido e líquido são diferenciados quanto a estrutura dos arranjos das moléculas. No estado sólido, as forças exercidas entre as moléculas (forças intermoleculares) são extremamente fortes, já que as moléculas estão muito unidas, estabelecendo assim um arranjo molecular periódico rígido em três dimensões, com ordem posicional e orientacional de

longo alcance²⁹. Os sólidos são caracterizados de serem anisotrópicos, ou seja, as suas propriedades físicas, como óptica e magnética, por exemplo, variam de acordo com a direção em que são estudadas³⁰. Enquanto que no estado líquido as moléculas estão mais afastadas uma das outras que no estado sólido, já que possuem energia térmica suficiente para superar as forças de atração intermoleculares, de forma que não possuem ordem posicional e nem orientacional. Os líquidos não apresentam uma direção preferencial de estudo, assim são considerados como isotrópicos, ou seja, demonstram a mesma propriedade em qualquer direção³¹.

Alguns materiais, em particular as substâncias orgânicas, apresentam fases intermediárias entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. Dessa forma, os mesmos apresentam características de líquido como fluidez e propriedades cristalinas como birrefringência bem como anisotropia das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas^{29,30}. Esses materiais são denominados de cristais líquidos (CLs) e são formados a partir de moléculas chamadas de mesógenos. Quanto as fases, são ditas como mesofase e seu comportamento é designado como mesomórfico. Na (figura 2)³² estão representados os estados sólido, Cristal líquido e líquido em função da temperatura..

Figura 2. Ilustração esquemática dos estados sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.



Em geral, existem dois tipos de cristais líquidos, ou seja, os termotrópicos e os liotrópicos, dependendo dos parâmetros físicos envolvidos nas transições

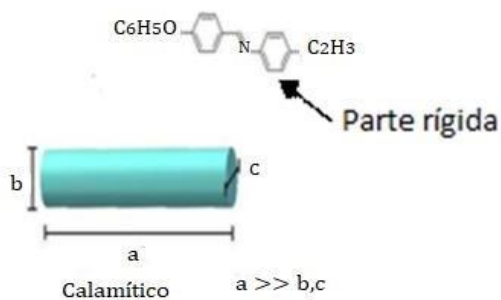
de fase. Os CLs termotrópicos mudam de fase com a variação da temperatura, enquanto que nos liotrópicos a variação de concentração de soluto em um determinado solvente é o principal parâmetro para a mudança de fase^{32,33}.

Neste trabalho abordaremos as propriedades dos cristais líquidos termotrópicos, uma vez que, o CL investigado pertence a esta classe.

2.2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos (CLTs) são formados por moléculas orgânicas anisométricas e são classificados de acordo com o formato molecular estrutural em duas classes principais, calamíticos e discóticos. Os CLs calamíticos são formados por moléculas com formato alongado, análogo a um bastão (o qual representa a parte rígida molecular), onde um dos eixos moleculares é efetivamente maior do que os outros dois (Figura 3)³⁴. Os CLs calamíticos normalmente consistem de um núcleo rígido e contém anéis aromáticos centrais que assegura aos mesógenos um comportamento de sólido cristalino, possuindo também cadeias laterais flexíveis ligadas ao núcleo e que proporcionam ao cristal líquido seu comportamento de fluidez^{35,36}. Além disso, a maior parte destes mesógenos, apresenta em sua estrutura, dois ou mais anéis aromáticos e, têm uma forma estendida e são empacotados em uma estrutura em camadas de ordem posicional ao longo de seus eixos longos.

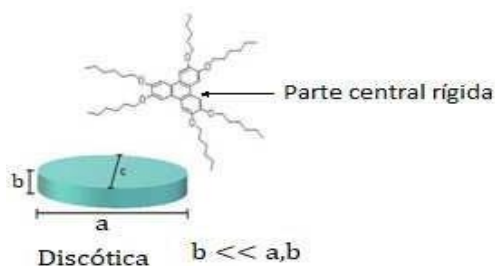
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura de um CL calamítico juntamente com sua anisometria.



Fonte: Adaptada da referência³⁴

Nos CLs discóticos as moléculas orgânicas apresentam um formato achatado, em que dois dos eixos moleculares são maiores que o outro. A estrutura ou anisometria molecular para esse tipo de mesógeno, normalmente é formada por um centro aromático rígido com uma maior área plana em forma de disco, com várias cadeias longas e flexíveis ligados ao redor do núcleo molecular (Figura 4)³⁷. Estas moléculas são empilhadas formando estruturas colunares, com forte alinhamento dos núcleos rígidos, enquanto as cadeias servem para manter a estabilidade entre as colunas.³⁴

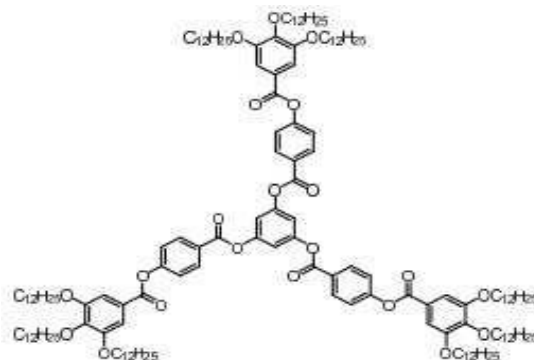
Figura 4 - Estrutura de um CL discótico bem como a sua anisometria em forma de disco.



Fonte: Adaptada da referência³⁴

Outras classes importantes de compostos com propriedades líquido cristalinas, além dos calamíticos e discóticos são as que apresentam estruturas não-convencionais, como na forma de estrela (Figura 5), curvados e dentre outras¹⁴.

Figura 5 - Estrutura de um CL não-convencional em forma de estrela.

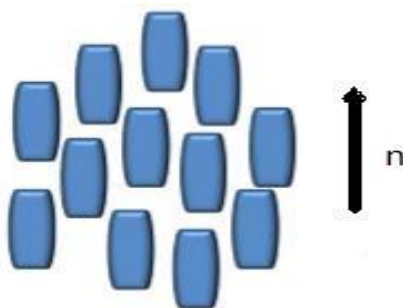


Fonte: Adaptada da referência¹⁴

2.2.1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Calamíticos

Os CLTs calamíticos podem apresentar as mesofases nemática (N), esmétricas (Sm) e nemática quiral ou colestérica (N* ou Ch). Na mesofase nemática as moléculas não apresentam ordem posicional, possuindo apenas ordem orientacional de longo alcance³⁸. As moléculas desse tipo de estrutura geralmente ficam alinhadas em média numa direção paralela ao vetor diretor (n)³⁹, conforme mostra a figura 6.

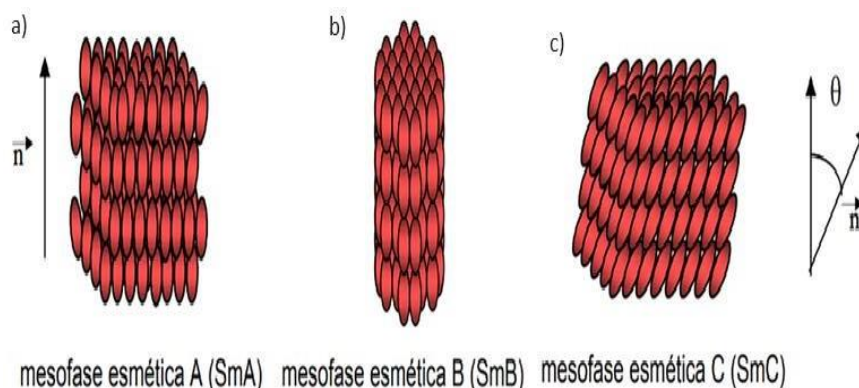
Figura 6 - Representação esquemática de mesógenos calamíticos na mesofase nemática.



Fonte: Adaptada da referência⁴⁰

Nas fases esmétricas as moléculas estão estruturadas em camadas e apresentam ordem orientacional e posicional de curto alcance em uma dimensão⁴¹. Dependendo da organização dos mesógenos no interior das camadas, surgem diferentes tipos de mesofases esmétricas, como A, B e C. Na mesofase esmétrica A (figura 7a) as moléculas se encontram em um arranjo perpendicular ao plano da camada e não apresentam ordem de empacotamento no interior das camadas⁴². Na esmétrica B (figura 7b) os mesógenos apresentam alguma ordem posicional entre si dentro da mesma camada, o que estabelece uma correlação hexagonal⁴³. Já na mesofase esmétrica C (figura 7c) o arranjo molecular ou o vetor diretor n forma um ângulo diferente de 90° em relação ao plano da camada. A fase esmétrica C é semelhante a esmétrica A, e o que distingue as duas é basicamente o ângulo que gira de uma camada para outra⁴⁴.

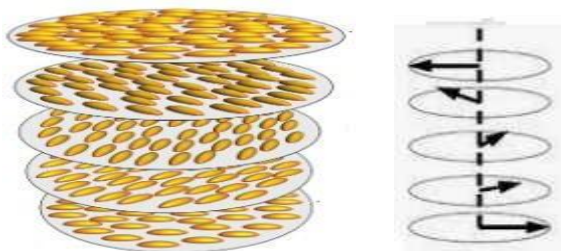
Figura 7 - Ilustração esquemática das fases esmétricas, onde as moléculas estão orientadas segundo a direção dada pelo vetor diretor n : a) mesofase emética A, b) fase esmétrica B e c) fase esmétrica C.



Fonte: Adaptada da referência⁴⁰.

A mesofase calamítica colestérica (Ch) ou nemática quiral é semelhante à nemática. Esta estrutura é constituída por uma pilha de camadas, nas quais há uma ordem do tipo nemática com as moléculas orientadas segundo uma orientação preferencial⁴⁵. O vetor diretor (n) em cada camada é torcido em relação aos de cima e de baixo, formando uma estrutura helicoidal. Esta estrutura é devido às forças intermoleculares do centro quiral que proporciona um alinhamento entre as moléculas, formando um pequeno ângulo entre as mesmas⁴³, conforme mostrado na figura 8.

Figura 8 - Representação da mesofase colestérica.



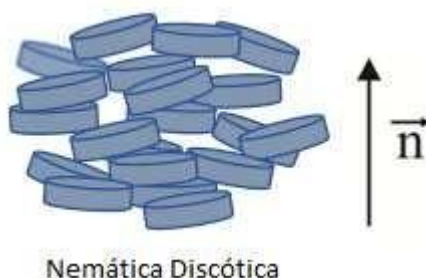
Fonte: Extraída da referência⁴⁵

2.2.1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos

. Os CLTs discóticos são distinguíveis dos calamíticos, já que possuem um formato de disco em vez de bastão, além disso as moléculas discóticas auto-organizam umas sobre as outras formando colunas⁴⁶. Os CLTs discóticos apresentam dois tipos de mesofases: nemática discótica e a mesofase colunar.

Nas mesofases nemáticas discóticas as moléculas possuem ordenamento orientacional de longo alcance, no entanto não apresentam ordem posicional⁴², estando alinhadas quase de forma paralela a direção do vetor \vec{n} , como na figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática de moléculas discóticas em uma mesofase nemático discótica.

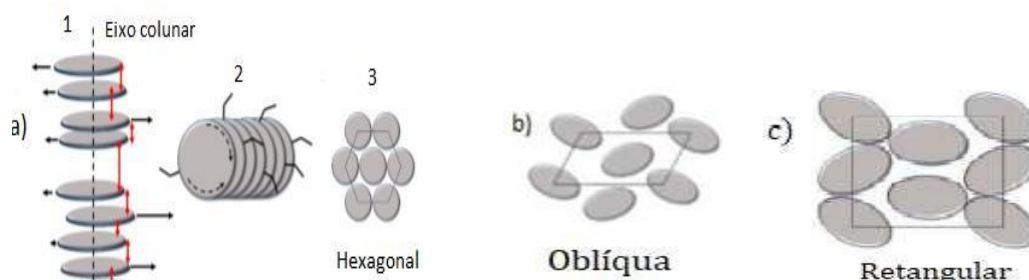


Nas mesofases discóticas colunares as moléculas em forma de disco são empilhadas umas sobre as outras, formando arranjos moleculares organizados em colunas. Isso é devido as intensas interações π - π dos núcleos aromáticos. Essa mesofase é caracterizada por possuir uma ordem orientacional de longo alcance. Existem diferentes tipos de arranjos moleculares na mesofase colunar, e essa classificação depende da simetria, da ordem das colunas e da orientação dos discos em relação ao eixo das colunas. De modo que as mais comuns de serem observadas são a colunar hexagonal ($C\bar{A}l_h$), colunar retangular ($C\bar{A}l_r$) e colunar oblíqua ($C\bar{A}l_{\bar{A}b}$).^{47,48}

Na mesofase colunar hexagonal, há duas fases quanto ao comportamento das moléculas discóticas dentro das colunas, elas são classificadas em

ordenada e desordenada. Na ordenada existe periodicidade no empilhamento intracolunar entre os núcleos rígidos e liberdade rotacional em torno do eixo do disco. Geralmente a distância intracolunar entre os discos é da ordem de 3,5 Å. Já na mesofase desordenada não há periodicidade no empilhamento intracolunar de longo alcance entre os núcleos discóticos, além dessa desordem longitudinal, está presente também uma desordem lateral, ou seja, as moléculas possuem liberdade para se deslocarem lateralmente, bem como, liberdade rotacional em torno do seu eixo, conforme mostrado na figura 10a. Na mesofase colunar oblíqua (Cl_{Ab}) (Figura 10b) as colunas apresentam-se ordenadas formando uma célula unitária oblíqua. Enquanto na mesofase colunar retangular (Cl_r) (Figura 10c) os discos moleculares que formam a coluna, apresentam uma certa inclinação em relação aos eixos das colunas.^{42,49}

Figura 10 - Representação das seções transversais de arranjos moleculares colunar, a) deslocamento lateral e empilhamento das moléculas (1), rotação em torno do eixo dos discos (2) e mesofase colunar hexagonal (3); b) mesofase colunar oblíqua; c) mesofase colunar retangular.



Fonte: Adaptada da referência⁴⁹

No estabelecimento de materiais inéditos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos, como em OLEDs e OSCs, por exemplo, os cristais líquidos termotrópicos com mesofases colunares estão sendo considerados promissores semicondutores auto-organizados. Esta auto-organização em colunas promove um empacotamento molecular que favorece a sobreposição dos orbitais π dentro da coluna podendo levar uma condução eletrônica unidimensional ao longo do eixo da coluna. A figura 11 representa uma coluna de moléculas discóticas, na

qual há uma condução de carga de forma unidimensional, uma vez que as colunas são rodeadas por cadeias alifáticas isolantes.^{42,50}

Figura 11 - Representação esquemática de uma coluna discótica conduzindo carga de maneira unidimensional.



Fonte: Adaptada da referência.¹⁴

Uma das principais vantagens dos CLs colunares é a possibilidade de alinhamento dos domínios colunares em relação à superfície, aprimorando o transporte e a mobilidade dos portadores de cargas.

No alinhamento homeotrópico (orientação face-on), as colunas discóticas estão preferencialmente orientadas com o eixo colunar perpendicular à superfície do substrato, já no alinhamento planar (orientação edge-on), as colunas discóticas estão orientadas com o eixo colunar paralelo à superfície do substrato. Dessa forma, enquanto o alinhamento planar é destinado para aplicação em transistores, o alinhamento homeotrópico é ideal para aplicação em diodo, como OSCs e OLEDs.⁴⁹ Estes alinhamentos podem ser induzidos através de tratamentos de superfície, temperatura e aplicação de campo elétrico ou magnético. Contudo, estes mecanismos de alinhamento ainda são um desafio na aplicação de CLs colunares como semicondutores, uma vez que não há uma metodologia ou padrão bem estabelecidos na literatura.

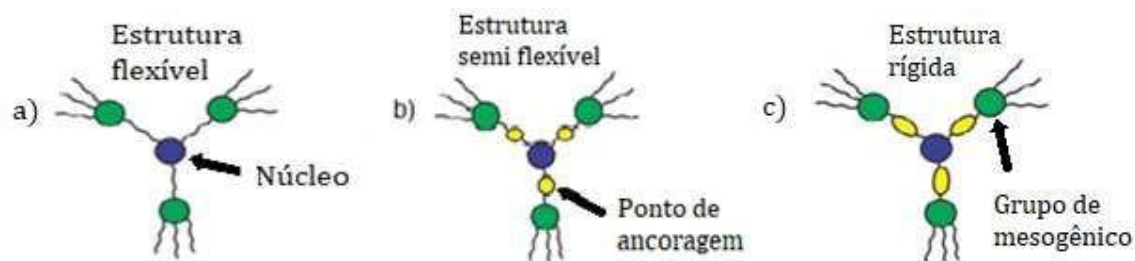
2.2.1.2 Cristais Líquidos não convencionais

Os cristais líquidos não convencionais (CLNCs) normalmente apresentam geometrias moleculares de mesofases diferentes dos CLs clássicos como os calamíticos e os discóticos.⁵¹ Além disso, os CLNCs podem apresentar

mesofases que combinam a organização esmética e colunar dos CLs convencionais, em forma de bastões e discos, respectivamente. Existem duas classificações principais para os CLNCs: supramoleculares e supermoleculares. A categoria dos supramoleculares é formada devido às interações adjacentes entre as moléculas que constituem um determinado arranjo molecular, como empilhamento π - π , forças de van der Waals, ligação de hidrogênio e interação doador-aceitador.⁵²⁻⁵⁴ Já os supermoleculares são formados, basicamente pela forte ligação sigma entre os mesógenos sucessivos.⁵¹ Mas, neste trabalho focaremos nos CLNCs supramoleculares, especificamente nos que apresentam uma estrutura em forma de estrela.

Os CLNCs em forma de estrelas são estruturas moleculares, contendo unidades mesogênicas interligadas através de espaçadores flexíveis e por cadeias alquílicas Fig. 12.^{51,55} Eles são divididos em três estruturas moleculares: flexível, semi flexível e rígido ou persistente. Os mesógenos em forma de estrela que apresentam estruturas flexíveis (figura 12a), geralmente têm um formato alongado em forma de bastão, formando mesofases calamíticas. Já os que apresentam estruturas semi flexíveis (figura 12b), normalmente proporcionam arranjos em forma de bastão ou disco, assim formando mesofases calamíticas ou discóticas⁵⁶. Os mesógenos que apresentam uma estrutura rígida ou persistente (figura 12c), têm um formato de disco, gerando assim uma mesofase discótica.⁵⁷

Figura 12 - Representação dos arranjos moleculares em forma de estrela nas estruturas flexível, semi flexível e rígida ou persistente.



Fonte: Extraído da referência.

Os mesógenos que apresentam estruturas de estrelas têm uma grande relevância no meio científico e tecnológico, devido à diversidade de aplicações

como, por exemplo em dispositivos optoeletrônicos, sobretudo em OLEDs (diodo emissor de luz orgânica), já que apresentam fácil alinhamento e auto-organização, contribuindo assim para um eficiente transporte de cargas.⁵⁸⁻⁶⁰

2.3 DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS - OLEDs

Nesta seção serão abordados e discutidos alguns conceitos referentes aos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

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

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) vêm sendo tratados como ferramentas importantes tanto na academia por meio de pesquisas como na indústria na produção deles. Os OLEDs desempenham um papel potencial na aplicação em tecnologias de exibição e são considerados dispositivos promissores para aplicações eficientes de iluminação em geral.⁶¹

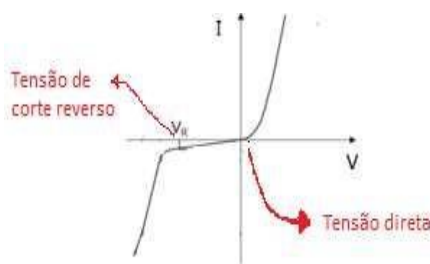
Os OLEDs quando são submetidos a uma ddp ou um campo elétrico externo emitem luz em resposta a esse campo. A estrutura simples de um OLED é composta pelas seguintes camadas: uma camada injetora de buracos (HIL – hole injection layer) responsável pela injeção de buracos; uma camada transportadora de buracos (HTL- hole transport layer) responsável pelo transporte de buracos até a camada emissiva; uma camada emissiva (EML- emissive layer) responsável pela recombinação dos elétrons/buracos para a formação dos éxcitons e consequente emissão de luz; uma camada transportadora de elétrons (ETL-electron transport layer) responsável pelo transporte de elétrons até a camada emissora e uma camada injetora de elétrons (EIL-electron injection layer) responsável pela injeção de elétrons do cátodo. Um dos eletrodos (cátodo e ânodo), deve ser transparente para que aconteça a passagem da luz. Para que um dispositivo OLED seja altamente eficiente é

preciso balancear a injeção e o transporte de elétrons e buracos de modo a confinar os éxcitons na camada emissiva, o que é possível por meio de estruturas de multicamadas.

Assim, para que os OLEDs apresentem eficiência e desempenho significativos é preciso que se estabeleçam baixas barreiras energéticas de injeção de portadores de cargas, já que altas barreiras de injeção atenuam a eficiência do dispositivo, por causa do acúmulo indesejado de portadores antes de atingir a camada emissiva. Neste sentido, para evitar esse problema, utilizam-se metais para os eletrodos, porque os metais apresentam uma baixa função trabalho contribuindo para uma baixa tensão de operação do dispositivo.⁶²

Aplicação de ddp sobre o OLED estabelece como será o comportamento elétrico do dispositivo. A tensão pode ser aplicada ao OLED pela polarização direta ou reversa do dispositivo. A polarização direta ocorre quando existe condução de corrente, ou seja, o ânodo polarizado positivamente em relação ao cátodo. Já na polarização reversa não há condução de corrente, isto é, o cátodo é polarizado positivamente em relação ao ânodo. Quando a polarização reversa é aumentada e atinge a tensão de corte reversa, a corrente começa a aumentar repentinamente.^{63,64} A figura 13 mostra uma curva I/V (corrente em função Da voltagem) característica da polarização direta e reversa.

Figura 13 - Representação característica das curvas de polarização direta e reversa

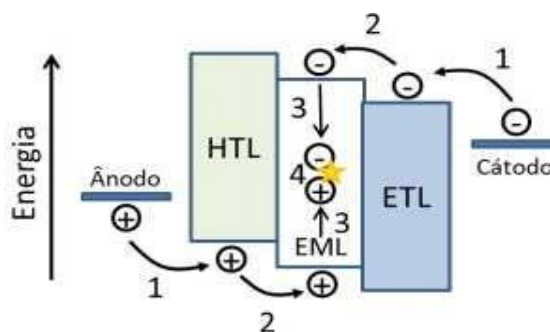


Fonte: própria

A figura 14 mostra a estrutura e como é estabelecido o processo de geração de luz nos OLEDs, bem como seus níveis de energia correspondentes. O funcionamento pode ser descrito em quatro etapas: a injeção de buracos a partir do ânodo para a camada HTL e a injeção de elétrons a partir do cátodo

para a camada ETL (1); o transporte de buraco para a interface HTL/EML (HOMO) e o transporte de elétrons para a interface EML/ETL (LUMO) (2), balanceando os portadores de carga até o HOMO e o LUMO da camada EML; recombinação de buracos e elétrons na camada emissiva (3), e finalmente a formação do éxciton com emissão de luz (4).

Figura 14 - Diagrama dos níveis de energia e do processo de funcionamento do dispositivo OLED sob polarização direta.



Fonte: Extraída da referência.⁴⁰

Em materiais orgânicos, a mobilidade de buracos tende a ser maior do que a de elétrons, isso acontece, porque uma parte dos buracos injetados é bloqueada na interface HTL/EML. Já a outra parte dos buracos migram para a camada emissiva (EML), assim alguns buracos que migram através da EML podem encontrar elétrons que foram injetados da ETL e formar éxcitons na região central da EML. Dessa forma, existindo o alinhamento do nível de energia dentro da camada emissiva, efetivamente, acontece a recombinação radiativa total do éxcitons.^{65,66}

Uma maneira simples de controlar a recombinação é modificar a espessura das camadas transportadoras, além disso a diminuição da espessura da camada emissiva leva a uma redução da tensão de ativação, bem como da resistência.^{67,68} O ajuste da espessura, porém, torna-se inadequado quando as espessuras das estruturas são muito grandes ou muito pequenas. Estruturas de multicamadas são usadas em OLEDs para atenuar a tensão entre os eletrodos e evitar o transporte de carga no sentido indesejado, tornando o dispositivo mais eficiente e proporcionando vida útil longa.

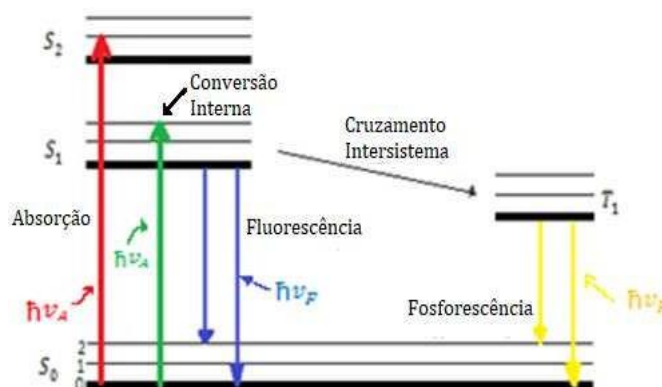
Um trabalho de mestrado interessante foi de Bruno Souza Zanata do curso de física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), neste o mesmo utilizou o composto poli(2-metóxi 5-(2`etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno) de centro MEH-PPV como camada ativa. Esse material é um polímero semiconductor luminescente que pode ter papel tanto de injetor de carga como de transportador de carga.⁶⁹

2.4 PROCESSOS ÓPTICOS

2.4.1 DIAGRAMA DE PERRIN-JABLONSKI

Os processos pelos quais a luz interage com a matéria (processos fotofísicos) são representados no diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 15). Os estados eletrônicos são especificados pelos estados eletrônicos fundamentais S_0 , pelos estados singletos excitados (S_1, S_2, \dots) e pelos estados eletrônicos tripletos (T_1, T_2, \dots). Os níveis vibracionais referentes a cada estado eletrônico estão representados pelas linhas horizontais e são denotados por 0,1,2,..assim por diante, bem como as energias de absorção e as emissão são representadas pelas as setas verticais.⁷⁰

Figura 15 - Diagrama de Perrin-Jablonski e a representação das posições dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência



Fonte: Própria.

A absorção de um fóton pela molécula promove um elétron para um dos seus estados excitados singleto. De modo que, o estado que deve ser ocupado pelo elétron depende da energia do fóton absorvido. Este processo de absorção é muito rápido, da ordem de 10^{-15} s. Assim, depois da absorção do fóton ocorre o relaxamento (emissão de luz). Este processo está intrinsecamente relacionado com a luminescência que é a emissão de luz de qualquer material e ocorre a partir de estados excitados eletronicamente. A luminescência dependendo da natureza do estado excitado é dividida em duas classes: fluorescência (FL) e fosforescência.⁷¹

A fluorescência ocorre quando o elétron decai do estado singleto excitado ao estado fundamental emitindo um fóton, isso acontece porque o elétron no estado excitado está emparelhado (com spin oposto) com o segundo elétron no orbital do estado fundamental. De modo que, o retorno do elétron ao estado fundamental é permitido pelo spin e acontece repentinamente com a emissão de um fóton. Devido à perda de energia por esses relaxamentos vibracionais, o espectro de (FL) normalmente é deslocado para maiores comprimentos de onda quando comparado ao espectro de absorção.^{72,73} Esse deslocamento entre o máximo da banda de absorção de maior energia e o máximo do espectro de emissão de menor energia é chamado de deslocamento de Stokes. Em muitos casos mostram uma pequena região de sobreposição entre esses espectros, ou seja, uma faixa de luz é emitida em comprimentos de onda menores do que a luz absorvida. Isso não parece corroborar com o princípio da conservação da energia. Mas, esse fenômeno geralmente é promovido quando o sistema está na temperatura ambiente, assim uma porção de elétrons decaem até níveis vibracionais do estado fundamental superiores ao nível zero, de modo que, há uma retenção da parcela de energia que não é emitida como fluorescência. Portanto, em baixa temperatura espera-se que o deslocamento de Stokes seja nulo, ou seja, os espectros de absorção e emissão coincidem. As taxas de emissão de fluorescência são normalmente de 10^{-8} s, de modo que um tempo de vida de fluorescência típico é próximo de 10 ns e, esse tempo médio, está basicamente relacionado ao decaimento dos elétrons do estado excitado singleto para o estado fundamental.^{74,75}

A fosforescência é a emissão de luz a partir de estados excitados tripleto. Neste caso o elétron no estado excitado tem a mesma orientação

(desemparelhado) de spin que o segundo elétron do estado fundamental. Dessa forma, as transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são lentas em torno de 10^{-3} s a 10^0 s, de modo que a vida útil é geralmente de milissegundos. Assim, os elétrons excitados retornam lentamente para o estado fundamental. A fosforescência normalmente não é observada em soluções fluidas à temperatura ambiente, isso ocorre porque existem muitos processos que impedem a emissão, como decaimento não radiativo e processo de extinção. Esses processos serão abordados logo em seguida.^{71,76}

A conversão interna (CI) é um processo de transição não radiativa entre dois estados de mesma multiplicidade de spin. Esse processo normalmente é acompanhado por uma relaxação vibracional até o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico.

Outra possibilidade de desexcitação é o processo de cruzamento intersistema (CIS). Este processo é uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais de mesma energia que pertencem a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades de spin. Em princípio, esta transição não é permitida, mas o acoplamento spin-órbita pode torná-la possível. A probabilidade do cruzamento depende dos estados singletos e tripletos envolvidos.⁷¹

O processo de desexcitação do estado tripleto pode ser não radiativo por relaxação vibracional. Na última instância, ele é chamado de fosforescência. Na temperatura ambiente existe um alto número de colisões entre as moléculas favorecendo a relaxação vibracional como processo de desexcitação do estado tripleto. Por outro lado, para baixa temperatura, a fosforescência pode ser observada. O espectro de fosforescência é evidenciado para maiores comprimento de onda quando comparado ao espectro de fluorescência, já que o estado vibracional tripleto é de menor energia do que o singleto.⁷⁷

A reversão do cruzamento intersistema pode ocorrer quando a diferença de energia entre o estado singleto e tripleto for pequena, e quando o tempo de vida do estado tripleto for suficientemente longo. O resultado é uma emissão com o mesmo espectro da fluorescência, mas com um tempo muito mais longo, já que os elétrons que estão no estado tripleto voltam ao estado singleto e decaem para o estado fundamental emitindo fluorescência. A eficiência desse processo aumenta com o aumento da temperatura. A fluorescência atrasada

termicamente ativada é conhecida como fluorescência do tipo E. Outro processo, chamado de aniquilação tripleto-tripletto (ATT), também pode ser promovido em uma fluorescência atrasada. A (ATT) normalmente ocorre em soluções concentradas devido à interação colisional entre duas moléculas do estado tripleto.⁷⁸

O rendimento quântico de fluorescência (ϕ_{FL}) é outro parâmetro importante associado aos decaimentos radiativos e não radiativos, o qual revela a eficiência do processo de desativação do estado excitado por emissão de (FL). De modo que, o ϕ_{FL} é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos.⁴⁰ Dessa forma, o tempo de vida do estado excitado e o ϕ_{FL} são importantes para a caracterização de moléculas luminescentes e a compreensão dos possíveis mecanismos de transferência de energia ou de carga.

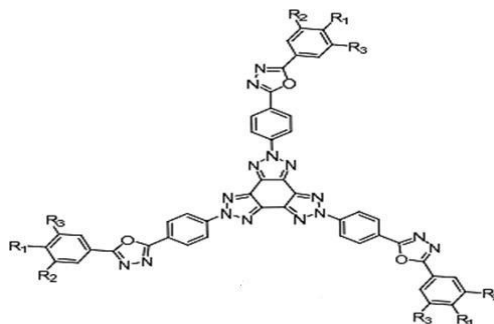
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O cristal líquido colunar com anisometria estrelada utilizado neste trabalho foi sintetizado no laboratório de síntese de cristais líquidos pelo pelo estudante Wilson Aparecido De Oliveira, sob a orientação do Prof. Eduard Westphal do Departamento de Química da UFSC.

Esse material líquido-cristalino é derivado do Tris(N-feniltriazol) (TPT) e funcionalizado com o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. O mesmo apresenta propriedades físicas interessantes, como elevada estabilidade térmica, elevado rendimento quântico de fluorescência e alta capacidade de formação de camadas pelas interações π -stacking, apresentando propriedades ópticas e elétricas promissoras para pesquisa em dispositivos optoeletrônicos orgânicos. Na figura 16 está representada a estrutura molecular do composto TPT-oxadiazol.

Figura 16 - Estrutura molecular TPT-oxidiazol



Fonte: Extraída da referência¹⁴

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Caracterização Mesomórfica

O comportamento mesomórfico foi essencialmente caracterizado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e difração de raios x (DRX).

3.2.1.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC - differential scanning calorimetry) é usada basicamente para determinar a temperatura de transição de fase, bem como obter a quantidade de energia que é absorvida e liberada por uma amostra na transição de fase de CLs.

O equipamento que foi utilizado possui um sistema de controle de temperatura, o qual aquece e resfria a amostra a uma taxa pré-determinada. No processo de mudança de fase, a amostra absorve e libera energia, de modo que, a variação no fluxo de calor em função da temperatura é representado através de um gráfico denominado como termogramas, em que os picos representam às transições de fases e a área desses picos a entalpia necessária para que a transição aconteça⁷⁹.

As temperaturas de transição e as entalpias associadas foram determinadas por meio de um equipamento TA módulo Q2000. Para os processos de aquecimento e resfriamento foi utilizada 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 pelos Profes. Hugo Gallardo e Eduard Westphal do Departamento de Química da UFSC.

3.2.1.2 Microscópio óptico de luz polarizada (MOLP)

A microscopia óptica de luz polarizada é uma técnica utilizada para análise de materiais anisotrópicos, que proporciona informação a respeito da absorção,

cor, estrutura, composição e demais características como birrefringência. A técnica de MOLP é fundamental para a análise de mesofases líquido-cristalinas. Geralmente é a primeira técnica empregada para verificar se um material apresenta comportamento de CL. A partir das texturas observadas é possível identificar qual mesofase o CL apresenta, uma vez que muitas das mesofases nemáticas, esmétticas e colunares possuem domínios típicos estabelecidos na literatura. Usando-se o MOLP com variação de temperatura também é possível observar de forma qualitativa as temperaturas para as quais as transições fase ocorrem. Esta informação auxilia na caracterização térmica por DSC como uma próxima etapa.

As texturas mesomórficas dos CLs 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 pelos Profes. Hugo Gallardo e Eduard Westphal do Departamento de Química da UFSC.

3.2.1.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios x (DRX) fornece informações sobre o empacotamento e o ordenamento molecular das estruturas cristalinas dos materiais. Os resultados obtidos, utilizando-se essa técnica dependem tanto da estrutura cristalina analisada como do comprimento de onda da radiação incidente. Quando o comprimento de onda da radiação incidente é comparável, ou menor do que a distância entre os átomos da rede, espera-se encontrar feixes difratados que obedecem a lei de Bragg⁸⁰.

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (1)$$

A equação 1 permite determinar os espaçamentos intrínsecos (d) da rede do material, onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente, θ é o ângulo de

difração no qual o feixe difratado é coletado e n é um número inteiro de comprimento de onda.

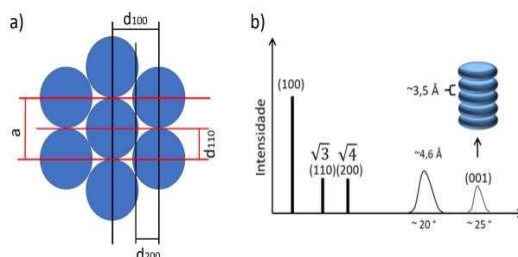
Para os cristais líquidos colunares com mesofase colunar hexagonal ($C\bar{A}l_h$), por exemplo, o parâmetro de rede (a) pode ser determinado através da equação 2, utilizando-se os valores dos espaçamentos d_{hkl} medidos.

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

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

O difratograma de raios X para os CLs colunares com mesofase $C\bar{A}l_h$, é caracterizado por um pico intenso (100) na região de baixo ângulo ($2\theta < 10^\circ$), seguido por outros picos com intensidades menores (110 e 200). As razões entre os espaçamentos medidos (d_{100} , d_{110} e d_{200}) são $1: \sqrt{3}$ e $\sqrt{4}$, respectivamente, em relação ao primeiro pico. No difratograma, picos intensos e estreitos caracterizam periodicidade no empacotamento molecular, enquanto o número de reflexões está associado ao alcance da mesofase. Na região de alto ângulo entre 15° a 30° , duas reflexões difusas podem aparecer, uma referente ao espaçamento médio de $4,6\text{Å}$ correspondente à distância entre as colunas devidos as cadeias alifáticas, e a outra correspondente ao espaçamento médio de $3,5\text{Å}$ entre duas moléculas discóticas adjacentes, isto é, a distância do empacotamento π -stacking^{81,82}. A figura 17 mostra a representação de cada distância de Bragg na mesofase $C\bar{A}l_h$ (Figura 17a) e o difratograma esperado para esta mesofase (Figura 17b).

Figura 17 - a) Representação esquemática da perspectiva superior do empacotamento colunar hexagonal com as respectivas distâncias de Bragg; b) picos do padrão de difração de raio-x da mesofase Colh.



Fonte: Extraído da referência⁴⁰

O DRX utilizado neste trabalho é da Panalytical, modelo Xpert PRO MPD (MultiPurpose Diffractometer) que inclui um detector do modelo X'Ceerator. O tubo de raios X é de radiação de Cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), cuja máxima 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.

3.2.2 Caracterização Fotofísica

A caracterização fotofísica foi executada por meio da espectroscopia de absorção UV-vis, espectroscopia de fluorescência estacionária e rendimento quântico absoluto.

3.2.2.1 Espectroscopia de Absorção UV-vis

As medidas de espectroscopia UV-vis foram feitas 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 em filmes finos (manométricos). Durante a execução 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.

3.2.2.2 Espectroscopia de Fluorescência Estacionária (PL)

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 filmes finos e em solução.

3.2.2.3 Rendimento Quântico Absoluto

As medidas de rendimento quântico absoluto foram executadas com uma esfera integradora, a qual favorece 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 finos e confeccionados pelas técnicas de spin coating e blade coating e em solução.

O equipamento que foi 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 pertence a infraestrutura multiusuária do Departamento de Física da UFSC.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

3.3.1 Microscópio de Força Atômica (AFM)

O AFM utilizado neste trabalho é da marca Nanosurf, modelo EasyScan 2 FlexAFM. Para a execução 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 favorece estudar a morfologia de superfícies de filmes de polímeros e CLs. 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.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para obter informações a respeito da condução de cargas nos semicondutores orgânicos, a caracterização elétrica se torna indispensável. Essa técnica consiste em aplicar uma tensão DC (corrente contínua) entre os eletrodos do dispositivo e encontrar a relação de dependência da densidade de corrente com voltagem aplicada ($J \times V$). A equação (3) representa a lei de Ohm, onde para baixas voltagens, a densidade de corrente apresenta comportamento linear com a voltagem.

$$J = \tilde{A}E = ne\mu E = ne\mu \frac{V}{d} \quad (3)$$

onde n é número de elétrons, e é a carga elementar, μ é a mobilidade elétrica do semicondutor, v é a voltagem e d é a espessura do material semicondutor.

Quando aumenta a tensão aplicada, acontece um acúmulo de cargas no dispositivo causado pela ineficiência do semicondutor em transportar integralmente a carga injetada, dificultando assim, a condução de corrente. Este fenômeno é conhecido como corrente limitada por carga espacial (SCLC – Space-Charge Limited Current) e é representado pela equação de Mott-Gurney (equação 4) com J apresentando dependência quadrática com a tensão aplicada ($J \propto V^2$).

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^2} \quad (4)$$

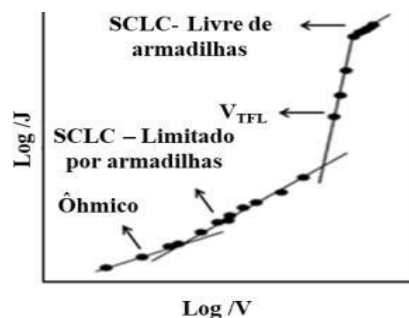
Por conta de estados de armadilhas de cargas nos semicondutores orgânicos, devido a defeitos estruturais como contornos de domínio e a presença de impurezas, a corrente é ainda mais limitada e, nesse caso específico, a região de condução é denominado como região SCLC limitado por armadilhas e é descrita pela equação de Mott-Gurney modificada ($J \propto V^2$).

$$J = \frac{q}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{d^2} \quad (5)$$

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 as armadilhas são preenchidas e uma nova região de condução aparece, chamada de região de limite preenchimento de armadilhas (TFL – Trap Filled Limit). Nesse caso, o transporte de carga no material orgânico é alterado devido ao preenchimento de todos os estados localizados e os portadores de carga não são mais influenciados pelo mecanismo de aprisionamento. A densidade de corrente nesse caso varia com $J \propto V^n$, onde n pode assumir valores acima de 8. Finalmente, após todas as armadilhas serem preenchidas, o semiconductor atinge a região SCLC livre de armadilhas. A figura 18 mostra as regiões de condução de carga num gráfico $\log(J) \times \log(V)$ para um semiconductor ideal^{83,84}.

Figura 18 - Curva característica $J \times V$ para um diodo ideal com os respectivas regiões de condução: ôhmico, SCLC limitado por armadilhas, região TFL de preenchimento das armadilhas e região SCLC livre de armadilhas.



Fonte: Extraída da referência⁸⁵.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Limpeza dos substratos

Inicialmente as lâminas (substratos) de vidro foram cortadas na dimensão de 1,5cm x 1,25cm e submetidas ao processo de limpeza. Em seguida, as lâminas de vidro foram lavadas manualmente usando detergente e água. Posteriormente as lâminas foram mantidas dentro de um béquer com acetona e levadas ao ultrassom durante 30 minutos. Finalmente, as lâminas foram colocadas em um béquer com isopropanol e levadas ao ultrassom durante 30 minutos.

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

O ultrassom utilizado é da marca Unique, com frequência de até 40 kHz, cujo modelo é USCI400. A estufa da marca Fanem, modelo 515, possui um intervalo de temperatura de 50 a 250°C.

4.2 Preparo das soluções

O composto tris(N-finiltriazol) TPT foi solubilizado em clorofórmio. A solução do material TPT foi mantida sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente, a fim de se obter homogeneização.

Para a confecção dos filmes finos através das técnicas de spin coating e blade coating foram usadas as seguintes concentrações para a solução de TPT-Oxadiazol: 10 e 20 mg/ml.

4.3 Deposição do material orgânico em filmes finos

Os filmes finos com material orgânico foram preparados pelas técnicas de spin-coating e blade coating. Antes da deposição foi realizado um tratamento de superfície nos substratos, denominado de tratamento UV-Ôzônio, no qual os substratos são expostos à luz ultravioleta durante 4 minutos em temperatura ambiente. Este tratamento deixa os substratos mais hidrofílicos e quebra

qualquer molécula orgânica residual do processo de limpeza efetuada no substrato.

4.3.1 Spin-coating

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

Os filmes finos foram gerados a partir das soluções descritas acima. Um volume de 100 μL da solução foi gotejado através de uma micropipeta sobre cada substrato. Os parâmetros de deposição foram 2000 rpm por 30s. Depois de feito a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em 50°C por 30 minutos com a finalidade de remover qualquer resíduo do solvente orgânico presente nas amostras.

O spin coating utilizado neste trabalho (Figura 19) é da marca CHEMAT Technology, modelo SM-100. A placa de aquecimento é da KASVI, modelo k40-1820H. Ambos pertencentes ao LOOSA.

. **Figura 19** - Equipamento Spin Coater utilizado para deposição dos filmes finos.



4.3.2 Blade coating

O Autocoat Blabe Coater BCC-02 é um equipamento de escala de laboratório concebido para depositar filmes finos de diversos tipos de materiais em solução sobre superfícies (substratos) rígidas ou flexíveis. A figura 20 mostra o equipamento o Autocoat blade Coater utilizado neste trabalho.

O método de deposição por blade coating estabelece a formação de um menisco da solução entre a lâmina e o substrato seguido de seu arraste resultando na deposição de um filme fino.

Figura 20 - Equipamento para depositar filmes finos Autocoat Blade Coater BCC-02.



4.3.2.1 Características técnicas do Blade Coater

Área de deposição de até 70 mm x 70 mm.

Velocidade de deposição de 0,5 mm/s até 40 mm/s; sendo que a velocidade deposição utilizada no experimento foi de 15 mm/s.

Micrômetros digitais para ajuste da distância lâmina-substrato; foi utilizado no experimento 150 μm .

Base com vácuo para fixação do substrato (minibomba de vácuo).

4.3.3 Construção dos dispositivos

Os dispositivos foram construídos usando a estrutura: ITO/PEDOT:PSS/TPT-oxadiazol/Al.

O óxido de índio dopado com estanho (ITO-indium tin oxido), geralmente denominado de ITO, é o óxido que geralmente tem a função de eletrodo injetor de buracos nos dispositivos eletrônicos orgânicos. A sua utilidade em dispositivos se deve, sobretudo, às propriedades de elevada transmitância (exprime a fração da energia luminosa que consegue atravessar uma determinada espessura de um material, sem ser absorvida) na região do visível do espectro eletromagnético, além disso, possui uma alta condução de carga, com uma resistência entre 4 - 8 Ω .

Quanto à decapagem, as lâminas de ITO foram cortadas nas dimensões de 1,25 cm x 1,50 cm. Com a finalidade de se obter a configuração desejada para o dispositivo é necessário decapar a lâmina de ITO, ou seja, protege-se apenas a região de ITO que não será removido no processo, Para tal utiliza-se uma fita isolante de 3 mm de largura. A fim de tirar a parte desprotegida do ITO, preparou-se uma pasta de zinco composta, basicamente, de zinco em pó e água Milli-Q. De modo que, as lâminas são recobertas pela pasta de zinco e, em seguida colocada em uma estufa à temperatura de 80°C para secagem da pasta de zinco. Feito isso, as lâminas são mergulhadas em três soluções diferentes:

- 1) Solução composta de 23 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de água Milli-Q, isto é, na proporção de 7:3 (HCl:H₂O);
- 2) Solução composta de 10 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de água Milli-Q, isto é, na proporção 1:1 (HCl:H₂O);
- 3) Água Milli-Q.

A remoção do ITO acontece por conta da reação entre o ácido clorídrico e zinco que forma o cloreto de zinco, o qual por sua vez, reage com ITO que está desprotegido na lâmina, ocorrendo assim o processo denominado de decapagem. Por fim, a fita isolante é removida da lâmina e em seguida as lâminas são submetidas ao processo de limpeza exatamente como foi

especificado na seção 4.1. A figura 21 mostra o esboço da estrutura do substrato após a decapagem.

Figura 21 - Representação ilustrativa do substrato após o processo de decapagem do ITO.



Fonte: Extraído da referência⁸⁶.

O PEDOT:PSS é um polímero conjugado muito utilizado como transportador e injetor de buraco, em dispositivos eletrônicos orgânicos. Além disso, o mesmo apresenta propriedade óptica transparente, condutividade semelhante aos metais, termicamente estável até 200° C e mecanicamente flexível. A função trabalho do PEDOT:PSS é de - 5,2 eV⁸⁷.

Para depositar o PEDOT:PSS, primeiro foi necessário realizar o processo de hidrofilição nas lâminas. Esse processo foi dividido em duas etapas como segue:

1) A solução 1 foi preparada misturando 12 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 28 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

O ácido sulfúrico é adicionado lentamente à solução de peróxido de hidrogênio. Em seguida as lâminas são mergulhadas na solução e colocadas no ultrassom durante 1h e, por fim, as lâminas são lavadas com água Milli-Q.

2) A solução 2 foi preparada com 30 mL de água Milli-Q, 5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 5 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH). Feito isso, as lâminas foram submersas nessa solução e submetida à sonicação durante 1 hora. Posteriormente a esse processo as lâminas são lavadas com água Milli-Q e por fim, utiliza-se para secagem o gás nitrogênio (N_2).

A solução de PEDOT:PSS foi submetida a agitação magnética durante 48 horas a temperatura ambiente e filtrada com um filtro da marca chromafil de PVDF com poros de diâmetro 0,45 μm e tamanho de 15 mm. Em seguida, a solução de PEDOT:PSS foi depositada por spin coating, em que

foram utilizados 120 μL de solução para cada filme e os parâmetros de deposição de: 2000 rpm por 30s seguidos de 4000 rpm por mais 30s. Após esse procedimento foi feito um tratamento térmico durante cinco minutos.

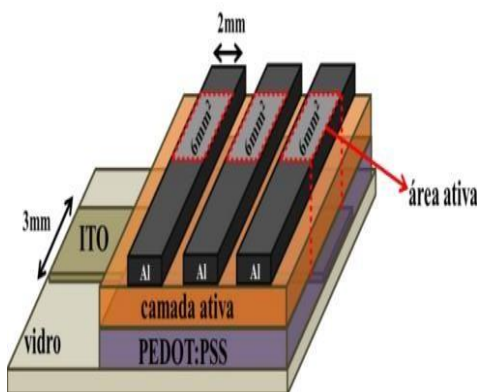
Quanto a deposição da camada ativa (TPT-oxadiazol), a mesma foi depositada pelas técnicas de spin coating e blade coating de acordo com as seções 4.3.1 e 4.3.2.

Para a deposição do eletrodo de alumínio foi utilizada a evaporadora Thermoionics, modelo e-Gun. A mesma tem um canhão de elétrons com 3kW, a uma taxa de evaporação próxima de 0,2 A/s, resultando numa camada de aproximadamente 80 nm, e pressão de trabalho de 10^{-8} a 10^{-6} mbar e um cristal de quartzo para ajuste de espessura (precisão de até 0,1 Å). Essa evaporadora é um equipamento multiusuário do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

O sistema para deposição do metal consiste num feixe de elétrons energético que incide no metal até atingir a temperatura de evaporação do material. De modo que, o vapor do material a alta temperatura atinge o substrato, condensando-se e formando um filme fino⁸⁵.

Para estabelecer o processo de evaporação do alumínio sobre as amostras, as mesmas são colocadas em uma máscara que delimita a área ativa do dispositivo em 6mm^2 . A figura 22 mostra o dispositivo na estrutura ITO/PEDOT:PSS/TPT-oxadiazol/Al.

Figura 21 - Representação da estrutura do dispositivo de diodo construído.



Fonte: Extraído da referência⁸⁶.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

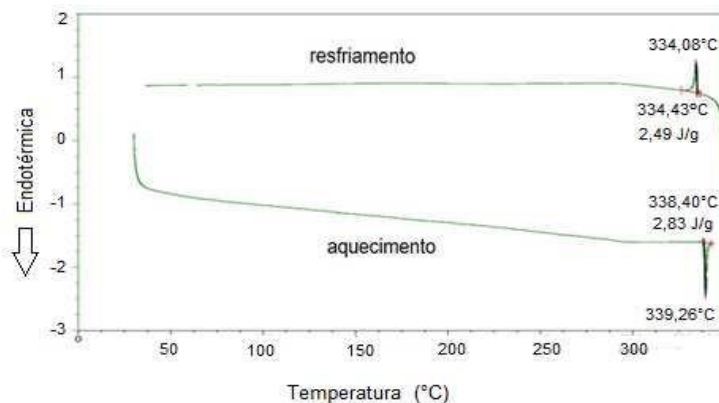
Neste capítulo serão tratados os resultados e as discussões das caracterizações mesomórfica, morfológica, fotofísica e elétrica do composto líquido-cristalino contendo o centro aromático TPT- oxadiazol 3,4C12.

5.1 CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA

A caracterização do material TPT-oxadiazol quanto as suas propriedades mesomórficas foi feita por meio das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) e difração de raios X (DRX). Foram determinadas as temperaturas de transição de fase, bem como as energias de entalpia decorrentes destas transições, as propriedades de CL como as texturas ópticas e a estrutura molecular do composto TPT-oxadiazol. Os dados referentes à caracterização por DSC foram obtidos e fornecidos pelo grupo do Prof. Eduard do Departamento de Química da UFSC.

O experimento de DSC foi realizado com uma taxa de variação térmica de 50 °C/min e sob fluxo de nitrogênio. A figura 23 mostra termograma obtido durante o aquecimento até a fase isotrópica, seguido do resfriamento até a temperatura ambiente.

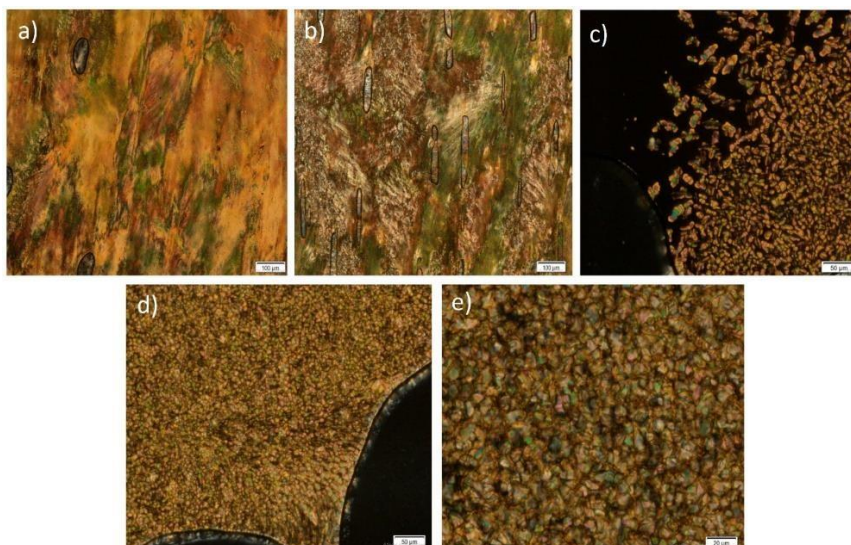
Figura 23 - Termograma de DSC do composto TPT-oxadiazol.



No processo de aquecimento do material, o mesmo apresentou apenas um pico de transição de fase, ou seja, da mesofase líquido cristalina para o estado líquido isotrópico em 339,26 °C, com energia de 2,83 J/g. Quanto ao ciclo de resfriamento, também foi evidenciado apenas um pico de transição da fase líquido isotrópica para a mesofase, em 334,08 °C, com energia associada de 2,49 J/g. O DSC não apresenta claramente nenhuma outra transição de fase ou cristalização do composto até a temperatura ambiente.

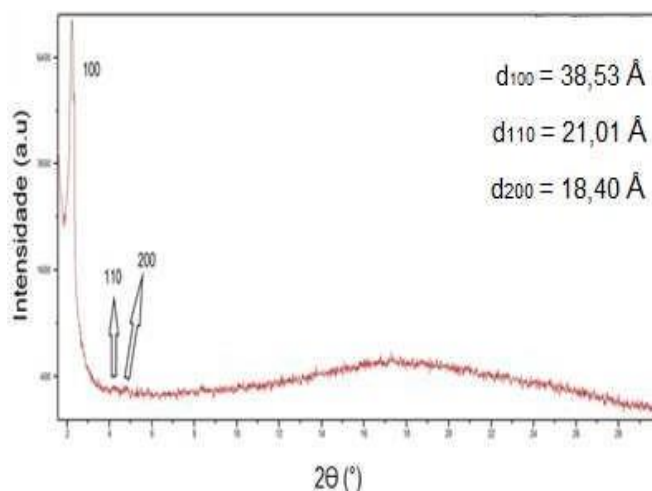
Utilizando a técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) durante o aquecimento do composto, observou-se que o mesmo apresenta birrefringência e fluidez (Figura 24a,b), características de CL. Durante o resfriamento, mudanças ópticas na textura foram observadas em 320°C (Figura 24c), indicando a transição isotrópica-CL e em 306°C (Figura 24d), remetendo à cristalização da amostra. A imagem da figura 24e foi obtida à temperatura ambiente. Apesar de que as texturas coletadas por MOLP não apresentaram uma definição clara que permitisse identificar o tipo de mesofase, a estrutura molecular com formato de estrela e a imagem da figura 24c (devido aos domínios exibidos), podem indicar uma mesofase com empacotamento colunar.

Figura 22 - Micrografias das texturas ópticas observadas através do MOLP para o composto TPT-oxadiazol durante o aquecimento (a, b) e resfriamento em c) 320°C, d) 306°C e e) 25°C. As imagens foram obtidas com os polarizadores cruzados com taxa de resfriamento de 10 °C/min e barra de escala de 100 µm (a,b); 50 µm (c,d) e 20 µm (e).



Para investigar a organização estrutural da mesofase colunar, as medidas de difração de raios-X do pó do composto TPT-oxadiazol foram realizadas com variação de temperatura.

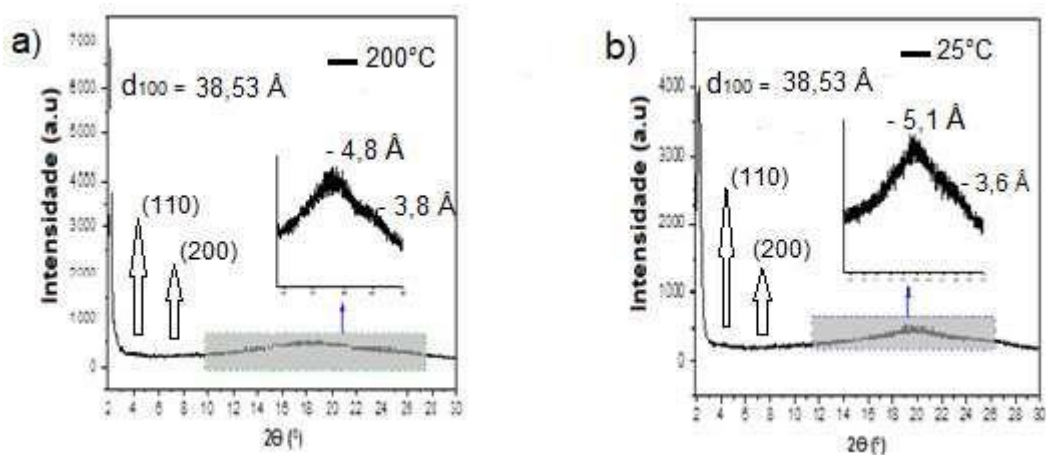
Figura 23 – Difratoograma de raio X para o composto TPT-oxadiazol obtido em 320°C durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico.



Difratoograma (intensidade $\times 2\theta$) de raios X de composto TPT-oxadiazol realizado para a temperatura de 320°C (Figura 25) apresentou um pico intenso e estreito (100) na região de baixo ângulo, em $2\theta = 2,2^\circ$, equivalente ao espaçamento $d_{100} = 38,53 \text{ \AA}$. Esse espaçamento medido pode ser associado ao diâmetro molecular.⁸⁸ As duas outras reflexões, (110) e (200) na região de baixos ângulos, correspondem aos espaçamentos 21,01 Å e 18,40 Å, respectivamente. Assim, as razões entre os espaçamentos medidos, $d_{100}/d_{110} \sim 1,83 \text{ \AA}$ e $d_{100}/d_{200} \sim 2,10 \text{ \AA}$, indica uma mesofase colunar com arranjo hexagonal (Col_h), conforme descrito na seção 3.2.1.3.⁸⁸ Usando a equação 2, o parâmetro de rede da rede hexagonal, resultou em $a = 45,5 \text{ \AA}$. Na figura 26, os espectros de DRX em 200°C (Figura 26a) e 25°C (Figura 26b) evidenciam a região de altos ângulos para a qual duas reflexões difusas foram observadas.⁹² Em 200°C, o espaçamento 4,8 Å está associado com a distância média lateral entre os domínios colunares, devido às cadeias alquílicas flexíveis. Enquanto o espaçamento de 3,5 Å indica

que há certa periodicidade no empacotamento intracolunar (entre os discos no interior da coluna).⁸⁹⁻⁹¹ O aparecimento desta reflexão implica diretamente na condução de carga ao longo da coluna.

Figura 26 – Difratoograma de raios X obtidos para o composto TPT-3,4-Oxadiazol a) em 200°C e b) em 25°C durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico. Os gráficos inseridos evidenciam a região de altos ângulos.

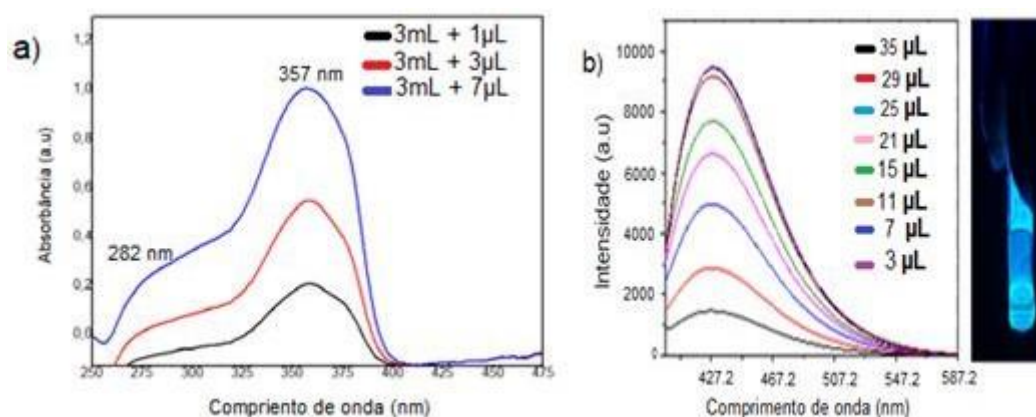


O espectro de DRX em 25°C não apresenta novos picos referentes à cristalização, estando em acordo com os resultados de DSC. Como no MOLP foi possível observar indícios de cristalização, analisando conjuntamente os resultados de MOLP, DSC e DRX, pode-se concluir que o composto cristaliza mantendo a ordem líquida-cristalina.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA

Os espectros de absorção UV-vis (Figura 27a) e fotoluminescência (Figura 27b) em solução para o composto estudado foram obtidos a partir de alíquotas com diferentes volumes de uma solução de TPT-oxadiazol em clorofórmio com concentração de 20 mg/ml.

Figura 27 – Espectros de a) absorção e b) fotoluminescência para o composto TPT-oxadiazol 3,4C12 para diferentes concentrações em clorofórmio. Para estas medições foram utilizadas alíquotas com diferentes volumes a partir de uma solução de TPT-oxadiazol com concentração de 20mg/mL em clorofórmio. A excitação foi em 357 nm. Foto da solução estoque do TPT-oxadiazol (concentração de 20 mg/mL) sob irradiação com uma lâmpada UV (350 nm).



O espectro de absorção mostra uma consistente absorção na região do ultravioleta, compreendendo o intervalo de 260 -390 nm. A intensidade máxima de absorção foi medida em 357 nm, sendo que essa banda de maior energia de absorção corresponde as transições π - π^* .⁹²⁻⁹⁴ Ainda, a partir da banda de menor energia, usando a equação $E = hc/\lambda$, o band gap óptico foi determinado como 3,18 eV. À medida que a concentração de TPT-oxadiazol aumenta na solução, a intensidade da absorção também aumenta.

O espectro de emissão apresenta uma banda de emissão no intervalo de 375 – 550 nm, compreendendo a região do azul e parte do verde. A intensidade máxima de emissão foi observada em 430 nm. Inicialmente a intensidade de emissão aumenta com o aumento da concentração, mas, a partir determinada concentração (15 μ L), a intensidade diminui com o aumento da concentração. Essa diminuição pode ser devido à formação de agregados moleculares⁹⁵ ou ao efeito de filtro interno favorecido à altas concentrações devido à geometria da cubeta de quartzo.⁹⁶

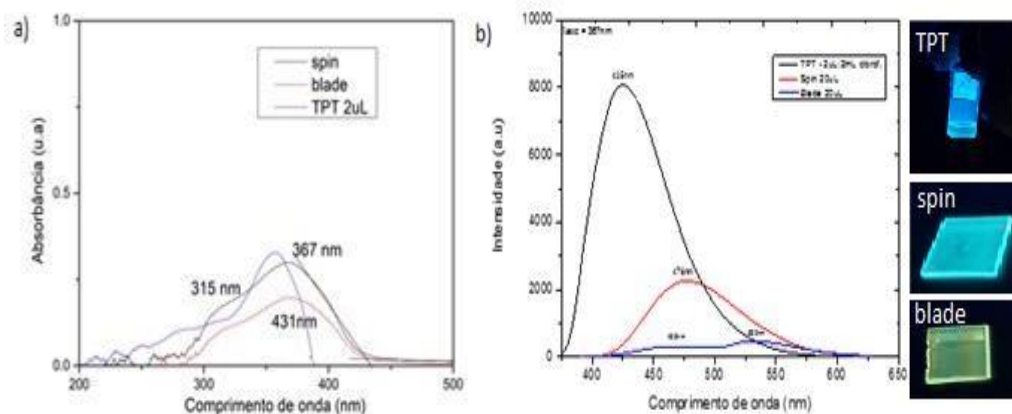
Quanto ao rendimento quântico de emissão (ϕ_{FL}), todas as soluções apresentam excelentes rendimentos quânticos, em torno de 100%, deslocamento de Stokes da ordem de 73 nm.

As propriedades de ópticas de absorção e emissão de luz do composto TPT-oxadiazol também foram obtidas em clorofórmio e a partir de filmes finos depositados pelas técnicas de spin e blade-coating, para soluções com concentrações de 10 mg/mL (Figura 28) e 20 mg/mL (Figura 29). As caracterizações morfológicas destes filmes serão apresentadas na próxima seção deste capítulo.

A figura 28a mostra que os filmes spin-coating e blade-coating produzidos a partir da solução com concentração de 10 mg/mL possuem o mesmo perfil de absorção e intensidade máxima em 367 nm. A diferença na intensidade de absorção dos dois filmes deve-se à espessura, sendo o filme blade-coating mais fino (15 nm) do que o filme spin-coating (65 nm), como será apresentado mais adiante. Em relação ao espectro de absorção em solução, os espectros em filme apresentam um deslocamento para maiores comprimento de onda, coerente com a agregação molecular no estado condensado.⁹⁵ Ainda, como os filmes foram depositados sobre substrato de vidro, parte da absorção do CL na região UV (abaixo de 300 nm) foi suprimida.

Assim como para a absorção, a emissão dos filmes (Figura 28b) também apresentou a intensidade máxima deslocada para maiores comprimentos de onda em relação à medida em solução (425 nm). Entre os filmes, enquanto o espectro de emissão do filme spin-coating apresenta apenas uma banda larga com máximo no azul em 476 nm, para o filme blade-coating o perfil de emissão apresenta duas bandas vibrônicas e máximo de emissão no verde, em 532 nm. As imagens dos filmes spin e blade-coating (Figura 28) tirada sob excitação com uma lâmpada UV representam bem os resultados experimentais.

Figura 28 – Espectros de a) absorção e b) fotoluminescência para o composto TPT-oxadiazol 3,4C12 em solução e em filmes finos depositados pela técnica de spin-coating e blade-coating. As amostras foram produzidas a partir de uma solução de TPT-oxadiazol com concentração 10 mg/mL em clorofórmio. A excitação dos filmes foi em 367 nm. Fotos da solução estoque do TPT-oxadiazol e dos filmes spin e blade-coating sob irradiação com uma lâmpada UV (365 nm).



A partir das bandas de absorção de menor energia, os valores para a energia do band gap dos filmes spin-coating e blade-coating foram 3,49 e 2,8 eV, respectivamente.

O deslocamento de Stokes em solução foi de 70 nm, enquanto para os filmes finos spin e blade-coating foram 109 nm e 66 nm, respectivamente. O rendimento quântico absoluto de emissão para os filmes spin e blade-coating foram de 43% e 38%, respectivamente. Os dados obtidos a partir dos resultados fotofísicos em solução e em filmes estão inseridos na tabela 1.

Tabela 1 – Dados de absorção e emissão em solução e dos filmes finos spin e blade-coating do composto TPT.

	Absorção $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	PL $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Φ_{FL} (%)	E_g (eV)	Stokes shift (nm)
TPT	355	425	100	3,49	70
Spin	367	476	43	3,38	109
Blade	367	532	38	3,38	66

A figura 29 mostra um comparativo dos espectros de absorção e de emissão obtidos a partir de filmes depositados por spin-coating e blade-coating usando uma concentração de 10 mg/mL (filmes nomeados nos gráficos de <spin= e <blade 2=), e para um filme blade-coating (nomeado de <blade 1=) produzido a

partir de uma concentração de 20 mg/mL. As condições de deposição para cada filme estão descritas abaixo:

Filme spin: 10 mg/mL; 100 μ L; 2000 rpm por 30 s; espessura de 65 nm;

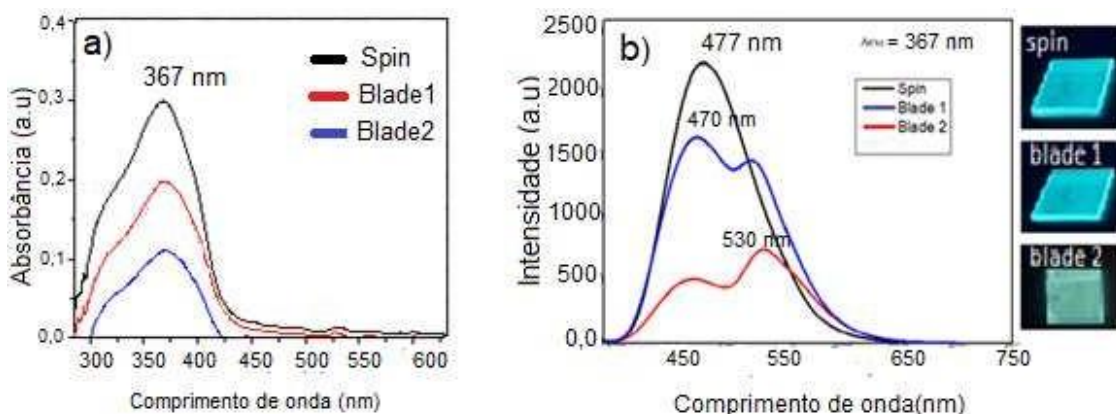
Filme blade 1: 20 mg/mL; 20 μ L; velocidade de 10 mm/s; espessura de 35 nm;

Filme blade 2: 10 mg/mL; 20 μ L; velocidade de 10 mm/s; espessura de 15 nm;

Os espectros de absorção (Figura 29a) são muito semelhantes para todos os filmes, sendo que a intensidade de absorção é maior conforme o filme é mais espesso.

Os espectros de emissão (Figura 29b) dos filmes spin e blade 2 já foram discutidos anteriormente na figura 28b. O filme blade 1 (a partir de uma concentração de 20 mg/mL), assim como foi observado para o filme blade 2, também apresentou duas bandas de emissão. A diferença entre a emissão deles, é que enquanto para o blade 2 (15nm) a intensidade máxima foi observada para a banda de menor energia, no caso do filme blade 1 (35 nm) a intensidade máxima ocorreu para a banda de maior energia. As fotos dos filmes sob irradiação com uma lâmpada UV (figura 29b) mostram que a cor emitida pelos os filmes spin e blade 1 é bastante semelhante, exibindo um tom azul, enquanto a foto do filme blade 2 mostra uma cor com tonalidade predominante no verde. As fotos concordam, portanto, com os espectros de emissão medidos.

Figura 29 – Espectros de a) absorção e b) fotoluminescência para o composto TPT-oxadiazol 3,4C12 em filmes finos depositados pelas técnicas spin-coating e blade-coating. A excitação dos filmes foi em 367 nm. Fotos dos filmes spin e blade-coating sob irradiação com uma lâmpada UV (365 nm). Para os filmes spin e blade 2 foi utilizada uma solução com concentração de 10 mg/mL e para o filme blade 1 foi utilizada uma solução de 20 mg/mL.

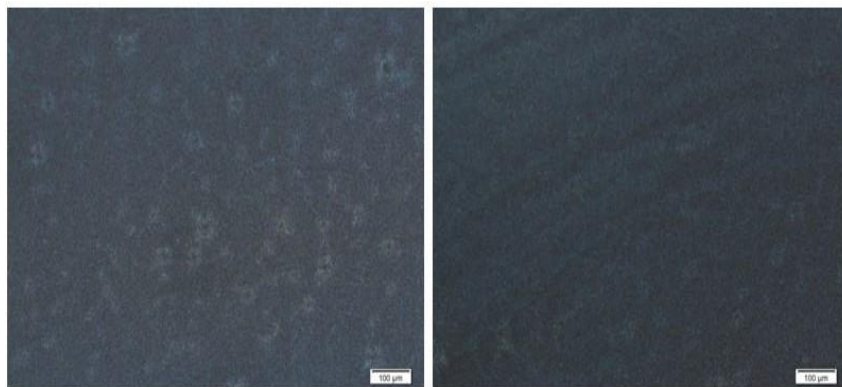


5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

5.3.1 MOLP dos filmes spin-coating

A figura 30 mostra as imagens de MOLP obtidas a partir de filmes de TPT-oxadiazol depositados por spin-coating. Devido à espessura dos filmes ser da ordem de 65 nm, texturas ópticas com pequenos domínios birrefringentes são esperadas através da análise no MOLP. De toda forma, esta primeira análise qualitativa da morfologia, permite observar que os filmes são uniformes e homogêneos. Não foi possível obter imagens de MOLP para os filmes produzidos por blade-coating, uma vez que, os mesmos são muito finos (35 e 15 nm).

Figura 30 – Imagens de microscopia óptica de luz polarizada de filmes finos produzidos por spin-coating para o composto TPT-oxadiazol. As imagens foram obtidas à temperatura ambiente e com os polarizadores cruzados. Barra de escala 100 μm .



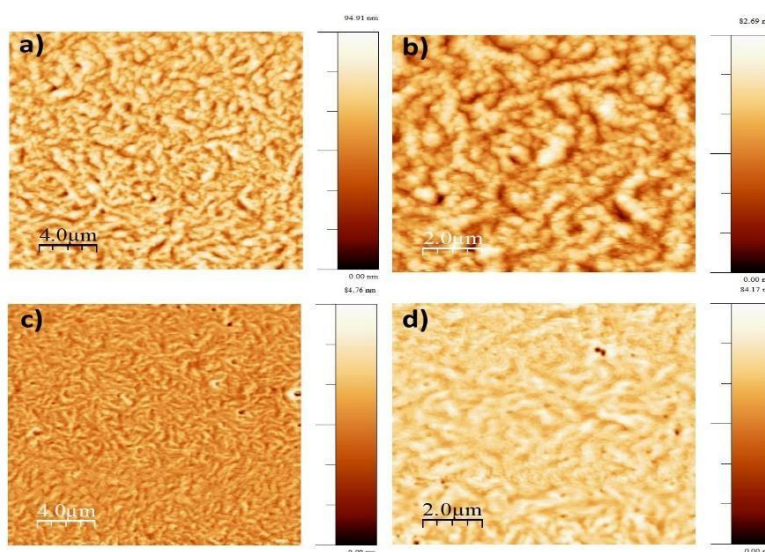
5.3.2 AFM dos filmes spin-coating e blade-coating

A rugosidade média de superfície (RMS) e a espessura dos filmes finos são elementos que estão intrinsecamente relacionados com a performance do transporte de carga em dispositivos optoeletrônicos.⁹⁷ Neste trabalho, os aspectos morfológicos dos filmes produzidos pelas técnicas de spin-coating e

blade-coating foram investigado por meio de microscopia de força atômica (AFM).

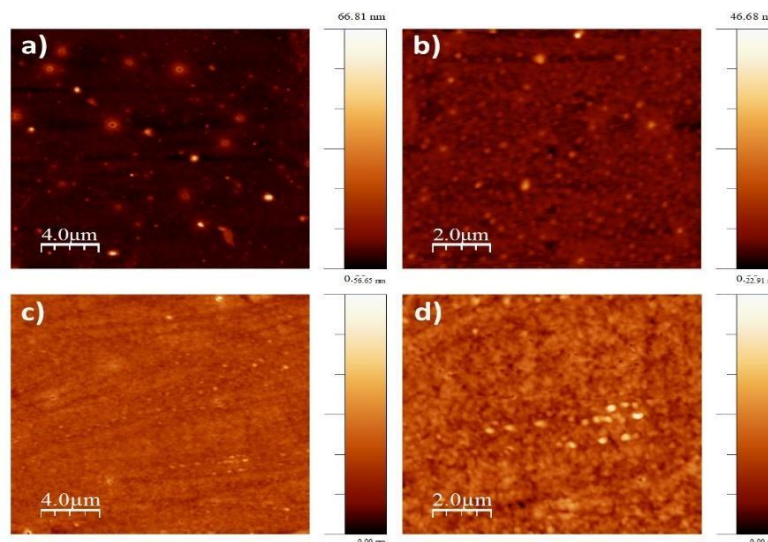
A figura 31 apresenta as imagens de AFM de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ para os filmes spin-coating obtidos a partir das concentrações 10 e 20 mg/mL de TPT-oxadiazol em clorofórmio.

Figura 31 - Imagens de AFM de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ (a, c) e $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ (b, d) dos filmes spin-coating do composto TPT-oxadiazol obtidos a partir das concentrações de 10 mg/mL (a, b) e 20 mg/mL (c, d).



A figura 32 apresenta as imagens de AFM de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ para os filmes blade-coating obtidos a partir das concentrações de 10 e 20 mg/mL de TPT-oxadiazol em clorofórmio.

Figura 32 - Imagens de AFM de $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ (a, c) e $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ (b, d) dos filmes blade-coating do composto TPT-oxadiazol obtidos a partir das concentrações de 10 mg/mL (a, b) e 20 mg/mL (c,d).



Os filmes spin-coating apresentam uma morfologia amorfa e com domínios alongados, enquanto a morfologia dos filmes blade-coating possui domínios com característica granular e mais compactos.

Contudo, apesar das diferenças na morfologia, as duas técnicas resultaram em filmes finos uniformes e com rugosidade RMS < 10 nm, sendo adequados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

Aumentando a concentração da solução de 10 para 20 mg/mL, aumentou a espessura dos filmes, conforme esperado. Em termos da rugosidade, ela diminuiu com o aumento da concentração para os filmes spin-coating e apresentou um ligeiro aumento para os filmes blade-coating. A tabela 2 resume os valores de rugosidade (obtidos a partir das imagens $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$) e espessura medidas para os filmes spin-coating e blade-coating para as concentrações de 10 e 20 mg/mL. Sendo que não foi realizado medida de espessura para o filme spin-coating com concentração de 20 mg/ml.

Tabela 2. Valores de rugosidade RMS e espessura dos filmes finos produzidos pelas técnicas spin-coating e blade-coating para as concentrações de 10 e 20 mg/mL.

Filme fino TPT	Concentração (g/L)	Rugosidade (nm)	Espessura (nm)
Spin coating	10	9,12	65
	20	5,38	" - "
Blade coating	10	1,31	15
	20	1,54	35

Os filmes finos processados pela técnica spin-coating apresentaram rugosidade média superficial maior do que os filmes blade-coating. Além do fator espessura, este resultado pode ser devido à velocidade de remoção do solvente de forma mais lenta no método blade coating, oferecendo às moléculas mais tempo para se auto-organizarem e formar arranjos termicamente mais favoráveis, gerando morfologias com maior homogeneidade e empacotamento molecular mais uniforme.⁹⁷

A espessura dos filmes foi determinada através do perfil do degrau realizado nos filmes por meio de um risco, usando uma agulha.

5.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

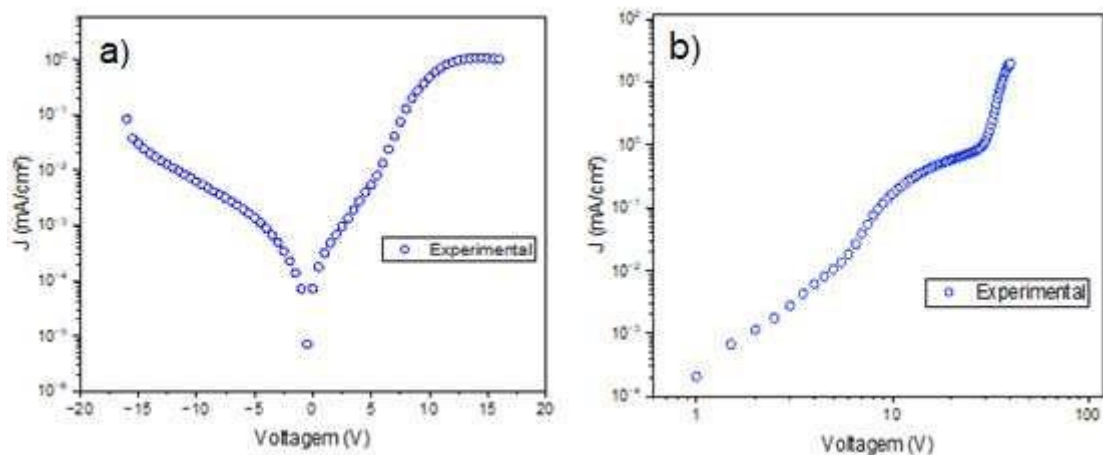
Para investigar as propriedades elétricas do material orgânico TPT-oxadiazol, foram confeccionados dispositivos do tipo diodo com a estrutura ITO/PEDOT:PSS/TPT-oxadiazol/Al, onde a camada PEDOT:PSS foi depositada por spin-coating e a camada de alumínio foi depositada por evaporação térmica. O CL foi depositado por spin-coating e blade-coating. As espessuras dos filmes finos para cada dispositivo foram de 65 e 35 nm para os filmes spin-coating e blade-coating, respectivamente. Os resultados serão apresentados como densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V), bem como eletroluminescência (EL) em função do comprimento de onda (λ) para diferentes voltagens.

5.4.1 Dispositivo com filme spin-coating: medidas J/V e EL

A figura 33 mostra a caracterização elétrica do composto TPT-oxadiazol depositado por spin-coating (65 nm) na estrutura de diodo. O gráfico da figura 33a em escala semi-log da densidade de corrente \times tensão ($J \times V$) indica que o dispositivo apresenta um baixo fator de retificação, sendo um pouco maior do que uma ordem de grandeza.

O gráfico da figura 33b em escala log-log da densidade de corrente \times tensão ($J \times V$) mostra o comportamento do transporte de portadores de carga de condução para o dispositivo no intervalo de voltagem aplicado. Entre 1,0 e 4,0 V o dispositivo apresenta comportamento ôhmico, entre 4,0 e 11,5 V observou-se a região SCLC-limitado por armadilhas, devido à ineficiência do material transportar todas as cargas injetadas, de modo que ocorre uma concentração dos portadores de carga no material, limitando assim a corrente conduzida. Para tensões superiores, um aumento repentino da densidade de corrente é observado, que é atribuído à região de V_{TFL} (trap filled) limite de preenchimento de armadilha, na qual os portadores de carga não são mais influenciados pelo mecanismo de armadilha. A região SCLC-livre de armadilhas não foi observada, pois seria necessário aplicar voltagens maiores para tal.

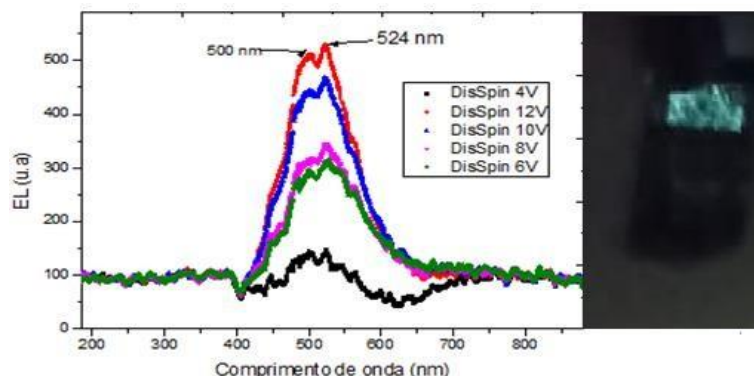
Figura 33 – Caracterização elétrica do filme fino confeccionado por spin-coating do material TPT na estrutura de diodo. Gráficos a) semi-log da densidade de corrente versus tensão ($J \times V$) e b) log-log da densidade de corrente versus a voltagem ($J \times V$).



A partir de 4,0 V observou-se que o dispositivo começou a emitir luz. Apesar da baixa intensidade e não-homogeneidade da emissão, os espectros de eletroluminescência (EL) foram capturados e estão apresentados na figura 34 para diferentes voltagens. O espectro de EL do TPT-oxadiazol mostra uma banda larga de emissão, de 400 a 650 nm, com máximo de emissão em 524 nm na região do verde.

O espectro de EL apresentou um deslocamento de 48 nm em relação ao máximo de emissão obtido para o espectro de fotoluminescência, em 476 nm, em filme fino. Esse deslocamento para maiores comprimento de onda, da EL em à PL, pode ser devido as barreiras de injeção de carga no dispositivo.

Figura 34 – a) Espectros de eletroluminescência obtidos a partir do dispositivo do composto TPT para tensões de 4, 6, 8, 10 e 12 V. b) Foto do diodo emitindo luz.



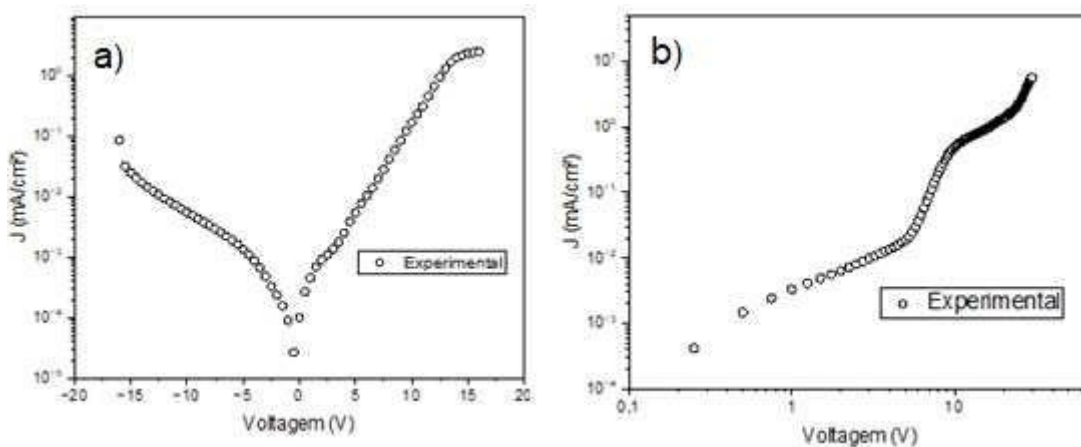
Os resultados apresentados nesta seção trazem perspectivas interessantes para aplicação do CL TPT-oxadiazol em OLEDs. Vale notar que as propriedades elétricas do composto podem ser aprimoradas em uma estrutura de OLED de multicamadas.

5.4.2 Dispositivo com filme blade-coating: medidas J/V

A figura 35 mostra a caracterização elétrica $J \times V$ para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/TPT-oxadiazol (35 nm)/Al, com o CL depositado por blade-coating.

De forma geral, as características elétricas do dispositivo feito com o filme do CL depositado por blade-coating são semelhantes às discutidas anteriormente para o filme spin-coating. Da mesma forma, o dispositivo apresentou baixo fator de retificação (Figura 35a) e três regiões de condução (ôhmico, SCLC-limitado por armadilhas e V_{TFL}) podem ser observados no gráfico $J \times V$ da figura 35b. Para estes dispositivos a eletroluminescência não foi observada.

Figura 35 - Caracterização elétrica do filme fino do material TPT depositado por blade-coating na estrutura de diodo. Gráficos a) semi-log da densidade de corrente versus tensão (JxV) e b) log-log da densidade de corrente versus a voltagem (JxV).



O equipamento blade-coater foi recentemente adquirido pelo grupo de pesquisa e este é o primeiro trabalho do grupo no qual esta técnica foi empregada. Assim, os resultados aqui obtidos utilizando esta técnica podem ser aprimorados, logo que a deposição de filmes por este método passe a ser mais explorada no grupo. Já o spin-coater é a principal técnica de deposição de filmes finos utilizada pelo grupo de pesquisa desde 2010.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A caracterização das propriedades mesomórficas, ópticas, morfológicas e elétricas do composto com centro aromático tris(N-feniltriazol) (TPT) funcionalizado com 3,4 oxadiazol foi realizada a fim de averiguar o potencial desse material como semicondutor para aplicações no campo da eletrônica orgânica. A partir das técnicas empregadas, pode-se elencar as principais conclusões:

- O DSC mostrou apenas um pico de transição de fase durante os ciclos de aquecimento e resfriamento do composto, sendo este correspondente a transição da mesofase para o estado líquido isotrópico, em 339°C. No resfriamento, após a transição Isotrópico-CL nenhuma outra transição de fase ou cristalização foi observada até a temperatura ambiente;

- Através da técnica de MOLP verificou-se birrefringência e fluidez características de um composto com propriedades líquido-cristalinas, contudo, a textura óptica exibida pelo material com variação de temperatura não permitiu identificar com precisão qual era a mesofase formada;

- O difratograma de raios X do composto em 320°C durante o resfriamento a partir do estado líquido isotrópico, apresentou três picos (100), (110) e (200) característicos de uma mesofase colunar com arranjo hexagonal. O aparecimento da reflexão correspondente ao espaçamento do empacotamento n-stacking ($\sim 3,5\text{\AA}$) indicou que há periodicidade no empacotamento intracolunar, sendo favorável para o transporte de carga ao longo das colunas;

- O estudo das propriedades ópticas em clorofórmio, mostrou que o composto absorve luz na região UV e emite na região do azul com rendimento quântico absoluto de $\sim 100\%$, tornando este material muito atrativo para aplicações em OLEDs, por exemplo;

- O CL TPT-Oxadiazol foi processado em filme fino a partir de solução usando as técnicas de spin-coating e blade-coating. Ambos os filmes exibiram espectros de absorção similares e uma banda larga de emissão, 400-625 nm. Os filmes spin-coating apresentaram apenas uma banda de emissão com intensidade máxima em 476 nm, enquanto os filmes blade-coating mostraram espectro de emissão mais resolvido, com duas bandas vibrônicas bem definidas.

Os filmes blade obtidos a partir da concentração de 10 mg/mL mostraram intensidade máxima no verde, em 532 nm, enquanto os filmes blade para a concentração de 20 mg/mL tiveram intensidade máxima no azul, em 472 nm;

- A investigação morfológica dos filmes finos produzidos pelos métodos de deposição blade coating e spin coating revelaram filmes homogêneos e com baixa rugosidade (< 10 nm), desejados para aplicações em dispositivos. Ainda, os filmes blade-coating apresentaram espessura e rugosidade menores em comparação aos filmes spin-coating para soluções com mesma concentração;

- Quanto à investigação elétrica do composto TPT-oxadiazol na estrutura de diodo, ITO/PEDOT:PSS/CL/Al, as curvas em escala log-log da densidade de corrente em função da tensão evidenciaram um certo comportamento ôhmico para baixas voltagens ($< 4,0$ V), seguido pelo regime SCLC-limitado por armadilhas e do regime V_{TFL} (trap-filled) para tensões superiores. A eletroluminescência foi observada apenas para o dispositivo com o filme spin-coating e o espectro de EL mostrou emissão máxima em 524 nm.

O presente trabalho corroborou para a pesquisa de novos compostos orgânicos com propriedade líquido-cristalina e anisometria estrelada com potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos, especificamente, em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Em relação ao grupo de pesquisa, este é o primeiro trabalho desenvolvido no grupo a explorar a técnica de deposição de filmes finos por blade-coating, ampliando assim as possibilidades de aplicação e aprimoramento no uso deste método.

As perspectivas futuras em relação a este trabalho são:

- variar os parâmetros de deposição pelo método de blade-coating a fim de otimizar a morfologia e espessura dos filmes produzidos;

- neste mesmo sentido, variar o solvente utilizado para verificar a influência do solvente na formação do filme pela técnica de blade-coating;

- realizar tratamento térmico nos filmes spin-coating e blade-coating a fim de induzir o alinhamento face-on dos domínios colunares em relação ao substrato;

- por fim, aplicar os filmes otimizados em OLEDs com estruturas do tipo multicamadas a fim de melhorar as propriedades ópticas, elétricas e a eficiência do composto TPT-Oxadiazol no dispositivo.

7 Referências

1. Hong, G. *et al.* A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials* vol. 33 at <https://doi.org/10.1002/adma.202005630> (2021).
2. Chittawanij, A. & Locharoenrat, K. Improvement of power efficiency of hybrid white OLEDs based on p–i–n structures. *Rev. Mater.* **23**, (2018).
3. Das, H. S. & Nandi, P. K. *Organic Light Emitting Diode (OLED) Technology and its Applications: Literature Review.* (2021).
4. Picca, R. A. *et al.* A Study on the Stability of Water–Gated Organic Field–Effect–Transistors Based on a Commercial p–Type Polymer. *Front. Chem.* **7**, (2019).
5. Hou, J., Inganäs, O., Friend, R. H. & Gao, F. Organic solar cells based on non–fullerene acceptors. *Nature Materials* vol. 17 119–128 at <https://doi.org/10.1038/NMAT5063> (2018).
6. Dey, A., Singh, A., Das, D. & Iyer, P. K. Organic semiconductors: A new future of nanodevices and applications. in *Thin Film Structures in Energy Applications* 97–128 (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-14774-1_4.
7. Chou, L. H. *et al.* Semiconducting small molecule/polymer blends for organic transistors. *Polymer (Guildf).* **191**, (2020).
8. Brandão, L., Viana, J., Bucknall, D. G. & Bernardo, G. Solventless processing of conjugated polymers – A review. *Synth. Met.* **197**, 23–33 (2014).
9. Eccher, J. & Helmuth Bechtold, I. *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA.* (2014).
10. Andrienko, D. Introduction to liquid crystals. *J. Mol. Liq.* **267**, 520–541 (2018).
11. Story, W. Liquid crystals through experiments. *An Autom. Irrig. Syst. Using Arduino Microcontroller* **1908**, 2–6 (2011).
12. Singh, D. P. *et al.* Organic electronic applications and charge transport mechanism in novel discotic liquid crystals. *Liq. Cryst.* 1–8 (2023) doi:10.1080/02678292.2023.2188616.

13. Sergeyev, S., Pisula, W. & Geerts, Y. H. Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902–1929 (2007).
14. Neto, A. R. Planejamento, síntese e caracterização de cristais líquidos em forma de estrela derivados do tris(n-feniltriazol). (Universidade Federal de Santa Catarina, 2019).
15. Dexter, R. Chemical bonding and structure. *IB Chem. Revis. Guid.* 24–48 (2019) doi:10.2307/j.ctvnwc0d0.6.
16. Andres, J. & Vargas, C. Origem e conceitos básicos de hibridização em química orgânica com aplicações no processo de biohidrogenação ruminal. **13**, (2023).
17. Wang, Q. *Revealing Electronic Structures of 2D Molecular Crystals and Correlating Them with Optoelectronic Properties.*
18. Semicondutores, P., Breve, U. M. A., Semicondutores, P., Breve, U. M. A. & Assunto, I. A. O. Jorge Fernandes Filho. (2020).
19. Maimaris, M. *et al.* Sub–10–fs observation of bound exciton formation in organic optoelectronic devices. *Nat. Commun.* **13**, (2022).
20. Kavanagh, S. R. *et al.* Frenkel Excitons in Vacancy–Ordered Titanium Halide Perovskites (Cs₂TiX₆). *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 10965–10975 (2022).
21. Shiau, S. Y. & Combescot, M. A fresh view on Frenkel excitons: Electron–hole pair exchange and many–body formalism. *Ann. Phys. (N. Y.)* **458**, (2023).
22. Andrade, E. P. de. Estudo de propriedades optoeletrônicas do composto de coordenação Tb(H₃PTC)₃. (2020).
23. Hoye, R. L. Z. *et al.* The Role of Dimensionality on the Optoelectronic Properties of Oxide and Halide Perovskites, and their Halide Derivatives. *Adv. Energy Mater.* **12**, (2022).
24. Armleder, J. *et al.* Controlling doping efficiency in organic semiconductors by tuning short–range overscreening. *Nat. Commun.* **14**, (2023).
25. Ambrosio, F., Wiktor, J., Landi, A. & Peluso, A. Charge Localization in Acene Crystals from Ab Initio Electronic Structure. *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 3343–3351 (2023).
26. Brédas, J. L., Calbert, J. P., Da Silva Filho, D. A. & Cornil, J. Organic semiconductors: A

- theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **99**, 5804–5809 (2002).
27. Yu, S., Kousseff, C. J. & Nielsen, C. B. n-Type semiconductors for organic electrochemical transistor applications. *Synth. Met.* **293**, (2023).
 28. Mumyatov, A. V. & Troshin, P. A. A Review on Fullerene Derivatives with Reduced Electron Affinity as Acceptor Materials for Organic Solar Cells. *Energies* **16**, (2023).
 29. Shete, A., Nadaf, S., Doijad, R. & Killedar, S. Liquid Crystals: Characteristics, Types of Phases and Applications in Drug Delivery. *Pharm. Chem. J.* **55**, 106–118 (2021).
 30. Tasinkevych, M. A Short Introduction to Liquid Crystals. 1–26 (2021).
 31. McQuarrie, D. A. Howard University General Chemistry: Atoms First Approach. **53**, 1689–1699 (2013).
 32. Vorlander, S. D. Capítulo 4 – Cristais Líquidos. 50–58 (1888).
 33. Dierking, I. & Neto, A. M. F. Novel trends in lyotropic liquid crystals. *Crystals* **10**, 1–24 (2020).
 34. Wicaksana, A. & Rachman, T. 濟無No Title No Title No Title. *Angew. Chemie Int. Ed.* **6(11)**, 951–952. **3**, 10–27 (2018).
 35. Vardar, D. *et al.* Synthesis and characterization of new pyridine-based chiral calamitic liquid crystals To cite this version : HAL Id : hal-02996418 Synthesis and Characterization of New Pyridine Based Chiral Calamitic Liquid Crystals. (2021).
 36. Trbojevic, N., Read, D. J. & Nagaraj, M. Templating Novel Thermotropic Liquid Crystal Phases. *Phys. Rev. E* **96**, 52703 (2019).
 37. Guragain, P., Powers, M., Portman, J., Ellman, B. & Twieg, R. J. Vanishing tails and a resilient mesophase: columnar liquid crystals in the limit of short tails. *Mater. Adv.* (2023) doi:10.1039/d3ma00281k.
 38. Sebastián, N., Čopič, M. & Mertelj, A. Ferroelectric nematic liquid crystalline phases I . INTRODUCTION. (2022).
 39. Jamain, Z., Azman, A. N. A., Razali, N. A. & Makmud, M. Z. H. A Review on Mesophase and Physical Properties of Cyclotriphosphazene Derivatives with Schiff Base Linkage.

- Crystals* **12**, (2022).
40. Stadtlober, C. H. *UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA*.
 41. CTM_ Cristal Líquido.
 42. Federal, U., Rio, D. O., Do, G. & Lopes, L. D. SÍNTESE DE NOVOS CRISTAIS LÍQUIDOS COM O NÚCLEO 3, 5-DIFENILISOXAZOL E ANÁLISE DA RELAÇÃO 3, 5-DIFENILISOXAZOL E ANÁLISE DA RELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADE. (2022).
 43. Phases, N. / Ltxlg & U \ Vwdo 3Kdvhv. 1–6.
 44. Razali, N. A. & Jamain, Z. Liquid crystals investigation behavior on azo-based compounds: A review. *Polymers (Basel)*. **13**, (2021).
 45. Gerais, A. Fluidos complexos na matéria condensada : os cristais líquidos. **43**, 1–11 (2021).
 46. Devadiga, D. & Ahipa, T. N. Recent synthetic advances in pyridine-based thermotropic mesogens. *RSC Adv*. **9**, 23161–23228 (2019).
 47. de Domingo, E. *et al.* Modulating Organic/Inorganic Segregation in Columnar Mesophases. *Cryst. Growth Des.* **23**, 6812–6821 (2023).
 48. Termine, R. & Golemme, A. Charge mobility in discotic liquid crystals. *International Journal of Molecular Sciences* vol. 22 1–51 at <https://doi.org/10.3390/ijms22020877> (2021).
 49. Termine, R. & Golemme, A. Charge mobility in discotic liquid crystals. *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 1–51 (2021).
 50. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ LUMINESCENTES E GELIFICANTES LUMINESCENTES E GELIFICANTES Dimeric Ionic Liquid Crystals With Luminescence And Gelling Properties. (2022).
 51. Yuvaraj, A. R., Lee, W. & Kumar, S. *Unconventional liquid crystals: chemical aspects. Unconventional Liquid Crystals and their Applications* (2021). doi:10.1515/9783110584370-002.
 52. Liquid, B., Helvetica, C., Acta, C., Präsang, C. & Bruce, D. W. Article : Halogen-Bonded

- Liquid Crystals. (2023).
53. Helwig, N. E., Hong, S. & Hsiao-wecksler, E. T. Advanced functional Liquid Crystals. doi:10.1002/adma.202109063.This.
 54. Sharma, V. S. *et al.* Calixarene Functionalized Supramolecular Liquid Crystals and Their Diverse Applications. *ACS Omega* **7**, 45752–45796 (2022).
 55. Lu, Y. C., Hsu, H. F. & Lai, L. L. Unconventional approaches to prepare triazine-based liquid crystal dendrimers. *Nanomaterials* **11**, 1–14 (2021).
 56. Lehmann, M., Gearba, R. I., Koch, M. H. J. & Ivanov, D. A. Semiflexible Star-Shaped Mesogens as Nonconventional Columnar Liquid Crystals. *Chem. Mater.* **16**, 374–376 (2004).
 57. Lambov, M., Hensiek, N., Pöppler, A. C. & Lehmann, M. Columnar Liquid Crystals from Star-Shaped Conjugated Mesogens as Nano-Reservoirs for Small Acceptors. *Chempluschem* **85**, 2219–2229 (2020).
 58. De, J. *et al.* Blue Luminescent Organic Light Emitting Diode Devices of a New Class of Star-Shaped Columnar Mesogens Exhibiting π - π Driven Supergelation. *J. Phys. Chem. C* **122**, 23659–23674 (2018).
 59. Alshubramy, M. A., Alamry, K. A. & Hussein, M. A. An overview of the synthetic strategies of C₃-symmetric polymeric materials containing benzene and triazine cores and their biomedical applications. *RSC Adv.* **13**, 14317–14339 (2023).
 60. Rasayan, P. Star-shaped Blue Emitting Truxene-based Discotic Liquid Crystalline Molecules : Synthesis , Self - assembly , and Electroluminescence Studies Prayogik Rasayan. **07**, 66–74 (2023).
 61. Özdemir, A. D., Kaiser, S., Neumann, T., Symalla, F. & Wenzel, W. Systematic kMC Study of Doped Hole Injection Layers in Organic Electronics. *Front. Chem.* **9**, 1–8 (2022).
 62. Sasaki, T. *et al.* mechanism in organic light-emitting diodes. 1–8.
 63. Becker, D. Classificação dos materiais. *Classif. dos Mater.* 6–22 (2016).
 64. Esperidião, P. M. H. Comportamento do diodo.
 65. Yadav, R. A. K., Dubey, D. K., Chen, S. Z., Liang, T. W. & Jou, J. H. Role of Molecular

- Orbital Energy Levels in OLED Performance. *Sci. Rep.* **10**, 1–15 (2020).
66. Palacio, M. P. da S. Influência de nanopartículas de ferritas na fotoluminescência de filmes finos de P3HT:PCBM. **2507**, 1–9 (2020).
67. Lin, B.-Y. *et al.* Effects of electron transport layer thickness on light extraction in corrugated OLEDs. *Opt. Express* **30**, 18066 (2022).
68. Fadavieslam, M. R. The effect of thickness of light emitting layer on physical properties of OLED devices. *Optik (Stuttg.)* **182**, 452–457 (2019).
69. UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA INSTITUTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA Bruno Souza Zanatta Bruno Souza Zanatta. (2021).
70. Zacharioudaki, D. E., Fitis, I. & Kotti, M. Review of Fluorescence Spectroscopy in Environmental Quality Applications. *Molecules* **27**, (2022).
71. Hussain, N. *et al.* Introduction to phosphors and luminescence. *Rare-Earth-Activated Phosphors: Chemistry and Applications* (2022). doi:10.1016/B978-0-323-89856-0.00008-0.
72. Ha, J. M., Hur, S. H., Pathak, A. & Jeong, J. Recent advances in organic luminescent materials with narrowband emission. (2021) doi:10.1038/s41427-021-00318-8.
73. Fu, Y., Liu, H., Tang, B. Z. & Zhao, Z. Realizing efficient blue and deep-blue delayed fluorescence materials with record-beating electroluminescence efficiencies of 43.4%. (2023) doi:10.1038/s41467-023-37687-3.
74. Mohd Yusof Chan, N. N., Idris, A., Zainal Abidin, Z. H., Tajuddin, H. A. & Abdullah, Z. White light employing luminescent engineered large (mega) Stokes shift molecules: a review. *RSC Adv.* **11**, 13409–13445 (2021).
75. Perego, J. *et al.* Highly luminescent scintillating hetero-ligand MOF nanocrystals with engineered Stokes shift for photonic applications. *Nat. Commun.* **13**, 1–10 (2022).
76. Brand, L. & Johnson, M. L. An Introduction to Fluorescence Spectroscopy. 15 (2011).
77. Hall, S. & Dixon, A. Microwave synthesis and photophysical characterization of heteroleptic iridium complexes for applications in OLEDs and LECs Microwave synthesis and photophysical characterization of heteroleptic iridium complexes for applications in OLEDs and LECs. (2023).

78. Física, P. D. E. P. E. M. Estados Estacionários Múltiplos de Fluorescência e Fosforescência em Pequenos Domínios de Moléculas Orgânicas Derivados de Fenazina Estados Estacionários Múltiplos de Fluorescência e Fosforescência em Pequenos Domínios de Moléculas Orgânicas Derivados de . (2019).
79. Amarachi, A. Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Int. J. Appl. Biol. Pharm. Technol.* **1**, 1–7 (2020).
80. Chauhan, A. Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. *J. Anal. Bioanal. Tech.* **5**, (2014).
81. Harlow, G. S., Lundgren, E. & Escudero–Escribano, M. Recent advances in surface x–ray diffraction and the potential for determining structure–sensitivity relations in single–crystal electrocatalysis. *Curr. Opin. Electrochem.* **23**, 162–173 (2020).
82. Suzuki, Y. *et al.* Symmetry prediction and knowledge discovery from X–ray diffraction patterns using an interpretable machine learning approach. *Sci. Rep.* **10**, 1–11 (2020).
83. Ahmad, V. *et al.* Charge and exciton dynamics of OLEDs under high voltage nanosecond pulse: towards injection lasing. *Nat. Commun.* **11**, (2020).
84. Mori, T. & Mizutani, T. Carrier transport behavior in OLED. *Nanotechnol. Nano–Interface Control. Electron. Devices* 133–155 (2003) doi:10.1016/B978–044451091–4/50010–8.
85. *Cristian Andrey Momoli Salla.*
86. Eccher, J. 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 Florianópolis 2018. <http://portalbu.ufsc.br/ficha>.
87. Xia, Y. & Dai, S. Review on applications of PEDOTs and PEDOT:PSS in perovskite solar cells. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **32**, 12746–12757 (2021).
88. Mesophases, S. M. *et al.* Striking Increase of Hole Mobility Upon Metal Coordination to Tri–. 1–42 (2020).
89. Li, Y. *et al.* Thiophene–fused polyaromatics: Synthesis, columnar liquid crystal, fluorescence and electrochemical properties. *Chem. Sci.* **11**, 4695–4701 (2020).
90. Qu, T. *et al.* Crystallization Behaviors of Conjugated Polymers. (2023).

91. Ichikawa, T., Kuwana, M. & Suda, K. Chromonic Ionic Liquid Crystals Forming Nematic and Hexagonal Columnar Phases. *Crystals* **12**, (2022).
92. Li, G. *et al.* Synthesis, Photophysics and Tunable Reverse Saturable Absorption of Bis-Tridentate Iridium(III) Complexes via Modification on Diimine Ligand. *Molecules* **28**, (2023).
93. Rasmussen, A. P., Wenzel, G., Hornekær, L. & Andersen, L. H. Gas-phase electronic action absorption spectra of protonated oxygen-functionalized polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs). *Astron. Astrophys.* **674**, (2023).
94. Valter, M., Wickman, B. & Hellman, A. Published as part of The Journal of Physical Chemistry virtual special issue Emily A. Carter Festschrift. *J. Phys. Chem. C* **125**, 1355–1360 (2021).
95. de Souza, I. L. G. & Rodriguez-Esquerre, V. F. Wavelength-selective near unity absorber based on fabry-pérot nanoresonators. *J. Microwaves, Optoelectron. Electromagn. Appl.* **20**, 219–227 (2021).
96. Hamood Al-Behadili, W. K., Jawad, Y. M. & Abdul Whaab, W. S. Effect of Solvent on Intensity of Absorption and Fluorescence of Eosin Y Dye and Spectral Properties of Eosin Y Dye. *J. Med. Chem. Sci.* **6**, 322–334 (2023).
97. Butt, M. A. Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration. *Coatings* **12**, (2022).

