



Rian Esteves Aderne

**Desenvolvimento e caracterização de OLEDs
no infravermelho próximo e de dispositivos orgânicos
de *up-conversion* do infravermelho próximo para o visível**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona



Rian Esteves Aderne

**Desenvolvimento e caracterização de OLEDs
no infravermelho próximo e de dispositivos orgânicos
de *up-conversion* do infravermelho próximo para o visível**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Profa. Sônia Renaux Wanderley Louro

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Jiang Kai

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Cristiano Legnani

UFJF

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 15 de junho de 2018.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Rian Esteves Aderne

Possui bacharelado em Física pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2010) e Mestrado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2013). Tem experiência na área da eletrônica orgânica com destaque para a deposição de filmes finos, a caracterização de através de técnicas como: voltametria cíclica, espectroscopia Vis-NIR, perfilometria e a fabricação de dispositivos orgânicos como: OLEDs, fotodetectores orgânicos (OPDs) e dispositivos orgânicos conversores de luz infravermelho próximo para o visível (OUDs).

Ficha Catalográfica

Aderne, Rian Esteves

Desenvolvimento e caracterização de OLEDs no infravermelho próximo e de dispositivos orgânicos de *up-conversion* do infravermelho próximo para o visível / Rian Esteves Aderne; orientador: Marco Cremona. – 2018.

198: il.(color.) ; 30 cm

Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2018.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Eletrônica orgânica. 3. Filmes finos. 4. Infravermelho próximo 5. Complexos beta-dicetonatos de lantanídeos 6. Transferência de energia. 7. Eletroluminescência. 8. OLED. 9. Up-conversion. 10. Cianina. 11. Naftalocianina I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Primeiramente ao DEUS Pai, nosso Salvador Jesus Cristo, nosso SENHOR;

Aos meus pais Ricardo e Elizabeth, e aos meus irmãos, Eric e Lucas, pelo apoio incondicional, pelo amor e pelo incentivo durante as minhas crises emocionais;

Em especial à minha namorada, amiga, confidente e companheira Malu pelo: carinho, incentivo, apoio, compreensão e amor.

Ao meu orientador e professor Dr. Marco Cremona pelo seu exemplo de seriedade e de responsabilidade para os compromissos acertados e para a pesquisa científica em geral. Sou muito grato pela sua orientação, pelas gratificantes discussões e pela passagem de conhecimento.

Aos colaboradores deste trabalho, eu sou grato a Dra. Emy Niyama, ao Prof. Jiang Kai, ao Prof. Cristiano Legnani, a Dra. Mônica Melquiades, ao Dr. Roland Hany, Prof. Frank Nüesch, Dra. Sandra Jenastch, Karen Strassel e Adrian Kaiser.

Sou grato à parceria de trabalho com o Zubair Ahmed, ex pós-doc em nosso grupo com o qual trabalhamos muito em dispositivos *OLEDs* baseados em complexos de lantanídeos de Neodímio, Itérbio e Érbio.

Ao Dr. Roland Hany e ao Prof. Frank Nüesch por me proporcionarem a oportunidade de estagiar no laboratório de Funcionalização de Polímeros no EMPA em Zurique. Sou imensamente grato por esta experiência de trabalhar em um laboratório de ponta e de absorver parte da filosofia de trabalho europeia. Agradeço pela recepção e por todo o suporte que encontrei por lá.

Sou grato a Sully, por me ajudar e me incentivar na parte final do meu doutorado. Sou grato pelo uso do laser de infravermelho e pela sua paciência em virmos trabalhar durante os sábados.

Aos meus colegas do LOEM pela ajuda durante esta caminhada e pelo incentivo nesta parte final da tese. Zubair Ahmed, Harold Camargo, Rafael dos Santos, Arthur Barreto, Leonardo Garcia, Flávio Lopes e Aline Magalhães.

Aos meus amigos do departamento, pelos cafés seguidos de conversar despretenciosas e outras até muito construtivas.

Aos funcionários do Departamento de Física, pela ajuda de todos os dias.

Sou grato a CAPES, ao CNPq, ao RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces) e a FAPERJ pelo apoio financeiro, e à PUC-Rio pela utilização das instalações e laboratórios.

Resumo

Aderne, Rian Esteves; Cremona, Marco. **Desenvolvimento e caracterização de OLEDs no infravermelho próximo e de dispositivos orgânicos de *up-conversion* do infravermelho próximo para o visível**. Rio de Janeiro, 2018. 198p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A tecnologia dos diodos orgânicos emissores de luz (*OLEDs*), é hoje amplamente estabelecida, com aplicações em displays e em iluminação. Além da emissão no espectro visível, podemos destacar também os materiais orgânicos com emissão e/ou absorção no espectro infravermelho. O desenvolvimento destes novos semicondutores orgânicos é impulsionado devido às novas demandas de produtos e aplicações em áreas estratégicas como: displays infravermelhos e no setor da defesa. Partindo destas motivações, este trabalho de tese realizou dois estudos na área dos dispositivos orgânicos no infravermelho. O primeiro consistiu no estudo sistemático de *OLEDs* com emissão no espectro do infravermelho próximo (NIR), baseados em novos complexos orgânicos de beta-dicetonas de íons de Itérbio, Érbio e Neodímio, utilizando diferentes ligantes orgânicos como tta, dbso, dpso, dbm, bga, entre outros. Os complexos exibem emissões em 982nm, 1535nm e 1064nm, característicos das transições $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ dos íons de Yb, Er e Nd, respectivamente. Para melhorar a eficiência de emissão dos NIR-*OLEDs* foi empregado o conceito de dupla co-deposição na camada emissora, que consiste em utilizar uma sequência de duas co-deposições na fabricação do dispositivo. Duas matrizes orgânicas, as moléculas TcTa e TPBi, foram escolhidas com a finalidade de melhorar o equilíbrio de transporte dos portadores de cargas nos NIR-*OLEDs* fabricados e, desta forma, aumentar o desempenho dos dispositivos. A irradiância máxima variou de $0,3\mu\text{W}/\text{cm}^2$ em 1535nm para o *OLED* baseado no $[\text{Er}(\text{dbm})_3\text{tppo}]$ até $6,30\mu\text{W}/\text{cm}^2$ em 980nm para o *OLED* baseado no $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$. As eficiências variaram de 0,016% no caso do *OLED* de Érbio à 0,05% para o dispositivo de Itérbio. Os valores encontrados estão de acordo com a literatura e, no caso dos complexos de Érbio, são melhores. A segunda proposta de trabalho consistiu no estudo e no desenvolvimento de dispositivos orgânicos conversores do NIR para visível, conhecidos como *OUDs* (*Organic Upconverter Devices*). Estes dispositivos são constituídos pela junção em tandem de um fotodetector orgânico (*OPD*) com um *OLED*. O mecanismo de funcionamento do *OUD* foi concebido para emitir luz visível apenas quando este for irradiado por luz infravermelha. No caso dos *OUDs*, vale destacar o dispositivo baseado na molécula Cy7-T da família das heptometina

cianinas, com absorção em 830nm. O dispositivo apresentou resultados muito promissores, como por exemplo, uma razão entre as densidades de corrente quando irradiado por luz IR e no escuro ($J_{\text{NIR}}/J_{\text{DARK}}$) na ordem de 10^3 e uma razão de brilho ($L_{\text{NIR}}/L_{\text{DARK}}$) de 10^4 . A eficiência deste *OUD*, dada pela conversão de fótons NIR incidentes para fótons visíveis emitidos, foi de 0,61% a 10V, valor que é comparável com os melhores valores da literatura. Nesta tese, foi implementado também, um sistema para a medição do tempo de resposta dos *OUDs* quando excitados por um laser no infravermelho com diferentes frequências de repetição. Para uma frequência de 30Hz, por exemplo, o tempo em que a intensidade de emissão do *OUD* cresce de 10% até 90% do seu valor máximo é da ordem de 1,19ms. Além disso, também foram fabricados também *OUDs* transparentes (*TOUDs*) de área grande ($1,5\text{cm}^2$) baseados na molécula Cy7-T.

Palavras-chave

OLED; NIR; *up-conversion*; OUD, eletroluminescência; filmes finos; complexos beta-dicetonatos de lantanídeos; cianinas; ftalocianinas.

Abstract

Aderne, Rian Esteves; Cremona, Marco (Advisor). **Development and characterization of near-infrared OLEDs and near-infrared to visible organic up-conversion devices.** Rio de Janeiro, 2018. 198p. PhD. Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The technology of organic light emitting diodes (*OLEDs*), is now widely established, with applications in displays and lighting. Besides the emission in the visible spectrum, we can also highlight the organic materials with emission and/or absorption in the infrared spectrum. The development of these new organic semiconductors is driven by the new demands of products and applications in strategic areas such as: infrared displays and in the defense sector. Based on these motivations, this work of thesis carried out two studies in the area of organic devices in the infrared. The first consisted in the systematic study of *OLEDs* with emission in the near infrared spectrum (NIR), based on new organic beta-diketone complexes of Ytterbium, Erbium and Neodymium ions using different organic binders such as tta, dbso, dpso, dbm, bga, among others. The complexes exhibit emissions at 982nm, 1535nm and 1064nm, characteristic of the transitions $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ of the Yb, Er and Nd ions respectively. In order to improve the emission efficiency of NIR-*OLEDs*, the concept of double co-deposition was used in the emitter layer, which consists in using a sequence of two co-depositions in the manufacture of the device. Two organic matrices, the molecules TcTa and TPBi, have been chosen for the purpose of improving the transport balance of the charge carriers in the fabricated NIR-*OLEDs* and thereby increasing the performance of the devices. The maximum irradiance varied from $0.3\mu\text{W}/\text{cm}^2$ at 1535nm for *OLED* based on [Er(dbm)₃tppo] to $6.30\mu\text{W}/\text{cm}^2$ at 980nm for *OLED* based on [Yb(tta)₃dpso]. Efficiencies ranged from 0.016% in the case of Erbium *OLED* to 0.05% for the Ytterbium device. The values found are in agreement with the literature and, in the case of Erbium complexes, are better. The second work proposal consisted of the study and development of organic NIR to visible converters, known as *OULDs* (Organic Upconverter Devices). These devices consist of the tandem junction of an organic photodetector (*OPD*) with an *OLED*. The operating mechanism of the *OULD* is designed to emit visible light only when it is irradiated by infrared light. In the case of *OULDs*, it is worth mentioning the device based on the Cy7-T molecule of the heptomethine cyanine family, with absorption at 830nm. The device showed very promising results, such as a ratio of current densities when irradiated by IR and dark light ($J_{\text{NIR}}/J_{\text{DARK}}$) on the order of 10^3

and a brightness ratio ($L_{\text{NIR}}/L_{\text{DARK}}$) of 10^4 . The efficiency of this *OUD*, given by the conversion of incident NIR photons to visible photons emitted, was 0.61% to 10V, a value that is comparable with the best values in the literature. In this thesis, a system was also implemented for measuring the response time of *OUDs* when excited by an infrared laser with different repetition frequencies. For a frequency of 30Hz, for example, the time the *OUD* emission intensity increases from 10% to 90% of its maximum value is of the order of 1.19ms. In addition, large area (1.5 cm²) transparent *OUDs* (*TOUDs*) based on the Cy7-T molecule were also manufactured.

Keywords

OLED; NIR; *up-conversion*; OUD, electroluminescence; thin films; beta-diketone lanthanides complexes; cyanine; naphthalocyanine.

Sumário

1.	Introdução e motivação	26
1.1.	Objetivos Gerais	31
1.1.1.	Objetivos Específicos	31
2.	Fundamentos teóricos	32
2.1.	Semicondutores orgânicos	32
2.1.1.	Condução elétrica nos semicondutores	35
2.1.1.1.	Transporte de portadores de carga	35
2.1.1.2.	Éxciton	37
2.2.	Espectro de Radiação Eletromagnética	38
2.3.	Luminescência	41
2.3.1.	Fotoluminescência	41
2.3.2.	Eletroluminescência	43
2.4.	Unidades fotométricas vs Unidades radiométricas	45
2.4.1.	Resposta fotópica versus resposta escotópica	46
2.5.	Complexos orgânicos de Lantanídeos	47
2.5.1.	Níveis de energia dos íons lantanídeos	47
2.5.2.	Complexos beta-dicetonas de lantanídeos	49
2.5.3.	Transferência de energia	50
2.5.4.	Transferência de energia em complexos de lantanídeos	52
2.6.	Dispositivos orgânicos OLEDs, OPDs e OUDs	54
2.6.1.	OLEDs	54
2.6.1.1.	Mecanismos de funcionamento de um OLED	55
2.6.1.2.	Eficiência de um OLED	60
2.6.2.	OPDs	61
2.6.2.1.	Mecanismo de funcionamento OPD	62
2.6.2.2.	Mecanismos de recombinação de éxcitons	64
2.6.2.3.	Caracterizações dos OPDs	65
2.6.3.	OUDs	66
2.6.3.1.	Caracterizações dos OUDs	69
3.	Materiais e Métodos	71
3.1.	Materiais Utilizados	71
3.1.1.	Moléculas emissoras de radiação infravermelha	72
3.1.2.	Moléculas orgânicas sensíveis à radiação infravermelha próxima	73
3.1.3.	Demais materiais orgânicos utilizados na tese	74
3.2.	Preparação de substratos	77
3.3.	Deposição de Filmes Finos	78
3.3.1.	Deposição por evaporação termorresistiva	78
3.3.1.1.	Técnica de co-deposição	80
3.3.2.	Deposição por spin coating	82
3.3.2.1.	Deposição de TiO ₂	83
3.4.	Técnicas de caracterização dos filmes fabricados	84

3.4.1.	Perfilômetria	84
3.4.2.	Voltametria Cíclica	85
3.4.3.	Espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir	86
3.4.4.	Espectroscopia de Fotoluminescência	88
3.5.	Técnicas de caracterização dos dispositivos orgânicos	90
3.5.1.	Caracterizações de OLEDs	90
3.5.1.1.	Medidas elétricas fotométricas e radiométricas	90
3.5.1.2.	Espectroscopia de Eletroluminescência	91
3.5.2.	Caracterizações de OPDs	92
3.5.3.	Caracterizações de OUDs	93
3.5.3.1.	Medidas elétricas e fotométricas	93
3.5.3.2.	Medida de tempo de resposta	94
4.	Resultados e Discussões: NIR-OLEDs	95
4.1.	Caracterização dos complexos de lantanídeos	95
4.1.1.	Medidas de absorção	96
4.1.2.	Espectro de Fotoluminescência (PL)	99
4.1.3.	Determinação dos estados tripletos	101
4.1.4.	Determinação dos níveis de energia HOMO e LUMO	105
4.2.	OLEDs baseados nos complexos de Itérbio	107
4.2.1.	Otimização da arquitetura do OLED de [Yb(tta) ₃ dpsO]	113
4.3.	OLEDs baseados nos complexos de Érbio	122
4.4.	OLEDs baseados nos complexos de Neodímio	127
5.	Resultados e Discussões: NIR-OPDs & NIR-Vis OUDs	135
5.1.	Materiais orgânicos absorvedores no NIR	135
5.1.1.	Espectro de absorção(Vis-NIR) e níveis de energia	135
5.2.	Dispositivos baseados nas moléculas *Cy7-P e Cy7-T	137
5.2.1.	Fotodetectores orgânicos (OPDs)	137
5.2.2.	Dispositivo orgânico conversor de luz NIR-Vis (OUDs)	143
5.2.2.1.	Estudo da resposta dos OUDs com a intensidade de excitação NIR	150
5.2.2.2.	Tempo de resposta do OUD	155
5.2.2.3.	OUDs transparentes (TOUDs)	160
5.3.	Dispositivos baseado na molécula SnNC	165
5.3.1.	OPD baseados no SnNC	165
5.3.2.	OUDs baseados na molécula SnNC	170
6.	Considerações Finais	176
7.	Referências bibliográficas	182
8.	Apêndice	193

Lista de Figuras

- Figura 1.1 - a. Produtos que utilizam a tecnologia OLED como a SmartTV LG em substratos curvos b. Equipamento portáteis com telas de OLED flexíveis de uso militar exclusivo. 28
- Figura 2.1 - a. Pentaceno (molécula pequena) e b. Polipirrol (polímero). 33
- Figura 2.2 - a. Representação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono com hibridização sp^2 e p_z b. Representação dos níveis de energia para os estados ligantes σ e π e os estados antiligantes σ^* e π^* . 33
- Figura 2.3 - Representação dos orbitais não-localizados π em um polímero Polipirrol. 34
- Figura 2.4 - Ilustração do mecanismo de transporte por *hopping* e a distribuição gaussiana de desordem da densidade de estados $D(E)$. 36
- Figura 2.5 - Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos. Éxcitons de Frenkel localizados em uma única molécula, excitons CT ligeiramente localizada sobre duas ou várias moléculas adjacentes e éxcitons de Wannier Mott altamente não-localizado com um raio superior ao parâmetro de rede. 37
- Figura 2.6 - Representação dos momentos angulares dos éxcitons de singleto e de tripleto. 38
- Figura 2.7 - Espectro eletromagnético com o destaque para o regime do infravermelho e suas subdivisões, infravermelho próximo, infravermelho médio e o infravermelho distante. 39
- Figura 2.8 - Exemplos de aplicações no infravermelho a. Espectro de atenuação de potência para uma fibra óptica, com ênfase nas janelas de transmissão ópticas (figura modificada do site^[40]). e b. espectro de radiação solar(figura modificada do site^[41]). 40
- Figura 2.9 - Diagrama de Jablonski ilustrando as transições eletrônicas presentes em uma molécula desde o processo de absorção a até processos de decaimento radiativos ou não radiativos. 42
- Figura 2.10 - Diagrama do processo de formação do éxciton, recombinação e emissão. 44
- Figura 2.11 - a. Curvas de eficiência luminosa para os regimes de visão do olho humano Fotópica e Escotópica. b. Diagrama de cromaticidade CIE 1931. 47

Figura 2.12 - Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes ^[49] com destaque para as transições dos íons estudados nesta tese.	48
Figura 2.13 - Fórmula estrutural básica a. de um quelato de beta-dicetona e b. de um complexo.	49
Figura 2.14 - Ilustração da superposição entre os espectros de emissão do doador com o de absorção do aceitador.	50
Figura 2.15 - Diagrama de transferência de energia por i. Forster e ii. Dexter	51
Figura 2.16 - Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon lantanídeo.	53
Figura 2.17 - Esquema estrutural de um OLED multicamada.	54
Figura 2.18 - Mecanismos de funcionamento no OLED. 1. Injeção, 2. Transporte, 3. Formação do éxciton, 4. Recombinação de cargas e emissão luminosa.	55
Figura 2.19 - Esquema dos processos de injeção termiônica e injeção por tunelamento em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal. ϕ corresponde à altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.	56
Figura 2.20 - a. Comportamento da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para o funcionamento de um OLED b. Regimes de transporte de cargas para o funcionamento do <i>OLED</i> .	58
Figura 2.21 - Exemplo de medidas de tensão e corrente em um fotodiodo no escuro e sob iluminação ^[72] .	61
Figura 2.22 - Representação do mecanismo de funcionamento de um OPD através do diagrama de banda rígido de energia. 1. Absorção do fóton 2. Formação do éxciton 3. Deslocamento do éxciton no doador, 4. Aproximação à interface 5. Dissociação do éxciton 6. Transporte e extração das cargas negativas no LUMO do aceitador e positivas no HOMO do doador.	63
Figura 2.23 - Possíveis interfaces entre doador e aceitador para um OPD i) Na estrutura de bicamada, onde são representadas as 4 etapas que envolvem os processos de criação e dissociação do éxciton, 1. Incidência e criação do éxciton, 2. deslocamento do éxciton no doador, 3. Dissociação do éxciton na interface 4. Transporte das cargas no aceitador e positivas no doador; ii) mistura e iii) superposição entre mistura & bicamada	64

- Figura 2.24 - Exemplos de responsividade para fotodetectores inorgânicos, como: Si, Ge e InGaAs. 66
- Figura 2.25 - Representação de um *OULD* a. não transparente e b. transparente. 67
- Figura 2.26 - Exemplificação do mecanismo de funcionamento do *OULDs* através do diagrama de bandas de energia. 68
- Figura 2.27 - Representação esquemática do pulso de excitação e da resposta do fotodetector. 70
- Figura 3.1 - Apresentação das fórmulas químicas e estruturas das séries de complexos de Itérbio, Érbio e Neodímio. 73
- Figura 3.2 - Representação da fórmula estrutural das moléculas de cianinas *Cy7-P e Cy7-T e da molécula de Naftalocianina SnNC. 74
- Figura 3.3 - a. representação de um substrato litografado de ITO sobre vidro para três pequenos dispositivos com area ativa de 2 a 4 mm². b. substrato de ITO sobre vidro para um dispositivo de grande area ativa entorno de 225mm². 76
- Figura 3.4 - Representação das etapas necessárias para o encapsulamento de dispositivo OLEDs e OPVs. i.) vidro para o encapsulamento, ii) fita kapton e dissecante são colocados na cavidade do vidro, iii) cola de encapsulamento é passada nas extremidades do vidro, iv) um alinhamento do vidro com o substrato com o dispositivo é feito, v) o vidro é colocado sobre o dispositivo e posto para a secagem da cola de encapsulamento. 77
- Figura 3.5 - a. Fotografia do sistema de deposição Leybold 300 acoplada a uma *glovebox* Mbraum, b. a câmara de deposição, c. as 5 disposições possíveis para a colocação de cadinhos na câmara de deposição. 78
- Figura 3.6 - a. Representação da superposição dos espectros de emissão (PL) da matriz com a absorção (Abs) do dopante em uma camada codepositada b. Diagrama de Jablonski com a representação da transferência de energia. c. Representação esquemática da codeposição com destaque para a posição dos sensores de taxa de deposição e dos cadinhos da matriz(M) e dopante(D). 81
- Figura 3.7 - a. Equipamento de deposição por spin coating da empresa Headway Research Inc. b. Para materiais orgânicos sensíveis a presença de umidade e de oxigênio, um pequeno sistema “*home-made*” de spin coating foi desenvolvido para que possa ser usado dentro da *glovebox*. 83
- Figura 3.8 - Exemplificação de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda λ_g , do *gap*. Em detalhe, o diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO, cuja diferença resulta 87

no valor de *gap*.

- Figura 3.9 - Representação esquemática do Espectrofluorímetro da PTI: 1. Lâmpada de arco de Xe 150 Watts; 2. Fendas ajustáveis; 3. Modulo monocromador de excitação; 4. Câmara da amostra; 5. Lentes para focalização; 6. Suporte para a amostra; 7. Modulo monocromador de emissão; 8. Fotomultiplicadora; 9. Detector infravermelho InGaAs. 88
- Figura 3.10 - a. Esquema do posicionamento dos filtros ópticos para medidas de infravermelho b. Gráficos de transmitância para os filtros de excitação e emissão usados nesta tese. 90
- Figura 3.11 - a. Representação de dois sistemas de medidas de potencia e de luminância (1.) Detector de Silicio (Newport 918-UV) para Vis ou Germânio (Newport 918-IR) para NIR (2.) Par de lentes convergentes (3.) Representação de um *OLED* devidamente conectado (4.) Medidor Konica Minolta LS-100 (5.) Powermeter Modelo 1936-C Newport (6.) Keithley modelo 2400 b. ilustração do programa de controle e aquisição customizado em Labview no LOEM. 91
- Figura 3.12 - a. Esquema da montagem de eletroluminescência para *OLEDs* emissores no NIR, em destaque o posicionamento do *chopper* e b. porta amostra para *OLEDs* 92
- Figura 3.13 - Representação do sistema de medição de Tensão, corrente e luminância para um *ODUs* excitado com um laser de diodo. Aonde 1. *ODU* encapsulado 2. filtros neutros reflexivos 3. Filtros de diodo 4. Konica Minolta LS-100 5. Fonte Keithley. 93
- Figura 3.14 - Esquema do sistema de medição do tempo de resposta do *ODU*. 94
- Figura 4.1 - Comparação entre os espectros de absorção para filmes finos baseados na série de complexos de Itérbio. No lado esquerdo, é apresentada a fórmula do quelato e a direita a fórmula dos ligantes auxiliares utilizados nos complexos. 97
- Figura 4.2 - Comparação entre os espectros de absorção normalizada para os complexos de Érbio formados a partir dos ligantes tta e dbm. Ao lado direito são apresentadas as fórmulas dos complexos de Érbio. 98
- Figura 4.3 - Comparação entre os espectros de absorção dos complexos de Neodímio. O complexo de $[Nd(hfaa)_3(tppo)_2]$ apresenta máximo de absorção localizado a 310nm proveniente do ligante hfaa, enquanto que os outros dois complexos apresentam o máximo de absorção localizado a 360nm referente ao ligante DBM. No lado direito são apresentadas as fórmulas dos complexos de Neodímio. 99
- Figura 4.4 - Comparação dos espectros de fotoluminescência entre os complexos de Itérbio para amostras sob a forma de filmes finos. 100

- Figura 4.5 - Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de $[\text{Er}(\text{tta})_3\text{tppo}]$ e $[\text{Er}(\text{dbm})_3\text{tppo}]$, ambos excitados em 380nm. 100
- Figura 4.6 - Comparação entre os espectros de fotoluminescência dos filmes finos dos complexos de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$, $[\text{Nd}(\text{dbm})_3 \text{phen}]$ e $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$. O complexo $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$ foi excitado a 330nm enquanto os outros dois complexos foram excitados a 380nm. 101
- Figura 4.7 - Espectros de PL dos complexos $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{bga})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{dpso})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{dbso})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a temperatura de 77K. As linhas verticais representam os pontos utilizados para a determinação do estado tripleto. 102
- Figura 4.8 - Diagrama de transferência de energia entre os estados tripletos dos ligantes para o íon de Itérbio. 103
- Figura 4.9 - Diagrama esquemático dos níveis de energia dos complexos de Érbio. Nele são destacados os níveis de singlete e tripleto dos ligantes orgânicos dbm, tta e tppo. 104
- Figura 4.10 - Diagrama de energia dos complexos de Neodímio. São destacados os níveis de singlete e tripleto dos ligantes dbm e hfaa e também os níveis de tripleto para os ligantes auxiliares: tppo, phen e ptso. 105
- Figura 4.11 - a. Voltamogramas referentes aos complexos de Itérbio. 1. $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 2. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{bga}]$ 3. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dbso}]$ 4. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$ 5. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{tppo}]$ b. a determinação do potencial de oxidação obtido através do onset de duas retas tangentes sobre a curva no voltamograma. 106
- Figura 4.12 - Espectros de absorção do complexo de $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$ e de PL do filme de TcTa. A região de superposição está tracejada. 108
- Figura 4.13 - Diagrama rígido de bandas de energia para o *OLED* de arquitetura 1. São representados os gaps de energia dos materiais assim como os valores dos níveis de energia. 109
- Figura 4.14 - Espectros de EL dos *OLEDs* baseados nos complexos de a. $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, b. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{bga}]$, c. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dbso}]$ e d. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{tppo}]$. 111
- Figura 4.15 - Espectro de EL do *OLED* baseado no complexo $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$. 112
- Figura 4.16 - Comparação entre as curvas de irradiância vs tensão entre os *OLEDs* baseados nos complexos de Itérbio. 112
- Figura 4.17 - Superposição entre os espectros de PL das matrizes TcTa e TPBi com o espectro de absorção do complexo $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$. As regiões de superposição estão tracejadas. 114

- Figura 4.18 - Diagrama de bandas rígidas de energia com a representação dos níveis de energia dos materiais empregados nas arquiteturas dos *OLEDs*. i. Representa o estudo realizado quanto ao tipo de transportador de buracos ii. Consiste na camada emissora composta por dupla codeposição iii. Estudo realizado para o transporte de elétrons. 116
- Figura 4.19 - Comparação entre as arquiteturas de 2 a 7 dos *OLEDs* a. curvas de densidade de corrente vs tensão e b. curvas de irradiância vs tensão. 117
- Figura 4.20 - Comparação entre arquiteturas 3 e 6 referentes ao transporte de buracos pelos materiais β -NPB e TAPC. a. Comparação entre as densidades de corrente e b. Comparação entre as irradiâncias. 118
- Figura 4.21 - Comparação entre os materiais utilizados para o transporte de elétrons Alq₃, TPBi e 3TPYMB para as arquiteturas 3, 5 e 7. a. comparação entre as densidade de corrente e b. comparação entre as irradiâncias. 119
- Figura 4.22 - Espectro de EL do *OLED* de arquitetura 7 baseado no complexo [Yb(tta)₃dpsol]. 120
- Figura 4.23 - Comparação entre as curvas de irradiância vs a densidade de corrente para os *OLEDs* de diferentes arquiteturas. 121
- Figura 4.24 - Superposição dos espectros de PL das matrizes TcTa e TPBi com os espectros de absorção do complexos de Érbio. 123
- Figura 4.25 - Diagrama rígido de bandas de energia do *OLED* de [Er(dbm)₃tppo] com a arquitetura 3. 123
- Figura 4.26 - Espectros de eletroluminescência de *OLEDs* baseados nos complexos de Érbio. a. *OLED* [Er(tta)₃tppo] e b. *OLED* [Er(dbm)₃tppo]. 124
- Figura 4.27 - Espectro de Eletroluminescência *OLED* [Er(dbm)₃tppo], onde se verifica uma banda de emissão a 411nm e uma banda larga e menor centrada a 555nm. 125
- Figura 4.28 - Comparação entre as curvas dos *OLEDs* baseados nos complexos de Érbio. a. Densidade de corrente vs tensão e b. Irradiância vs tensão. 125
- Figura 4.29 - a. Comparação das curvas da irradiância em função da densidade de corrente(J_{Corrente}) b. Comparação das curvas de eficiência radiométrica de corrente em função da densidade de corrente(J_{Corrente}). 126
- Figura 4.30 - Curvas de eficiência quântica externa para os *OLEDs* 127

- baseados nos complexos de érbio em função da tensão aplicada.
- Figura 4.31 - Diagrama rígido de bandas de energia do *OLED* de [Nd(dbm)₃phen] com a arquitetura 8. 128
- Figura 4.32 - a. Espectros de EL do *OLED* de [Nd(dbm)₃(ptso)₂] b. Comparação entre os espectros de PL e EL. 128
- Figura 4.33 - a. Espectro de eletroluminescência no espectro visível e no infravermelho. b. Intensidade de eletroluminescência em função do tempo para um *OLED* de arquitetura 8 a 15V, na figura inserida, observa-se a uma fraca emissão vermelha. 129
- Figura 4.34 - Superposição entre os espectros de PL das matrizes, TcTa e TPBi com os espectros de absorção dos complexos de Neodímio [Nd(dbm)₃phen], [Nd(dbm)₃(ptso)₂] e [Nd(hfaa)₃(tppo)₂]. 131
- Figura 4.35 - Espectro de EL do *OLED* de [Nd(dbm)₃phen] com arquitetura 1, onde se verifica a emissão no visível e a emissão no infravermelho. 131
- Figura 4.36 - a. Curvas de densidade de corrente (J_{Corrente}) e de irradiância e b. Curvas de eficiência radiométrica de corrente e EQE para o *OLED* de arquitetura 1 baseado no [Nd(dbm)₃ phen]. 132
- Figura 4.37 - a. Espectro de eletroluminescência do *OLED* de [Nd(hfaa)₃(tppo)₂] b. Comparação entre o espectro de eletroluminescência (EL) com o espectro de fotoluminescência (PL). 133
- Figura 4.38 - a. Curvas referentes à densidade de corrente (J_{Corrente}) e a irradiância e b. Curvas de eficiência radiométrica de corrente e EQE do *OLED* baseado no complexo [Nd(hfaa)₃(tppo)₂] para um comprimento de onda de 1064nm. 134
- Figura 5.1 - Representação da fórmula estrutural das moléculas de heptometina cianinas *Cy7-P e Cy7-T e da molécula de Naftalocianina SnNC. 135
- Figura 5.2 - a. Espectros de absorção dos filmes de *Cy7-P e Cy7-T, com máximos localizados 890 e 830nm respectivamente. b. Espectro de absorção do filme de SnNC com o máximo localizado a 875nm. 136
- Figura 5.3 - Diagrama de rígido de bandas de energia para *OPD* baseado no *Cy7-P. 138
- Figura 5.4 - Comparação entre as curvas de densidade de corrente vs a tensão aplicada nos *OPDs* baseados nas moléculas Cy7-T(a.) e *Cy7-P (b.) excitados com diferentes intensidades de radiação a 830nm. 139
- Figura 5.5 - Relação da densidade de fotocorrente em função da intensidade de radiação a 830nm, para o *OPD* baseado no Cy7-T (a.) 140

e no *Cy7-P(b.)

Figura 5.6 - a. Comparação entre o modulo das curvas $J \times V$ dos *OPDs* em função dos comprimentos de onda 830nm e 850nm utilizados como excitação. b. Destaque para os comprimentos de onda 830nm e 850nm no espectro de absorbância do Cy7-T e *Cy7-P. 141

Figura 5.7 - Comparação entre a responsividade dos *OPDs* de Cy7-T e *Cy7-P com fotodiodos de Silício e Germânio. Na imagem inserida são destacados os pontos de responsividade calculados dos *OPD* e projeções baseadas no espectro de absorção das moléculas Cy7-T e *Cy7-P. 142

Figura 5.8 - Dois esquemas representativos de um dispositivo *OUD*. 143

Figura 5.9 - Comparação entre medidas realizadas em *OUDs* de arquitetura 1 & 2 nas condições de escuro(DARK) e sob irradiação infravermelha(NIR) a. densidade de corrente(J_{Corrente}) vs tensão b. Irradiância vs tensão. 144

Figura 5.10 - Diagrama de funcionamento do dispositivo *OUD*, nos regimes: escuro e sob iluminação NIR. 145

Figura 5.11 - Curvas de densidade de corrente vs tensão e luminância vs tensão para os *OUDs* baseados na molécula Cy7-T (a,c) e na molécula *Cy7-P (c,d). 148

Figura 5.12 - Comparação entre os resultados de densidade de fotocorrente e da razão(NIR/Dark) para *OUDs* de Cy7-T e *Cy7-P em função da variação da intensidade de radiação NIR. a. J_{FC} do *OUD* de Cy7-T, b. J_{FC} do *OUD* de *Cy7-P, c. ($J_{\text{NIR}}/J_{\text{Dark}}$) do *OUD* de Cy7-T e d. ($J_{\text{NIR}}/J_{\text{Dark}}$) do *OUD* de *Cy7-P. 151

Figura 5.13 - Para determinados valores de tensão aplicada se observa um regime linear no *OUD* de a. Cy7-T e b. *Cy7-P. 152

Figura 5.14 - Razão da corrente fotogerada em função da intensidade de luz NIR para um valor de 6V de tensão aplicada. 153

Figura 5.15 - Eficiência de conversão do fóton infravermelho para um fóton visível em função do valor de tensão aplicado. 155

Figura 5.16 - Esquema do sistema de medição do tempo de resposta do *OUD*. 156

Figura 5.17 - Medidas de tempo de resposta para *OUDs* baseados em Cy7-T de entre duas distintas arquiteturas de *OPD* (a) heterojunção bicamada e (b) heterojunção mistura em função da frequência de repetição do laser de 998nm. 157

Figura 5.18 - a. Tempo de resposta para uma frequência de 30Hz aplicada no *OUDs*. A linha retangular representa o pulso do laser, 158

enquanto que em vermelho, a emissão visível do *OULD* bicamada. b. Tempos de subida e de descida para as duas arquiteturas de *OULDs* em função da frequência.

Figura 5.19 - a. Representação das camadas e espessuras no *TOUD* 161
e b. o mapa 2D de simulação de transmitância do *TOUD* em função da variação da espessura da última camada de Alq_3 .

Figura 5.20 - a. Simulação do espectro de transmitância total do 162
dispositivo *TOUD*. Comparação da espessura do C_{60} para uma espessura fixa de Alq_3 . b. Espectro de transmitância do inteiro dispositivo *TOUD*. Na fotografia inserida, a transparência do dispositivo.

Figura 5.21 - Resultados do *TOUD* de Cy7-T a. Curvas de densidade 163
de fotocorrente ($J_{Fotocorrente}$) vs tensão e b. Curvas de Luminância vs tensão em função das intensidade de radiação NIR incidente. c. Linearidade da densidade de fotocorrente ($J_{Fotocorrente}$) com a intensidade de radiação NIR e d. Curva da eficiência de converção de ftons no NIR para fótons visíveis (P2PCE) em função da tensão aplicada no *TOUD*.

Figura 5.22 - Fotos do *TOUD* (*OULD* transparente). a. Emissão visível 165
do *TOUD* quando excitado pelo laser 830nm e b. Através do modo noturno da câmara fotográfica, observa-se também o laser atravessando o dispositivo e incidindo no anteparo de papel.

Figura 5.23 - Diagrama de banda rígida para o *OPD* baseado na 166
molécula $SnNC$. A arquitetura fabricada consistiu na codeposição do C_{60} e $SnNC$.

Figura 5.24 - a. Diagrama rígido de bandas com ênfase no bloqueio de 167
buracos pelo C_{60} e um possível canal de percolação de buracos através do $SnNC$. b. Uma representação em 2D da distribuição do espacial das moléculas C_{60} e $SnNC$ na camada codepositada do *OPD*, com ênfase no canal de percolação de buracos através do $SnNC$.

Figura 5.25 - a. Densidade de Fotocorrente ($J_{Fotocorrente}$) vs tensão b. 168
Densidade de fotocorrente ($J_{Fotocorrente}$) vs intensidade de luz NIR.

Figura 5.26 - Diagrama de bandas de energia para o *OULD* baseado no 170
 $SnNC$. A arquitetura do *OULD* consiste em uma camada codepositada $C_{60} : SnNC$ como elemento sensível ao NIR e o *OLED* formado a partir do *NPB* e Alq_3 .

Figura 5.27 - a. Curvas de densidade de corrente ($J_{Corrente}$) vs tensão 171
em função do aumento da intensidade de excitação NIR b. Curvas de irradiância vs tensão em função da intensidade de excitação NIR c. Razão entre curvas de irradiância (I_{NIR}/I_{Dark}) vs tensão d. Espectro de EL do *OULD* em condições de escuro e de excitação no NIR.

Figura 5.28 - Representação do pulso de excitação do laser a 830nm e os espectros PL do Alq₃ e de transmitância do filtro utilizado para medida de EL do OUD de SnNC baseado na arquitetura 6. 172

Figura 5.29 - Representação do diagrama de bandas para o OUD de SnNC com uma configuração de mistura e bicamada. 173

Figura 5.30 - a. curvas de densidade de corrente e tensão em função da intensidade de excitação a 830nm. b. Curvas da densidade de fotocorrente e tensão c. Curvas de irradiância e tensão para excitações a 830nm d. Razão entre as medidas de irradiância para o OUD, com e sem a excitação a 830nm. 174

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Classificação dos tipos de luminescência quanto à fonte de excitação	41
Tabela 2.2 - Comparação entre os regimes Radiométrico e Fotométrico.	45
Tabela 2.3 - Transições dos níveis de energia dos íons lantanídeos	53
Tabela 3.1 - Lista dos diversos materiais utilizados na tese.	75
Tabela 4.1 - Valores dos níveis de energia LUMO, HOMO e gap para os complexos de Itérbio, Érbio e Neodímio.	107
Tabela 4.2 - Irradiância máxima e seus respectivos valores de tensão para os <i>OLEDs</i> baseados nos complexos de Itérbio.	113
Tabela 4.3 - Processo de otimização dos <i>OLEDs</i> de $[\text{Yb}(\text{tta})_3 \text{dpsO}]$.	115
Tabela 4.4 - Resumo dos principais resultados obtidos no estudo das diversas arquiteturas de <i>OLEDs</i> de $[\text{Yb}(\text{tta})_3 \text{dpsO}]$.	122
Tabela 4.5 - Comparação entre <i>OLEDs</i> baseados em complexos de Neodímio.	134
Tabela 5.1 - Níveis de energia dos materiais sensíveis ao infravermelho usados nesta tese.	137
Tabela 5.2 - Comparação de valores de absorção e de densidade de corrente.	141
Tabela 5.3 - Comparação entre Fotocorrente e Responsividade para <i>OPDs</i> a 3V.	142
Tabela 5.4 - Comparação entre os principais resultados dos <i>OPDs</i> fabricados.	149
Tabela 5.5 - Relação entre $J_{\text{NIR}}/J_{\text{DARK}}$ máximas com a intensidade de excitação.	152

Lista de equações

Equação 2.1.....	35
Equação 2.2.....	45
Equação 2.3.....	56
Equação 2.4.....	57
Equação 2.5.....	58
Equação 2.6.....	58
Equação 2.7.....	59
Equação 2.8.....	60
Equação 2.9.....	60
Equação 2.10.....	60
Equação 2.11.....	61
Equação 2.12.....	65
Equação 2.13.....	66
Equação 2.14.....	69
Equação 2.15.....	69
Equação 3.1.....	79
Equação 3.2.....	82
Equação 3.3.....	82
Equação 3.4.....	85
Equação 3.5.....	86
Equação 3.6.....	87
Equação 3.7.....	87
Equação 3.8.....	87
Equação 4.1.....	106
Equação 4.2.....	106
Equação 4.3.....	126
Equação 5.1.....	153
Equação 5.2.....	154
Equação 5.3.....	154

Lista de abreviações e símbolos

acac:	Acetilacetona
Alq ₃ :	tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio III
bga:	Benzoguanamina
BCP:	2,9-dimetil-4,7 difenil-1,10 fenantrolina
CE:	Camada emissora
CGC:	Camada geradora de cargas
CBB:	Camada bloqueadora de buracos
CBE:	Camada bloqueadora de elétrons
CTB:	Camada transportadora de buracos
CTE:	Camada transportadora de elétrons
CIB:	Camada injetora de buracos
CIE:	Camada injetora de elétrons
CIS:	Cruzamento intersistema (ISC – intersystem crossing)
D(E):	Densidade de estados
dbm:	Dibenzoilmetano
dbso:	Dibenzoilsulfóxido
dpsO:	Difenil sulfóxido
EL:	Eletroluminescência
EMPA:	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Laboratórios Federais Suíços de Ciência e Tecnologia de Materiais)
h:	Constante de Planck
hfaa:	hexafluoracetato
HOMO:	Highest occupied molecular orbital (orbital molecular mais alto ocupado)
IP:	Potencial de ionização
ITO:	Óxido de estanho e de índio
J:	Densidade de corrente
K:	Constante de Boltzmann
Ln ³⁺ :	Íon lantanídeos trivalente
LUMO:	Lowest unoccupied molecular orbital (orbital molecular mais baixo desocupado)
LOEM:	Laboratório de Optoeletrônica Molecular
OLED:	Organic light-emitting device (dispositivo orgânico emissor de luz)
OPV:	Célula fotovoltaica
OPD:	Fotodetector orgânico
ODU :	Dispositivo orgânico conversor de radiação NIR para luz visível
PD:	Fotodetector
PL:	Fotoluminescência
PMT:	Fotomultiplicadora
PVD:	Physical Vapor Deposition (deposição por fase vapor)
SCLC:	Space charge limited current (corrente limitada por carga espacial)
T:	Temperatura
TAPC:	Di- [4- (N, N-di-p-tolil-amino) -fenil] ciclo-hexano
TCL:	Trapped-charge limited current (corrente limitada por cargas aprisionadas)
TcTa:	4,4',4''-tris (carbazol-9-il) trifenilamina

TFSCLC:	Trap-free space charge limited current (corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas).
TPBi:	2,2', 2"- (1,3,5-Benzinetriil) -tris (1-fenil-1-H-benzimidazole)
tppo:	Óxido de trifenilfosfina
tta:	Tenoiltrifluoroacetona
UFJF:	Universidade Federal de Juiz de Fora
β -NPB:	n,n'-bis(naftaleno-2-il)-n,n'-bis(fenil)-bendizina
μ :	Mobilidade de portadores de cargas
χ :	Afinidade eletrônica
3TPYMB:	Tris (2,4,6-trimetil-3- (piridin-3-il) fenil) borano

Grandes são as obras do Senhor, e para serem estudadas por todos os que nelas se comprazem. Glória e majestade há em sua obra; e a sua justiça permanece para sempre.

Salmos 111:2,3

1. Introdução e motivação

Dispositivos eletrônicos dominam o mercado mundial e estão presentes em diversos lugares do nosso cotidiano. É difícil imaginar como seriam as nossas vidas sem a forma de como nos interagimos e nos comunicamos com outras pessoas através destes aparelhos. Os dispositivos eletrônicos como os computadores, *smart-TVs*, celulares, entre outros, são constituídos por componentes eletrônicos como processadores, memórias, *displays* e também por itens mais básicos como resistores, capacitores, transistores e diodos. A eletrônica, como conhecemos, é constituída por semicondutores inorgânicos baseados em Silício, Germânio, Gálio, Arsênio e Índio. No entanto, para que a inovação tecnológica continue, paradigmas devem ser mudados.

Dentre as principais desvantagens de se fabricar componentes eletrônicos convencionais a partir dos semicondutores inorgânicos, destaca-se a alta toxicidade dos gases precursores utilizados durante o processo de fabricação, o ritmo lento de fabricação e o elevado custo associado com a produção. Outro fator limitante, consiste na fabricação de componentes em pequenas áreas sobre substratos não flexíveis.

No entanto, uma crescente demanda tem ganhado relevância para que novas gerações de dispositivos sejam mais leves, mais finos, portáteis, flexíveis e mais baratos.

Os semicondutores orgânicos são materiais promissores por permitirem a concepção de novos dispositivos com estas características^[1], além da versatilidade química, em termos das infinitas combinações de síntese de materiais orgânicos e modificações em suas propriedades ópticas e elétricas^[2].

O primeiro marco para os semicondutores orgânicos, foi em 1977^[3], através da descoberta de condutividade de portadores de cargas em poliacetileno altamente dopado. Este estudo, realizado pelos pesquisadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, rendeu anos mais tarde o Prêmio Nobel de Química de 2000.

Outro importante marco para a tecnologia dos semicondutores orgânicos ocorreu em 1987^[4], quando os pesquisadores da Kodak Tang e VanSlyke

Introdução e motivação

apresentaram uma aplicação na forma do Diodo Orgânico Emissor de Luz (*OLED*, *Organic Light Emitting Diode*) baseado em moléculas orgânicas pequenas.

Os primeiros dispositivos baseados em semicondutores orgânicos eram instáveis e ineficientes^[5]. No entanto, com o avanço e o aperfeiçoamento da síntese química de materiais e do avanço da física dos dispositivos, progressos foram alcançados.

A área da Eletrônica Orgânica (EO), como ficou conhecida, teve um rápido crescimento, num período aproximado de 40 anos. Por ser uma área interdisciplinar, a convergência de competências entre as diversas áreas de atuação foi motivada devida à necessidade para a fabricação de dispositivos orgânicos mais eficientes e complexos sobre substratos flexíveis^[6]. Além disso, o crescimento da área aconteceu pela disponibilidade crescente de novas estruturas moleculares com emissão luminosa em diferentes regiões do espectro eletromagnético^[7,8] e com novas funções optoeletrônica, entre outras razões.

Tal avanço tecnológico produziu, além dos *OLEDs*, novos dispositivos orgânicos, com destaque para: i) sensores químicos e óticos^[9], ii) células fotovoltaicas orgânicas (*OPV*, *Organic Photovoltaic*)^[10], iii) transistores orgânicos (*OFET*, *Organic Field-Effect Transistor*)^[11] e iv) baterias orgânicas híbridas com metais^[12] e v) fotodetectores orgânicos (*OPD*, *Organic Photodetector*)^[13].

Dispositivos orgânicos eletroluminescentes têm conquistado cada vez mais espaço em áreas essenciais do nosso cotidiano, sendo uma alternativa aos já bem estabelecidos dispositivos tradicionais baseados em silício. Na última década um tremendo progresso tem sido feito em todos os aspectos da produção de *OLEDs*, incluindo novos materiais, melhores arquiteturas dos dispositivos e dos processos de fabricação^[14]. Há grande variabilidade de aplicações para os *OLEDs*, desde a produção de *display* (*Figura 1.1.a*), a iluminação no estado sólido e até o desenvolvimento de dispositivo de ponta para uso militar (*Figura 1.1.b*).

A tecnologia dos *OLEDs*, hoje amplamente estabelecida, foi inicialmente concebida para aplicações destinadas em *displays* e em iluminação, como por exemplo, smart-Tv, celulares e luminárias para escritórios, entre outras. Com isso, muitos grupos científicos estabeleceram linhas de pesquisas voltadas para a investigação e síntese de novos materiais orgânicos, com a emissão das três

Introdução e motivação

cores fundamentais do espectro visível (azul, verde e vermelho) mais eficientes, em termos de: pureza de cor, intensidade de brilho, e termo-estáveis.

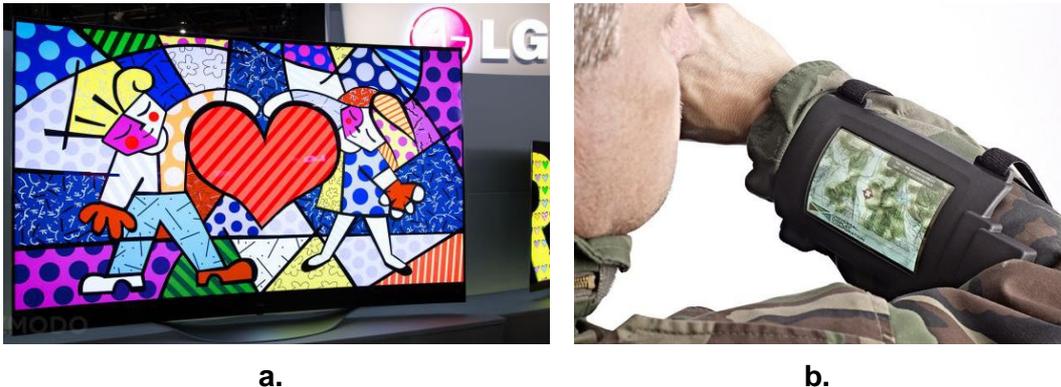


Figura 1.1 - a. Produtos que utilizam a tecnologia OLED como a SmartTV LG em substratos curvos b. Equipamento portáteis com telas de OLED flexíveis de uso militar exclusivo.

Além da emissão no espectro visível, destacam-se também os materiais com emissão e/ou absorção no espectro infravermelho. O desenvolvimento destes novos semicondutores orgânicos está sendo impulsionado devido às novas demandas de produtos e aplicações em importantes áreas como: incluindo sistemas de sinalização, *displays* infravermelhos, telecomunicações, defesa e até para a cicatrização de feridas^[15,16,17,18]. Como exemplo, podemos citar os *OLEDs* com emissões no infravermelho, reportados pelos grupos Mauro Sassi^[19] e Huibo Wei^[20], onde duas estratégias de design molecular foram utilizadas para os materiais emissores no infravermelho próximo (*NIR*, *Near Infrared*).

Outro interessante aspecto que tem despertado muito atenção são os materiais orgânicos absorvedores na região *NIR*. Os estudos destes materiais impulsionaram o desenvolvimento de células solares orgânicas (*OPV*) tornando-as mais eficientes. Como exemplo, se destacam duas possíveis aplicações para *OPV*. A primeira está relacionada ao espectro de absorção dos *OPV*. Sendo o espectro de radiação solar, um espectro de corpo negro, e os semicondutores orgânicos tipicamente utilizados em *OPV* possuírem bandas de absorção localizadas no espectro visível, uma considerável parte da energia solar no infravermelho não é utilizada. Assim, no sentido de se aperfeiçoar a absorção da célula, materiais orgânicos sensíveis ao *NIR* são empregados de tal forma que o espectro de absorção possa ser estendido até o espectro infravermelho. A arquitetura empregada neste *OPV* consiste em uma estrutura chamada *tandem*.^[21]

Introdução e motivação

A segunda possibilidade para *OPV* consiste em dispositivos transparentes (*transparent OPVs*) [22,23] a partir dos materiais orgânicos sensíveis ao *NIR*. Neste caso, ambos os eletrodos do dispositivo são transparentes. Estes *OPVs* são de grande interesse pelo fato da possibilidade de serem integrados a fachadas de prédios ou janelas.

Outra interessante e inovadora aplicação para os materiais sensíveis ao *NIR* consiste em dispositivos conversores de luz do infravermelho para visível (*OUD, Organic Up-conversion Device*). A relevância deste tipo de dispositivo deve-se a aplicações em áreas como: visão noturna^[18], imagens biológicas^[15], inspeção de arte por refletografia infravermelha, entre outras.

Atualmente, sistemas de captura de imagem *NIR* são realizados usando uma matriz bidimensional de um fotodetector inorgânico (PD) formado pelo semicondutor InGaAs , que por sua vez é interconectado a um circuito integrado de leitura de silício. Os detectores $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ podem cobrir uma ampla faixa no espectro infravermelho de 700 nm a 3 μm , alterando a composição “x”. No entanto, a integração entre os dois *chips* é difícil e leva a altos custos de fabricação.

Recentemente, na literatura foram reportados dispositivos híbridos consistindo por um PD inorgânico no *NIR* e um *OLED* com emissão no visível. A integração de um *OLED* no topo de um PD inorgânico é bastante simples. Estes dispositivos híbridos apresentaram alta eficiência de conversão de luz *NIR* para visível e um tempo de resposta curto [24]. Contudo, a ideia de obter um dispositivo conversor completamente orgânico levantou grande interesse.

Os primeiros dispositivos conversores totalmente orgânicos, *OUDs* foram primeiramente reportados pelos grupos dos Prof. Dr. Jingping Ni^[25] e do Prof. Dr. Franky So^[26]. *OUDs* apresentam como característica a geração de imagens a partir de um elemento único, o que significa que nenhuma estrutura de matriz de pixels é necessária para isolar a corrente fotogerada^[27]. As imagens de entrada e saída estão correlacionadas espacialmente, e a dispersão de corrente lateral deve ser suprimida para manter a correlação espacial. Devido à fraca condutividade lateral e a espessura muito fina das camadas orgânicas, a difusão lateral de corrente é pequena. A medida do tempo de resposta do *OUD* entre a entrada de radiação *NIR* e a luz visível de saída até o momento não foi reportado na literatura.

Introdução e motivação

Todos estes dispositivos orgânicos descritos até o momento, despertam muito interesse na comunidade científica assim como no Brasil. Aqui existem iniciativas nacionais como, por exemplo, o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Eletrônica Orgânica *INCT-INEO*, onde grupos de pesquisa distribuídos nos estados unem competências para pesquisa interdisciplinar. O nosso grupo (*LOEM* Laboratório de Optoeletrônica Molecular) possui uma vasta experiência no estudo de caracterização de novos materiais e na fabricação de dispositivos orgânicos como, por exemplo, *OLEDs*, *OPVs*, *OFET* e foto sensores. No panorama nacional, o nosso grupo se posiciona como um dos poucos grupos de referência na área de eletrônica orgânica, principalmente pela capacidade de desenvolver dispositivos, além do pioneirismo na área de moléculas pequenas. A nossa maior especialidade é a fabricação de *OLEDs* baseados em complexos orgânicos com lantanídeos. Vale salientar que importantes colaborações foram realizadas com grupos nacionais e internacionais, que nos possibilitaram alcançar ótimos desempenhos nos dispositivos e um intercâmbio de competências.

A motivação desta tese, se baseou na continuidade da linha de pesquisa quanto ao estudo de novos materiais emissores no infravermelho e no desenvolvimento de dispositivos *OLEDs* com emissão NIR e *ODUs* conversores NIR-Vis. O que até o momento, poucos grupos se propuseram a investigar. Neste sentido, para a realização dos objetivos, importantes colaborações foram estabelecidas com os grupos no Brasil (UFJF) e no exterior (EMPA, Suíça).

A tese está organizada em função de duas linhas principais de trabalho. A primeira consistiu no estudo de novos complexos de lantanídeos com emissões no espectro do infravermelho aplicados em *OLEDs*. A segunda parte consistiu no estudo de materiais orgânicos sensíveis ao infravermelho aplicados em *ODUs NIR-Vis*, também chamados de dispositivos “*up-converters*”.

No Capítulo 2, serão abordados conceitos teóricos que embasaram os resultados a serem apresentados. No Capítulo 3, serão explicados os procedimentos experimentais como: a metodologia para o processo de caracterização dos materiais e a fabricação e caracterização dos dispositivos orgânicos. No Capítulo 4, serão apresentados os resultados sobre os *OLEDs* emissores no infravermelho baseados nos complexos de lantanídeos estudados. No Capítulo 5, serão apresentados os resultados e discussões sobre os *OPD* e os *ODUs NIR-Vis* baseado nos compostos de cianina e de naphthalocianina.

Introdução e motivação

No Capítulo 6, serão apresentadas as conclusões do trabalho e as perspectivas. Informações suplementares virão no apêndice.

1.1.

Objetivos Gerais

Como citado anteriormente o trabalho desta tese teve dois grande objetivos:

- a) Fabricar OLEDs baseados em novos complexos de íons lantanídeos com emissões no espectro infravermelho, em particular compostos beta-dicetonados de Neodímio, Itérbio e Érbio.
 - i. Implementação do sistema de detecção de fotoluminescência e eletroluminescência para o espectro infravermelho no fluorímetro.
- b) Fabricar dispositivos orgânicos conversores de luz (OUD) infravermelha para luz visível.
 - i. Implementar um sistema de caracterização elétrica e óptica para dispositivos OUDs.
 - ii. Implementar um sistema de medição do tempo de resposta dos OUDs.

1.1.1.

Objetivos Específicos

Para a realização dos objetivos principais, foi necessário:

- Caracterizar os materiais orgânicos emissores no espectro infravermelho próximo, através de medidas de absorção, voltametria cíclica, fotoluminescência e espessura de filmes finos;
- Caracterizar os *OLEDs* baseados nos materiais emissores no infravermelho;
- Caracterizar os materiais orgânicos sensíveis ao infravermelho próximo, através de medidas ópticas e elétricas;
- Fabricar dispositivos fotodetectores (*OPDs*) com os materiais orgânicos sensíveis ao infravermelho próximo;
- Caracterizar os *OPDs* e os *OUDs*, através de medidas óticas e elétricas;
- Medir o tempo de resposta dos *OUDs*;

2.

Fundamentos teóricos

Neste capítulo, serão abordados conceitos teóricos que embasarão a proposta de trabalho desta tese. Inicialmente serão apresentados os conceitos relacionados a classificação e ao transporte de cargas em materiais orgânicos. Em seguida sobre a luminescência, complexos de lantanídeos, os processos de transferência de energia e de emissão, o espectro infravermelho e finalmente, sobre os dispositivos *OLEDs* e *OUds* e seus mecanismos de funcionamento.

2.1.

Semicondutores orgânicos

Os Semicondutores Orgânicos (SO) são materiais orgânicos constituídos em grande parte por cadeias de átomos de carbono ligados a átomos de hidrogênios e outros grupos radicais. Estas cadeias apresentam estruturas conjugadas, que consistem na alternância de ligações simples e duplas entre carbonos. Estes apresentam propriedades físico-químicas comuns aos materiais semicondutores, como por exemplo, os níveis de condução, o *gap* energético que dá origem à emissão luminosa e o transporte de cargas tipo p ou n. Existe uma grande variedade de moléculas que apresentam emissões luminosas nos mais diversos comprimentos de ondas, inclusive no infravermelho.

Os SO podem ser divididos em duas grandes famílias a) moléculas pequenas, assim definidas por se tratarem de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, com ligações conjugadas; e b) polímeros, que são macromoléculas formadas por uma sucessão de unidades repetidas chamadas meros (estruturas menores que se repetem), conforme ilustrado na *Figura 2.1*.

Os semicondutores orgânicos podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (semicondutores tipo-n), transportadores majoritários de buracos (semicondutores tipo-p) e/ou emissores de luz. No entanto, ao contrário dos semicondutores convencionais, os semicondutores orgânicos quando crescidos sob a forma de filmes, geralmente não são cristalinos, mas sim amorfos. O que possibilita o crescimento deles sobre diferentes substratos.

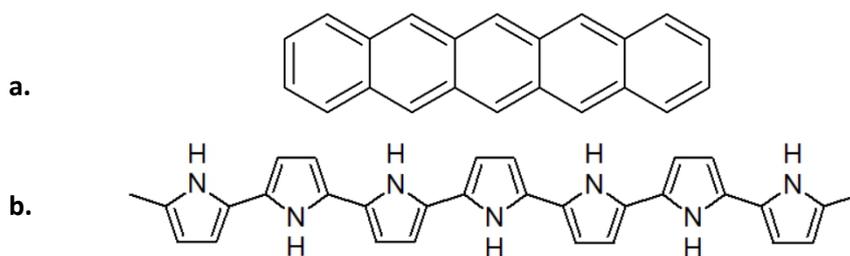


Figura 2.1 - a. Pentaceno (molécula pequena) e b. Polipirrol (polímero).

As propriedades dos semicondutores orgânicos provem do átomo de carbono e de suas ligações. Devido ao princípio de exclusão de Pauli, somente os elétrons do nível 2p do átomo de carbono podem ser compartilhados com outros átomos para formar ligações covalentes. O par de elétrons do orbital 2s, pode misturar ou hibridizar com um ou mais pares de elétrons dos orbitais 2p, resultando em orbitais hibridizados de sp , sp^2 e sp^3 , com cada elétron ocupando um orbital.

Quando dois átomos de carbono estão ligados, a interação atômica leva à formação de estados orbitais moleculares ligantes e antiligantes. A *Figura 2.2.a* mostra a formação dos orbitais moleculares de dois átomos de carbono adjacentes com hibridação de sp^2 .

Os estados orbitais moleculares (OM) ligante σ e antiligante (σ^*) podem ser formados entre os dois orbitais hibridizados sp^2 , um de cada átomo de carbono. Da mesma forma, os dois orbitais hibridados sp^2 restantes em um átomo de carbono podem formar mais OM ligante σ e antiligante com orbitais s, p ou sp_n de outros átomos. Os estados ligantes π e antiligantes (π^*) são formados a partir de dois orbitais p_z dos átomos de carbono.

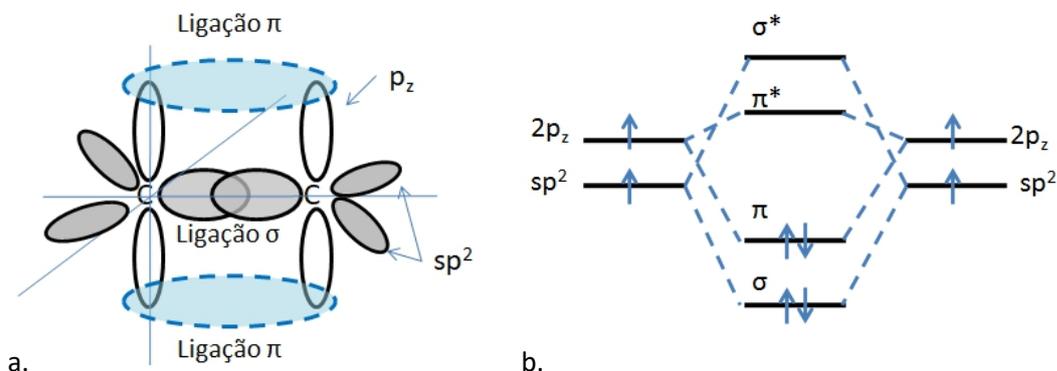


Figura 2.2 - a. Representação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono com hibridação sp^2 e p_z b. Representação dos níveis de energia para os estados ligantes σ e π e os estados antiligantes σ^* e π^* .

Conforme ilustrado na *Figura 2.2.b* os níveis de energia dos estados ligantes tendem a se organizar de modo que a ligação σ tem energia menor do

Fundamentos teóricos

que a ligação π . Ao passo que os orbitais antiligantes (σ^* e π^*) exibem o comportamento oposto com maior energia. Assim, os quatro elétrons irão ocupar os primeiros dois níveis de menor energia, os orbitais ligantes σ e π .

Ainda de acordo com a *Figura 2.2.b*, a ligação σ é formada com os dois orbitais híbridos sp^2 , enquanto que os dois orbitais p_z interagem lado a lado para formar a ligação π . A força da ligação σ é superior a da ligação π , uma vez que a sobreposição entre dos orbitais de ligação σ é mais efetiva.

Além disso, de acordo com a regra de Hund e o princípio de exclusão de Pauli, os orbitais moleculares de ligação π e π^* estão correlacionados aos orbitais *HOMO* (orbital molecular ocupado de maior energia) e *LUMO* (orbital molecular desocupado de menor energia). Desta forma, os níveis de energia *HOMO* e *LUMO* (as bandas dos π e π^*) desempenham um importante papel na determinação das propriedades eletrônicas do semiconductor orgânico. Como por exemplo a separação de energia entre o HOMO e o LUMO que define a energia de *gap* do SO.

O mesmo princípio pode ser usado para explicar moléculas orgânicas e polímeros, onde a estrutura eletrônica e o processo de condução estão relacionados com a hibridização sp^2 do átomo de carbono e a conjugação dos orbitais p intercalados com ligações sigma o que permite a deslocalização de elétrons no orbital p , conforme exemplificado na *Figura 2.3*. A ligação π formada pela interação entre os orbitais p_z resulta em uma deslocalização do elétron entre os dois átomos de carbono.

A extensão desta conjugação resultará em uma deslocalização dos elétrons em todos os orbitais p_z paralelos adjacentes dos átomos, o que diminuirá a energia global da molécula e permitirá o transporte de carga ao longo da molécula orgânica (*Figura 2.3*). Quanto maior o grau de conjugação da molécula, maior será a deslocalização e menor será o *gap* energético entre os orbitais HOMO e LUMO.

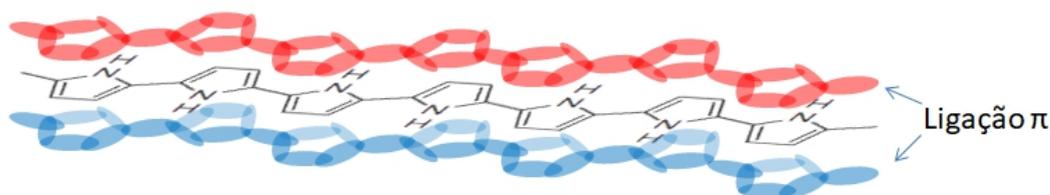


Figura 2.3 - Representação dos orbitais não-localizados π em um polímero Polipirrol.

2.1.1.

Condução elétrica nos semicondutores

Em geral, a dinâmica do transporte de carga é distinta pelo grau de organização estrutural e conseqüentemente, a distribuição dos níveis de energia.

Para os semicondutores inorgânicos, devido a alta regularidade em sua estrutura cristalina, os portadores de carga são altamente não localizados, uma vez que os caminhos livres médios são muito maiores que o parâmetro de rede. Assim, o mecanismo dominante é o transporte por bandas com mobilidades que frequentemente superam os $1 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$.

Nos semicondutores orgânicos, devido a uma estrutura amorfa, o processo de condução de portadores de carga ocorre pelo mecanismo chamado *hopping* ^[28] através das ligações π .

2.1.1.1.

Transporte de portadores de carga

A maioria dos filmes finos orgânicos está em um estado sólido amorfo e com fracas interações de Van der Waals ao longo da estrutura amorfa, criando assim, estados localizados descontínuos nas moléculas orgânicas, em vez de uma banda contínua para o transporte de cargas. Logo, o processo de transporte intermolecular predominante de cargas é o salto (*hop*) através das moléculas no estado sólido amorfo.

A mobilidade típica do portador de carga (μ) em semicondutores orgânicos amorfos está na faixa de 10^{-3} - $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. A mobilidade nos SO é uma função do campo elétrico e da temperatura conforme apresentado na equação 2.1 ^[29].

$$\mu(\mathbf{E}, T) \approx e^{-\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} * e^{\left(\frac{\beta\sqrt{E}}{kT}\right)} \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde \mathbf{E} , ΔE , T e K correspondem ao campo elétrico, a energia de ativação para o salto, a temperatura, a constante de Boltzmann, respectivamente. β é uma constante.

Compostos moleculares orgânicos tipicamente apresentam valores diferentes de mobilidade entre os tipos de portadores de cargas. Os elétrons são

Fundamentos teóricos

transportados pelo LUMO e geralmente apresentam uma mobilidade, da ordem de 10^{-6} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Enquanto que, os buracos são transportados pelo HOMO e apresentam uma mobilidade de buracos, por volta de 10^{-4} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Para materiais sólidos amorfos, o transporte de cargas depende da mobilidade dos portadores e do número de armadilhas energéticas presentes^[30].

Armadilhas de energia podem ter como origem o grande número de defeitos em sua estrutura química, ocasionado pelo processo de síntese do material, ou devido a processos de degradação térmica e/ou até mesmo devido a efeitos de origem mecânica, como por exemplo, torção ou compressão(estiramento) das cadeias orgânicas.

A presença de buracos e/ou de elétrons na molécula induz a uma polarização local, principalmente devido a interações coulombianas entre a molécula carregada com a vizinhança local. Esta polarização gera uma distorção mecânica nas moléculas do entorno, provocando uma diminuição da energia total do sistema. Esta distorção mecânica carregada positivamente (para buracos) ou negativamente (para elétrons) é chamada de pólaron (positivo ou negativo respectivamente)^[31].

Na *Figura 2.4* são representados o transporte por *hopping* do portador de carga por entre uma densidade de estados bem localizados e a distribuição gaussiana da densidade dos estados $D(E)$. A energia de gap consiste na diferença energética entre as distribuições de estado do LUMO e do HOMO.

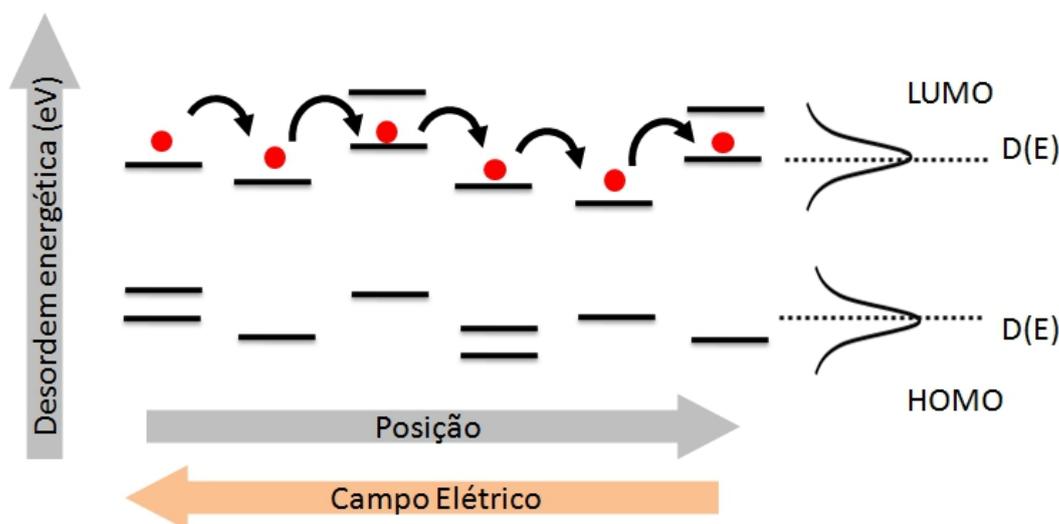


Figura 2.4 - Ilustração do mecanismo de transporte por *hopping* e a distribuição gaussiana de desordem da densidade de estados $D(E)$.

2.1.1.2.

Éxciton

O éxciton é uma quase-partícula neutra que se desloca de modo aleatório através do material com um tempo de vida definido. Os éxcitons podem ser formados a partir da atração coulombiana entre elétron e buraco resultando em um par ligado elétron-buraco, ou então, através da absorção de um fóton permitindo a transição de um elétron do estado fundamental para um estado excitado.

Os éxcitons podem ser classificados como: éxcitons de Wannier-Mott (WM), éxcitons de Transferência de Carga (*charge transfer CT*) ou éxcitons de Frenkel ^[32].

Devido ao alto grau de desordem nos semicondutores orgânicos, o tipo de éxciton que prevalece neste caso é o éxciton de Frenkel (que corresponde ao par elétron-buraco localizado em uma mesma molécula). Este éxciton pode difundir-se de um local para outro, e seu raio de interação é comparável ao tamanho da molécula $\sim 1\text{nm}^{[33]}$, com uma energia de ligação da ordem $0,1\text{-}1\text{eV}^{[34]}$. A *Figura 2.5* ilustra o raio de interação entre o par elétron buraco para os três tipos de éxcitons WM, CT e Frenkel.

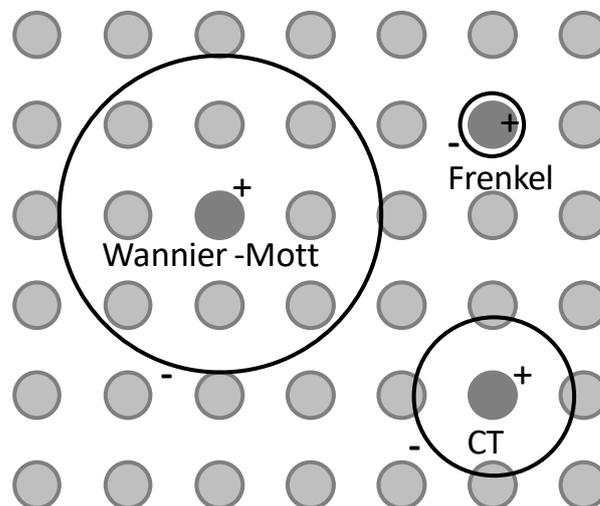


Figura 2.5 - Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos. Éxcitons de Frenkel localizados em uma única molécula, excitons CT ligeiramente localizada sobre duas ou várias moléculas adjacentes e éxcitons de Wannier Mott altamente não-localizado com um raio superior ao parâmetro de rede.

Os éxcitons são fundamentais para a explicação do funcionamento dos diversos dispositivos orgânicos como será apresentado mais adiante. Os éxcitons são excitações e quando existem em materiais emissores de luz (em

Fundamentos teóricos

particular nos SO) podem dar origem à emissão luminosa através dos processos radiativos, como será visto na seção de luminescência.

De acordo com a mecânica quântica, os éxcitons podem ser classificados como éxciton de singlete ($S=0$) e éxcitons de tripleto ($S=1$). Os éxcitons de singlete, equivalem a 25% do total dos éxcitons formados e são dados pela interação anti-simétrica das funções de onda do par elétron-buraco. Por outro lado, os éxcitons de tripleto representam 75% do total e consistem da interação simétrica das funções de onda do par elétron buraco. A *Figura 2.6* representa um esquema da distribuição de éxcitons de singlete e tripleto.^[32,35]

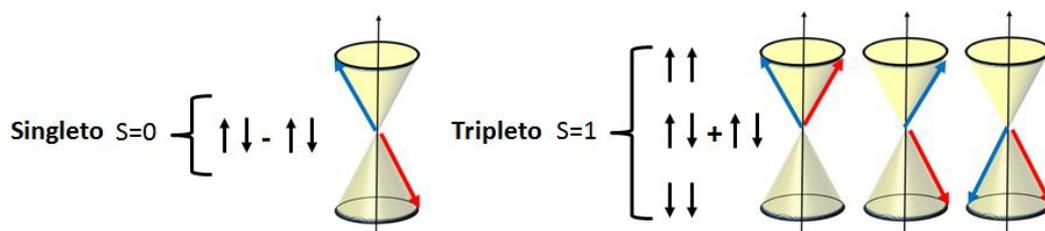


Figura 2.6 - Representação dos momentos angulares dos éxcitons de singlete e de tripleto.

2.2.

Espectro de Radiação Eletromagnética

No espectro eletromagnético, podemos encontrar o intervalo completo de todos os possíveis comprimentos de onda de radiação eletromagnética. Nele estão contidas ondas com intervalos que variam de 10^6 Hz para as ondas de rádio, e até 10^{19} Hz para os raios gamas. A radiação infravermelha está localizada logo após o vermelho do espectro da luz visível, com ondas de comprimentos superiores as ondas visíveis. Apesar de ser invisível ao olho humano, pode ser percebida através do calor por terminações nervosas em células da pele.

A radiação do infravermelho foi descoberta em 1800, pelo astrônomo Sir William Herschel, que descobriu um tipo de radiação invisível de menor energia localizada próxima ao infravermelho à luz vermelha. A principal evidência é o aquecimento registrado por um termômetro^[36].

Na *Figura 2.7* o espectro eletromagnético é exibido dando ênfase à banda do infravermelho situado a partir de 750nm a até 1mm. Esta é subdividida

Fundamentos teóricos

em três partes: o infravermelho próximo, de 750nm a 1,4 μ m, o infravermelho médio, de 1,4 μ m a 4 μ m e o infravermelho distante de 4 μ m a 1mm.

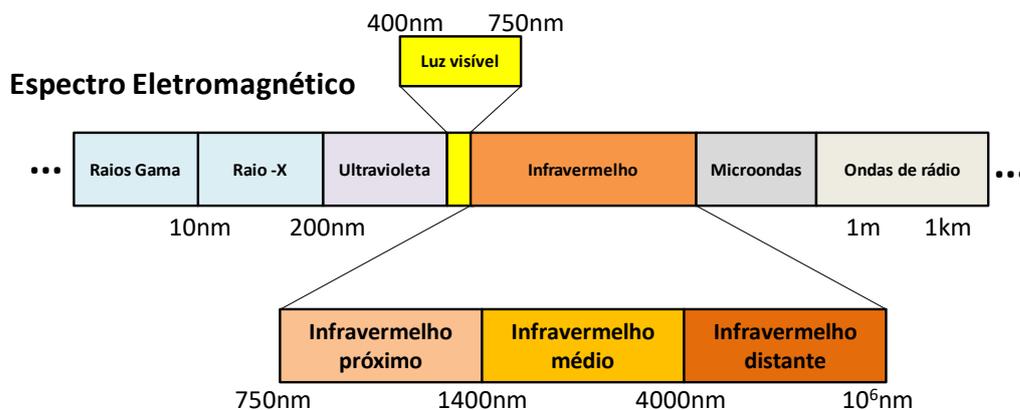


Figura 2.7 - Espectro eletromagnético com o destaque para o regime do infravermelho e suas subdivisões, infravermelho próximo, infravermelho médio e o infravermelho distante.

A radiação infravermelha é utilizada em aplicações industriais, científicas e médicas. Dispositivos de visão noturna que utilizam a iluminação ativa do infravermelho próximo permitem que pessoas ou animais sejam observados sem que o observador seja detectado. A astronomia infravermelha usa telescópios equipados com sensores para penetrar regiões do espaço, como nuvens moleculares, detectar objetos como planetas. As câmeras de imagem térmica infravermelha são usadas para detectar perda de calor em sistemas isolados, para observar o fluxo sanguíneo em mudança na pele e para detectar superaquecimento de aparelhos elétricos.

Existem diversas aplicações para a radiação IR em diferentes áreas de estudo, como por exemplo: para a físico-química, análises de infravermelho em compostos orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)^[37]; para a astronomia, análise de radiação infravermelha para a identificação de planetas e discos circunstelares^[38]; para a área médica, terapia de radiação de infravermelho para melhorar a circulação sanguínea e aumentar a oxigenação^[39]; entre outras.

Dentre estas aplicações, a transmissão de sinais IR através de fibras ópticas são de grande relevância para a sociedade moderna. As fibras ópticas são fibras de vidro de diâmetros da ordem de 250 μ m, flexíveis e transparentes, fabricadas a partir de um núcleo de vidro e de um revestimento plástico. Um parâmetro importante para a fibra é a medida da perda de potência durante a transmissão de sinais ópticos dentro da fibra. Estas perdas da fibra dependem do comprimento de onda da luz. As fibras ópticas, em geral, apresentam três

Fundamentos teóricos

regiões do espectro eletromagnético (“janelas”) por onde podem ser transmitidos sinais ópticos com baixas perdas. A primeira janela está localizada entre 800-900nm, a segunda em 1260-1360nm e a terceira de 1500-1600nm, conforme apresentado na *Figura 2.8.a*. Desta forma, o desenvolvimento de dispositivos que emitem comprimentos de onda nestas faixas de IR é fundamental para a transmissão eficiente de sinais ópticos.

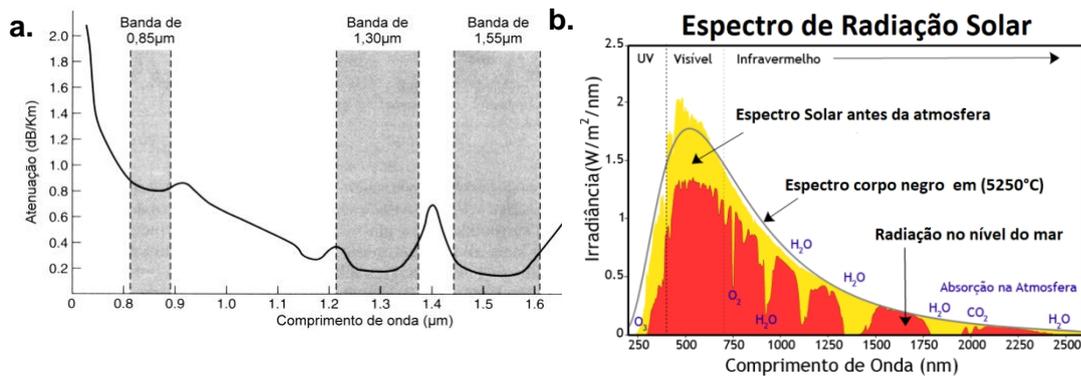


Figura 2.8 - Exemplos de aplicações no infravermelho **a.** Espectro de atenuação de potência para uma fibra óptica, com ênfase nas janelas de transmissão ópticas (figura modificada do site^[40]) e **b.** espectro de radiação solar (figura modificada do site^[41]).

A radiação infravermelha é também presente no espectro de radiação solar, como mostrado na *Figura 2.8.b*. A radiação solar sofre atenuações na atmosfera terrestre até atingir a superfície, no nível do mar, através das absorções pelos elementos mais abundantes na Terra como H₂O, O₂ e CO₂. O espectro solar é composto pela emissão de radiação nos espectros ultravioleta(UV), visível e o infravermelho(IR). A maior parte da energia irradiada está no visível 400-750nm, enquanto que o restante da energia está distribuído entre a radiação no UV 200-400nm e no IR 750nm-1mm.

Espectro de radiação solar no infravermelho é extenso, e têm motivado na área de células solares orgânicas (*OPVs*), novas classes de moléculas que absorvam a energia disponível nesta faixa do espectro. No momento são poucas as classes de moléculas que possuem esta característica, uma vez que a grande maioria das moléculas orgânicas utilizadas em *OPVs* e dispositivos orgânicos em geral absorvem na região do ultravioleta e do visível.

2.3.**Luminescência**

A luminescência consiste no processo de emissão de fótons por um material, decorrente de um processo de excitação eletrônica anterior. A emissão luminosa é consequência do relaxamento do elétron de um estado excitado, singleto S_1 ou tripleto T_1 para o estado fundamental. A luminescência pode ser categorizada essencialmente em função do estímulo provocado. Na *Tabela 2.1* são classificados os diferentes tipos de luminescência em função dos estímulos de excitação.

Tabela 2.1 - Classificação dos tipos de luminescência quanto à fonte de excitação

Tipos de luminescência	Fonte de excitação
Fotoluminescência	Fótons
Radioluminescência	Radiação Ionizante
Quimiluminescência	Processos Químicos
Termoluminescência	Calor
Triboluminescência	Atrito
Eletroluminescência	Campo Elétrico

Nesta tese foram estudados os processos dos fenômenos relacionados à fotoluminescência para os materiais orgânicos e a eletroluminescência para os dispositivos fabricados.

2.3.1.**Fotoluminescência**

No estado fundamental os elétrons ocupam (segundo o princípio de exclusão de Pauli) orbitais moleculares, como os orbitais σ , π ou n , onde o último orbital ocupado é chamado de HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia). No estado excitado, quando ocorre a absorção de energia, os elétrons são promovidos para um dos orbitais σ^* , π^* , dos quais, o primeiro a ser preenchido corresponde ao LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia). Assim átomos, ou moléculas podem emitir luz quando elétrons no do estado excitado, decaem para o estado fundamental.

Para a demonstração dos mecanismos envolvidos no processo de fotoluminescência, o diagrama de Jablonski^[42] é apresentado de acordo com a *Figura 2.9*. Nela destacam-se os processos de absorção de fótons, de

Fundamentos teóricos

conversão interna, de fluorescência, do cruzamento intersistema e de fosforescência.

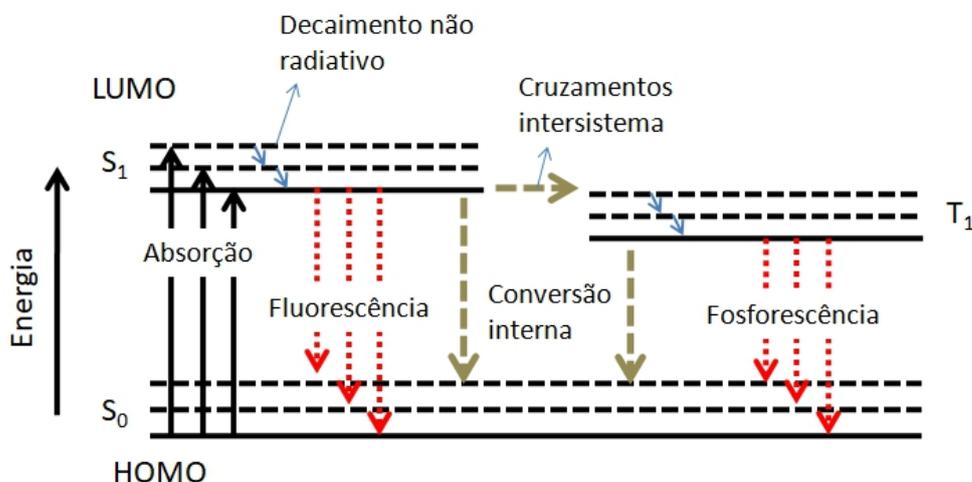


Figura 2.9 - Diagrama de Jablonski ilustrando as transições eletrônicas presentes em uma molécula desde o processo de absorção a até processos de decaimento radiativos ou não radiativos.

- **Absorção:** O processo consiste na excitação de um fóton com energia ($h\nu$) igual ou superior ao *gap* de energia de uma molécula. A absorção de um fóton eleva a molécula do estado fundamental para o estado excitado ($S_0 \rightarrow S_{1,2}$). Tipicamente esta transição é extremamente rápida em relação aos outros processos, da ordem de 10^{-15} s. Não há deslocamento do núcleo, de acordo com o princípio de Franck-Condon.

Devido ao fato de existirem diversos subníveis (roto-vibracionais) na molécula, são observadas bandas ao invés de linha finas no espectro de absorção.

Em resumo, quando moléculas orgânicas são excitadas, estas podem apresentar processos de decaimentos radiativos e não radiativos. Os decaimentos não-radiativos correspondem na dissipação de energia do estado excitado por relaxação vibracional. Já os mecanismos de decaimento radiativo consistem na emissão de luz e podem ser classificados como fluorescência ou da fosforescência. Estes processos são descritos a seguir:

- **Conversão Interna (CI):** é um decaimento não-radiativo entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Em sólidos, este processo é

Fundamentos teóricos

seguido por uma relaxação vibracional para o nível mais baixo do estado eletrônico final, com tempo de decaimento característico de 10^{-13} a 10^{-11} s.

- Cruzamento Intersistema (CIS): é uma transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes aos estados eletrônicos de multiplicidades diferentes. Por exemplo, uma molécula excitada, com um elétron no menor nível vibracional do estado S_1 pode transferi-lo para um nível vibracional isoenergético do estado tripleto T ; seguindo então para uma relaxação vibracional até nível mais baixo de T_1 . O cruzamento intersistema pode ser suficientemente rápido (10^{-7} – 10^{-9} s) para competir com outros caminhos de decaimento a partir de S_1 (fluorescência e conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$).
- Fluorescência: é definida como o decaimento radiativo de um estado singleto excitado para um estado de menor energia (normalmente o estado fundamental) com mesma multiplicidade de spin, ou seja, a emissão de fótons originada a partir da transição entre os estados $S_1 \rightarrow S_0$ sem a variação do momento do spin ($\Delta S=0$). Dos éxcitons gerados, apenas éxcitons de singleto participam do processo radiativo. O tempo de decaimento característico para a emissão tipo singleto-singleto de um fóton é $10^{-9} - 10^{-6}$ s. [42]
- Fosforescência: é um decaimento radiativo de um estado de vibração do mais baixo estado eletrônico de tripleto para o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$) ($\Delta S=1$). Tal transição é proibida devido a regra de spin. No entanto, é observada quando existe um forte acoplamento spin-órbita. Esta transição é um processo muito lento, da ordem de 10^{-3} a 1s ou mais. As moléculas, portanto, emitem após a excitação durante um longo tempo [43].

2.3.2.

Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) consiste na emissão luminosa por meio da conversão de um estímulo elétrico em um material no estado sólido, gás ou plasma.

Fundamentos teóricos

Na eletrônica orgânica, este mecanismo de emissão é observado em dispositivos orgânicos eletroluminescentes, como por exemplo, os *OLEDs* a partir filmes finos de semicondutores orgânicos. Dispositivos eletroluminescentes (*OLEDs*) com diferentes comprimentos de onda de emissão podem ser fabricados e aplicados em produtos, devido à grande diversidade de materiais orgânicos que apresentam fotoluminescência do espectro visível ao infravermelho.

Para que um *OLED* emita luz, uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos. Como consequência, gera-se um campo elétrico através das diversas camadas orgânicas do dispositivo. Este campo gerado é suficiente para promover a injeção e o deslocamento de cargas. Os elétrons são conduzidos pelo nível LUMO enquanto que os buracos são conduzidos pelo nível HOMO. Assim, quando estas cargas estão relativamente próximas entre si, são atraídas, devido ao efeito Coulomb, e o éxciton é formado.

Na *Figura 2.10* é apresentado um diagrama que descreve os processos de formação do éxciton, recombinação e o decaimento por meios radiativos e não radiativos. Mais informações sobre o funcionamento de um *OLED* serão fornecidas na seção 2.5.

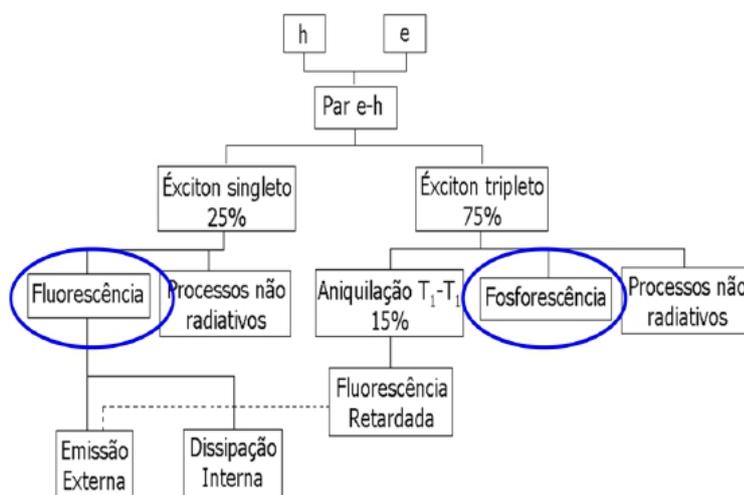


Figura 2.10 - Diagrama do processo de formação do éxciton, recombinação e emissão.

A eficiência final do *OLED* estará limitada pela eficiência dos materiais emissores utilizados. Para uma molécula orgânica fluorescente, a eficiência teórica máxima estará limitada a 25%, uma vez que no processo de emissão estão envolvidos somente os éxcitons de singleto.

Esta eficiência pode chegar a 100% no caso dos OLEDs baseados em moléculas orgânicas fosforescentes. Devido às interações de acoplamento spin-órbita ou acoplamento entre estados vibracionais, as regras de seleção são relaxadas e é possível realizar uma transição entre os níveis $T_1 \rightarrow S_0$. A eficiência máxima teórica será, portanto, de 100%, uma vez que estão envolvidos os éxcitons de singlete e de tripleto.

2.4.

Unidades fotométricas vs Unidades radiométricas

A Fotometria é um ramo da óptica que mede a luz em termos de como o seu brilho é percebido pelo olho humano, e por este motivo, se aplica no espectro visível ($\lambda = 380-770$ nm). Por outro lado, a Radiometria é a ciência da medida da energia radiante em termos de potência absoluta e pode ser aplicada em todo o espectro de radiação eletromagnética^[44]. As terminologias e suas unidades correspondentes para fotometria e radiometria estão resumidas na *Tabela 2.2*.

Tabela 2.2 - Comparação entre os regimes Radiométrico e Fotométrico^[45].

Regime Radiométrico Restante do espectro eletromagnético	Regime Fotométrico Espectro visível (380nm-750nm)
Irradiância [W/m ²]	Iluminância [lx] = [lm/m ²]
Fluxo de Radiância [W]	Fluxo luminoso [lm]
Intensidade de Radiância [W/sr]	Intensidade luminosa [cd]=[lm/sr]
Radiância [W/sr .m ²]	Luminância [cd/m ²]= [lm/sr m ²]
Eficiência da Radiância [W/sr .A]	Eficiência da Luminância [cd/A] = [lm/sr A]
Eficiência de potência [W/W]	Eficiência da potência luminosa [lm/W]

O conceito de luminância está diretamente relacionado com a claridade percebida pelo observador, ou seja, com o efeito visual que a iluminação produz na superfície considerada. A luminância, expressa em cd/m² é uma quantidade fotométrica relacionada com o fluxo luminoso por unidade de área mediante a seguinte *equação 2.2* ^[46]:

$$L(\text{cd/m}^2) = \frac{d\phi}{d\Omega dA \cos\theta} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Onde $d\phi$ corresponde ao elemento do fluxo luminoso, $d\Omega$ ao ângulo sólido, dA a área de um elemento de superfície e θ ao ângulo entre a normal da superfície com a direção do raio luminoso.

Nesta tese, para os *OLEDs* com emissão no infravermelho serão utilizadas as unidades radiométricas enquanto que para os dispositivos conversores de luz (*OULDs*) emissor de luz visível, serão utilizadas as unidades fotométricas.

2.4.1.

Resposta fotópica versus resposta escotópica

A iluminância durante o dia é de cerca de 100 000 lux (lx), ao contrário da noite de cerca de 0,0003 lx. O olho humano se adapta de acordo com o brilho do ambiente, variando o tamanho da pupila e a capacidade de resposta da retina a fim de detectar a variação de iluminância.

O olho humano tem respostas diferentes em função do comprimento de onda quando está adaptado a condições de luz e condições escuras. Em um ambiente relativamente brilhante ($> 3 \text{ cd/m}^2$), o olho humano detecta a luz com base na curva fotópica que está centrada no comprimento de onda de $\lambda=555\text{nm}$. Para condições escuras ($<0,0003 \text{ cd/m}^2$), a resposta é dada pela curva escotópica com uma banda centrada a 507nm.

A resposta mesópica ocorre em condições intermediárias de iluminação e é efetivamente uma combinação de visão escotópica e fotópica. Na *Figura 2.11.a* são apresentadas as curvas de eficiência luminosa para os regimes de visão do olho humano Fotópica e Escotópico.

Através da curva fotópica e da resposta do olho humano é possível construir o diagrama de cromaticidade CIE 1931, conforme apresentado pela *Figura 2.11.b*. No diagrama de cromaticidade as cores puras estão indicadas na borda do mesmo diagrama, enquanto que cores compostas (como o branco), estão contidas no interior. Todas as cores visíveis podem ser representadas por duas coordenadas x e y , indicadas no diagrama. Por exemplo, a cor branca é indicada por $x=0,33$ e $y=0,33$ ^[47].

Fundamentos teóricos

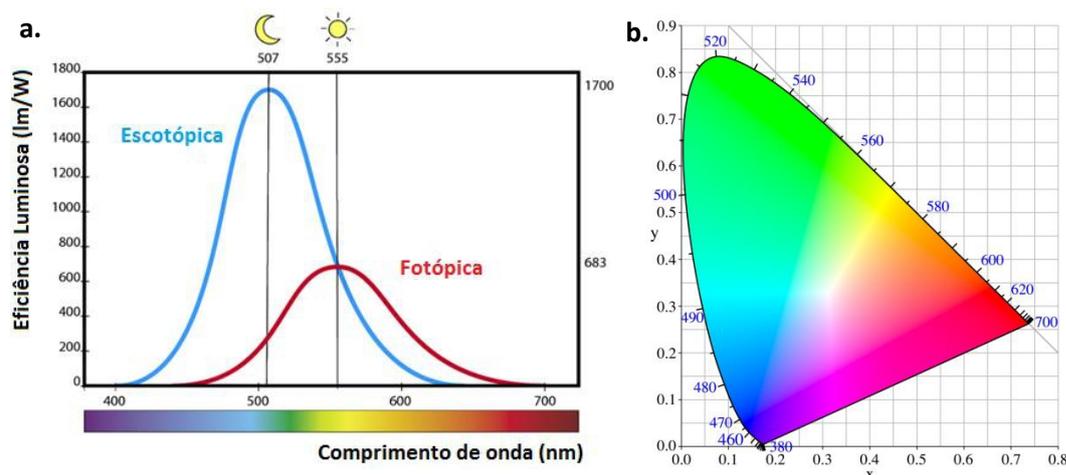


Figura 2.11 - a. Curvas de eficiência luminosa para os regimes de visão do olho humano Fotópica e Escotópica. b. Diagrama de cromaticidade CIE 1931.

A curva fotópica aqui apresentada será importante para os cálculos de eficiência de conversão de fóton para fóton, nos dispositivos *LOUDs* que serão apresentados no final deste capítulo.

2.5.

Complexos orgânicos de Lantanídeos

2.5.1.

Níveis de energia dos íons lantanídeos

A configuração eletrônica dos lantanídeos é representada através da configuração do gás nobre do Xenônio, podendo ser $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ ou $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$, com n variando de 1 a 14 do Lantânio ao Lutécio. Esta é uma das principais características deste grupo de elementos: possuir a subcamada f incompleta, sendo o Lantânio e o Lutécio as únicas exceções. Os elétrons de valência estão localizados nas subcamadas $6s$ e $5d$, mas ao formarem íons trivalentes, os lantanídeos assumem a configuração $[\text{Xe}] 4f^n$ e os elétrons presentes na subcamada f são blindados pelas subcamadas mais externas e totalmente preenchidas $5s^2 5p^6$. Isto faz com que os elétrons da $4f^n$ interajam de forma muito fraca com átomos ou moléculas ao redor, e que suas propriedades eletrônicas sejam pouco afetadas pelo ambiente químico. Quando um íon lantanídeo forma um novo composto, o íon trivalente é a forma mais estável^[50].

Fundamentos teóricos

As transições dos elétrons $4f^n$ são responsáveis por características fotofísicas de grande interesse como: alta luminescência, linhas de absorção e de emissão extremamente finas e tempos de vida de estados excitado bem longos, da ordem de micro a milissegundos.

No entanto, ainda que muitos compostos de lantanídeos apresentem um bom rendimento quântico, a absorvidade molar é baixa, e a excitação direta dos íons Ln^{3+} raramente produz materiais altamente luminescentes. Nesse sentido, ligantes orgânicos têm sido cada vez mais utilizados para a produção de complexos de íons lantanídeos^[48].

A luminescência dos íons trivalentes só é possível a partir de determinados níveis emissores. Na *Figura 2.12* são apresentados os níveis de energia para os íons lantanídeos. Para o caso do Neodímio, sua principal transição ocorre em 1064nm, dos níveis $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, enquanto que para o caso do Itérbio, a principal transição está a 982nm entre os níveis $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, e finalmente, para o Érbio com emissão em 1535nm, e transições dos níveis $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

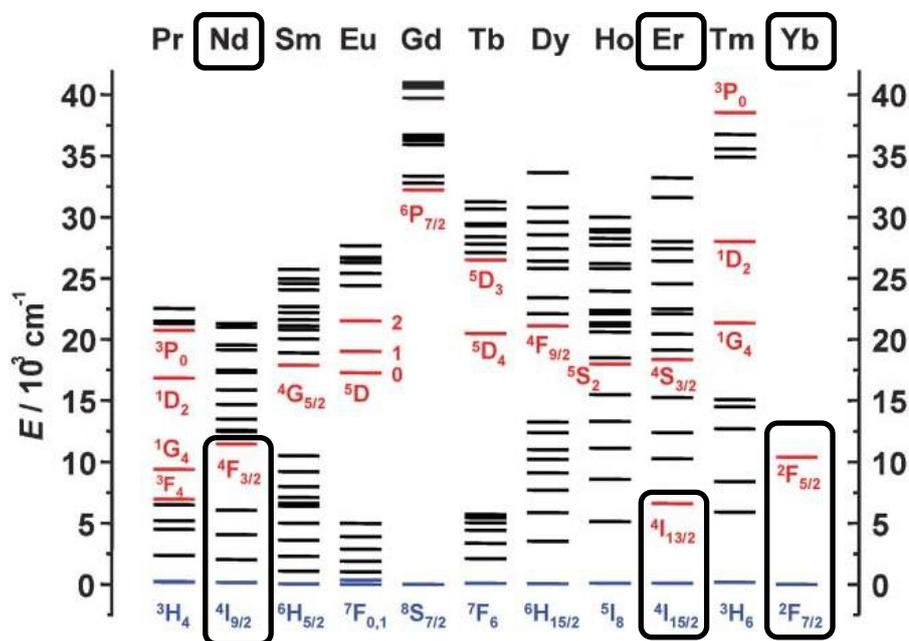


Figura 2.12 - Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes^[49] com destaque para as transições dos íons estudados nesta tese.

2.5.2.

Complexos beta-dicetonas de lantanídeos

Para a síntese de complexos com lantanídeos, diversos tipos de famílias de ligantes orgânicos podem ser utilizados, como por exemplo: as beta-dicetonas^[50], as piridinas^[51], as fenantrolina^[52], etc.

Nesta tese foram estudados complexos formados a partir de íons lantanídeos emissores no infravermelho (Neodímio, Itérbio e Érbio) com a família de ligantes de beta-dicetonas. A partir da *Figura 2.13* são apresentadas as duas fórmulas estruturais para os compostos de lantanídeos, sendo a primeira a estrutura de quelato constituído apenas por ligantes de beta-dicetona e a segunda estrutura, um complexo de lantanídeo formado pelos ligantes beta-dicetona e ligantes auxiliares.

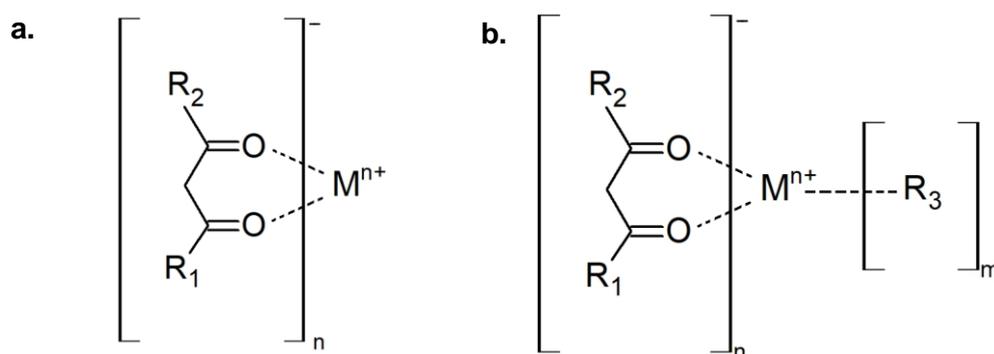


Figura 2.13 - Fórmula estrutural básica **a.** de um quelato de beta-dicetona e **b.** de um complexo.

As beta-dicetonas possuem dois grupos carbonila em sua estrutura, separados por um átomo de carbono. Os grupos funcionais (R₁, R₂ e R₃) utilizados influenciam diretamente nas propriedades do complexo. A escolha dos ligantes está condicionada a diferença de energia entre os níveis do ligante e dos íons lantanídeos. A luminescência do complexo, por exemplo, é altamente influenciada pela posição dos estados tripleto do ligante. Estes estados podem ser determinados a partir de espectros de emissão dos complexos com íon Gd³⁺ a baixa temperatura (77K)^[53]. Isto porque o primeiro estado emissor do Gd³⁺ (32.000cm⁻¹) está muito acima dos estados excitados tripleto das beta-dicetonas normalmente utilizadas. Dessa forma, ao registrar-se o espectro de emissão de um complexo com este íon, será observada somente a emissão referente ao ligante em questão.

Fundamentos teóricos

Entre as beta-dicetonas mais utilizadas em complexos de lantanídeos, podem ser exemplificados os ligantes: a acetilacetona (acac) com o estado tripleto em 26.000 cm^{-1} [54], o dibenzoilmetano (dbm) em 20.660 cm^{-1} [55], a tenoiltrifluoroacetona (tta) em 20.300 cm^{-1} [52] e o hexafluoracetato (hfaa) em 22500 cm^{-1} [56].

2.5.3.**Transferência de energia**

A transferência de energia intermolecular de uma molécula de doadora para uma molécula aceitadora pode ocorrer através de processos radiativos, o que inclui a reabsorção de fótons, ou por processos não radiativos, como por exemplo, a transferência de energia de Förster ou transferência de energia Dexter.

1. Transferência de energia radiativa.

Consiste na emissão de um fóton através da recombinação de um éxciton na molécula doadora, sendo em seguida reabsorvido pela molécula aceitadora. A condição para que esta transferência aconteça, consiste na sobreposição no espectro de emissão da molécula doadora e o espectro de absorção da molécula aceitadora, conforme ilustrado pela *Figura 2.14*. Este processo pode alcançar longas distâncias, superando até os 10nm.

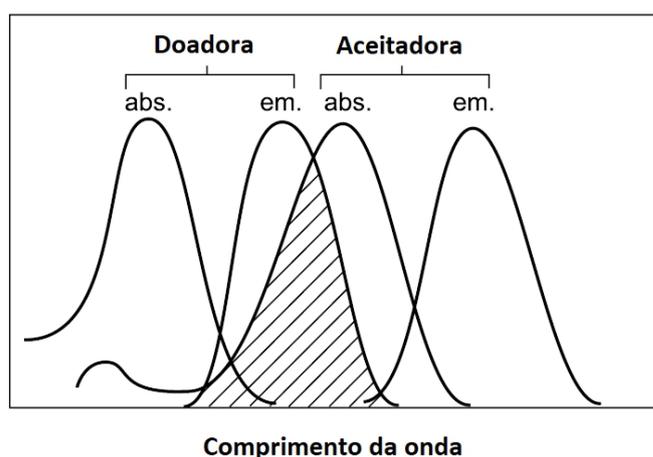


Figura 2.14 - Ilustração da superposição entre os espectros de emissão do doador com o de absorção do aceitador.

2. Transferência de energia não radiativa.

A transferência de energia não radiativa ocorre entre as duas moléculas (doadora e aceitadora), através de interações coulombianas e interações de

Fundamentos teóricos

sobreposição de orbitais intermoleculares. Dentre os possíveis mecanismos desta transferência de energia, se destacam as transferências tipo: i) Förster e ii) Dexter, conforme ilustrado pela *Figura 2.15*.

• Transferência de energia tipo Förster

A transferência de energia tipo Förster^[57] ocorre a partir da interação dipolo-dipolo entre as moléculas doadora e aceitadora, o que induz uma transição ressonante da molécula doadora para o estado fundamental e a molécula aceitadora para o estado excitado. Este processo possui um alcance da ordem de 1 a 10nm de distância e com duração de 10^{-9} s uma escala de tempo. A transferência de energia também depende da sobreposição espectral, apesar de nenhum fóton ser emitido.

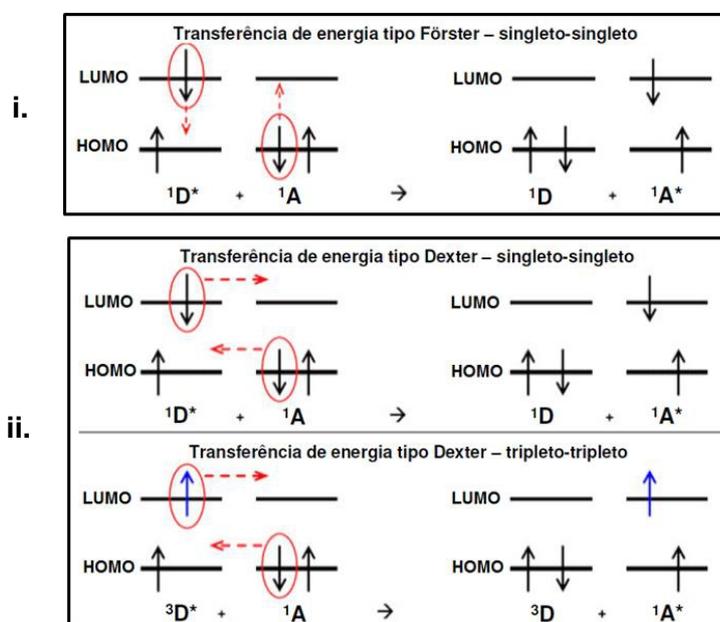


Figura 2.15 - Diagrama de transferência de energia por i. Förster e ii. Dexter

• Transferência de energia tipo Dexter

A transferência de energia tipo Dexter ocorre a partir da superposição de orbitais intermoleculares entre as moléculas doadora e aceitadora. Este mecanismo de transferência de energia conserva o spin total do sistema e permite o intercâmbio de elétrons entre moléculas. Com a superposição de orbitais moleculares, a transferências de energia de tripleto-triplete e singleto-triplete ocorrem dentro de um alcance muito curto da ordem de 1nm de distância. Além disso, esta transferência é extremamente dependente da distância entre as moléculas doadora e aceitadora.

Em sistemas orgânicos de moléculas doadora e aceitadora, embora a transferência de energia tipo Dexter seja permitida, a transferência tipo Förster ocorre muito mais rapidamente e frequentemente, sendo considerada mais provável.

2.5.4.

Transferência de energia em complexos de lantanídeos

Também nos complexos de lantanídeos se observa uma transferência de energia, neste caso entre o estado de tripleto do ligante orgânico e o íon lantanídeo.

O processo de transferência de energia que ocorre nos complexos de lantanídeos é conhecido como “efeito antena”^[58,59,60]. Este processo visa aumentar a população de elétrons nos estados excitados do íon lantanídeo (Ln^{3+}), uma vez que se supera sua fraca excitação direta, produzindo portanto uma intensa emissão de luz. Para isto, ligantes orgânicos são cuidadosamente escolhidos para cada íon Ln^{3+} visando uma transferência energética eficiente.

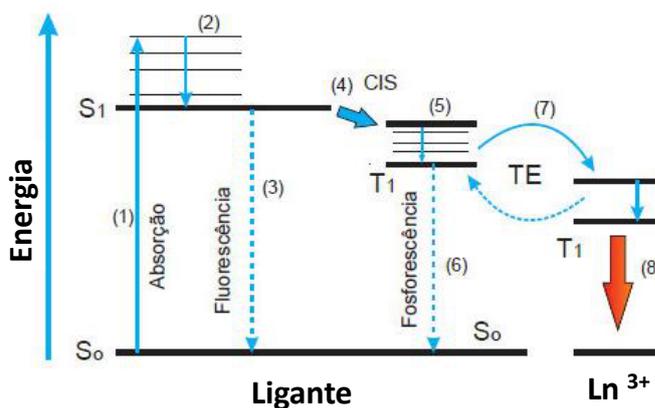
Os ligantes orgânicos atuam como “antenas” nos complexos, sendo os responsáveis pela absorção da radiação incidente e também pelo transporte de cargas e captura de éxcitons. Uma vez excitados, estes transferem parte da energia para o íon através de transições entre os estados tripletos (T_1) do ligante orgânico para os níveis de energia do íon Ln^{3+} .

Para isto, cabe ressaltar que os níveis de energia do estado tripleto do ligante (ou dos níveis populados) devem possuir uma energia de pouco superior ao do nível emissor do íon lantanídeo^[58,59]. Caso contrário, a retro-transferência é favorecida e pode-se observar fenômenos como fluorescência atrasada ou dissipação de energia.

Se o íon Ln^{3+} for excitado para um nível não-emissor, seja diretamente pela excitação dos níveis $4f^n$ ou indiretamente pela transferência de energia, a energia de excitação é dissipada através de processos não-radiativos até que um nível emissor seja alcançado, ou através de outros processos não radiativos. Na *Tabela 2.3* são destacados os níveis de energia do íon lantanídeos estudados nesta tese.

Tabela 2.3 – Transições dos níveis de energia dos íons lantanídeos

Nd ³⁺	Yb ³⁺	Er ³⁺
$4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$	$2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$	$4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$
1064nm	982nm	1535nm

**Figura 2.16** - Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon lantanídeo^[58,59].

Conforme ilustrado pela *Figura 2.16*, quando o ligante absorve a radiação (1), os elétrons do estado singlete fundamental S_0 são excitados para o primeiro estado S_1 , que pode sofrer conversão interna entre seus níveis vibracionais (2). Sendo em seguida, alguns processos possíveis, como:

1. Fluorescência do ligante (3): ocorre uma inversão de população do estado singlete excitado S_1 para S_0 via decaimento radiativo;

2. Fosforescência do ligante (6): ocorre o decaimento não-radiativo do estado S_1 para o estado tripleto T_1 , chamado de cruzamento intersistema – CIS (4). Depois, o decaimento radiativo do estado T_1 para o estado fundamental.

3. Emissão do íon lantanídeo (8): ocorre transferência de energia intramolecular – TE (7) – do ligante para o estado excitado do íon lantanídeo, e depois, decaimento radiativo deste para o estado fundamental com a emissão característica do íon(8).

2.6.

Dispositivos orgânicos *OLEDs*, *OPDs* e *ODDs*

2.6.1.

OLEDs

Um diodo orgânico emissor de luz (*Organic Light Emitting Diode, OLED*) consiste em uma sucessão de filmes finos orgânicos depositados entre dois eletrodos. Um dos eletrodos deve ser transparente para que possa haver a emissão luz.

Na *Figura 2.17* é apresentada a estrutura típica de um *OLED* multicamada, onde cada uma das camadas possui uma função específica:

1. Transporte de cargas (elétrons ou buracos), chamadas de Camadas Transportadoras de Elétrons (*CTE*) ou Buracos (*CTB*), com o objetivo de aperfeiçoar a recombinação de cargas;
2. Injetores de cargas (*CIE* camada injetora de elétrons ou *CIB* camada injetora de buracos), usados para aumentar a injeção de portadores dentro do dispositivo.
3. Outras camadas têm a função de bloquear portadores, a fim de se evitar que certos tipos de cargas sejam transportados através delas. Estas camadas são conhecidas como Camadas Bloqueadoras de Elétrons (*CBE*) ou de Buracos (*CBB*).
4. Camada emissora (*CE*), camada destinada a recombinação dos éxcitons e a emissão luminosa do *OLED*.

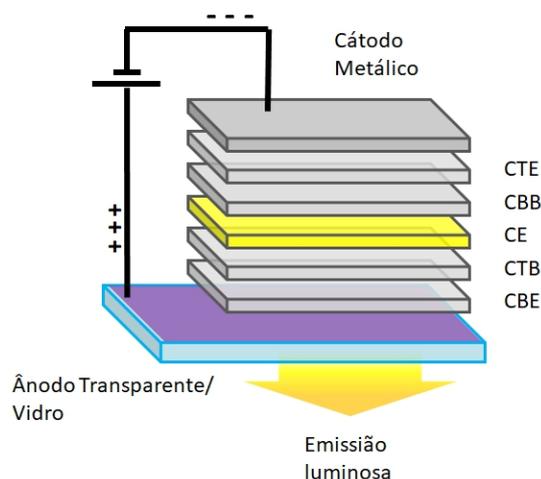


Figura 2.17 - Esquema estrutural de um *OLED* multicamada.

2.6.1.1.

Mecanismos de funcionamento de um OLED

O mecanismo de funcionamento de um OLED é apresentado na *Figura 2.18*, e pode ser dividido essencialmente em quatro etapas:

1. Injeção de cargas;
2. Transporte de cargas;
3. Formação do éxciton;
4. Recombinação e emissão luminosa.

A *Figura 2.18* reproduz um exemplo de OLED multicamadas onde as diversas camadas são representadas pelos respectivos níveis de energia HOMO e LUMO, equivalente as bandas de valência e de condução^[61,62].

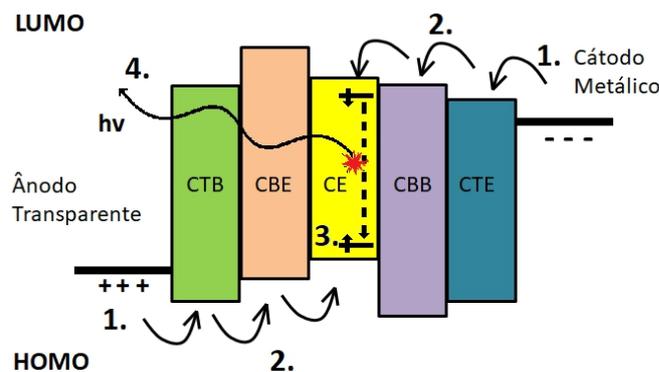


Figura 2.18 - Mecanismos de funcionamento no OLED. 1. Injeção, 2. Transporte, 3. Formação do éxciton, 4. Recombinação de cargas e emissão luminosa.

1. Injeção de cargas

O processo de injeção de cargas ocorre ao se aplicar tensão entre os eletrodos, com a transferência de cargas do filme metálico para o filme do semicondutor orgânico. Os buracos (cargas positivas) são injetados pelo ânodo, e os elétrons (cargas negativas), pelo cátodo.

A interação nas interfaces, entre filmes metálicos e orgânicos resulta em uma barreira de potencial conhecida como barreira Schottky, conforme ilustrada na *Figura 2.19*^[63]. Dois modelos descrevem o processo de injeção nesta barreira, sendo eles: a injeção por tunelamento de Fowler-Nordheim e a injeção termiônica de Richardson-Schottky^[64]. Esta barreira é definida como a separação

Fundamentos teóricos

de energia do nível de Fermi E_F do eletrodo e do HOMO, (ou do LUMO) da camada orgânica.

Os estudos de Fowler-Nordheim explicam a emissão de elétrons da superfície de um condutor no vácuo, sob a influência de um campo elétrico externo^[65]. A teoria de emissão explica a transmissão de elétrons por tunelamento através de uma barreira triangular devida a alteração do potencial do metal através da aplicação de um campo.

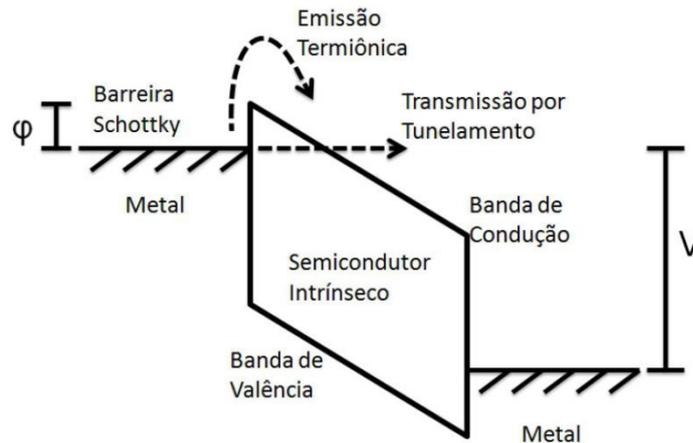


Figura 2.19 - Esquema dos processos de injeção termiônica e injeção por tunelamento em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal. ϕ corresponde à altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.

A expressão formulada para a densidade de corrente do *OLED* quando o processo de injeção é predominantemente dado pelo mecanismo de tunelamento, é descrita a seguir pela equação 2.3:

$$J = \left(\frac{q^3 \xi^2}{2\pi h \phi} \right) \exp \left(- \frac{8\pi \sqrt{(2m^*)} \phi^{1.5}}{3hq\xi} \right) \quad (\text{eq. 2.3})$$

Onde q corresponde à carga do elétron, m^* à massa efetiva, h à constante de Planck e ϕ à altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor orgânico. ξ é definido como intensidade do campo elétrico, podendo ser escrito como $\xi = V/d$, onde V é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e d a espessura total do semicondutor orgânico.

Na injeção termiônica, o processo ocorre quando os elétrons possuem energia térmica suficiente para saltar sobre a barreira de potencial. A densidade de corrente para este modelo é descrita pela equação 2.4:

$$J = \left(-\frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (\text{eq. 2.4})$$

Onde T é a Temperatura e k a constante de Boltzmann.

2. Transporte de cargas

Como visto anteriormente na seção 2.1.1, o transporte de cargas em semicondutores orgânicos é um processo complicado que se dá por um mecanismo chamado *hopping*, onde a carga salta de uma molécula para outra. No transporte de cargas um dos parâmetros fundamentais é a mobilidade das cargas μ que como visto, é função da temperatura e do campo elétrico aplicado^[28]. A mobilidade das cargas está, por sua vez, diretamente relacionada com a corrente que passa no material e que pode ser medida facilmente.

O campo elétrico aplicado nos eletrodos promove a difusão e o deslocamento de cargas através das diversas camadas de filmes orgânicos. Os elétrons migram do cátodo para o interior do *OLED* através dos orbitais moleculares desocupados de menor energia LUMO; enquanto os buracos migram do ânodo para o interior do *OLED*, através dos orbitais moleculares ocupados de maior energia HOMO.

Através de uma medida de corrente e tensão, é possível evidenciar alguns regimes de transporte de cargas no dispositivo. Na *Figura 2.20* são apresentados os regimes de transporte de cargas que governam o funcionamento de um *OLED*. Os quatro regimes são destacados logo a seguir:

1. Regime ôhmico;
2. Regime de corrente limitada por carga espacial (*SCLC, space charge limited current*);
3. Regime de corrente limitada por armadilhas (*TCL, trapped charge limited*);
4. Regime de corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (*TLSCLC, trap free space charge limited current*).

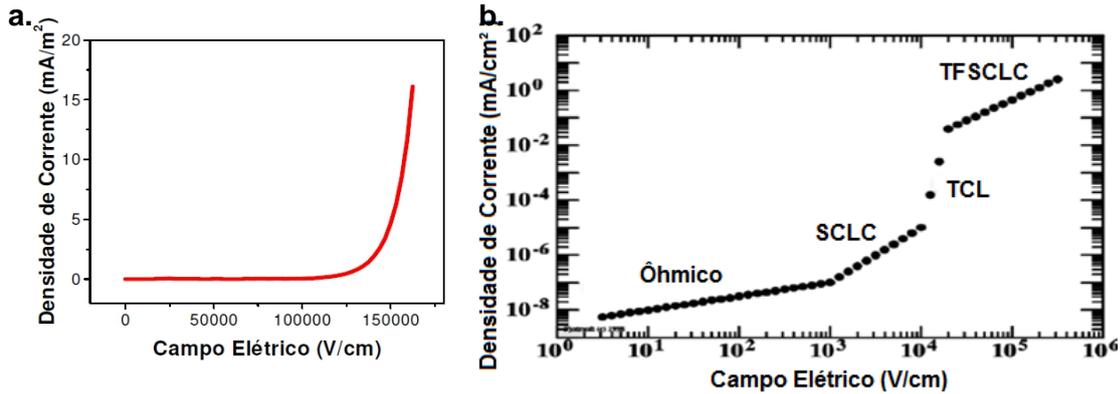


Figura 2.20 - a. Comportamento da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para o funcionamento de um OLED b. Regimes de transporte de cargas para o funcionamento do OLED.

O **regime ôhmico** é caracterizado pela variação linear da densidade de corrente em função da tensão aplicada (ou seja, $J \approx V$) e é observado para baixos valores de tensão, da ordem de 0,1-2 V. Este regime é expresso pela seguinte equação 2.5:

$$j = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (\text{eq. 2.5})$$

Onde q é a carga do elétron, μ_n é, por exemplo, a mobilidade dos elétrons e n_0 é carga livre gerada termicamente, d a espessura do dispositivo e V a tensão aplicada.

No **regime de corrente limitada por carga espacial SCLC** a densidade de corrente é proporcional ao quadrado da tensão aplicada ($J \approx V^2$). Neste regime a densidade de carga livre gerada termicamente em um dispositivo é desprezível em relação à densidade de cargas injetadas e o nível de Fermi está localizado abaixo da energia das armadilhas, o que resulta no excesso de cargas nas proximidades do eletrodo, que é denominada carga espacial, que por sua vez limitará a corrente do dispositivo. A equação 2.6 é dada pela Lei de Mott-Gurney^[66] :

$$j = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{eq. 2.6})$$

Onde ε é o valor da permeabilidade do semicondutor orgânico, μ_n é a mobilidade dos elétrons, n_0 é carga livre gerada termicamente, d a espessura do dispositivo e V a tensão aplicada.

O **regime de corrente limitada por armadilhas TCL** é caracterizado pelo deslocamento do nível de Fermi em direção ao LUMO, resultando num aumento da densidade de elétrons injetados. Tal comportamento ocorre, quando

Fundamentos teóricos

as armadilhas que estão abaixo do nível de Fermi ficam preenchidas, diminuindo a população de armadilhas vazias e aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons. A densidade de corrente é expressa por uma lei de potências, descrita pela equação 2.7 [67]:

$$j = N_{LUMO} \mu_n q^{1-m} \left(\frac{\epsilon_m}{N_{m+1}} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (\text{eq. 2.7})$$

Onde N_{LUMO} é a densidade de estados de condução no LUMO, m é definido como a razão entre temperaturas (T_t / T), T é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas dada por $T = (E_t / k)$ e E_t é a energia característica das armadilhas.

O regime de corrente limitada por cargas espacial livre de armadilhas TFSCLC é identificado logo após o TCL, quando todas as armadilhas ficam ocupadas, devido o aumento da densidade de corrente. A relação da densidade de corrente com a tensão volta a ser quadrática ($J \approx V^2$), porém a mobilidade das cargas é maior do que a medida no regime SCLC.

3. Formação do éxciton

Conforme já mencionado anteriormente, os elétrons e os buracos migram através das camadas do dispositivo devido a um potencial aplicado até se encontrarem na zona de recombinação. A interação coulombiana faz com que estas cargas ao se aproximem entre si, resultem na formação de uma quase-partícula neutra, o éxciton, que por sua vez transfere sua energia para a molécula. O éxciton foi discutido na seção 2.1.1.2.

4. Recombinação e emissão luminosa

A energia de excitação proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados excitados do composto orgânico. A emissão luminosa consiste no decaimento de elétrons de estados excitados para o estado fundamental através de processos radiativos. Conforme já apresentado anteriormente, de acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total $S=0$, são antissimétricos e denominados de éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total $S=1$, são simétricos e nomeados de éxcitons de tripleto. Em

Fundamentos teóricos

função do tipo de composto orgânico que está sendo utilizado. Caso o material seja fluorescente somente os excitons de singleto poderão ser usados para emissão luminosa. Por outro lado, se o material for fosforescente, ambos os tipos de excitons singleto e tripleto participaram da emissão luminosa.

2.6.1.2.

Eficiência de um *OLED*

- **Eficiência de corrente (Cd/A ou W/A)**

A definição de eficiência de energia é dada pela razão entre a luminância medida em cd/m^2 e a densidade de corrente, medida em mA/cm^2 . Nas equações a seguir, são apresentadas expressões empregadas em *OLEDs* nas unidades fotométricas (equação 2.8) e para as unidades radiométricas (equação 2.9).

$$\text{Eficiência}_{\text{Fotometrica de Corrente}} \left(\frac{\text{cd}}{\text{A}} \right) = \frac{\text{Luminancia} (\text{cd/m}^2)}{\text{Densidade de corrente} (\text{mA/cm}^2)} * 0,1 \quad (\text{eq. 2.8})$$

$$\text{Eficiência}_{\text{Radiometrica de Corrente}} \left(\frac{\text{W}}{\text{A}} \right) = \frac{\text{Irradiância} (\mu\text{W/cm}^2)}{\text{Densidade de corrente} (\text{mA/cm}^2)} * 1000 \quad (\text{eq. 2.9})$$

- **Eficiência quântica externa (EQE)**

A eficiência EQE é calculada como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de elétrons injetados no dispositivo. O cálculo de EQE é definido de acordo com a seguinte equação 2.10:

$$\text{EQE} (\%) = \frac{\pi * Pot_{detc} * L^2 * \lambda * e}{I * A_{detc} * h * c} \quad (\text{eq. 2.10})$$

Onde Pot_{detc} , L , λ , e , I , A_{detc} , h e c correspondem a potencia medida pelo detector; a distancia do dispositivo ao detector, ao comprimento de onda da luz emitida, a carga do elétron, a corrente elétrica medida, a área do detector; a constante de Planck (eV.s) e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente^[68].

Como exemplo, na literatura, o máximo de EQE (%) reportado para um *OLED* com emissão branca é de 37%^[69] enquanto que para um *OLED* emissor no infravermelho a eficiência EQE varia de 0,5%^[70] a 0,004%^[71].

2.6.2.

OPDs

Os fotodetectores orgânicos (*Organic Photodetector, OPD*) são dispositivos capazes de converter fótons incidentes em corrente elétrica, proporcional à intensidade de luz incidente. A fotocorrente é o resultado da geração de pares de elétrons e buracos devido à absorção da luz pelo material semiconductor orgânico.

Os *OPDs* são fabricados visando a detecção de uma radiação limitada a uma faixa do espectro visível ou no infravermelho, resultando em um sinal elétrico.

A *Figura 2.21* apresenta um exemplo de uma medida ideal, característica de um fotodiodo realizada no escuro e sob iluminação. Para um potencial positivo aplicado no fotodiodo, observa-se um crescimento exponencial de corrente. Enquanto que para potencial negativo, observa-se uma baixa corrente de saturação.

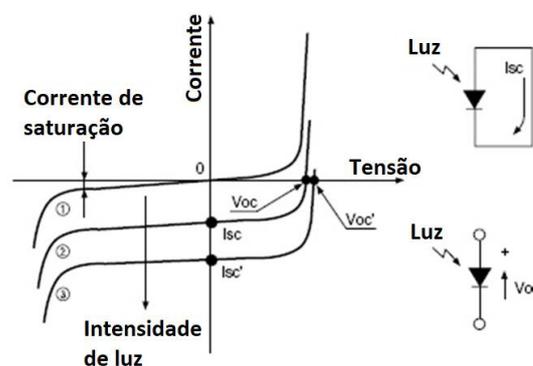


Figura 2.21 - Exemplo de medidas de tensão e corrente em um fotodiodo no escuro e sob iluminação^[72].

A corrente total no fotodiodo (I_T) é descrita pela seguinte equação 2.11^[73]:

$$I_T(A) = (I_s \exp^{e.V/K.T} - 1) + I_{FC} \quad (\text{eq. 2.11})$$

Onde I_s , e , V , K , T , I_{FC} correspondem a corrente reversa de saturação, carga elétron, tensão aplicada, constante de Boltzmann, temperatura e fotocorrente, respectivamente.

A estrutura de um *OPD* é geralmente uma heterojunção entre dois materiais orgânicos: um aceitador e um doador de elétrons. Estes materiais são classificados de acordo com três fatores:

Fundamentos teóricos

1. Quanto suas bandas de absorção;
2. Quanto à mobilidade de portadores de cargas;
3. Quanto à posição relativa entre os seus respectivos níveis de energia HOMO e LUMO.

Deste modo, os materiais doadores são aqueles capazes de absorver a radiação luminosa incidente, criar excitons e doar elétrons. Os materiais aceitadores são os receptores de elétrons, por apresentar um nível energético LUMO inferior ao nível do doador.

2.6.2.1.

Mecanismo de funcionamento *OPD*

O funcionamento de um *OPD* é explicado através dos seguintes passos:

- Absorção de fótons,
- Formação do éxciton,
- Deslocamento do éxciton,
- Aproximação à interface,
- Dissociação do éxciton, e
- Transporte e extração das cargas.

As etapas do funcionamento em um *OPD* são apresentadas de acordo com a *Figura 2.22*.

Inicialmente um fóton é absorvido pelo material doador com energia igual ou superior a diferença energética do LUMO e HOMO. A energia absorvida será suficiente para transferir um elétron no nível HOMO para o nível LUMO e como consequência, se forma uma vacância no HOMO (buraco). Em seguida ocorre a formação o éxciton com o elétron no estado excitado e buraco. A energia do éxciton é representada pelas linhas pontilhadas.

O éxciton por ser uma quase-partícula neutra, não interage com o potencial aplicado no fotodiodo, se deslocando de modo aleatório. Para que o éxciton seja útil para a geração de corrente precisa sobreviver e alcançar a interface do doador com o aceitador antes de se aniquilar. Na interface, o elétron é transferido para o LUMO do aceitador e o éxciton é dissociado em elétron e buraco. Com as cargas separadas e o campo elétrico sobre o fotodiodo, as cargas são transportadas. O elétron é transportado no LUMO e extraído pelo

Fundamentos teóricos

cátodo enquanto que o buraco é transportado pelo HOMO do doador e extraído pelo ânodo.

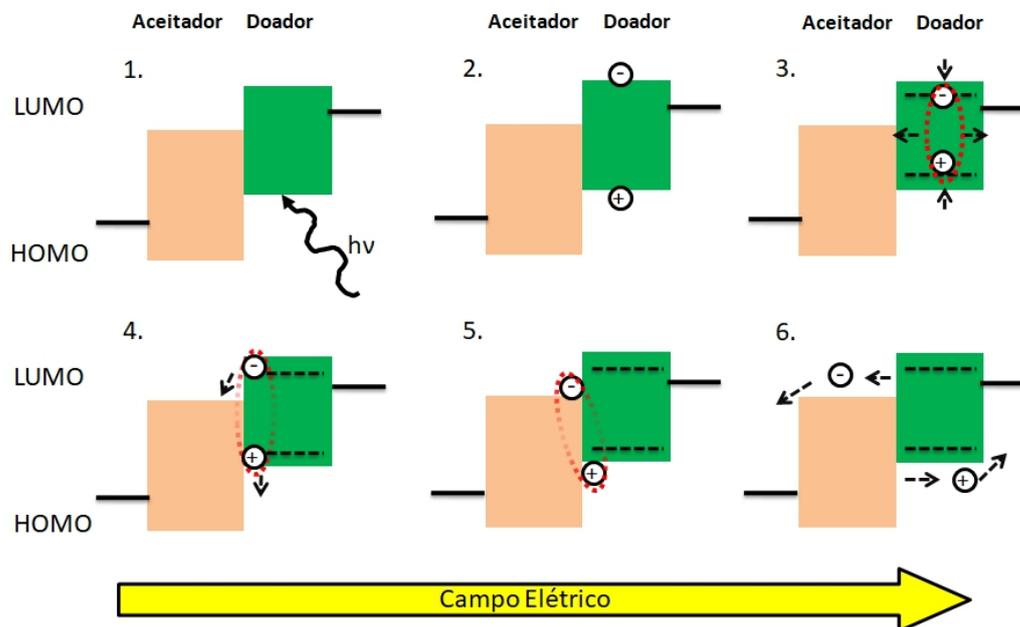


Figura 2.22 - Representação do mecanismo de funcionamento de um OPD através do diagrama de banda rígido de energia. 1. Absorção do fóton 2. Formação do éxciton 3. Deslocamento do éxciton no doador, 4. Aproximação à interface 5. Dissociação do éxciton 6. Transporte e extração das cargas negativas no LUMO do aceitador e positivas no HOMO do doador.

Existem diferentes configurações com o qual um *OPD* pode ser fabricado. De acordo com a *Figura 2.23* são apresentadas as três configurações possíveis de interfaces entre materiais doador/aceitador: estruturas de bicamada, estruturas de mistura e uma combinação constituída pela superposição entre as estruturas de mistura e bicamada^[74].

A estrutura de bicamada consiste na junção de duas camadas depositadas em sequência, conferindo uma separação de fase bidimensional. A espessura das camadas possui um importante papel para a dissociação do éxciton e extração das cargas. A espessura deve ser otimizada para que o éxciton alcance a interface do doador e aceitador antes que se recombinem. O deslocamento médio do éxciton é no entorno de 10nm a 20nm^[75].

Para uma estrutura de mistura, uma separação de fase tridimensional aumenta-se a superfície da interface do aceitador com o doador. Como consequência mais éxcitons são dissociados. No entanto existe uma grande possibilidade das cargas estarem confinadas em ilhas de potencial no doador,

Fundamentos teóricos

por exemplo. Também existe o risco de cargas serem injetadas por um dos eletrodos e percolar no dispositivo chegando até outro eletrodo, causando um aumento de corrente no escuro.

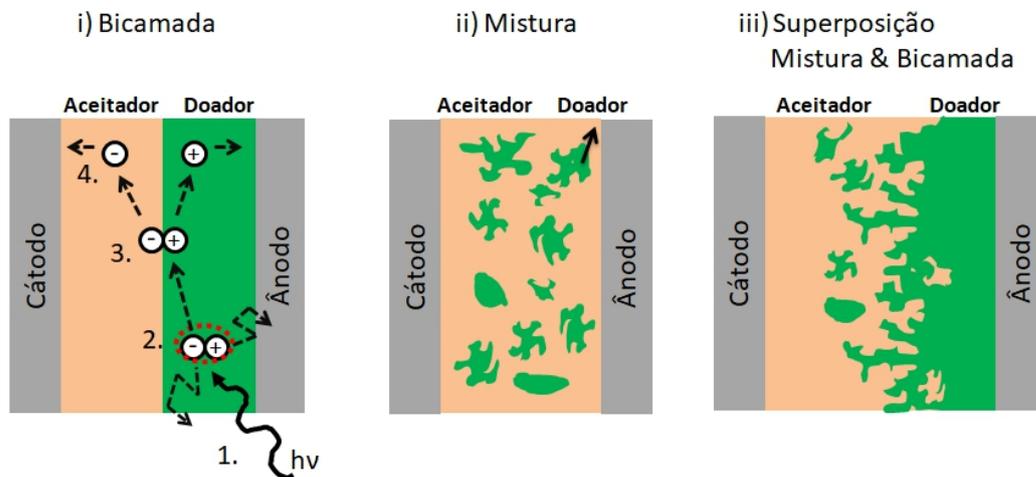


Figura 2.23 - Possíveis interfaces entre doador e aceitador para um OPD i) Na estrutura de bicamada, onde são representadas as 4 etapas que envolvem os processos de criação e dissociação do exciton, 1. Incidência e criação do exciton, 2. deslocamento do exciton no doador, 3. Dissociação do exciton na interface 4. Transporte das cargas no aceitador e positivas no doador; ii) mistura e iii) superposição entre mistura & bicamada.

Uma terceira estrutura, consiste na combinação das duas estruturas anteriores. Nela, se promove o aumento da interface entre o doador e o aceitador, ao mesmo tempo que com uma divisão de fase bem definida, auxilia o transporte e extração das cargas, evitando-se a percolação através do fotodiodo.

2.6.2.2.

Mecanismos de recombinação de excitons

Para que a geração de foto-corrente seja eficiente os excitons devem ser dissociados ^[76] antes que processos de recombinação de cargas ocorram. A recombinação das cargas foto geradas pode ocorrer devido ao aparecimento de estados de menor energia causados por defeitos ou outros fenômenos que ocorrem na estrutura do semiconductor orgânico. No entanto, existem circunstâncias para a perda de excitons. Estas perdas podem estar relacionadas a combinação de características intrínsecas dos materiais doador e aceitador, ou

então ser um fator relacionado a arquitetura e ao transporte de cargas. A seguir, uma lista das prováveis motivos para a perda de excitions:

1. Dependendo dos níveis de energia do doador e do aceitador, ou seja, das características dos materiais, um estado de energia hibridizado pode ser criado na interface da heterojunção, resultado da combinação o nível LUMO do aceitador com o HOMO do doador. Este novos estados hibridizados provocam um canal de recombinação na interface [77].
2. O encontro de éxciton com uma carga livre provoca a recombinação do éxciton. Esta perda de éxciton ocorre em estrutura de mistura e na superposição de mistura e bicamada.
3. Devido ao éxciton ser uma quase partícula neutra, não sofre influência do potencial aplicado ao dispositivo, o deslocamento do éxciton no fotodiodo é aleatório. Assim, do total dos ftons absorvidos e dos excitons fotogerados, apenas uma determinada quantidade será perdida pelo fato de não se deslocarem em direção a interface doador/aceitador dentro do tempo médio de vida, vindo a se aniquilar em seguida.

2.6.2.3.

Caracterizações dos OPDs

Nesta tese, a caracterização de OPDs consistiu na avaliação de parâmetros como: a eficiência quântica externa (EQE) e a responsividade.

- **Cálculo de eficiência quântica externa EQE**

A eficiência quântica externa em um OPD é definida como o número de pares de carga elétron-buracos que contribuem para a fotocorrente pelo número de fótons incidentes, dado pela equação 2.12.

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{FC}}{P} \frac{hc}{e\lambda} [\%] \quad (\text{eq. 2.12})$$

Onde I_{FC} , P , e , λ , h e c , correspondem a fotocorrente, potencia infravermelha incidente, carga do elétron, comprimento de onda infravermelho, a constante de Planck e a velocidade de luz no vácuo.

- **Responsividade**

A responsividade é a sensibilidade do fotodetector em função do comprimento incidente. É definido como a razão entre a fotocorrente (A) sobre a potência (W) incidente. Na *Figura 2.24* são apresentados alguns exemplos de responsividade para fotodetectores inorgânicos de Si, Ge e InGaAs. A expressão para o cálculo da responsividade é dada pela *equação 2.13*.

$$R(\lambda) = \frac{I_{FC}(\text{mA/cm}^2)}{P(\text{mW/cm}^2)} [A/W] \quad (\text{eq. 2.13})$$

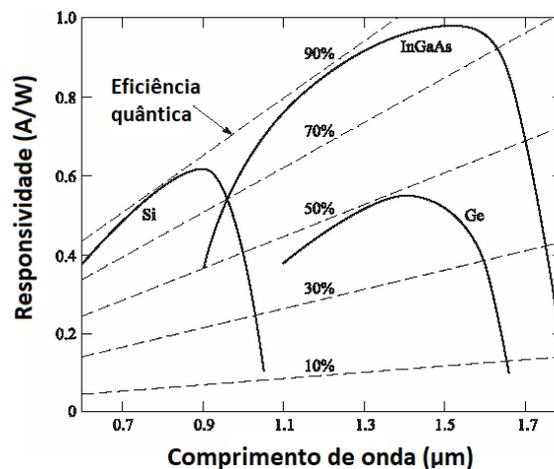


Figura 2.24 - Exemplos de responsividade para fotodetectores inorgânicos, como: Si, Ge e InGaAs.

2.6.3.

ODDs

Como já visto na introdução, os dispositivos orgânicos conversores de luz infravermelha para luz visível (*ODD*) são constituídos pela junção de um fotodetector orgânico (*OPD*) com um *OLED*. O *OPD* desempenha o papel de detecção da luz infravermelha e de geração de fotocorrente enquanto que o *OLED* é responsável pela emissão no visível. Como resultado, o *ODD* reúne propriedades comuns aos dois dispositivos.

Por se um dispositivo tipo “*tandem*”, formado pelo empilhamento de dois dispositivos, o grau de complexidade para a sua fabricação aumenta.

Em função da aplicação escolhida o *ODD* pode ser transparente ou não. Na *Figura 2.25*, um esquema com exemplos de dispositivos *ODDs* é apresentado, com o eletrodo cátodo opaco (*a.*) e transparente (*b.*). No primeiro

Fundamentos teóricos

caso, a luz infravermelha incidente, através do ânodo, pode ser absorvida duas vezes devido à refletividade do cátodo metálico não transparente. O que por outro lado, não acontece para o *OULD* transparente, uma vez que somente uma pequena fração da luz NIR incidente é refletida. No entanto, *OULDs* transparentes são mais atrativos por apresentarem uma maior demanda para aplicações comerciais, como por exemplo, o sensoriamento de luz infravermelha em sistemas biológicos e os dispositivos de visão noturna^[78].

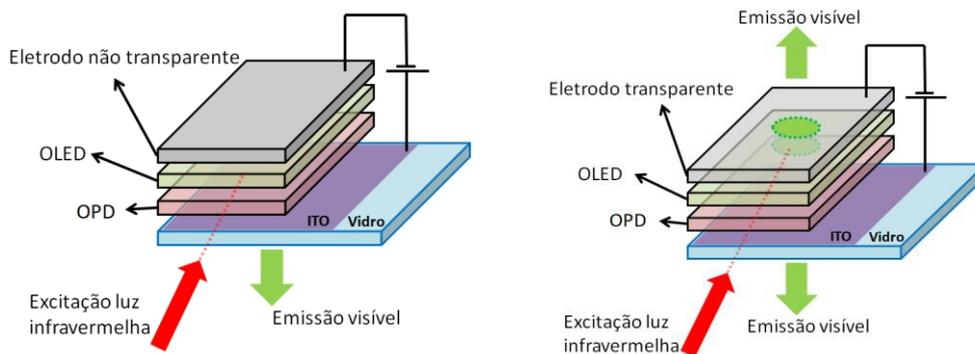


Figura 2.25 - Representação de um *OULD* **a.** não transparente e **b.** transparente.

O dispositivo *OULD* é concebido para emitir luz visível apenas quando este for irradiado por luz infravermelha. Essencialmente, existem duas condições de operação para o dispositivo *OULD*:

- 1) O dispositivo se encontra no escuro, ou seja, sem excitação de luz infravermelha.
- 2) Uma fonte de luz infravermelha é direcionada sobre o dispositivo.

O mecanismo de funcionamento do *OULD* é exemplificado através do diagrama de bandas rígidas de energia pela *Figura 2.26*. Assim como para os *OLEDs*, cada camada possui uma determinada função a desempenhar como: bloqueio de cargas (CBB e CBE), camada de foto geração de cargas (CGC), camada transportadora de buracos(CTB), elétrons(CTE) e de emissão(CE).

No entanto, para que o dispositivo funcione, uma diferença de potencial é aplicada nos seus eletrodos. A tensão aplicada escolhida deve ser o suficiente para que o dispositivo fique na iminência de emitir luz, permanecendo apagado sem uma excitação NIR. Ou seja, aplica-se uma tensão “limiar”.

Na arquitetura do *OULD* são formadas barreiras de potencial destinadas ao bloqueio de cargas. Os buracos são bloqueados na interface do ITO com a

Fundamentos teóricos

camada CBB, enquanto que os elétrons são bloqueados na interface entre CBE e CE. Como resultado, uma baixa corrente atravessa o dispositivo e a formação de éxcitons não é o suficiente para que o *OUD* se mantenha apagado.

Quando uma radiação infravermelha excita o dispositivo *OUD*, fótons são absorvidos pela camada CGC, resultando na geração de éxcitons e em um aumento significativo de portadores de cargas. Os elétrons foto gerados são transportados até o ânodo enquanto que os buracos foto gerados são transportados até a camada emissora do *OUD*, vindo a ser recombinar com os eletrons injetados e bloqueados pela camada CBE. Que por sua vez resultará na formação do éxciton, na entrega de energia para a camada emissora, excitando a molecula de Alq₃ e no fim vindo a um decaimento radiativo fluorescente no visível. Assim, de acordo com o diagrama de bandas rígidas de energia são representados os dois regimes de funcionamento do *OUD* na *Figura 2.26*.

Neste sentido, pode-se controlar a eletroluminescência do *OUD* através da incidência ou não de um estímulo *NIR*.

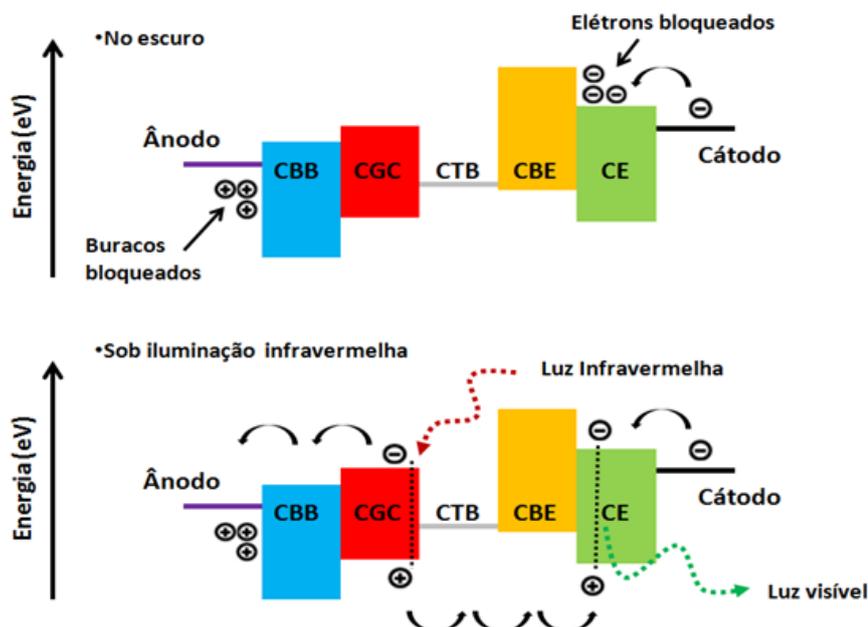


Figura 2.26 - Exemplificação do mecanismo de funcionamento do *OUDs* através do diagrama de bandas de energia.

2.6.3.1.

Caracterizações dos OUDs

Por ser o OUD um dispositivo “tandem”, o processo de caracterização envolve medidas comuns em OPDs e OLEDs. A partir das medidas de tensão-corrente-brilho (V-J-B), foram extraídas informações importantes como, por exemplo: a densidade de corrente fotogerada; a razão de correntes e de brilho entre os regimes de excitação NIR e no escuro; o cálculo de eficiência de conversão de fótons para fótons e o tempo de resposta do OUD.

- **Cálculo de eficiência de conversão de fóton para fóton**

A avaliação da eficiência de um OUD consiste no cálculo de conversão de fótons no infravermelho incidentes para fótons visíveis emitidos (*Photon to Photon Conversion Efficiency - P2PCE*). A eficiência é dada pela razão do número total de fótons visíveis emitidos sobre o número total de fótons no infravermelho incidentes. Este cálculo é descrito através da equação 2.14 e equação 2.15, conforme apresentadas a seguir.

$$P2PCE(\%) = \frac{\int \frac{I_0(\lambda) * \pi * S_{norm}(\lambda) * \lambda}{h c} d\lambda}{\frac{\lambda_{IR} * Pot_{IR}}{h c}} \quad (\text{eq. 2.14})$$

Onde λ , h , c , λ_{IR} e Pot_{IR} correspondem ao comprimento de onda, a constante de Planck, a velocidade da luz no vácuo, o comprimento de onda infravermelho incidente e a potencia da luz infravermelha incidente.

$$I_0(\lambda) = \frac{L}{683 * \int S_{norm}(\lambda) * g(\lambda) d\lambda} \quad (\text{eq. 2.15})$$

Onde $I_0(\lambda)$, L , $S_{norm}(\lambda)$, $g(\lambda)$ são, respectivamente, a intensidade óptica ($W/m^2/sr$), a diferença em luminância de medidas realizadas com luz no escuro (cd/m^2), espectro de eletroluminescência normalizado pela área e a função fotóptica.

Até o momento a eficiência de conversão de fótons NIR para Vis (P2PCE) reportada na literatura está na ordem de 2,7% para OUD com material emissor fosforescente reportado pelo grupo do Franky So^[77] até o OUD de 0,066% de eficiência reportado pelo autor Wenli LV^[79].

- **Tempo de resposta do OUD**

Outro importante parâmetro para a caracterização do OUD é o seu tempo de resposta, definido como o intervalo de tempo entre a chegada de fótons no NIR no dispositivo e a detecção de fótons no visível emitidos pelo OUD.

Para isto, o sistema de medição implementado no LOEM necessitou de equipamentos de alta capacidade e resolução temporal, como um osciloscópio com capacidade de GHz, uma fotomultiplicadora com um tempo de subida de 0,2ns e um laser pulsado com um comprimento de onda próximo a banda de absorção das moléculas orgânicas.

Este tipo de medição só foi reportado para a medição do tempo do dispositivo híbrido, compostos por um fotodetector (PD) inorgânico e um OLED. Devido à alta mobilidade de cargas no PD inorgânico, o dispositivo híbrido apresentou um rápido tempo de resposta na ordem de 60 μs ^[80].

A Figura 2.27 apresenta de forma esquemática a determinação do tempo de resposta do OUD. São destacados os tempos de subida e de descida, assim como o pulso de excitação no NIR e o sinal de emissão visível do OUD.

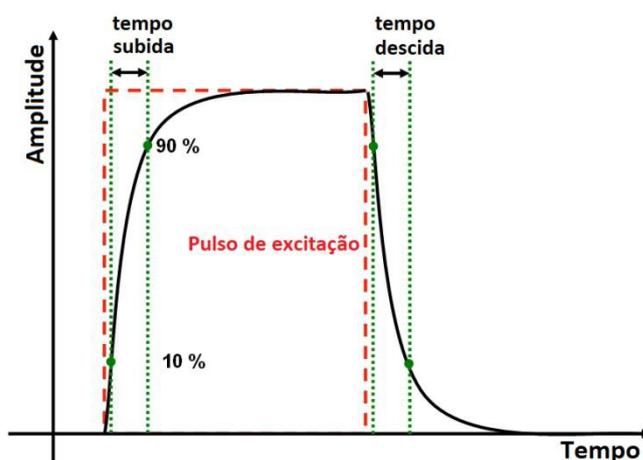


Figura 2.27 - Representação esquemática do pulso de excitação e da resposta do fotodetector.

Até o momento, nenhum trabalho reportado apresenta uma estimativa de tempo para dispositivos totalmente orgânicos como o OUD. Esta será uma das importantes contribuições desta tese.

3.

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram investigados nesta tese, assim como os outros materiais orgânicos utilizados. Serão descritos os procedimentos de limpeza dos substratos e as técnicas para a deposição de filmes finos orgânicos (técnica de evaporação térmica resistiva e a técnica de *spin coating*). Será descrita a técnica de co-deposição que é amplamente utilizada na fabricação de *OLEDs* multicamadas e em particular nos dispositivos baseados em complexos de lantanídeos. Por fim, serão descritas as técnicas de caracterização dos materiais orgânicos e dos dispositivos *OLEDs* e *ODDs* fabricados.

3.1.

Materiais Utilizados

Semicondutores orgânicos, pequenas moléculas ou polímeros, possuem um papel de destaque na fabricação dos mais variados tipos de dispositivos orgânicos. Dispositivos orgânicos eficientes são resultados de uma equação que envolve a limpeza de substratos, a escolha de adequados e eficientes materiais orgânicos e o projeto de uma arquitetura de dispositivo eficiente.

Existem diferentes tipos de semicondutores orgânicos, cada um para uma determinada aplicação, como por exemplo: os materiais transportadores de carga de buracos e de elétrons; bloqueadores de buracos e de elétrons; camada emissora; etc. A melhor estratégia para projetar a estrutura de um dispositivo é o conhecimento das propriedades de cada um dos materiais a disposição.

Nesta tese, foram estudados materiais baseados em complexos de lantanídeos emissores no infravermelho e materiais absorvedores no espectro do infravermelho próximo.

3.1.1.

Moléculas emissoras de radiação infravermelha

Moléculas emissoras de luz infravermelha são moléculas orgânicas ou inorgânicas que quando excitadas por fótons ou por elétrons, apresentam como resposta uma emissão no infravermelho próximo (*NIR*).

Na literatura, são reportados diferentes tipos de moléculas orgânicas emissoras no *NIR* aplicados a dispositivos *OLEDs*^[81,82]. Uma possível estratégia consiste na utilização de complexos de lantanídeos a partir de íons com emissões no espectro infravermelho.

Nesta tese foram estudados novos complexos baseados em lantanídeos emissores no *NIR* como o Itérbio(Yb), o Érbio(Er) e o Neodímio(Nd).

Os complexos com os íons de Itérbio sintetizados são:

- [Yb (tta)₃ (H₂O)₂],
- [Yb (tta)₃ bga],
- [Yb (tta)₃ dbso],
- [Yb (tta)₃ dpsol],
- [Yb (tta)₃ tppo].

Os complexos de Érbio sintetizados são:

- [Er(dbm)₃tppo],
- [Er(tta)₃tppo].

Os complexos de Neodímio sintetizados são:

- [Nd (dbm)₃ phen],
- [Nd (dbm)₃ (ptso)₂],
- [Nd (hfaa)₃ (tppo)₂].

As séries de complexos foram sintetizadas no nosso grupo pelo pós-doc Dr. Zubair Ahmed. Já para a série de complexos do Neodímio, os diferentes complexos foram obtidos através de diferentes colaborações. O [Nd(dbm)₃phen] foi fornecido pelo grupo do Prof. Jiang Kai do departamento de Química da PUC-Rio, o [Nd(dbm)₃(ptso)₂]^[83] foi sintetizado e fornecido pela Dra. Emy Niyama e o [Nd(hfaa)₃(tppo)₂] foi sintetizado pelo Dr. Zubair Ahmed.

A *Figura 3.1* apresenta as fórmulas estruturais das séries de complexos de Itérbio, Érbio e Neodímio que foram caracterizadas e aplicadas em dispositivos *OLED NIR*. Os resultados e assim como as discussões serão apresentados no capítulo 4.

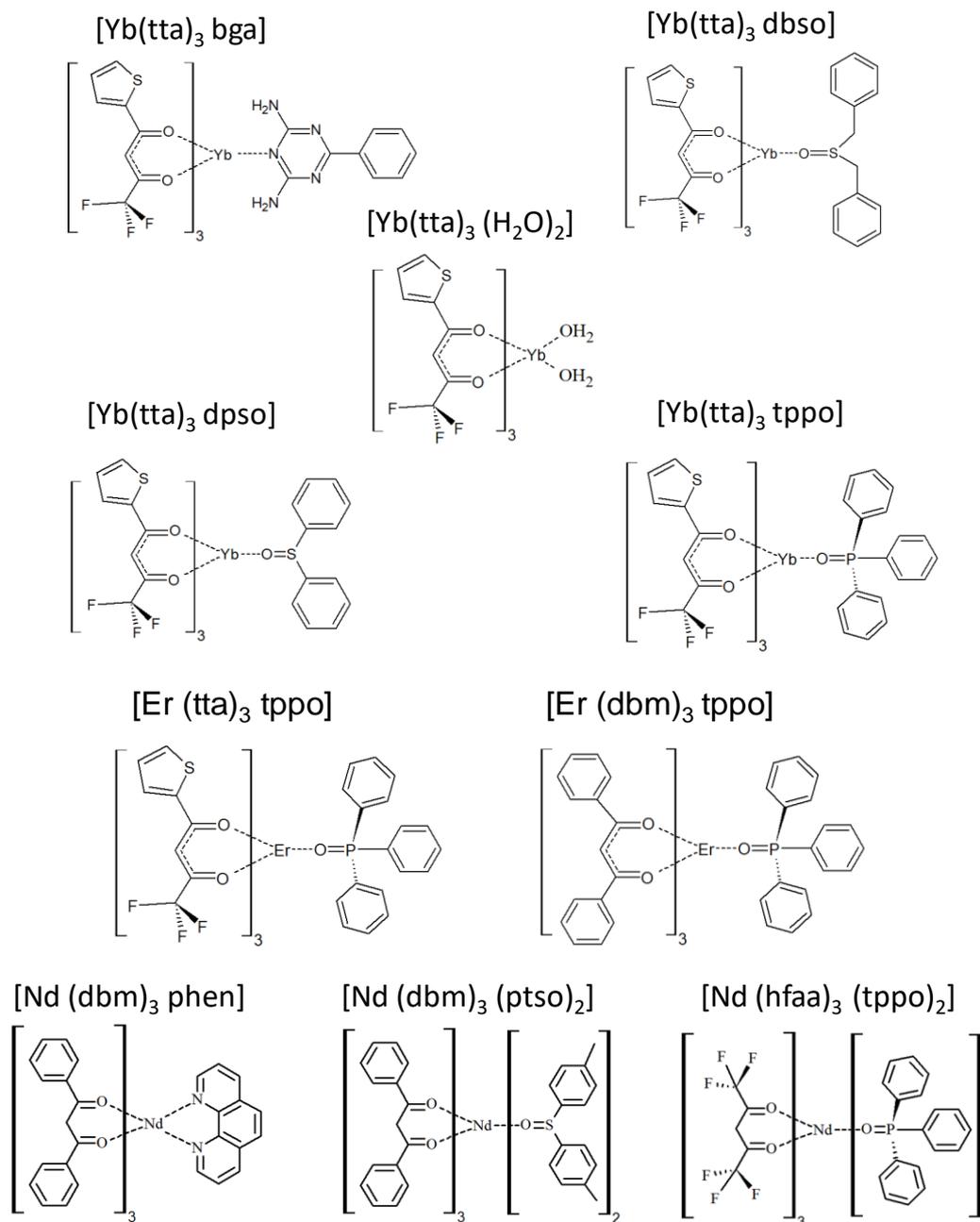


Figura 3.1 - Apresentação das fórmulas químicas e estruturas das séries de complexos de Itérbio, Érbio e Neodímio.

3.1.2.

Moléculas orgânicas sensíveis à radiação infravermelha próxima

Moléculas orgânicas sensíveis ao espectro de luz no infravermelho próximo (*NIR*) são classificadas por apresentarem banda de absorção localizada no espectro infravermelho. Na literatura, encontram-se algumas famílias de

Materiais e Métodos

estruturas de moléculas orgânicas que apresentam bandas de absorção no *NIR*, como por exemplo, as famílias: das Cianinas^[84,85], Esquarainas^[86,87], Phthalocianinas^[88,89] e Naphthalocianinas^[90].

Nesta tese foram utilizados dois tipos de famílias de materiais sensíveis ao NIR: a primeira é da família das Naphthalocianinas (SnNC), e a segunda das heptometinas cianinas (*Cy7-P e Cy7-T).

A molécula SnNC foi estudada em colaboração com o grupo LEO coordenado pelo Prof. Cristiano Legnani da Universidade Federal de Juiz de Fora. Esta molécula foi adquirida comercialmente na Sigma-Aldrich^[93]. Por outro lado, as moléculas *Cy7-P e Cy7-T foram fornecidas através de uma colaboração internacional com o grupo liderados pelo Prof. Franck Nuesch e Dr. Roland Hany do grupo Funcionalização de polímeros do EMPA (*Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology*) em Zurique, Suíça^[91].

Na *Figura 3.2* são apresentadas as estruturas químicas das moléculas orgânicas, com bandas de absorção localizadas no espectro *NIR*. Os resultados e as discussões deste estudo serão apresentados no capítulo 5.

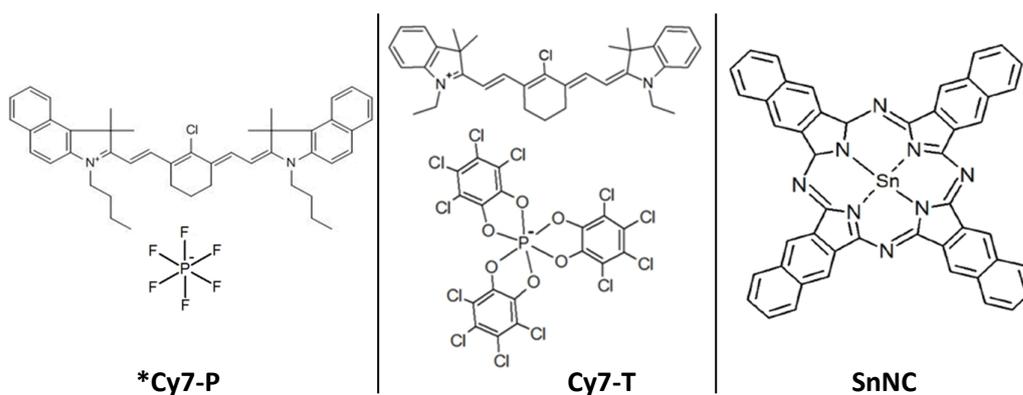


Figura 3.2 - Representação da fórmula estrutural das moléculas de cianinas *Cy7-P e Cy7-T e da molécula de Naftalocianina SnNC.

3.1.3.

Demais materiais orgânicos utilizados na tese

Além dos materiais específicos estudados, também foram utilizados materiais comerciais que desempenharam funções complementares na fabricação dos diversos dispositivos orgânicos. Na *Tabela 3.1*, são destacados os compostos responsáveis para o transporte de buracos, bloqueio de buracos,

Materiais e Métodos

transporte de elétrons, as matrizes, os aceitadores de elétrons e os injetores de buracos. Esta classificação é dada de acordo com valores dos níveis de HOMO e LUMO. Tais compostos foram adquiridos pela empresa LumTec^[92] e pela Sigma Aldrich^[93].

Tabela 3.1 -Lista dos diversos materiais utilizados na tese.

Materiais transportadores de buracos	
n,n'-bis(naftaleno-2-il)-n,n'-bis(fenil)-bendizina ^[94]	β -NPB
Di- [4- (N, N-di-p-tolil-amino) -fenil] ciclo-hexano ^[95]	TAPC
Materiais bloqueadores de buracos	
2,9-dimetil-4,7 difenil-1,10 fenantrolina ^[96]	BCP
Dioxido de Titânio ^[97]	TiO ₂
Materiais transportadores de elétrons	
tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio III ^[98]	Alq ₃
2,2',2'' - (1,3,5-Benzinetriil) -tris (1-fenil-1-H-benzimidazole) ^[99]	TPBi
Tris (2,4,6-trimetil-3- (piridin-3-il) fenil) borano ^[100]	3TPYMB
Matrizes utilizadas em codeposições	
4,4',4''-tris (carbazol-9-il) trifenilamina ^[101]	TcTa
2,7-bis (carbazol-9-il) -9,9-spirobifluoreno ^[102]	Spiro-2CBP
2,2',2'' - (1,3,5-Benzinetriil) -tris (1-fenil-1-H-benzimidazole)	TPBi
Materiais aceitadores de elétrons	
Fulereno C60 ^[103]	C ₆₀
(6,6) -Fenil C61,éster metílico do ácido butírico ^[104]	PC ₆₁ BM
Material injetor de buracos	
Óxido de Molibidênio ^[105]	MoO ₃
Material injetor de elétrons	
Fluoreto de Lítio	LiF

As figuras das estruturas das moléculas estão no Apêndice.

Os compostos apresentados na tabela são amplamente usados em *OLEDs* e em *OPVs* por apresentarem condutividade para o transporte de cargas, além de possuírem luminescência no espectro visível. O uso destes materiais visa à melhoria das propriedades elétricas de condução e transferência de energia na dinâmica de funcionamento dos dispositivos fabricados nesta tese.

Materiais e Métodos

Além destes materiais, foram utilizados metais como cátodo, entre eles: Al, Ca e Au, adquiridos na empresa Kurt & Lesker^[106].

Uma fina camada de LiF é depositada logo após o semicondutor orgânico e antes do cátodo. O LiF possui a função de modificar a função trabalho do metal, criando níveis intermediários de energia que reduzem a barreira de potencial existente entre o semicondutor orgânico e o metal, aumentando desta forma, a injeção de elétrons no dispositivo e diminuindo a tensão de funcionamento^[107].

O eletrodo ânodo utilizado neste trabalho é o Óxido de Índio e Estanho (ITO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{Sn}$. Este óxido é considerado um semicondutor tipo-n, altamente degenerado, o qual tem uma baixa resistividade elétrica entre 2 e $4 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ ^[108]. Devido às boas propriedades de condução elétrica e de transparência, o filme de ITO possui uma grande variedade de aplicações, entre elas o uso em pára-brisas de aeronaves em sistema de anticondensação e com condutor em eletrodos transparentes^[109].

Nesta tese, todos os *OLEDs* e os *ODDs* foram fabricados sobre substratos de vidro já cobertos por um padrão de ITO litografado, com exceção para os dispositivos *ODD* de área larga ($10 - 15\text{mm}^2$), conforme ilustrado na *Figura 3.3*. Tipicamente, os substratos de ITO litografado apresentam três faixas paralelas de ITO que correspondem aos eletrodos anódicos, enquanto a outra faixa perpendicular corresponde ao eletrodo catódico comum. Desta forma, para cada substrato pode-se fabricar três dispositivos *OLEDs*. Os substratos são adquiridos da empresa LumTec nas dimensões 15 mm x 25 mm. A camada de ITO no vidro apresenta uma superfície uniforme e uma resistividade de folha de 15 Ω/sq . A área ativa de cada um dos *OLED* fabricados foi de cerca de 3 - 4 mm^2 .

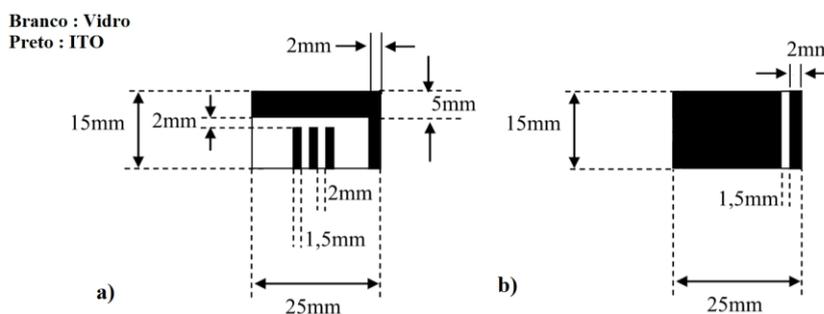


Figura 3.3 - a. representação de um substrato litografado de ITO sobre vidro para três pequenos dispositivos com área ativa de 2 a 4 mm^2 . b. substrato de ITO sobre vidro para um dispositivo de grande área ativa entorno de 225mm^2 .

Materiais e Métodos

Uma vez terminada a fabricação do dispositivo, este é encapsulado dentro da *glovebox*. Um pedaço de vidro de dimensão menor 10-25 mm² é utilizado como tampa protetora. Esta tampa possui uma concavidade conforme é detalhado na *Figura 3.4*, que por sua vez permite a introdução de uma fita protetora e de um material dissecante. Uma cola epoxy de rápida secagem com luz ultravioleta foi usada para o encapsulamento dos dispositivos.

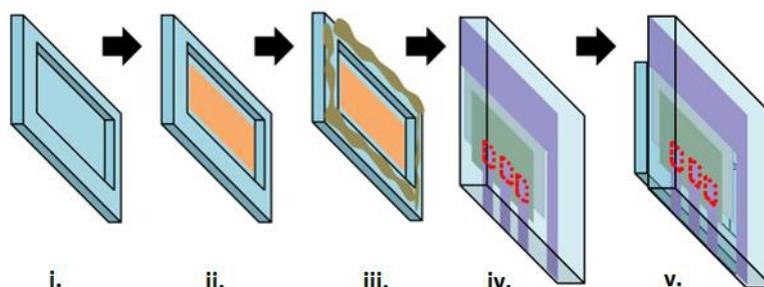


Figura 3.4 - Representação das etapas necessárias para o encapsulamento de dispositivo OLEDs e OPVs. **i.)** vidro para o encapsulamento, **ii)** fita kapton e dissecante são colocados na cavidade do vidro, **iii)** cola de encapsulamento é passada nas extremidades do vidro, **iv)** um alinhamento do vidro com o substrato com o dispositivo é feito, **v)** o vidro é colocado sobre o dispositivo e posto para a secagem da cola de encapsulamento.

3.2.

Preparação de substratos

Para o estudo morfológico, óptico e eletro-óptico de filmes e dispositivos, além de um bom desempenho de *OLEDs*^[110] e de *OPVs*, é fundamental a utilização de substratos limpos. A presença de impurezas pode alterar composição do filme resultando na mudança do perfil do espectro de absorção UV-Vis e o de fotoluminescência. Já a alteração estrutural em função da presença de impurezas pode resultar em medidas incorretas de espessuras^[111]. Estas razões justificam um processo de limpeza muito criterioso e realizado em um ambiente onde a atmosfera seja o máximo possível controlado.

Existe uma variedade de métodos recomendados para a limpeza de substratos e de vidrarias destinadas a deposição ou ao manuseio de compostos orgânicos. O método selecionado foi hidrofiliação RCA em meio básico^[112]. Os procedimentos de limpeza de substratos e de vidraria encontram-se no Apêndice(A3.2).

3.3.

Deposição de Filmes Finos

Conforme mencionado no capítulo 2, o grupo LOEM possui essencialmente, quatro (4) tipos de técnicas de deposição de filmes finos. Das técnicas existentes, apenas duas foram empregadas neste trabalho, sendo elas: a deposição por evaporação termorresistiva e a deposição por *spin coating*. As outras duas técnicas deposições são por feixe de elétrons (*Electron Beam*) e por pulverização catódica assistida por plasma (*rf-magnetron-sputtering*).

3.3.1.

Deposição por evaporação termorresistiva

A deposição por evaporação termorresistiva de filmes finos é realizada em um sistema de alto vácuo (10^{-6} mbar) da Leybold, modelo UNIVEX 300. Na *Figura 3.5* é apresentado o sistema de evaporação que é constituído por uma câmara de deposição, duas bombas de vácuo, duas fontes de corrente (Fonte 1 e 2), medidores de corrente e dois sensores para medida das espessuras. A câmara de deposição encontra-se instalada dentro de uma *glovebox* modelo 200MB da MBraum fabricada sob medida, com uma atmosfera de nitrogênio (N_2) controlada, com baixíssima umidade (H_2O) e oxigênio (O_2) ($<0,1$ ppm).



Figura 3.5 - a. Fotografia do sistema de deposição Leybold 300 acoplada a uma *glovebox* Mbraum, b. a câmara de deposição, c. as 5 disposições possíveis para a colocação de cadinhos na câmara de deposição.

Materiais e Métodos

A deposição de filmes finos ocorre em uma câmara de alto vácuo que consiste de duas bombas de vácuo conectadas em série a câmara de deposição. Uma bomba mecânica de vácuo com palhetas rotativas lubrificadas a óleo e uma bomba turbo molecular. Cada uma das bombas de vácuo atua em regimes diferentes. A primeira bomba mecânica, atinge uma pressão de $1,33 \times 10^{-1} \text{Pa}$ (10^{-3} torr) na câmara e a segunda bomba turbo, atinge um vácuo final de até $1,33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ (10^{-6} torr); esta última só é acionada depois que a primeira tiver atingido seu limite.

O monitoramento da pressão do sistema conta com dois medidores: um para alto vácuo (Penning) e outro para baixo vácuo (Pirani). A existência de alto vácuo na câmara, além de reduzir os riscos de contaminação do filme produzido, reduz a temperatura de evaporação do composto, visto que, a sua pressão de vapor diminui com a pressão.

A medida de espessura do filme fino é realizada através de dois sensores de micro balança, que por sua vez, são conectados a um sistema de monitoramento da Leybold, modelo Sigma INFICON. A existência dos dois sensores permite utilizar a técnica de co-deposição, que consiste na deposição simultânea de dois materiais de forma independente. Esta técnica é muito utilizada no desenvolvimento de dispositivos orgânicos, como será visto mais adiante.

A medida de espessura é baseada na variação de frequência de oscilação de um cristal de quartzo, inversamente proporcional à massa depositada sobre o mesmo. Este sensor fornece também a taxa de deposição do composto, que pode ser controlada pelo operador. Para que o valor observado e a taxa de deposição correspondam a valores reais, o controlador INFICON necessita da introdução de três parâmetros. São eles: a densidade do composto g/cm^3 , o “*Z-ratio*” (fator puramente geométrico) e o “*Tooling Factor*” (TF), sendo o último mais relevante no processo de calibração de novos materiais. É definido através da equação 3.1.

$$TF_{Real} = TF_{Indicado} * \frac{Espessura_{Real}}{Espessura_{Indicada}} \quad (\text{eq. 3.1})$$

Onde $TF_{Indicado}$, corresponde a um parâmetro inicial dado ao controlador (em geral é um valor estipulado de 100%); a $Espessura_{real}$ é obtida através da técnica de perfilometria; $Espessura_{indicada}$ é o valor acusado pelo controlador

Materiais e Métodos

(referente ao TF_{indicado}) e o TF_{Real} é o valor calibrado que passa a ser usado como referência para a deposição do composto.

O sistema de deposição é constituído por duas fontes de corrente, com as quais se pode obter um controle preciso (manual) da corrente que passa nos eletrodos. Cadinhos com os semicondutores orgânicos são colocados entre os eletrodos. Com a passagem de corrente elétrica e pelo efeito Joule, o cadinho aquece provocando a fusão e a evaporação ou a sublimação do semicondutor orgânico. Dois multímetros são conectados ao sistema a fim de monitorar com precisão os valores de corrente, utilizada para o aquecimento dos materiais. Em geral, estes cadinhos podem ser fabricados a partir de diferentes tipos de materiais como, por exemplo, Molibdênio, Tântalo e Tungstênio, por resistirem altas temperaturas e não contaminam os materiais a serem depositados.

3.3.1.1.

Técnica de co-deposição

A técnica de co-deposição^[113] consiste na evaporação simultânea de dois materiais, sobre o mesmo substrato: tipicamente um dos materiais, em maior proporção, é definido como matriz; e o outro material, em menor proporção, é definido como dopante. Esta técnica é geralmente empregada para aumentar o desempenho dos dispositivos possibilitando a superação de alguns fatores limitantes como: a baixa condutividade e o “*quenching*” de luminescência de alguns semicondutores orgânicos na forma de filme fino.

A co-deposição permite a transferência intermolecular de energia entre uma matriz e um dopante^[114], contorna problemas relacionados a processos de supressão de luminescência como o *quenching*^[115] e a aniquilação tripleto-triplete. Além disso, também melhora condutividade elétrica efetiva como o uso de uma matriz com uma mobilidade de cargas superior ao do dopante.

Para que a transferência de energia intermolecular no sentido da matriz para o dopante seja favorecida, alguns critérios que devem ser satisfeitos:

1. O espectro de emissão da molécula doadora deve sobrepor o espectro de absorção da molécula aceitadora, conforme ilustrado pela *Figura 3.6.a*;

Materiais e Métodos

2. Ambas as moléculas, da matriz e do dopante, devem estar próximas uma da outra (10 nm aproximadamente);
3. O momento de transição dipolar entre as moléculas da matriz e da dopante deve ser paralelo.

Outra forma de se representar da transferência de energia se dá através do diagrama de Jablonski pela a *Figura 3.6.b*. A partir do esquema verifica-se os níveis de energia da matriz e o dopante para o processo de transferência de energia.

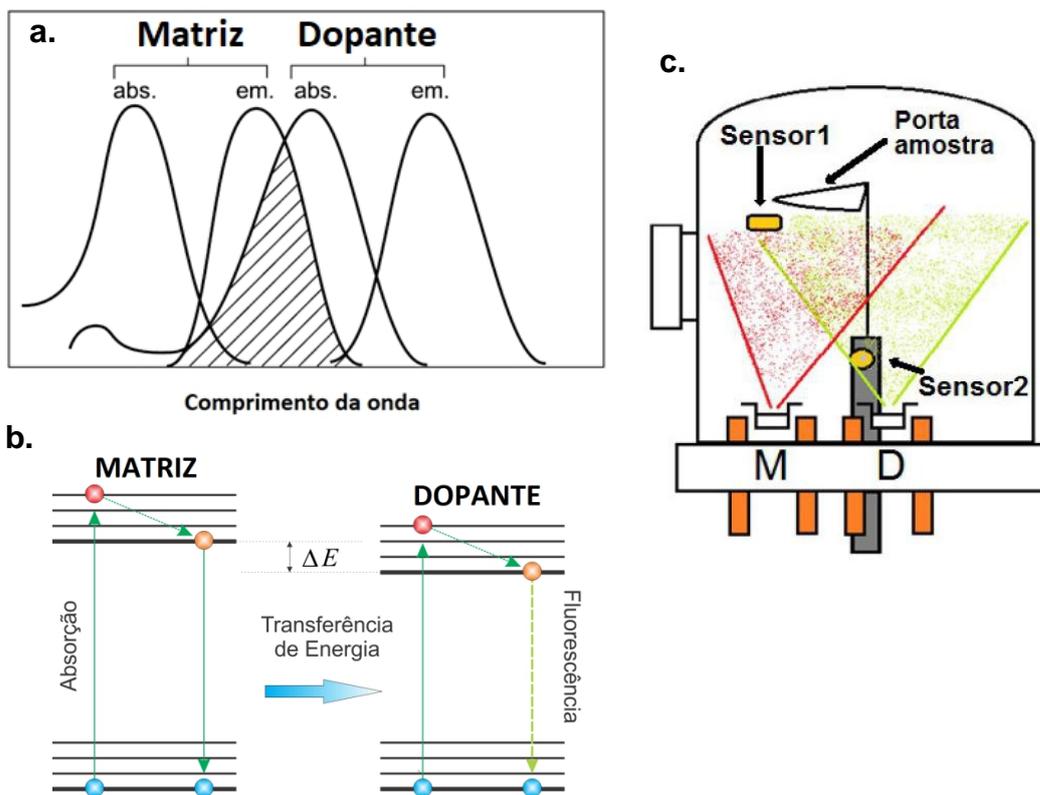


Figura 3.6 - **a.** Representação da superposição dos espectros de emissão (PL) da matriz com a absorção (Abs) do dopante em uma camada codepositada **b.** Diagrama de Jablonski com a representação da transferência de energia. **c.** Representação esquemática da co-deposição com destaque para a posição dos sensores de taxa de deposição e dos cadinhos da matriz(M) e dopante(D).

A fabricação do filme fino por co-deposição baseia-se em quatro fatores:

- (a.) o posicionamento dos sensores da taxa de deposição;
- (b.) a escolha da taxa de deposição em relação aos cadinhos que contêm a matriz e o dopante;
- (c.) o conhecimento do “*Tooling Factor*” (TF), fator de correção que correlaciona a espessura real do filme fino com o valor indicado no sistema de deposição e

- (d.) a relação entre as taxas de deposição da matriz e do dopante.

A partir da *Figura 3.6.c* pode-se verificar o posicionamento dos sensores de deposição 1 e 2. O sensor 2 detecta a evaporação do dopante enquanto que o sensor 1 detecta tanto a evaporação da matriz quanto do dopante. Em função disto, para corrigir o sinal de detecção pelo sensor 1, outro fator de correção é introduzido, chamado de “*Crosstalking Factor*” (FC). O parâmetro FC é definido como a razão das espessuras registradas pelos sensores 1 e 2 para a deposição do dopante, de acordo com *equação 3.2*.

$$FC = \frac{\text{espessura registrada pelo sensor 1}}{\text{espessura registrada pelo sensor 2}} \quad (\text{eq. 3.2})$$

A relação entre as taxas de deposição da matriz (T_m) e do dopante (T_d) fornece o percentual de dopagem do filme (%) de acordo com a *equação 3.3*.

$$T_d = \frac{\%}{1-\%} T_m \quad (\text{eq. 3.3})$$

3.3.2.

Deposição por *spin coating*

A técnica de *spin coating* é um método de deposição de filmes finos de materiais orgânicos e poliméricos por via úmida. O princípio da técnica está baseado na aplicação de uma solução sobre um substrato fixado a um disco giratório. A fixação deste substrato pode variar do sistema, podendo ser através de um encaixe justo do substrato ao padrão do disco giratório ou através de um sistema de sucção gerado por uma bomba de vácuo. O efeito da rotação resulta na dispersão e na evaporação do solvente sobre o substrato resultando na formação de um filme fino sólido.

Entre as suas principais vantagens destacam-se a sua adaptabilidade a diferentes e possíveis configurações de velocidade, aceleração e tempo e a rapidez do processo com o qual o filme fino é depositado. Tudo determinado e ajustado pelo operador no controlador do *spin coating*. Todas estas variáveis precisam ser determinadas e controladas com precisão para obter um filme fino homogêneo. De fato, a reprodutibilidade e uniformidade dos filmes obtidos com este método são altamente dependentes dos fatores acima mencionados.

Na *Figura 3.7* são apresentados os sistemas de deposição por *spin coating* a) Sistema da empresa Headway Research Inc exposto a atmosfera,

Materiais e Métodos

com controlador e um mecanismo de fixação de substrato por sucção e b) sistema “*home-made*”, realizado neste trabalho com um mecanismo de fixação por encaixe, para deposição em ambiente como atmosfera controlada, dentro da *glovebox*.



Figura 3.7 - a. Equipamento de deposição por spin coating da empresa Headway Research Inc. **b.** Para materiais orgânicos sensíveis a presença de umidade e de oxigênio, um pequeno sistema “*home-made*” de spin coating foi desenvolvido para que possa ser usado dentro da *glovebox*.

Neste trabalho, esta técnica foi empregada para depositar filmes de materiais que não podem ser depositados termicamente por sofrerem algum processo de degradação com a temperatura. Também foi empregada para a deposição de filmes finos de TiO_2 através da técnica sol-gel.

3.3.2.1.

Deposição de TiO_2

A fabricação dos filmes de TiO_2 consiste basicamente em duas etapas: o preparo da solução e a deposição.

Para o preparo da solução, dois frascos foram necessários. O primeiro contém uma solução de 0,135 ml de água deionizada, 10 ml de etanol e uma gota de ácido clorídrico concentrado, aproximadamente 0,025ml. Após o preparo do primeiro frasco, um segundo frasco, é posto em banho térmico à uma temperatura de 0°C . Adiciona-se a este 10ml de etanol, enquanto uma barra magnética agita a solução. Em seguida, adiciona-se 0,698 ml de Titânio etóxido [$\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_2\text{H}_5)_4$] neste frasco enquanto se agita a solução.

Finalizado o preparo do segundo frasco, adiciona-se lentamente a solução do frasco 1 enquanto a solução é mantida a 0°C . A solução final é mantida em agitação por 30 minutos. Após este período, estará pronta para o

Materiais e Métodos

uso ou deverá ser guardada na geladeira para o prolongamento sua validade entorno de 30 dias.

A validade da solução de TiO_2 dependerá dos estabilizadores na solução e do tempo de interação com o oxigênio. Esta reação resulta na formação de aglomerados que por sua vez comprometem a qualidade final do filme.

Para a deposição dos filmes de TiO_2 , a solução é filtrada usando um filtro de *PTFE* (Politetrafluoretileno) de $0,45\mu\text{m}$ e gotejada sobre o substrato. O substrato é rotacionado a uma velocidade de 1500rpm durante um período de 60 segundos. Em seguida, passa por um tratamento térmico em um forno seguindo uma rampa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ por 3 horas até 460°C e mais um período de 2 horas a esta temperatura. O resfriamento se dá de forma natural, desligando o forno. O procedimento é realizado em atmosfera ambiente.

3.4.

Técnicas de caracterização dos filmes fabricados

3.4.1.

Perfilômetria

O conhecimento do valor da espessura do filme fino depositado é fundamental para o processo de caracterização de material. Todas as medidas de espessura foram realizadas utilizando o perfilômetro da marca Veeco modelo DekTak 150 do LOEM, no Departamento de Física da PUC-Rio. O equipamento possui uma ponta da agulha de diamante com o diâmetro da ordem de $10\mu\text{m}$ e uma força aplicada que varia de 0,15 a 3mg. Cabe frisar, que o perfilômetro disponível no LOEM foi adquirido com um sistema especial (*low force option*) que permite a aplicação de forças extremamente pequenas para evitar que a ponta danifique o material orgânico (tipicamente muito macio).

Medidas de espessura de filmes orgânicos são realizadas sobre substratos de silício devido a sua baixa rugosidade superficial e homogeneidade quando comparado, por exemplo, com o vidro, o que é fundamental para referenciar as medidas de espessura de filmes finos.

O método de perfilômetria consiste em medir com precisão, a topografia de um filme fino sobre um substrato. A medida de espessura é determinada

Materiais e Métodos

através de um “degrau” existente entre o material depositado e o substrato, quando o deslocamento da ponta sobre a superfície faz com que um perfil topográfico seja registrado. Além disso, informações sobre a rugosidade também são obtidas, as quais acusam o grau de uniformidade do material.

3.4.2.

Voltametria Cíclica

A técnica da voltametria cíclica fornece uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos a partir da determinação dos valores dos níveis HOMO e/ou LUMO. Parâmetros como o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (χ) são utilizados para a construção do diagrama rígido de bandas de energia para os dispositivos orgânicos. O que é fundamental para a compreensão dos mecanismos de funcionamento nos dispositivos orgânicos.

A diferença entre IP e χ fornece o valor do gap E_{GAP} , que está associado às transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas do material. Experimentalmente, o valor do gap pode ser observado na voltametria cíclica quando a medida apresenta em sua varredura, sinais referentes a processos de oxidação e redução^[116]. Além disso, para que a seja mantida correlação entre os potenciais de redução e oxidação com IP e χ , os processos eletroquímicos não podem resultar em degradação da molécula orgânica.

O potencial de oxidação (E'_{ox}), a estimativa do potencial de ionização (IP) e a eletroafinidade (χ) são referenciados em função ao nível do vácuo. Tipicamente, o valor do E'_{ox} a ser determinado é convencionalmente, relacionado ao eletrodo padrão de hidrogênio (*SHE*, *Standard Hydrogen Electrode*), que corresponde a aproximadamente $-4,6 \pm 0,1$ eV na escala do vácuo^[116,117]. Considerando que neste trabalho utilizou-se o eletrodo de referência Ag/AgCl, tem-se a equação 3.4.

$$E_{Ag/AgCl} \approx E_{SHE} - 0,2 \text{ (eV)} \quad (\text{eq. 3.4})$$

Onde $E_{Ag/AgCl}$ e E_{SHE} correspondem ao eletrodo de referência Ag/AgCl e ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio, respectivamente. A partir do valor do potencial de oxidação E'_{ox} pode-se calcular o potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo, pela equação 3.5.

$$IP(eV) = e^* E'_{ox}(V) + 4,4 (eV) \quad (\text{eq. 3.5})$$

Onde e corresponde a carga elementar do elétron. Desta forma, obtém-se o nível HOMO em um diagrama de energia, correlacionado a outras energias, como as funções de trabalho de um cátodo e ânodo.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no equipamento “Compact Stat” da Ivium Technologies, pertencente ao LOEM, em meio líquido^[118] para um sistema de três eletrodos imersos em solução. Um eletrodo de trabalho (grafite, onde ocorre o processo redox), um de referência (Ag/AgCl, valor de potencial constante e conhecido) e um contra eletrodo de platina (composto que não sofre processo redox, só fecha o circuito). Estes eletrodos, assim como, as células eletroquímicas foram adquiridos através da empresa ALS-Japan. O procedimento de medida consistiu em três ciclos de varreduras com intervalo entre – 1,9V a 1,8V e velocidade de varredura de 50mV/s.

O solvente não deve sofrer processo redox dentro da faixa de potencial estudada e também não deve reagir como a amostra. Em geral utilizam-se solventes anidros, que apresentam um alto teor de pureza.

Esta técnica foi empregada para caracterizar os novos complexos de lantanídeos emissores no NIR conforme serão apresentados no capítulo 4. Por outro lado, para os semicondutores orgânicos sensíveis ao NIR que serão apresentados no capítulo 5, os níveis de HOMO e LUMO, já haviam sido caracterizados previamente pelos nossos colaboradores.

3.4.3.

Espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir

A incidência de uma radiação luminosa sobre um semicondutor orgânico resulta na absorção de uma parte desta radiação, que é característico para cada composto. As principais características de uma banda de absorção são a sua posição, sua intensidade e sua semi largura. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual ao necessário para que ocorra a transição eletrônica. A intensidade dependerá, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

A quantidade de luz absorvida consiste na diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I . A quantidade de luz

Materiais e Métodos

transmitida é expressa tanto em transmitância como absorvância. A transmitância e a absorvância são definidas pela *equação 3.6* e *equação 3.7*:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{eq. 3.6})$$

$$A = -\log(T) \quad (\text{eq. 3.7})$$

Os espectros de absorvância e transmitância foram obtidos através do espectrômetro da PerkinElmer Lambda 950 UV-Vis-NIR, com lâmpadas de tungstênio e de Deutério, capaz de varrer o espectro a partir de 175nm a 3300nm, disponível em nosso departamento. As medidas de absorvância óptica foram realizadas tipicamente a partir de 300-1400nm, com um passo de 2nm.

Medidas de absorção são de grande utilidade por permitirem a determinação do valor do *gap* óptico de energia $E_{\text{GAP OPT}}$. Este valor pode ser obtido pela *equação 3.8* a seguir.

$$E_{\text{GAP OPT}} (eV) = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda (\text{nm})} \quad (\text{eq. 3.8})$$

O cálculo leva em consideração o comprimento de onda (λ) referente ao ponto de inflexão da banda de absorção conforme representado pela linha vertical na *Figura 3.8*. As constantes h e c referem-se a constante de Planck e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente.

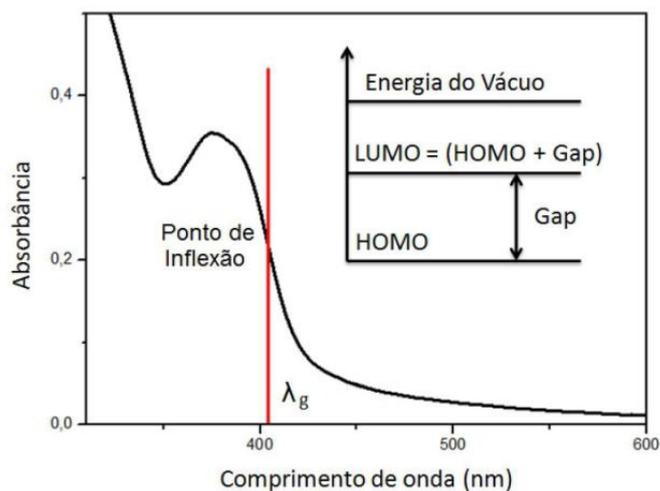


Figura 3.8 - Exemplificação de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda λ_g , do *gap*. Em detalhe, o diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO, cuja diferença resulta no valor de *gap*.

3.4.4.

Espectroscopia de Fotoluminescência

Todos os espectros de fotoluminescência e de eletroluminescência foram obtidos através do espectrofluorímetro da *Photon Technology International (PTI)* modelo Quanta Master 40, apresentado na *Figura 3.9*. O controle e a aquisição dos dados são realizados por meio do programa Felix (PTI).

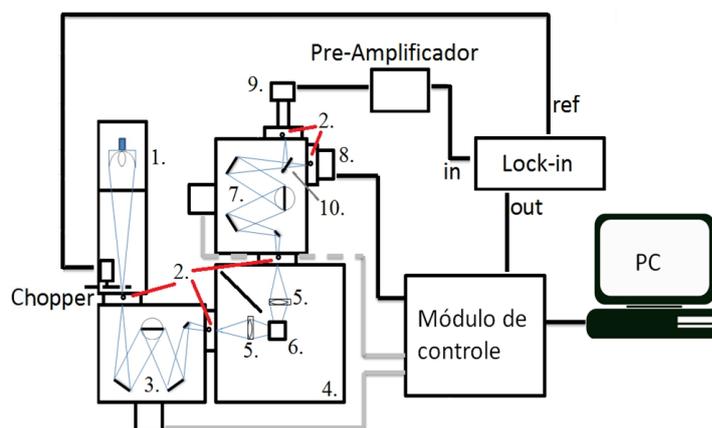


Figura 3.9 - Representação esquemática do Espectrofluorímetro da PTI: 1. Lâmpada de arco de Xe 150 Watts; 2. Fendas ajustáveis; 3. Módulo monocromador de excitação; 4. Câmara da amostra; 5. Lentes para focalização; 6. Suporte para a amostra; 7. Módulo monocromador de emissão; 8. Fotomultiplicadora; 9. Detector infravermelho InGaAs.

No caso de medidas de fotoluminescência, a excitação luminosa é gerada pela lâmpada de Xenônio (Xe) de 75W, que por sua vez é direcionada e focalizada diretamente no monocromador de excitação. O monocromador de excitação tem a função de selecionar o comprimento que excitará a amostra. A emissão proveniente da amostra é direcionada no monocromador de emissão cujo sinal pode ser direcionado e amplificado para a fotomultiplicadora sensível ao intervalo de 200nm a 800nm que corresponde ao espectro visível, ou para o detector de InGaAs sensível ao intervalo de 700nm a 1700nm, correspondente ao espectro infravermelho próximo.

Dentre os recursos do fluorímetro PTI, este apresenta como modalidade de medição varreduras: de emissão, de excitação e intensidade em função do tempo.

A primeira modalidade consiste na medida de emissão aonde se mantém fixo um determinado comprimento de onda de excitação (monocromador 1), enquanto varre-se os comprimentos de onda da emissão (monocromador 2).

A segunda modalidade é similar, porém de forma inversa a primeira. Este modo consiste basicamente em se manter o comprimento de onda de emissão

Materiais e Métodos

fixo (monocromador 2), enquanto varre-se o espectro de excitação da amostra (monocromador 1).

A terceira modalidade para a medida de intensidade em função do tempo de exposição luminosa consiste em se manter ambos os comprimentos de onda, de excitação e de emissão fixos. Este modo permite verificar a foto estabilidade em função do tempo, e assim, inferir de modo comparativo, a estabilidade e o decaimento de materiais pertencentes à mesma família.

Para se realizar as medidas de excitação, emissão e intensidade em função do tempo, as amostras, tipicamente filmes finos sobre substratos rígidos de quartzo, são colocados sobre um porta-amostra, de tal forma que nenhuma luz da fonte chegue ao detector. Fendas de excitação e emissão são ajustadas a fim de otimizar o sinal observado através de uma relação de compromisso entre a intensidade e a resolução da resposta luminosa do material.

Medidas de fotoluminescência para o espectro visível são realizadas de forma mais simples e rápidas do que o sistema de medidas para o espectro infravermelho.

No entanto, medidas de fotoluminescência no infravermelho apresentam algumas peculiaridades quanto ao sistema de detecção. O detector de infravermelho é um detector semicondutor de InGaAs que opera a uma frequência de 13 Hz. O sinal detectado é pre-amplificado por um fator 1000 e direcionado na entrada do amplificador lock-in. O Lock-in é um equipamento capaz de amplificar um determinado sinal de acordo com a frequência do sinal de referência (no caso, gerado por um “chopper”, localizado logo após a lâmpada, que gira na frequência de 13 Hz). Finalmente o sinal é direcionado e registrado no modulo de controle do fluorímetro.

Dependendo do comprimento de onda no qual se excita a amostra no fluorímetro, o segundo harmônico de excitação da lâmpada pode se sobrepor ao espectro de emissão da amostra prejudicando a medida. Para isto, devem ser colocados filtros ópticos posicionados antes da amostra, filtro de excitação ou após a amostra, filtro de emissão, conforme é ilustrado na *Figura 3.10.a*. Na *Figura 3.10.b* são apresentados os gráficos de transmitância dos filtros utilizados. Através do filtro de excitação só será transmitida luz visível, enquanto na emissão só será transmitida luz com um comprimento de onda superior a 700nm.

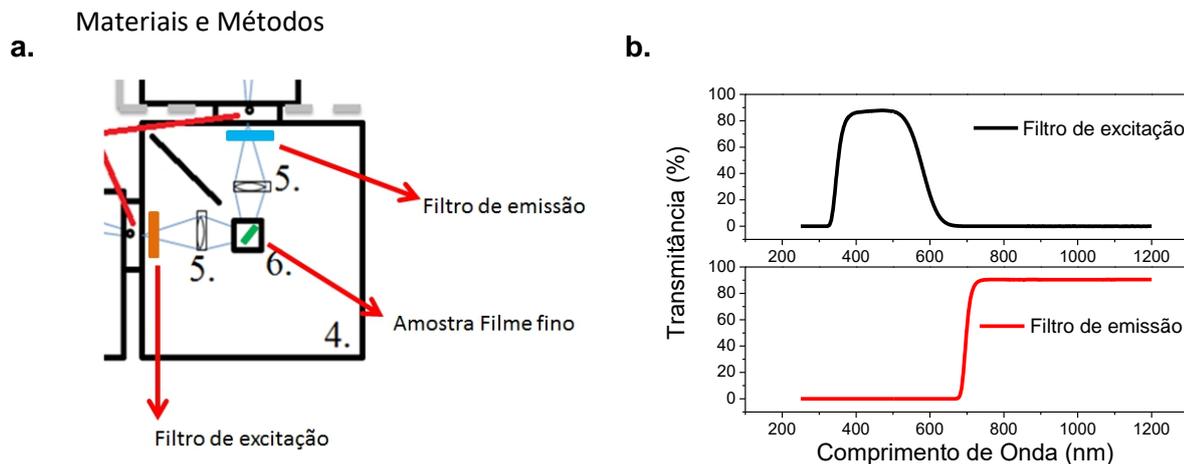


Figura 3.10 - a. Esquema do posicionamento dos filtros ópticos para medidas de infravermelho. b. Gráficos de transmitância para os filtros de excitação e emissão usados nesta tese.

3.5.

Técnicas de caracterização dos dispositivos orgânicos

Dispositivos orgânicos como os *OLEDs* e *ODDs* possuem metodologias de análise diferentes. Os *OLEDs* são caracterizados de acordo com o formato do espectro de emissão, quanto a passagens de corrente, intensidade luminosa e eficiência. Já os dispositivos *ODDs*, que são relativamente novos, necessitam de uma abordagem diferente quanto ao regime de funcionamento, ao fator de ganho e a eficiência de conversão fóton-fóton, entre outros.

3.5.1.

Caracterizações de *OLEDs*

Uma vez fabricados e encapsulados em atmosfera de N_2 , os *OLEDs* são submetidos a essencialmente duas séries de medidas. Inicialmente são realizadas medidas de tensão, corrente e brilho (potência em W para o infravermelho ou luminância em cd/m^2 para o visível) e por fim medidas de espectro de eletroluminescência.

3.5.1.1.

Medidas elétricas fotométricas e radiométricas

As medidas de tensão, corrente e brilho consistem na aplicação gradual de tensão no dispositivo e na medição do valor de corrente e da intensidade

Materiais e Métodos

luminosa correspondente. Essas medidas foram realizadas através de um sistema montado no LOEM, que consiste de uma fonte de tensão e corrente (Keithley modelo 2400) e um programa responsável pelo controle e pela aquisição dos dados, desenvolvido em Labview.

Em geral estas medidas de tensão e corrente são realizadas simultaneamente a medidas de emissão luminosa, como exemplificado na *Figura 3.11.a*. Cabe ressaltar, que existem dois possíveis modos de medidas de brilho no LOEM. Uma destinada a potência luminosa (W) podendo ser operado no espectro visível e NIR e outra exclusiva para o espectro visível medida de luminância (cd/m^2). Estes sistemas são de extrema importância para caracterização eletro-óptica do dispositivo.

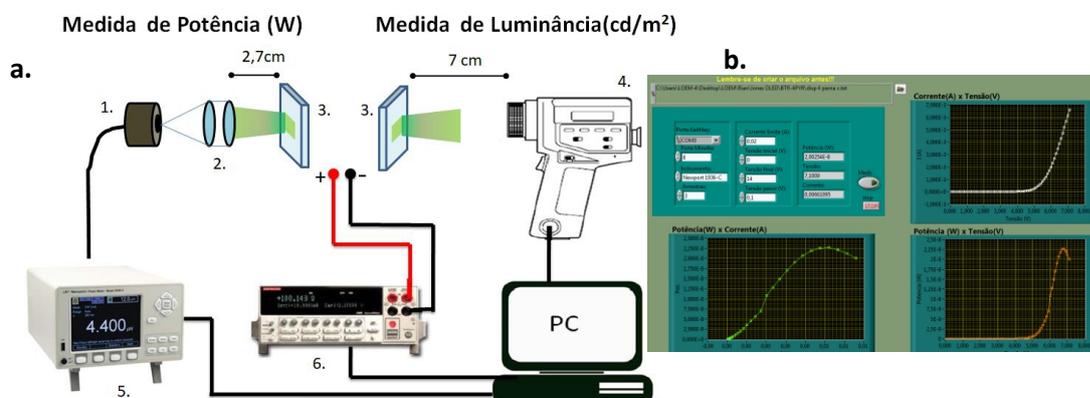


Figura 3.11 - a. Representação de dois sistemas de medidas de potência e de luminância (1.) Detector de Silício (Newport 918-UV) para Vis ou Germânio(Newport 918-IR) para NIR (2.) Par de lentes convergentes (3.) Representação de um *OLED* devidamente conectado (4.) Medidor Konica Minolta LS-100 (5.) Powermeter Modelo 1936-C Newport (6.) Keithley modelo 2400 b. ilustração do programa de controle e aquisição customizado em Labview no LOEM.

3.5.1.2.

Espectroscopia de Eletroluminescência

As medidas de eletroluminescência de *OLEDs* com emissões no espectro visível e/ou no infravermelho são realizadas no mesmo equipamento PTI fluorímetro, conforme já descrito anteriormente. Porém não sendo necessário o uso da lâmpada uma vez que a emissão provém do próprio *OLED*. Um porta amostra específico é utilizado para fixar e conectar o *OLED* à uma fonte de tensão e corrente Keithley modelo 2400.

Este porta amostra é posicionado na câmara da amostra, de tal forma que emissão do dispositivo esteja direcionada para o detector. As fendas de

Materiais e Métodos

emissão são ajustadas conforme a intensidade de emissão dos dispositivos *OLEDs*. Uma das vantagens de se utilizar a fonte Keithley 2400 é viabilidade de se realizar medidas do espectro dos *OLEDs* para tensões constantes ou para correntes constantes.

Para a realização de medidas de eletroluminescência em *OLEDs* emissores no NIR, é necessário mudar a posição do “*chopper*” dentro da câmara da amostra, próximo à fenda do monocromador de emissão, conforme é ilustrado na *Figura 3.12.a*.

A frequência de rotação do *chopper* é ajustada em 13Hz por um controlador externo, que por sua vez, é conectado ao canal de referência do lock-in. O *OLED* é fixado no porta amostra (*Figura 3.12.b*) e uma fonte de tensão e corrente, (Keithley modelo 2400) fornece energia ao dispositivo que pretendemos medir.

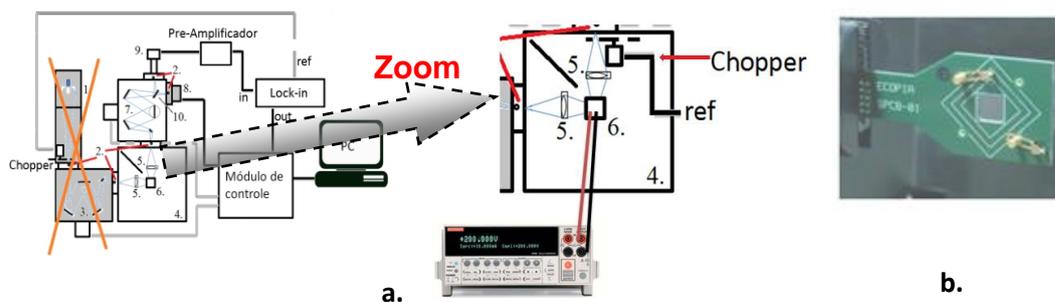


Figura 3.12 - a. Esquema da montagem de eletroluminescência para *OLEDs* emissores no NIR, em destaque o posicionamento do *chopper* e **b.** porta amostra para *OLEDs*.

3.5.2.

Caracterizações de *OPDs*

Uma vez fabricados e encapsulados, os *OPDs* sensíveis ao NIR foram caracterizados através de medidas de tensão-corrente (J-V) em função da intensidade de excitação radiativa NIR. Para isto, foram utilizados laser de diodo da EdmundOptics, nos comprimentos de onda de 830nm e 850nm como fonte de excitação.

Para a variação da intensidade luminosa do laser, filtros neutros foram utilizados a fim de se observar as fotocorrentes geradas nos *OPDs* em função da intensidade luminosa de excitação NIR.

Materiais e Métodos

A partir das medidas J-V, foram obtidas: a razão máxima de ganho de corrente, as curvas de fotocorrente em função da intensidade, e a identificação do regime linear.

3.5.3.

Caracterizações de OUDs

Uma vez fabricados e encapsulados, os *OUDs* foram submetidos a medidas de tensão-corrente e luminância (V-J-L), medidas em função da intensidade da luz infravermelha. Foi preparada também uma montagem para medições do tempo de resposta dos *OUDs*.

3.5.3.1.

Medidas elétricas e fotométricas

Conforme já mencionado na seção dos *OLEDs*, o sistema de medição utilizado tensão - densidade de corrente - luminância (V-J-L) é o mesmo, porém existem algumas particularidades que foram acrescentadas, como por exemplo, o posicionamento do laser e de filtros neutros reflexivos. (*Figura 3.13*)

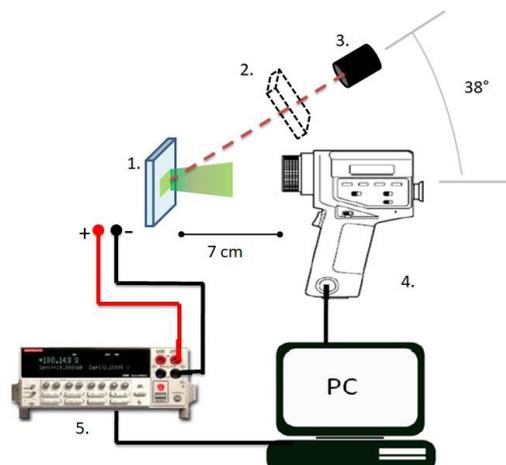


Figura 3.13 - Representação do sistema de medição de Tensão, corrente e luminância para um *OUDs* excitado com um laser de diodo. Aonde 1. OUD encapsulado 2. filtros neutros reflexivos 3. Filtros de diodo 4. Konica Minolta LS-100 5. Fonte Keithley.

A medição dos *OUDs* é comparativa e deve ser realizada em duas condições distintas. Na primeira, o dispositivo encontra-se sobre o estímulo de luz infravermelha, onde um laser de diodo da EdmundOptics de 830nm (CW) excita o dispositivo encobrendo toda sua área ativa. Em seguida é realizada a

Materiais e Métodos

medição da tensão, densidade de corrente e luminância. Na segunda circunstância, o dispositivo encontra-se no escuro sem a excitação da luz infravermelha.

Outra modalidade de medição consistiu de medidas de V-J-L em função da intensidade da luz infravermelha. Para isto foram utilizados filtros neutros reflexivos, interpostos entre o laser e a amostra. Com uma escolha adequada de filtros é possível reduzir a intensidade do laser que atinge o dispositivo e com isso verificar, por exemplo, sua resposta linear.

3.5.3.2.

Medida de tempo de resposta

Um sistema de medidas para obtenção do tempo de resposta do *OUD* foi preparado conforme previsto no projeto bilateral Brasil e Suíça financiado pela FAPERJ-CNPQ-SNFF. O esquema desta montagem é ilustrado na *Figura 3.14*.

No sistema de medição implementado no LOEM, um gerador de função (Tektronix FCA3103) comanda a frequência de oscilação do laser através de um “trigger” e envia um sinal de referência que é lido por um osciloscópio rápido (Tektronix MDO4104B-3) de 2GHz. O laser é alinhado ao dispositivo de tal forma que cubra toda a área do *OUD*. Este, por sua vez, é alinhado a um par de lentes convergentes e a fotomultiplicadora (*PMT*). Durante a medição o *OUD* foi alimentado por uma tensão entorno de 4V (menor do necessário para eletroluminescer). O sinal da *PMT* é enviado para o osciloscópio e o tempo de resposta é obtido. Nesta tese, foram realizadas medidas preliminares do dispositivo em função da frequência de repetição do laser.

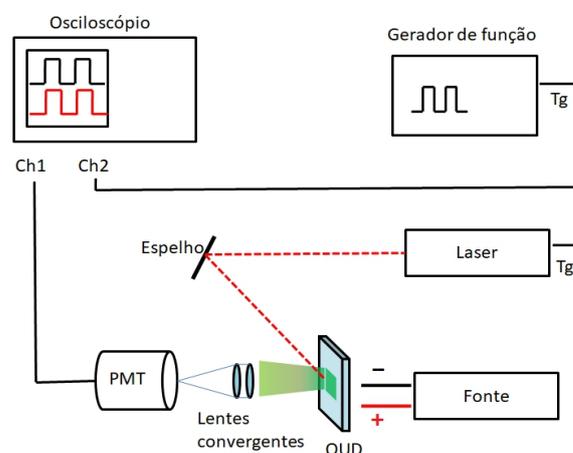


Figura 3.14- Esquema do sistema de medição do tempo de resposta do *OUD*.

4.

Resultados e discussões

Neste capítulo serão abordados os resultados referentes à caracterização, a fabricação e a análise de *OLEDs* baseados em materiais emissores de luz infravermelha. O capítulo foi organizado em duas seções, na primeira parte serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos complexos baseados nos íons de Itérbio, Érbio e Neodímio. Na segunda parte, serão apresentados os resultados relacionados aos *OLEDs* fabricados, assim como discussões e conclusões.

4.1.

Caracterização dos complexos de lantanídeos

Novos complexos de Itérbio, Neodímio e Érbio foram sintetizados e purificados em nosso grupo LOEM, pelo pos-doc Dr. Zubair Ahmed. Estes apresentaram um elevado grau de cristalinidade em seu estado em pó. A estrutura química dos complexos foi confirmada através de medidas de RNM e de Raio-x. Os dados referentes a estas caracterizações já foram publicados^[121,122,126].

Os íons lantanídeos apresentam em sua forma mais estável uma configuração eletrônica trivalente. Desta forma para a síntese dos complexos os íons de Itérbio(Yb^{3+}), Érbio(Er^{3+}) e Neodímio(Nd^{3+}) são coordenados a ligantes orgânicos. Para a formação dos complexos, os ligantes orgânicos são escolhidos de acordo com a sua banda de absorção e também em função do nível de energia do estado tripleto, para que ocorra a transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo^[119]. Assim, para um íon trivalente, três ligantes orgânicos são necessários para o balanceamento de cargas, a estabilização e a formação do quelato.

O quelato^[120] é definido na literatura como a estrutura na qual os ligantes se coordenam com o íon através de duas ou mais ligações covalentes. Neste caso, íons trivalentes são coordenados a três ligantes beta-dicetonas^[119].

Para a formação do quelato de Itérbio, foi escolhido o ligante orgânico tta (tioil trifluoroacetilacetona), em função da disposição favorável dos níveis de

Resultados NIR-OLEDs

energia do estado tripleto para a transferência de energia do ligante tta (2,50eV) para o íon de Itérbio (1,37eV).

Apesar da neutralidade e estabilidade do quelato, moléculas de água podem interagir e se ligar ao íon de Itérbio através de espaços não encobertos pelos ligantes orgânicos no em torno do íon. Tal interação com a água, resulta na dissipação parcial da energia por processos não radiativos.

Desta forma, foi proposta a síntese de outros quatro complexos [Yb(tta)₃bga], [Yb(tta)₃dbso], [Yb(tta)₃dpsso] e [Yb(tta)₃tppo] a partir do quelato com o acréscimo de ligantes orgânicos auxiliares. Os quatro diferentes ligantes orgânicos auxiliares (bga, dbso, dpsso e tppo) foram coordenados ao quelato de Itérbio a fim de se evitar a ligação da água e ao mesmo tempo melhorar a eficiência de transferência de energia do ligante para o íon de Itérbio.

O estudo da série de Itérbio consistiu na comparação dos complexos em função dos ligantes auxiliares. Para cada complexo foram verificadas as suas propriedades de absorção, fotoluminescência e os seus níveis de energia.

A segunda parte, consistiu no estudo dos complexos de Érbio, baseado em uma comparação entre os complexos [Er(tta)₃tppo] e [Er(dbm)₃tppo]. As implicações resultantes do uso do ligante tta e dbm foram verificadas através das medidas de absorção, de fotoluminescência e pelos níveis de energia.

A terceira parte, consistiu no estudo dos complexos de Neodímio [Nd(dbm)₃phen], [Nd(dbm)₃(ptso)₂] e [Nd(hfaa)₃(tppo)₂]. Nela são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos em função dos ligantes escolhidos e dos respectivos níveis de energia do estado tripleto.

A seguir, serão apresentadas as caracterizações mais relevantes para as series de complexos de Itérbio, Érbio e Neodímio, como medidas: de absorção, de fotoluminescência, do tempo de decaimento, do nível do estado de tripleto e dos níveis de energia e as medidas de voltametria cíclica. Os demais resultados de caracterização podem ser encontrados na literatura^[121,122].

4.1.1.

Medidas de absorção

As medidas de absorção para a série de complexos de Itérbio foram realizadas nestes materiais em forma de filmes finos depositados termicamente.

Resultados NIR-OLEDs

Todos os filmes possuem uma espessura de 50nm e foram depositados sobre substratos de quartzo.

A *Figura 4.1* apresenta os espectros de absorção referentes aos filmes dos complexos de Ítério. A partir dela destaca-se a principal banda de absorção dos complexos localizada na faixa de 300nm a 380nm. Esta banda é característica da absorção do ligante tta, enquanto que para os demais ligantes auxiliares observam-se variações de intensidade nas bandas localizadas entre a faixa de 200nm a 275nm. Os picos de absorção dos complexos estão em 350nm.

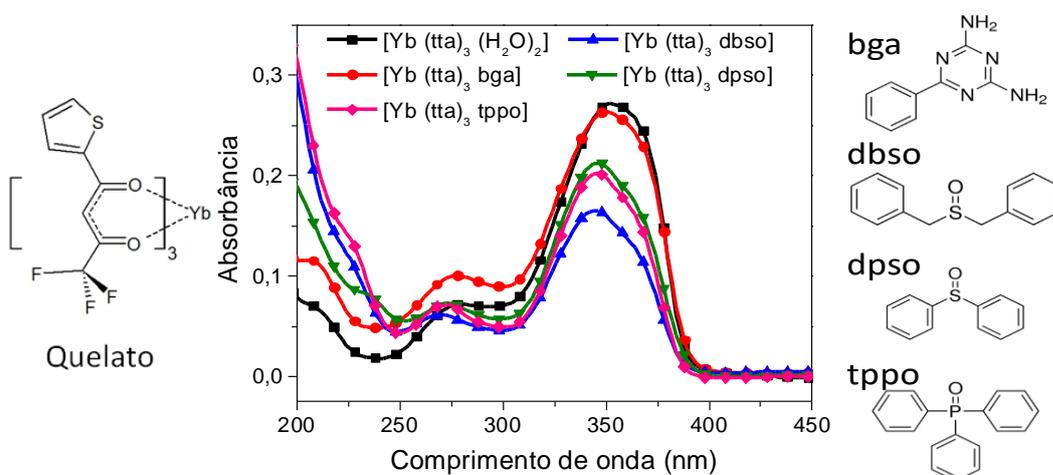


Figura 4.1 - Comparação entre os espectros de absorção para filmes finos (50nm) baseados na série de complexos de Ítério. No lado esquerdo, é apresentada a fórmula do quelato e a direita a fórmula dos ligantes auxiliares utilizados nos complexos.

Ainda de acordo com a *Figura 4.1*, é possível estabelecer uma correlação entre a intensidade de absorção com os complexos. Com relação à banda de absorção do ligante tta, a 350nm, observa-se a seguinte ordem crescente: dbso<tppo<dpso<bga<quelato.

Para os complexos de Érbio, foram preparados filmes finos com uma espessura de 50nm sobre substratos de quartzo. Na *Figura 4.2* são apresentadas os espectros de absorção referente aos complexos [Er(tta)₃tppo] e [Er(dbm)₃tppo]. Nela verifica-se a principal diferença entre os complexos na faixa de 300nm a 400nm. O complexo de [Er(dbm)₃tppo] apresenta uma banda de absorção mais larga do que o complexo de [Er(tta)₃tppo]. Tal efeito se deve a diferença de absorção entre os ligantes tta e dbm.

Resultados NIR-OLEDs

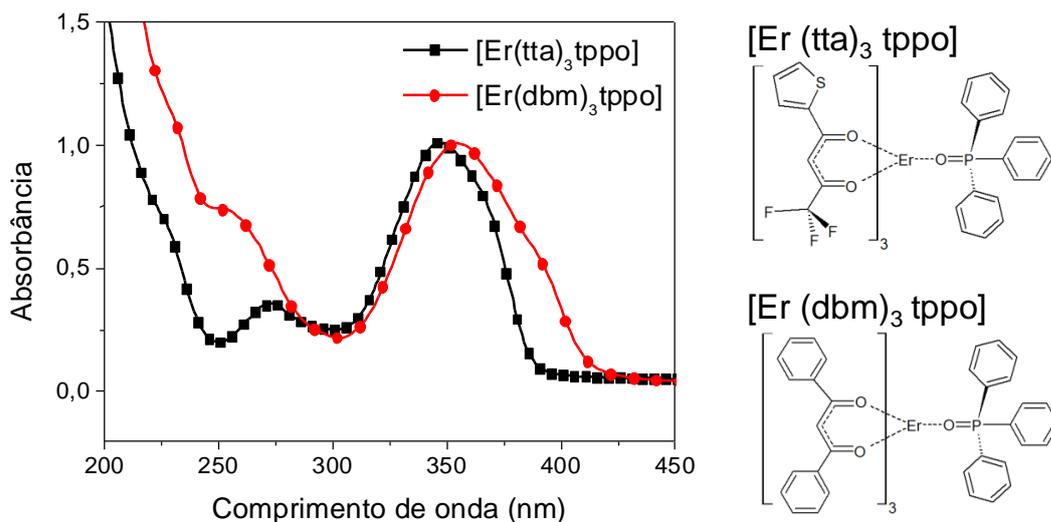


Figura 4.2 - Comparação entre os espectros de absorção normalizada para os complexos de Érbio formados a partir dos ligantes tta e dbm. Ao lado direito são apresentadas as fórmulas dos complexos de Érbio.

Os picos de absorção estão localizados em 347nm [Er(tta)₃tppo] e 355nm [Er(dbm)₃tppo]. Outra importante característica é o fato do complexo de dbm apresentar absorção em 400nm o que implicará numa melhor eficiência para a transferência de energia como será apresentado na discussão sobre os *OLEDs*.

Para os complexos de Neodímio, filmes finos de 50nm de espessura foram depositados sobre substratos de quartzo e os espectros de absorção são apresentados de acordo com a *Figura 4.3* assim com as respectivas fórmulas estruturais dos complexos.

Através da *Figura 4.3* verifica-se a similaridade entre os espectros de absorção para os complexos [Nd(dbm)₃phen] e [Nd(dbm)₃(ptso)₂]. A principal causa deste comportamento é a absorção do ligante dbm comum aos dois complexos com máximo localizado em 360nm. Para o complexo [Nd(hfaa)₃(tppo)₂] no entanto, observa-se uma banda de absorção deslocada com máximo em 310nm.

Resultados NIR-OLEDs

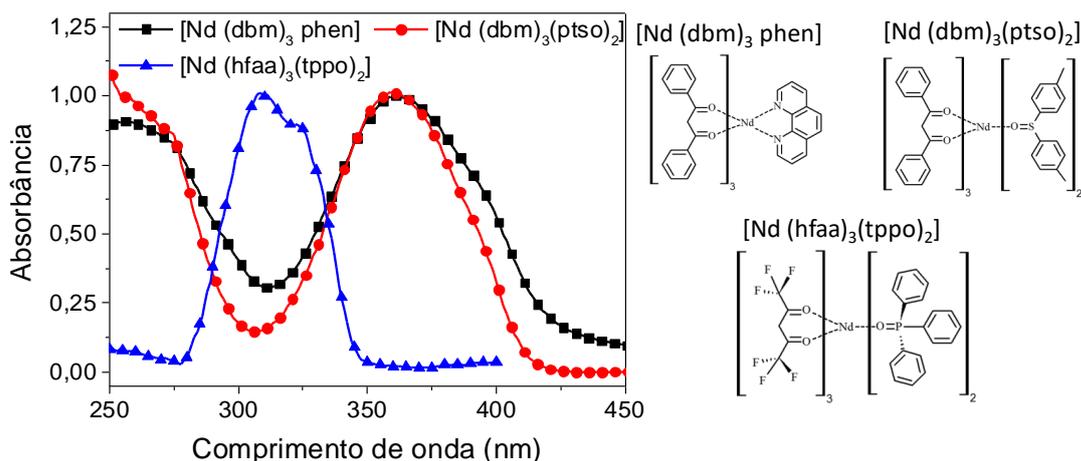


Figura 4.3 - Comparação entre os espectros de absorção dos complexos de Neodímio. O complexo de $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$ apresenta máximo de absorção localizado a 310nm proveniente do ligante hfaa, enquanto que os outros dois complexos apresentam o máximo de absorção localizado a 360nm referente ao ligante dbm. No lado direito são apresentadas as fórmulas dos complexos de Neodímio.

A partir destes espectros absorção, foi possível a determinação dos *gap* ópticos de energia dos materiais. Estes resultados serão comentados na seção de determinação dos níveis HOMO e LUMO.

4.1.2.

Espectro de Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas sobre a mesma amostra sob a qual foram medidos os espectros de absorção.

Para a série de complexos de Itérbio, foram realizadas as medidas de fotoluminescência excitando as cinco amostras em três comprimentos de onda: 350nm, 360nm e 370nm.

O íon de Itérbio possui uma transição no infravermelho entre os níveis ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, o que resulta em um espectro de emissão característico com uma estreita e intensa banda localizada em 982nm e uma banda mais larga localizada em 1026nm^[123].

Na *Figura 4.4* são apresentadas os espectros de fotoluminescência dos complexos de Itérbio referente a transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, para a excitação em 360nm. As medidas foram realizadas sob as mesmas condições e de modo

Resultados NIR-OLEDs

comparativo. O complexo de $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpsO}]$ apresenta o maior valor de intensidade de emissão em relação aos demais complexos.

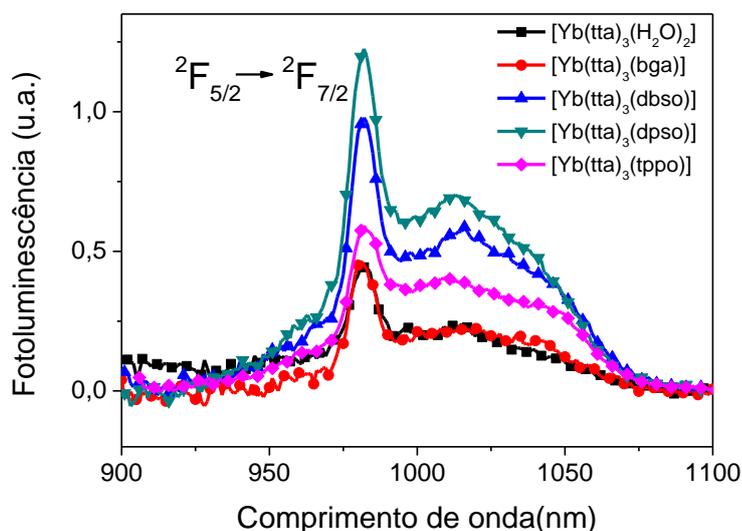


Figura 4.4 - Comparação dos espectros de fotoluminescência entre os complexos de Ítério para amostras sob a forma de filmes finos.

Pelos resultados apresentados, é possível dizer que em condições parecidas de excitação e de material depositado o complexo de Ítério que apresenta a maior fotoluminescência é aquele com ligante dpsO.

De igual forma, os espectros de PL para os filmes dos complexos de Érbio foram medidos e são apresentados na *Figura 4.5*. Os complexos foram excitados nos comprimentos de onda de 370nm, 380nm e 390nm. Em particular, no gráfico são apresentados os espectros de fotoluminescência dos complexos de Er excitados em 380nm. Nesta figura, os espectros foram normalizados.

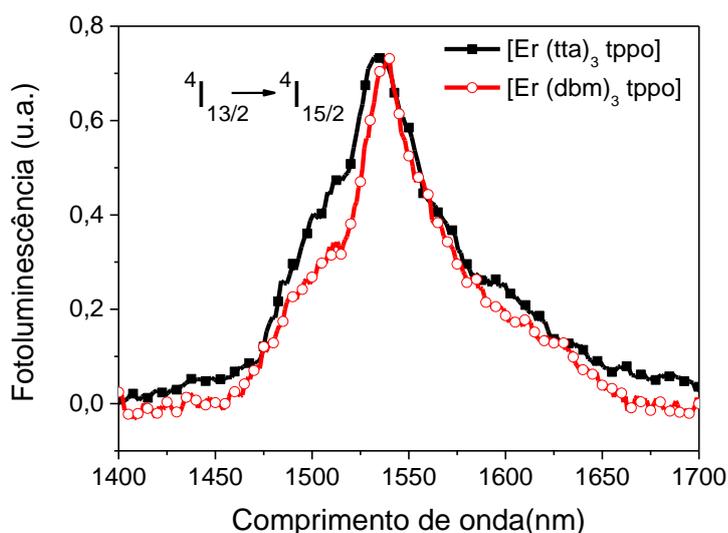


Figura 4.5 - Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de $[\text{Er}(\text{tta})_3\text{tppo}]$ e $[\text{Er}(\text{dbm})_3\text{tppo}]$, ambos excitados em 380nm.

Ainda de acordo com a *Figura 4.5* destaca-se a principal banda de emissão do Érbio com transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ localizada em 1535nm.

A *Figura 4.6* mostra os espectros de fotoluminescência dos filmes dos complexos de Neodímio. Aqui também os espectros foram normalizados. Os complexos $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$ foram excitados a 380nm devido ao ligante dbm enquanto que o complexo $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$ foi excitado a 330nm devido a banda de absorção do ligante hfaa. De acordo com o espectro, se observam as três principais bandas de emissão do íon de Neodímio com os máximos de cada transição localizados em 896nm correspondendo a $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, em 1066nm com a transição de $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e em 1343nm com transição a $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$.

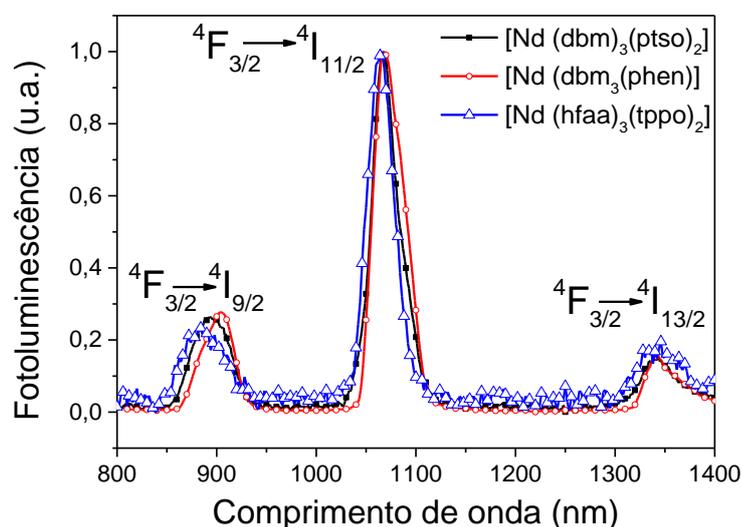


Figura 4.6 - Comparação entre os espectros de fotoluminescência dos filmes finos dos complexos de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$, $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$. O complexo $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$ foi excitado a 330nm enquanto os outros dois complexos foram excitados a 380nm.

A relação de intensidade entre as diversas linhas de emissão é mantida entre um complexo e outro, demonstrando que o complexo não sofreu nenhuma alteração uma vez que depositado termicamente.

4.1.3.

Determinação dos estados tripleto

Para a determinação dos níveis de energia do estado tripleto dos ligantes auxiliares bga, dpso e dbso, foram sintetizados complexos de gadolínio^[124]

Resultados NIR-OLEDs

formados a partir dos mesmos ligantes. Foram obtidos os complexos $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{bga})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{dpso})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{dbso})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A determinação do nível de energia do tripleto do ligante auxiliar é realizada através de medidas de fotoluminescência a baixa temperatura (77K), uma vez que, nesta condição de temperatura, os espectros de PL apresentam uma resolução melhor devido ao menor acoplamento vibrônico^[125].

Na Figura 4.8 são apresentados os três espectros de fotoluminescência a baixa temperatura referente aos três ligantes auxiliares sob a forma de pó.

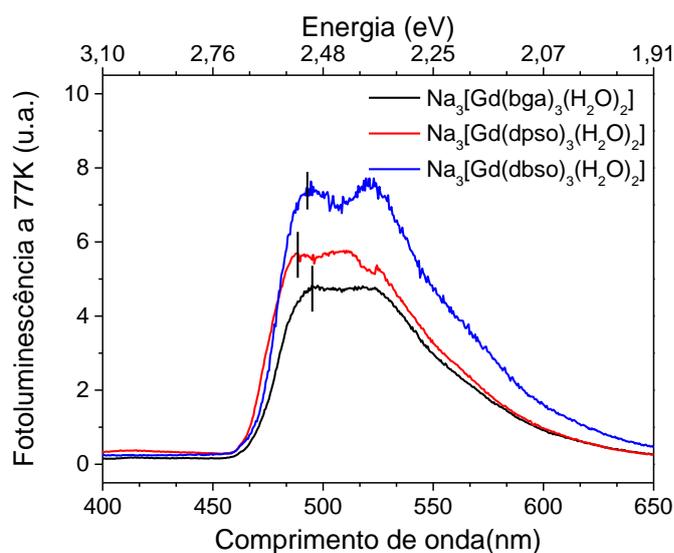


Figura 4.7 - Espectros de PL dos complexos $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{bga})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{dpso})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_3[\text{Gd}(\text{dbso})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a temperatura de 77K. As linhas verticais representam os pontos utilizados para a determinação do estado tripleto.

Como convenção, o ponto utilizado para a determinação nos níveis de energia do estado tripleto corresponde ao primeiro ponto mais intenso do espectro de PL. A partir deste valor, é possível determinar os níveis de energia do estado tripleto de: 2,50eV para o ligante bga, 2,51eV para o ligante dbso e 2,54eV para o ligante dpso. A energia do nível de tripleto do ligante auxiliar tppo 2,46eV foi obtido da literatura^[126].

A Figura 4.8 apresenta um diagrama esquemático, com ênfase nos níveis dos estados tripletos referente aos ligantes auxiliares bga, dbso, dpso e tppo, assim como, o ligante tta e os níveis de energia do íon de Itérbio. Através deste diagrama, observa-se que os níveis tripletos dos ligantes estão posicionados acima do nível $^2F_{5/2}$ do Yb. O mecanismo de transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo é conhecido como efeito antena^[127].

Resultados NIR-OLEDs

Além da transferência de energia direta para o íon de Yb, existe também a possibilidade da transferência de energia entre ligantes, apesar de não ser representada no diagrama. Devido à proximidade entre os níveis de energia dos ligantes auxiliares com o tta, é possível pensar num equilíbrio entre as diversas taxas de transferências.

Este diagrama será importante para a discussão dos OLEDs de Yb que serão apresentados neste capítulo.

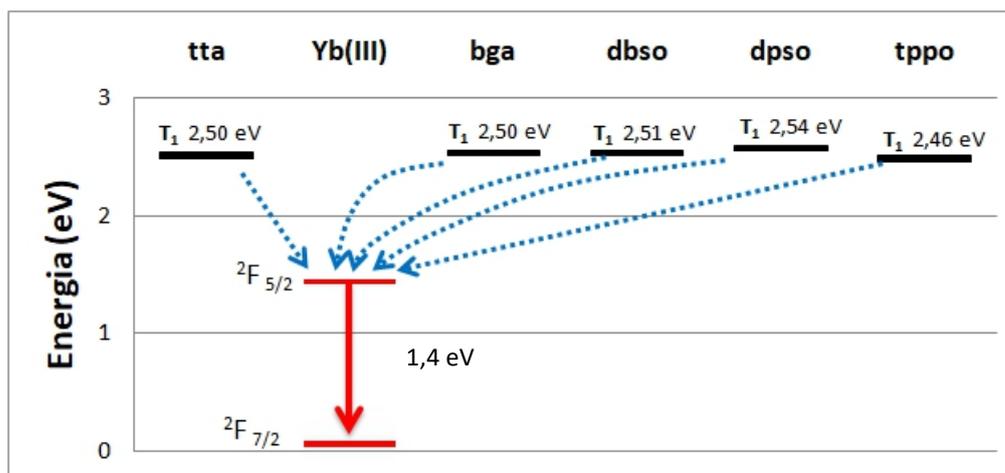


Figura 4.8 - Diagrama de transferência de energia entre os estados tripletos dos ligantes para o íon de Itérbio.

De igual forma, para os complexos de Érbio, os níveis de energia dos estados tripleto (T_1) e singleto (S_1) são apresentados na *Figura 4.9*. Na figura são destacados os níveis de energia dos estados singleto e tripleto dos ligantes orgânicos dbm, tta e tppo assim como as possíveis transferências de energia entre os níveis.

Para o complexo de $[Er(tta)_3tppo]$, os ligantes tta e tppo apresentam níveis de energia de S_1 3,43eV e de T_1 2,50eV, e de S_1 4,49eV e T_1 2,46eV. De forma análoga, para o complexo $[Er(dbm)_3tppo]$ o ligante dbm apresenta níveis de energia em S_1 3,41eV e T_1 2,48eV.

Devido à energia do estado singleto S_1 do ligante tppo (4,49eV), há duas possibilidades para a transferência de energia a partir deste nível. A primeira consiste no decaimento do elétron para o estado tripleto T_1 (2,46eV) e em seguida para o nível $^2H_{11/2}$ do Er. A segunda é a transferência entre estados singletos para os níveis do tta ou do dbm de acordo com o complexo.

Devido aos muitos níveis intermediários existentes no íon de Érbio, o processo de emissão radiativa compete com processos não-radiativos. É por

Resultados NIR-OLEDs

esta razão que a eficiência de *OLEDs* baseados neste complexo é sempre bastante baixa^[128] em relação aos outros íons Ln^{3+} com emissão no infravermelho^[133].

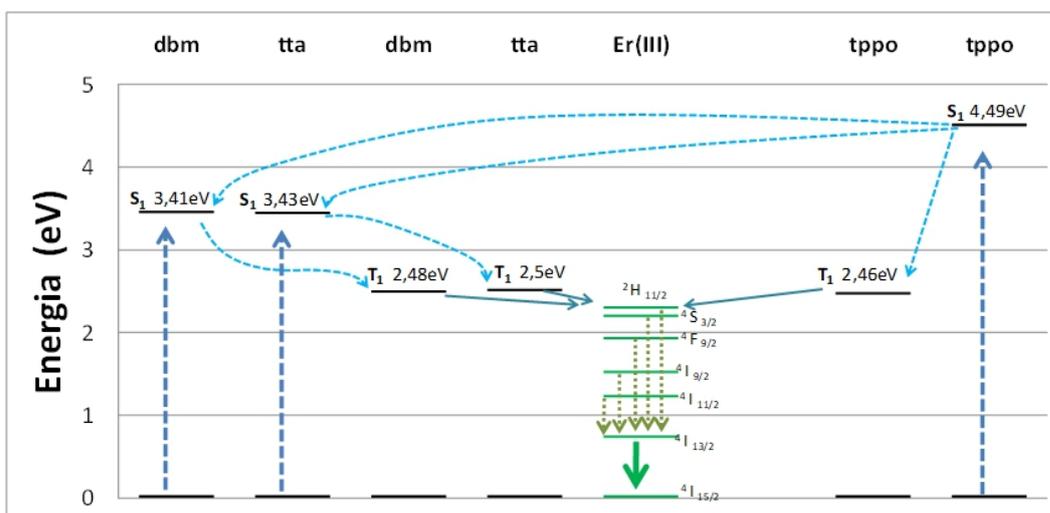


Figura 4.9 - Diagrama esquemático dos níveis de energia dos complexos de Érbio. Nele são destacados os níveis de singlete e tripleto dos ligantes orgânicos dbm, tta e tppo.

De igual forma para os complexos de Neodímio, os níveis de energia dos estados singlete (**S₁**) e tripleto (**T₁**) dos ligantes orgânicos são apresentados na *Figura 4.10*.

Para o complexo $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ a energia absorvida pelos ligantes é transferida a partir do estado de tripleto do dbm (2,48eV) e do phen (2,80eV) para o nível ⁴F_{3/2} do Neodímio. A diferença dos níveis de energia de 0,32eV favorece também a transferência de energia através dos estados de tripleto do phen para o dbm.

A transferência de energia do complexo de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$ ocorre através dos estados tripletos do dbm(2,48eV) e do ptso(2,51eV). Neste caso, devido à proximidade entre os níveis dos estados de tripleto, provavelmente ocorre um equilíbrio entre as transferências entre o ligante dbm e ptso. Outro ponto benéfico para o complexo consiste na presença de dois ligantes ptso, totalizando cinco ligantes por complexos. O que se traduz em uma maior capacidade de bombeio para o nível ⁴F_{3/2} do Neodímio, resultando em uma maior emissão.

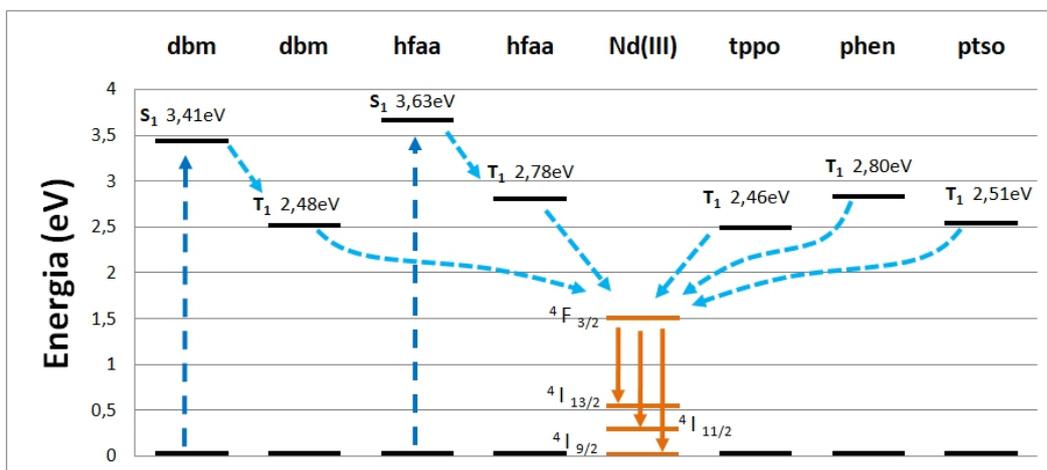


Figura 4.10 - Diagrama de energia dos complexos de Neodímio. São destacados os níveis de singleto e tripleto dos ligantes dbm e hfaa e também os níveis de tripleto para os ligantes auxiliares: tppo, phen e ptso.

Para o complexo $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$, a energia absorvida pelos ligantes é transferida para o estado $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd. Os ligantes hfaa e tppo possuem níveis de tripleto de 2,78eV e de 2,46eV, respectivamente. A diferença de 0,32eV entre os estados tripletos dos ligantes favorece uma transferência de energia do ligante hfaa para o ligante auxiliar tppo.

4.1.4.

Determinação dos níveis de energia HOMO e LUMO

A determinação dos níveis de energia HOMO, LUMO e o *gap* são de extrema importância para o desenvolvimento da arquitetura de dispositivos orgânicos como os *OLEDs*.

Através da combinação de medidas de voltametria cíclica e de absorção óptica, conforme já descrito no capítulo anterior, torna-se possível a determinação dos níveis de energia de HOMO e LUMO para os complexos de Itérbio, Érbio e Neodímio.

As medições de voltametria cíclica foram realizadas utilizando soluções preparadas com concentração de 10^{-3}M de complexo. Em seguida, foram realizadas varreduras de corrente em função de um potencial cíclico, o que se denomina ciclo no voltamograma. A partir deste ciclo é possível a identificação

Resultados NIR-OLEDs

dos sinais de oxidação e/ou redução do complexo, que por sua vez estão relacionados aos níveis HOMO e LUMO do material.

A *Figura 4.11.a* apresenta os ciclos no voltamograma para os cinco complexos de Itérbio: $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{bga}]$, $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dbso}]$, $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpsso}]$ e $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{tppo}]$. Esta figura serve como exemplo para todos os complexos de lantanídeos utilizados nesta tese. Curvas parecidas foram obtidas, também, para os complexos de Er e de Nd, não sendo mostradas aqui.

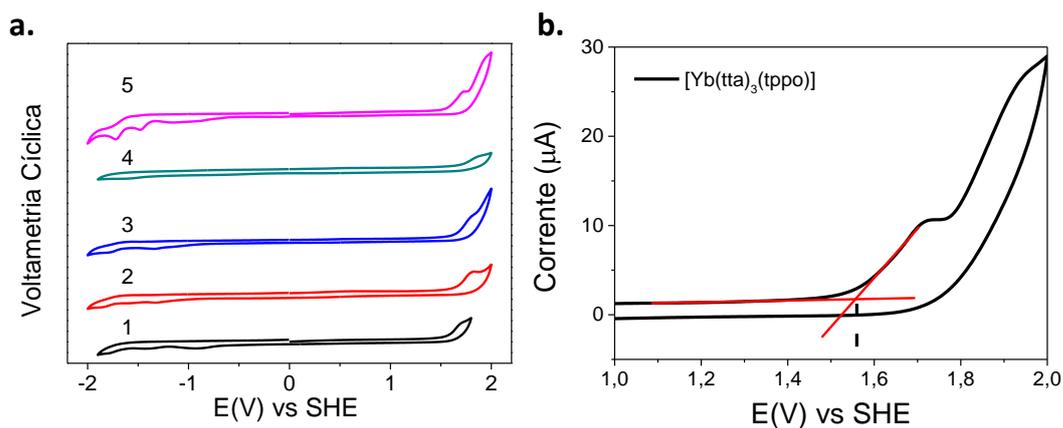


Figura 4.11 - a. Voltamogramas referentes aos complexos de Itérbio. 1. $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ 2. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{bga}]$ 3. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dbso}]$ 4. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpsso}]$ 5. $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{tppo}]$ b. o potencial de oxidação foi obtido através da interseção de duas retas tangentes sobre a curva no voltamograma.

A determinação do potencial de oxidação (E_{ox}) foi feita através da interseção de duas retas projetadas (*Figura 4.11.b*), uma horizontalmente e outra sobre o sinal de um processo de oxidação. A reversibilidade do processo^[129] é um indício de que não houve degradação eletroquímica do complexo durante as medições.

A determinação do valor da energia do HOMO dos compostos ocorre através do potencial de oxidação E_{ox} , e é apresentada pela *equação 4.1*.

$$E_{\text{HOMO}} = E_{\text{ox}} + 4,4\text{eV} \quad (\text{eq. 4.1})$$

A determinação da energia do LUMO se deu de forma indireta através da obtenção da energia de *gap* (E_{gap}), que por sua vez é obtida a partir do ponto de inflexão da curva de absorção óptica. A energia do LUMO é dada pela *equação 4.2*.

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{gap}} \quad (\text{eq. 4.2})$$

Resultados NIR-OLEDs

Na *Tabela 4.1* são apresentados os valores dos níveis de energia HOMO, LUMO e *gap* óptico para todos os complexos de Itérbio, Érbio e Neodímio estudados nesta tese.

Tabela 4.1 – Valores dos níveis de energia LUMO, HOMO e *gap* para os complexos de Itérbio, Érbio e Neodímio.

	E_{LUMO}	E_{HOMO}	E_{GAP}
[Yb (tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	2,66 eV	5,92 eV	3,26 eV
[Yb (tta) ₃ bga]	2,69 eV	5,95 eV	3,26 eV
[Yb (tta) ₃ dbso]	2,71 eV	5,97 eV	3,26 eV
[Yb (tta) ₃ dpso]	2,72 eV	5,98 eV	3,26 eV
[Yb (tta) ₃ tppo]	2,62 eV	5,88 eV	3,26 eV
[Er (dbm) ₃ tppo]	2,94 eV	5,41 eV	2,45 eV
[Er (tta) ₃ tppo]	2,62 eV	5,88 eV	3,26 eV
[Nd (dbm) ₃ phen]	2,50 eV	5,50 eV	3,00 eV
[Nd (dbm) ₃ (ptso) ₂]	2,70 eV	5,80 eV	3,10 eV
[Nd (hfaa) ₃ (tppo) ₂]	2,70 eV	5,80 eV	3,10 eV

É possível constatar que os níveis de energia do HOMO e LUMO não variam muito nos diversos complexos tendo como valores limites 5,98eV para o HOMO e 2,50eV para o LUMO.

4.2.

OLEDs baseados nos complexos de Itérbio

Uma vez realizada a caracterização e a calibração da espessura dos filmes dos complexos de Itérbio, a etapa seguinte consistiu na fabricação e a otimização dos *OLEDs*.

Nesta seção serão apresentados os *OLEDs* de Itérbio, seus respectivos resultados e os aperfeiçoamentos realizados. Dos resultados extraídos serão apresentados os espectros de eletroluminescência, as curvas de tensão e de densidade de corrente, medidas de irradiância no infravermelho e os valores de eficiência quântica externa.

Resultados NIR-OLEDs

A primeira estrutura escolhida para o *OLED* de Yb foi uma arquitetura multicamada. Os complexos de beta-dicetonas apresentam geralmente uma baixa mobilidade de cargas na ordem 10^{-7} a $10^{-10} \text{cm}^2/\text{V.s.}$ ^[130] Por esta razão, foi escolhido utilizar este complexo como dopante numa matriz orgânica com boa mobilidade. Neste caso, como visto no capítulo 3, faz-se necessário o uso da técnica de codeposição.

Na codeposição, conforme já explicado anteriormente, dois materiais são depositados simultaneamente, uma matriz em maior proporção e um dopante em menor proporção. Este método aumenta a condutividade da camada emissora utilizando também a transferência de energia entre matriz e dopante (“*host*” e “*guest*”). Para que esta transferência seja favorecida, deve-se verificar a superposição entre os espectros de absorção do dopante e de emissão da matriz.

Na *Figura 4.12* são apresentados os espectros de absorção do filme do complexo de $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$ e o espectro de fotoluminescência do filme da matriz TcTa. Esta superposição, tracejada na *Figura 4.12* é um dos indicativos condicionais para que o processo de transferência de energia intermolecular ocorra. Outro fator importante para uma boa transferência de energia é o nível tripleto do TcTa de 2,80eV estar localizado acima do 2,50eV do nível tripleto do complexo $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$.

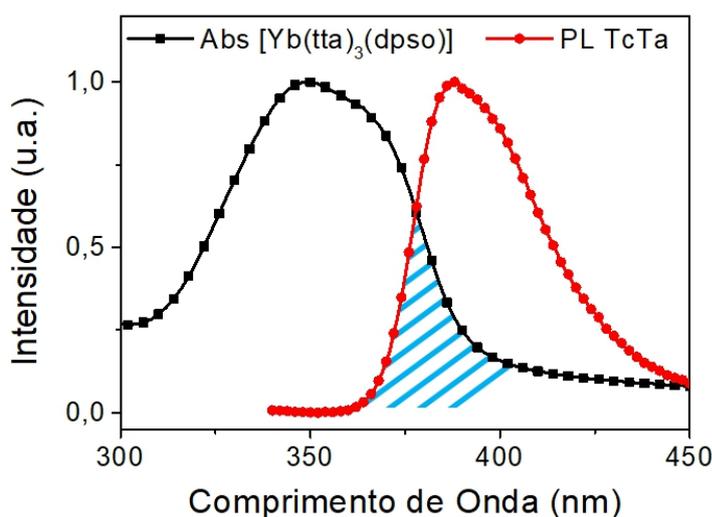


Figura 4.12 - Espectros de absorção do complexo de $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$ e de PL do filme de TcTa. A região de superposição está tracejada.

Resultados NIR-OLEDs

Outro aspecto positivo da codeposição consiste em contornar o decaimento não-radiativo, passível de ocorrer devido à proximidade das moléculas do complexo, conhecido na literatura como *quenching*^[115]. Quando os complexos estão dispersos numa matriz, o *quenching* é minimizado, já que a distância entre as moléculas do complexo aumenta.

A taxa de dopagem dos complexos de Itérbio no filme codepositado foi de 10%. A primeira arquitetura produzida para o estudo comparativo com os complexos do Itérbio é apresentada a seguir.

Arquitetura 1:

- ITO/ β -NPB(25nm)/ TcTa: [Complexos de Yb] (10%; 40nm)/ BCP(15nm)/ Alq₃(10nm)/ LiF(0,5nm)/Al(120nm)

Nesta arquitetura, a molécula β -NPB é utilizada como transportadora de buracos, o BCP é um bloqueador de buracos e o Alq₃ é utilizado como um transportador de elétrons. A camada emissora consiste em um filme codepositado, formado a partir da matriz TcTa com os complexos de Itérbio. A partir desta estrutura, foram fabricados 5 dispositivos *OLED* para cada um dos complexos de Itérbio.

A *Figura 4.13* apresenta o diagrama rígido de bandas de energia para o *OLED* de Arquitetura 1. Neste diagrama, assim como nos próximos, os processos de interface das diversas camadas como, a distorção dos níveis HOMO e LUMO não são considerados.

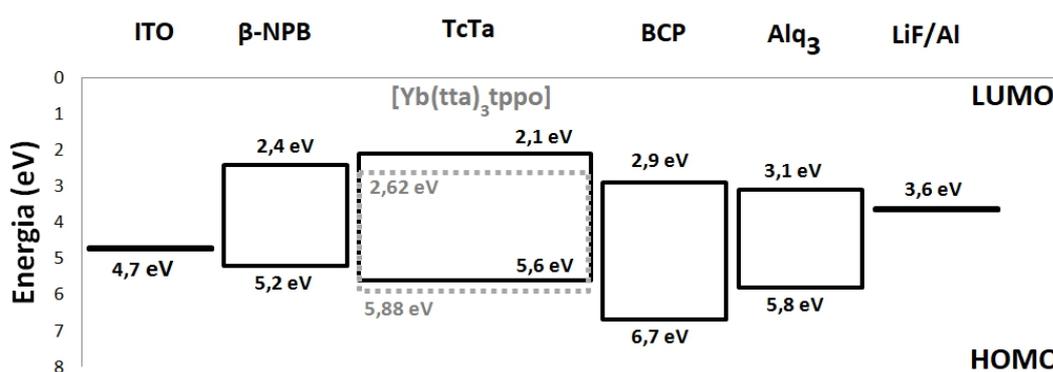


Figura 4.13 - Diagrama rígido de bandas de energia para o *OLED* de arquitetura 1. São representados os gaps de energia dos materiais assim como os valores dos níveis de energia.

A partir deste diagrama, nota-se a formação de uma barreira de potencial no HOMO na interface da matriz TcTa com o BCP. Esta barreira de 1,1eV foi

Resultados NIR-OLEDs

intencionalmente concebida para atuar como bloqueador de buracos e assim impedir o avanço em direção ao alumínio. Tal bloqueio atrasa o avanço de buracos, permitindo o encontro e a recombinação dos elétrons e buracos na camada emissora. O uso da camada de BCP se justifica devido à mobilidade de buracos ser, em geral, maior do que a mobilidade de elétrons em semicondutores orgânicos^[131].

Ao todo, cinco lotes de *OLEDs* foram fabricados, com cada lote referente a um tipo de complexo e cada um destes com doze dispositivos. Assim, a partir dos *OLEDs* fabricados, foram realizadas medidas de eletroluminescência e medidas de tensão, corrente e potência. Neste estudo comparativo, as condições para as medidas de eletroluminescência dos *OLEDs* foram mantidas as mesmas.

A *Figura 4.14* apresenta os espectros de eletroluminescência (EL) no infravermelho dos *OLEDs* de arquitetura 1, baseados nos complexos de Yb. Os espectros exibem o formato característico do Yb no infravermelho, como visto anteriormente na *Figura 4.4*. No entanto são observadas diferenças com relação às intensidades das transições ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) para os comprimentos de onda 980nm, 1005nm e 1035nm de acordo com o emissão do Itérbio.^[123]

O *OLED* baseado no quelato $[Yb(tta)_3(H_2O)_2]$ apresentou a partir de 6V a emissão em 980nm, característica do Itérbio, porém com o sinal muito baixo e ruidoso (*Figura 4.14.a*). A emissão no infravermelho dos *OLEDs* fabricados foi observada dentro de um intervalo de 6V a 12V. Para tensões maiores, o processo de degradação é acelerado e o dispositivo perde consideravelmente a intensidade de emissão.

O *OLED* de $[Yb(tta)_3bga]$ (*Figura 4.14.b*), apresentou emissão do Itérbio a partir de 8V e funcionou até uma tensão de 14V antes de degradar. Interessante notar que em seu espectro, além do pico em 980nm, se observa a presença mais acentuada de dois picos localizados em 1005nm e 1035nm. Estes dois picos estão previstos de acordo com os subníveis existentes na transição ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$).^[123]

O espectro do *OLED* de $[Yb(tta)_3dbso]$ (*Figura 4.14.c*) se destaca pelo fato da emissão em 980nm estar mais pronunciada em relação a banda larga centrada em 1026nm. Comparativamente com os outros *OLEDs*, este foi o que apresentou a maior intensidade de emissão em 980nm quando alimentado em 8V.

Resultados NIR-OLEDs

Para o espectro do *OLED* de $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{tppo}]$ (Figura 4.14.d), observa-se um aumento na banda em 1005nm e uma redução da intensidade em 980nm. Este *OLED* apresentou uma maior estabilidade em termos de tensão aplicada, porém a intensidade é comparativamente menor dos outros.

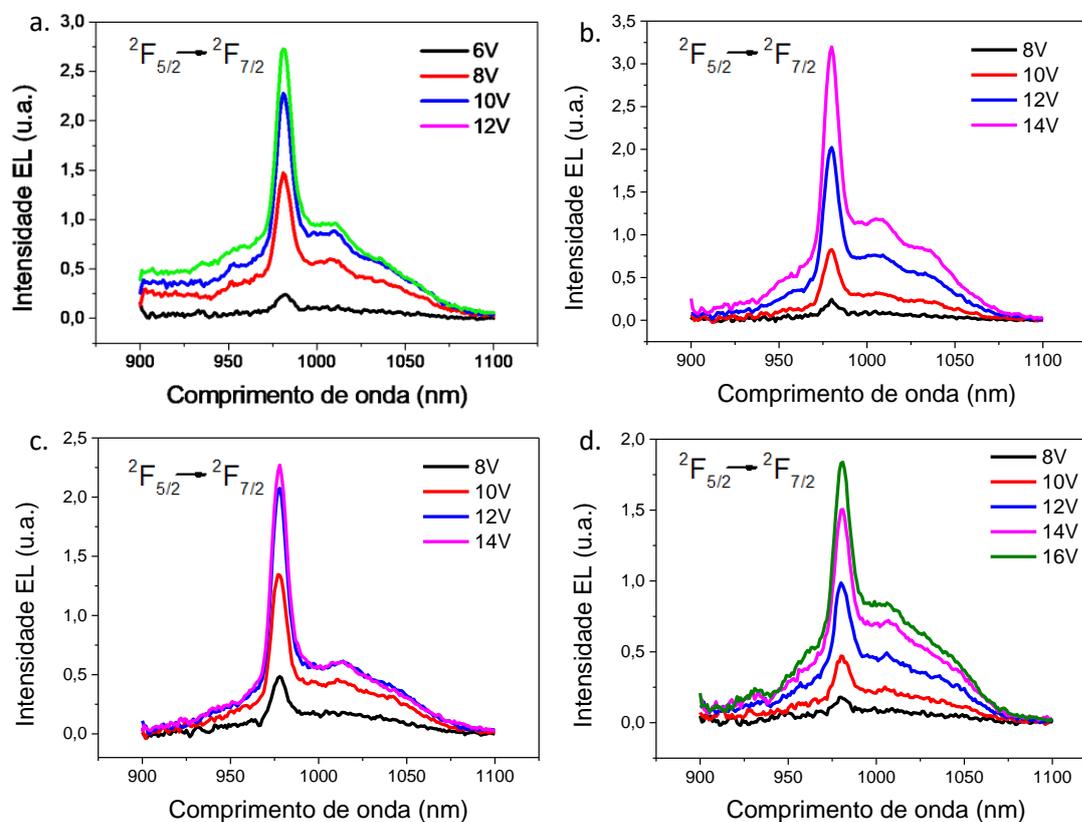


Figura 4.14 - Espectros de EL dos *OLEDs* baseados nos complexos de **a.** $[\text{Yb}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, **b.** $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{bga}]$, **c.** $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dbso}]$ e **d.** $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{tppo}]$

Os espectros foram obtidos no fluorímetro através de medidas realizadas com fendas ajustadas a 16nm. Os sinais foram otimizados no lock-in e ajustados para uma sensibilidade de 10mV e para um tempo de integração de 1 segundo. Cada medição de espectro durou um pouco mais de 2 minutos e os *OLEDs* não foram encapsulados.

A Figura 4.15 apresenta o espectro de eletroluminescência do *OLED* de $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dps}]$. Este dispositivo apresentou o melhor resultado em comparação com os outros *OLEDs*. Através do espectro verifica-se que existe uma maior intensidade de emissão a 980nm e uma maior estabilidade elétrica do dispositivo (taxa sinal/ruído maior).

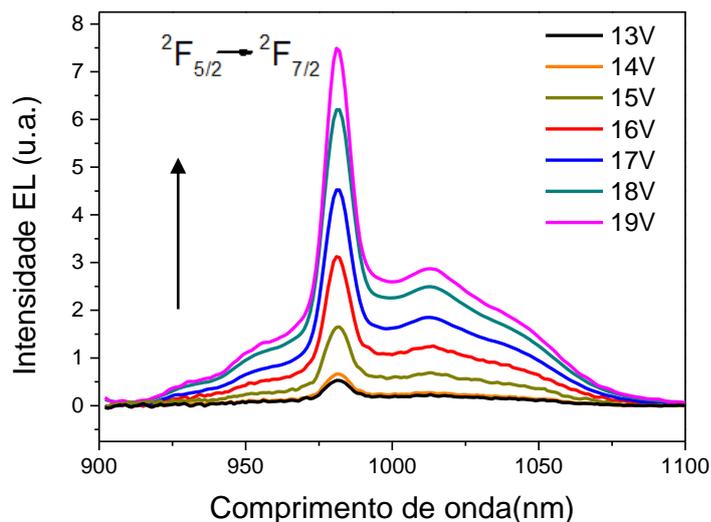


Figura 4.15 - Espectro de EL do OLED baseado no complexo $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpsO}]$

A Figura 4.16 e a Tabela 4.2 apresentam as curvas de irradiância e tensão alcançadas para os OLEDs baseados nos complexos de Itérbio. A partir dela, se destaca o OLED baseado no complexo $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpsO}]$ por apresentar uma irradiância de $0,88 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ em 19V e uma eficiência quântica externa (EQE) de 0,035%.

Na literatura são reportados NIR-OLEDs baseados em complexos de Yb com β -dicetonas e em complexos de Yb com ligantes tridentados que apresentam uma eficiência quântica externa da ordem de 0,15% [132,133].

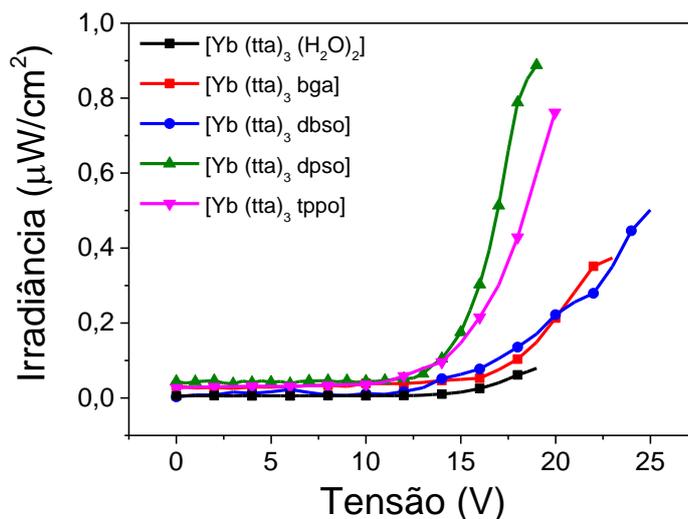


Figura 4.16 - Comparação entre as curvas de irradiância vs tensão entre os OLEDs baseados nos complexos de Itérbio.

Resultados NIR-OLEDs

Tabela 4.2 - Irradiância máxima e seus respectivos valores de tensão para os *OLEDs* baseados nos complexos de Itérbio.

	Irradiância Máxima ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	Tensão(V)
[Yb(tta) ₃ dpsol]	0,88 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	19V
[Yb(tta) ₃ tpol]	0,76 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	20V
[Yb(tta) ₃ dbso]	0,50 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	25V
[Yb(tta) ₃ bga]	0,37 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	24V
[Yb(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,08 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	19V

Conforme mencionado, a partir de um estudo comparativo da série de Itérbio para um *OLED* de arquitetura 1, destacou-se o complexo [Yb(tta)₃dpsol]. O próximo passo consistiu no estudo de otimização da arquitetura do *OLED*, para tornando-o mais eficiente.

4.2.1.**Otimização da arquitetura do *OLED* de [Yb(tta)₃dpsol]**

Os próximos passos foram dados na direção de se otimizar a arquitetura do *OLED* baseado no [Yb(tta)₃dpsol]. A partir do estudo da literatura^[134] foi utilizado o conceito de dupla codeposição na camada emissora. Nesta arquitetura, a camada emissora é constituída por uma sequência de duas codeposições, onde são utilizadas duas matrizes para o mesmo dopante.

Para isto, a duas matrizes foram escolhidas, sendo a primeira o TcTa, devido a uma energia de tripleto de 2,80eV e por ser um semicondutor do tipo p, com uma maior mobilidade para o transporte de buraco do que o de elétrons.

A segunda matriz escolhida foi o TPBi, sendo este com uma energia do nível tripleto a 2,70eV e também uma considerável superposição com o espectro de absorção do [Yb(tta)₃dpsol], conforme ilustrado pela *Figura 4.17*.

O TPBi é conhecido na literatura como um material transportador de elétrons e, para esta proposta, atuará auxiliando o transporte de elétrons na camada emissora para que a recombinação das cargas elétrons e buracos ocorra próximo às interfaces TcTa e TPBi. Uma comparação entre arquiteturas foi realizada nos nossos laboratórios a fim de verificar o ganho introduzido por este conceito. Desta forma, foram fabricados *OLEDs* com os materiais comerciais [Ir(ppy)₃] e [Eu(dbm)₃phen] e ambos os dispositivos apresentaram ganhos de

Resultados NIR-OLEDs

100% na intensidade de emissão em comparação com as arquiteturas de uma só codeposição. Estes resultados encontram-se no Apêndice 4.

A *Figura 4.17* apresenta a superposição entre os espectros de PL das matrizes TcTa e TPBi com o espectro de absorção do complexo $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$.

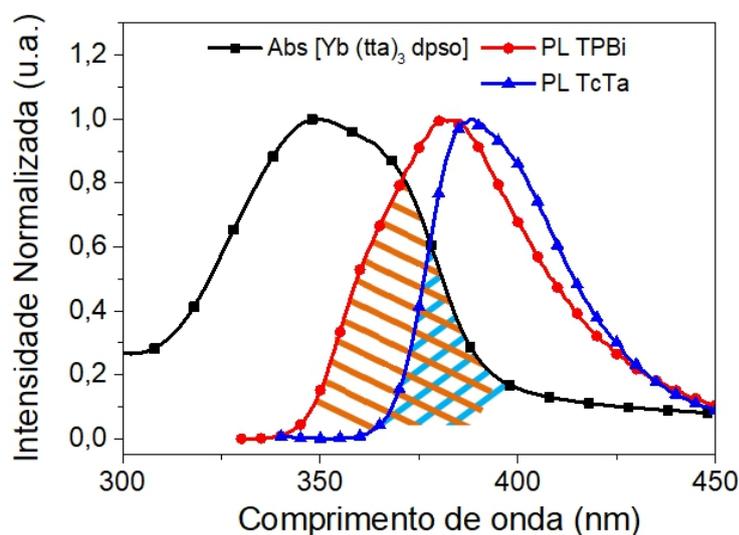


Figura 4.17 - Superposição entre os espectros de PL das matrizes TcTa e TPBi com o espectro de absorção do complexo $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$. As regiões de superposição estão tracejadas.

A partir deste conceito de dupla codeposição, foram fabricadas diferentes arquiteturas com a substituição de materiais transportadores de buracos e de elétrons. A taxa de dopagem do $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpso}]$ nos filmes codepositados foi mantida a 10% em peso.

Na *Tabela 4.3*, são apresentadas as estruturas das arquiteturas fabricadas, bem como as espessuras de cada camada e as alterações realizadas de uma arquitetura para outra, destacadas em negrito.

A arquitetura 2 é inspirada na literatura^[133], onde o β -NPB atua como transportador de buracos, o TPBi atua como matriz e transportador de elétrons assim como o Alq₃ atuando apenas como no transporte de elétrons. Uma fina camada do LiF modifica a função trabalho do alumínio passando de 4,2eV para 3,6eV a fim de melhora a injeção de elétrons no dispositivo.

Em seguida, foi fabricada a arquitetura 3. A principal diferença entre a arquitetura 2 consiste em uma fina camada de MoO₃ de 10nm localizada entre o ITO e o β -NPB, cujo principal objetivo foi a passivação do ITO, contribuindo para uma emissão uniforme na área do dispositivo e também auxiliando a injeção de portadores do tipo buraco.

Resultados NIR-OLEDs

Por ser uma arquitetura de multicamadas, o processo de fabricação do *OLED* se torna extenso, necessitando da quebra-de-vácuo da câmara de evaporação para a troca dos cadinhos dos materiais que serão depositados.

Deste modo, o objetivo da arquitetura 4 foi de simplificar o número de camadas do dispositivo e economizar tempo no processo de fabricação. As principais modificações foram a substituição da camada de Alq₃ pelo TPBi e a simplificação da camada emissora para uma codeposição de TcTa e Yb.

A arquitetura 5 possui como modificação apenas a substituição da camada de Alq₃ pelo TPBi. Esta arquitetura serve de comparação para a arquitetura 4.

A arquitetura 6 consistiu na investigação da camada transportadora de buracos. Para isto, foi realizada a substituição do β-NPB pelo TAPC, tendo como base de comparação a arquitetura 3. Os *OLEDs* foram comparados através de medidas de densidade de corrente, irradiância e EQE.

O transporte de elétrons também foi investigado. Para isto, foi proposta a arquitetura 7, que consiste na substituição da camada de Alq₃ pelo material 3TPYMB, transportador de elétrons.

Tabela 4.3 – Processo de otimização dos OLEDs de [Yb(tta)₃dpsol]

Arquiteturas:	
2	ITO/ β-NPB(30nm)/ TcTa: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 20nm)/ TPBi: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 10nm)/ TPBi(10nm)/ Alq ₃ (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
3	ITO/ MoO₃(10nm) / β-NPB(30nm)/ TcTa: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 20nm)/ TPBi: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 10nm)/ TPBi(10nm)/ Alq ₃ (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
4	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ β-NPB(25nm)/ TcTa: [Yb(tta)₃dpsol] (10%; 30nm)/ TPBi(50nm) / LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
5	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ β-NPB(30nm)/ TcTa: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 20nm)/ TPBi: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 10nm)/ TPBi(50nm) / LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
6	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ TAPC(30nm) / TcTa: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 20nm)/ TPBi: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 10nm)/ TPBi(10nm)/ Alq ₃ (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
7	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ β-NPB(30nm)/ TcTa: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 20nm)/ TPBi: [Yb(tta) ₃ dpsol] (10%; 10nm)/ TPBi(10nm)/ 3TPYMB(40nm) / LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

A partir do diagrama de bandas rígidas de energia (*Figura 4.18*), se verificam os níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais utilizados nas

Resultados NIR-OLEDs

arquitecturas apresentadas. Assim como nos outros diagramas, os efeitos de interface não são considerados.

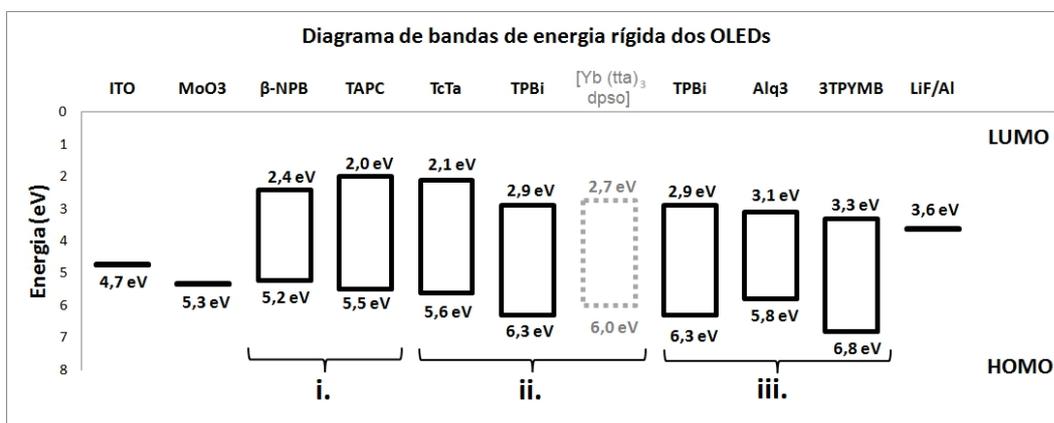


Figura 4.18 - Diagrama de bandas rígidas de energia com a representação dos níveis de energia dos materiais empregados nas arquiteturas dos *OLEDs*. i. Representa o estudo realizado quanto ao tipo de transportador de buracos ii. Consiste na camada emissora composta por dupla codeposição iii. Estudo realizado para o transporte de elétrons.

O diagrama está dividido em três partes, sendo a primeira relacionada com o estudo no transporte de buracos, através de uma comparação entre o β -NPB e o TAPC. A segunda parte representa à dupla codeposição. Em termos dos níveis de energia, observa-se uma barreira de potencial na interface entre o TcTa e TPBi. Assim, para o nível LUMO verifica-se uma barreira de 0,8eV o que bloqueia o avanço de elétrons e no HOMO de 0,7eV, bloqueando buracos.

Na terceira parte são destacados os três materiais empregados para o transporte de elétrons, TPBi, Alq₃ e 3TPYMB. Os três materiais apresentam níveis LUMO próximos. A principal diferença consiste nos níveis HOMO, o que pode resultar no bloqueio ou não de buracos, que se deslocam no sentido do eletrodo de alumínio, devido ao campo elétrico.

Na *Figura 4.19*, são apresentados os principais resultados de densidade de corrente e de irradiância obtidos para cada arquitetura.

Resultados NIR-OLEDs

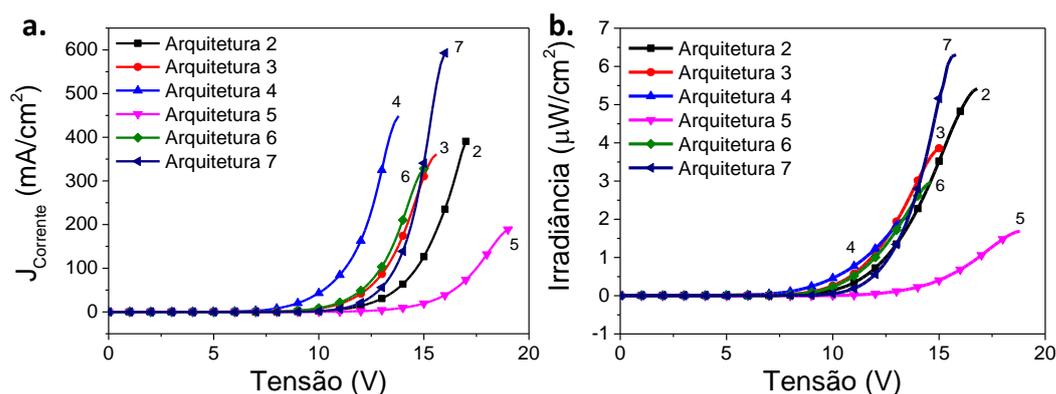


Figura 4.19 - Comparação entre as arquiteturas de 2 a 7 dos OLEDs **a.** curvas de densidade de corrente vs tensão e **b.** curvas de irradiância vs tensão.

O primeiro ponto a ser observado e considerado é a diferença de desempenho entre as curvas de densidade de corrente (J_{Corrente}) conforme apresentado na *Figura 4.19.a*.

A partir desta *Figura 4.19.a* é possível ver que o melhor resultado em termos de densidade de corrente para baixos valores de tensão aplicada se deu utilizando a arquitetura 4. Por outro lado, o pior resultado foi alcançado com a arquitetura 5. Este resultado está relacionado com a utilização da estrutura com dupla co-deposição.

Neste caso, a introdução de outra camada co-depositada de TPBi com o complexo de Yb dificultou o transporte de cargas devido, provavelmente ao HOMO do TPBi. Isso pode ser notado quando no lugar de uma única camada de TPBi de 50nm colocamos uma camada formada por 40nm de Alq3 e 10 nm de TPBi (arquitetura 3).

Neste caso 3, como o HOMO de Alq₃ está em 5,8eV(enquanto que o do TPBi é de 6,3 eV) o dispositivo mostra, a paridade para o mesmo valor de tensão, uma corrente maior do que na arquitetura 5.

O uso do filme de MoO₃, depositado entre o ITO e o transportador de buracos β -NPB, foi também investigado através das arquiteturas 2 e 3. Conforme já mencionado, o MoO₃ atua com um passivador do ITO tornando a área ativa de emissão do OLED uniforme, ao mesmo tempo em que auxilia a injeção de buracos do eletrodo ITO para a camada orgânica, diminuindo a resistência do dispositivo. Com base nos resultados observados na *Figura 4.19.a*, o OLED de arquitetura 3 atingiu um valor maior de densidade de corrente

Resultados NIR-OLEDs

do que o observado para o *OLED* de arquitetura 2, com a mesma tensão aplicada.

As arquiteturas 3 e 6 nos mostram o desempenho dos dispositivos comparando os transportadores de buracos β -NPB e TAPC, respectivamente. As curvas já mostradas na *Figura 4.19.a*, destes dois dispositivos são mostradas novamente na *Figura 4.20.a* para evidenciar que as duas moléculas, neste *OLED*, possuem um desempenho equivalente, seja do ponto de vista elétrico (*Figura 4.20.a*) como no ponto de vista de irradiância (*Figura 4.20.b*). Nesta última figura, pode ser observado que o *OLED* baseado no TAPC mostrou uma pequena melhora na emissão luminosa, atingindo em 15V o valor de $4\mu\text{W}/\text{cm}^2$ contra os $3\mu\text{W}/\text{cm}^2$ do *OLED* com β -NPB.

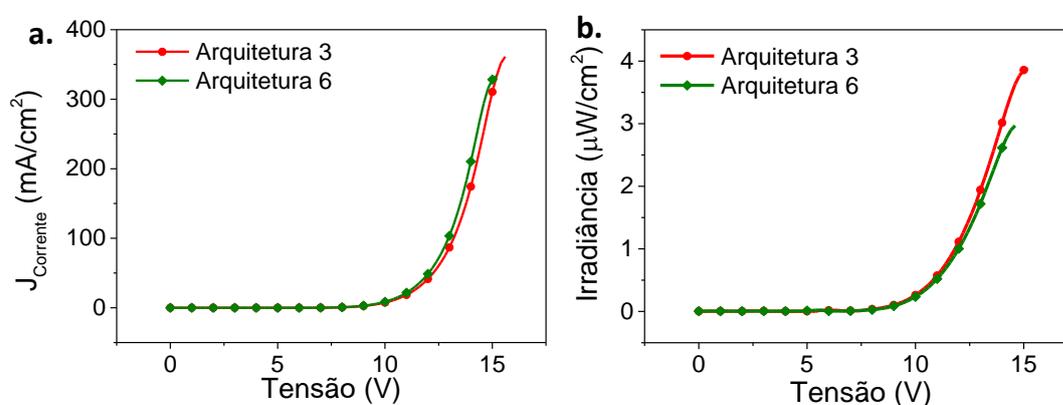


Figura 4.20 - Comparação entre arquiteturas 3 e 6 referentes ao transporte de buracos pelos materiais β -NPB e TAPC. **a.** comparação entre as densidade de corrente e **b.** comparação entre as irradiâncias

Esta redução na intensidade de irradiância do *OLED* de arquitetura 6, deve-se provavelmente à maior proximidade do nível HOMO do TAPC 5,5eV com o HOMO da matriz TcTa 5,6eV. Isto, por um lado, facilita a injeção de buracos na matriz, mas por outro lado, pode mudar a região de recombinação de cargas.

Em resumo, de acordo com as espessuras das camadas estabelecidas inicialmente, a arquitetura que apresentou melhor compromisso entre eficiência e o transporte de cargas foi a arquitetura 3.

O estudo de otimização para o transportador de elétrons se baseou em três materiais: Alq₃, TPBi e 3TPYMB. Estas moléculas foram utilizadas nas arquiteturas 3, 5 e 7, respectivamente. A *Figura 4.21* apresenta as curvas de densidade de corrente e de irradiância para os três dispositivos.

Resultados NIR-OLEDs

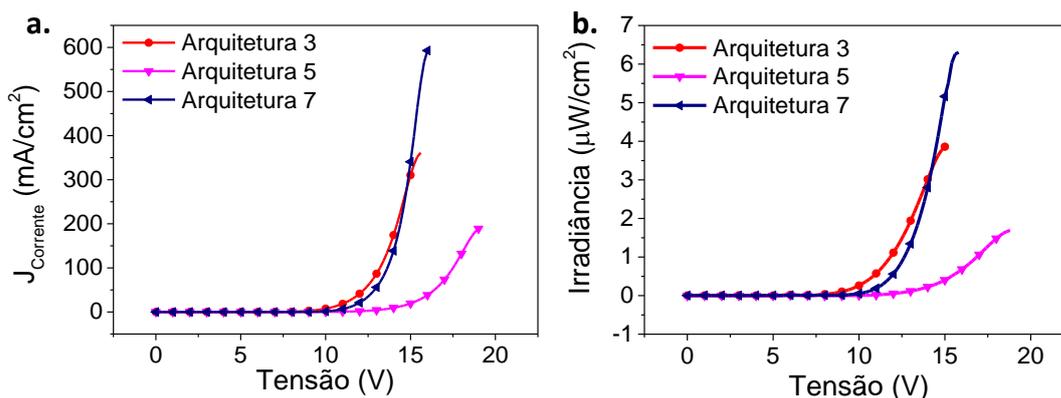


Figura 4.21 - Comparação entre os materiais utilizados para o transporte de elétrons Alq₃, TPBi e 3TPYMB para as arquiteturas 3, 5 e 7. **a.** Comparação entre as densidades de corrente e **b.** Comparação entre as irradiâncias.

Como já visto, entre os dispositivos fabricados o mais ineficiente foi o *OLED* de arquitetura 5. Comparativamente este dispositivo apresentou uma elevada tensão para eletroluminescer, alcançando baixos valores de densidade de corrente e de irradiância.

Os *OLEDs* de arquitetura 3 e 7 alcançaram maiores valores de densidade de corrente e de irradiância. A diferença de desempenho entre estes dispositivos está relacionada com uma combinação de fatores que inclui os níveis de energia HOMO e LUMO e a mobilidade de transporte de elétrons das cargas.

A seguir são destacados os importantes fatores:

- Os níveis LUMO do Alq₃ (3,1eV) e do 3TPYMB (3,3eV) estão próximos, a injeção de elétrons pelo cátodo de 3,6eV e é melhor favorecida para o 3TPYMB (*Figura 4.20*). No entanto, para elevados valores de tensão esta diferença de energia pode ser desprezível.
- A mobilidade de elétrons nos materiais 3TPYMB ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$)^[136] e no TPBi ($10^{-6} - 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$)^[135] é uma ordem de grandeza maior do que a mobilidade do Alq₃ ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$)^[136].

A maior densidade de corrente (J_{Corrente}) da arquitetura 7 com relação a arquitetura 3 (*Figura 4.21.a*) resultou em uma maior intensidade de irradiância, conforme verificado na *Figura 4.21.b*.

Sendo assim, a arquitetura com melhor desempenho foi a 7, por apresentar também uma melhor estabilidade elétrica devido ao uso do 3TPYMB. Com esta arquitetura é possível alcançar uma densidade de corrente elevada e estável (592mA/cm²) e uma intensidade de irradiância de 6,3 μW/cm².

Resultados NIR-OLEDs

O espectro de eletroluminescência do *OLED* de arquitetura 7 é apresentado na *Figura 4.22*. Uma comparação entre as intensidades de eletroluminescência foi realizada entre as arquiteturas 1 e 7. Para 14V de tensão aplicada, observa-se que o *OLED* de arquitetura 7 atingiu uma intensidade máxima de 28,1(u.a.) enquanto que o *OLED* da arquitetura 1 nas mesmas condições apresentou uma intensidade de 0,5(u.a.).

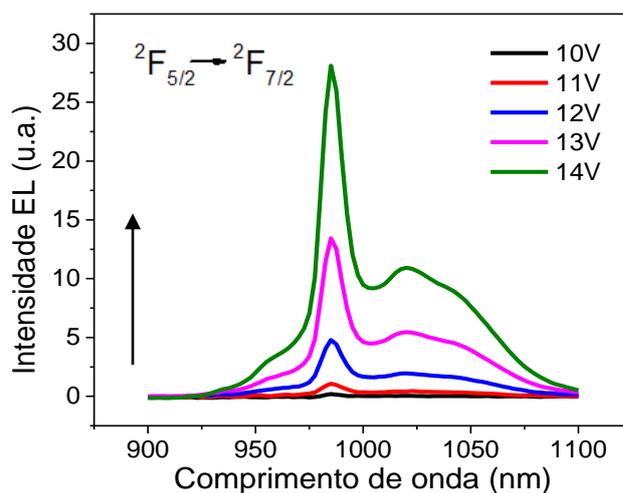


Figura 4.22 - Espectro de EL do *OLED* de arquitetura 7 baseado no complexo [Yb(tta)₃dps₀].

A *Figura 4.23* reapresenta as curvas de irradiância em função da densidade de corrente (J_{Corrente}). O comportamento é linear para valores inferiores a $100\text{mA}/\text{cm}^2$. Entretanto para maiores valores de densidade de corrente observa-se um comportamento de saturação de irradiância para as arquiteturas fabricadas. Isto é provavelmente devido ao limite da capacidade do dispositivo e ao início do processo de degradação pela passagem de corrente no *OLED* que aumenta a temperatura local do mesmo.

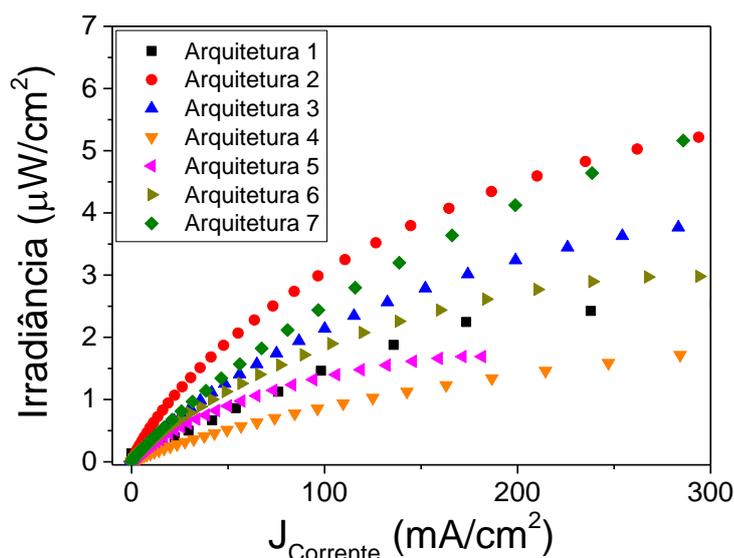


Figura 4.23 - Comparação entre as curvas de irradiância vs a densidade de corrente para os OLEDs de diferentes arquiteturas.

Os principais resultados do estudo de otimização da arquitetura para o OLED de $[\text{Yb}(\text{tta})_3\text{dpsO}]$ são apresentados na *Tabela 4.4*. Dentre as arquiteturas fabricadas, pode-se separar os dispositivos em duas classes, os OLEDs sem a camada injetora de buracos MoO_3 (arquiteturas 1 e 2) e os OLEDs com MoO_3 (arquiteturas 3, 4, 5, 6 e 7). A principal vantagem de OLED com MoO_3 se dá em função da apassivação da superfície do ITO, proporcionando um OLED com uma área ativa uniforme e conseqüentemente uma emissão homogênea e sem defeitos.

A partir da tabela, verifica-se que as arquiteturas mais eficientes são as arquiteturas 2 e 7 com 0,070% e 0,049%, respectivamente. Dentre as arquiteturas com MoO_3 , as mais promissoras são as arquiteturas 3 e 7 com praticamente a mesma eficiência na ordem de 0,049%.

Outro resultado interessante é proveniente da comparação da *Tabela 4.4* entre as arquiteturas fabricadas em função da máxima irradiância. Fica evidente o aumento da intensidade de irradiância a 980nm a partir do OLED de arquitetura 1 ($0,88\mu\text{W}/\text{cm}^2$), de codeposição simples na camada emissora, para o OLED de arquitetura 7 ($6,30\mu\text{W}/\text{cm}^2$), de dupla codeposição na camada emissora.

Resultados NIR-OLEDs

Tabela 4.4 – Resumo dos principais resultados obtidos no estudo das diversas arquiteturas de *OLEDs* de [Yb(tta)₃dpsO].

	Max. densidade de corrente (mA/cm ²)	Max. Irradiância (μW/cm ²) a 980nm	Eficiência de corrente (W/A)	EQE(%)
Arquitetura 1	302,4 (19V)	0,88	8,4	0,035
Arquitetura 2	390,6 (17V)	5,42	13,7	0,070
Arquitetura 3	361,1 (15,6V)	3,88	10,2	0,048
Arquitetura 4	448,9 (13,8V)	2,06	4,5	0,021
Arquitetura 5	193,7 (19,2V)	1,69	8,6	0,041
Arquitetura 6	333,6 (15,2V)	2,97	8,4	0,040
Arquitetura 7	592,8 (16V)	6,30	10,3	0,049

4.3.

OLEDs baseados nos complexos de Érbio

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos *OLEDs* baseados nos complexos de Érbio. O estudo consistiu na comparação de desempenho dos *OLEDs* baseados nos complexos [Er(tta)₃tppo] e [Er(dbm)₃tppo]. Foram realizadas medidas de eletroluminescência e medidas de corrente, tensão e brilho radiométrico.

Para isto, foram fabricados *OLEDs* de Érbio com base no estudo de otimização da arquitetura de *OLED* para o *Itérbio*. A arquitetura escolhida foi a de número 3, conforme apresentada a seguir.

Arquitetura 3:

- ITO/ MoO₃(10nm)/ β-NPB(30nm)/ TcTa: [Er(tta)₃tppo] (10%; 20nm)/ TPBi: [Er(tta)₃tppo] (10%; 10nm)/ TPBi(10nm)/ Alq₃(40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

Pela *Figura 4.24*, observa-se a superposição entre os espectros de PL das matrizes TcTa e TPBi com os espectros de absorções dos dois complexos. Para o complexo [Er(dbm)₃tppo] verifica-se uma maior área de superposição entre os espectros em relação ao complexo [Er(tta)₃tppo], o que de certo modo

Resultados NIR-OLEDs

irá se refletir em uma melhor transferência de energia das matrizes para o dopante.

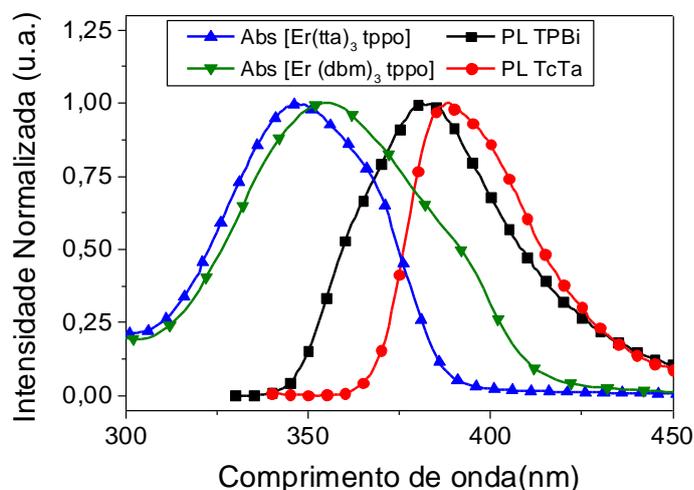


Figura 4.24 - Superposição dos espectros de PL das matrizes TcTa e TPBi com os espectros de absorção dos complexos de Érbio.

Outro fator a ser considerado é a necessidade dos níveis tripleto das matrizes TcTa (2,80eV) e TPBi (2,70eV) estarem acima dos complexos. O que de fato se verifica com os ligantes tta e dbm, com níveis em 2,50eV e 2,48eV respectivamente, assim como para o ligante auxiliar tppo de 2,46eV conforme apresentado na *Figura 4.10*.

A *Figura 4.25* apresenta o diagrama rígido de bandas de energia para o *OLED* de $[\text{Er}(\text{dbm})_3\text{tppo}]$. Neste diagrama os níveis de energia do complexo são projetados (retângulo pontilhado) sobre os níveis de energia das matrizes TcTa e TPBi.

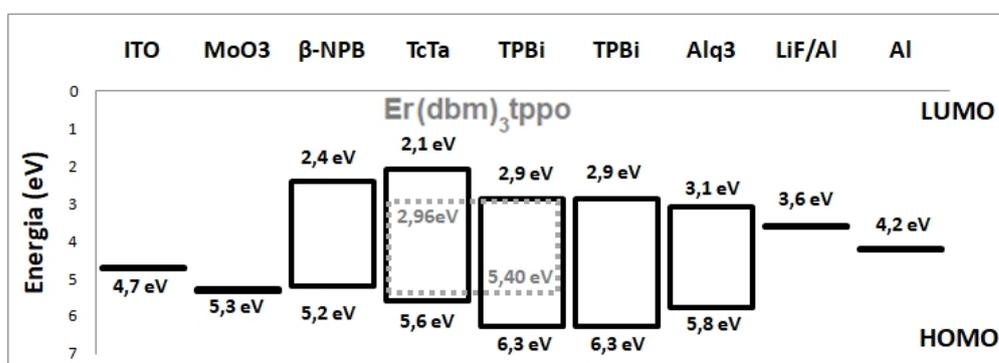


Figura 4.25 - Diagrama rígido de bandas de energia do *OLED* de $[\text{Er}(\text{dbm})_3\text{tppo}]$ com a arquitetura 3.

Conforme já explicado anteriormente, além das duas matrizes contribuirão para um balanceamento de mobilidade de buracos e elétrons na

Resultados NIR-OLEDs

camada emissora, também na interface entre as duas matrizes uma barreira dificulta o avanço das cargas, contribuindo para uma recombinação no interior da camada emissora.

Para altos valores de tensão e de corrente, esta barreira tem o seu efeito reduzido resultando em uma recombinação de cargas ao longo de toda a estrutura do *OLED*, resultando também na emissão visível do *OLED*.

Na *Figura 4.26* são apresentados os espectros de eletroluminescência (EL) para os *OLED* de Érbio. Em virtude dos processos de decaimento não radioativos, característicos do íon de Érbio, o sinal de emissão do *OLED* só pode ser observado para elevados valores de tensão (de 15V a 20V). Devido ao ruído na medição e a instabilidade do *OLED* para medidas de tensão constante, os espectros de EL foram obtidos a partir de corrente constante.

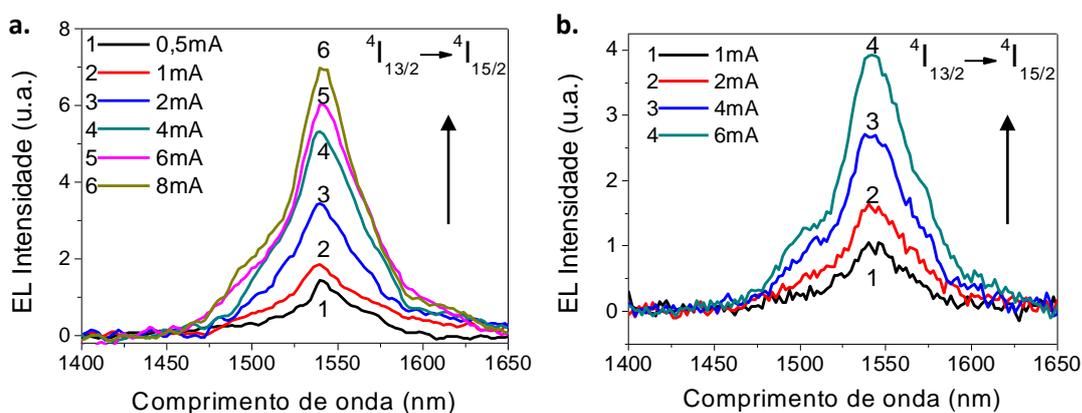


Figura 4.26 - Espectros de eletroluminescência de *OLEDs* baseados nos complexos de Érbio. **a.** *OLED* [Er (tta)₃ tppo] e **b.** *OLED* [Er (dbm)₃ tppo].

A *Figura 4.26.a* apresenta os espectros de eletroluminescência do *OLED* de [Er(tta)₃tppo], com um máximo de intensidade alcançado para uma corrente constante de 8mA. Para valores de corrente acima deste, o dispositivo apresentou rápida degradação principalmente devido a alta corrente. O mesmo pode ser observado na *Figura 4.26.b* para o *OLED* de [Er(dbm)₃tppo], com um máximo de intensidade alcançado para uma corrente de 6mA.

Devido aos altos valores de corrente 6mA atingidos, os espectros de eletroluminescência destes *OLEDs* apresentaram, também, uma banda de emissão na região visível. Na *Figura 4.27* é apresentado o espectro de eletroluminescência do *OLED* de [Er(dbm)₃tppo] onde se verifica uma forte emissão localizada a 411nm e uma baixa e larga banda localizada a 555nm. Esta emissão é resultado da recombinação dos éxcitons na camada emissora

Resultados NIR-OLEDs

através das duas matrizes TcTa e TPBi, e podendo haver também contribuições das camadas β -NPB e Alq₃.

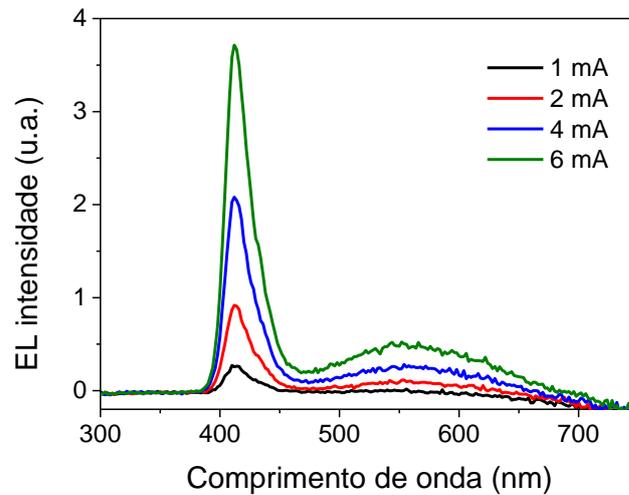


Figura 4.27 - Espectro de Eletroluminescência *OLED* [Er(dbm)₃tppo], onde se verifica uma banda de emissão a 411nm e uma banda larga e menor centrada a 555nm.

A *Figura 4.28* apresentada uma comparação entre as medidas de densidade de corrente (J_{Corrente}) e de irradiância em 1535nm, realizadas para ambos os *OLEDs* de [Er(tta)₃tppo] e [Er(dbm)₃tppo].

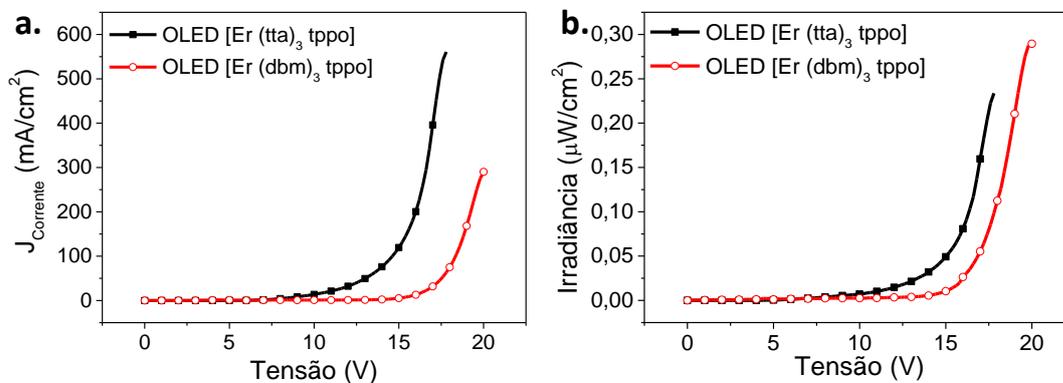


Figura 4.28 - Comparação entre as curvas dos *OLEDs* baseados nos complexos de Érbio. **a.** Densidade de corrente vs tensão e **b.** Irradiância vs tensão.

De acordo a *Figura 4.28.a*, verifica-se que o *OLED* de [Er(tta)₃tppo] alcançou uma densidade de corrente maior (560mA/cm²) com um valor menor de tensão(17,8V) do que o observado para o *OLED* de [Er(dbm)₃tppo], 290mA/cm² e 20V. Contudo, nas medidas de irradiância (*Figura 4.28.b*) observa-se para o dispositivo de dbm uma intensidade de irradiância máxima na ordem de 0,30µW/cm² enquanto que o dispositivo de tta atinge um máximo de irradiância de 0,23 µW/cm².

Resultados NIR-OLEDs

Outra forma de se observar os resultados já apresentados se dá através das curvas de irradiância em 1535nm em função da densidade de corrente, conforme mostrado na *Figura 4.29.a*. Este tipo de gráfico permite observar a relação de proporcionalidade entre a densidade de corrente e a irradiância. Assim observa-se que o *OLED* de dbm apresenta, por exemplo, $0,24 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a $200\text{mA}/\text{cm}^2$ enquanto que para o *OLED* de tta observar-se $0,08 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ para a mesma corrente.

A *Figura 4.29.b* apresenta a eficiência da corrente dada em (W/A), onde se verifica uma saturação da eficiência a medida que se aumenta a corrente sobre o *OLED*. Sabendo que, os espectros do Érbio foram medidos numa densidade de corrente na faixa dos $100\text{mA}/\text{cm}^2$, a eficiência observada para os dispositivos foi de $1,39 \text{ W/A}$ para o *OLED* de dbm e de $0,41 \text{ W/A}$ para o *OLED* de tta. O *OLED* de $[\text{Er}(\text{dbm})_3\text{tppo}]$ apresentou uma eficiência de corrente superior ao *OLED* de $[\text{Er}(\text{tta})_3\text{tppo}]$ nas mesmas condições de operação.

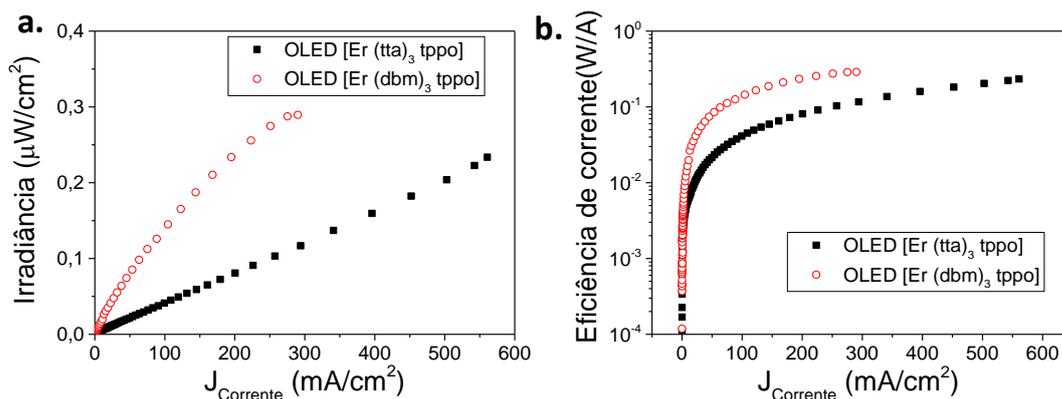


Figura 4.29 - a. Comparação das curvas da irradiância em função da densidade de corrente (J_{Corrente}) b. Comparação das curvas de eficiência radiométrica de corrente em função da densidade de corrente (J_{Corrente}).

A eficiência quântica externa (EQE) foi calculada a partir das curvas de irradiância (Irrad) versus densidade de corrente (J) aplicadas na *equação 4.3*.

$$\text{EQE} (\%) = \frac{\text{Irrad}(\mu\text{W}/\text{cm}^2) \cdot \pi \cdot L^2 \cdot \lambda}{J(\text{mA}/\text{cm}^2) \cdot A_{\text{detc}} \cdot 1240} \quad (\text{eq. 4.3})$$

Onde L , λ e A_{detc} correspondem à distância do *OLED* do detector, o comprimento de onda de emissão do Érbio 1535nm e a área do detector.

Os valores calculados de EQE são apresentados na *Figura 4.30*, através das medidas realizadas para os dois *OLEDs*. Para valores acima de 10V, tensão na qual ambos os dispositivos apresentam emissão em 1535nm, o *OLED*

Resultados NIR-OLEDs

baseado no complexo de $[\text{Er}(\text{dbm})_3\text{tppo}]$ apresentou uma eficiência maior. A 15V, por exemplo, a eficiência EQE para os dois *OLEDs* é 0,0162% para o $[\text{Er}(\text{dbm})_3\text{tppo}]$ e de 0,0033% para o $[\text{Er}(\text{tta})_3\text{tppo}]$.

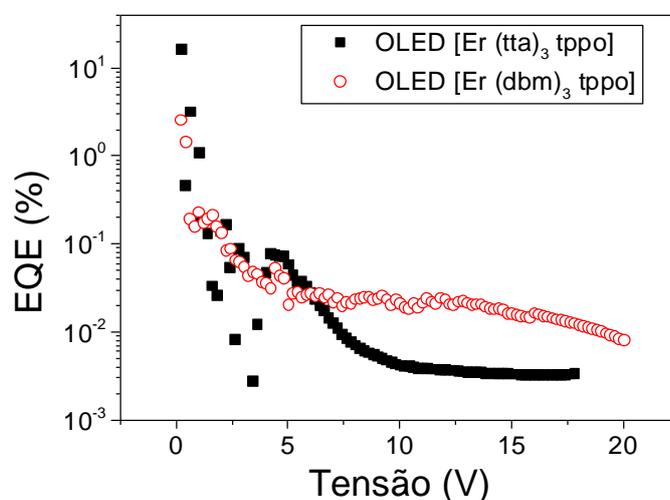


Figura 4.30 - Curvas de eficiência quântica externa para os *OLEDs* baseados nos complexos de Érbio em função da tensão aplicada.

4.4.

OLEDs baseados nos complexos de Neodímio

De posse dos resultados obtidos pela caracterização dos complexos e das arquiteturas utilizadas, serão apresentados os resultados referentes aos *OLEDs* fabricados baseados no complexo de Neodímio, entre eles $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$ e $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$.

Primeiramente foram fabricados e estudados *OLEDs* baseados nos complexos $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$ e $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$. A arquitetura inicial destes *OLEDs* consistiu em uma estrutura simplificada, sem a camada codepositada, conforme apresentada a seguir (*Figura 4.31*):

Arquitetura 8:

- ITO/ β -NPB(25nm)/ $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{Ligante})]$ (40nm)/ BCP(15nm)/ Alq₃(15nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

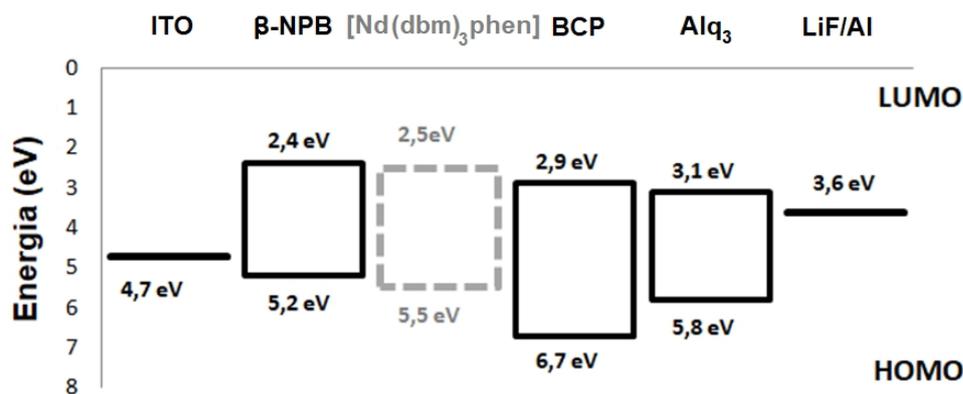


Figura 4.31 - Diagrama rígido de bandas de energia do *OLED* de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ com a arquitetura 8.

Apesar desta arquitetura *OLED* não contar com uma camada emissora codepositada, medimos a emissão característica do Neodímio. O espectro de eletroluminescência (EL) do *OLED* baseado no complexo $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$ é apresentado pela *Figura 4.32.a*, onde se destaca a emissão das bandas localizadas em 900nm e a 1064nm. A intensidade de emissão da terceira banda localizada a 1343nm é extremamente baixa.

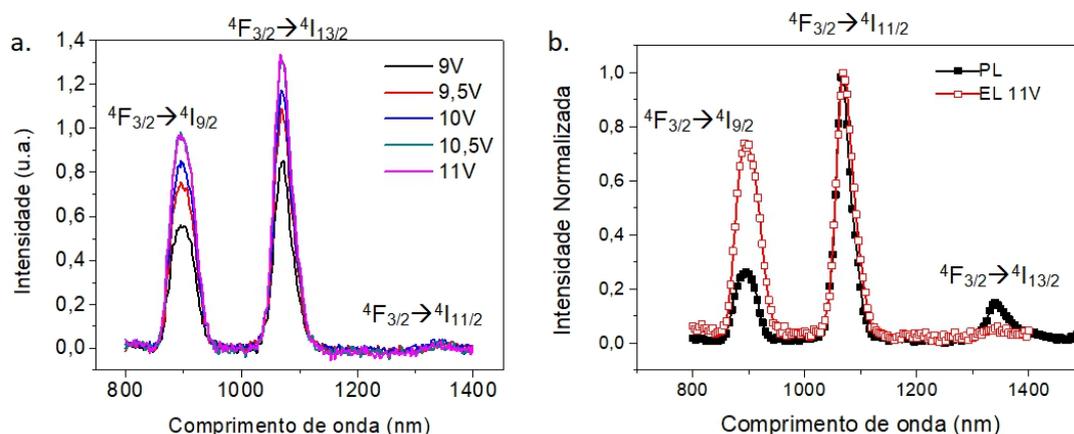


Figura 4.32 - a. Espectros de EL do *OLED* de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$ b. Comparação entre os espectros de PL e EL.

Na *Figura 4.32.b* é apresentada uma comparação entre os espectros de eletroluminescência do *OLED* baseado no $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$ com o seu respectivo espectro de fotoluminescência (PL). É possível observar uma diferença entre os dois espectros em relação à intensidade entre as bandas de 900nm, 1064nm e 1343nm.

Esta diferença entre as razões de intensidades dos picos de íons lantanídeos entre espectros de fotoluminescência e eletroluminescência, já

Resultados NIR-OLEDs

foram observados anteriormente em outros trabalhos do grupo^[137]. A relação de intensidade entre os picos de emissão dos íons lantanídeos é bem definida e não muda nos espectros de fotoluminescência. Contudo, quando a excitação não é mais óptica (fotoluminescência), mas elétrica (eletroluminescência) estas variações entre as razões de intensidade dos picos das diversas transições aparecem e até o momento não foram explicadas de forma clara.

A *Figura 4.33.a* apresentada os espectros de eletroluminescência do *OLED* baseado no complexo $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ utilizando a mesma arquitetura 8. Além das duas bandas de emissão do Nd, o dispositivo apresentou também emissão no visível, entorno de 600nm.

A principal hipótese para a emissão avermelhada do *OLED* é devido a recombinação por exciplex na interface do $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ com o BCP. Nenhum dos materiais orgânicos utilizados apresenta emissão na faixa do espectro vermelho. Usando o diagrama rígido de bandas de energia da *Figura 4.30*, pode-se calcular esta emissão de exciplex da ordem de 2,6 eV.

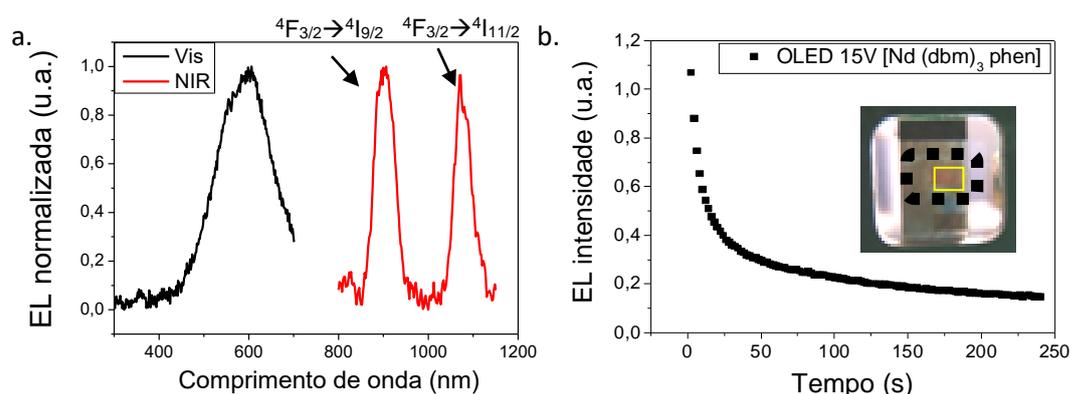


Figura 4.33 - a. Espectro de eletroluminescência no espectro visível e no infravermelho. b. Intensidade de eletroluminescência em função do tempo para um *OLED* de arquitetura 8 a 15V, na figura inserida, observa-se a uma fraca emissão vermelha.

Na *Figura 4.33.b* é apresentada a intensidade de eletroluminescência do *OLED* de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ em função do tempo, onde se verifica um rápido decaimento da intensidade de emissão em menos de 50 segundos para o comprimento de onda de 1064nm para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Este rápido decaimento é provavelmente devido a uma combinação de processos que levam a degradação no dispositivo. Dentre as possíveis causas, pode ser destacado: a diferença entre a mobilidades do complexo de beta-dicetona com os demais materiais envolvidos na arquitetura, o alto campo elétrico formado na camada emissora, e como consequência a passagem da densidade de corrente de 300 mA/cm², o aquecimento do dispositivo.

Resultados NIR-OLEDs

O *OLED* de arquitetura 8 tem como camada emissora, um filme não codepositado, formado a partir do complexo de beta-dicetona $[\text{Nd}(\text{dbm})_3 \text{phen}]$. De modo geral, complexos de lantanídeos com beta-dicetonas são conhecidos na literatura por apresentarem baixa mobilidade de cargas na ordem 10^{-7} a $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ ^[130] Tipicamente, esta mobilidade está cerca de duas a três ordens de grandeza abaixo da mobilidade de cargas para os outros semicondutores orgânicos também utilizados no dispositivo, como por exemplo, o NPB, o BCP e o Alq_3 de mobilidade na ordem de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ ^[138], $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ ^[139] e $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ ^[134].

A incompatibilidade causada pela grande diferença entre mobilidade nas camadas do dispositivo restringe a passagem de corrente atuando como uma resistência local. Assim, devido à alta resistência gerada por uma camada de baixa mobilidade de carga, resulta em uma geração de calor que por sua vez resulta na rápida degradação do *OLED*^[140].

O passo seguinte consistiu na fabricação de um *OLED* com uma camada emissora codepositada, com o objetivo de aumentar o desempenho. A arquitetura 1 foi escolhida e a matriz utilizada foi o TcTa do tipo p, e com mobilidade de portadores de buracos ($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$)^[141] da mesma ordem de grandeza que outras camadas utilizadas como por exemplo $\beta\text{-NPB}$ ^[142].

O nível de tripleto do TcTa a 2,80eV permite a transferência de energia para os ligante dbm(2,48eV) e phen(2,80eV) do complexo $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, conforme apresentado anteriormente no diagrama de energia pela *Figura 4.11*. A seguir é apresentada a arquitetura utilizada para o *OLED* de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$:

Arquitetura 1:

- ITO/ $\beta\text{-NPB}$ (25nm)/ TcTa: $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ (10%; 40nm)/ BCP(15nm)/ Alq_3 (15nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

Como já mencionado, outro importante parâmetro para a codeposição consiste na superposição entre os espectros de absorção dos complexos de Nd com os espectros de fotoluminescência das matrizes. Isso pode ser verificado na *Figura 4.34*.

Resultados NIR-OLEDs

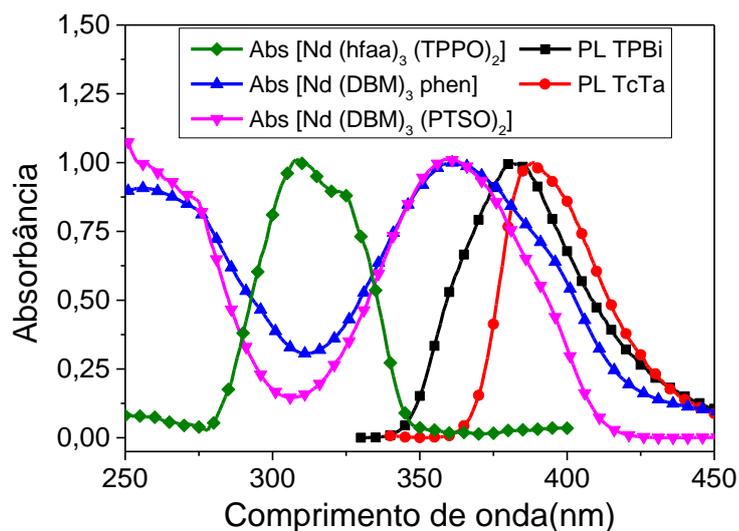


Figura 4.34 - Superposição entre os espectros de PL das matrizes, TcTa e TPBi com os espectros de absorção dos complexos de Neodímio $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Nd}(\text{dbm})_3(\text{ptso})_2]$ e $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$.

Para os complexos de Neodímio baseados no ligante DBM, de acordo com a *Figura 4.35*, observa-se uma superposição entre os espectros de absorção e de fotoluminescência das matrizes TcTa e TPBi. No entanto para o complexo $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$, não se observa a superposição com os espectros de fotoluminescência das matrizes. Este caso será discutido mais adiante.

O OLED baseado no $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ de arquitetura 1 foi fabricado e caracterizado. O espectro de eletroluminescência é apresentado na *Figura 4.35*.

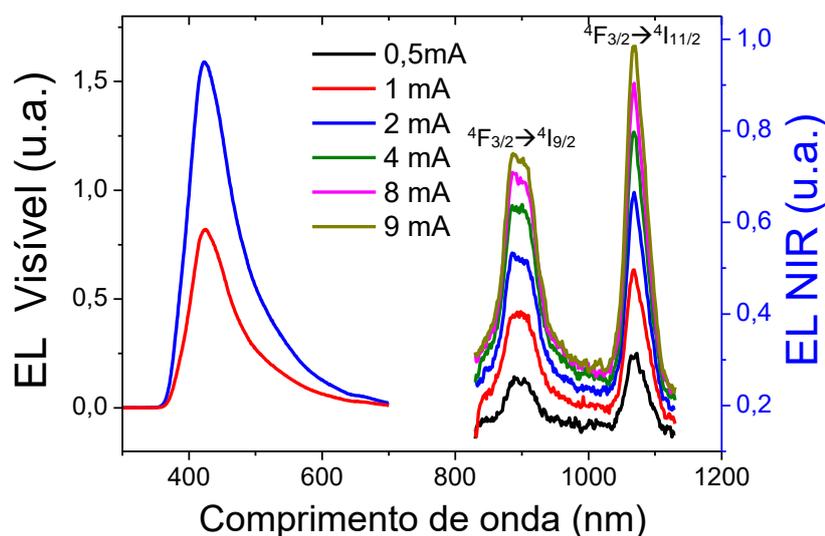


Figura 4.35 - Espectro de EL do OLED de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ com arquitetura 1, onde se verifica a emissão no visível e a emissão no infravermelho.

No espectro de eletroluminescência se observa uma banda de emissão no visível, provavelmente devido à emissão da matriz TcTa localizada em 423nm, e também duas bandas do Neodímio em 900nm e em 1064nm,

Resultados NIR-OLEDs

correspondentes as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. As medidas foram realizadas em corrente constante em um dispositivo não encapsulado exposto ao ambiente.

Na *Figura 4.36.a* são apresentadas as curvas de densidade de corrente e da irradiância em 1064nm, em função da tensão aplicada. Este dispositivo alcançou uma densidade de corrente máxima de $7,35 \text{ mA/cm}^2$ e uma irradiância máxima de $0,34 \mu\text{W/cm}^2$ a 13V.

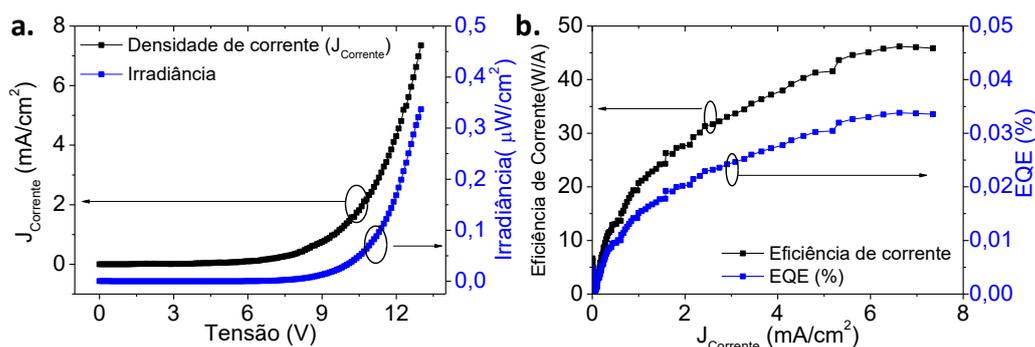


Figura 4.36 - a. Curvas de densidade de corrente (J_{Corrente}) e de irradiância e b. Curvas de eficiência radiométrica de corrente e EQE para o OLED de arquitetura 1 baseado no $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$.

Na *Figura 4.36.b* são apresentadas as curvas de eficiência de corrente e a eficiência quântica externa, com valores máximos registrados neste dispositivo de $46,2 \text{ W/A}$ e de $0,034\%$, respectivamente, para uma densidade de corrente de $6,6 \text{ mA/cm}^2$.

A partir da comparação entre os OLEDs baseados no complexo de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ de arquitetura 8 e de arquitetura 1, é possível verificar uma melhoria de desempenho. O OLED de arquitetura 1 apresentou melhor estabilidade à passagem de corrente e consequentemente melhor durabilidade do que OLED baseado na arquitetura 8.

Mesmo para medidas realizadas em corrente constante, observou-se a alteração da relação entre os picos de intensidade para as bandas de emissão em 900nm e em 1064nm com relação aos espectros de PL.

Em um segundo momento nesta tese, foi estudado o complexo de $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$. A arquitetura escolhida para a fabricação do OLED se baseou no conhecimento adquirido através do complexo de Itérbio e Érbio. Desta forma, foi utilizado o conceito de dupla codeposição na camada emissora, sendo as duas matrizes escolhidas TcTa e TPBi. Os OLEDs de $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$ se basearam na arquitetura 3.

Arquitetura 3:

- ITO/ MoO₃(10nm)/ β-NPB(30nm)/ TcTa: [Nd(hfaa)₃(tppo)₂] (10%; 20nm)/ TPBi: [Nd(hfaa)₃(tppo)₂] (10%; 10nm)/ TPBi(10nm)/ Alq₃(40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

De acordo com a *Figura 4.34*, não se observa a superposição entre as bandas de fotoluminescência das matrizes com o espectro de absorção do complexo [Nd(hfaa)₃(tppo)₂], o que, a princípio, aparenta a não transferência de energia das matrizes para o dopante.

Outro importante parâmetro a ser considerado para a transferência de energia consiste na observação dos níveis do estado tripleto das matrizes TcTa(2,80eV) e TPBi(2,70eV). Estes valores estão ligeiramente acima do nível do estado tripleto do ligante hfaa (2,78eV) e do ligante auxiliar tppo(2,46eV). A transferência das matrizes para o ligante beta-dicetona só ocorre da matriz TcTa para o ligante hfaa, não sendo possível para a matriz TPBi.

A transferência de energia é garantida através do ligante auxiliar tppo, uma vez que devido ao menor nível de energia do estado tripleto, viabiliza a recepção da energia transferida pelas duas matrizes.

Na *Figura 4.37.a*, observa-se o espectro de eletroluminescência, do OLED de arquitetura 3. Conforme pode ser observado, verifica-se a emissão das duas bandas do Neodímio em 900nm e em 1064nm em corrente constante.

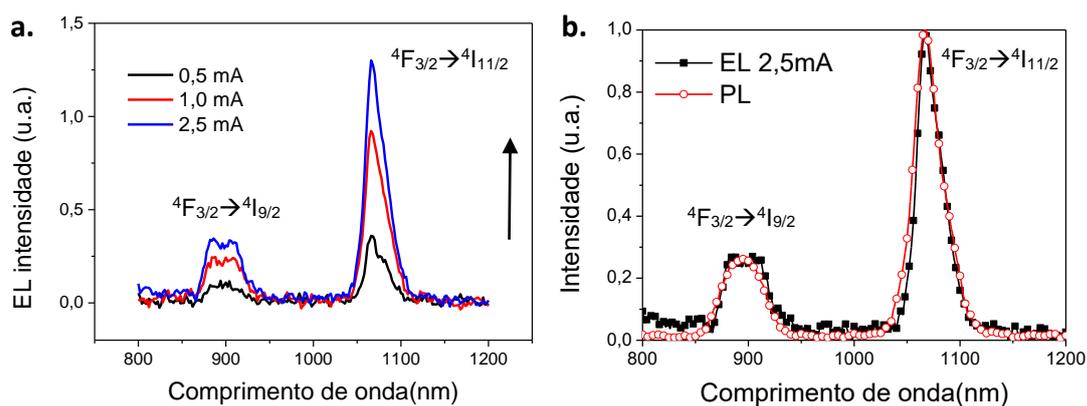


Figura 4.37 - a. Espectro de eletroluminescência do OLED de [Nd(hfaa)₃(tppo)₂] b. Comparação entre o espectro de eletroluminescência (EL) com o espectro de fotoluminescência (PL).

Na *Figura 4.37.b* são comparados os espectros de PL e EL. É interessante notar que neste caso, as relações de intensidade são mantidas, não havendo alteração entre EL e PL.

Resultados NIR-OLEDs

Na *Figura 4.38.a* são apresentadas as curvas de densidade de corrente e de irradiância em 1064nm do *OLED*. O dispositivo alcançou uma densidade de corrente máxima de 660mA/cm^2 e uma máxima irradiância de $3\ \mu\text{W/cm}^2$ a 13V.

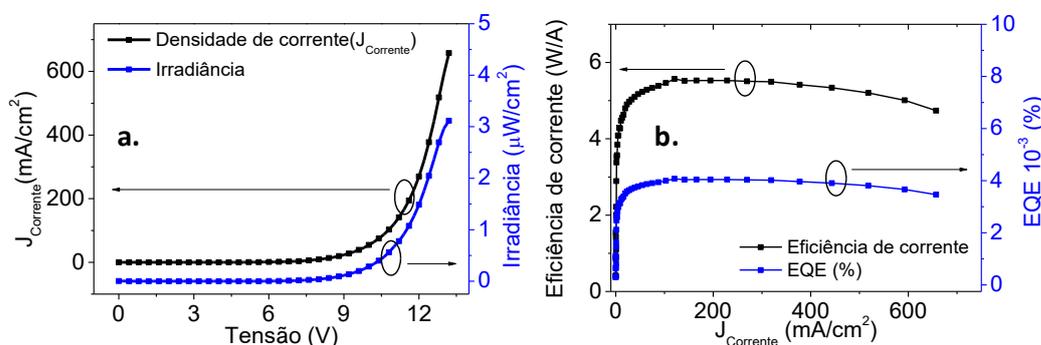


Figura 4.38 - a. Curvas referentes à densidade de corrente (J_{Corrente}) e a irradiância e b. Curvas de eficiência radiométrica de corrente e EQE do *OLED* baseado no complexo $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$ para um comprimento de onda de 1064nm.

Na *Figura 4.38.b* são apresentadas as curvas de eficiência de corrente e a eficiência quântica externa do *OLED*. Para uma densidade de corrente de 660mA/cm^2 , as eficiências alcançadas foram de cerca de 5W/A e $0,0035\%$, respectivamente.

Apesar de ter utilizado arquiteturas diferentes, a *Tabela 4.5* apresenta uma comparação entre o *OLED* de $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$ de arquitetura 3 (dupla codeposição) com o *OLED* de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ de arquitetura 1 (codeposição única).

Tabela 4.5 – Comparação entre *OLEDs* baseados em complexos de Neodímio.

	<i>OLED</i> de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$	<i>OLED</i> de $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$
Eficiência de corrente (W/A)	46,2 (W/A)	5 (W/A)
EQE (%)	0,034%	0,0035%
Densidade de corrente (mA/cm^2)	6,6 mA/cm^2	660 mA/cm^2
Irradiância ($\mu\text{W/cm}^2$)	0,34 $\mu\text{W/cm}^2$	3 $\mu\text{W/cm}^2$

Através da *Tabela 4.5* se verifica que o *OLED* de $[\text{Nd}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ foi mais eficiente porém, apresentando uma irradiância inferior. O *OLED* de $[\text{Nd}(\text{hfaa})_3(\text{tppo})_2]$ apresentou uma elevada densidade de corrente, o que de certa forma contribuiu para a redução da eficiência.

5.

Resultados e Discussões: NIR-OPDs & NIR-Vis OUDs

Neste capítulo, serão apresentados os resultados para os materiais absorvedores do infravermelho e os dispositivos conversores de luz NIR-Vis (*OUDs*).

5.1.

Materiais orgânicos absorvedores no NIR

Nesta tese foram estudadas as moléculas de heptometina cianinas *Cy7-P e Cy7-T e a molécula de Naphthalocianina SnNC, por apresentarem bandas de absorção localizadas no espectro infravermelho próximo. Na *Figura 5.1* são apresentadas as estruturas químicas destas moléculas orgânicas.

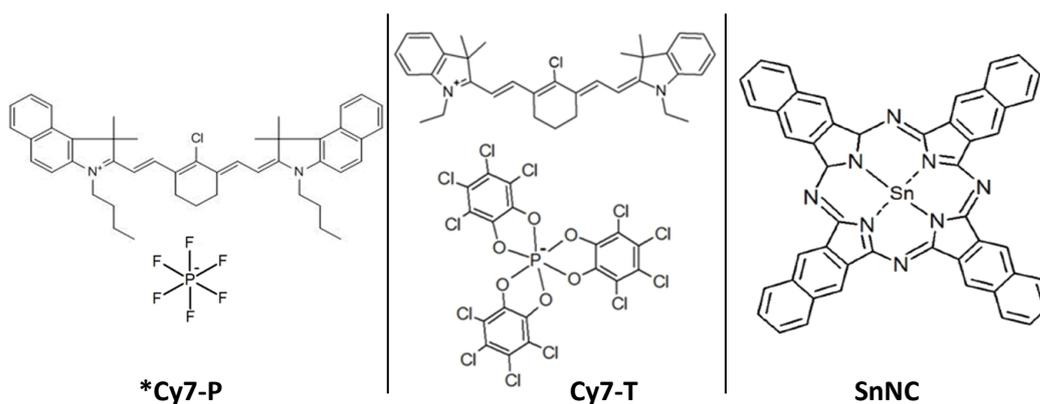


Figura 5.1 - Representação da fórmula estrutural das moléculas de heptometina cianinas *Cy7-P e Cy7-T e da molécula de Naftalocianina SnNC.

5.1.1.

Espectro de absorção(Vis-NIR) e níveis de energia

A obtenção dos espectros de absorção foi através de medidas realizadas em filmes finos sobre quartzo. As heptometinas cianinas (*Cy7-P e Cy7-T) foram depositadas por “*spin-coating*” por degradarem devido à temperatura atingida durante o processo de deposição por evaporação térmica. A temperatura,

normalmente alcançada na evaporação de moléculas orgânicas, varia na faixa de 100°C a 200°C.

Testes de solubilização foram realizados com as heptometinas cianinas para os solventes: clorobenzeno, clorofórmio e acetonitrila. Dos três dispositivos *OPDs* fabricados, o dispositivo fabricado a partir de filmes de clorofórmio apresentou a menor eficiência. Os outros dois dispositivos baseados nos filmes depositados com os solventes de clorobenzeno e acetonitrila resultaram em melhor eficiência.

O solvente escolhido para o estudo e fabricação dos dispositivos foi a acetonitrila. A concentração para a deposição do filme também foi estudada e o melhor valor encontrado foi de 4mg/ml, com base em um estudo a partir de uma série de dispositivos *OPDs*. Deste modo, os filmes com as heptometinas cianinas foram fabricados a partir de uma solução com uma concentração de 4mg/ml em acetonitrila. O filme fino da naphthalocianina SnNC foi depositado por evaporação termo-resistiva a uma taxa controlada de 0,3Å/s até uma espessura de 40nm.

De acordo com a *Figura 5.2*, os espectros de absorção das moléculas *Cy7-P e Cy7-T são apresentados e verifica-se a localização dos máximos de absorção em 890nm e 830nm, respectivamente. A molécula SnNC apresenta o máximo de absorção localizado em 875nm.

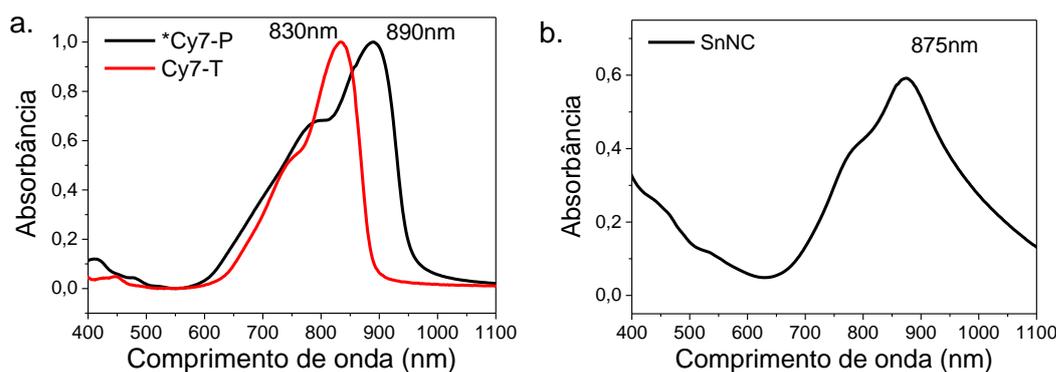


Figura 5.2 - a. Espectros de absorção dos filmes de *Cy7-P e Cy7-T, com máximos localizados 890 e 830nm respectivamente. b. Espectro de absorção do filme de SnNC com o máximo localizado a 875nm.

Os níveis de energia destas moléculas foram obtidos previamente através de medidas de voltametria cíclica realizadas por colaboradores^[143,144,145]. Os valores dos níveis de energia são apresentados na *Tabela 5.1*.

Tabela 5.1 - Níveis de energia dos materiais sensíveis ao infravermelho usados nesta tese.

	*Cy7-P	Cy7-T	SnNC
E_{LUMO}	3,79 eV	4,20 eV	3,72 eV
E_{HOMO}	5,28 eV	5,43 eV	5,11 eV
E_{GAP}	1,49eV	1,23 eV	1,39 eV

5.2.

Dispositivos baseados nas moléculas *Cy7-P e Cy7-T

Inicialmente foram fabricados dispositivos fotodetectores orgânicos (OPDs) no NIR para testar as moléculas e o seu desempenho. Em seguida foram fabricados e testados os OUDs. A seguir são apresentados os resultados dos OPDs.

5.2.1.

Fotodetectores orgânicos (OPDs)

Fotodetectores orgânicos (OPDs) baseados nas moléculas Cy7-T e *Cy7-P foram fabricados e caracterizados. A arquitetura do OPD escolhida foi a de bicamada entre o C_{60} , utilizado como material aceitador de elétrons e as heptometinas cianinas como materiais doadores.

Neste estudo comparativo, foram fabricados dois OPDs para as duas heptometinas cianinas de mesma arquitetura. A arquitetura fabricada é apresentada a seguir.

- ITO/TiO₂(50nm)/C₆₀(30nm)/ (Cy7-T ou *Cy7-P)(20nm)/MoO₃(20nm)/Al(100nm)

O processo de fabricação deste OPD é realizado por partes. Após a deposição do TiO₂, conforme descrito no capítulo 3, prepara-se o substrato para a deposição do C₆₀ por evaporação termo resistiva. Em seguida, as cianinas são depositadas por “*spin-coating*” dentro da “*glovebox*” (4000rpm, 60s ~15-20nm) a partir de soluções com concentrações de 4mg/ml em acetonitrila. Finalmente, deposita-se MoO₃ e Al por evaporação térmica.

O diagrama rígido de bandas de energia do *OPD* baseado no *Cy7-P é apresentado na *Figura 5.3*. Através deste diagrama, torna-se possível entender o transporte de cargas quando um campo elétrico é aplicado. De acordo com o diagrama, verifica-se diferença dos níveis de energia entre o LUMO-LUMO (C_{60} e *Cy7-P) é de 0,8eV e a diferença entre o HOMO do *Cy7-P o com LUMO do C_{60} é de 0,7eV.

Para o *OPD* baseado no Cy7-T, as diferenças observadas nos níveis de LUMO-LUMO e HOMO(Cy7-T) - LUMO(C_{60}) são: 0,4eV e 0,8eV, respectivamente.

A partir da comparação entre as heterojunções C_{60} /*Cy7-P e C_{60} /Cy7-T, observa-se uma provável desvantagem em relação à molécula *Cy7-P, pois a menor diferença entre o LUMO do C_{60} com o HOMO do *Cy7-P favorece a perda de éxcitons através de uma recombinação. Esta recombinação na interface é conhecida como exciplex^[146,147].

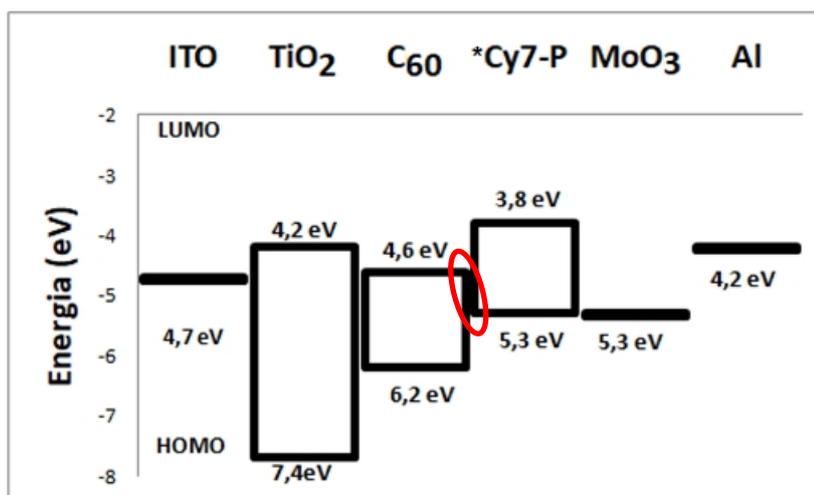


Figura 5.3 - Diagrama de rígido de bandas de energia para *OPD* baseado no *Cy7-P.

Este dispositivo é polarizado com o ITO positivo (ânodo) e o Al negativo (cátodo), ao contrário do que é convencionalmente usado para os *OPVs*.

Deste modo, quando o dispositivo é excitado por uma radiação infravermelha, cargas são fotogeradas ao mesmo tempo em que elétrons são extraídos pelo ITO enquanto que buracos são extraídos pelo Al. O filme de TiO_2 desempenha um papel importante atuando com bloqueio à injeção de buracos no dispositivo, em virtude da barreira de potencial de 2,7eV na interface com o ITO.

A *Figura 5.4* apresenta os resultados dos *OPDs* baseados nas moléculas *Cy7-T* e **Cy7-P*. Na *Figura 5.4.a* e *Figura 5.4.b* são exibidas as medidas de densidade de corrente vs tensão nos *OPDs*, em função de diferentes densidades de potência de radiação infravermelha incidente.

Quando o *OPD* não é irradiado por radiação infravermelha, isto é, encontra-se no escuro, o seu comportamento elétrico é de diodo, mostrando um crescimento exponencial da corrente em função da tensão aplicada, quando polarizado diretamente e uma pequena corrente de saturação, quando polarizado inversamente.

Quando há iluminação NIR, éxcitons são criados no material absorvedor de NIR. A maioria destes éxcitons recombina, mas alguns, próximos ao fulereno C_{60} são dissociados em portadores de carga. Claramente, existe um processo "dinâmico" de geração e recombinação que aumenta a quantidade(densidade) de portadores na camada ativa.

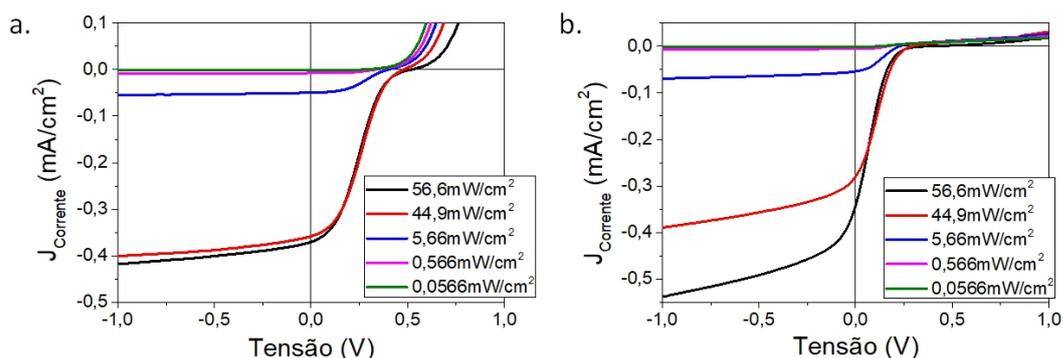


Figura 5.4 - Comparação entre as curvas de densidade de corrente vs a tensão aplicada nos *OPDs* baseados nas moléculas *Cy7-T*(a.) e **Cy7-P* (b.) excitados com diferentes intensidades de radiação a 830nm.

A saturação de corrente é proporcional ao valor da potência da radiação NIR incidente, o que corresponde a um equilíbrio entre taxas de éxcitons fotogerados e taxas de recombinação.

De acordo com a *Figura 5.5.a* e *Figura 5.5.b* são apresentados os comportamentos dos *OPDs* com relação à densidade de fotocorrente em função da intensidade de luz NIR para baixos valores de tensão aplicada.

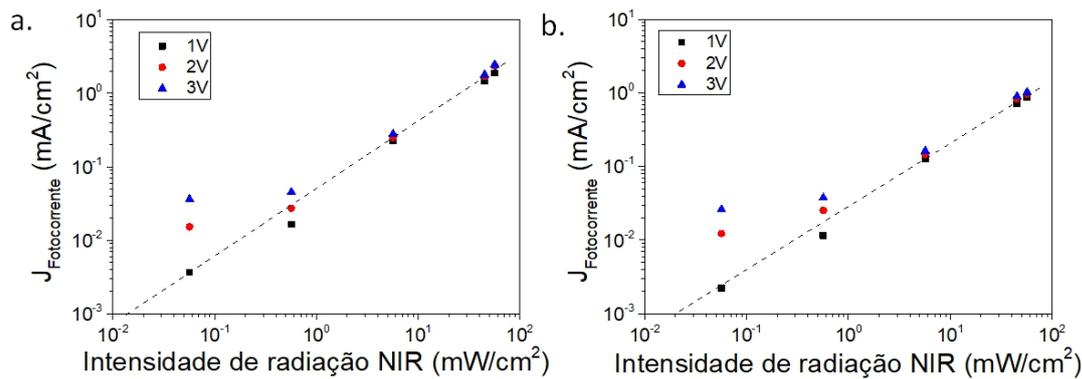


Figura 5.5 - Relação da densidade de fotocorrente em função da intensidade de radiação a 830nm, para o OPD baseado no Cy7-T (a.) e no *Cy7-P (b.)

Neste caso, foi verificado o comportamento linear característico de fotodetectores para uma densidade de potência no NIR entre 56,67 mW/cm² até 0,566mW/cm². Para valores de intensidade inferiores a 0,566 mW/cm², o comportamento não é linear.

Outro estudo realizado consistiu na observação da resposta do OPD em função do comprimento de onda NIR incidente. Foram utilizados dois laser de diodo com comprimentos de onda de 830nm e 850nm, com a mesma potência.

A Figura 5.6.a apresenta as curvas de densidade de corrente em função da tensão. Para o caso do OPD baseado na molécula Cy7-T, verifica-se que a corrente de saturação quando excitado a 830nm é maior do que quando excitado a 850nm. Ao contrário do que se observa no OPD com *Cy7-P onde, para a excitação em 830nm, a curva de densidade de corrente é inferior à observada para uma excitação em 850nm.

O comportamento observado está de acordo com o que é mostrado pela Figura 5.6.b, onde são representados os espectros de absorção das moléculas Cy7-T e *Cy7-P junto com a posição em comprimento de onda dos dois lasers utilizados. No caso da molécula Cy7-T, o laser de 830nm está localizado no máximo de absorção enquanto que para o laser de 850nm a absorção é menor.

Por outro lado, a molécula *Cy7-P é mais sensível ao laser 850nm, já que o seu espectro de absorção possui um máximo entorno de 890nm.

Resultados NIR OPDs & NIR-Vis OUDs

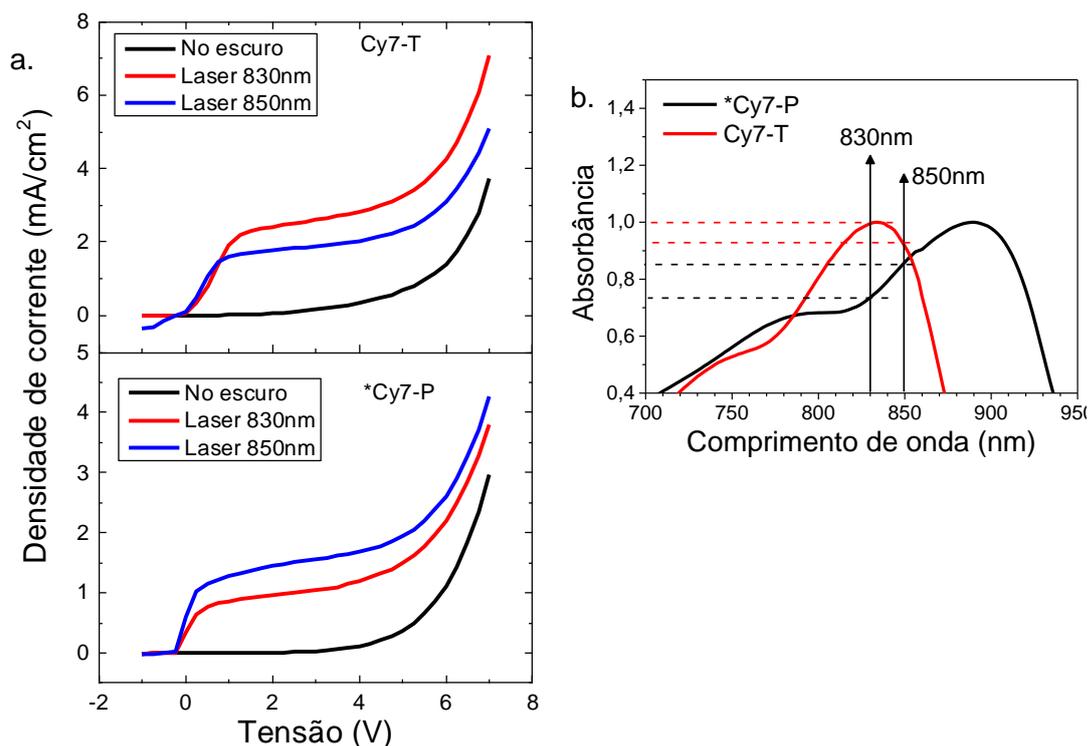


Figura 5.6. - a. Comparação entre o módulo das curvas JxV dos OPDs para os comprimentos de onda 830nm e 850nm utilizados como excitação. b. Destaque para os comprimentos de onda 830nm e 850nm no espectro de absorvância do Cy7-T e *Cy7-P.

A partir da *Figura 5.6*, a *Tabela 5.2* faz uma comparação com relação ao desempenho da densidade de corrente medida entre os OPDs baseados em Cy7-T e *Cy7-P, submetidos à mesma tensão de 3V. Observa-se que, no caso do OPD com Cy7-T, a densidade de corrente diminuiu de 2,6mA/cm² para 1,89mA/cm² mudando a irradiação do laser de 830nm para 850nm, o que representa em uma diminuição de 27% associada a uma diminuição da absorção da molécula de cerca de 7%. No caso do OPD com *Cy7-P, esta mesma mudança de irradiação (830nm para 850nm) resulta um aumento da densidade de corrente de 1,05mA/cm² a 1,56mA/cm², que corresponde a cerca de 50% de aumento associado a um aumento na absorção da molécula de cerca 14%.

Desta forma, fica clara a dependencia da eficiência dos dispositivos OPD em função da banda de absorção das moléculas sensíveis ao NIR.

Tabela 5.2 - Comparação de valores de absorção e de densidade de corrente.

	Absorção (u.a.)			J _{Corrente} (mA/cm ²) @3V			
	830nm	850nm	Variação	Escuro	830nm	850nm	Variação
Cy7-T	0,99	0,92	↘ 7%	0,15	2,60	1,89	↘ 27%
*Cy7-P	0,73	0,85	↗ 14%	0,03	1,05	1,56	↗ 49%

A responsividade dos *OPDs* é definida como a razão entre a densidade de fotocorrente e a potência de excitação em um dado comprimento de onda. Tipicamente, a responsividade em fotodetores é dada sobre um espectro de comprimentos de ondas como apresentado na *Figura 5.7* onde se observa os espectros de responsividade dos fotodetectores de Si e Ge.

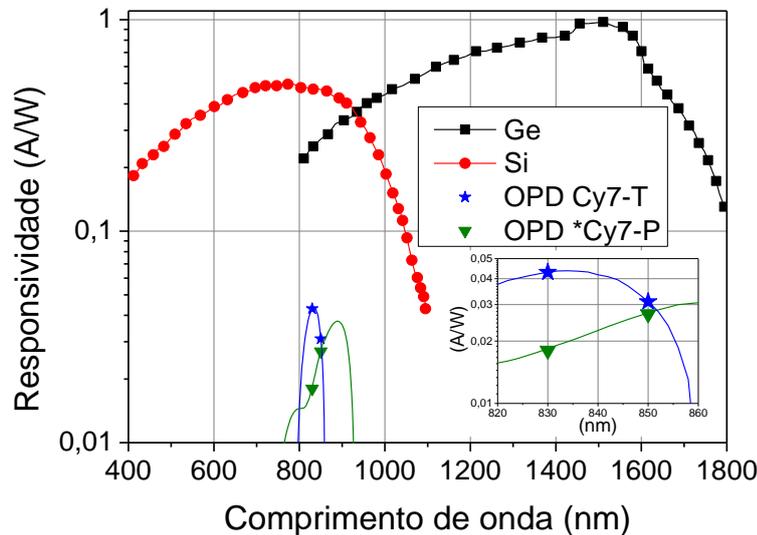


Figura 5.7 - Comparação entre a responsividade dos *OPDs* de Cy7-T e *Cy7-P com fotodiodos de Silício e Germânio. Na imagem inserida são destacados os pontos de responsividade calculados dos *OPD* e projeções baseadas no espectro de absorção das moléculas Cy7-T e *Cy7-P.

Tabela 5.3 – Comparação entre Fotocorrente e Responsividade para *OPDs* a 3V.

	Potência laser	Fotocorrente (mA/cm ²)		Responsividade (A/W)		
		830nm/850nm	830nm	850nm	830nm	850nm
Cy7-T	56,67 mW/cm ²	2,45	1,74	0,043	0,031	↘ 28%
*Cy7-P	56,67 mW/cm ²	1,01	1,53	0,018	0,027	↗ 50%

Neste caso, não foi possível a construção deste espectro por dispormos apenas de medições em dois comprimentos de onda, como é mostrado na *Figura 5.7* e na *Tabela 5.3*. Obviamente, a responsividade acompanha o espectro de absorção do material sensível ao NIR.

Logo, a eficiência do *OPD* dependerá do compromisso entre o comprimento de onda excitação e a escolha de uma determinada molécula apropriada para a sua faixa de detecção.

5.2.2.

Dispositivo orgânico conversor de luz NIR-Vis (OUDs)

Um *OUD* é um dispositivo “*tandem*” formado pela junção em série de um *OPD* sensível ao NIR e de um *OLED* emissor no visível, conforme mostrado na *Figura 5.8*. Claramente, o comprimento de onda de emissão no visível pode ser escolhido em função do tipo de *OLED* fabricado.

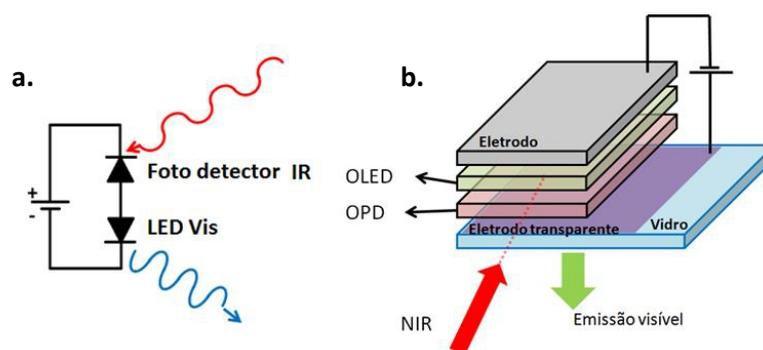


Figura 5.8 - Dois esquemas representativos de um dispositivo *OUD*.

A expectativa é que o *OUD* emita luz visível apenas quando este for excitado por uma radiação de luz infravermelha. Caso contrário, o *OUD* não deve eletroluminescer. Outro requisito importante para o *OUD* é que ele funcione com baixas tensões. De fato, se as tensões de funcionamento são altas, o *OLED* irá eletroluminescer independentemente da irradiação NIR.

Duas arquiteturas foram fabricadas utilizando cada uma o mesmo tipo de *OPD*. A diferença entre elas consistiu no tipo de arquitetura *OLED* utilizada. No primeiro caso, a camada emissora é constituída pela molécula Alq₃, fluorescente, bem conhecida. No segundo caso, a camada emissora é formada por uma dupla codeposição de uma molécula fosforescente, o Ir(ppy)₃, pois aumenta a luminância(brilho) do dispositivo.

Arquitetura 1:

- ITO/ TiO₂(50nm)/ C₆₀(30nm)/ Cy7-T(15nm)/ MoO₃(20nm)/ β-NPB(25nm)/ Alq₃(50nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

Arquitetura 2:

- ITO/ TiO₂(50nm)/ C₆₀(30nm)/ Cy7-T(15nm)/ MoO₃(20nm)/ β-NPB(30nm)/ [Spiro-2CBP:Ir(ppy)₃](6%;20nm)/ [TPBi: Ir(ppy)₃](6%;10nm)/ TPBi(10nm) / Alq₃(40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

O processo de fabricação dos *OUDs* consiste em várias etapas de fabricação. Quanto maior o número de camadas no dispositivo, maior é o grau de complexidade em sua fabricação. Depois de fabricados, os *OUDs* foram caracterizados com medidas de tensão, corrente e potência, realizadas em duas etapas. A primeira consistiu em medida sem o estímulo NIR e a segunda sob a incidência de radiação NIR.

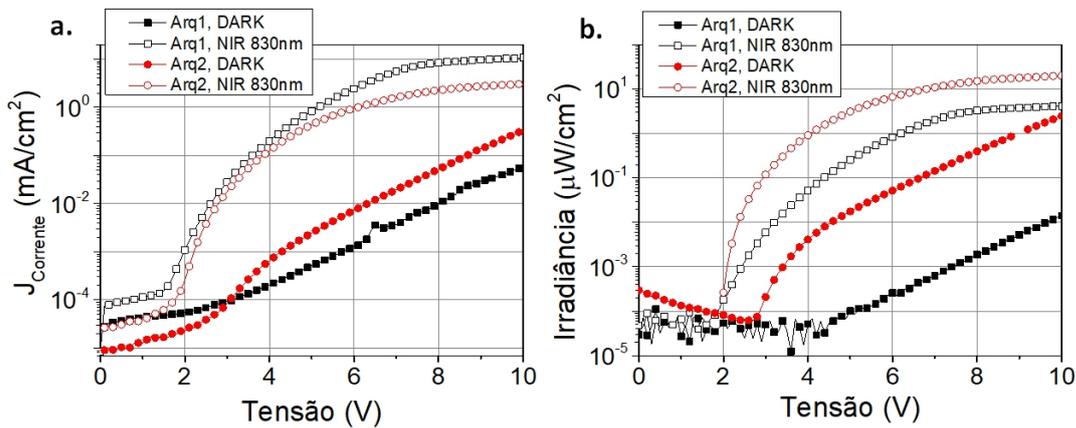


Figura 5.9 - Comparação entre medidas realizadas em *OUDs* de arquitetura 1 & 2 nas condições de escuro(DARK) e sob irradiação infravermelha(NIR) a. densidade de corrente(J_{Corrente}) vs tensão b. Irradiância vs tensão.

A *Figura 5.9* apresenta as medidas realizadas para densidade de corrente e tensão e também irradiância e tensão, para as duas arquiteturas.

A partir destes resultados, podem ser observados dois fatos importantes:

- 1) A corrente de escuro (J_{DARK}) é maior na arquitetura 2;
- 2) A razão $J_{\text{NIR}}/J_{\text{DARK}}$ onde (J_{NIR} é a corrente do *OUD* quando irradiado com o laser) é maior no caso da arquitetura 1;

Os dois pontos levantados estão relacionados com o fato do *OLED* eficiente, neste caso fabricado com compostos fosforescentes, possuir a característica de emitir luz com baixas tensões e com baixas correntes. Isso se reflete, no fato de que, no caso dos *OUD*, um *OLED* “menos eficiente” seja, neste primeiro momento, mais apropriado.

Isso não significa que o *OLED* não deve possuir um alto brilho, mas que a arquitetura do *OLED* fosforescente assim como testada parece não ser a mais apropriada para a fabricação dos *OUDs*.

Por estas razões, e pelo tempo à disposição, foi escolhida a arquitetura 1, utilizando a molécula fluorescente Alq₃ e tentando otimizar a estrutura para conseguir mais brilho e maior ganho da razão $J_{\text{NIR}}/J_{\text{DARK}}$.

O mecanismo de funcionamento do OUD para a arquitetura 1 é apresentado na *Figura 5.10*. De acordo com o diagrama, quando se aplica uma tensão sobre o OUD, observamos o acúmulo de buracos na interface do eletrodo transparente ITO com o filme TiO₂. Este efeito é intencional uma vez que o filme de TiO₂ atua como uma camada bloqueadora de buracos. Assim, devido à barreira de potencial de 2,7eV formada na interface entre o ITO com o TiO₂, buracos são bloqueados e acumulados nesta interface.

O mesmo ocorre para os elétrons, porém de forma menos eficiente através do bloqueio ocasionado pela barreira de potencial de 0,7eV localizada na interface das camadas de β-NPB com Alq₃. Tal bloqueio de elétrons, a nosso ver, apresenta uma das principais questões chaves para o aumento de eficiência nos OUDs e para a redução da passagem de corrente no regime escuro.

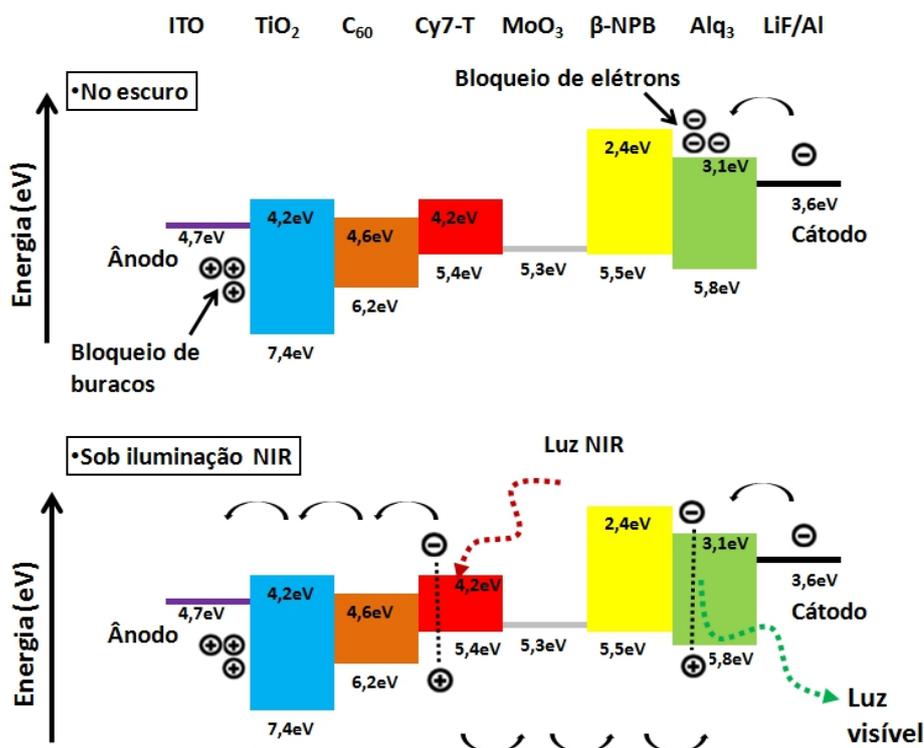


Figura 5.10 - Diagrama de funcionamento do dispositivo OUD, nos regimes: escuro e sob iluminação NIR.

Quando a radiação infravermelha incide sobre o *OUD*, os fótons NIR são absorvidos pela camada sensível ao NIR (cianinas), e éxcitons são gerados. Estes éxcitons, por serem quase partículas neutras, se deslocam de modo aleatório, possuindo um determinado caminho médio de “vida” até se recombinarem. A separação de cargas do éxciton ocorre na interface da cianina com o C_{60} . Os elétrons fotogerados seguem transportados até o ânodo enquanto que os buracos são transportados através das camadas de MoO_3 , β -NPB até a camada de Alq_3 .

Em consequência do bloqueio e do acúmulo de elétrons na interface β -NPB/ Alq_3 , ocorre uma nova formação de éxcitons e conseqüentemente, na entrega de energia para a molécula de Alq_3 , uma emissão de fótons visíveis.

Dispositivos *OUDs* com a arquitetura 1 foram fabricados para as cianinas Cy7-T e *Cy7-P. Um laser de diodo de 830nm foi utilizado como fonte NIR e foram realizadas medidas de tensão, corrente e luminância, inicialmente no escuro e em seguida com iluminação infravermelha.

De acordo com a *Figura 5.11*, são apresentados os resultados, de modo comparativo, para as curvas de densidade de corrente (mA/cm^2) vs tensão (V) e a luminância (cd/m^2) vs tensão (V), em *OUDs* baseados nas moléculas Cy7-T e *Cy7-P.

Nas *Figuras 5.11.a* e *5.11.c* são apresentadas quatro curvas de densidade de corrente ($J_{Corrente}$), sendo elas:

1. Densidade de corrente com incidência de radiação NIR (J_{NIR});
2. Densidade de corrente quando não há excitação NIR, dispositivo no escuro (J_{DARK});
3. Densidade de fotocorrente (J_{FC}) que corresponde a diferença entre densidade de corrente NIR (J_{NIR}) com a densidade de corrente no escuro (J_{DARK}), logo (J_{NIR}) - (J_{DARK});
4. Razão entre as densidades de correntes (J_{NIR}) / (J_{DARK});

Quando o *OUD* se encontra sobre uma excitação de 830nm, éxcitons são fotogerados, vindo a se dissociar em cargas na interface do C_{60} com o Cy7-T ou com o *Cy7-P. A partir de 0V até por volta de 2V, se observa a passagem de uma corrente na ordem de 10^{-4} mA/cm². Uma vez que, devido ao baixo campo elétrico, a eficiência de extração de cargas é muito baixa e como resultado, muitos dos éxcitons fotogerados vindo a se aniquilar.

A partir de 2V, se verifica um rápido crescimento da corrente, conforme mostrado pelas curvas da J_{NIR} e da J_{FC} . Esta variação brusca na corrente do OUD se caracteriza pelo aumento da eficiência de extração de cargas fotogeradas, elétrons e buracos, em função do aumento do campo elétrico no OUD. Uma vez que, a taxa de geração de éxcitons NIR se mantém a mesma.

O crescimento da corrente (ou J_{FC}) no OUD é seguido por um processo de saturação onde a partir de um valor de tensão aplicado a corrente satura. Esta saturação se dá por uma combinação de fatores como capacidade máxima de passagem de corrente por unidade de tempo e pela taxa de criação do éxciton, dissociação em cargas e aniquilação do éxciton por unidade de tempo no OUD. Em ambos os dispositivos, baseados no Cy7-T e *Cy7-P, se observou a saturação da J_{FC} entorno de 6V.

Por outro lado, quando o OUD está sem excitação no NIR, isto é, no escuro, a curva da densidade de corrente no escuro (J_{DARK}), apresenta um crescimento linear a medida que a tensão aplicada aumenta.

Assim como a (J_{NIR}), a razão entre as curvas de densidade de corrente ($J_{\text{NIR}} / J_{\text{DARK}}$) apresenta um rápido crescimento em torno de 2V atingindo um máximo entre 4,5V e 5V, e vindo a decair em seguida. O decaimento da razão está relacionado com a saturação da fotocorrente e com o crescimento da corrente de escuro.

As curvas de densidade de corrente estão diretamente relacionadas com as curvas de brilho e devido a isto, seguem à mesma lógica. As curvas de brilho (luminância) são apresentadas pelas *Figuras 5.11.b* e *5.11.d*.

Quando o OUD é excitado por 830nm, entre 0V a 2V, não se observa emissão de luz. À medida que se aumenta a tensão aplicada, a partir de 2V, se observa a emissão do Alq₃ em 530nm. Esta emissão é ocasionada através da recombinação dos elétrons bloqueados pela barreira de potencial formada na interface do Alq₃ com o NPB, com os buracos fotogerados na interface C₆₀ e Cy7-T ou *Cy7-P e transportados até a camada no Alq₃.

De modo igual ao que ocorre para a densidade de corrente, a luminância cresce a medida que se aumenta a tensão. Devido à saturação da densidade de corrente, se observa também uma saturação para a luminância.

Por outro lado, quando o OUD é operado no escuro, a densidade de corrente é baixa, vindo a apresentar um crescimento linear à medida que se

Resultados NIR OPDs & NIR-Vis OUDs

umenta a tensão sobre o dispositivo. No entanto, existirá um determinado valor no qual o OUD passará a eletroluminescer independente da excitação a 830nm.

De igual forma ao observado para a razão da densidade de corrente, a curva da razão de brilho ($L_{\text{NIR}}/L_{\text{DARK}}$) também apresenta um máximo para ambos os OUDs, localizado entorno de 5V.

A descontinuidade nas curvas de razão de corrente ($J_{\text{NIR}}/J_{\text{DARK}}$) e de brilho ($L_{\text{NIR}}/L_{\text{DARK}}$) é indicada através do ponto α conforme apresentado nas Figuras 5.11.a, 5.11.c e 5.11.d. A principal causa para esta aparente descontinuidade é devido a variação da curva no escuro.

A Tabela 5.4 apresenta um resumo dos resultados mais significativos dos OUDs fabricados de acordo com a densidade de corrente e com a luminância.

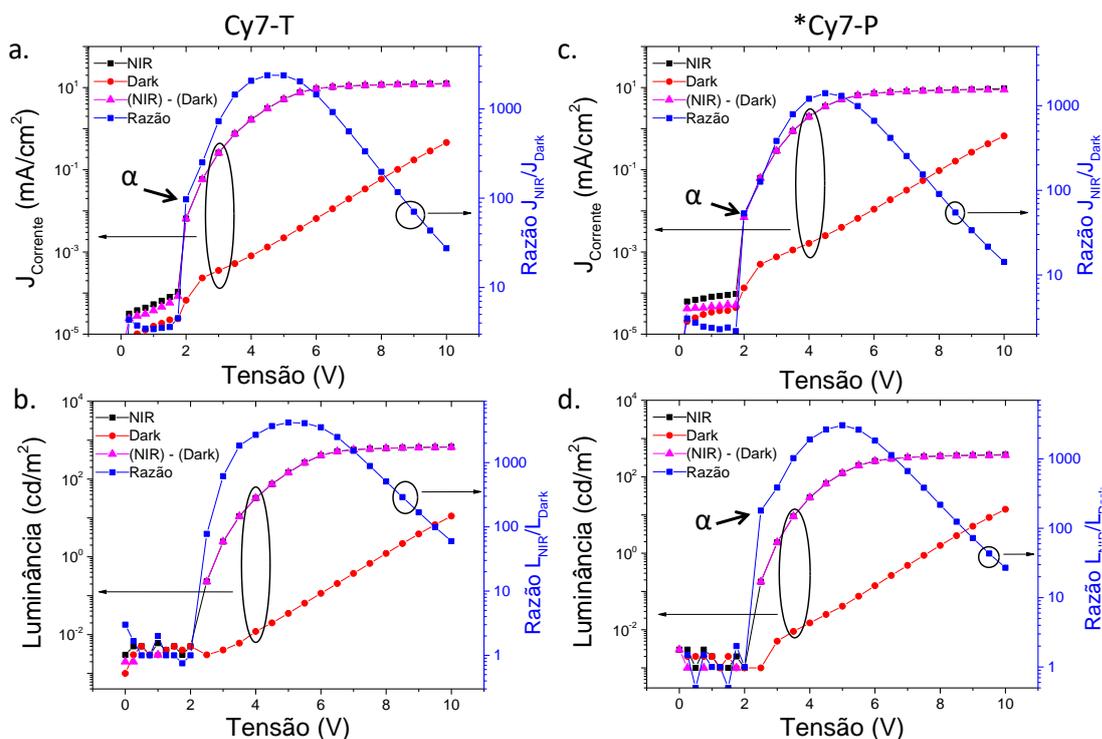


Figura 5.11 - Curvas de densidade de corrente vs tensão e luminância vs tensão para os OUDs baseados na molécula Cy7-T (a,c) e na molécula *Cy7-P (c,d).

Tabela 5.4 – Comparação entre os principais resultados dos OUDs fabricados.

	Cy7-T			*Cy7-P		
Densidade de Corrente (J) (mA/cm ²)	4,5V	J _{NIR}	3,1	4,5V	J _{NIR}	3,5
		J _{DARK}	0,0013		J _{DARK}	0,0025
		(J _{NIR} /J _{DARK}) _{MAX}	2383		(J _{NIR} /J _{DARK}) _{MAX}	1407
	10V	J _{NIR} - J _{DARK}	12	10V	J _{NIR} - J _{DARK}	8,8
Luminância (L) (cd/m ²)	5,0V	L _{NIR}	74	5,0V	L _{NIR}	125
		L _{DARK}	0,02		L _{DARK}	0,041
		(L _{NIR} /L _{DARK}) _{MAX}	4211		(L _{NIR} /L _{DARK}) _{MAX}	3056
	10V	L _{NIR} - L _{DARK}	660	10V	L _{NIR} - L _{DARK}	365
Tensão (V)	1 cd/m ²	V _{DARK}	8V	1 cd/m ²	V _{DARK}	8V
		V _{NIR}	<3V		V _{NIR}	<3V

De acordo com a tabela, os OUDs atingiram o valor máximo da curva de razão (J_{NIR}) / (J_{DARK}) em 4,5V. Uma comparação entre dispositivos mostra um desempenho melhor para o OUD de Cy7-T, uma vez que, este alcançou uma razão de 2383 enquanto que o OUD de *Cy7-P obteve uma razão de 1407. De qualquer forma, ambos os dispositivos apresentam um ótimo desempenho, com um ganho de 3 ordens de grandeza entre J_{NIR} e J_{DARK}.

O melhor desempenho do OUD baseado no Cy7-T deve-se a uma densidade de fotocorrente maior para o Cy7-T do que para o *Cy7-P. Como pode ser observado para uma tensão de 10V, o OUD de Cy7-T apresentou J_{FC} de 12mA/cm², enquanto que para o *Cy7-P, a J_{FC} foi de aproximadamente 9mA/cm².

Para as curvas de luminância, os OUDs alcançaram a razão máxima de brilho (L_{NIR}) / (L_{DARK}) em 5V. O brilho (L_{FC}) proveniente da corrente foto gerada corresponde à diferença entre as medidas com NIR (L_{NIR}) e no escuro (L_{DARK}). Para 10V os OUDs apresentaram um brilho de 660 cd/m² (Cy7-T) e de 365 cd/m² (*Cy7-P).

De acordo com as Figuras 5.11.b e 5.11.d, é possível ver que para uma mesma tensão de operação, os dispositivos operados no escuro e sob a irradiação NIR, alcançam uma luminância diferente. Por exemplo: para o OUD de Cy7-T alcançar uma luminância de 1cd/m², precisa de uma polarização de 8V no escuro e somente de 3V quando estiver sobre irradiação NIR. O mesmo

acontece para o *OUD* baseado na molécula *Cy7-P. Para obter uma luminância de 100cd/m^2 são necessários cerca de 5V sob irradiação NIR, enquanto que no escuro seriam necessários mais de 11V (extrapolando a curva no escuro da *Figura 5.11.b*)

Para este estudo, a intensidade de 1cd/m^2 é definida como valor limiar que distingue se o *OUD* está emitindo luz visível ou se está desligado, por ser distinguível ao olho humano. A partir desta definição se identifica uma faixa de operação do *OUD* delimitada entre 3V à 8V. Para tensões aplicadas superiores a 8V, o *OUD* passa a eletroluminescer independente da incidência do NIR. Uma vez que, o potencial de tensão é elevado, permitindo a superação das barreiras oferecidas pelas camadas bloqueadoras de cargas como o TiO_2 e o $\beta\text{-NPB}$.

5.2.2.1.

Estudo da resposta dos *OUDs* com a intensidade de excitação NIR

O próximo passo do estudo consistiu na observação do comportamento elétrico dos *OUDs* em função de diferentes intensidades de excitação NIR. Para isto, filtros neutros foram posicionados entre o *OUD* e o laser de 830nm.

A densidade de fotocorrente (J_{FC}) consiste na corrente formada a partir das cargas foto-geradas com a incidência da radiação NIR, por unidade de área. A J_{FC} pode ser determinada através da diferença entre medidas de densidade de corrente realizadas com a radiação NIR e no escuro ($J_{\text{NIR}} - J_{\text{Dark}}$). Estes resultados são apresentados na *Figura 5.12*.

As *Figuras 5.12.a* e *5.12.b*, mostram as curvas de densidade de fotocorrente (J_{FC}) em função da variação da intensidade de excitação do NIR para os *OUDs*, baseados nas moléculas Cy7-T e *Cy7-P.

À medida que se aumenta a tensão aplicada no *OUD*, a fotocorrente também aumenta até atingir uma saturação, pois o sistema chega a um equilíbrio entre as cargas fotogeradas, a aniquilação de cargas não radiativa, recombinação e emissão visível.

Cada curva apresenta um diferente valor de tensão para que se alcance um ponto de saturação na densidade de fotocorrente. Através da *Figura 5.12.a* observa-se que, para uma intensidade NIR de $0,14\text{mW/cm}^2$, o *OUD* Cy7-T apresenta uma corrente de saturação em torno de $20,4\ \mu\text{A/cm}^2$ a partir de 3V.

Resultados NIR OPDs & NIR-Vis OUDs

Por outro lado, quando a intensidade no NIR é de $56,67 \text{ mW/cm}^2$, a saturação ocorre por volta de 12 mA/cm^2 a partir de 6 V .

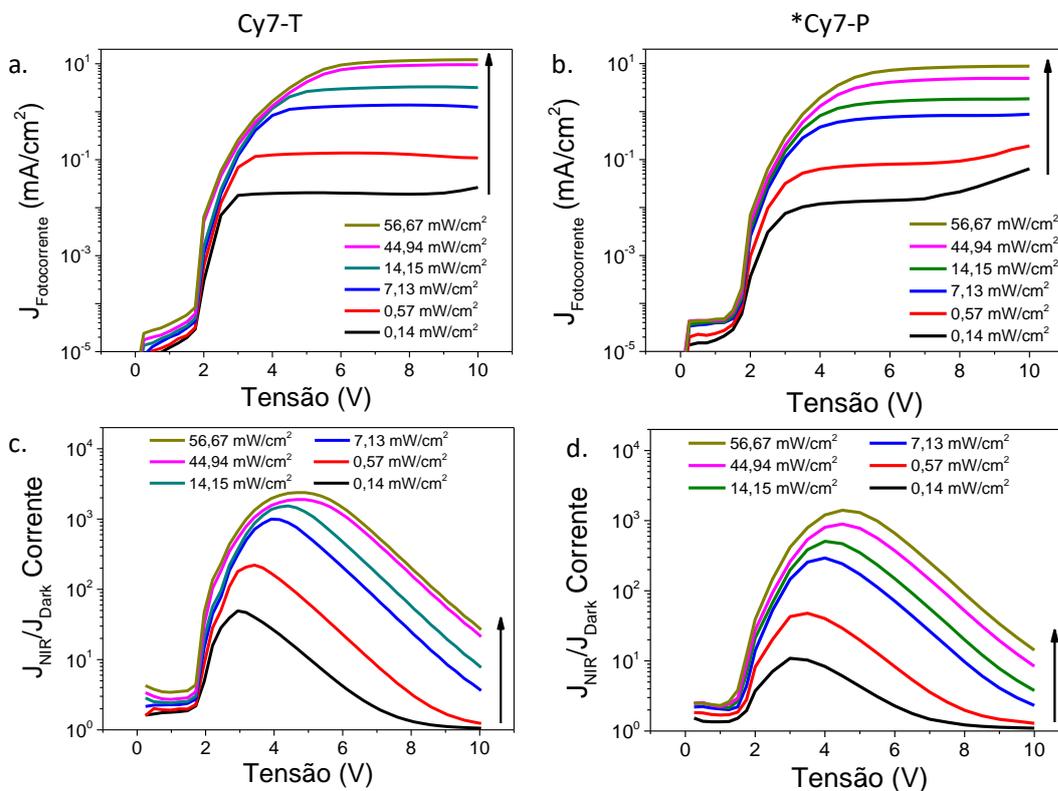


Figura 5.12 - Comparação entre os resultados de densidade de fotocorrente e da razão (NIR/Dark) para OUDs de Cy7-T e *Cy7-P em função da variação da intensidade de radiação NIR. **a.** J_{FC} do OUD de Cy7-T, **b.** J_{FC} do OUD de *Cy7-P, **c.** (J_{NIR}/J_{Dark}) do OUD de Cy7-T e **d.** (J_{NIR}/J_{Dark}) do OUD de *Cy7-P.

As Figuras 5.12.c. e Figura 5.12.d apresentam as curvas da razão das fotocorrentes em função da intensidade de excitação NIR para os OUDs fabricados. O máximo atingido pela razão (J_{NIR}/J_{Dark}) varia de acordo com a tensão aplicada e a intensidade da excitação radiativa incidente. Os valores máximos alcançados são apresentados na Tabela 5.5 em função das tensões aplicadas.

Observa-se um deslocamento do máximo da razão J_{NIR}/J_{DARK} a medida que se aumenta a intensidade da radiação de excitação e o valor da tensão aplicada. Como anteriormente, o OUD de Cy7-T apresenta valores de J_{NIR}/J_{Dark} superiores aos apresentados pelo OUD de *Cy7-P.

Esta variação da razão (J_{NIR}/J_{Dark}) em função da tensão é devida ao equilíbrio entre as taxas de geração e de aniquilação de cargas fotogeradas que, por sua vez, variam de acordo com a tensão aplicada no dispositivo. Desta forma, quanto menor a intensidade de excitação NIR, menor será a densidade

Resultados NIR OPDs & NIR-Vis OUDs

de corrente fotogerada e como consequência, a fotocorrente irá saturar por um valor de tensão menor.

Tabela 5.5 - Relação entre J_{NIR}/J_{DARK} máximas com a intensidade de excitação.

Intensidade NIR	OUD Cy7-T		OUD *Cy7-P	
	Max (J_{NIR}/J_{Dark})	Tensão	Max (J_{NIR}/J_{Dark})	Tensão
0,14 mW/cm ²	49,3	2,9V	10,9	3V
0,57 mW/cm ²	220,9	3,4V	47,9	3,5V
7,13 mW/cm ²	1000	3,9V	293,8	4V
14,15 mW/cm ²	1538	4,4V	507,6	4V
44,15 mW/cm ²	1893	4,6V	896,5	4,5V
56,67 mW/cm ²	2383	4,6V	1407	4,5V

De igual forma, se a intensidade de radiação NIR for elevada, maior será a quantidade de cargas fotogeradas e a saturação da fotocorrente irá ocorrer para valores maiores de tensão aplicada.

Na *Figura 5.13* são apresentados os resultados referentes às *Figuras 5.12.a* e *5.12.b*, de modo a evidenciar um comportamento linear entre a densidade de fotocorrente e a intensidade de excitação NIR presente nos OUDs fabricados.

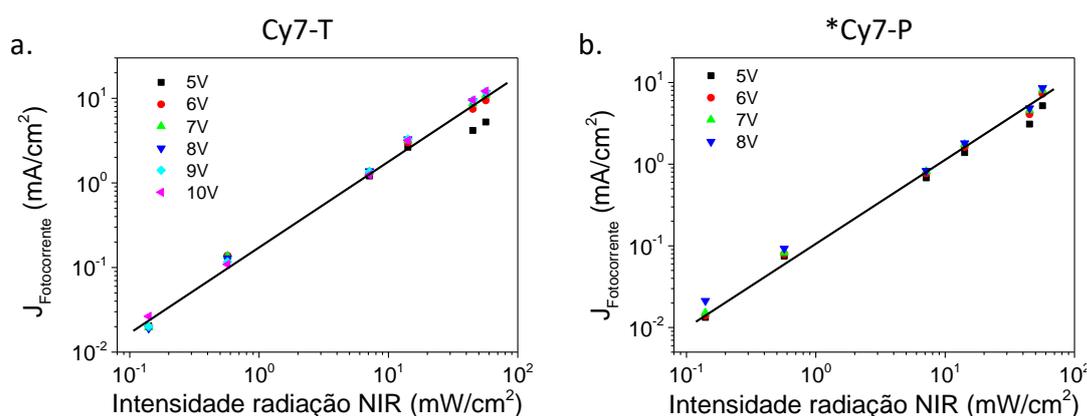


Figura 5.13 - Para determinados valores de tensão aplicada se observa um regime linear no OUD de a. Cy7-T e b. *Cy7-P.

Este comportamento linear é observado apenas para um determinado intervalo de tensão aplicada no OUD. Para o caso do OUD de Cy7-T este

intervalo linear é entre 5V a 10V. Já o *OUD* de *Cy7-P apresentou um intervalo menor variando de 5V a 8V.

Dentre os parâmetros típicos de fotodetectores, pode-se ser calculada a faixa dinâmica linear (*Linear Dynamic Range - LDR*). A *LDR* é um parâmetro dado em dB no qual a corrente de saída do dispositivo varia linearmente com a potencia de luz incidente. O cálculo deste parâmetro é definido pela equação 5.1.

$$LDR(\text{dB}) = \log\left(\frac{Pot_{\text{Max}}}{Pot_{\text{Min}}}\right) \quad (\text{eq. 5.1})$$

Onde a potência máxima (Pot_{Max}) disponível é $56,67\text{mW}/\text{cm}^2$ e a mínima (Pot_{Min}) detectável é $0,14\text{mW}/\text{cm}^2$. A faixa dinâmica linear dos *OUDs* foi de aproximadamente 3dB. Como comparação, para o fotodetector de Silício, esta faixa varia de cerca de 1pW até 10mW, o que representa um fator de 10dB^[148].

Na *Figura 5.14* é apresentada uma comparação entre os *OUDs* Cy7-T e *Cy7-P em função da razão máxima de fotocorrente para o valor da intensidade de excitação NIR. O comportamento linear observado em ambos os dispositivos, evidencia a relação de aproximadamente duas vezes e meia com o qual a razão máxima da fotocorrente do *OUD* de Cy7-T é maior do que *OUD* de *Cy7-P.

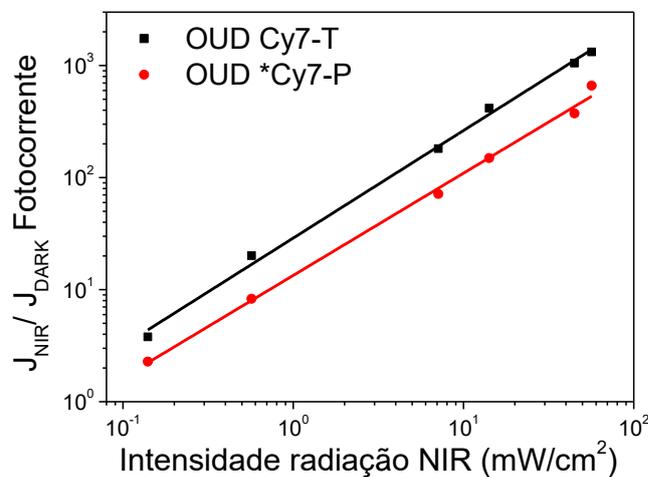


Figura 5.14 - Razão da corrente fotogerada em função da intensidade de luz NIR para um valor de 6V de tensão aplicada.

Outro parâmetro importante é a eficiência de conversão de fótons do infravermelho para fótons visíveis (*Photon-to-photon Conversion Efficiency - P2PCE*) que consiste na razão entre no total de fótons visíveis emitidos pelo total

de fótons no NIR incidentes. As equações para o cálculo são novamente apresentadas, conforme anteriormente mostradas no Capítulo 2.

$$P2PCE(\%) = \frac{\int I_0(\lambda) * \pi * S_{norm}(\lambda) * \lambda d\lambda}{\lambda_{IR} * dPot_{IR}} \quad (\text{eq. 5.2})$$

Onde I_0 é expresso em (W/m².sr), segundo a equação 5.3.

$$I_0(\lambda) = \frac{L}{683 * \int S_{norm}(\lambda) * g(\lambda) d\lambda} \quad (\text{eq. 5.3})$$

O cálculo leva em consideração a luminância do OUD (L), o espectro de EL do dispositivo normalizado pela área (S_{norm}), a função fotópica ($g(\lambda)$), o comprimento de onda no NIR 830nm e a densidade de potência em 566 W/m².

Segundo a Tabela 5.4, a luminância fotogerada emitida a 10V, para os OUDs de Cy7-T e *Cy7-P foi de 660cd/m² e 365 cd/m², respectivamente. Estes valores aplicados na Eq.(5.2) e em seguida, na Eq.(5.1) fornecem uma eficiência de conversão 0,61% para o OUD de Cy7-T e 0,34% para o OUD de *Cy7-P.

Na literatura os OUDs fabricados apresentam eficiência de conversão (P2PCE) que variam de 2,7% para OUD com material emissor fosforescente reportado pelo grupo do Franky So^[156] até o OUD de 0,066% de eficiência reportado pelo autor Wenli Lv^[149]. Ou seja, os OUDs fabricados nesta tese possuem um desempenho compatível com os valores encontrados na literatura.

A equação 5.2 foi aplicada a curva de luminância fotogerada, e a eficiência de conversão dos dispositivos foram apresentadas na Figura 5.15. Observa-se o crescimento da eficiência de conversão à medida que se aumenta a tensão aplicada. É evidente que a eficiência para o OUD baseado na molécula Cy7-T é superior do que o OUD de *Cy7-P para a mesma excitação NIR em 830nm.

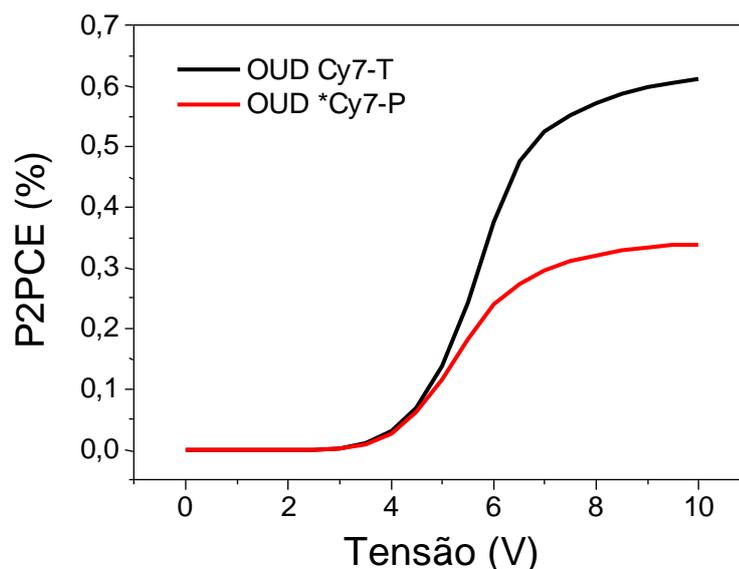


Figura 5.15 - Eficiência de conversão do fóton infravermelho para um fóton visível em função do valor de tensão aplicado.

5.2.2.2.

Tempo de resposta do OUD

Um desafio nesta tese, foi à implementação de um sistema para a medição do tempo de reação do *OUD*. Este estudo foi realizado com o *OUD* baseado na molécula Cy7-T por ter se mostrado mais eficiente.

Além disso, foi investigado o desempenho do *OUD* a partir de duas possíveis arquiteturas para o *OPD*. As arquiteturas de *OPD* escolhidas foram: a bicamada (C₆₀ e Cy7-T) e a mistura entre PC₆₀BM e Cy7-T, descritas a seguir.

Arquitetura 1 (bicamada):

- ITO/ TiO₂(50nm)/ C₆₀(30nm)/ Cy7-T(15nm)/ MoO₃(20nm)/ β-NPB(25nm)/ Alq₃(50nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

Arquitetura 3 (mistura):

- ITO / TiO₂(50nm)/ PC₆₀BM : Cy7-T(3:1 ; 30nm)/ MoO₃(20nm)/ β-NPB(25nm)/ Alq₃(50nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

O *OUD* de arquitetura 1 é o mesmo estudado anteriormente enquanto que o *OUD* de arquitetura 3 é constituído por uma mistura de PC₆₀BM e Cy7-T na proporção de 3 para 1 em peso. Ambos os dispositivos foram fabricados e encapsulados na “*glovebox*”.

Como já comentado no capítulo 2, na seção das arquiteturas dos *OPD*, a vantagem da heterojunção de mistura, (arquitetura 3) em relação a heterojunção de bicamada (arquitetura 1) deve-se ao aumento da interface do C₆₀ com a molécula Cy7-T, o que favorece a dissociação dos éxcitons e assim uma maior disponibilidade de cargas fotogeradas no dispositivo. Por outro lado, o que se espera da arquitetura 3 é uma extração menos eficiente das cargas fotogeradas em relação a arquitetura 1.

Os dispositivos *OUD* foram medidos em uma montagem (*Figura 5.16*) onde são coletados dados referentes ao pulso de excitação do laser de 998nm e do pulso de emissão visível do *OUD*. A *Figura 5.17* apresenta os resultados referentes ao *OUD* de arquitetura 1 (bicamada C₆₀/Cy7-T) e o *OUD* de arquitetura 3 (mistura PC₆₀BM/Cy7-T, 3:1). As medidas foram realizadas para frequências de repetição do laser a partir de 4Hz até 60Hz.

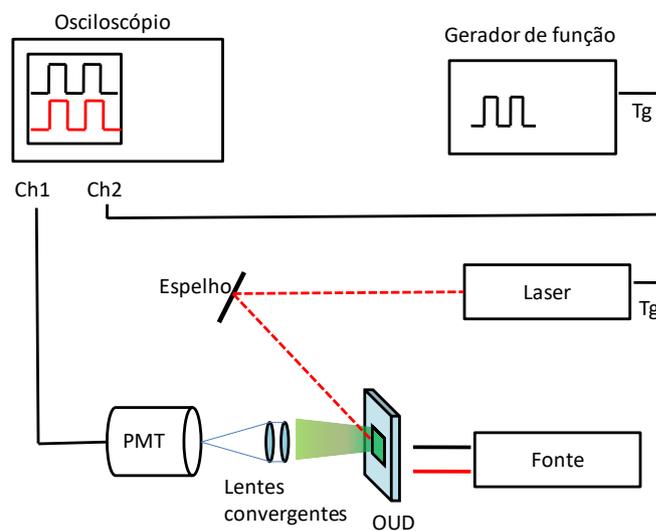


Figura 5.16 - Esquema do sistema de medição do tempo de resposta do *OUD*.

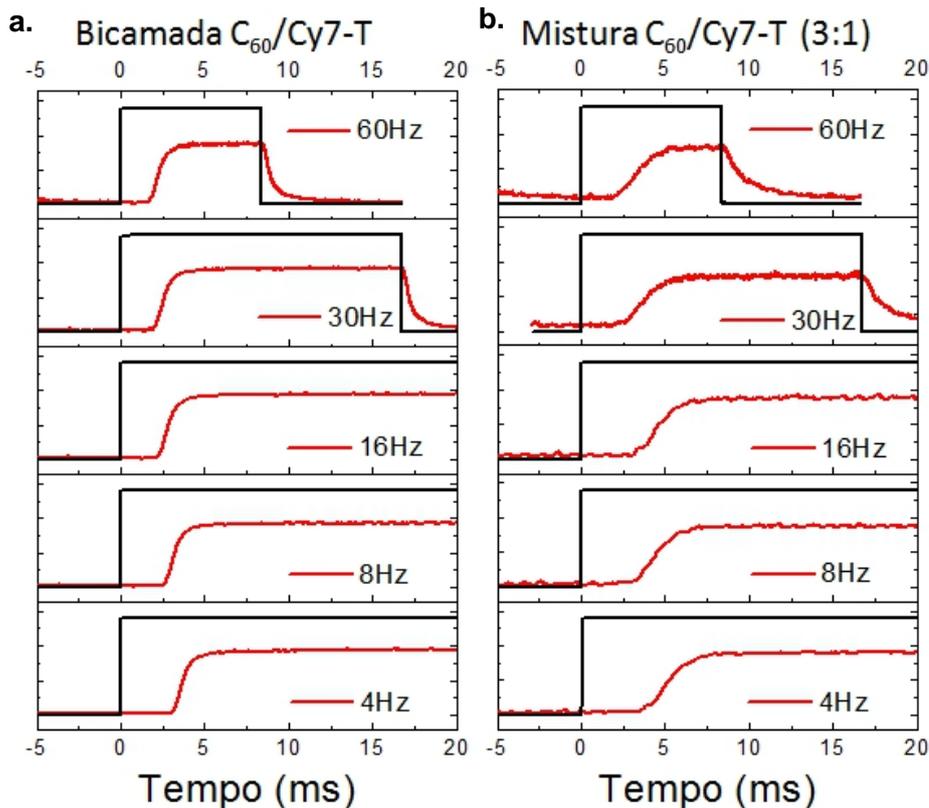


Figura 5.17 - Medidas de tempo de resposta para *OUDs* baseados em Cy7-T de entre duas distintas arquiteturas de *OPD* (a) heterojunção bicamada e (b) heterojunção mistura em função da frequência de repetição do laser de 998nm.

Para cada ciclo de medidas, é possível extrair quatro diferentes tempos, sendo os mais relevantes, os tempos referentes a subida e a descida do sinal emitido pelo *OUD*. O tempo de espera entre o sinal do pulso do laser e a subida do sinal do *OUD* reduz à medida que se aumenta a frequência do pulso de excitação.

A *Figura 5.18.a* apresenta o pulso do laser e a resposta visível do *OUD* de arquitetura 1 (bicamada) a 4V para uma frequência de repetição do laser de 30Hz. O tempo de subida é definido entre o intervalo de 10% a 90% do sinal medido pela fotomultiplicadora no visível. O mesmo ocorre para o tempo de descida, definido entre 90% e 10% deste sinal. Na *Figura 5.18.b* são apresentados os resultados dos tempos de subida e de descida dos *OUDs* para frequências de repetição que variaram de 4Hz a 60Hz. Ajustes lineares foram realizados como primeira aproximação para as duas arquiteturas fabricadas.

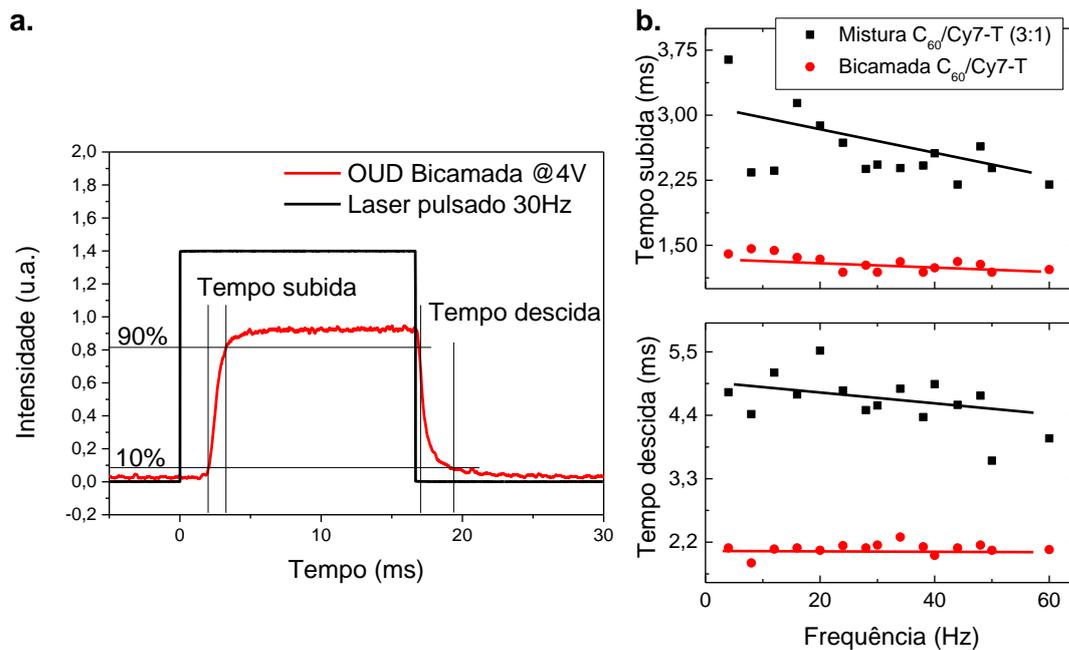


Figura 5.18 - a. Tempo de resposta para uma frequência de 30Hz aplicada no OUDs. A linha retangular representa o pulso do laser, enquanto que em vermelho, a emissão visível do OUD bicamada. b. Tempos de subida e de descida para as duas arquiteturas de OUDs em função da frequência.

Com base nos resultados apresentados, comparações foram realizadas entre os dois dispositivos. A partir delas, três pontos são destacados:

- 1) O OUD de bicamada (arquitetura 1) apresentou tempos de subida e de descida menores dos observados para o OUD de mistura (arquitetura 3). O que significa que a resposta do OUD de bicamada foi mais rápida do que o OUD de mistura.
- 2) A partir da *Figura 5.17.b* se verificou a dependência do tempo de resposta do OUD (tempo de subida e de descida) em função da frequência para ambas as arquiteturas do OUD. Através de um ajuste linear observa-se que o tempo de resposta diminui à medida que a frequência aumenta.
- 3) A medição do sinal do OUD de mistura foi mais ruidosa do que OUD de bicamada. O que resultou em uma maior flutuação nos tempos de subida e de descida, conforme foi observado na *Figura 5.17.b*.

A diferença no tempo de resposta, verificada entre os OUDs, pode ser explicada de acordo com a morfologia formada pela heterojunção entre os

aceitadores (C_{60} e $PC_{60}BM$) e o doador (Cy7-T). As características destas camadas determinarão o quão eficiente será a dissociação dos éxcitons fotogerados e como as fotocargas serão extraídas e transportadas. Claramente, existe uma relação de compromisso entre o quanto o dispositivo é capaz de dissociação dos éxcitons em cargas e quanto será de extrair estas cargas. O que se busca é um equilíbrio entre as duas capacidades.

No OUD de bicamada, o tempo medido consiste na soma da duração de todos os processos envolvidos, como:

- Intervalo de tempo entre a criação do exciton e a dissociação em cargas na interface da heterojunção;
- Intervalo de tempo dos buracos de deslocarem da camada Cy7-T até a camada emissora Alq_3 , atravessando a camada de MoO_3 e NPB;
- Intervalo de tempo da nova formação do exciton na camada do Alq_3 e da transferencia de energia;
- Intervalo de tempo da emissão visível até a detecção pela PMT (fotomultiplicadora).

Logo, dos intervalos de tempo de maior duração para o OUD de bicamada será o tempo de deslocamento dos buracos da camada geradora de cargas (Cy7-T) até a camada emissora.

Para o caso do OUD formado a partir da arquitetura de bicamada (C_{60} e Cy7-T, arquitetura 1) o menor tempo de resposta observado (tempo de subida e descida) deve-se a características da heterojunção. A arquitetura de bicamada (C_{60} e Cy7-T) facilita a extração das cargas do que a dissociação delas.

Comparativamente, a arquitetura de bicamada com relação a arquitetura de mistura apresenta um baixo aproveitamento dos éxcitons fotogerados. Uma vez que só serão dissociados os éxcitons que forem fotogerados próximos da interface ou os que alcançarem a mesma.

Para o caso do OUD de mistura (arquitetura 3) se observou um tempo de resposta maior devido a configuração morfológica do filme de $PC_{60}BM$ e Cy7-T. Dependendo do grau de mistura do filme, este pode conter várias ilhas de um material no outro, e assim, maior será o processo de armadilhamento das cargas e tornando o OUD de mistura lento.

Conforme mencionado no segundo item acima, o tempo de resposta do OUD se reduz à medida que se aumenta a frequência. Apesar de ainda

preliminar, a hipótese para este comportamento se baseia no acúmulo de cargas no dispositivo entre os ciclos de repetição.

Imediatamente após se encerrar o pulso de excitação NIR sobre o OUD, a população total de cargas fotogeradas decai a um determinado tempo característico. Com o aumento da frequência dos pulsos de excitação, menor será o intervalo entre pulsos. O que resulta na probabilidade de ainda existirem um determinado número de cargas ainda não dissipadas no dispositivo.

Com o reinício do ciclo de excitação, estas cargas contribuirão para a redução do tempo de resposta do *OUD*. A tendência indica que quanto maior for a frequência, menor será o tempo de resposta do *OUD*.

Outro importante fator, que contribui para explicar o comportamento do *OUD* de mistura (PC₆₀BM/Cy7-T 3:1) ser mais lento do que o *OUD* de arquitetura 1 deve-se a molécula de PC₆₀BM. O PC₆₀BM consiste em um derivado de fulereno apresentando uma melhor solubilidade do que C₆₀ e também sendo extremamente sensível a umidade e oxigênio. Além disso, a própria excitação por luz acelera a degradação^[150] do PC₆₀BM.

5.2.2.3.

***OUDs* transparentes (*TOUDs*)**

Um dos resultados mais interessantes nesta tese de doutorado foi o desenvolvimento de um *OUD* transparente. Os *OUDs* transparentes (*TOUDs*) podem ser aplicados em sensores de NIR, em displays para visualização de imagens NIR, entre outros. O desenvolvimento dos *OUDs* transparentes teve como fase obrigatória e preparatória, o estudo e fabricação de eletrodos transparentes.

Para que um filme seja considerado transparente, é necessário que este apresente uma transmitância superior a 75% na região visível do espectro^[151, 152]. O desafio consistiu na fabricação de um dispositivo multicamada com uma transparência superior a 75%. Para isto, foi necessário substituir o eletrodo de alumínio utilizado nas arquiteturas *OUDs* anteriores.

O estudo foi realizado durante um estágio realizado no Laboratório de Funcionalização de Polímeros do EMPA, em Zurique, Suíça.

A solução encontrada consistiu no uso de um eletrodo transparente composto pela combinação de três camadas finas de Ca, Au e Alq₃. As espessuras destes materiais foram simuladas através do software Seftos^[153] conforme é apresentada pela *Figura 5.19*. Através do mapa de calor da *Figura 5.19.b* de acordo com a simulação, foi possível encontrar a espessura de Alq₃ que contribuisse para a maior transmitância possível, por meio de uma interferência destrutiva^[140].

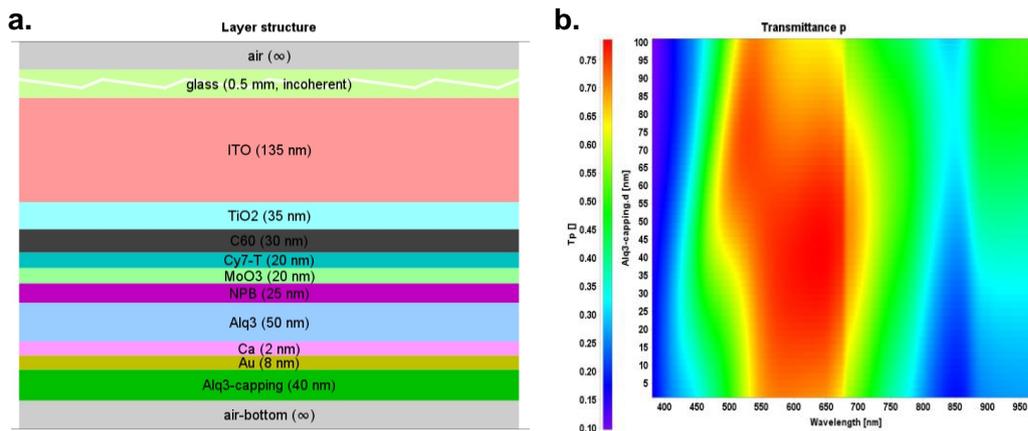


Figura 5.19 - a. Representação das camadas e espessuras no *TOUD* e b. o mapa 2D de simulação de transmitância do *TOUD* em função da variação da espessura da última camada de Alq₃.

A arquitetura final do *TOUD* (arquitetura 4) é apresentada logo a seguir.

Arquitetura 4:

- ITO / TiO₂ / C₆₀ (30 nm) / Cy7-T (15 nm) / MoO₃ (20 nm) / β -NPB (20nm) / Alq₃ (50 nm) / Ca (2 nm) / Au (8 nm) / Alq₃ (45 nm).

Na *Figura 5.20.a* é apresentado uma simulação da transmitância total do dispositivo *TOUD* em função da espessura do C₆₀ para uma espessura fixa de Alq₃, no caso de 45nm.

O espectro de transmitância **total** do dispositivo *TOUD* baseado na molécula Cy7-T é apresentado na *Figura 5.20.b*. Verifica-se que no intervalo de comprimentos de onda de 520nm a 680nm, o dispositivo apresenta uma transmitância superior ou igual a 75%. Dentro deste intervalo, se encontra a emissão visível do Alq₃.

Resultados NIR OPDs & NIR-Vis OUDs

A queda de transmitância observada no intervalo de 630nm a 850nm corresponde à absorção da molécula Cy7-T. A baixa transmitância para comprimentos de onda inferiores a 400nm é devida a absorção dos outros materiais orgânicos utilizados neste *TOUD* como o β -NPB, Alq₃, C₆₀ e ao substrato de vidro.

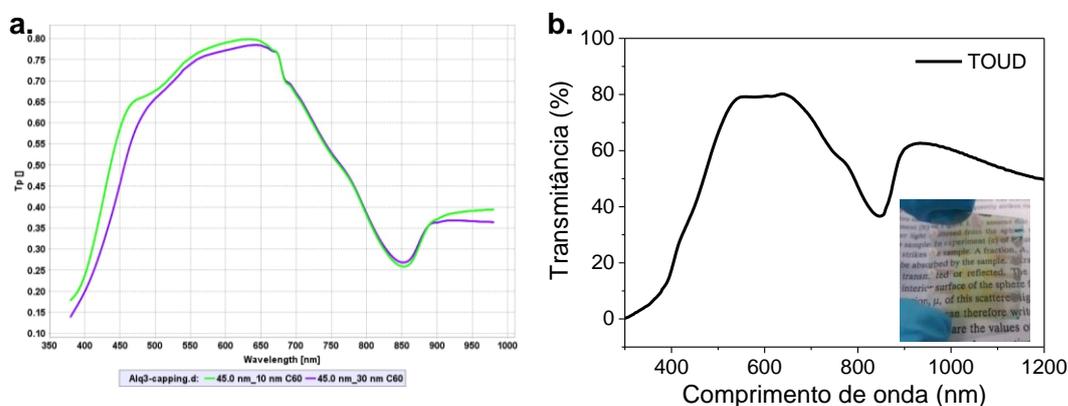


Figura 5.20 - a. Simulação do espectro de transmitância total do dispositivo *TOUD*. Comparação da espessura do C₆₀ para uma espessura fixa de Alq₃. **b.** Espectro de transmitância do inteiro dispositivo *TOUD*. Na fotografia inserida, a transparência do dispositivo.

Pelo fato de ser tratar de um eletrodo multicamada, contendo uma fina camada (2nm) de cálcio, extremamente reativo com o oxigênio, as medidas de caracterização neste dispositivo foram realizadas de duas formas.

Na primeira, as medidas de tensão-corrente e luminância do *TOUD* foram realizadas no *EMPA*, em um porta-amostra customizado, permitindo um isolamento externo e com um ambiente interno de nitrogênio (N₂).

A segunda forma, realizada nos laboratórios da PUC-Rio baseou-se no encapsulamento do *TOUD*. O que de certa forma pode interferir na transmitância e nas propriedades de condução do eletrodo e do dispositivo.

A *Figura 5.21* apresenta os melhores resultados obtidos para os *TOUDs* fabricados durante o estágio no *EMPA*, a partir de medidas realizadas em atmosfera de N₂.

Na *Figura 5.21.a*, são apresentadas as curvas de densidade de fotocorrente ($J_{\text{Fotocorrente}}$) vs tensão em função de diferentes intensidades de excitação em 830nm. Verifica-se claramente que os regimes de saturação da fotocorrente dependem da intensidade de excitação, como já anteriormente visto nos *OUDs*.

Resultados NIR OPDs & NIR-Vis OUDs

O máximo de $J_{\text{Fotocorrente}}$ para o *TOUD* baseado no Cy7-T foi de 7,84 mA/cm², na mesma ordem de grandeza do que foi medido para o *OUD* (12,02 mA/cm²) nas mesmas condições de tensão (10V) e intensidade de radiação NIR (56,67 mW/cm²).

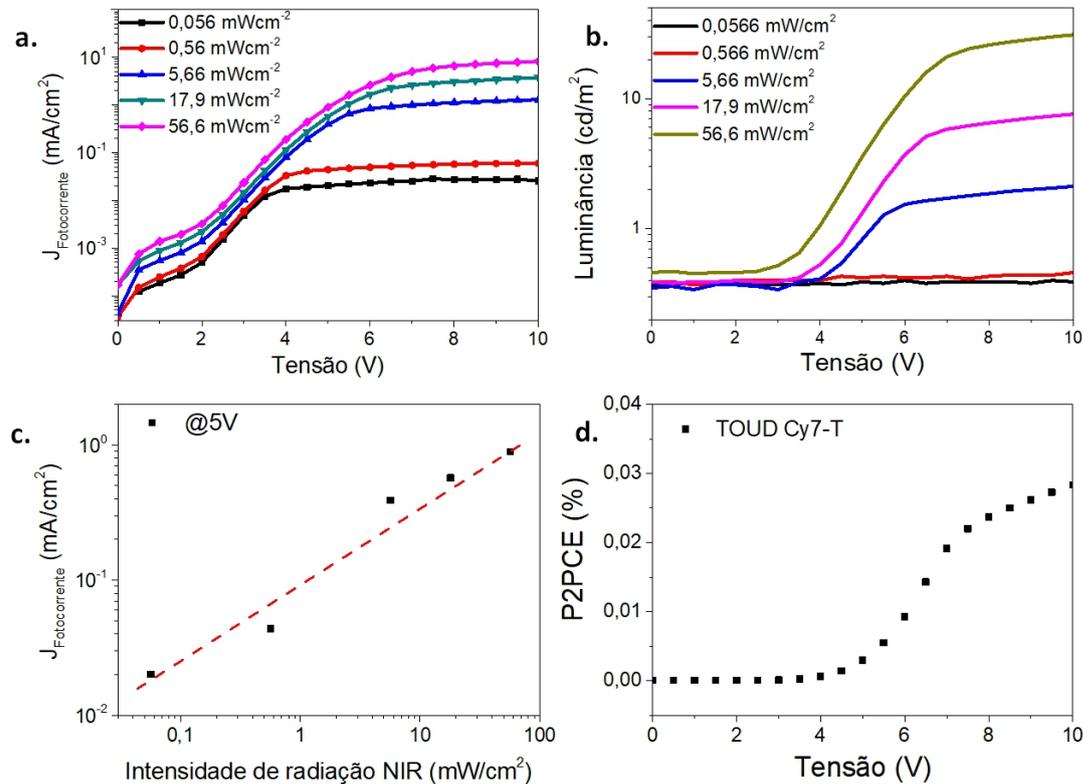


Figura 5.21 - Resultados do *TOUD* de Cy7-T **a.** Curvas de densidade de fotocorrente ($J_{\text{Fotocorrente}}$) vs tensão e **b.** Curvas de Luminância vs tensão em função das intensidades de radiação NIR incidente. **c.** Linearidade da densidade de fotocorrente ($J_{\text{Fotocorrente}}$) com a intensidade de radiação NIR e **d.** Curva da eficiência de converção de fótons no NIR para fótons visíveis (P2PCE) em função da tensão aplicada no *TOUD*.

A *Figura 5.21.b*, mostra as curvas de luminância vs tensão em função da intensidade de excitação. O valor máximo de luminância para o *TOUD* foi de 38,8 cd/m² a uma tensão de 10V e excitação de 56,67 mW/cm².

Diferentemente do que foi observado para a J_{Corrente} , a luminância apresentou um valor muito abaixo do que foi observado para o *OUD*, 660 cd/m², operado nas mesmas condições.

Esta redução de desempenho da luminância deve-se, provavelmente à transparência do eletrodo. De fato, a ausência do eletrodo metálico reduz a quantidade de luz emitida pelo lado do ITO. Em outras palavras, a luz visível

refletida pelo o eletrodo de alumínio no *OUD*, agora é emitida em ambos os lados.

Ao mesmo tempo ocorre também a redução da reflexão da excitação de radiação NIR pelo eletrodo de metálica no *TOUD*. No caso do *OUD*, a radiação incidente NIR é totalmente refletida pelo eletrodo de alumínio produzindo uma segunda absorção da radiação, o que melhora a eficiência do dispositivo^[154].

Outro fator, que pode influenciar o desempenho do *TOUD*, está na modificação da dinâmica no transporte de cargas e de recombinação no *TOUD*. Devido à diferença entre os níveis de energia dos metais utilizados nos eletrodos, Ca(2eV) e Al(4,2eV), se altera o mecanismo de injeção e as cargas podem, por exemplo, recombinar-se numa camada não emissora.

A *Figura 5.21.c*, exibe o comportamento linear da densidade de fotocorrente do *TOUD* em função da intensidade de radiação NIR em 5V.

A partir da medida de luminância, foi calculada a eficiência de conversão de fótons *NIR* para fótons visíveis (P2PCE) usando a *equação 5.2*. O resultado deste cálculo é apresentado na *Figura 5.21.d.*, onde se verifica que a eficiência máxima acontece em 10V e vale 0,03%.

Apesar da baixa eficiência, é importante destacar que a medida de luminância é subestimada. A luz medida corresponde a apenas uma parte da quantidade de luz total emitida por uma das faces do dispositivo transparente. Além disso, a luz também é dissipada por reflexões internas nas interfaces com o substrato, reduzindo assim a eficiência do *TOUD*.

A otimização da arquitetura do *TOUD* é necessária para maximar a extração de luz visível e com isso, alcançar um maior valor de eficiência de conversão (P2PCE).

Outra importante característica do *OUD* ou *TOUD*, como mencionado no capítulo 1, é a possibilidade da formação de imagens a partir de um elemento único, sem a necessidade de uma matriz de pixels como normalmente é empregado em dispositivos conversores de luz convencionais^[155]. A imagem formada no *OUD* ou *TOUD* é resultado da incidência de uma radiação NIR e da baixa condutividade lateral de cargas nos semicondutores orgânicos. O tamanho e o formato do “spot” de irradiação produziram no *OUD* uma imagem de mesmo tamanho e formato.

A demonstração desta característica, tanto no *OULD* como no *TOUD*, pode ser observada a partir de um dispositivo de grande área, na ordem de cm^2 . A *Figura 5.22* apresenta duas fotografias do dispositivo *TOUD* com uma área de $1,5\text{cm}^2$, em funcionamento sob a incidência de um laser de 830nm . Na primeira imagem, observa-se o dispositivo eletroluminescendo apenas na área excitada pelo laser. Na segunda imagem, através do modo noturno da câmera fotográfica, observa-se o *TOUD* aceso e também o “spot” de excitação do laser que atravessou o dispositivo.

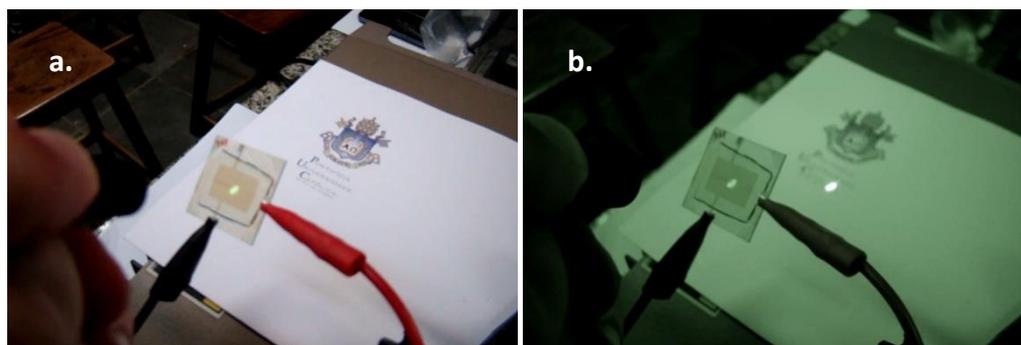


Figura 5.22 - Fotos do *TOUD* (*OULD* transparente). **a.** Emissão visível do *TOUD* quando excitado pelo laser 830nm e **b.** Através do modo noturno da câmera fotográfica, observa-se também o laser atravessando o dispositivo e incidindo no anteparo de papel.

5.3.

Dispositivos baseado na molécula SnNC

Nesta seção, serão apresentados os resultados do estudo da molécula SnNC aplicada em fotodetectores orgânicos (*OPD*) e em dos dispositivos conversores de luz (*OULD*).

5.3.1.

OPD baseados no SnNC

Conforme já mencionado no capítulo 1, este estudo baseou-se no trabalho publicado pelo grupo do Franky So, onde foi apresentado um *OULD* baseado na ftalocianina de estanho (SnPC). A camada geradora de cargas (CGC) é constituída por um filme codepositado de C_{60} e SnPC (de proporção 1:1

e espessura de 20nm)^[156]. No nosso caso, e de forma parecida, foi utilizada a molécula de SnNC no lugar do SnPC. Antes da fabricação do *OUD* foi necessário estudar o fotodiodo *OPD* baseado nesta molécula.

A arquitetura do *OPD* de SnNC, consistiu em uma camada CGC formada a partir da mistura do C₆₀ com o SnNC. Tal escolha, foi devida à similaridade estrutural entre as moléculas das ftalocianinas e das naftalocianinas e também à baixa mobilidade de cargas positivas, da ordem de 10⁻⁸ a 10⁻¹⁰cm²/V.s ^[157]. A arquitetura é apresentada a seguir:

Arquitetura 5:

- ITO/ C₆₀ : SnNC (20nm : 50%)/ MoO₃(20nm) / Al(100nm)

Também neste caso, o *OPD* foi polarizado com o ITO positivo e o alumínio negativo já que o regime de interesse dos *OPDs* consiste na corrente de saturação, localizada no terceiro quadrante do gráfico J x V.

O diagrama rígido de bandas de energia dos *OPDs* baseados na SnNC é exibido na *Figura 5.23*. A diferença entre os níveis LUMO-LUMO dos C₆₀ e SnNC é de 0,9eV e a diferença entre LUMO do C₆₀ com o HOMO do SnNC que é de 0,5eV.

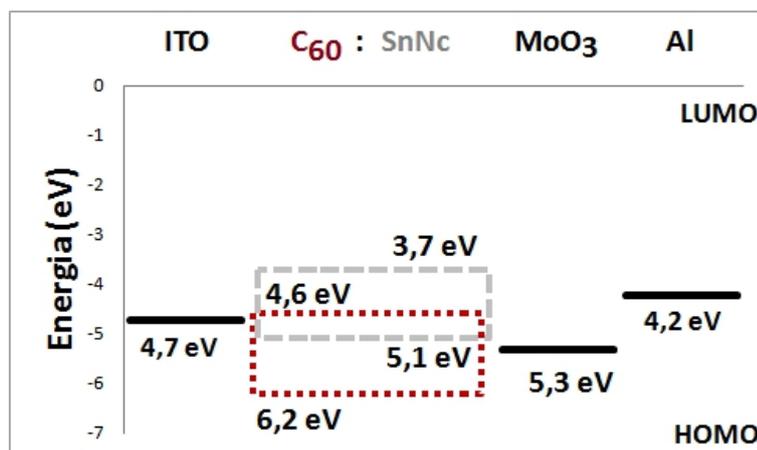


Figura 5.23 - Diagrama de banda rígida para o *OPD* baseado na molécula SnNC. A arquitetura fabricada consistiu na codeposição do C₆₀ e SnNC.

Com relação a *Figura 5.23* se verifica uma proximidade entre os níveis de energia do LUMO do C₆₀ e do HOMO do SnNC, com uma diferença de 0,5eV. A proximidade dos níveis pode gerar um estado de energia hibridizados a partir da

combinação dos orbitais do C_{60} e do SnNC, localizados na interface da heterojunção entre o aceitador (C_{60}) e doador (SnNC). O que pode resultar em um canal de perda de éxcitons^[147,158,159].

O OPD é constituído por uma camada geradora de cargas (CGC). Esta camada CGC é formada a partir de um filme codepositado por evaporação térmica a uma proporção de 1:1 de C_{60} e o SnNC. A taxa de deposição foi de 0,3 Å/s. A proporção de 1:1 foi escolhida de forma arbitrária como uma primeira aproximação.

Na Figura 5.24 é destacado o efeito de percolação^[160] associado a um filme que é codepositado para uma proporção 1:1.

Para este caso, quando o OPD se encontra no regime de corrente saturada, isto é, ITO é positivo e MoO_3/Al é negativo, buracos e eletrons são injetados no OPD. Conforme apresentado pela Figura 5.23.a, devido a polarização, buracos são bloqueados e acumulados pela barreira de potencial (1,5 eV) formada pelo o HOMO do C_{60} . Contudo, existe a possibilidade de buracos serem injetados através do SnNC devido a uma diferença de potencial de 0,4 eV do HOMO do SnNC. Na Figura 5.24.b é apresentado um esquema ilustrativo de uma distribuição espacial em 2D das moléculas C_{60} e SnNC, com ênfase ao canal de percolação de buracos no SnNC.

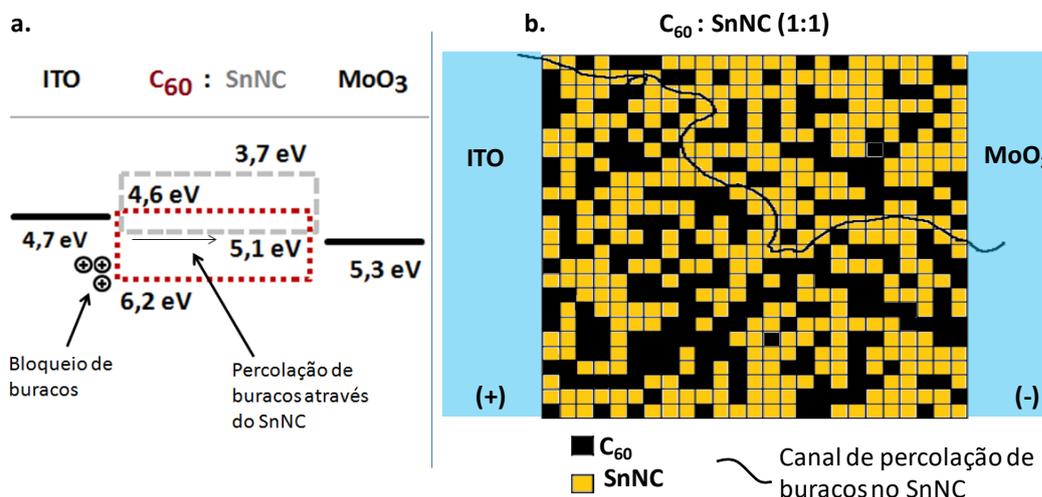


Figura 5.24 - a. Diagrama rígido de bandas com ênfase no bloqueio de buracos pelo C_{60} e um possível canal de percolação de buracos através do SnNC. **b.** Uma representação em 2D da distribuição do espacial das moléculas C_{60} e SnNC na camada codepositada do OPD, com ênfase no canal de percolação de buracos através do SnNC.

O funcionamento deste OPD se resume em dois regimes, sendo um no escuro e outro quando excitado por radiação NIR.

- No escuro, a corrente de saturação é limitada pelo bloqueio de buracos pela barreira de potencial de 1,5eV imposta do HOMO do C₆₀. No entanto devido a provável existência de canais de percolação, os buracos encontram canais de transporte através do HOMO do SnNC. Com o resultado, a corrente de saturação do *OPD* no escuro não é minimizada.
- Por outro lado, quando o *OPD* é excitado no NIR, éxcitons são fotogerados no SnNC, ao mesmo tempo que os buracos são injetados pelo SnNC e percolados através da camada codepositada. Apenas uma determinada parcela dos éxcitons é dissociada e as cargas são extraídas do *OPD*. O restante dos éxcitons é perdido através de processos de recombinação, ou pela interação com cargas livres, etc.

As *Figuras 5.25.a e b.* resumem os resultados do *OPD* de SnNC. Na primeira pode ser observado o comportamento do módulo da densidade de fotocorrente em função da tensão aplicada ao *OPD* para diferentes valores de potencia NIR incidente (830nm). Na *Figura 5.25.b* mostra o comportamento linear entre a fotocorrente e a intensidade de luz NIR incidente por diversos valores de tensão aplicada ao *OPD*.

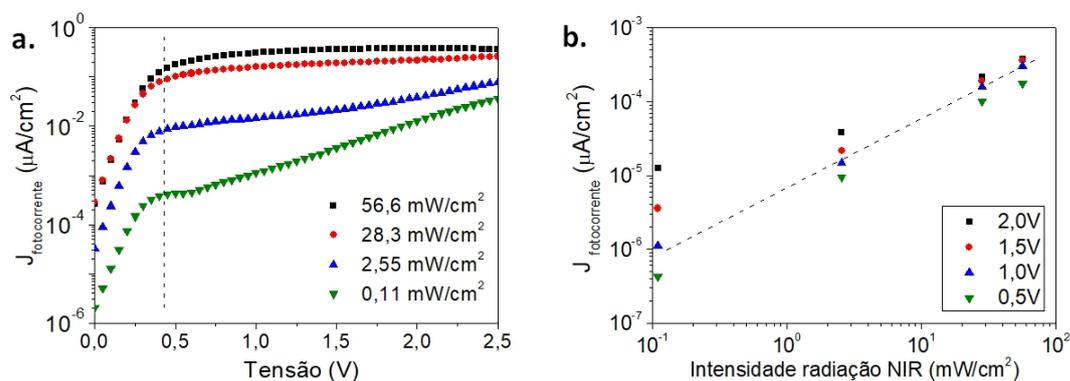


Figura 5.25 - a. Densidade de Fotocorrente ($J_{\text{Fotocorrente}}$) vs tensão b. Densidade de fotocorrente ($J_{\text{Fotocorrente}}$) vs intensidade de luz NIR.

Na *Figura 5.25.a* é possível ver que a densidade de fotocorrente ($J_{\text{Fotocorrente}}$) possui um comportamento inicialmente linear com a tensão aplicada e em seguida, de saturação. Isso é muito evidente para as $J_{\text{Fotocorrente}}$ obtidas a partir de excitações de 28,3 e 56,67mW/cm², onde o regime de saturação é alcançado por volta de 0,5V. É possível ver que independente da intensidade de excitação NIR, as curvas de densidade tendem a saturar para o mesmo valor de tensão. Isto, de certa forma, está de acordo com o regime fotovoltaico do dispositivo.

Quando há iluminação por uma radiação NIR, éxcitons são gerados na camada ativa. A maioria destes éxcitons se recombina, enquanto que os éxcitons próximos da interface se dissociam em portadores de carga. O aumento da condutividade elétrica provoca inicialmente um comportamento ôhmico para baixos valores de tensões aplicadas.

Quando a tensão aumenta, a corrente passa a ser limitada pela difusão dos portadores, que nesta camada, é muito baixa. Assim embora a tensão aumente, a corrente fica saturada, pois o sistema chegou ao seu limite para o transporte de carga por unidade de tempo.

Contudo, para densidade de potencia NIR menores que 2,55mW/cm², assim como para a intensidade de 0,11mW/cm², as curvas após o regime de saturação mostram novamente o aparecimento de um regime linear.

Este comportamento é devido ao balanceamento entre as cargas fotogeradas e as cargas injetadas pela tensão aplicada. À medida que se aumenta a tensão sobre o *OPD*, o campo elétrico distorce as bandas HOMO e LUMO do C₆₀ e SnNC. O que proporciona a superação do regime de saturação pela injeção de cargas por no *OPD*.

Na *Figura 5.25.b* observa-se a relação entre a densidade de fotocorrente e a intensidade de radiação NIR incidente. Assim, como o observado nos *OPDs* baseados nas moléculas de cianinas, verifica-se um comportamento linear para baixos valores de tensão aplicada. A divergência do comportamento linear com relação ao baixo valor de intensidade de excitação NIR deve-se a superação do regime de saturação pelo regime de injeção cargas.

O *OPD* de SnNC apresenta curvas de densidade de fotocorrente na ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, inferior das densidades de correntes observadas nos *OPD* de *Cy7-P e Cy7-T. Tal diferença pode estar relacionada aos seguintes fatores:

- A escolha da arquitetura do *OPD* como mistura.
- As propriedades intrínsecas do material como, por exemplo, a baixa mobilidade de cargas e a presença de armadilhas.
- A escolha do comprimento de onda NIR de excitação. Neste caso, utilizou-se um laser de 830nm, enquanto que o pico de absorção do SnNC encontra-se a 875nm.

5.3.2.

OUDs baseados na molécula SnNC

O estudo dos *OUDs* de SnNC utilizou duas arquiteturas. A primeira consistiu em uma estrutura inspirada no trabalho realizado pelo grupo do Franky So [8], onde a camada geradora de cargas (CGC) é um filme codepositado de C₆₀ e SnPC (com proporção de 1:1 e espessura de 20nm), sendo a arquitetura adaptada e apresentada a seguir:

Arquitetura 6:

- ITO/ C₆₀ : SnNC (20nm; 50%) / β -NPB(25nm) / Alq₃(50nm) / LiF(0,1nm) / Al(100nm)

De acordo com a arquitetura 6, o diagrama de bandas rígidas do *OUD* de SnNC é apresentado na *Figura 5.26*.

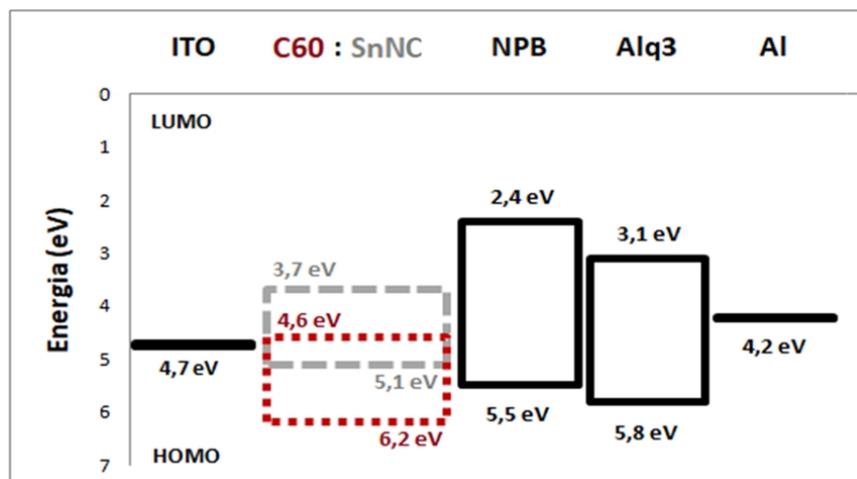


Figura 5.26 - Diagrama de bandas de energia para o *OUD* baseado no SnNC. A arquitetura do *OUD* consiste em uma camada codepositada C₆₀ : SnNC como elemento sensível ao NIR e o *OLED* formado a partir do NPB e Alq₃.

Como já mencionado para o *OPD*, o mecanismo de funcionamento do *OUD* se baseia na baixa mobilidade de cargas do SnNC. Quando estimulado por uma radiação NIR, éxcitons serão gerados na camada C₆₀:SnNC. Do total, apenas uma parcela destes chegará à camada de Alq₃ para que o dispositivo eletroluminesça.

As curvas da densidade de corrente (J_{Corrente}) e de irradiância são apresentadas nas *Figuras 5.27.a* e *5.27.b*. em função da intensidade de excitação NIR a 830nm. Através delas, se verifica que o *OUD* alcançou uma corrente máxima de 3mA/cm² em 10V quando excitado por NIR e 1mA/cm² no escuro. De igual modo, para a irradiância com 1,85 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ com excitação e 0,44 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ no escuro.

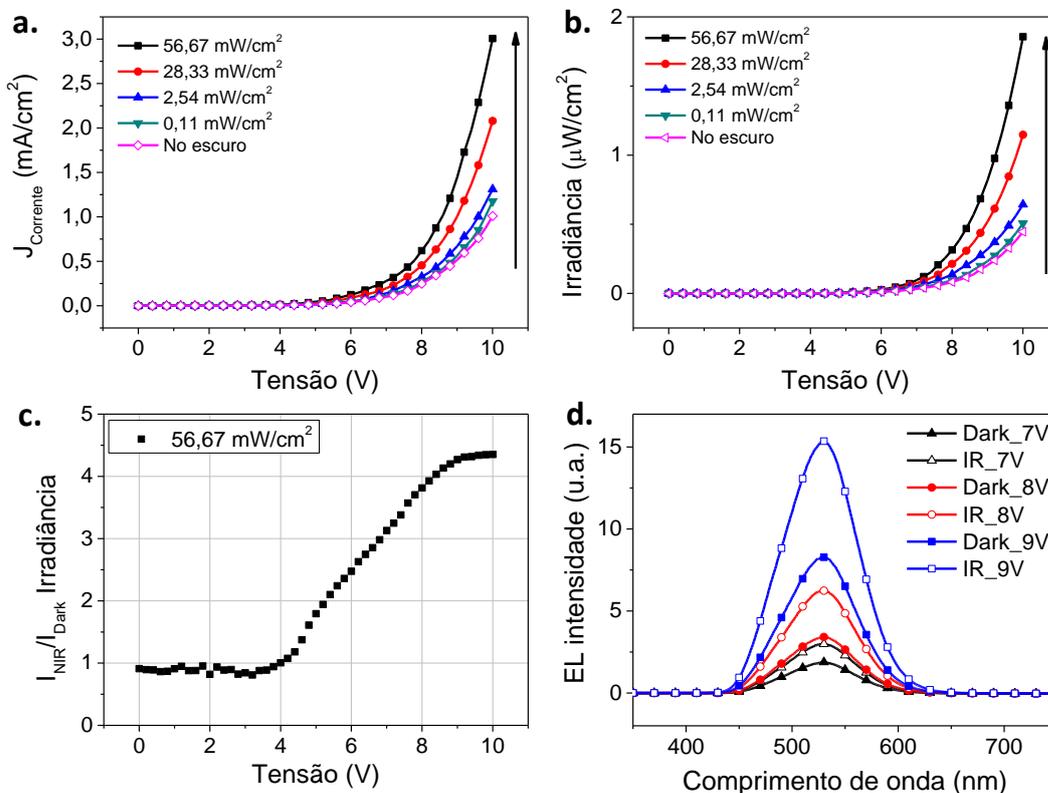


Figura 5.27 - a. Curvas de densidade de corrente (J_{Corrente}) vs tensão em função do aumento da intensidade de excitação NIR b. Curvas de irradiância vs tensão em função da intensidade de excitação NIR c. Razão entre curvas de irradiância ($I_{\text{NIR}}/I_{\text{Dark}}$) vs tensão d. Espectro de EL do *OUD* em condições de escuro e de excitação no NIR.

Neste dispositivo *OUD*, a intensidade da eletroluminescência medida se deu através da densidade de potência (ou irradiância) em $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. A intensidade máxima foi de 1,86 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ para uma excitação de 56,67mW/cm² de 830nm com uma tensão aplicada de 10V.

A *Figura 5.27.c* apresenta a razão entre as curvas de irradiância para o OUD com e sem a excitação de 830nm a $56,67\text{mW}/\text{cm}^2$. A razão máxima alcançada ocorreu a 10V com um ganho na ordem de 4,3 vezes.

A *Figura 5.27.d* apresenta os espectros de eletroluminescência do OUD em medidas realizadas com e sem a excitação a 830nm. Os espectros são referentes à emissão do Alq₃ com máximos a 530nm. Verifica-se também o aumento de intensidade no espectro à medida que se aumenta a tensão aplicada. Observou-se um aumento de 59% a 7V, de 82,7% a 8V e de 85,6% a 9V.

Em razão da sensibilidade da fotomultiplicadora no fluorímetro, um filtro passa banda foi posicionado entre o OUD e as fendas de detecção, a fim de se eliminar o ruído de fundo causado pelo laser. Como consequência, uma parte do espectro de EL foi atenuada. Na *Figura 5.28* são apresentados os espectros de fotoluminescência do Alq₃, de transmitância do filtro e o sinal de emissão do laser de 830nm.

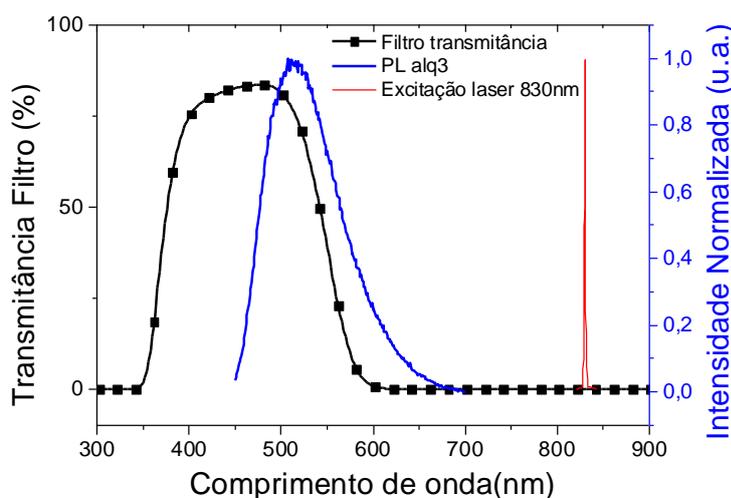


Figura 5.28 - Representação do pulso de excitação do laser a 830nm e os espectros PL do Alq₃ e de transmitância do filtro utilizado para medida de EL do OUD de SnNC baseado na arquitetura 6.

Em seguida foram propostas modificações no conceito da camada geradora de cargas CGC, a fim de se evitar a percolação de buracos na camada codepositada.

A nova arquitetura escolhida se baseou em uma estrutura capaz de combinar propriedades existentes em estruturas de mistura e de bicamada. A mistura entre o C₆₀ com o SnNC confere uma maior interface, importante para a

dissociação dos éxcitons em elétrons e buracos enquanto que a interface de bicamada, favorece a extração e o transporte de cargas. Os próximos OUDs sucessivos foram fabricados a partir da arquitetura 7 apresentada a seguir:

Arquitetura 7:

- ITO/ C₆₀ (20nm)/ C₆₀ : SnNC(30nm; 50%) / SnNC(10nm)/ β -NPB(25nm)/ Alq₃(50nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

A Figura 5.29 apresenta o diagrama de bandas rígidas referente à arquitetura 7.

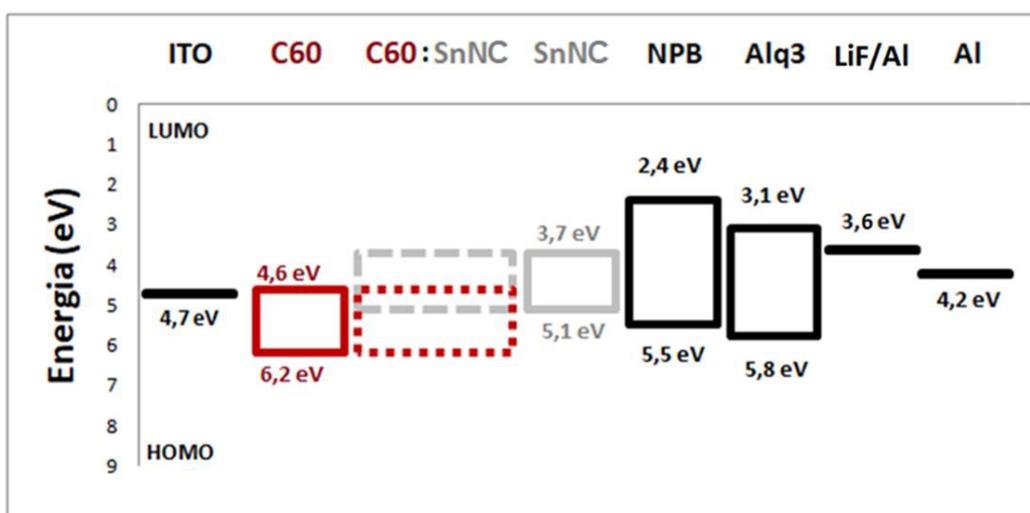


Figura 5.29 - Representação do diagrama de bandas para o OUD de SnNC com uma configuração de mistura e bicamada.

Através desta arquitetura, de acordo com a Figura 5.29, observa-se uma camada CGC composta de três partes. A primeira, uma camada de C₆₀ atuando com uma barreira de potencial de 1,5eV na interface entre o ITO e o C₆₀, resultando no bloqueio de buracos. A segunda, composta pela mistura entre o C₆₀ e o SnNC, (codeposição) favorecendo uma maior interface e conseqüentemente uma maior dissociação de éxcitons. Na terceira parte, uma fina camada de SnNC, responsável pelo transporte de buracos foto gerados.

A expectativa desta arquitetura é a redução na corrente, na condição de escuro e um melhor aproveitamento de éxcitons para o favorecimento da dissociação e da extração de buracos foto gerados da camada CGC.

Quando o *OUD* baseado no SnNC estiver submetido a uma condição de excitação NIR a 830nm, fótons serão absorvidos e éxcitons fotogerados. Estes éxcitons serão dissociados em fotocargas, elétrons e buracos, que por sua vez serão extraídos da camada C_{60} :SnNC. Os elétrons fotogerados serão transportados pelo LUMO do C_{60} em direção ao ITO, enquanto que, os buracos fotogerados serão transportados pelo HOMO do SnNC em direção a camada emissora de Alq₃. A emissão visível deste *OUD* será resultado da recombinação dos elétrons injetados com os buracos fotogerados.

A *Figura 5.30* apresenta os resultados referentes ao *OUD* de SnNC para a arquitetura 6.

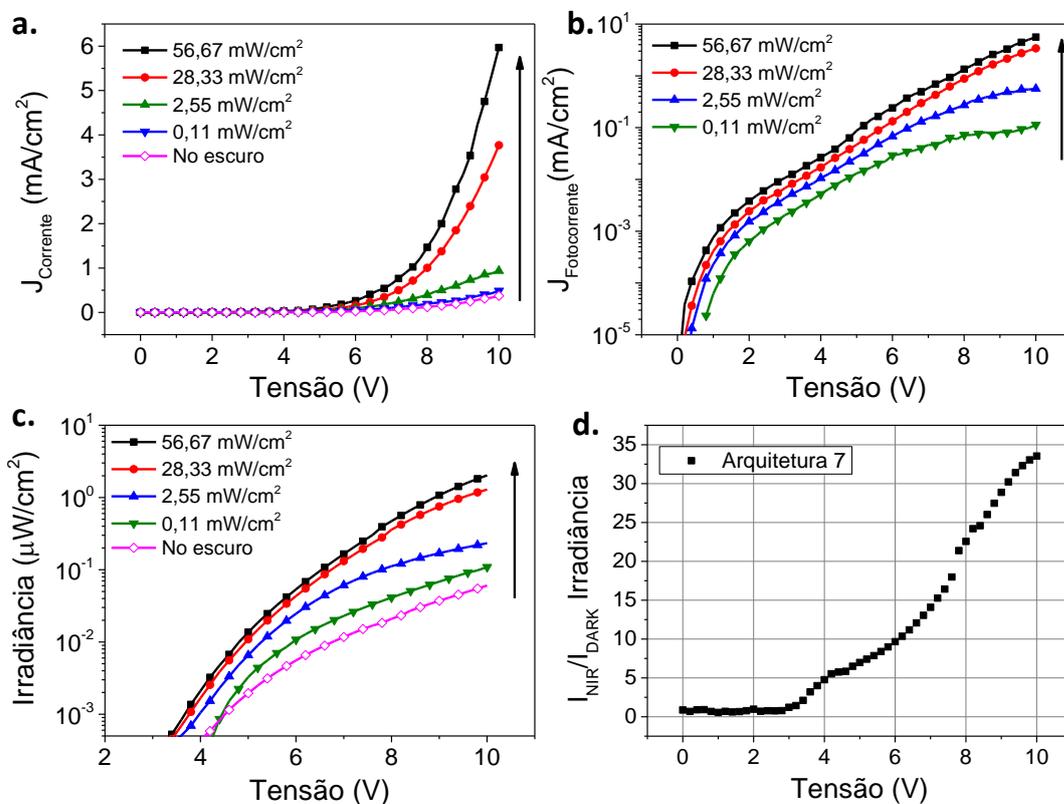


Figura 5.30 - a. curvas de densidade de corrente e tensão em função da intensidade de excitação a 830nm. b. Curvas da densidade de fotocorrente e tensão c. Curvas de irradiância e tensão para excitações a 830nm d. Razão entre as medidas de irradiância para o OUD, com e sem a excitação a 830nm.

As curvas de densidade de corrente são apresentadas na *Figura 5.30.a*, onde se observa que, a densidade de corrente máxima alcançada foi de $5,6\text{mA}/\text{cm}^2$ para uma intensidade de excitação a $56,67\text{mW}/\text{cm}^2$ a 10V. Enquanto para a condição de escuro, a densidade de corrente foi de $0,37\text{mA}/\text{cm}^2$.

Uma comparação entre as duas arquiteturas (6 e 7) para a densidade de corrente no escuro demonstrou, conforme o previsto, uma redução de $1\text{mA}/\text{cm}^2$

para $0,37\text{mA}/\text{cm}^2$. O que demonstra ser um indício da arquitetura 7 ser mais eficiente que a arquitetura 6.

Pela *Figura 5.30.b* observa-se a densidade de fotocorrente e tensão em função das intensidades de excitações referentes à arquitetura 7, revelando um ganho superior a uma ordem de grandeza para a fotocorrente entre as intensidades de $0,11\text{mW}/\text{cm}^2$ a $56,67\text{mW}/\text{cm}^2$.

A irradiância (I) deste *OUD* é apresentada pela *Figura 5.30.c*, onde se observa um brilho máximo de $2,05\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a uma excitação de $56,67\text{mW}/\text{cm}^2$, enquanto que no escuro, atingiu $0,06\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Em termos de brilho luminoso, os dois dispositivos de arquiteturas 6 e 7 apresentaram intensidades de emissão na mesma ordem de grandeza.

Através da *Figura 5.30.d*, verifica-se a razão $I_{\text{NIR}}/I_{\text{DARK}}$ entre as medidas de irradiância para o *OUD* com excitação a $56,67\text{mW}/\text{cm}^2$ e sem excitação. A razão máxima de emissão luminosa, apresentou um fator de ganho de 33,5 vezes. Enquanto que o *OUD* com arquitetura 6 apresentou um fator de ganho de 4,4. Estes fatores são um indício de uma melhoria da eficiência do dispositivo.

Contudo, o dispositivo *OUD* baseado no SnNC ainda não se encontra totalmente otimizado. Dentre as possibilidades de estudo podem ser destacados:

- A otimização das espessuras para a arquitetura 7;
- A escolha de um material aceitador com níveis HOMO e LUMO melhor compatíveis com os níveis de energia do SnNC do que o C_{60} . Isso com o intuito de se otimizar a dissociação dos éxcitons;
- O estudo em função de outros comprimentos de onda de excitação NIR;

6.

Considerações Finais

Esta tese teve como objetivo principal, o estudo de dispositivos orgânicos com aplicações no infravermelho próximo (NIR). No primeiro caso, trata-se de diodos orgânicos emissores de luz (*OLEDs*), baseados em moléculas com emissão no NIR. No segundo caso, trata-se de dispositivos tipo “*tandem*” que juntam um fotodetector orgânico (*OPD*) sensível ao NIR com um *OLED* com emissão no visível. Estes dispositivos são chamados de *Organic Upconverters Devices* ou *OUD*.

Na primeira parte desta tese foram desenvolvidos e caracterizados *OLEDs* com emissão no infravermelho próximo (*NIR-OLEDs*) utilizando novos complexos de íons lantanídeos como camadas emissoras. Na segunda parte foram desenvolvidos e caracterizados dispositivos *OUDs* baseados em duas classes de moléculas absorvedoras no NIR: as heptometinas cianinas (*Cy7-P e Cy7-T) e as Naftalocianinas (SnNC).

Para os *NIR-OLEDs* foram utilizados novos complexos baseados nos íons de Itérbio(Yb), Érbio(Er) e Neodímio(Nd), com diferentes ligantes orgânicos como tta, dbso, dpso, dbm, bga, tppo, hfaa, ptso e phen. Os complexos foram sintetizados especificamente para esta tese e os íons foram escolhidos por terem emissões em regiões do NIR de interesse tecnológico como 982nm (absorção da pele), 1535nm (comunicações em fibras ópticas) e 1064nm (optoeletrônica), respectivamente. Para fins de caracterização, os complexos foram inicialmente depositados por evaporação térmica resistiva e os filmes finos, assim obtidos, caracterizados através de medidas ópticas e eletroquímicas para a determinação do gap óptico e dos níveis de HOMO e LUMO.

Em seguida, foram fabricados dispositivos *OLEDs* para cada um dos complexos utilizando diferentes arquiteturas. Foram realizadas medidas elétricas (curvas de densidade de corrente – tensão), de eletroluminescência, de irradiância e de brilho para todos os dispositivos fabricados para fins de comparação. O *OLED* baseado no complexo de [Yb(tta)₃dpso] se demonstrou o mais eficiente e a partir deste dispositivo foi possível realizar uma otimização da arquitetura do mesmo. O estudo de otimização da arquitetura do *OLED* focou em três partes do dispositivo: a camada emissora, a camada transportadora de buracos e a camada transportadora de elétrons. Como contribuição relevante

Considerações Finais

deste estudo, menciono o emprego do conceito de dupla codeposição na camada emissora do *OLED*. No caso específico, duas matrizes orgânicas, as moléculas TcTa e TPBi, foram escolhidas com a finalidade de melhorar o equilíbrio de transporte dos portadores de cargas nos NIR-*OLEDs* fabricados e, desta forma, aumentar o desempenho dos dispositivos. Após um estudo sistemático de diversos dispositivos *OLEDs* fabricados, a arquitetura otimizada foi a arquitetura 7, descrita no Capítulo 4. O *OLED* baseado no complexo **[Yb(tta)₃dpsO]** fabricado com esta arquitetura, apresentou uma irradiância máxima de **6,30 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ em 980nm**, com uma eficiência de corrente de 10,3 W/A e uma eficiência quântica externa de cerca de 0,05%. Os resultados são melhores dos que encontrados na literatura para *OLEDs* com emissão do íon de Yb.

Da mesma forma, foram fabricados e caracterizados os *OLEDs* baseados nos complexos de Érbio e Neodímio. No primeiro caso, os melhores resultados foram obtidos com o dispositivo baseado no complexo **[Er(dbm)₃tppo]** que apresentou uma irradiância de **0,3 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ em 1535nm**. Para este *OLED*, a eficiência de corrente foi de 1,39 W/A e a eficiência quântica externa, EQE, 0,016%. No caso do Neodímio, os *OLEDs* baseados nos complexos [Nd(dbm)₃phen] e [Nd(hfaa)₃(tppo)₂] obtiveram resultados comparáveis aos de Érbio, com uma EQE maior para o primeiro (0,034%) e uma irradiância maior para o segundo (3 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$).

O estudo dos NIR-*OLEDs* confirmou que, em certos casos, a relação das intensidades das linhas de emissão dos íons lantanídeos é modificada na eletroluminescência, em relação ao que acontece na fotoluminescência. Comprovamos assim, que este fenômeno, já observado em precedentes pesquisas do nosso grupo para íons lantanídeos com emissão no visível, existe também para os complexos de íons lantanídeos com emissão no NIR. A explicação deste fenômeno ainda não está esclarecida precisando de mais estudos.

Na segunda parte desta tese, foram estudadas moléculas absorvedoras no NIR, da família das heptometina cianinas (Cy7-T e *Cy7-P) e naftalocianina (SnNC). Estas moléculas foram inicialmente empregadas na fabricação de fotodetectores orgânicos (*OPDs*) para a sua caracterização. A partir de medidas de corrente e tensão, foi possível avaliar o comportamento da corrente de

Considerações Finais

saturação em função da intensidade de excitação NIR incidente e também realizar uma comparação de desempenho entre dois comprimentos de onda, 830nm e 850nm. A responsividade para 830nm foi de 0,043 A/W para o *OPD*, baseado na Cy7-T e de 0,018 A/W para o dispositivo de *Cy7-P.

Em seguida, foram fabricados e caracterizados com sucesso os *OUDs* com a arquitetura “tandem”: ITO/TiO₂/C₆₀/Cy7-T/MoO₃/β-NPB/Alq₃/LiF/Al, onde a primeira seção do dispositivo (até a molécula Cy7-T) é um *OPD* sensível ao NIR e a segunda seção é o *OLED* com emissão no visível. Este dispositivo apresentou uma razão entre correntes $J_{\text{NIR}}/J_{\text{DARK}}$ da ordem de grandeza de 10³ e uma razão entre brilhos (no visível) $L_{\text{NIR}}/L_{\text{DARK}}$ da ordem de 10⁴. O dispositivo se demonstrou mais eficiente do que o *OUD* baseado na molécula *Cy7-P e do *OUD* fabricado com uma arquitetura mais complicada que previa a introdução de uma camada co-depositada com um emissor fosforescente, o Ir(ppy)₃.

O estudo do desempenho dos dispositivos em função da intensidade da excitação permitiu verificar que ambos apresentam um comportamento linear com relação à fotocorrente gerada e a intensidade de excitação da radiação NIR incidente até certo valor de tensão aplicada e de potência incidente. Foi então possível determinar a “faixa dinâmica linear”(LDR) para ambos os dispositivos. O valor de LDR calculado foi entorno de 3dB, o que representa um bom resultado, considerando que um detector genérico de silício comercial apresenta um LDR de 10dB. A partir da curva de luminância dos *OUDs*, foi possível calcular a eficiência de conversão (P2PCE) entre os fótons NIR incidentes e os fótons visíveis emitidos. O *OUD* de Cy7-T apresentou uma eficiência de (P2PCE) de 0,61%.

Para fins de comparação e como continuação de uma profícua colaboração com o Grupo da UFJF, *OUDs* baseados na naftalocianina SnNC foram também fabricados e caracterizados. Os resultados encontrados foram inferiores, em termos de eficiência e de luminância, aos dos dispositivos baseados na molécula Cy7-T. Contudo, este estudo, que cronologicamente foi realizado antes das moléculas Cy7-T e *Cy7-P, foi fundamental para aprimorar os conhecimentos da fabricação e da caracterização dos *OPDs* e dos *OUDs*.

Outra importante contribuição desta tese, foi à implementação do sistema de medição e a realização de medidas do tempo de resposta dos *OUDs* quando atingidos com a radiação NIR. A caracterização deste tempo é muito importante para aplicações onde seja fundamental a rapidez entre o “estímulo” (radiação

Considerações Finais

NIR) e a “resposta” (emissão VIS). Para entender melhor os mecanismos envolvidos nesta medida, foram fabricados dois tipos de *OULD* diferenciando-se um do outro só pela arquitetura da parte de fotodetector: o primeiro possui uma estrutura bi-camada Cy7-T/C₆₀ e o segundo, uma estrutura tipo “blenda” entre Cy7-T e PC₆₀BM. Como resultado, o dispositivo de arquitetura bicamada apresentou um tempo de resposta menor que o dispositivo baseado na mistura. O *setup* experimental precisa ainda ser aprimorado, mas os resultados preliminares são muito promissores.

Um último objetivo alcançado, mas não menos importante, foi a fabricação de *OULDs* transparentes, com uma transmitância total superior a 75%. Este estudo, foi realizado através de uma produtiva colaboração com o grupo coordenado pelo Prof. Frank Nüesch e pelo Dr. Roland Hany do EMPA, em Zurique, na Suíça. A colaboração se deu com um projeto de cooperação bilateral Brasil-Suíça financiado pela FAPERJ e pelo CNPq que me permitiu realizar um estágio no Laboratório de Funcionalização de Polímeros supervisionado pelo Dr. Hany.

Perspectivas.

O trabalho realizado nesta tese abordou três tipos diferentes de dispositivos orgânicos que trabalham no infravermelho: *OLEDs*, *OPDs* e *OULDs*. Apesar do extenso trabalho de pesquisa realizado, ainda faltam diversos passos para uma otimização dos dispositivos e um completo conhecimento dos fenômenos envolvidos. Como possíveis desdobramentos, podemos citar:

Para os NIR-*OLEDs* baseados em complexos lantanídeos:

- Reduzir a camada de MoO₃ da arquitetura 7;
- Usar substratos com micro cavidade para a otimização da extração de radiação NIR;
- Realizar um estudo de dopagem dos complexos de lantanídeos para a arquitetura 7;
- Reduzir a contribuição da emissão visível do *OLED*;
- Fabricar *OLEDs* sobre substratos opacos ao espectro visível e transparentes no infravermelho;
- Fabricar dispositivos de grande área.

Considerações Finais

Para os dispositivos OPDs e OUDs:

- Medir a responsividade para outros comprimentos de onda no NIR;
- Fabricar OUDs baseados em OLEDs fosforescentes e otimizar a arquitetura no sentido de se aumentar a razão de brilho (L_{NIR}/L_{DARK});
- Aprimorar a arquitetura do TOUD e investigar outras opções para o eletrodo transparente.
- Investigar o tempo de resposta dos OUDs para maiores frequências.

Participações em congressos:

- ✓ Encontro do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), 2014, Atibaia, São Paulo
- ✓ Encontro Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe, Bahia
- ✓ Encontro Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu, Paraná
- ✓ SBPMat, 2015, Rio de Janeiro
- ✓ Encontro Matéria Condensada, 2016, Ponta Negra, Rio Grande do Norte
- ✓ SBPMat, 2016, Campinas, São Paulo
- ✓ SBPMat, 2017, Gramado, Rio Grande do Sul

Premiações:

- Best Student Poster Award in the area of Polymers and Complex Fluids XXXVIII ENFMC Brazilian Physical Society Meeting 2015;
- Best Poster Award Silver Prize XV Brazil MRS Meeting 2016;

Produção científica:

- Luminescent properties of a di-hydrazone derived from the antituberculosis agent isoniazid: Potentiality as an emitting layer constituent for OLED fabrication ***Optical Materials, Volume 52, February 2016, Pages 186-191*** Rafaela S. Moraes, Rian E. Aderne, Marco Cremona, Nicolás A. Rey
- Synthesis and NIR-optoelectronic properties of a seven-coordinate ytterbium tris β -diketonate complex with C_{3v} geometrical structure ***Polyhedron, Volume 117, 15 October 2016, Pages 518-525*** Zubair

Considerações Finais

Ahmed, Rian E. Aderne, Jiang Kai, Jackson A.L.C. Resende, Marco Cremona

- Synthesis of a low-coordinate erbium (III) β -diketonate complex assembled by opto-electronically active 1,3-diphenyl-1,3-propanedione and triphenylphosphine oxide ligands ***Polyhedron*, Volume 119, 24 November 2016, P. 412-419** Zubair Ahmed, Rian E. Aderne, Jiang Kai, Jackson A.L.C. Resende, Marco Cremona
- Ytterbium β -diketonate complexes for near infra-red organic light-emitting devices ***Thin Solid Films*, Volume 620, 1 December 2016, P. 34-42** Zubair Ahmed, Rian E. Aderne, Jiang Kai, Helmut I.P. Chavarria, Marco Cremona
- Near infrared organic light emitting devices based on a new erbium (iii) β -diketonate complex: synthesis and optoelectronic investigations ***RSC Advances*, Volume 7, N.30, P. 18239-18251, 2017.** Zubair Ahmed, Rian E. Aderne, Jiang Kai, Helmut I.P. Chavarria, Marco Cremona
- Investigation of Tin(II)2,3-naphthalocyanine molecule used as near-infrared sensitive layer in organic up-conversion devices ***Optical Materials*, Volume 69, P. 54-60, 2017** Melquíades, Mônica C.; Aderne, Rian; Cuin, Alexandre; Quirino, Welber G.; Cremona, Marco; Legnani, Cristiano
- Squaraine Dye for Visibly Transparent All-Organic Optical Upconversion Device with Sensitivity at 1000 nm ***ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (13), P. 11063–11069, 2018** Karen Strassel, Adrian Kaiser, Sandra Jenatsch, Anna C. Véron, Surendra B. Anantharaman, Erwin Hack, Matthias Diethelm, Frank Nüesch, Rian Aderne, Cristiano Legnani, Sergii Yakunin, Marco Cremona, and Roland Hany

7.

Referências bibliográficas

- 1 NIKAM, Makarand; SINGH, Rohit; BHISE, Suvarna. **Organic Light Emitting Diodes: Future of Displays**. In: IJCA Proceedings on International Conference on Advances in Communication and Computing Technologies (ICACACT), p. 31-34, 2012.
- 2 KIM, Myeong-Jong et al. **Molecular design and ordering effects of alkoxy aromatic donor in a DPP copolymer on OTFTs and OPVs**, Materials Chemistry and Physics, v. 153, p. 63-71, 2015.
- 3 SHIRAKAWA, Hideki et al. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x**. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 16, p. 578-580, 1977.
- 4 TANG, C.W.; VANSLYKE, S.A. **Organic electroluminescent diodes**, Applied Physics Letters, v.51, p. 913, 1987.
- 5 BURROUGHES, J. H. et al. **Light-emitting diodes based on conjugated polymers**, nature, v. 347, n. 6293, p. 539, 1990.
- 6 LU, Congyan et al. **Progress in flexible organic thin-film transistors and integrated circuits**. Science bulletin, v. 61, n. 14, p. 1081-1096, 2016.
- 7 COCCHI, M. **Tuning the colour and efficiency of OLEDs**. In: Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), p. 293-318, 2013.
- 8 WANG, L et al. **Color tuning from red to green of bis-cyclometalated iridium (III) emitters based on benzoimidazole ligands in OLEDs: A DFT and TD-DFT investigation**. Synthetic Metals, v. 194, p. 160-169, 2014.
- 9 PRASAD, S. **OLED-based biochemical sensors**. In: **Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)**. 2013. p. 548-571.
- 10 KAUR, N. et al. **Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism**. Synthetic Metals, v. 190, p. 20-26, 2014.
- 11 LIU, Chuan; XU, Yong; NOH, Yong-Young. **Contact engineering in organic field-effect transistors**. Materials Today, v. 18, n. 2, p. 79-96, 2015.
- 12 LEUNG, P. et al. **Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review**. Journal of Power Sources, v. 360, p. 243-283, 2017.
- 13 CLARK, J; LANZANI, G. **Organic photonics for communications**. Nature photonics, v. 4, n. 7, p. 438, 2010.
- 14 KALINOWSKI, J. **Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characterization and Process**, CRC Press, USA, 2004
- 15 BÜNZLI, J.C; ELISEEVA, S.V. **Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion**. Journal of Rare Earths, v. 28, n. 6, p. 824-842, 2010.
- 16 ROBINSON, M. et al. **Noninvasive glucose monitoring in diabetic patients: a preliminary evaluation**. Clinical chemistry, v. 38, n. 9, p. 1618-1622, 1992.

- 17 HO, C.; LI, H.; WONG, W. **Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications.** Journal of Organometallic Chemistry, v. 751, p. 261-285, 2014.
- 18 ROGALSKI, A.; CHRZANOWSKI, K. **Infrared devices and techniques.** Optoelectronics Review, v. 10, n. 2, p. 111-136, 2002.
- 19 SASSI, M. et al. **Near-infrared roll-off-free electroluminescence from highly stable diketopyrrolopyrrole light emitting diodes.** Scientific reports, v. 6, p. 34096, 2016.
- 20 WEI, H. et al. **Constructing lanthanide [Nd (III), Er (III) and Yb (III)] complexes using a tridentate N, N, O-ligand for near-infrared organic light-emitting diodes.** Dalton Transactions, v. 42, n. 24, p. 8951-8960, 2013.
- 21 LI, N. et al. **Towards 15% energy conversion efficiency: a systematic study of the solution-processed organic tandem solar cells based on commercially available materials.** Energy & Environmental Science, v. 6, n. 12, p. 3407-3413, 2013.
- 22 TRAVERSE, Christopher J. et al. **Emergence of highly transparent photovoltaics for distributed applications.** Nature Energy, v. 2, n. 11, p. 849, 2017.
- 23 DING, Ziqian et al. **Spray coated silver nanowires as transparent electrodes in OPVs for Building Integrated Photovoltaics applications.** Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 157, p. 305-311, 2016.
- 24 CHU, Xinbo et al. **Fast responsive and highly efficient optical upconverter based on phosphorescent OLED.** ACS applied materials & interfaces, v. 6, n. 21, p. 19011-19016, 2014.
- 25 NI, Jingping et al. **Organic light-emitting diode with TiOPc layer—a new multifunctional optoelectronic device.** Japanese Journal of Applied Physics, v. 40, n. 9A, p. L948, 2001.
- 26 KIM, Do Young et al. **Organic infrared upconversion device.** Advanced Materials, v. 22, n. 20, p. 2260-2263, 2010.
- 27 LAI, Tzung-Han et al. **Multi-spectral imaging with infrared sensitive organic light emitting diode.** Scientific reports, v. 4, p. 5946, 2014.
- 28 TESSLER, Nir et al. **Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to thin-Film Devices: A Tutorial Review.** Advanced Materials, v. 21, n. 27, p. 2741 - 2761, 2009.
- 29 GILL, W. D. **Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole.** Journal of Applied Physics, v. 43, n. 12, p. 5033-5040, 1972.
- 30 ABBASZADEH, D. et al. **Elimination of charge carrier trapping in diluted semiconductors.** Nature materials, v. 15, n. 6, p. 628, 2016.
- 31 KOSCHORRECK, Marco et al. **Attractive and repulsive Fermi polarons in two dimensions.** Nature, v. 485, n. 7400, p. 619, 2012.
- 32 HILL, I. G. et al. **Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules.** Chemical Physics Letters, v. 327, n. 3-4, p. 181-188, 2000.

- 33 MIKHENKO, O. V. et al. **Temperature Dependence of Exciton Diffusion in Conjugated Polymers**, Journal of Physical Chemistry B, v. 112, p. 11601–11604, 2008.
- 34 POPE, M.; SWENBERG, C. E.; **Electronic Processes in Organic Crystals**, ed. Oxford Univ Pr, 1982.
- 35 GRIFFITHS, David J. **Introduction to Quantum Mechanics** Prentice Hall. Upper Saddle River, NJ, 1995. p. 166
- 36 ROWAN-ROBINSON, Michael. **Night vision: exploring the infrared universe**. Cambridge University Press, 2013.
- 37 GRIFFITHS P.R, JAMES A. , **Fourier Transform Infrared Spectrometry**, Wiley, 2nd Edição, 2007.
- 38 HERSHEL, ESA, 2003-09-11. Apresenta texto sobre "**Why infrared astronomy is a hot topic**" Disponível em: <https://www.esa.int/Our_Activities/Space_Science/Herschel/Why_infrared_astronomy_is_a_hot_topic>. Acesso em: 11 fev. 2015.
- 39 MOMENTUM, **Far Infrared Medical Facts & Research Data**, Disponível em: <https://momentum98.com/farinfraredmedicalfacts.pdf> Acesso em: 11 fev. 2015.
- 40 Disponível em: <www.gta.ufrj.br/grad/98_2/joao/1000basex_f_.html>. Acesso em: 10 jan. 2018.
- 41 Disponível em: <www.commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png>. Acesso em: 10 jan. 2018.
- 42 VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2012.
- 43 SCHULMAN, Stephen G. **Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: physicochemical principles and practice**. Elsevier, 2017.
- 44 MEYER-ARENDT, Jurgen R. **Radiometry and photometry: Units and conversion factors**. Applied Optics, v. 7, n. 10, p. 2081-2084, 1968.
- 45 YOSHIZAWA, Toru. **Handbook of optical metrology: Principles and Applications**. CRC Press, 2015.
- 46 RYER, Alex; LIGHT, Visible. **Light measurement handbook**. 1997.
- 47 WYSZECKI, Gunter; STILES, Walter Stanley. **Color science**. New York: Wiley, 1982.
- 48 DE SILVA, Channa R. et al. **Adducts of lanthanide β -diketonates with 2, 4, 6-tri (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies**. Polyhedron, v. 26, n. 6, p. 1229-1238, 2007.
- 49 BUNZLI, J.C.G.; PIGUET, C.; **Taking advantage of luminescent lanthanide ions**, Chemical society reviews, v.34, p.1048–1077, 2005
- 50 BINNEMANS, K.; **Rare-earth beta-diketonates**, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth, v. 35, c. 225, 2005
- 51 CHEN, Zi-Yun; PENG, Meng-Xia. **Two Novel Lanthanide Coordination Polymers with Differently Bridging Pyridine-2, 4, 6-tricarboxylate Ligand**. Chemical Research in Chinese Universities, v. 25, n. 6, p. 796-800, 2009.

- 52 FANG, Junfeng et al. **Ligand effect on the performance of organic light-emitting diodes based on europium complexes.** Journal of luminescence, v. 124, n. 1, p. 157-161, 2007.
- 53 STRASSER, Andreas; VOGLER, Arnd. **Phosphorescence of gadolinium (III) chelates under ambient conditions.** Inorganica chimica acta, v. 357, n. 8, p. 2345-2348, 2004.
- 54 YOU, Bora et al. **Design of efficient electroluminescent lanthanide (III) complexes.** BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY, v. 22, n. 9, p. 1005-1008, 2001.
- 55 CHEN, F.; BIAN, Z.; HUANG, C.; **Progresses in electroluminescence based on europium(III) complexes,** Journal of Rare Earths, v. 27, n. 3, p.345-355, 2009
- 56 AHMED, Z.; AHMED DAR, W.; IFTIKHAR, K. **Synthesis and luminescence study of a highly volatile Sm(III) complex,** Inorganica Chimica Acta, v.392 , p. 446–453, 2012
- 57 FÖSTER, T. **10TH Spiers Memorial Lecture Transfer Mechanisms of Electronic Excitation.** Discussions of the Faraday Society, v. 27, p. 7 - 17, 1959
- 58 LIU, Guokui; JACQUIER, Bernard (Ed.). **Spectroscopic properties of rare earths in optical materials.** Springer Science & Business Media, 2006.
- 59 BUENZLI, Jean-Claude G. **On the design of highly luminescent lanthanide complexes.** Coordination Chemistry Reviews, v. 293, p. 19-47, 2015.
- 60 MOORE, Evan G.; SAMUEL, Amanda PS; RAYMOND, Kenneth N. **From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence.** Accounts of chemical research, v. 42, n. 4, p. 542-552, 2009.
- 61 ISHII, Hisao et al. **Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces.** Advanced materials, v. 11, n. 8, p. 605-625, 1999.
- 62 BRAUN, Slawomir; SALANECK, William R.; FAHLMAN, Mats. **Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces.** Advanced materials, v. 21, n. 14-15, p. 1450-1472, 2009.
- 63 SHARMA, B. L. (Ed.). **Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications.** Springer Science & Business Media, 2013.
- 64 LAMB, David Robert. **Electrical conduction mechanisms in thin insulating films.** Halsted Press, 1967.
- 65 NORDHEIM, L. **Electron emission in intense electric fields.** Proc. R. Soc. Lond. A, v. 119, n. 781, p. 173-181, 1928.
- 66 GRINBERG, Anatoly A. et al. **Space-charge-limited current in a film.** IEEE Transactions on Electron Devices, v. 36, n. 6, p. 1162-1170, 1989.
- 67 BURROWS, P. E.; FORREST, S. R. **Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices.** Applied Physics Letters, v. 64, n. 17, p. 2285-2287, 1994.

- 68 FORREST, Stephen R.; BRADLEY, Donal DC; THOMPSON, Mark E. **Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices**. *Advanced Materials*, v. 15, n. 13, p. 1043-1048, 2003.
- 69 D'ANDRADE, Brian W. et al. **Efficient White Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices**. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers*. Blackwell Publishing Ltd, 2007. p. 1026-1029.
- 70 SASSI, Mauro et al. **Near-infrared roll-off-free electroluminescence from highly stable diketopyrrolopyrrole light emitting diodes**. *Scientific reports*, v. 6, p. 34096, 2016.
- 71 WEI, Huibo et al. **Constructing lanthanide [Nd (III), Er (III) and Yb (III)] complexes using a tridentate N, N, O-ligand for near-infrared organic light-emitting diodes**. *Dalton Transactions*, v. 42, n. 24, p. 8951-8960, 2013.
- 72 ARCA, Francesco. **Organic photodiodes for industrial sensing and medical imaging**. 2013. Tese de Doutorado. Technische Universität München.
- 73 STREETMAN, Ben G. **Solid State Electronic Devices** Prentice Hall. New Jersey, 1995.
- 74 HINDERHOFER, Alexander; SCHREIBER, Frank. **Organic-organic heterostructures: concepts and applications**. *ChemPhysChem*, v. 13, n. 3, p. 628-643, 2012.
- 75 GÜNES, Serap; NEUGEBAUER, Helmut; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. **Conjugated polymer-based organic solar cells**. *Chemical reviews*, v. 107, n. 4, p. 1324-1338, 2007.
- 76 Park, B., Lee, J.-H., Chang, M. & Reichmanis, E. **Exciton Dissociation and Charge Transport Properties at a Modified Donor/Acceptor Interface: Poly(3-hexylthiophene)/Thiol-ZnO Bulk Heterojunction Interfaces**. *The Journal of Physical Chemistry C* v. 116, p.4252-4258, 2012.
- 77 SALZMANN, Ingo; HEIMEL, Georg. **Toward a comprehensive understanding of molecular doping organic semiconductors**. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 204, p. 208-222, 2015.
- 78 KIM, Do Young et al. **Organic infrared upconversion device**. *Advanced Materials*, v. 22, n. 20, p. 2260-2263, 2010.
- 79 LV, Wenli et al. **Organic near-infrared upconversion devices: Design principles and operation mechanisms**. *Organic Electronics*, v. 31, p. 258-265, 2016.
- 80 CHU, Xinbo et al. **Fast responsive and highly efficient optical upconverter based on phosphorescent OLED**. *ACS applied materials & interfaces*, v. 6, n. 21, p. 19011-19016, 2014.
- 81 SASSI, M. et al. **Near-infrared roll-off-free electroluminescence from highly stable diketopyrrolopyrrole light emitting diodes**, *Scientific Reports* v. 6, n. 34096, 2016.
- 82 HUANG, L. et al. **Platinum (II) azatetrabenzoporphyrins for near-infrared organic light emitting diodes**. *Applied Physics Letters*, v. 109, n. 23, p. 233302, 2016.

- 83 NIYAMA, Emy. **Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED**. 2008.
- 84 ZHANG, H. et al, **Semitransparent organic photovoltaics using a near-infrared absorbing cyanine dye**, Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 118, p. 157-164, 2013.
- 85 GHANN, W. et al. **Photophysical properties of near-IR cyanine dyes and their application as photosensitizers in dye sensitized solar cells**, Inorganica Chimica Acta, v. 467, p.123-131, 2017
- 86 XU, X. et al **Aggregation Control of Squaraines and Their Use as Near-Infrared Fluorescent Sensors for Protein**, Journal of Physical Chemistry B, v. 114, p. 8574–8580, 2010.
- 87 CHEN, G. et al. Temperature-dependent device performance of organic photovoltaic cells based on a squaraine dye, **Synthetic Metals**, v. 222, p. 293-298, 2016.
- 88 SARKER, A.K.; GUKANG, M.; DALHONG, J., **A near-infrared dye for dye-sensitized solar cell: Catecholate-functionalized zinc phthalocyanine**, Dyes and Pigments, v. 92, n.3, p. 1160-1165, 2012.
- 89 XU, H. et al. **Dye sensitization of polymer/fullerene solar cells incorporating bulky phthalocyanines**, Electrochimica Acta, v. 100, p. 214-219, 2013.
- 90 PANICKER, N.S. et al. **Optical and electrical characterization of tin(II) 2,3-naphthalocyanine thin films containing agglomerated spherical particles**, Physica B: Condensed Matter, v. 405, n.21, p. 4556-4560, 2010.
- 91 ZHANG, Hui et al. **Transparent organic photodetector using a near-infrared absorbing cyanine dye**. Scientific reports, v. 5, p. 9439, 2015.
- 92 LUMTEC, Disponível em: <<http://lumtec.com.tw/>> Acesso em: 22 jan. 2018.
- 93 SIGMA-Aldrich, Disponível em: < <http://sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acesso em 22 jan. 2018.
- 94 ZHANG, Z.-L.; JIANG, X.-Y.; XU, S.-H. **A White Emitting Organic Diode with a Doped Blocking Layer**. Chinese Physics Letters, v. 17, n 7, p. 534 - 536, 2000.
- 95 DONG,S.C.;XU,L.;TANG,C.W. **Chemical degradation mechanism of TAPC as hole transport layer in blue phosphorescent OLED**, Organic Electronics, v. 42, p. 379-386, 2017.
- 96 KIM,D.E. et al. **Characteristics of white OLED using Zn(phen) as a yellowish green emitting layer and BCP as a hole blocking layer**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 313–314, p. 320-323, 2008.
- 97 KIM,K.D. et al. **Enhanced performance of organic photovoltaics by TiO₂-interlayer with precisely controlled thickness between ZnO electron collecting and active layers**, Applied Surface Science, v. 279, n.15, p. 380-383, 2013.
- 98 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. **Organic electroluminescent diodes**. Applied Physics Letters, v. 51, p. 913 - 915, 1987.

-
- 99 JANG, J.G.; SHIN, S.H. **High efficiency green phosphorescent organic light emitting device with (TCTA/TCTA0.5TPBi0.5/TPBi): Ir(ppy)₃ emission layer**, *Thin Solid Films*, v. 517, n. 14, p. 4122-4126, 2009.
- 100 TANAKA, D et al, **Novel Electron-transport Material Containing Boron Atom with a High Triplet Excited Energy Level**, *Chinese Letters*, v.36, n. 2, p.262 - 263, 2007.
- 101 SEREVICIUS, T. et al. **Enhanced electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole-triazine derivative**, *Physical Chemistry Chemical Physics*, n. 38, 2013.
- 102 LEE, D.H. et al. **Improved efficiency and lifetime for green phosphorescent organic light-emitting diodes using charge control layer**, *Displays*, v. 35, n. 2, p. 79-83, 2014.
- 103 LI, X. et al. **CuPc/C60 bulk heterojunction photovoltaic cells with evidence of phase segregation**, *Organic Electronics*, v. 14, n. 1, p. 250-254, 2013.
- 104 EO, M. et al. **Polynorbornenes with pendant PCBM as an acceptor for OPVs: Ring-opening metathesis versus vinyl-addition polymerization**, *European Polymer Journal*, v. 51, p. 37-44, 2014.
- 105 LU, Z. et al. **Role of MoO₃-modified organic photovoltaic-type charge generation layer in tandem organic light-emitting diodes**, *Synthetic Metals*, v. 229, p. 47-51, 2017.
- 106 KURT-LESKER Company, Disponível em: <<https://www.lesker.com>> Acesso em: 22 jan. 2018.
- 107 PARK, S. Y. et al. **Enhanced electron injection in organic light-emitting devices using Al/LiF electrodes**. *Current Applied Physics*, v. 1, n. 1, p. 116-120, 2001.
- 108 KIM, H. et al. **Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices**. *Journal of Applied Physics*, v. 86, n. 11, p. 6451 -6461, 1999.
- 109 GORDON, Roy G. **Criteria for choosing transparent conductors**. *MRS bulletin*, v. 25, n. 8, p. 52-57, 2000.
- 110 KIM, J. S. et al. **Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance**. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 12, p. 6859 - 6870, 1998.
- 111 LEE, H.-C.; PARK, O. O. **Round pinholes in indium-tin-oxide thin films on the glass substrates: a Taguchi method analysis and theoretical approach to their origins**. *Vacuum*, v. 72, n. 4, p. 411 - 418, 2004.
- 112 KIM, J. S. et al. **Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance**. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 12, p. 6859 - 6870, 1998.

- 113 HOLZMUELLER, F. et al. **Co-evaporant induced crystallization of zinc phthalocyanine:C60 blends for solar cells**, *Organic Electronics*, v. 27, p. 133-136, 2015.
- 114 BALDO, M. A.; SOOS, Z. G.; FORREST, S. R. **Local order in amorphous organic molecular thin films**. *Chemical Physics Letters*, v. 347, p. 297 - 303, 2001.
- 115 PEREIRA, L. **Organic Light-Emitting Diodes The use of Rare-Earth and Transition Metals**, Editora: Taylor & Francis Group, LLC, p.116, 2012.
- 116 BOCKRIS, J. O'M; KHAN, S. U. M.; **Surface electrochemistry - a molecular level approach**. Plenum Press, New York, p. 78, 1983.
- 117 ECKHARDT, H. et al. **The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study**, *The Journal of Chemical Physics*, v.91, p. 1303, 1989.
- 118 KOHLER, A.; BASSLER,H. **Electronic Processes in Organic Semiconductors**, Editora: Wiley-VCH, p.168, 2015.
- 119 SAGER, W. F.; FILIPESCU, N.; SERAFIN, F. A. **Substituent effects on intramolecular energy transfer. I. Absorption and phosphorescence spectra of rare earth β -diketone chelates**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 69, n. 4, p. 1092-1100, 1965.
- 120 LIU, G.; JACQUIER, B.; **Spectroscopic properties of rare earths in optical materials**, Springer, cap.9, 2005.
- 121 AHMED, Z. et al. **Ytterbium β -diketonate complexes for near infra-red organic light-emitting devices**, *Thin Solid Films*, v. 620, p. 34–42, 2016.
- 122 AHMED, Z. et al. **Synthesis and NIR-optoelectronic properties of a seven-coordinate ytterbium tris b-diketonate complex with C_{3v} geometrical structure**, *Polyhedron* v. 117, p. 518–525, 2016.
- 123 YANG, B.; et al, **Compositional dependence of room-temperature Stark splitting of Yb^{3+} in several popular glass systems**, *OPTICS LETTERS*, n.7, v.39, 2014.
- 124 Dieke, G. H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**; Interscience: New York, 1968.
- 125 REGULACIO, Michelle D. et al. **Luminescence of Ln (III) dithiocarbamate complexes (Ln= La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy)**. *Inorganic chemistry*, v. 47, n. 5, p. 1512-1523, 2008.
- 126 AHMED, Z. et al. **Synthesis of a low-coordinate erbium (III) b-diketonate complex assembled by opto-electronically active 1,3-diphenyl-1,3-propanedione and triphenylphosphine oxide ligands**, *Polyhedron*, v. 119, p. 412-419, 2016.
- 127 ALPHA, Beatrice et al. **Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates: a photophysical study**. *Photochemistry and photobiology*, v. 52, n. 2, p. 299-306, 1990.
- 128 MAGENNIS, S. W. et al. **Time-dependence of erbium (III) tris (8-hydroxyquinolate) near-infrared photoluminescence: implications for organic light-emitting diode efficiency**. *Synthetic metals*, v. 138, n. 3, p. 463-469, 2003.

- 129 HU, Nan-Xing et al. **Novel high Tg hole-transport molecules based on indolo [3, 2-b] carbazoles for organic light-emitting devices.** *Synthetic Metals*, v. 111, p. 421-424, 2000.
- 130 MARTÍN-RAMOS, Pablo et al. **Charge transport and sensitized 1.5 μm electroluminescence properties of full solution-processed NIR-OLED based on novel Er (III) fluorinated β -diketonate ternary complex.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 19, p. 10020-10030, 2013.
- 131 BIAN, Z.; HUANG, C. **Electroluminescence Based on Lanthanide Complexes.** In: *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2010. p. 435-472.
- 132 JINNAI, K.; KABE, Ryota; ADACHI, Chihaya. **A near-infrared organic light-emitting diode based on an Yb (III) complex synthesized by vacuum co-deposition.** *Chemical Communications*, v. 53, n. 39, p. 5457-5460, 2017.
- 133 WEI, H. et al. **Constructing lanthanide [Nd (III), Er (III) and Yb (III)] complexes using a tridentate N, N, O-ligand for near-infrared organic light-emitting diodes.** *Dalton Transactions*, v. 42, n. 24, p. 8951-8960, 2013.
- 134 YANGA, Q.; et al **Double-emission-layer green phosphorescent OLED based on LiF-doped TPBi as electron transport layer for improving efficiency and operational lifetime,** *Synthetic Metals*, v.162 p.398–401, 2012.
- 135 WONG, T. C. et al. **Transient electroluminescence measurements on electron-mobility of N-arylbenzimidazoles.** *Chemical physics letters*, v. 334, n. 1-3, p. 61-64, 2001.
- 136 TANAKA, D.; **Novel eletron-transport Material contaning boron atom with a high triplet excited energy level,** *Chemistry letters*, v.36, n.2, 2007
- 137 REYES, R. et al. **Molecular electrophosphorescence in (Sm, Gd)- β -diketonate complex blend for OLED applications.** *Journal of Luminescence*, v. 134, p. 369-373, 2013.
- 138 CHU, Ta-Ya; SONG, Ok-Keun. **Hole mobility of N, N'-bis (naphthalen-1-yl)-N, N'-bis (phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents.** *Applied physics letters*, v. 90, n. 20, p. 203512, 2007.
- 139 YASUDA, Takeshi et al. **Carrier mobilities in organic electron transport materials determined from space charge limited current.** *Japanese journal of applied physics*, v. 41, n. 9R, p. 5626, 2002.
- 140 NENNA, G. et al. **A study on thermal degradation of organic LEDs using IR imaging.** In: *Macromolecular symposia*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2007. p. 326-332.
- 141 XIANG, C. et al. **A systematic study on efficiency enhancements in phosphorescent green, red and blue microcavity organic light emitting devices.** *Light: Science & Applications*, v. 2, n. 6, p. e74, 2013.

- 142 LIU, S.W.; WANG, J.K. **Charge mobility of mixed organic semiconductors: a NPB-AIQ3 study.** In: Organic Light Emitting Materials and Devices X. International Society for Optics and Photonics, 2006. p. 63331R.
- 143 ZHANG, H.; **Semitransparent organic photovoltaics using a near-infrared absorbing cyanine dye,** Solar Energy Materials & Solar Cells v. 118, p. 157–164, 2013.
- 144 ZHANG, H.; **Transparent Organic Photodetector using a Near-Infrared Absorbing Cyanine Dye,** SCIENTIFIC REPORTS, ed.5, p.9439, 2015.
- 145 MELQUÍADES, M. **Desenvolvimento de OLEDs sensíveis ao infravermelho para aplicações em sistemas de visão noturna,** Tese doutorado, Departamento de Física, UFJF, Juiz de Fora, 2017
- 146 JAILAUBEKOV, Askat E. et al. **Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics.** Nature materials, v. 12, n. 1, p. 66, 2013.
- 147 STREET, R. A. et al. **Interface state recombination in organic solar cells.** Physical Review B, v. 81, n. 20, p. 205307, 2010.
- 148 SLAYMAN, C. W.; FIGUEROA, L. **Frequency and pulse response of a novel high-speed interdigital surface photoconductor (IDPC).** IEEE Electron Device Letters, v. 2, n. 5, p. 112-114, 1981.
- 149 WENLI, LV. et al. **Organic near-infrared upconversion devices: Design principles and operation mechanisms.** Organic Electronics, v. 31, p. 258-265, 2016.
- 150 BLAZINIC, V. et al. **Photo-degradation in air of spin-coated PC 60 BM and PC 70 BM films.** Synthetic Metals, v. 241, p. 26-30, 2018.
- 151 HONG, Kihyon et al. **Optical properties of WO₃/Ag/WO₃ multilayer as transparent cathode in top-emitting organic light emitting diodes.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 115, n. 8, p. 3453-3459, 2011.
- 152 PARK, Sunghee et al. **Efficient Large-Area Transparent OLEDs Based on a Laminated Top Electrode with an Embedded Auxiliary Mesh.** ACS Photonics, v. 4, n. 5, p. 1114-1122, 2017.
- 153 www.fluxim.com/setfos-intro/ acessado no dia 26-05-2018
- 154 STRASSEL, Karen et al. **Squaraine Dye for a Visibly Transparent All-Organic Optical Upconversion Device with Sensitivity at 1000 nm.** ACS applied materials & interfaces, v. 10, n. 13, p. 11063-11069, 2018.
- 155 ROGALSKI, A.; CHRZANOWSKI, K. **Infrared devices and techniques (revision)** Metrology and Measurement Systems, v. 21, n. 4, p. 565-618, 2014.
- 156 KIM, D.Y. et al. **Organic infrared upconversion device.** Advanced Materials, v. 22, n. 20, p. 2260-2263, 2010.
- 157 RAND, B. et al. **Organic solar cells with sensitivity extending into the near infrared.** Applied Physics Letters, v. 87, n. 23, p. 233508, 2005.
- 158 JAILAUBEKOV, Askat E. et al. **Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics.** Nature materials, v. 12, n. 1, p. 66, 2013.

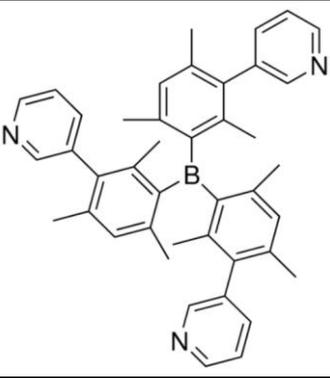
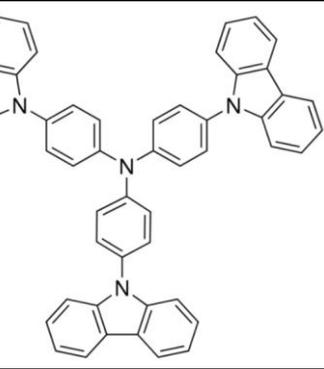
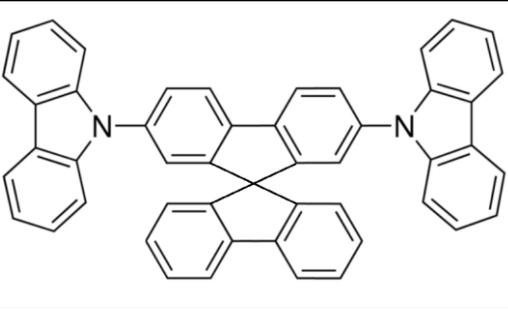
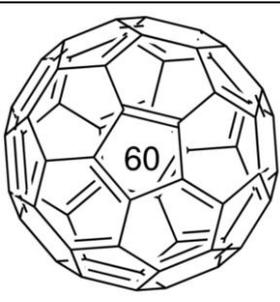
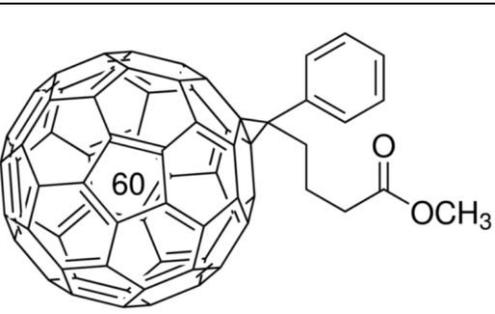
-
- 159 YAZMACIYAN, Aren et al. **Recombination Losses Above and Below the Transport Percolation Threshold in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells.** *Advanced Energy Materials*, p. 1703339, 2018.
- 160 NOURDINE, Ali et al. **Synthesis and characterization of fullerene based systems for photovoltaic applications: Evidence for percolation threshold.** *Polymer*, v. 52, n. 26, p. 6066-6073, 2011.

8.

Apêndice

A3.1 Lista de figuras

Moléculas transportadores de buracos	
	β -NPB
	TAPC
Molécula bloqueadores de buracos	
	BCP
Moléculas transportadores de elétrons	
	Alq ₃
	TPBi

	3TPYMB
Moléculas usadas como matrizes nas co-deposições	
	TcTa
	Spiro-2CBP
Moléculas aceitadores de elétrons	
	C ₆₀
	PC ₆₁ BM

A3.2 Limpeza de substratos

Os substratos para medidas de caracterização (ópticas e morfológicas) assim como os substratos destinados para a fabricação de dispositivos (vidro com ITO) passam por um rigoroso método de limpeza, o qual será descrito a seguir.

- I. Colocam-se os substratos em solução com detergente industrial detertec (Vetec), submetendo-os a um aquecimento até por 15min.
- II. Os substratos são enxaguados em água deionizada;
- III. Os substratos são imersos na solução de hidrofilição básica, que é preparada na proporção $4\text{H}_2\text{O} : 3 \text{NH}_4\text{OH} : 1 \text{H}_2\text{O}_2$. O volume a ser preparado depende da quantidade de material a ser limpo;
- IV. Os substratos são, novamente, enxaguados em água deionizada;
- V. São imersos em acetona, no ultrassom, por 15 minutos;
- VI. São imersos em álcool isopropílico, no ultrassom, por 15 minutos;
- VII. Finalmente, os substratos são mergulhados e armazenados num recipiente em álcool isopropílico.
- VIII. Para a utilização, aplica-se um jato de nitrogênio 99,995% obliquamente de forma a secá-los.

Os substratos de vidro com camada de ITO para fabricação de *OLEDs*, *OPV* e *OODs* seguiram todas as etapas de limpeza descritas acima. Logo em seguida é feito um tratamento de “ativação UV”, utilizando o equipamento *Novascan PSD*, no qual o substrato é tratado a 100°C durante 10min de forma simultânea a incidência de radiação ultravioleta. Este tratamento visa a melhoria das condições de condutividade e injeção de carga no ITO^[1].

Os substratos de quartzo e silício, destinados as medidas de espectroscopias de UV-Vis e fotoluminescência, e de espessura por perfilometria, seguiram as etapas I, II e V – VIII.

A3.3 Limpeza de vidrarias

Vidrarias em geral são utilizadas em diversas circunstâncias no laboratório. Desde o uso para preparações de soluções até o uso de balões volumétricos. Dependendo da forma como foi utilizado e do tipo de solvente, resíduos do material podem comprometer uma próxima utilização caso a limpeza anterior não tivesse sido realizada de forma adequada.

Apêndice

Para uma limpeza mais eficiente como, por exemplo, pequenos frascos com resíduos, uma solução de ácido nítrico foi preparada. As vidrarias são deixadas imersas durante o período noturno e no dia seguinte são realizados os passos I, V, VI e VIII.

A3.4 Voltametria Cíclica

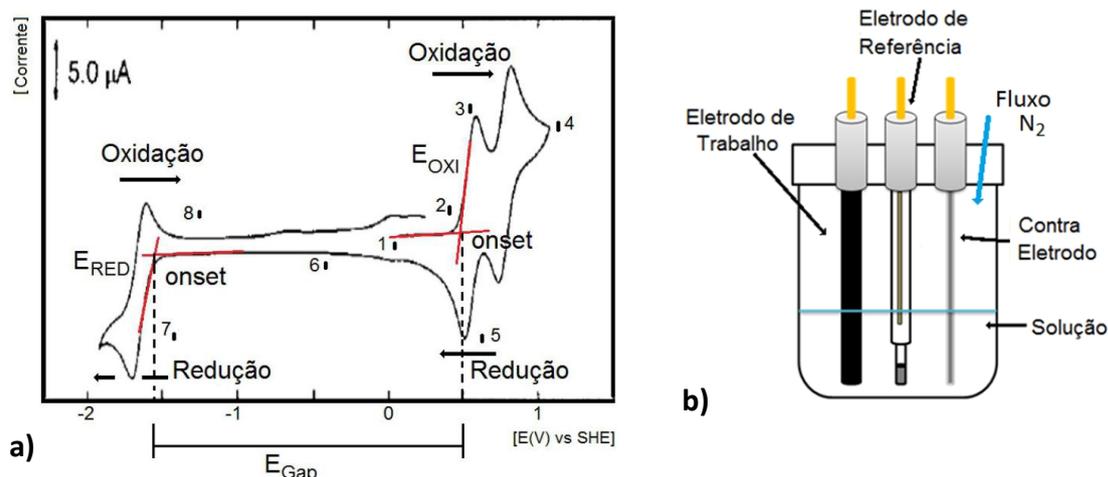
As soluções são preparadas e transferidas para a célula eletroquímica com concentrações de 10^{-3} M, volume de 10ml de ACN anidro e com o 193,7mg do eletrólito suporte, tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF6)^[iii]. Para a referência e a calibração do sistema foi usada a amostra de Ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^[iii], cujo perfil de voltamograma é bastante conhecido e por uso indicado como padrão pela IUPAC^[iv].

Inicialmente, é realizada uma medida de “branco”, consistindo em apenas o eletrólito suporte e o solvente, a fim de verificar as condições iniciais do sistema, entre elas, a presença ou não de impurezas. Em seguida, é realizada uma segunda medida, com uma segunda solução, contendo apenas uma amostra de Ferroceno. Uma vez identificados os sinais correspondentes, pode-se referenciar o sistema de medida em relação com a literatura^[iii].

Para a medição das amostras de interesse, novas soluções são preparadas com as mesmas condições de volume e eletrólito. A massa da amostra é medida de tal forma que a solução tenha uma concentração final de 10^{-3} M.

A solução na célula eletroquímica é submetida a uma purga de N_2 de 5 minutos a uma vazão de 1,5 L/minutos. Após purga, mede-se o potencial eletroquímico da amostra. A partir do voltamograma, conforme é apresentado na *Figura 3.7.a*, determina-se o potencial de oxidação ou redução.

Apêndice



A4.1 Comparação entre arquiteturas 1 e arquitetura 3

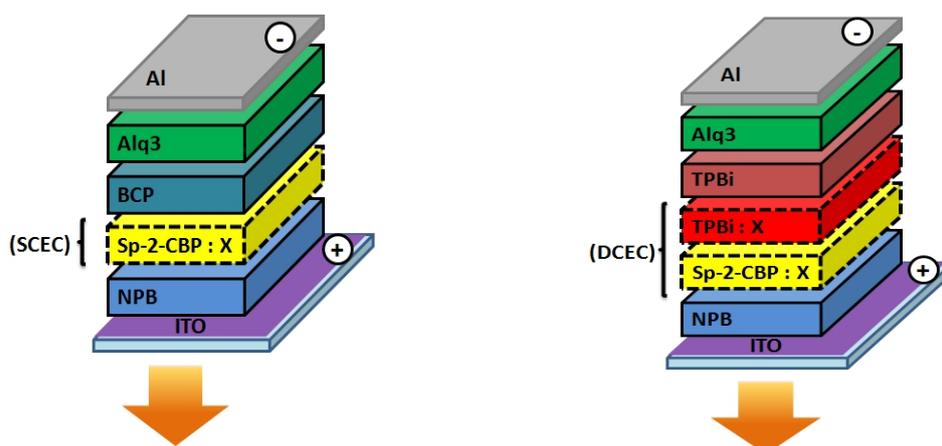


Fig A4.1 Esquemas representativos das duas arquiteturas utilizadas. a. arquitetura 1: Simple Camada Emissora Co-depositada (SCEC) b. arquitetura 2: Dupla Camada Emissora Co-depositada (DCEC).

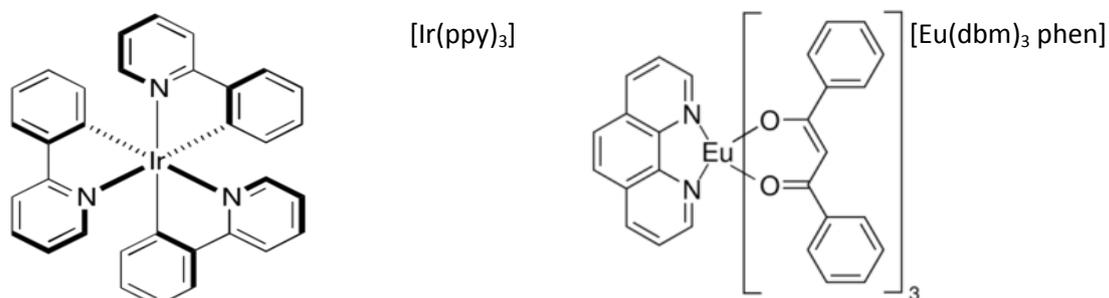


Fig A4.2 Fórmula química dos dopantes utilizados para a fabricação de OLEDs na arquitetura 1 de única camada emissora codepositada e a arquitetura 3 de dupla camada emissora codepositada. a. $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ b. $[\text{Eu}(\text{dbm})_3 \text{phen}]$.

Apêndice

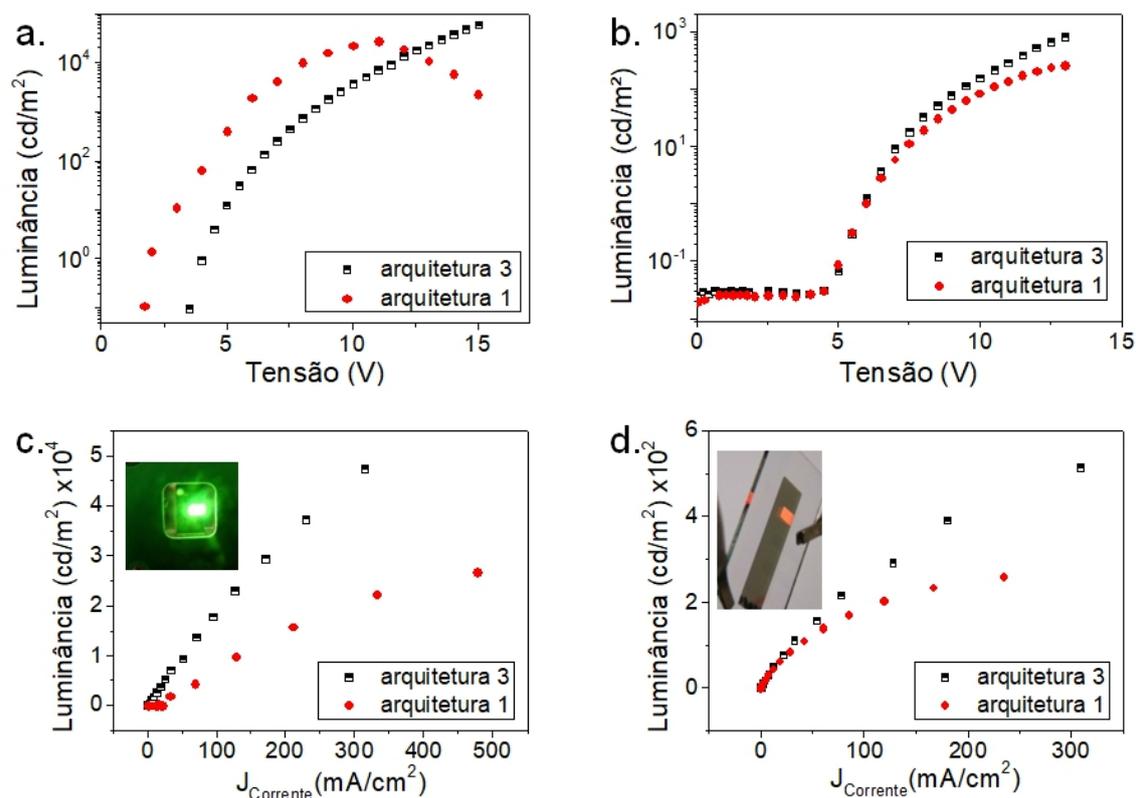


Fig A4.3 São apresentadas comparações entre os dois tipos de arquiteturas 1 e 3. Para o emissor [Ir(ppy)₃] são comparados as curvas de luminância para a tensão aplicada e as curvas de luminância vs densidade de corrente (a. c.). Para o emissor [Eu(dbm)₃ phen] são comparadas as curvas de luminância vs tensão aplicada e as curvas de luminância vs densidade de corrente (b. d.). As fotos inseridas exibem os OLEDs de arquitetura com dupla co-deposição

- i LI, C. N. et al. **Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments.** *Thin Solid Films*, v. 477, n. 1 - 2, p. 57 - 62, 2005.
- ii SAWYER, D. T.; SOBKOWJAK, A.; ROBERTS, J. L. **Electrochemistry for Chemists.** 2. ed. New York: Wiley, 1995.
- iii CARDONA, C. M. et al. **Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications.** *Advanced Materials*, v. 23, n. 20, p. 2367 - 2371, 2011.
- iv GAGNE, R. R.; KOVAL, C. A.; LIENSKY, G. C. **Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements.** *Inorganic Chemistry*, v. 19, n. 9, p. 2854 - 2855, 1980.