



Juan David Nieto García

**Filmes finos de ftalocianinas e naftalocianinas usados
como camadas sensíveis ao NIR para fabricação de
dispositivos orgânicos de up-conversion**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Física pelo Programa
de Pós-Graduação em Física, do Departamento de
Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro,
outubro de 2023



Juan David Nieto García

**Filmes finos de ftalocianinas e naftalocianinas usados
como camadas sensíveis ao NIR para fabricação de
dispositivos orgânicos de up-conversion**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Cristiano Legnani

UFJF

Prof. Renan Lira de Farias

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de outubro de 2023

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

Juan David Nieto García

Graduou-se em Física na Universidad del Altántico (Barranquilla, Colombia) em 2021.

Ficha Catalográfica

Nieto, Juan David García

Filmes finos de ftalocianinas e naftalocianinas usados como camadas sensíveis ao NIR para fabricação de dispositivos orgânicos de up-conversion / Juan David Nieto García; orientador: Marco Cremona. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2023.

80 f.: il. color ; 30 cm

1. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2023.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Dissertações. 2. Eletrônica orgânica. 3. Filmes Finos. 4. Infravermelho Próximo. 5. Ftalocianinas e Naftalociananinas. 6. Organic Up-Conversion Devices. I. Cremona, Marco. II Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Kirenia e Juan Carlos, e ao meu irmão Juan José pelo apoio e amor incondicional mesmo a distância.

Ao meu orientador, Professor Dr. Marco Cremona, pelos ensinamentos, por me permitir contar com ele nos dias mais frustrantes do mestrado e por reforçar a importância da disciplina e da perseverança.

Aos meus colegas e amigos do LOEM: Aline, Arthur, Tomás, Daniel e Rafael. Foi uma experiência verdadeiramente gratificante ter compartilhado com vocês o meu tempo no laboratório.

À galera do Piauí e colegas da pós: Lanna, Thais, Caique, Livio, João e Lucas, acho que não poderia ter caído num grupo melhor. Obrigado pelos cafés, pelas anedotas e pelas conversas existenciais sobre nosso caminho na física.

As minhas amigas da Colômbia no Rio, Jessica e Emi, vocês são pessoas incríveis.

Finalmente ao Departamento de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio, à CAPES e ao CNPq pelo suporte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Agradeço pelo suporte financeiro e isenção de mensalidade.

Resumo

Nieto, Juan David; Cremona, Marco. **Filmes finos de ftalocianinas e naftalocianinas usados como camadas sensíveis ao NIR para fabricação de dispositivos orgânicos de up-conversion.** Rio de Janeiro, 2023. 80p. Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Os dispositivos orgânicos de conversão ascendente são dispositivos eletrônicos que convertem luz infravermelha em luz visível. Para isso, utilizam fotodetectores orgânicos com bandas de absorção na faixa do infravermelho próximo (NIR) que absorvem fótons de baixa energia e, utilizando uma determinada arquitetura de filmes finos orgânicos capazes de transportar, bloquear e recombinar portadores de carga, emitem fótons de mais alta energia na faixa visível. Nos últimos anos, os OUDs tornaram-se candidatos-chave para uma ampla gama de aplicações em medicina, comunicação óptica, segurança, sensores químicos e biológicos, entre outras. O caminho percorrido até hoje na construção desses dispositivos é consideravelmente curto, devido à sua complexidade de fabricação e aos desafios técnicos necessários para alcançar boas eficiências e estabilidade operacional, motivo pelo qual tem poucos trabalhos na literatura. Pelo anterior, esse trabalho visou contribuir na pesquisa dos OUDs, explorando seu funcionamento desde novas arquiteturas não reportadas. Assim, foram fabricados OUDs por deposição térmica resistiva com diferentes ftalocianinas e naftalocianinas como camadas fotodetectoras: a ftalocianina de estanho SnPc, a naftalocianina de estanho SnNc e a ftalocianina de cloroalumínio ClAlPc, todas apresentando bandas de absorção no NIR. Uma vez fabricados os dispositivos foram caracterizados do ponto de vista elétrico (curvas de corrente em função da voltagem) e óptico (luminância) no Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM). Como resultado, a naftalocianina SnNc apresentou os melhores parâmetros de desempenho: densidade de corrente da ordem de 10^{-2} mA/cm^2 , razão de brilho L_{NIR}/L_{DARK} por volta de 2350 em 12 V e eficiência de conversão fóton-fóton de 4,8%. Os demais compostos, SnPc e ClAlPc, também apresentaram resultados favoráveis para seus parâmetros, atingindo eficiências de conversão fóton-fóton de 3,7% e 3,4% respectivamente.

Palavras-chave

Organic Up-Conversion Devices; fotodetector; NIR, ftalocianinas; naftalociananinas.

Abstract

Nieto, Juan David; Cremona, Marco. **Thin films of phthalocyanines and naphthalocyanines used as NIR-sensitive layers for fabrication of organic up-conversion devices.** Rio de Janeiro, 2023. 80p. Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Organic Up-Conversion Devices (OUDs) are electronic devices that convert infrared light into visible light. To achieve this, they utilize organic photodetectors with absorption bands in the near-infrared (NIR) range that absorb low-energy photons. By using a specific architecture of organic thin films capable of transporting, blocking, and recombining charge carriers, they emit higher-energy photons in the visible range. In recent years, OUDs have become key candidates for a wide range of applications in medicine, optical communication, security, chemical and biological sensors, among others. The path taken so far in the construction of these devices is considerably short due to their manufacturing complexity and the technical challenges required to achieve good efficiencies and operational stability. This is why there are few works in the literature on this subject. Given this context, this work aimed to contribute to the research on OUDs by exploring some characteristics and investigating their operation using previously unreported architectures. Thus, OUDs were fabricated by resistive thermal deposition using different phthalocyanines and naphthalocyanines as photodetector layers: tin phthalocyanine SnPc, tin naphthalocyanine SnNc, and chloroaluminum phthalocyanine ClAlPc, all presenting absorption bands in the NIR. Once the devices were fabricated, they were characterized from an electrical perspective (current-voltage curves) and an optical perspective (luminance) at the Molecular Optoelectronics Laboratory (LOEM). As a result, naphthalocyanine SnNc exhibited the best performance parameters: current density of the order of 10^{-2} mA/cm^2 , brightness ratio $L_{\text{NIR}}/L_{\text{DARK}}$ of around 2350 at 12 V, and photon–photon conversion efficiency of 4.8%. The other compounds, SnPc and ClAlPc, also showed favorable results for their parameters, achieving photon–photon conversion efficiencies of 3.7% and 3.4%, respectively.

Keywords

Organic Up-Conversion Devices; photodetector; NIR, phthalocyanines; naphthalocyanines.

Sumário

1 Introdução	14
1.1. Objetivo Geral	18
1.2. Objetivos Específicos	18
2 Organic Up-Conversion Devices (OUDs)	20
2.1. Eletrônica Orgânica e Semicondutores Orgânicos	20
2.1.1. Princípio físico de condução elétrica em SO	22
2.1.2. Princípio físico de emissão radiativa em SO	24
2.2. OUDs: Junção Dispositivo Orgânico de Fotodeteção (OPD) e Diodo Emissor de Luz Orgânico (OLED)	26
2.2.1. Mecanismo de funcionamento dos NIR-OUDs	27
2.2.2. Mecanismo de funcionamento de um OPD	29
2.2.3. Mecanismo de funcionamento de um OLED	33
3 Materiais e Métodos Experimentais	35
3.1. Método de Fabricação: deposição por evaporação termorresistiva (DET)	36
3.1.1. Codeposição por evaporação térmica (CET)	39
3.1.2. Parâmetros de deposição	40
3.2. Métodos de caracterização	40
3.2.1. Perfilometria de filmes finos	40
3.2.2. Espectroscopia de absorção UV–Vis–NIR	41
3.2.3. Caracterização elétrica e fotométrica	41
3.2.4. Parâmetros de caracterização	43
3.3. Materiais usados	44
3.3.1. Ftalocianinas e Naftalocianinas	44
3.3.2. Arquitetura dos dispositivos fabricados	46
3.4. Preparação de substratos	50
3.5. Especificações de fabricação	50
4 Resultados e Discussão	52

4.1. OUD com fotodetector baseado em SnPc	52
4.1.1. Espectro de absorção SnPc	52
4.1.2. Caracterização elétrica e medidas de Luminância	53
4.1. OUDs com fotodetector baseado em SnNc	59
4.1.1. Espectro de absorção SnNc	59
4.1.2. Caracterização elétrica e medidas de Luminância	60
4.2. OUDs com fotodetector baseado em ClAlPc	64
4.2.1. Espectro de absorção ClAlPc	64
4.2.2. Caracterização elétrica e medidas de Luminância	65
5 Conclusões	71
6 Referências bibliográficas	73

Lista de Figuras

Figura 2.1 Estrutura molecular de (a) polímeros conjugados e (b) pequenas moléculas.	21
Figura 2.2 (a) Representação de orbitais moleculares <i>pz</i> e <i>sp²</i> para dois átomos de carbono e (b) para dois átomos de carbono interagindo, onde aparecem a formação de ligações tipo σ e π	22
Figura 2.3 Mecanismo de transporte <i>hopping</i> , que explica o deslocamento de portadores de cargas entre semicondutores orgânicos através dos níveis energéticos HOMO e LUMO.	23
Figura 2.4 Níveis de energia HOMO e LUMO em materiais orgânicos e formação de estados singlete e tripleto.	25
Figura 2.5 Transições energéticas de emissão para fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) e fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) em Semicondutores Orgânicos.	26
Figura 2.6 OUD formado por um OPD e um OLED.	27
Figura 2.7 Esquema de funcionamento de um OUD e definição de cada camada que conforma o dispositivo. CBB: Camada Bloqueadora de Buracos, CGC: Camada Geradora de Cargas, CTB: Camada Transportadora de Buracos, CBE: Camada Bloqueadora de Elétrons e CE: Camada Emissora.	28
Figura 2.8 Mecanismo de formação do éxciton no OPV: I. Absorção de fótons, II. Formação do éxciton, III. Aproximação do éxciton na interface	31
Figura 2.9 Mecanismo de formação do éxciton no OUD: IV. Dissociação do éxciton e V. Transporte das cargas.	32
Figura 2.10 Disposições de formatos de OPV. (a) Estrutura de bicamada. (b) Estrutura de mistura. (c). Estrutura de superposição mistura-bicamada.	32
Figura 2.11 Diagrama de Energia com os processos de (I) injeção de carga, (II) transporte, (III) formação do éxciton e (IV) recombinação e emissão de luz. (I) CTE: Camada Transportadora de Elétrons, (II) CBB: Camada Bloqueadora de Buracos, (III) CE: Camada Emissora, (IV) CBE: Camada Bloqueadora de Buracos e CTB: Camada Transportadora de Buracos.	33
Figura 3.1 Diagrama representativo da técnica Deposição por evaporação termorresistiva (DET).	36
Figura 3.2 Sistemas de <i>Glove Boxes</i> MBraun disponíveis no LOEM.	37
Figura 3.3 Câmara de vácuo disponível no LOEM. As setas vermelhas indicam os sensores que recebem as informações de taxa e espessura de deposição; as marcações brancas indicam as posições em que os cadinhos são colocados.	38

Figura 3.4 Montagem experimental para medições de tensão, corrente e brilho.	42
Figura 3.5 Modos de medição (a) ON (no NIR) e (b) OFF (no Dark) da montagem experimental.	42
Figura 3.6 (a) Arquitetura D1 com OPD baseado em SnPc e camada emissora CBP:Ir(ppy) ₃ (b) Níveis de Energia para arquitetura D1 e camada emissora CBP:Ir(ppy) ₃ .	48
Figura 3.7 (a) Arquitetura D1 com OPD baseado em SnPc e camada emissora TcTa:Ir(ppy) ₃ (b) Níveis de Energia para arquitetura D1 e camada emissora TcTa:Ir(ppy) ₃ .	48
Figura 3.8 (a) Arquitetura D2 com OPD baseado em SnNc (b) Níveis de Energia para arquitetura D2.	48
Figura 3.9 (a) Arquitetura D3 com OPD baseado em ClAlPc e camada transportadora TAPC (b) Níveis de Energia para arquitetura D3 e camada transportadora TAPC.	49
Figura 3.10 (a) Arquitetura D3 com OPD baseado em ClAlPc e camada transportadora β -NPB (b) Níveis de Energia para arquitetura D3 e camada transportadora de buracos β -NPB.	49
Figura 3.11 Substrato de vidro ITO litografado de fábrica com dimensões 15 mm x 25 mm. A área verde é a representação de um OUD correspondente a uma das três pernas dos dispositivos que podem ser testados.	49
Figura 4.1 Espectro de absorção para filmes finos de SnPc e SnPc:C60.	53
Figura 4.2 Curvas de (a) Luminância e (b) Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD com fotodetector baseado em SnPc:C60 e camada emissora CBP:Ir(ppy) ₃ .	54
Figura 4.3 Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em SnPc:C60 e camada emissora CBP:Ir(ppy) ₃ .	55
Figura 4.4 Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em SnPc:C60 e camada emissora CBP:Ir(ppy) ₃ usando um laser de 780 nm. ...	55
Figura 4.5 Curvas de (a) Luminância e (b) Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD com fotodetector baseado em SnPc:C ₆₀ e camada emissora TcTa:Ir(ppy) ₃ usando um laser de 780 nm e um de 830 nm.	57
Figura 4.6 Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em SnPc:C ₆₀ e camada emissora TcTa:Ir(ppy) ₃ .	58
Figura 4.7 Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em SnPc:C ₆₀ e camada emissora TcTa:Ir(ppy) ₃ para os dois lasers usados.	58
Figura 4.8 Espectro de absorção para filmes finos de SnNc e SnNc:C ₆₀ .	60

- Figura 4.9** Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD D2 com fotodetector SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ para um laser de 830 nm..... 60
- Figura 4.10** Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃..... 61
- Figura 4.11** Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ usando um laser de 830 nm..... 62
- Figura 4.12** Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD D2 com fotodetector SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ para um laser de 830 nm e um de 780 nm..... 63
- Figura 4.13** Curvas **(a)** Razão ON/OFF e **(b)** Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ para um Laser de 830 nm e um de 780 nm. 63
- Figura 4.14** Espectro de absorção para filmes finos de ClAlPc e ClAlPc:C₇₀. 65
- Figura 4.15** Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD com fotodetector ClAlPc:C₇₀ e camada transportadora TAPC para um laser de 780 nm e um de 830 nm..... 65
- Figura 4.16** Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em ClAlPc:C₇₀ e camada transportadora TAPC..... 66
- Figura 4.17** Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD com fotodetector ClAlPc:C₇₀ e camada transportadora β -NPB para um laser de 780 nm e um de 830 nm. 67
- Figura 4.18** Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em ClAlPc:C₇₀ e camada transportadora β -NPB. 68
- Figura 4.19** Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em ClAlPc:C₇₀ e camada transportadora β -NPB usando um laser de 780 nm... 68
- Figura 4.20** Comparação das Eficiências de Conversão fóton-fóton η_{con} entre todos os dispositivos fabricados e os reportados na literatura..... 70

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Revisão bibliográfica de Ftalocianinas (Pc) e Naftalocianinas (Nc) e suas bandas de absorção	17
Tabela 3.1 Ficha técnica SnPc.....	45
Tabela 3.2 Ficha técnica SnNc.	45
Tabela 3.3 Ficha técnica ClAlPc.	45
Tabela 3.4 Outros materiais orgânicos usados no desenvolvimento dos OUDs. ..	46
Tabela 3.5 Arquiteturas de OUDs construídas durante o trabalho.	47
Tabela 3.6 Parâmetros de deposição dos materiais utilizados.	51
Tabela 4.1 Comparação entre os principais resultados dos OUDs D1 medidos usando um Laser de 780 <i>nm</i>	59
Tabela 4.2 Comparação de parâmetros entre os resultados dos OUDs D2 medidos.	64
Tabela 4.3 Comparação de parâmetros entre os resultados dos OUDs D2 medidos usando um Laser de 830 <i>nm</i> e 780 <i>nm</i>	69
Tabela 4.4 Comparação dos dispositivos fabricados nesse trabalho.	70

1

Introdução

Uma nova revolução tecnológica tem adquirido maior impulso nas últimas décadas pelo constante contato que o ser humano tem com dispositivos eletrônicos na sua vida cotidiana. Assim, a indústria eletrônica tem se preocupado cada vez mais em melhorar as características e performance dos aparelhos, visando tornar os dispositivos mais flexíveis, finos, portáteis e econômicos na fabricação. A eletrônica inorgânica, constituída principalmente por dispositivos baseados em semicondutores inorgânicos, tem sido até hoje protagonista dessa revolução. No entanto, além das desvantagens intrínsecas dessa tecnologia (altos custos de materiais e fabricação), também ocorreram perturbações comerciais devido à pandemia, à crise dos semicondutores [1] e às implicações ambientais cada vez mais relevantes que são consequências da fabricação desses dispositivos, pelo qual é importante explorar novos caminhos que atendam às demandas da indústria e da humanidade.

Gupta *et al* (2020) reportaram que a fabricação de dispositivos eletrônicos é uma das fontes dominante de emissões de dióxido de carbono no mundo, a pesquisa incluiu relatórios sobre as maiores empresas de tecnologia, incluindo TSMC, Intel, Google, Microsoft, Facebook e Apple [2], as quais com as políticas de despoluição e descontaminação global atuais têm que se preocupar em implementar soluções para o problema. Nesse sentido, pesquisadores e cientistas têm proposto o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em semicondutores orgânicos como estratégia para suprir as necessidades da indústria, esperando fornecer um desempenho próximo frente aos seus competidores, características físicas promissoras e técnicas de manufatura menos agressivas com o meio ambiente [3].

O começo da pesquisa de semicondutores orgânicos remonta ao ano de 1977, com a descoberta dos polímeros condutores feita pelos pesquisadores Hideki Shirakawa, Alan Heeger e Alan MacDiarm, premiados com o Nobel em Química no ano 2000 pelo seu trabalho: *Synthesis Of Electrically Conducting Organic*

Polymers [4]. Anos mais tarde, surgiram pesquisas mostrando que os semicondutores orgânicos podiam ser dopados e usados como materiais eletricamente ativos [5]. Como um dos primeiros resultados de aplicações no novo mundo da Eletrônica Orgânica, são reportados os Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (OFETs) no ano 1986, construídos com uma lâmina semicondutora baseada em tiofeno [6]. Foi no começo de 2000, quando a Philips apresentou o *Sensotec Philishave* como o primeiro produto no mercado baseado na tecnologia OLED (*Organic Light Emitting Diodes*) [7].

Assim, a revolução orgânica trouxe consigo uma ampla variedade de materiais para serem sintetizados, misturados e testados quanto a seu uso no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos, como OLEDs, OFETs, OPVs (*Organic Photovoltaic Devices*), entre outros. Até hoje, ainda são desenvolvidos e estudados dispositivos emissores de luz que apresentam melhores propriedades e são implementados para seu uso comercial. Marcas como LG e a SAMSUNG já têm produtos no mercado baseados na tecnologia OLED.

Como cientistas no campo da eletrônica orgânica, ainda temos um longo percurso pela frente para compreender não apenas o funcionamento dos materiais orgânicos, mas também como interagem com o ambiente e como se integram em aplicações do mundo real. É neste ponto que os OPVs surgem como objeto de estudo. Em comparação com outros dispositivos da mesma família da eletrônica orgânica, há menos trabalhos publicados na literatura sobre OPVs, e seu desempenho ainda oferece uma ampla margem para melhorias.

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos são dispositivos eletrônicos que convertem a energia da luz solar em eletricidade por meio da absorção de fótons. Eles têm sido uma área de pesquisa intensiva na eletrônica orgânica, focando principalmente na absorção de luz na faixa visível do espectro eletromagnético e sua conversão em eletricidade. Com o avanço da pesquisa, foram descobertos materiais orgânicos capazes de absorver não apenas na região visível do espectro (380 – 700 nm), mas também no espectro infravermelho próximo NIR (750 – 1200 nm). Esses novos materiais, como ftalocianinas e naftalocianinas, proporcionaram a criação dos *Organic up-conversor devices* (Dispositivos Orgânicos de Up-Conversion, OUDs). Os OUDs representam uma evolução dos OPVs, pois, além de converterem fótons em eletricidade, possuem a capacidade única de absorver fótons no NIR e transformar essa energia em fótons visíveis. Essa característica é de

extrema importância, pois amplia suas possíveis aplicações em visão noturna, segurança, comunicação óptica, monitoramento ambiental, sensores químicos e biológicos [10].

O trajeto percorrido até o momento pelos OUDs, é consideravelmente curto. Os primeiros dispositivos reportados foram feitos por Franky So e colaboradores [11], que depositaram termicamente um fotodetector baseado em SnPc (ftalocianina de estanho) dopado com C₆₀ (fulereno) como fotodetector orgânico e um OLED baseado no Ir(ppy)₃ (emissor eletroluminescente) com CBP (material transportador de buracos). Conseguindo um conversor do NIR para luz visível (490 – 570 nm) com uma eficiência máxima de conversão fóton–fóton de 2.7% a 15 V e uma luminância de 853 cd m⁻². As medidas foram feitas sob irradiação infravermelha de 830 nm (e densidade de potência de 14,1 mW/cm²), ou seja, a luminância e a corrente foram medidas em função da voltagem enquanto o dispositivo era irradiado por esta fonte. O desafio deles foi usar uma camada sensibilizadora NIR com propriedades de transporte baixas o suficiente para manter o OUD desligado na ausência de excitação IR, sendo usada uma camada de SnPc:C₆₀ para cumprir este requerimento.

No ano 2011, o mesmo grupo de pesquisa dirigido por Franky So, na Universidade da Florida, construiu um OUD híbrido do IR para o verde baseado em nanocristais de PBSe e ZnO [12]. A eficiência máxima de conversão de fóton para fóton obtida no comprimento de onda de pico de 1,3 μm foi de 1,3%. Ter alcançado eficiências menores demonstra que ainda devem ser explorados caminhos que melhorem a eficiência desses dispositivos.

Assim, a eficiência e a sensibilidade dos dispositivos de conversão de luz infravermelha para luz visível ainda são consideravelmente baixas. Eficiências reportadas dificilmente superam o 10%, apontando a que o brilho e a vida útil desses dispositivos precisam continuar sendo estudados e otimizados [13], a fim de alcançar uma alta eficiência de conversão, uma baixa voltagem sob incidência infravermelha e uma ampla banda de detecção no NIR.

Uns dos caminhos pelos quais pretende-se continuar com a pesquisa de OUDs é através do uso de pequenas moléculas pertencentes à família de semicondutores orgânicos que têm sido de especial interesse dos pesquisadores por possuir bandas de absorção no infravermelho, as Ftalocianinas (Pc) e Naftalocianinas (Nc) [14][15][16]. Essas moléculas apresentam absorção na região ~ 550 – 850 nm, o

que as torna ideais para funcionar como camada fotossensível em OUDs. Entre as mais conhecidas são reportadas: cobre (II) ftalocianina (CuPc) [17], chumbo (II) ftalocianina (PbPc) [18] e ftalocianina de cloroalumínio (ClAlPc) [19]. A Tabela 1.1 apresenta uma síntese da revisão bibliográfica realizada sobre esses materiais e sua banda de absorção λ_{abs} no NIR.

Tabela 1.1 Revisão bibliográfica de Ftalocianinas (Pc) e Naftalocianinas (Nc) e suas bandas de absorção

Material	λ_{abs} (nm)	Referencia
Ftalocioanina de estanho (SnPc)	850	[11]
Ftalocianina de Cobre (CuPc)	610	[17]
Ftalocianina de chumbo (PbPc)	750	[18]
Ftalocianina cloroalumínio (ClAlPc)	750	[19]
Hexadecafluoroftalocianina de cobre (F ₁₆ CuPc)	800	[20]
Dicloreto de naftalocianina (OSnNcCl ₂)	750	[21]
Naftalocianina de estanho (SnNc)	850	[22]

Em 2017, no Laboratório de Eletrônica Molecular LOEM da PUC-Rio, Melquiades e colaboradores [22] fabricaram um OUD com camadas Al/Alq3/NBP/SnNc:C₆₀/ITO pelo método de evaporação térmica resistiva. O OUD fabricado apresentou uma luminância superior a 6000 cd/m^2 usando uma incidência NIR de 830 nm, e de 555 cd/m^2 quando não havia incidência do laser nele. Foi reportada uma eficiência de conversão fóton–fóton de 0,45% em 13 V e densidades de corrente até 22,5 mA/cm^2 . Entre as expectativas que poderiam ser investigadas a partir deste trabalho estavam melhorar a eficiência de conversão e procurar maneiras de minimizar a densidade de corrente quando o dispositivo não estava sob radiação infravermelha.

Por outro lado, Lee *et al.* (2020), da Universidade Nacional de Ciência e Tecnologia de Taiwan, fabricaram um OUD com camadas Ag/BPhen/ClAlPc:C₇₀/TAPC, a partir da Ftalocianina de Cloroalumínio (ClAlPc)

e Fulereo (C_{70}). Entre os resultados importantes foi revelado que, sob radiação no comprimento de onda de 730 nm , o dispositivo alcançou uma baixa densidade de corrente de $1,15 \times 10^{-9}\text{ A cm}^{-2}$ e uma eficiência quântica externa de 74,6%, com uma capacidade de resposta de $0,439\text{ A W}^{-1}$ em -2 V de polarização. Sob radiação infravermelha a densidade de corrente estava da ordem de 10^{-2} A cm^{-2} para o mesmo valor de tensão, o que torna o fotodetector utilizado um bom candidato para a construção deste tipo de dispositivo [23].

De acordo com o anterior, a fim de contribuir com o avanço da tecnologia de OUDs conversores do infravermelho para o visível, nossa pesquisa pretendeu estudar novos OUDs baseados na família de Ftalicianinas e Naftalocianinas, partindo de novas arquiteturas visando um possível desenvolvimento de aplicações reais. Os materiais selecionados (SnPc, SnNc e ClAlPc) para o presente estudo foram escolhidos porque, além de serem comerciais, apresentavam bandas de absorção próximas aos valores de comprimento de onda dos lasers infravermelhos que possuímos no laboratório LOEM (780 nm e 830 nm).

Assim, o presente trabalho está dividido em cinco capítulos. No capítulo 2, vamos estudar a teoria e os conceitos que nos permitirão entender o comportamento físico dos OUDs, os seus métodos de fabricação e suas técnicas de caracterização. No capítulo 3 abordaremos detalhes sobre os materiais usados e os métodos experimentais. No capítulo 4 discutiremos os resultados de nossos dispositivos fabricados e sua caracterização. Finalmente, no capítulo 5, se estabelecem as conclusões.

1.1. Objetivo Geral

Fabricar, caracterizar e comparar OUDs com diferentes camadas fotodetectoras baseadas em Ftalocianinas (Pc) e Naftalocianinas (Nc) para explorar suas características ópticas e elétricas.

1.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar as camadas fotodetectoras usando Espectroscopia de Absorção para confirmar suas bandas na região NIR.

- Calibrar filmes finos baseados em Sn e Pc usando perfilometria de superfícies.
- Fabricar OUDs com camadas fotodetectoras usando Deposição por Evaporação Termorresistiva (DET).
- Caracterizar e comparar os OUDs através de medidas ópticas e elétricas.

2 Organic Up-Conversion Devices (OUDs)

Neste capítulo, vamos estudar conceitos gerais diretamente relacionados aos objetos de estudo deste trabalho, os conversores do infravermelho para o visível. Ao longo do capítulo veremos uma breve introdução sobre Eletrônica Orgânica e semicondutores orgânicos para, em seguida, passarmos aos OUDs e seu princípio de funcionamento, fabricação e caracterização.

2.1. Eletrônica Orgânica e Semicondutores Orgânicos

A Eletrônica Orgânica (EO) tem sido consolidada nos últimos anos como uma possível revolução tecnológica para a indústria elétrica e eletrônica por ser capaz de substituir semicondutores inorgânicos por semicondutores orgânicos (SO), apresentando resultados próximos – em alguns casos melhores – do que oferece a eletrônica convencional que conhecemos até hoje [24] [25]. O fato de ser na maioria das vezes mais eficiente em termos energéticos, demandar menos recursos físicos na produção e gerar menos resíduos de descarte faz da EO uma candidata atraente para a produção de dispositivos e peças eletrônicas que usamos em aparelhos eletrônicos do dia a dia: diodos, transistores, sensores fotovoltaicos, entre outros, todos tendo como protagonista principal os semicondutores orgânicos [26].

Os materiais em geral podem ser classificados de acordo a sua condutividade elétrica: como isolantes, condutores e semicondutores. Estes últimos são de especial interesse tanto para a física quanto para a ciência dos materiais, porque, em função de diferentes condições (temperatura, radiação incidente, campo elétrico, campo magnético), podem se comportar como condutores ou como isolantes, o que os torna ideais para o desenvolvimento de uma ampla gama de aplicações. Graças ao acréscimo de novas famílias de materiais, hoje também podemos classificar os próprios semicondutores como inorgânicos ou orgânicos. Os inorgânicos, com seus principais expoentes: o silício e o germânio. Estes têm seu comportamento explicado pela física do estado sólido, através do movimento de portadores de carga

em uma rede cristalina, com a dopagem de portadores de carga do tipo n (elétrons) ou tipo p (buracos), podendo ter sua mobilidade aumentada ou diminuída através do semicondutor [27][28] Porém, este tipo de semicondutores apresenta algumas desvantagens, dentre as principais, pode-se citar: maiores níveis de contaminação ambiental em sua produção, alto custo e métodos de fabricação complexos [29].

Os semicondutores orgânicos, são materiais compostos principalmente por carbono e outros elementos como hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Estes operam com base nos princípios da condutividade eletrônica e na formação junções de materiais do tipo p e n. A junção p-n cria uma barreira de potencial entre as duas regiões, permitindo o controle do fluxo de carga e a criação de diferentes propriedades elétricas em cada região.

Eles podem ser classificados em duas categorias principais de acordo com sua estrutura molecular como: pequenas moléculas e polímeros (Figura 2.1) [30]. As pequenas moléculas são compostos orgânicos individuais com uma estrutura molecular relativamente pequena. Eles geralmente têm uma massa molecular baixa e uma estrutura química bem definida, além de alta mobilidade, o que os torna adequados para aplicações que exigem altas velocidades de comutação. Dentro desse grupo, podem ser citados derivados da família das ftalocianinas, pentacenos e antracenos.

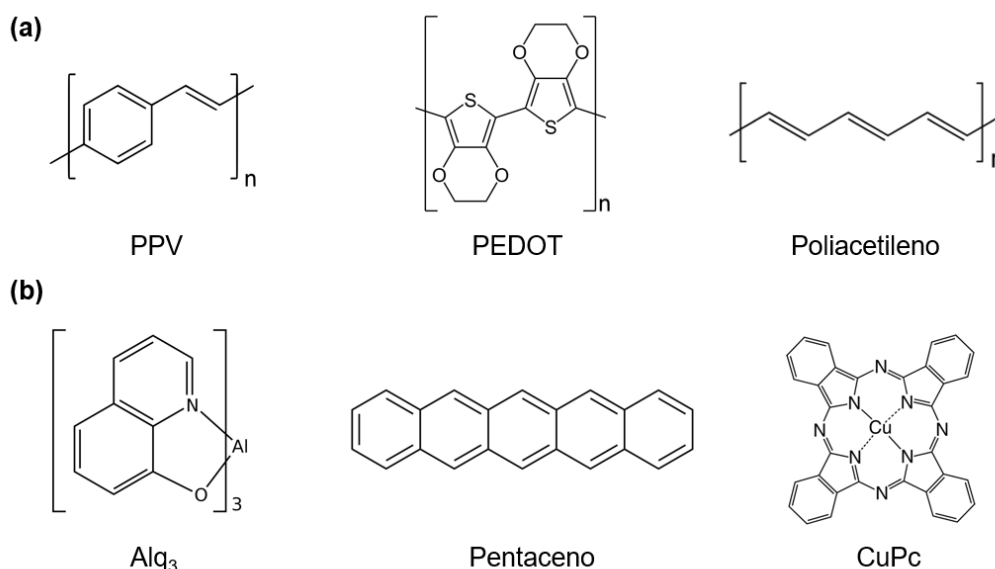


Figura 2.1 Estrutura molecular de **(a)** polímeros conjugados e **(b)** pequenas moléculas.

Por outro lado, os polímeros conjugados, são compostos por longas cadeias de unidades repetitivas de monômeros (que não são definidas como um cristal, pois são amorfas) com uma estrutura química conjugada. Esses polímeros exibem menor condutividade elétrica (acredita-se que as longas cadeias carbonadas favorecem a condutividade) em comparação com moléculas pequenas e são mais flexíveis quando depositados na forma de filmes finos. A conjugação e ligações duplas ou alternadas cria uma estrutura eletrônica especial que confere propriedades condutoras a esses polímeros. Dentro dos materiais mais reportados podemos citar o poli(vinileno para-fenileno) (PPV), o poli(tiofeno) (P3HT) e o poli(fluoreno) (PF), entre outros [31].

2.1.1. Princípio físico de condução elétrica em SO

Os semicondutores orgânicos são formados por anéis aromáticos ou cadeias conjugadas as quais possuem ligações duplas e simples alternadas, e permitem que os orbitais p_z da sobreposição do carbono hibridizado sp^2 gerem uma deslocalização dos elétrons π e isso dê origem à mobilidade de cargas ao longo da cadeia polimérica, facilitando a condução, como é mostrado na Figura 2.2 [32].

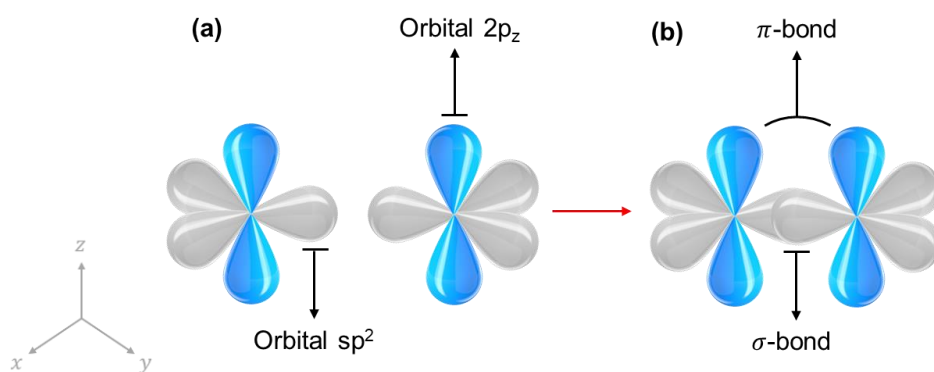


Figura 2.2 (a) Representação de orbitais moleculares p_z e sp^2 para dois átomos de carbono e (b) para dois átomos de carbono interagindo, onde aparecem a formação de ligações tipo σ e π .

De acordo com a teoria dos orbitais moleculares para SO, o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) é o orbital molecular ocupado mais alto energeticamente e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), é o orbital molecular não ocupado mais baixo energeticamente. Pela deslocalização dos elétrons nas ligações π , as moléculas podem ser excitadas (por exemplo, através

da excitação com luz) de tal forma que um elétron pode passar do HOMO ao LUMO, criando uma vacância no HOMO e na formação de um elétron excitado no LUMO, esse processo é chamado de transição HOMO - LUMO [33]. Essas excitações dão origem a importantes implicações como absorção e emissão de luz, e condutividade elétrica.

Como as cadeias conjugadas não estão totalmente alinhadas, devido a estrutura amorfa ou irregularidades no SO (resultado do processo de síntese), não há uma estrutura cristalina perfeita ou ideal no semiconductor, assim, o processo de condução se dá por um mecanismo chamado *hopping* [34].

Este mecanismo consiste em um “salto” de portadores de carga entre níveis energéticos de segmentos próximos, com a indução de um campo elétrico (Figura 2.3). Quando aplicamos um campo elétrico ao semiconductor orgânico, uma diferença de potencial é criada no material, devido a essa diferença, um movimento direcional dos portadores de carga é induzido em função do campo elétrico. Dessa forma, os portadores de carga podem pular entre os níveis de energia dos segmentos próximos ao longo dessa direção.

Com esses saltos, o meio fica polarizado devido a eventuais interações de portadores de carga com dipolos presentes em cadeias de moléculas próximas, o que leva a um alargamento na densidade de estados. Assim, *pólarons* (quase partículas em movimento que levam consigo um campo de deformação associado [35]) podem ser entendidos como deformações ou excitações carregadas, localizadas nas cadeias cristalinas do polímero e causadas pelo rearranjo dessas cadeias para acomodação de cargas induzidas pela presença das cargas em trânsito.

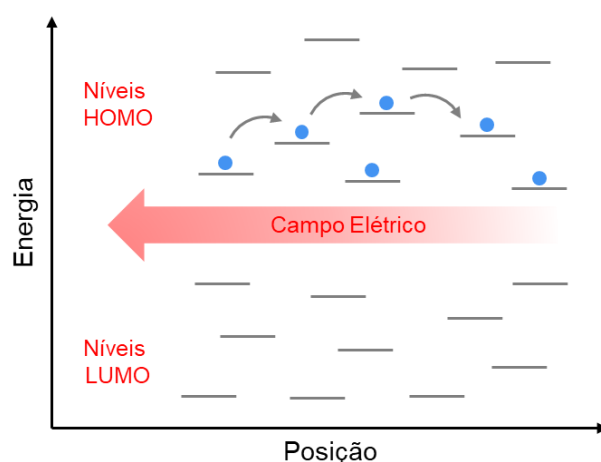


Figura 2.3 Mecanismo de transporte *hopping*, que explica o deslocamento de portadores de cargas entre semicondutores orgânicos através dos níveis energéticos HOMO e LUMO.

2.1.2. Princípio físico de emissão radiativa em SO

Após explicar o processo de condução elétrica em semicondutores orgânicos, vamos discutir nesta subseção os processos de emissão que nos ajudarão a entender o funcionamento dos OUDs. Antes de entrarmos em detalhes sobre eles, definimos a fotoluminescência como o fenômeno no qual um material emite luz quando é estimulado por fótons.

Ao excitar uma molécula semicondutora orgânica, dois fenômenos de fotoluminescência podem ocorrer: fluorescência ou fosforescência [36]. A fluorescência é um processo no qual um material absorve energia, geralmente na forma de luz, e emite luz de comprimentos de onda mais longos. No SO, os elétrons se movem do estado de menor energia (estado fundamental) para um estado excitado de maior energia. Os elétrons então retornam ao seu estado fundamental emitindo luz de um comprimento de onda maior do que a luz de excitação. Esse processo ocorre rapidamente e tem um tempo de vida curto da ordem de nanossegundos a microssegundos.

Por outro lado, a fosforescência difere da fluorescência pelo fato de seu tempo de emissão ser mais longo. Após a excitação, os elétrons em um SO podem ficar presos em estados excitados de energia mais alta por um longo período de tempo antes de retornar ao estado fundamental, dando lugar a uma vida útil da ordem de microssegundos a milissegundos ou até mais.

Em termos físicos, os processos anteriores referem-se a emissões radioativas nas quais a absorção de um fóton é seguida pela emissão de um fóton com menor energia. Podemos identificar esses dois tipos de emissão pelo estado de excitação em que se encontra: na fluorescência o material absorve um fóton excitando um estado de singleto – também conhecido como estado fundamental –, enquanto na fosforescência a excitação está dada pelo estado tripleto [37].

No estado fundamental o momento angular de spin de uma molécula semicondutora orgânica é $S = 0$, isso, porque os orbitais eletrônicos estão cheios e são antiparalelos (como é mostrado na Figura 2.4). Já sabemos que, quando um elétron é excitado, este passa do estado HOMO ao LUMO, dando lugar a dois elétrons desemparelhados em orbitais diferentes, então o momento angular de spin total tem a possibilidade de assumir dois valores: $S = 0$ ou $S = 1$, o segundo valor, conhecido como estado tripleto.

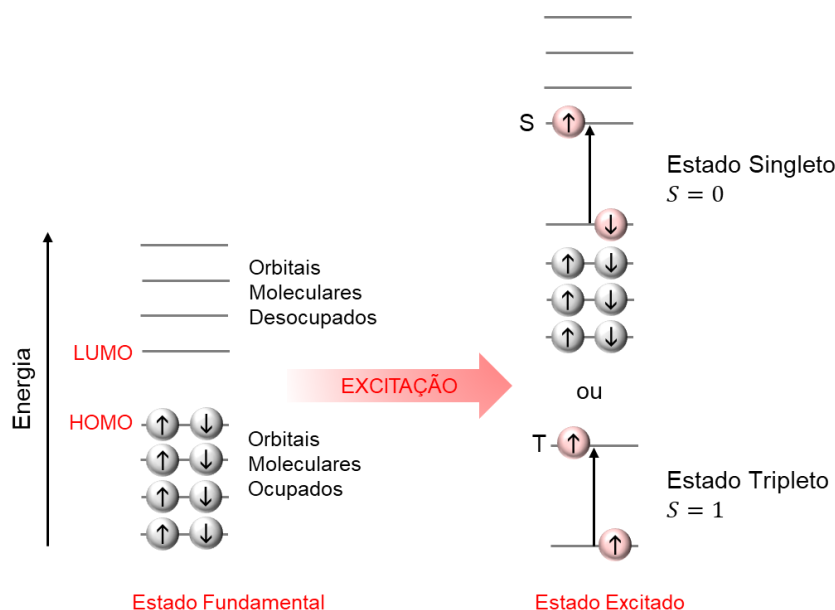


Figura 2.4 Níveis de energia HOMO e LUMO em materiais orgânicos e formação de estados singlete e tripleto.

De acordo com a mecânica quântica, o valor do estado singlete e tripleto do spin têm multiplicidade de estados dada por $2S + 1$. Para o estado singlete, onde os elétrons são antiparalelos, a multiplicidade é: $2(1/2 - 1/2) + 1 = 1$. Enquanto que para o estado tripleto (disposição paralela), é dado por: $2(1/2 + 1/2) + 1 = 3$. Conforme a Regra de Hund de máxima multiplicidade [38], o estado de menor energia será o que tenha maior multiplicidade (neste caso o estado tripleto), o que significa que os elétrons preencherão os orbitais individualmente e com spins paralelos antes de se emparelharem.

Na Figura 2.5 observa-se que S_0 é o estado fundamental singlete (ou órbita molecular ocupada de mais alta energia), e S_1 é o estado excitado singlete (ou órbita molecular desocupada de mais baixa energia), a absorção tenderá a corresponder à transição $S_0 \rightarrow S_1$. Da mesma forma, o pico de emissão também tenderá a corresponder à transição inversa $S_1 \rightarrow S_0$ [39].

Assim, as moléculas que retornam ao estado singlete são apenas 25% do total do estado excitado, e apenas essa quantidade de éxcitons contribui para a emissão, os 75% restantes são considerados perdidos para emissão por regra de seleção quântica de spin, que proíbe transições do estado singlete para o estado tripleto e vice-versa.

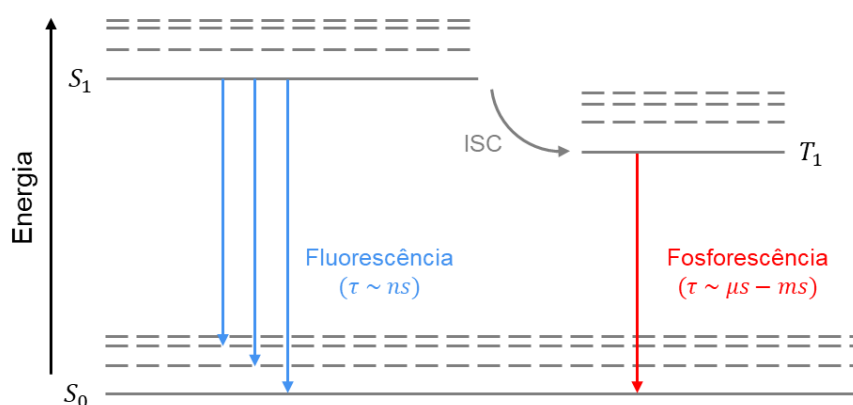


Figura 2.5 Transições energéticas de emissão para fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) e fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) em Semicondutores Orgânicos.

Em vez da fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$), pode ocorrer uma relaxação não radiativa do elétron para um estado tripleto através do Cruzamento Intersistema (*Intersystem Crossing*, ISC) [40], como explicado anteriormente, a transição não é permitida pela regra de seleção do spin, porém pode ocorrer através do acoplamento spin orbita. Então a fosforescência finalmente ocorre quando o elétron estando no estado tripleto decai no estado fundamental (S_0) ou em estados vibracionais.

2.2.OUDs: Junção Dispositivo Orgânico de Fotodetecção (OPD) e Diodo Emissor de Luz Orgânico (OLED)

Uma vez feita a discussão sobre SO dentro da eletrônica orgânica, passamos a dar uma definição mais técnica de um conversor de luz. Um OUD, é um dispositivo capaz de receber um determinado comprimento de onda e convertê-lo em outro comprimento do espectro eletromagnético. Sua composição é baseada na união de um Fotodetector Orgânico (OPD), que tem como função absorver os fótons que vão ser convertidos em corrente elétrica; e um Diodo Orgânico Emissor de Luz (OLED) [41], responsável pelo processo de emissão, conforme mostra a Figura 2.6.

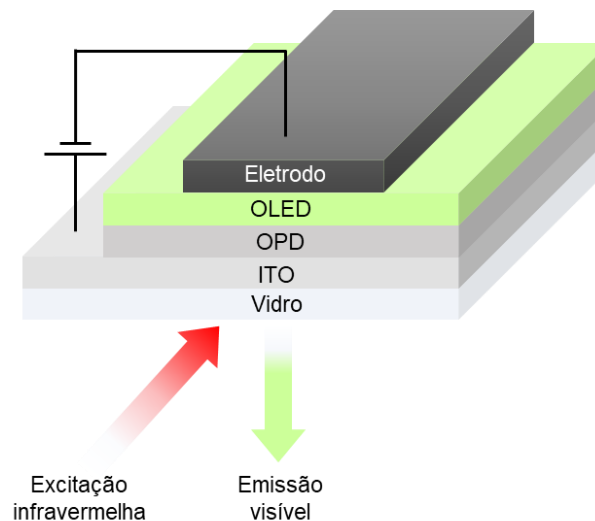


Figura 2.6 OUD formado por um OPD e um OLED.

Os OUDs podem ser divididos em duas categorias de acordo com o comprimento de onda da conversão da luz: *NIR-to-Visible Upconversion Devices*, que realizam conversões do espectro infravermelho próximo para o visível. E *SWIR-to-Visible Upconversion Devices* (*SWIR: Short-Wave Infrared*), os quais trabalham com conversões de comprimento de onda infravermelha de até 1400 nm para o visível [10].

Nossa atenção especial aos conversores de infravermelho para luz visível se justifica não só pela pouca literatura e exploração de fotodetectores que absorvem na região NIR, como também por suas possíveis aplicações em diferentes campos: aeroespacial, mapeamento de sensores remotos, direção autônoma, medicina, entre outros, além de técnicas de fabricação muito mais acessíveis [42].

2.2.1. Mecanismo de funcionamento dos NIR-OUDs

O mecanismo de operação de conversão da luz funciona da seguinte forma: uma vez que o OUD é submetido a uma certa voltagem através de seus eletrodos, quando um comprimento de onda dentro da faixa eletromagnética do infravermelho incide, ele deve emitir luz visível (de acordo com o semicondutor orgânico com o qual estamos trabalhando na camada emissora). O que temos então é uma conversão de fótons de radiação infravermelha incidentes, de baixa energia, em fótons de saída de luz visível, de energias mais altas [11].

Visto isso, a partir daqui diremos que um OUD está no estado “escuro” (ou OFF) quando não possui excitação infravermelha, e no estado “ligado” (ou ON) quando há uma fonte de luz infravermelha direcionada ao dispositivo, como é mostrado na Figura 2.6.

A Figura 2.7 apresenta um diagrama de energia que simboliza o funcionamento de um OUD no âmbito da interação elétron-buraco e a emissão de luz. Como um OUD é baseado em uma arquitetura de filmes finos (ou camadas) depositados um após o outro sobre um substrato, também definimos na mesma Figura a função de cada camada dentro do dispositivo.

Conforme mostrando na Figura 2.7, os elétrons são injetados pelo cátodo, alguns são bloqueados pela Camada Bloqueadora de Elétrons (CBE), enquanto os portadores de carga que entram pelo ânodo são bloqueados pela Camada Bloqueadora de Buracos (CBB). A Camada Geradora de Cargas (CGC) é responsável por absorver os fótons e convertê-los em portadores de carga, esta camada é a mesma camada correspondente ao OPD, e uma das mais importantes do dispositivo, pois é a primeira camada com a qual os fótons NIR incidentes têm contato, explicaremos seu funcionamento com mais detalhes na Seção 2.2.2.

Subsequentemente, os elétrons gerados sigam para o eletrodo, enquanto os buracos se recombinem com os elétrons bloqueados na Camada Emissora (CE), formando éxcitons e dando origem a um decaimento radioativo na região visível.

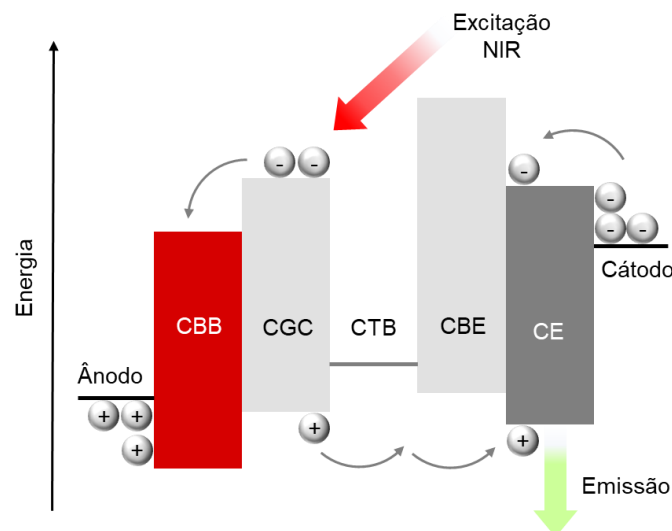


Figura 2.7 Esquema de funcionamento de um OUD e definição de cada camada que conforma o dispositivo. CBB: Camada Bloqueadora de Buracos, CGC: Camada Geradora de Cargas, CTB: Camada Transportadora de Buracos, CBE: Camada Bloqueadora de Elétrons e CE: Camada Emissora.

2.2.1.1. Eficiência de conversão fóton-fóton

Para avaliar a capacidade de um OUD de converter fótons no NIR para o visível (VIS), utilizamos a eficiência de conversão fóton-fóton η_{con} [43], que é dada pela razão entre o número total de fótons emitidos sobre o número total de fótons incidentes, de acordo com as equações (1) e (2);

$$\eta_{\text{con}} = \frac{\# \text{ Fótons extraídos}}{\# \text{ Fótons injetados}} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{con}} = \frac{\int \frac{I_0 \pi S_{\text{norm}}(\lambda) \lambda}{h c} d\lambda}{\frac{\lambda_{\text{IR}} \cdot \text{Pot}_{\text{IR}}}{h c}}, \quad (2)$$

onde $S_{\text{norm}}(\lambda)$, λ , h e c são respetivamente: espectro de electroluminescência normalizado pela área, comprimento de onda, constante de Planck e velocidade da luz no vácuo. λ_{IR} e Pot_{IR} são o comprimento de onda infravermelho incidente e a potência da luz infravermelha.

Por sua vez I_0 é a intensidade óptica, definida como segue na equação (3).

$$I_0 = \frac{L}{683 \int S_{\text{norm}}(\lambda) g(\lambda) d\lambda}, \quad (3)$$

onde L e $g(\lambda)$ correspondem à diferença em luminância de medidas realizadas nos modos ON e OFF e a função fotóptica, respectivamente.

2.2.2. Mecanismo de funcionamento de um OPD

Com o objetivo de aprofundar um pouco mais os principais componentes de um OUD, nesta subsecção vamos discutir a operação do fotodetector (OPD) dentro do OUD.

Entende-se por OPD um sensor de luz que converte um sinal de luz incidente em sinais elétricos [44]. Entre as grandes vantagens que este tipo de sensores tem em relação aos inorgânicos pode-se citar: possuir ajuste dos comprimentos de onda

que detectam, compatibilidade com dispositivos baseados em eletrônica de filmes finos, são leves e fáceis de fabricar [45] [46].

Estruturalmente, esses dispositivos são constituídos por um material aceitador e um doador. Sua operação é análoga à de um diodo de junção PN, que é um dispositivo semiconductor que permite que a corrente flua em uma direção aplicando uma diferença de tensão. Em um OPD, a região do ânodo é dopada com impurezas do tipo p (com excesso de buracos) e o cátodo com impurezas do tipo n (com excesso de elétrons), eles possuem uma região sensível à luz na qual os fótons incidentes geram pares elétron-buraco pelo efeito fotoelétrico e quando submetidos à polarização elétrica, os elétrons se difundem em direção ao anodo e os buracos em direção ao cátodo, o que cria uma fotocorrente reversa dentro do fotodetector.

Entrando no detalhamento de seu funcionamento, podemos dividir as etapas da operação o OPD em: I. Absorção de fótons, II. Formação do éxciton, III. Aproximação do éxciton na interface, IV. Dissociação do éxciton e V. Transporte das cargas [47]. As etapas são apresentadas graficamente nas Figuras 2.8 e 2.9 e descritas a seguir.

I. Absorção de fótons

Os fótons são absorvidos pelo material doador com energia igual ou superior a ΔE (diferença de energia do HOMO e LUMO), a energia dos fótons é suficiente para remover um elétron do orbital HOMO para o LUMO, dando origem a uma vacância.

II. Formação do éxciton

Como consequência imediata, é dada a formação de um éxciton com o elétron no estado excitado e o buraco. O éxciton formado começa a se deslocar aleatoriamente, o fato de ser uma quase-partícula neutra faz com que não seja afetado pelo potencial aplicado no OPD.

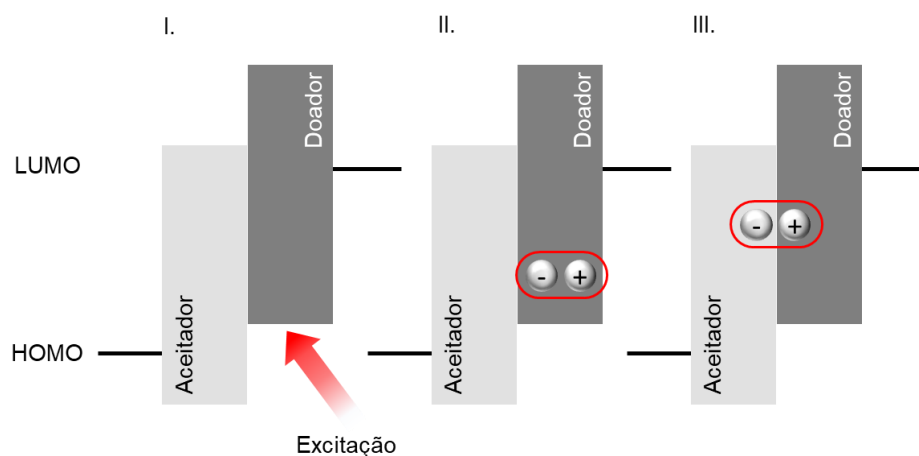


Figura 2.8 Mecanismo de formação do éxciton no OPV: I. Absorção de fótons, II. Formação do éxciton, III. Aproximação do éxciton na interface

III. Aproximação a interface

Para que o éxciton seja funcional no OPV e contribua para a geração de corrente, ele deve sobreviver e alcançar a interface do material doador e receptor antes da aniquilação.

IV. Dissociação do éxciton

O éxciton que consegue chegar à interface é dissociado em um elétron que vai para o LUMO do material aceitador e um buraco que vai para o HOMO do material doador.

V. Transporte das cargas

Uma vez separadas as cargas, o campo elétrico gerado pela tensão se encarrega de transportá-las ou direcioná-las, o elétron é transportado pelo LUMO e extraído pelo cátodo, e em sua contraparte, o buraco transportado pelo HOMO e extraído pelo ânodo.

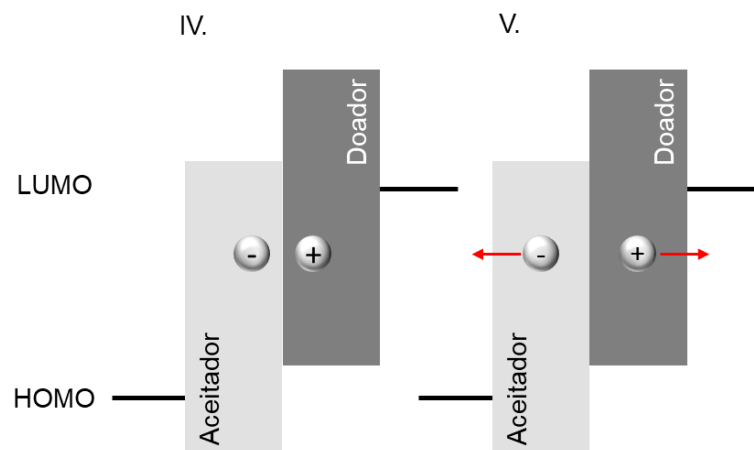


Figura 2.9 Mecanismo de formação do éxciton no OUD: IV. Dissociação do éxciton e V. Transporte das cargas.

Além disso, na busca por aprimorar os OPDs, ampliar o que se conhece como resposta espectral na absorção do fotodetector, melhor sua sensibilidade, a dissociação dos pares elétron-buraco e o transporte e captação de cargas, muitas arquiteturas têm sido propostas na literatura entre um doador e um aceitador de material orgânico. Assim, OPDs podem ser classificados em três formatos: estrutura de bicamada, estrutura de mistura e superposição de mistura e bicamada (Figura 2.10).

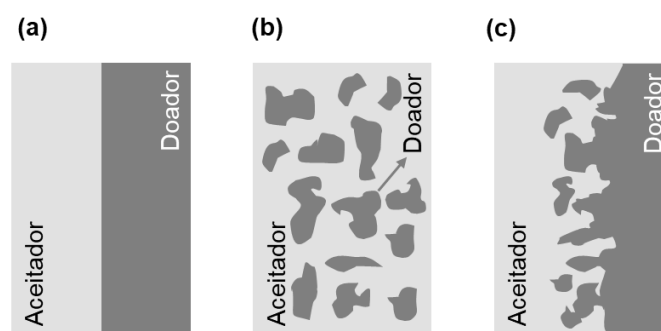


Figura 2.10 Disposições de formatos de OPV. (a) Estrutura de bicamada. (b) Estrutura de mistura. (c). Estrutura de superposição mistura-bicamada.

A estrutura bicamada consiste na união de duas camadas em sequência, portanto, deve-se ter cuidado com a disposição das espessuras, pois temos uma única interface para a dissociação do éxciton. A estrutura de mistura, utiliza uma separação de fases tridimensional que aumenta a superfície de interface disponível que permitirá a dissociação de éxcitons com maior sucesso, porém, deve-se levar

em conta que pode haver a possibilidade de acúmulo de carga em ilhas de potencial em o material doador, o que prejudicaria o funcionamento do dispositivo.

Por último, a estrutura sobreposta de mistura e bicamada consiste na combinação das duas estruturas anteriores, nesta conforme aumenta a interface entre o material doador e receptor, há também uma definição de fase bem definida que auxilia no transporte de cargas quando o éxciton é dissociado.

2.2.3. Mecanismo de funcionamento de um OLED

O OLED, como parte do OUD, é o responsável por emitir radiação eletromagnética visível utilizando as cargas convertidas em corrente pelo fotodetector.

Podemos definir o processo de emissão em quatro etapas principais [48]:

- (I) Injeção de carga,
- (II) Transporte,
- (III) Formação do éxciton,
- (IV) Recombinação e emissão de luz.

A configuração básica das camadas que formam um OLED é apresentada na Figura 2.9.

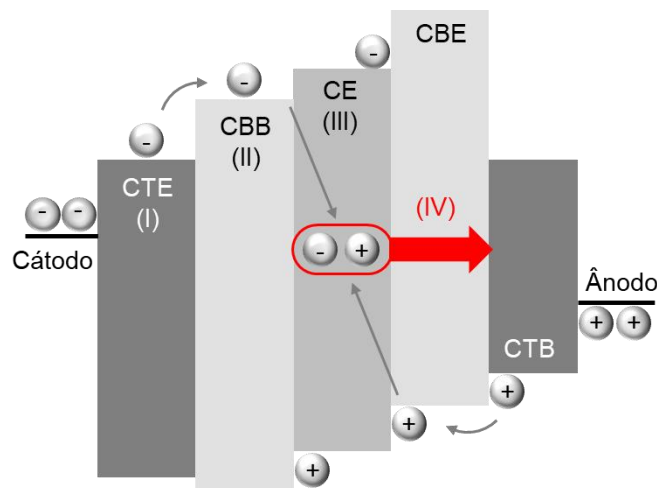


Figura 2.11 Diagrama de Energia com os processos de (I) injeção de carga, (II) transporte, (III) formação do éxciton e (IV) recombinação e emissão de luz. (I) CTE: Camada Transportadora de Elétrons, (II) CBB: Camada Bloqueadora de Buracos, (III) CE: Camada Emissora, (IV) CBE: Camada Bloqueadora de Buracos e CTB: Camada Transportadora de Buracos.

Em (I), os portadores de carga, buracos e elétrons, são injetados pelo ânodo e cátodo, respectivamente, ao aplicarmos uma tensão entre os eletrodos e, graças ao mecanismo de transporte de carga *hopping*, elétrons e buracos são capazes de se mover através de saltos nos níveis de energia das camadas do dispositivo. Deve-se notar que as arquiteturas não seguem uma lei fixa ao nível da estrutura do dispositivo, alguns materiais são capazes de cumprir várias funções ao mesmo tempo, por exemplo, o rutênio bipiridina [Ru (bpy)₃] (BF₄)₂, é um OLED de camada única conhecido na literatura [49].

Em (II) ocorre o transporte de portadores de carga, onde os elétrons saltam de uma molécula para outra por deslocamento pelos níveis HOMO (buracos) e LUMO (elétrons). Uma vez que os portadores de carga atingem a CE, quando um elétron no LUMO é atraído coulombianamente por um buraco no HOMO, o par elétron-buraco conhecido como exciton é formado [50].

Dependendo da energia de ligação, dois tipos de éxcitons podem se formar: os de MottWannier [51] ou os de Frenkel [52]. Para éxcitons fracamente ligados ou de Mott-Wannier, a distância de separação entre eles é maior que a constante de rede. Diferente dos éxcitons fortemente ligados, ou de Frenkel, a excitação está localizada em um único átomo, ou na sua vizinhança, de tal forma que a distância de separação entre o elétron e o buraco é pequeno comparado com a constante da rede. Em semicondutores orgânicos esta distância de separação é tal que a energia de ligação associada é da ordem de eV, enquanto em semicondutores inorgânicos é da ordem de meV [52]. É assim que ocorre a emissão, com o decaimento dos elétrons dos estados excitados para o estado fundamental (Figura 2.5), emitindo energia eletromagnética visível, nesse caso.

Graças ao fato de que a emissão radiativa preserva a simetria da função de spin no processo de formação do éxciton, verifica-se que dos éxcitons formados 25% correspondem a um estado singleto e 75% a um estado tripleto. Por esta razão, idealmente apenas uma fração dos éxcitons formados iriam contribuir com a luminescência, enquanto o restante seria perdido por contribuições vibracionais do material [54].

3

Materiais e Métodos Experimentais

Os dispositivos baseados em SO possuem uma estrutura de camadas de filmes finos com espessura na faixa de Angstroms (Å) ou nanômetros (*nm*), dependendo da necessidade de cada camada e do dispositivo a ser fabricado. Esses filmes são depositados sobre um substrato que serve como base da estrutura e normalmente começa por um dos eletrodos (o anodo) por onde entram um dos tipos de portadores de carga.

Entre as técnicas de fabricação comuns estão o crescimento via solução ou via métodos de evaporação. Nos primeiros, o filme fino é formado por meio da aplicação e subsequente evaporação ou secagem de uma solução líquida que contém os materiais necessários para o filme, dentre essas técnicas, podemos citar: *spin-coating* [55], *doctor-blading* [56] ou *screen printing* [57], e só permitem depositar apenas um material por vez, o que torna o processo de fabricação do dispositivo mais lento, além disso nessas técnicas torna-se mais complexo o controle da espessura dos filmes. Outra desvantagem é que o solvente da camada seguinte deve ser ortogonal a camada que está embaixo, para evitar afetar adversamente a camada já existente.

Os segundos, são a produção de filmes finos por evaporação –que sim permitem depositar mais de um material ao mesmo tempo–, nos quais os materiais evaporam sobre um substrato podendo ocorrer a partir da fase líquida ou sólida (geralmente na forma de pós) e levando-os para a fase de vapor [58].

Com respeito às técnicas de evaporação, que têm especial atenção neste trabalho pela quantidade de camadas depositadas, existe um problema de reprodutibilidade, isto, devido aos vários parâmetros de controle que devem ser mantidos em conta no processo de crescimento dos filmes, que muitas vezes pode tornar-se complexo. Entre esses parâmetros podem ser mencionados: pressão na câmara de deposição, taxa de deposição, temperatura, entre outros.

No Laboratório de Eletrônica Molecular LOEM da PUC-Rio contamos com um equipamento de Evaporação termorresistiva, que permite depositar vários

filmes em uma câmara de vácuo e, além disso, equipada para realizar as codeposições que precisamos para a fabricação dos fotodetectores e das camadas emissoras. Neste capítulo iremos detalhar os materiais, a técnica utilizada para a fabricação e os métodos de caracterização implementados na avaliação e comparação de nossos dispositivos.

3.1. Método de Fabricação: deposição por evaporação termorresitiva (DET)

Pertencente à família das técnicas de deposição física de vapor, é utilizada para a produção de filmes finos e revestimentos. Essa técnica consiste na evaporação de um material sólido em forma de vapor e sua posterior deposição em um substrato para formar uma película delgada. O material que será depositado é colocado em um crisol ou cadinho resistente ao calor, e graças à corrente aplicada, a temperatura aumenta devido ao efeito Joule e o material evapora até chegar ao substrato onde é depositado o filme fino, este processo ocorre em uma câmara de alto vácuo controlado para eliminar interferências com gases e aumentar a eficiência de deposição [59]. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema ilustrativo de um cadinho aquecido, conforme a temperatura aumenta, o material passa da fase condensada para a fase vapor e depois volta para a fase condensada quando atinge o substrato ou alvo, formando o filme fino.

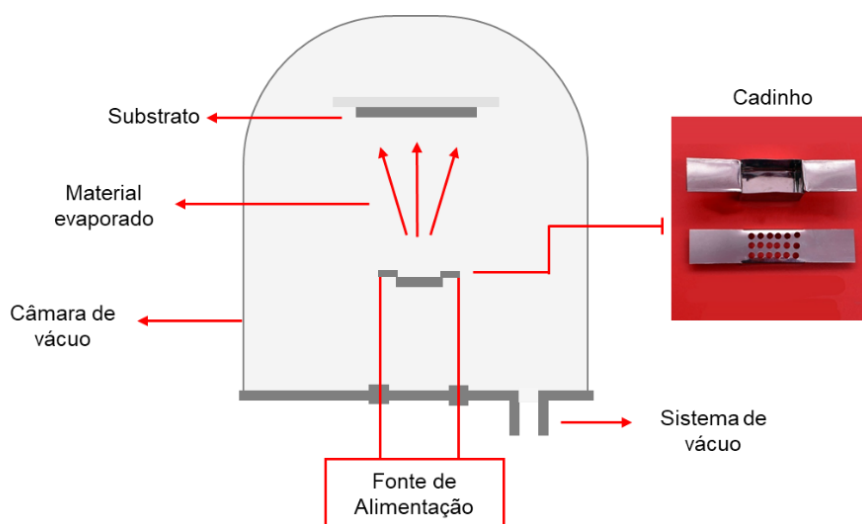


Figura 3.1 Diagrama representativo da técnica Deposição por evaporação termorresitiva (DET).

Os níveis de vácuo precisam ser mantidos altos (na ordem de 10^{-6} Torr) para que as moléculas de vapor possam percorrer distâncias maiores antes de colidir com uma molécula de gás (pois isso interferiria na deposição) e também, para garantir a pureza do filme.

No LOEM, temos uma *Glove Box* da marca MBraun (Figura 3.2) que controla os níveis de contaminação por água e oxigênio para garantir que as condições atmosféricas não prejudiquem os materiais orgânicos. Dentro da glovebox tem uma câmara de deposição de alto vácuo da marca Leybold, Univex 300, que atinge altos níveis de vácuo, chegando a $\sim 10^{-6}$ Torr. A câmara de deposição térmica resistiva possui duas bombas: a bomba mecânica e uma bomba *Turbo*.



Figura 3.2 Sistemas de *Glove Boxes* MBraun disponíveis no LOEM.

A primeira bomba se encarrega de fazer um pré-vácuo atingindo uma ordem de $\sim 10^{-2}$ Torr, e uma vez feito o pré-vácuo, a *Turbo* consegue atingir o segundo vácuo especificado acima. O sistema também conta com dois sensores INFICON (modelo XCINFICON, ver Figura 3.3) com precisão de $0,001 \text{ \AA/s}$, os quais nos permitem medir a taxa de deposição (Tx) e assim controlar a espessura dos filmes depositados. Além de tudo isso, temos duas fontes de corrente conectadas às cinco posições de cadinhos que temos disponíveis para a construção de nossos

dispositivos. A Figura 3.3 mostra um diagrama ilustrativo da nossa câmara de vácuo com as cinco posições dos cadinhos.

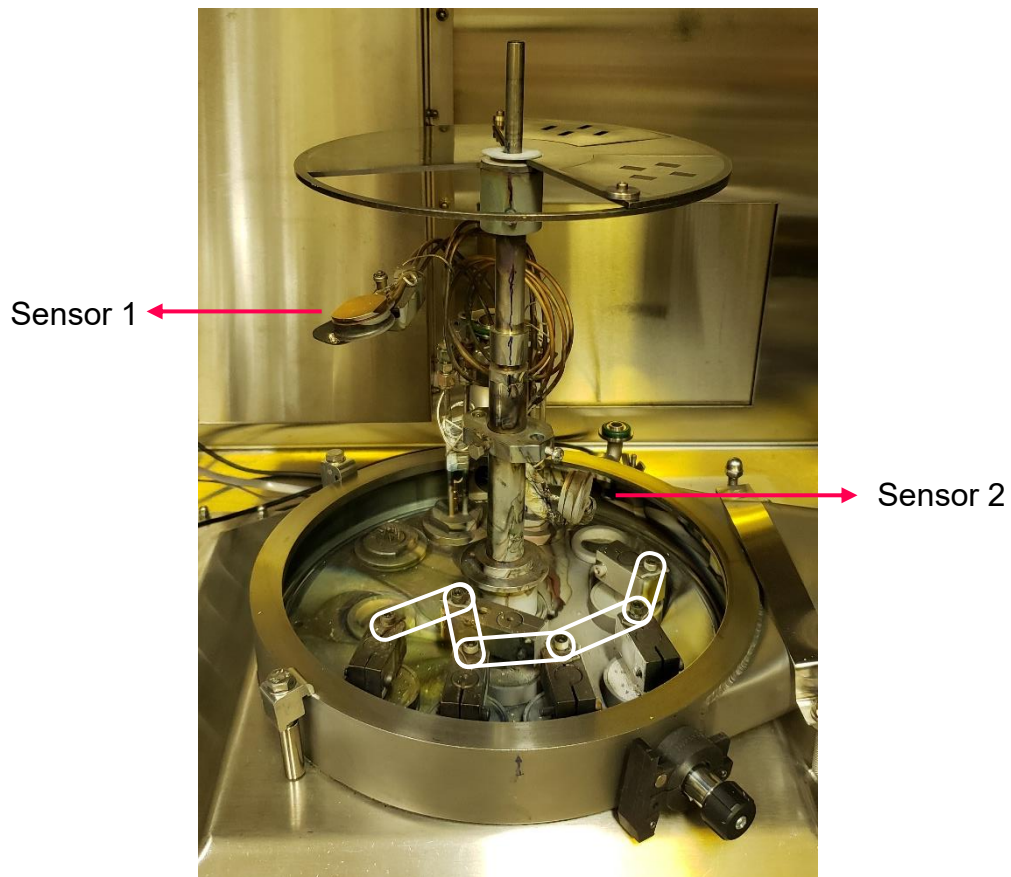


Figura 3.3 Câmara de vácuo disponível no LOEM. As setas vermelhas indicam os sensores que recebem as informações de taxa e espessura de deposição; as marcações brancas indicam as posições em que os cadinhos são colocados.

Para ter certeza de quanto material é depositado por camada, é necessário calibrá-lo antes de realizar a deposição. O principal parâmetro de ajuste utilizado para esta calibração é o *Tooling Factor*, que está associado à diferença geométrica entre a posição do sensor e o substrato na câmara. Para isso, devemos aquecer o material e depositar uma certa quantidade com um TF inicial ($TF_{Inicial}$) de 100% (parâmetro que pode ser ajustado no equipamento de deposição, que será reajustado assim que for feita a calibração), uma vez obtida a espessura do material mostrada na tela da máquina ($d_{Teórico}$), passamos a medir a espessura real do filme pela

técnica de Perfilômetria (Ver Seção 3.2.1), e assim obter o valor real d_{Real} . Finalmente, calculamos TF_{Novo} de acordo com a equação (4).

$$TF_{Novo}(\%) = \frac{d_{Real}}{d_{Teórico}} \cdot TF_{Inicial} \cdot 100 \quad (4)$$

3.1.1. Codeposição por evaporação térmica (CET)

Conforme foi discutido na Seção 2.6.1, alguns filmes que formam o fotodetector do OUD precisam ser codepositados para realizar a heterojunção de um doador e um aceitador. Para isso, utiliza-se a codeposição de dois materiais. Esta técnica também é útil para dopar a camada emissora dos OLEDs, pois ao depositar um sistema matriz-dopante, as propriedades de emissão são melhoradas [60].

CET é definida como a deposição simultânea de dois materiais sobre o substrato, um desses materiais é chamado de matriz – o de maior proporção –, e o outro é chamado de dopante. O monitoramento de cada deposição é feito em conjunto, e cada material possui seu próprio sensor de controle de espessura, taxa de deposição e fonte de aquecimento. É necessário que os materiais estejam localizados em posições distantes (localizados nas posições de extrema esquerda e direita dos cadinhos Figura 3.3), para que cada sensor (Sensor 1 S_1 e Sensor 2 S_2 na Figura 3.3) possa receber a informação de como o material está sendo depositado.

Como são dois materiais sendo depositados, existe a possibilidade do Sensor 1 receber informações do material que entrega informação ao Sensor 2. Então para a solução desse inconveniente, é feita uma correção com o parâmetro *Crosstalking Factor*, responsável por eliminar as informações extras que estão chegando ao Sensor 1. Para a calibração deste fator, é realizada uma codeposição teste dos dois materiais, onde são obtidas as espessuras hipotéticas de cada material dadas por cada sensor: d_{S_1} e d_{S_2} , e de acordo com (5), o CF é calculado e reajustado após a realização do teste.

$$CF(\%) = \frac{d_{S_1}}{d_{S_2}} \cdot 100 \quad (5)$$

3.1.2. Parâmetros de deposição

Nesta subseção, apresentamos a definição de alguns parâmetros chaves na deposição, essenciais para a compreensão do trabalho.

Taxa de deposição T_x ($\text{\AA}/s$)

É a quantidade de material que se deposita sobre o substrato por unidade de tempo.

Corrente I (A)

Corrente na qual o material muda para sua fase de vapor e se torna conhecida durante o processo de calibração do material.

Pressão (Pa)

Mensuração do nível de vácuo ou ausência de gases no sistema durante o processo de evaporação. É necessário manter baixa pressão na câmara de evaporação para garantir que os vapores gerados a partir do material sólido possam se mover livremente em direção ao substrato e se depositarem de maneira uniforme, sem interferência de gases no meio.

3.2. Métodos de caracterização

3.2.1. Perfilometria de filmes finos

Medir características geométricas, como espessura, é de suma importância na hora de caracterizar nossos filmes finos, pois se não tivéssemos esses valores, não saberíamos quanto material estamos depositando, nem poderíamos determinar os parâmetros de deposição TF e CF essenciais no processo de crescimento dos filmes finos.

Para isso, no LOEM contamos com um Perfilômetro Veeco Dektak 150 que permite medições superficiais de rugosidade e de espessura dos filmes depositados em escala nanométrica. O que o equipamento faz é medir a diferença de superfícies (usando uma superfície de referência e outra que contém o filme depositado) uma vez que uma agulha diamantada com um sensor em seu terminal acompanha a topografia da amostra. Dessa forma, o Software fornece o valor da altura, que é equivalente à espessura da camada.

3.2.2. Espectroscopia de absorção UV–Vis–NIR

A espectroscopia de absorção mede a absorção da radiação eletromagnética ao interagir com uma amostra em função do comprimento de onda (ou frequência) [61]. Esta técnica é importante para nós porque com ela podemos conferir o espectro de absorção do OPD com o qual estamos trabalhando. O objetivo é estabelecer que realmente possui uma banda de absorção na região NIR.

Existe uma grande variedade de técnicas que nos permitem medir o espectro de absorção de uma amostra. O que fazemos é realizar uma deposição do material sobre um substrato de quartzo e, uma vez obtido um filme espesso o suficiente (500 – 1000 Å), passamos a realizar a medição em nosso espectrômetro Perkin–Elmer modelo Lambda 950, disponível na Sala Multiusuários 606 B do Departamento de Física da PUC-Rio.

A técnica consiste em uma fonte de luz de vários comprimentos de onda, quando a radiação atinge a amostra, os fótons de energia compatível com o *gap* energético das moléculas presentes são absorvidos e excitam as moléculas, enquanto outros fótons não são absorvidos, correspondendo à transmissão. Comparando a atenuação da luz transmitida com a incidente, o Software do equipamento se encarrega de calcular o espectro de absorção.

Como resultado esperamos obter bandas de absorção na região NIR para nossos fotodetectores na região 750 – 1200 nm, com incidência de radiação eletromagnética entre 300 – 1200 nm.

3.2.3. Caracterização elétrica e fotométrica

De acordo com a Seção 2.2, os OUDs possuem dois eletrodos que servem como terminais de injeção de carga para fazer medições de tensão, corrente e luminância. Para isso, dispomos da montagem apresentada na Figura 3.4 constituída por uma fonte de tensão Keithley Modelo 2400, um medidor Konica Minolta LS-100, um suporte com terminais de ouro para fazer contato com os terminais dos dispositivos, um diodo LASER IR EdmundOptics CW (um de 780 nm e 830 nm) e um filtro óptico neutro para convergir o laser. Os dados são coletados e controlados por meio de um programa desenvolvido e executado no Software LabView pelo técnico do Laboratório.

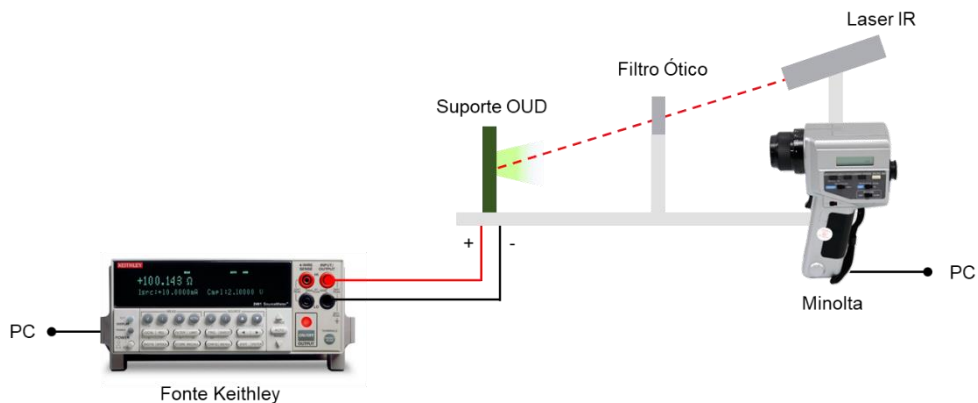
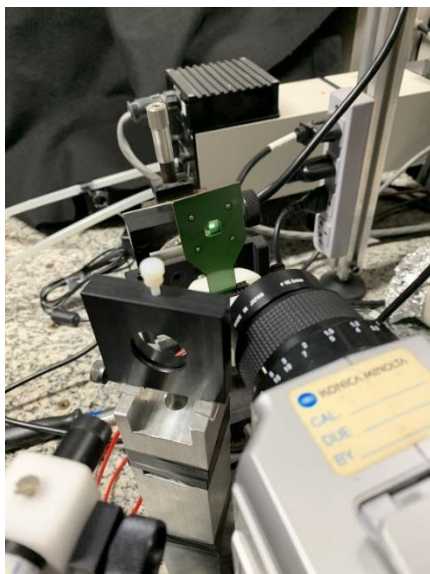


Figura 3.4 Montagem experimental para medições de tensão, corrente e brilho.

Na Figura 3.5 são apresentados os dois modos de medição ON (no NIR) e OFF (no Dark). Para a medição ON, uma vez que temos o OUD no porta-amostras (suporte OUD), a fonte de tensão se encarrega de realizar a varredura de tensão para medir a corrente que passa pelo dispositivo, isso com o laser excitando estrategicamente a área de emissão do OUD. Simultaneamente, a Minolta se encarrega de realizar a medição da luminância à medida que a varredura de tensão é realizada. Para o modo de medição OFF, o mesmo procedimento é realizado mantendo o laser desligado.

(a)



(b)

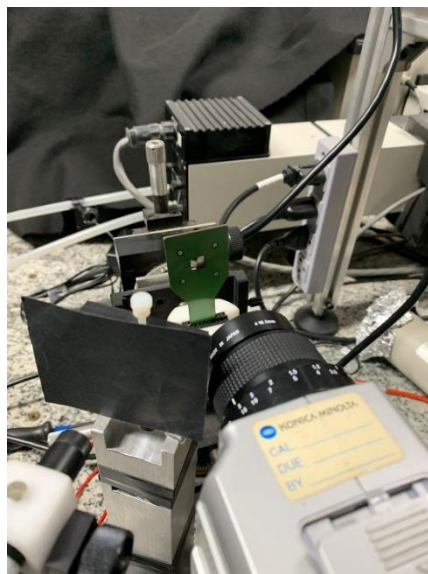


Figura 3.5 Modos de medição (a) ON (no NIR) e (b) OFF (no Dark) da montagem experimental.

Com a motivação de comparar nossas medidas com as relatadas na literatura, foi usado um filtro óptico para que nossa densidade de potência (definida como a quantidade de energia que está sendo emitida por unidade de área em um determinado ponto) do laser usada se aproxime da densidade relatada na literatura pelo Franky So ($14,1 \text{ mW cm}^{-2}$) [11].

Assim, as potências dos dois lasers com comprimentos de onda no NIR que usamos: 780 nm e 830 nm , foram medidas com ajuda de um Power Meter modelo 1936–C Newport. A área efetiva A de emissão do OUD foi de: 4 mm^2 , com a qual conseguimos valores de densidade de potência de:

Laser 780 nm :

$$\frac{P}{A} = \frac{3 \text{ mW}}{0,16 \text{ cm}^2}$$

$$\rho_P = 18,75 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$$

Desse modo, foi utilizado um filtro ótico neutro OD 0.15 com uma porcentagem nominal de 70% e real ($300 \text{ a } 850 \text{ nm}$) de 76%, é obtida uma densidade de potência de $18,75 \text{ mW cm}^{-2} \times 76\% = 14,2 \text{ mW cm}^{-2}$, próxima da densidade de potência reportada em [11].

Laser 830 nm :

$$\frac{P}{A} = \frac{3,75 \text{ mW}}{0,16 \text{ cm}^2}$$

$$\rho_P = 23,43 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$$

Para a conveniência de realizar medições nas mesmas condições experimentais espaciais, foi utilizado o mesmo filtro ótico neutro OD 0.15, obtendo uma densidade de potência de $23,43 \text{ mW cm}^{-2} \times 76\% = 17,8 \text{ mW cm}^{-2}$.

3.2.4. Parâmetros de caracterização

Nesta subseção, apresentamos a definição dois parâmetros chaves na caracterização: a Luminância e a Razão ON/OFF.

Luminância L (cd/m^2)

É definida como a densidade angular, retangular e superficial do fluxo luminoso que atinge, atravessa ou emerge de uma superfície seguindo uma determinada direção, no nosso caso, a superfície de emissão visível (4 mm^2) do dispositivo uma vez que o processo de conversão foi realizado.

Razão ON/OFF

Relação da Luminância quando o dispositivo está no estado ON (L_{NIR}) e quando está no estado OFF (L_{Dark}). O cálculo deste valor é realizado de acordo com a equação (5).

$$\text{Razão ON/OFF} = \frac{L_{NIR}}{L_{DARK}} \quad (5)$$

Uma alta razão ON/OFF indica que o OUD pode alternar entre os estados ligado e desligado de forma eficiente e produzir um sinal de saída forte quando está no ON e um sinal de saída fraco ou nenhum sinal de saída quando OFF. Em poucas palavras, este parâmetro nos ajuda a entender quão grande é a diferença entre os estados ON e OFF.

3.3. Materiais usados

3.3.1. Ftalocianinas e Naftalocianinas

As ftalocianinas e naftalocianinas são compostos químicos pertencentes à família das cianinas, que são pigmentos orgânicos altamente conjugados, e têm uma estrutura molecular similar as porfirinas e clorofila. Uma das maiores diferenças é que as ftalocianinas são conformadas por macrociclos planares com uma estrutura similar à porfirina, mas em vez dos quatro grupos metilo na porfirina, elas possuem quatro grupos de benzeno. Esses grupos de benzeno conferem propriedades eletrônicas e ópticas únicas às ftalocianinas, tornando-as muito adequadas para aplicações em tecnologias relacionadas à eletrônica orgânica, como os dispositivos de Up-conversion. Por outro lado, as naftalocianinas são compostos relacionados às ftalocianinas e possuem uma estrutura similar. Embora compartilhem semelhanças estruturais com as ftalocianinas, as naftalocianinas têm uma disposição de anéis de naftaleno em vez de anéis de benzeno. Assim como as

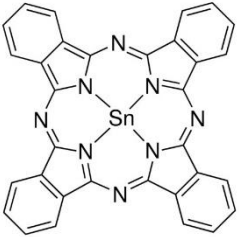
ftalocianinas, as naftalocianinas também são de interesse em aplicações fotovoltaicas e de detecção devido à sua capacidade de absorver luz no NIR.

O presente trabalho foi realizado com três OUDs com a mesma estrutura e diferentes camadas fotodetectoras absorventes na região NIR: SnPc, SnNc e CIAIPc, a descrição de cada uma das camadas fotodetectoras é apresentada nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 respectivamente.

Esses materiais foram escolhidos de acordo com as características de fotodetecção apresentadas nas referências [11], [22] e [23].

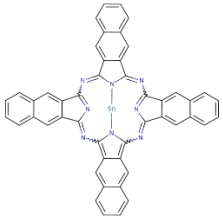
3.3.1.1. Ftalocianina de Estanho (II)

Tabela 3.1 Ficha técnica SnPc.

Estrutura Molecular	Nome comercial	SnPc
	Nomenclatura química	Estanho(II) ftalocianina
	Fórmula empírica	$C_{32}H_{16}N_8Sn$
	HOMO	3.8
	LUMO	5.2
	Banda de absorção	730 nm
	Composição	> 99%
	Fabricante	Lumtec

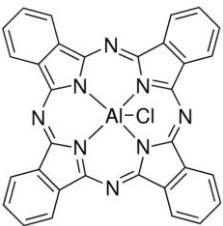
3.3.1.2. Naftalocianina de Estanho (II)

Tabela 3.2 Ficha técnica SnNc.

Estrutura Molecular	Nome comercial	SnNc
	Nomenclatura química	Estanho(II) 2,3-naftalocianina
	Fórmula empírica	$C_{48}H_{24}N_8Sn$
	HOMO	3.7
	LUMO	5.0
	Banda de absorção	870 nm
	Composição	> 99%
	Fabricante	Lumtec

3.3.1.3. Ftalocianina de Cloroalumínio

Tabela 3.3 Ficha técnica CIAIPc.

Estrutura Molecular	Nome comercial	CIAIPc
	Nomenclatura química	Ftalocianina de Cloroalumínio
	Fórmula empírica	$C_{32}H_{16}AlClN_8$
	HOMO	3.4
	LUMO	5.4
	Banda de absorção	750 nm
	Composição	~85%
	Fabricante	Sigma-Aldrich

Outros semicondutores orgânicos importantes nas arquiteturas utilizadas, que fazem parte do dispositivo, são apresentados na Tabela 3.4, com seu nome comercial e função dentro do dispositivo, todos os materiais são do fabricante Lumtec e uma pureza >99%.

Tabela 3.4 Outros materiais orgânicos usados no desenvolvimento dos OUDs.

Nome Comercial	Nomenclatura Química	Função
C ₆₀	Fulereno C60	Aceitador do OPD
C ₇₀	Fulereno C70	Aceitador do OPD
TAPC	4,4'-Ciclohexilidenobis[N,N-bis(4-metilfenil)benzenamina]	Transportador de buracos
β-NPB	N,N'-Bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine	Transportador de buracos
CBP	4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl	Transportador de buracos
TcTa	Tris(4-carbazol-9-ilfenil)amina	Transportador de buracos
Ir(ppy) ₃	Tris(2-fenilpiridina)irídio(III)	Emissor eletroluminescente
3TPyMb	Tris(2,4,6-trimetil-3-(piridin-3-il)fenil)borano	Transportador de elétrons
LiF	Fluoreto de Lítio	Injetor de elétrons

3.3.2. Arquitetura dos dispositivos fabricados

Na Tabela 3.5 são apresentadas as arquiteturas que foram construídas ao longo do trabalho, os dispositivos foram classificados como D1, D2 e D3 de acordo com sua camada fotodetectora: SnPc, SnNc e AlClPc respectivamente. A utilização dessas arquiteturas foi baseada na proposta de [11], que demonstrou eficiências de conversão fóton-fóton em torno de 3%. Nossa ideia foi usar a mesma arquitetura do OLED com diferentes camadas fotodetectores baseados em ftalocianinas e

naftalocianinas. Apesar de OUDs terem sido feitos já com camada emissora baseada em Alq3, ainda não foram desenvolvidos OUDs com emissores baseados em complexos de irídio, que, quando codepositados, apresentam alta luminância [62][63].

Tabela 3.5 Arquiteturas de OUDs construídas durante o trabalho.

Arquiteturas	
D1	ITO / SnPc:C ₆₀ 50% (200 Å) / TAPC (500 Å) / CBP:Ir(ppy)₃ 7% (200 Å) / 3TPYMB (500 Å) / LiF (1 Å) / Al (1000 Å)
	ITO / SnPc:C ₆₀ 50% (200 Å) / TAPC (500 Å) / TcTa:Ir(ppy)₃ 7% (200 Å) / 3TPYMB (500 Å) / LiF (1 Å) / Al (1000 Å)
D2	ITO / SnNc (200 Å) / TAPC (500 Å) / TcTa:Ir(ppy) ₃ 7% (200 Å) / 3TPYMB (500 Å) / LiF (1 Å) / Al (1000 Å)
D3	ITO / ClAlPc:C ₇₀ 1:3 (200 Å) / TAPC (500 Å) / TcTa:Ir(ppy) ₃ 7% (200 Å) / 3TPYMB (500 Å) / LiF (1 Å) / Al (1000 Å)
	ITO / ClAlPc:C ₇₀ 1:3 (200 Å) / β-NPB (500 Å) / TcTa:Ir(ppy) ₃ 7% (200 Å) / 3TPYMB (500 Å) / LiF (1 Å) / Al (1000 Å)

Vale ressaltar que o D1 foi fabricado com duas arquiteturas distintas, nas quais foi variada a matriz da camada emissora conforme é mostrado nas Figuras 3.6 e 3.7, isto, por questões de aprimoramento do dispositivo que serão discutidos nos resultados. O mesmo caso com o dispositivo D3.

As camadas individuais foram depositadas por DET e as que precisam ser codepositadas foram depositadas por CET. Os substratos usados foram de vidro da marca Lumtec (Ver Figura 3.9), que já vem com o eletrodo (anodo) de Óxido de Índio e Estanho (ITO) litografado de fábrica, e possuem uma resistividade de $2-4 \times 10^{-4} \Omega/cm$.

São apresentadas nas Figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10 as arquiteturas para cada OUD da Tabela 3.5 e seus diagramas rígidos de energia.

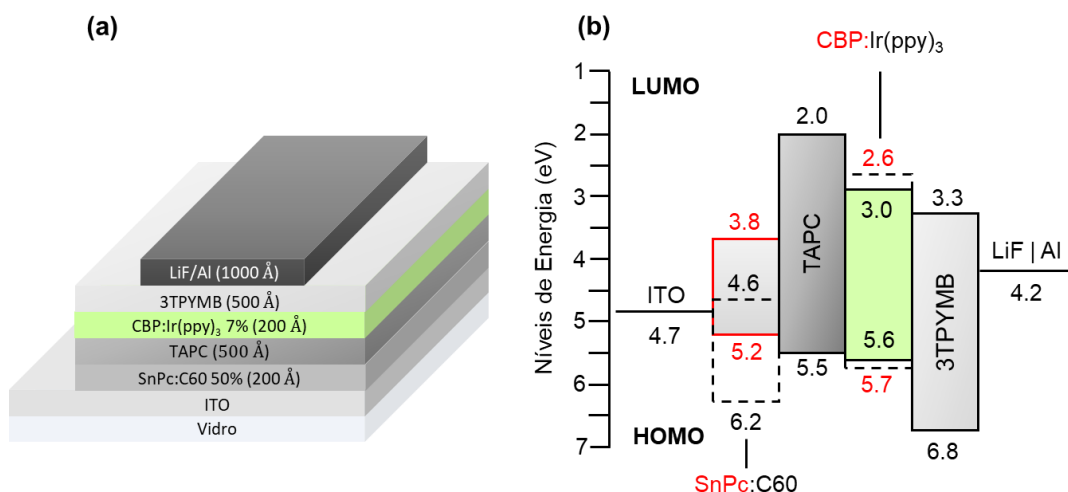


Figura 3.6 (a) Arquitetura D1 com OPD baseado em SnPc e camada emissora CBP:Ir(ppy)₃ **(b)** Níveis de Energia para arquitetura D1 e camada emissora CBP:Ir(ppy)₃.

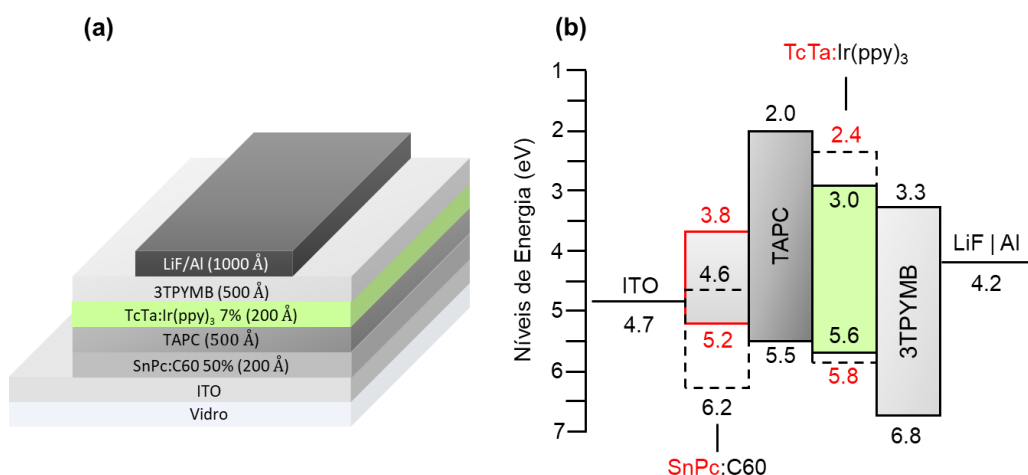


Figura 3.7 (a) Arquitetura D1 com OPD baseado em SnPc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ **(b)** Níveis de Energia para arquitetura D1 e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃.

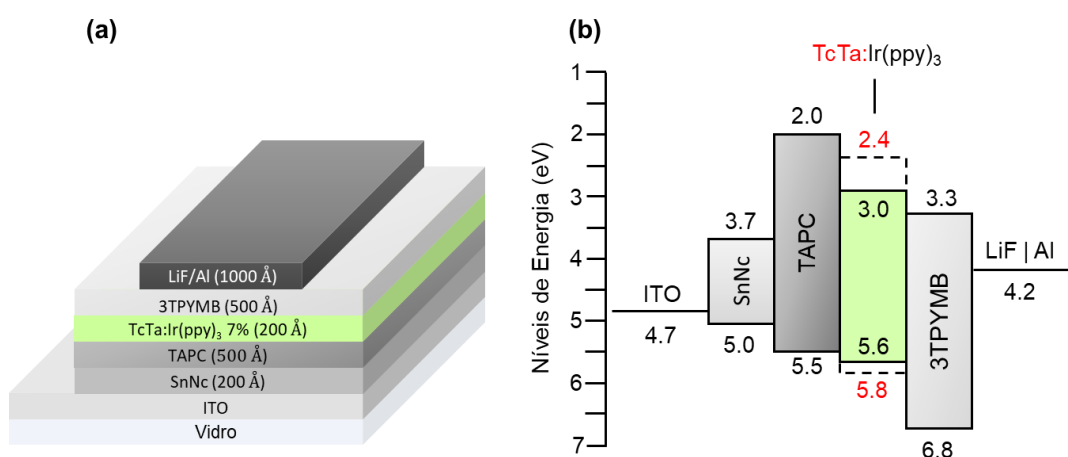


Figura 3.8 (a) Arquitetura D2 com OPD baseado em SnNc **(b)** Níveis de Energia para arquitetura D2.

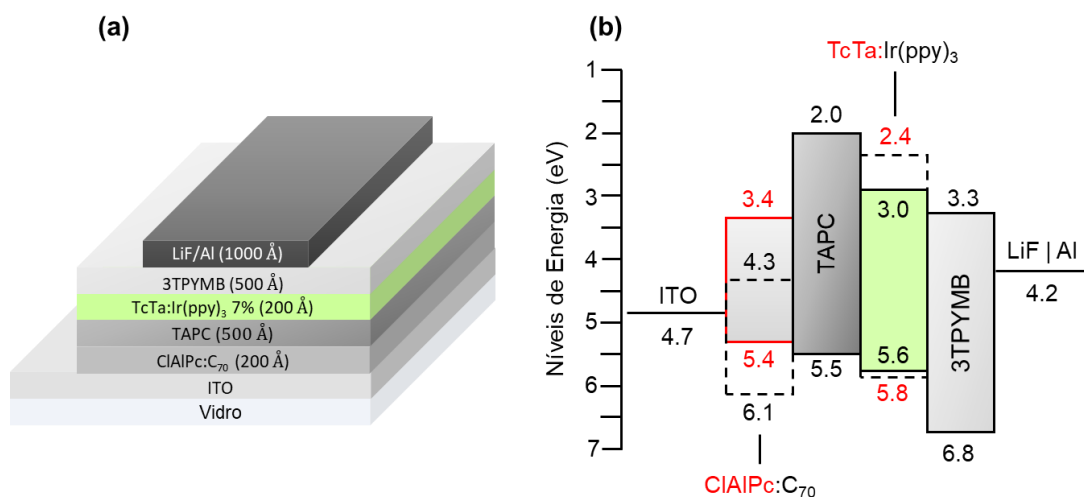


Figura 3.9 (a) Arquitetura D3 com OPD baseado em CIAIPc e camada transportadora TAPC **(b)** Níveis de Energia para arquitetura D3 e camada transportadora TAPC.

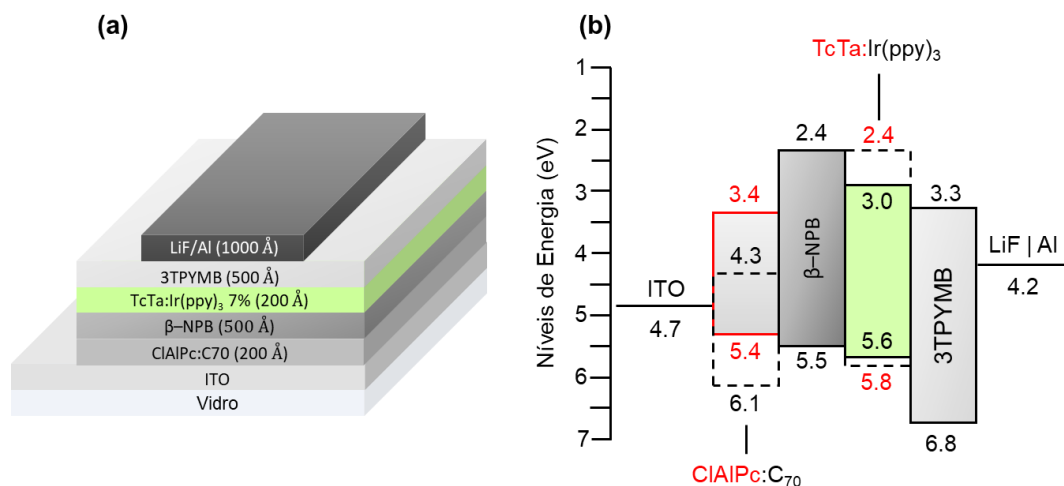


Figura 3.10 (a) Arquitetura D3 com OPD baseado em CIAIPc e camada transportadora β -NPB **(b)** Níveis de Energia para arquitetura D3 e camada transportadora de buracos β -NPB.

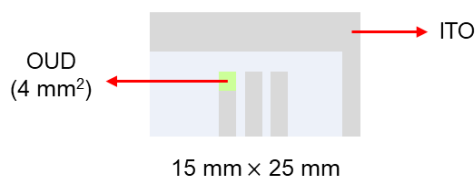


Figura 3.11 Substrato de vidro ITO litografado de fábrica com dimensões 15 mm x 25 mm. A área verde é a representação de um OUD correspondente a uma das três pernas dos dispositivos que podem ser testados.

3.4. Preparação de substratos

Antes de colocar os substratos na *Glove Box* e depositar os materiais, é estritamente necessário seguir alguns passos para sua limpeza, isto, para garantir que não haja sujeira que possam danificar os dispositivos.

O primeiro passo foi limpar os substratos com um pano, primeiro com álcool isopropílico e depois com acetona (os dois marca Isofar), até que não houvesse sujeira em suas superfícies. Em seguida, foram colocados em solução com detergente industrial da marca Vetec, e posteriormente enxaguados com água destilada. Depois, o que se fez foi submergi-los por 15 minutos em acetona num sistema Ultrason, e após este tempo, mais 15 minutos em álcool isopropílico.

Como última etapa, os substratos foram montados no suporte de substratos e submetidos a aquecimento num sistema UV Novascan PSD a 100° por 30 minutos para garantir que estivessem completamente secos. Passado esse tempo, os substratos foram inseridos na *Glove Box*.

Este mesmo processo foi realizado para os quartzos com os quais foram feitas as medições de absorção e os silícios para as calibrações em perfilometria.

3.5. Especificações de fabricação

Na Tabela 3.6 são apresentados os parâmetros de deposição com os quais os dispositivos D1, D2 e D3 foram construídos.

Tx é a taxa de deposição, TF e FC são os parâmetros de calibração: *Tooling Factor* e *Crosstalking Factor* respectivamente.

Tabela 3.6 Parâmetros de deposição dos materiais utilizados.

Nome	Corrente (A)	T_x (Å/s)	TF (%)	FC (%)
SnPc	54,0	0,40 – 0,50	10,29	–
SnNc	65,0	0,50 – 0,70	15,19	–
ClAlPc	60,0	0,13 – 0,14	18,0	–
C ₆₀	68,0	0,40 – 0,50	47,6	10,1
C ₇₀	77,0	0,35 – 0,40	47,6	11,9
TAPC	71,0	0,40 – 0,60	100,0	–
β-NPB	21,0	0,40 – 0,60	99,6	–
CBP	45,0	1,00 – 1,20	55,0	15,0
TcTa	49,0	0,50 – 0,60	52,0	9,13
Ir(ppy) ₃	37,0	0,04 – 0,05	10,8	–
3TPyMb	28,0	0,40 – 0,60	116,0	–
LiF	43,0	0,1	100,0	–
Al	35,0	1,00 – 1,50	79,0	–

4

Resultados e Discussão

Neste capítulo abordaremos os resultados dos OUDs construídos com suas diferentes camadas fotodetectoras. O capítulo se desenvolverá apresentando os resultados individuais de cada dispositivo, como foram explorados e como tentamos melhorar seu desempenho. Uma vez apresentados todos os dispositivos, finalizaremos com uma discussão comparando-os.

4.1.OUD com fotodetector baseado em SnPc

4.1.1. Espectro de absorção SnPc

A Figura 4.1, mostra o espectro de absorção referente à camada fotodetectora dos dispositivos D1, baseado em SnPc. O material foi depositado sobre quartzo, com espessura de 100 *nm*. Podemos observar duas bandas de absorção nas faixas de 720 *nm* e 860 *nm*, de acordo com a literatura este segundo pico é devido à absorção do dímero (um dímero refere-se à formação de uma molécula composta por duas unidades idênticas ou semelhantes que estão ligadas entre si). Quando duas moléculas se juntam para formar um dímero, as interações entre seus elétrons podem variar, tais interações podem resultar na formação de novos estados eletrônicos no dímero que não estavam presentes nas moléculas individuais. Os novos estados eletrônicos podem ter diferentes níveis de energia e, portanto, podem absorver a luz em comprimentos de onda específicos.

Levando em consideração que o SnPc é um material doador, por sugestão de [11], foi utilizado o Fulereno C₆₀ como aceitador para promover a supressão da banda atribuída ao dímero. Na mesma Figura é apresentado o espectro de absorção para os dois materiais codepositados em um filme fino de 500 *nm* sobre quartzo, com uma proporção de 1:1.

Se observa na curva de SnPc:C₆₀ a supressão de uma das bandas de absorção do material SnPc em sua forma pura, e a permanência de um único pico no filme codepositado, em 748 *nm*.

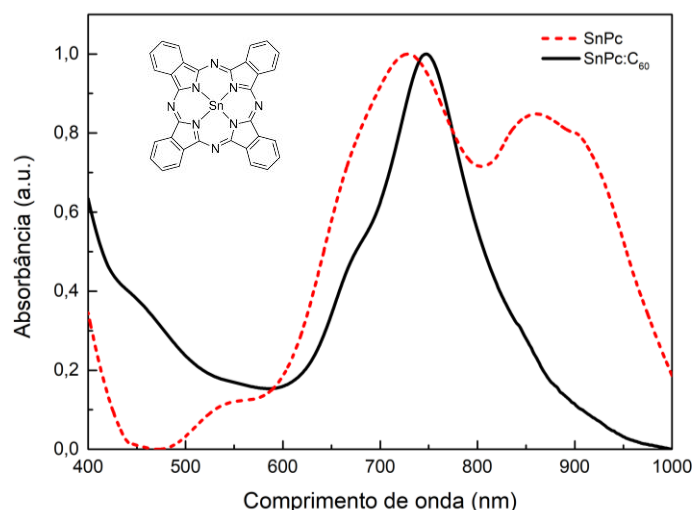


Figura 4.1 Espectro de absorção para filmes finos de SnPc e SnPc:C60.

Assim, com essa nova banda de absorção no filme codepositado, o dispositivo torna-se um bom candidato para construção do OUD, pois foi confirmado que está dentro da faixa NIR do espectro eletromagnético.

4.1.2. Caracterização elétrica e medidas de Luminância

Conforme mencionado nos métodos experimentais, os OUDs D1 baseados em SnPc foram fabricados com duas estruturas diferentes. O primeiro com uma camada emissora de CBP:Ir(ppy)₃ (7%) e o segundo com uma camada emissora de TcTa:Ir(ppy)₃ (7%). A mudança do material da matriz na estrutura do OLED foi feita com o intuito de otimizar as propriedades do OUD, e vamos detalhar isso mais adiante.

Os OUDs D1 com camada emissora de CBP:Ir(ppy) foram caracterizados com medidas elétricas e de luminescência usando um laser de diodo de 780 nm (valor próximo à região em que o fotodetector apresenta sua banda de absorção), para uma varredura de tensão de 0 a 20 V, primeiro com irradiação IR e depois no escuro (Dark).

A Figura 4.2 mostra os resultados das curvas de luminância (brilho) e densidade de corrente em função da tensão.

Quando o OUD está com excitação infravermelha incidente, os fótons convertidos são gerados a partir de 4 V, atingindo uma luminância máxima de 80 cd/m²; no escuro, podemos ver que ele liga apenas com 14 V, e atinge uma

luminância máxima de 46 cd/m^2 . Com isso, podemos ver que o OUD consegue extrair alguns fótons e convertê-los em emissão visível numa tensão baixa, porém, é evidente na Figura 4.2 (b) uma corrente próxima entre as duas curvas na faixa de $10^{-7} - 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Acredita-se que as cargas extraídas não estejam chegando à camada emissora CBP:Ir(ppy)₃ de maneira efetiva tornando-se éxcitons, atribuindo esse problema à matriz que foi utilizada: CBP.

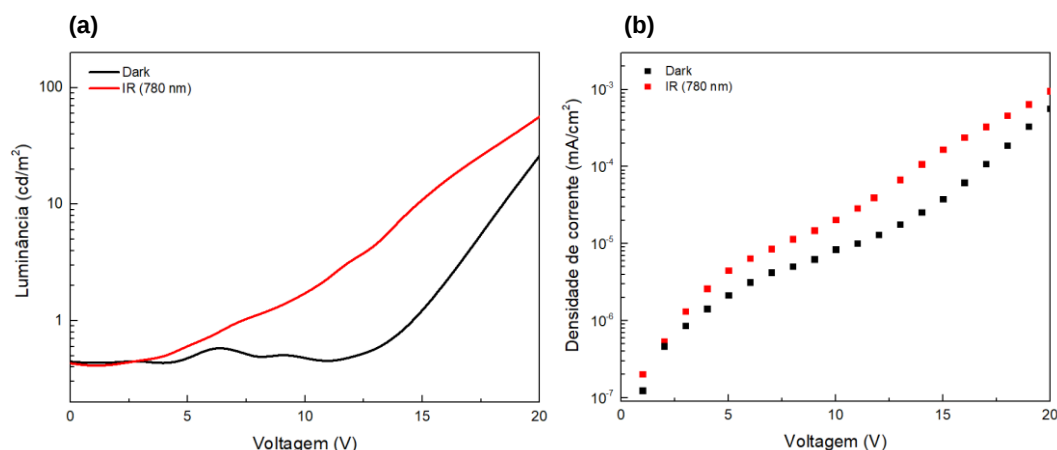


Figura 4.2 Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD com fotodetector baseado em SnPc:C60 e camada emissora CBP:Ir(ppy)₃.

Apesar de não terem sido alcançados altos valores de luminância, podemos destacar que o dispositivo com irradiação NIR apresenta melhores propriedades luminescentes e condutivas (apesar do fato de que as duas curvas estão próximas) do que quando está no escuro. Já em relação aos parâmetros de avaliação dos OUDs, na Figura 4.3 apresentamos a relação ON/OFF em função da tensão.

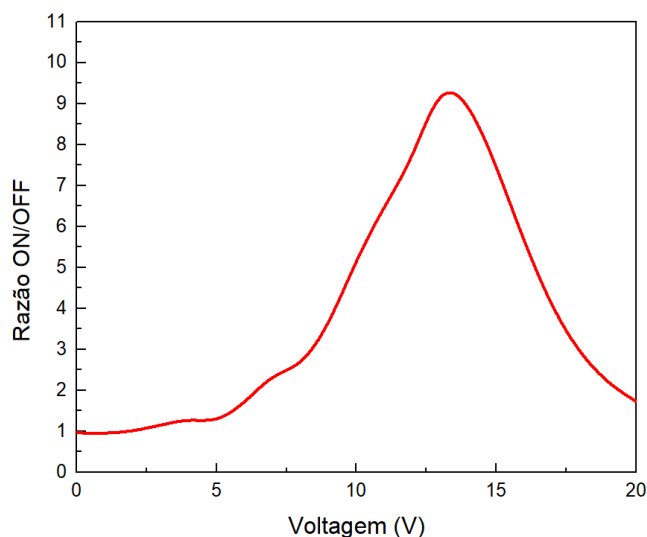


Figura 4.3 Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em SnPc:C60 e camada emissora CBP:Ir(ppy)₃.

Pode-se observar um máximo em torno de 14 V, alcançando um valor de 10. Apesar do OUD ter ligado com irradiação infravermelha para uma tensão baixa, podemos ver que não atingiu maior brilho em relação ao estado OFF. Por outro lado, na Figura 4.4, observamos que a máxima eficiência de conversão fóton–fóton atingiu apenas um valor de 0.13% V a 20 V, valor consideravelmente baixo em relação ao reportado por [11].

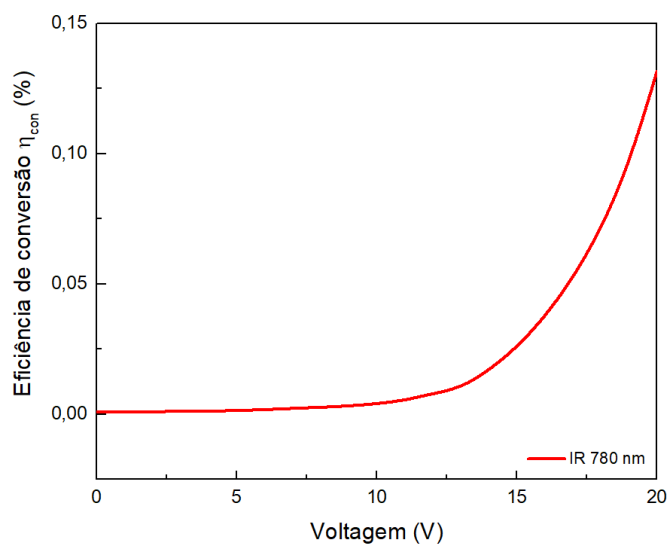


Figura 4.4 Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em SnPc:C60 e camada emissora CBP:Ir(ppy)₃ usando um laser de 780 nm.

Após realizar uma revisão bibliográfica, constatou-se que uma boa opção seria substituir o material orgânico CBP por TcTa como matriz [63]. [65] aponta que o HOMO do TcTa (5,8 eV) é mais baixo do que o do Ir(ppy)3 (5,2 – 5,6 eV), portanto, os buracos injetados no TcTa podem ser facilmente transferidos ao Ir(ppy)3 devido diferença de energia. Em seguida, o buraco presente no Ir(ppy)3 pode capturar um elétron do TcTa para formar um éxciton.

De acordo com o diagrama rígido apresentado na Figura 3.7, esse processo pode ocorrer mesmo que o LUMO do Ir(ppy)3 seja mais alto do que o LUMO do TcTa, pois o LUMO do Ir(ppy)3 é deslocado para baixo devido à redução da repulsão elétron-elétron quando a molécula está carregada positivamente [65].

Assim, optou-se pela fabricação da arquitetura apresentada na Figura 3.7. Com esta mudança espera-se que o TcTa apresente uma melhor eficiência de conversão fóton-fóton, resultando em maior brilho e desempenho global do dispositivo.

Na Figura 4.5 são apresentados os resultados de luminância e densidade de corrente em função da tensão para a arquitetura modificada proposta, em que a camada emissora possui uma matriz de TcTa. As medições foram feitas com um laser incidente de 780 *nm* e um de 830 *nm*, separadamente, para explorar o comportamento de fótons incidentes fora da banda de absorção do fotodetector. Deve-se notar que a varredura de tensão não foi levada até 20 V como no caso anterior, porque o dispositivo após atingir um pico de luminância, diminuiu seu desempenho tanto para esse parâmetro quanto para a densidade de corrente.

Observa-se na Figura 4.5 (a) que o dispositivo com a nova matriz usando o Laser de 780 *nm* apresenta um valor maior para a luminância máxima de 1620 *cd/m*², aumentando seu valor significativamente em comparação com o primeiro dispositivo e com o dispositivo reportado por Franky So (~1400 *cd/m*²) [11].

O OUD consegue ligar com radiação infravermelha em 4 V e no escuro com 10 V, evidenciando assim o caráter de conversão fotônica com uma fonte NIR incidente. Depois de atingir um valor máximo de luminância, o dispositivo satura e decai em desempenho. Esse decaimento está associado à saturação da fotocorrente e ao aumento da densidade de corrente no escuro.

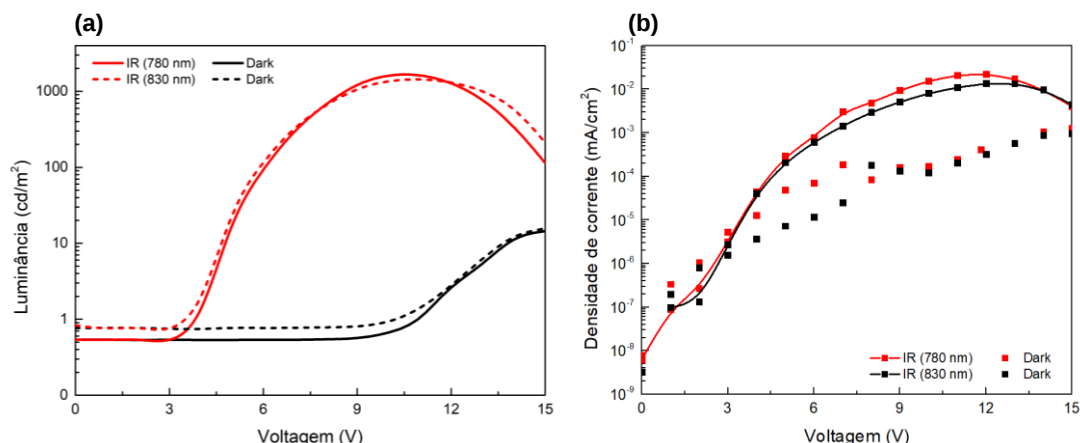


Figura 4.5 Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD com fotodetector baseado em SnPc:C₆₀ e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ usando um laser de 780 nm e um de 830 nm.

Além disso, referente à densidade de corrente, na Figura 4.4 (b), vemos que sob irradiação infravermelha o dispositivo atinge valores de corrente mais altos, próximos a $\sim 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$. A partir de 3 V, sob a incidência dos dois lasers, há evidências de um aumento abrupto da densidade de corrente através do OUD, explicado na extração de cargas do fotodetector que estão sendo transportadas em função do campo elétrico, e recombinados na formação de éxcitons.

Por outro lado, a Figura 4.5 mostra a relação ON/OFF para o dispositivo os dois lasers, que atingiu um valor máximo de 1300 em torno de 10 V para o laser de 830 nm e de 2394 para o laser de 780 nm, sendo este um resultado positivo, pois indica que o dispositivo sob incidência de fótons em um comprimento próximo à banda de absorção do material consegue ter melhor desempenho nesse parâmetro. Cabe mencionar que, ao comparar este resultado com o de Franky So em 10 V: 800, nosso valor é maior ao utilizar tanto o mesmo laser quanto o adequado de acordo com a sua banda de absorção.

Deste modo, foi possível evidenciar que o dispositivo teve uma melhora significativa em seu desempenho, confirmando que a matriz TcTa é melhor tanto para luminância quanto para corrente (evidenciados na Tabela 4.1). Portanto, a partir de agora, essa será a camada usada para as próximas arquiteturas de dispositivos.

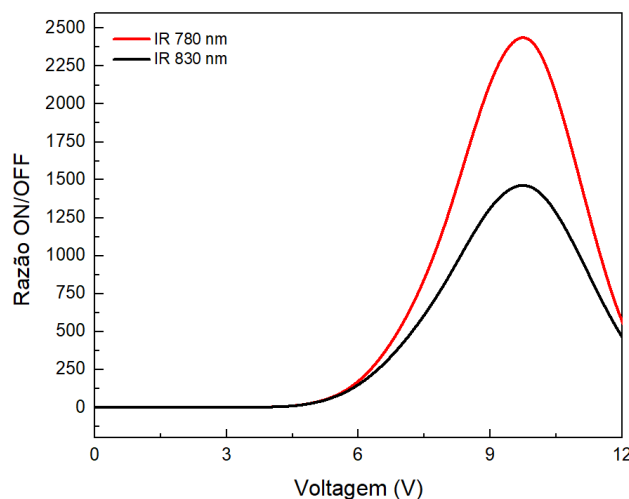


Figura 4.6 Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em SnPc:C₆₀ e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃.

Para finalizar esta seção de OUDs baseados em SnPc, na Figura 4.7 são apresentadas as eficiências de conversão fóton–fóton para o dispositivo com a camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃, calculadas a partir da equação (2).

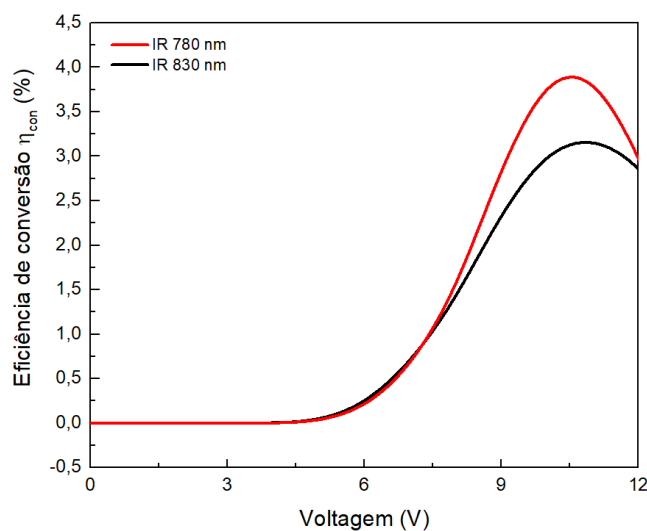


Figura 4.7 Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em SnPc:C₆₀ e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ para os dois lasers usados.

Eficiências de conversão fóton–fóton de 3,78% e 3,15% foram obtidas para os lasers de 780 nm e 830 nm, respectivamente. Isso se deve ao fato do laser de 780 nm estar mais próximo do pico de absorção do fotodetector baseado em SnPc, o que facilita a captura e conversão de fótons no dispositivo. Também é importante

ressaltar que com a nossa arquitetura foram alcançados valores de eficiência de conversão superiores aos obtidos em [11]: 2,7% a 15 V

Para finalizar, são apresentados na Tabela 4.1 os resultados comparativos dos OUDs D1 fabricado nas duas arquiteturas propostas para os dispositivos com camada fotodetectora baseada em SnPc.

Tabela 4.1 Comparação entre os principais resultados dos OUDs D1 medidos usando um Laser de 780 nm.

Parâmetros		OUD D1 com camada emissora CBP:Ir(ppy) ₃	OUD D1 com camada emissora TcTa:Ir(ppy) ₃	OUD reportado em [11]
Luminância (cd/m ²)	NIR	80,2	1620,0	1000,0
	Dark	46,4	14,4	1,0
Voltagem (V)	NIR	8,0	4,0	3,0
	Dark	15,0	11,0	13,0
Razão ON/OFF		9,5	2394,0	800,0
$\eta_{\text{con}}(\%)$		0,1	3,8	2,75

4.1.OUDs com fotodetector baseado em SnNc

4.1.1. Espectro de absorção SnNc

Na Figura 4.8 é apresentado o espectro de absorção para o fotodetector do nosso segundo OUD, D2. Se observam duas curvas, uma para um filme de SnNc puro e outra para um filme de SnNc codespositado com C₆₀ numa proporção 1:1, porque foi a mesma proporção usada no trabalho de [22] desenvolvido no LOEM, ambos filmes fabricados com espessura de 50 nm sobre quartzo. Os dois apresentaram bandas de absorção em torno de 850 nm, valor próximo dentro da região NIR.

Visto isso, optou-se por construir o dispositivo D2 apenas com a camada fotodetectora baseada em SnNc, ou seja, sem codeposição, uma vez que não há mudanças significativas no espectro, como ocorre com o SnPc:C₆₀.

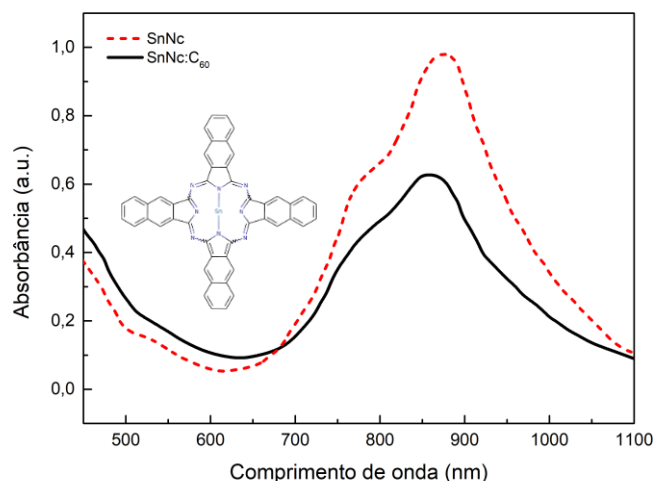


Figura 4.8 Espectro de absorção para filmes finos de SnNc e SnNc:C₆₀.

4.1.2. Caracterização elétrica e medidas de Luminância

São apresentadas na Figura 4.9 as medidas de luminância e densidade de corrente como função da voltagem para o OUD D2 fabricado, o laser utilizado nas medidas foi de 830 nm, devido à banda de absorção encontrada na Figura 4.8 e, também, para termos comparativos com o dispositivo fabricado no Grupo LOEM, que foram fabricados com o mesmo fotodetector, mas com uma camada emissora de Alq₃ [22].

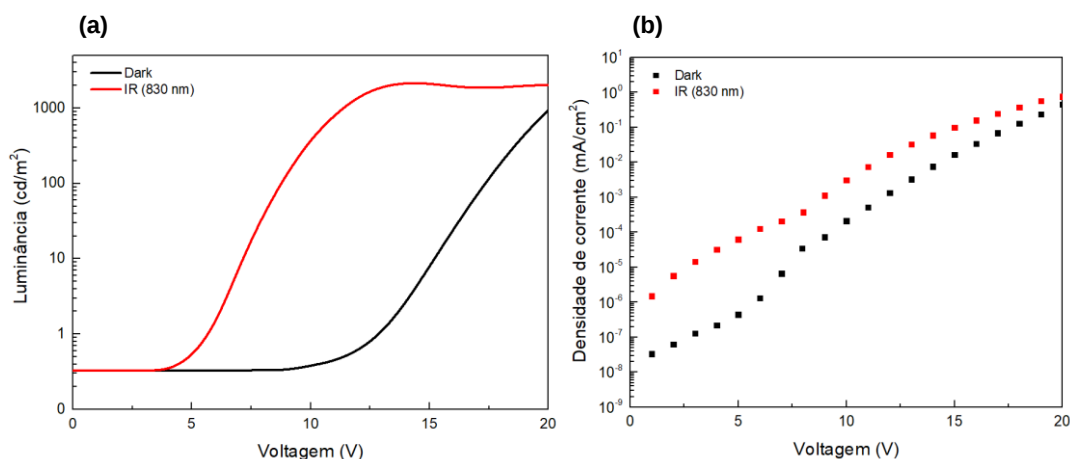


Figura 4.9 Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD D2 com fotodetector SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ para um laser de 830 nm.

Na Figura 4.9 (a), pode-se observar que, para o regime com incidência infravermelha, o dispositivo liga com 5 V e atinge uma luminância máxima de 2174

cd/m^2 , com uma diferença de ordem de grandeza de 10^3 em relação ao estado OFF, no qual alcança uma luminância de $2,5\text{ }cd/m^2$ nos 5 V. Podemos dizer que, dos dispositivos apresentados até agora, a curva mostrada na Figura 4.9 (a) é uma das melhores em termos de comportamento característico de um OUD. É possível observar as diferenças de comportamento quando o dispositivo é submetido à incidência de laser e quando está no modo escuro. O aumento na luminância no infravermelho é evidência da conversão de fótons infravermelhos para a região visível.

Em referência à densidade de corrente, é evidente que a corrente tanto no infravermelho quanto no regime escuro tem um crescimento exponencial, sendo maior no IR. Quando há incidência do laser o OUD aumenta na densidade de corrente já que a luz do laser gera uma maior quantidade de portadores de carga dentro do dispositivo, o que leva a uma maior eficiência na conversão de fótons IR para a região visível (Figura 4.11); no caso contrário (escuro), temos uma redução dos valores de densidade de corrente, evidenciando uma diminuição no fluxo de portadores de carga.

Na Figura 4.10 é apresentada a razão ON/OFF para o D2, que atingiu um valor máximo de 2376 em torno de 12 V. Isso indica que em torno de 12 V há um máximo entre os estados de luminância ON e OFF do dispositivo, sendo a melhor tensão para a qual o dispositivo apresenta melhores propriedades de conversão fotônica.

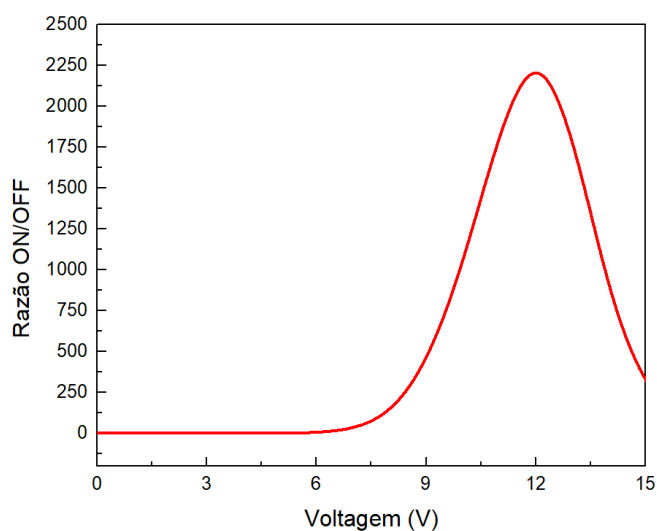


Figura 4.10 Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃.

A eficiência da conversão fóton–fóton para o dispositivo D2 é apresentada na Figura 4.11.

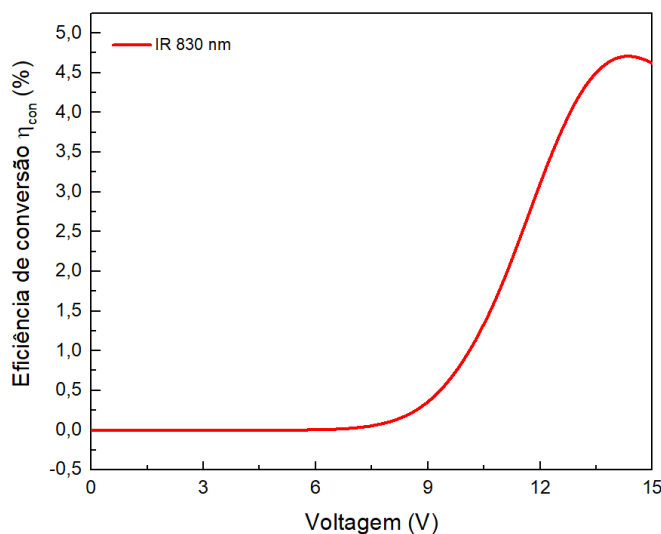


Figura 4.11 Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ usando um laser de 830 nm.

Mostra-se que η_{con} atingiu um valor máximo de conversão de 4,8% em 13 V, superior em relação ao mesmo fotodetector usado em [22] que atingiu um valor de 0,5% em 13 V.

Com a finalidade de seguir a mesma sequência de medidas do dispositivo anterior (D1), são apresentadas nas Figuras 4.12 a luminância e a densidade de correntes com medidas feitas para os dois lasers: 830 nm e 780 nm. Posteriormente, na figura 4.13, são apresentadas as razões ON/OFF e a eficiência de conversão fóton–fóton correspondentes a esses parâmetros.

É evidente que os melhores valores dos parâmetros foram obtidos para o laser cujo comprimento de onda corresponde à banda de absorção da molécula SnNc. Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados comparativos dos parâmetros dos OUDs D2 fabricados nas duas arquiteturas propostas para os dispositivos com camada fotodetectora baseada em SnNc.

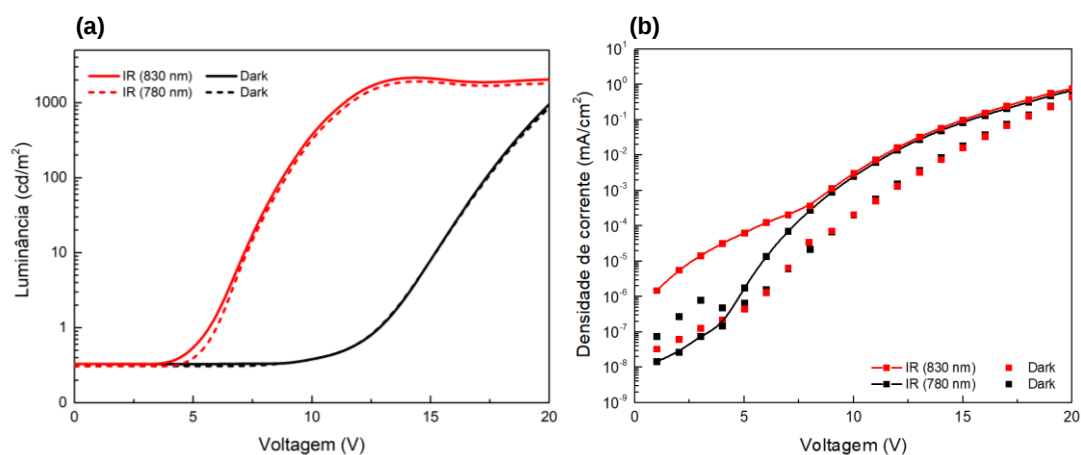


Figura 4.12 Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD D2 com fotodetector SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ para um laser de 830 nm e um de 780 nm.

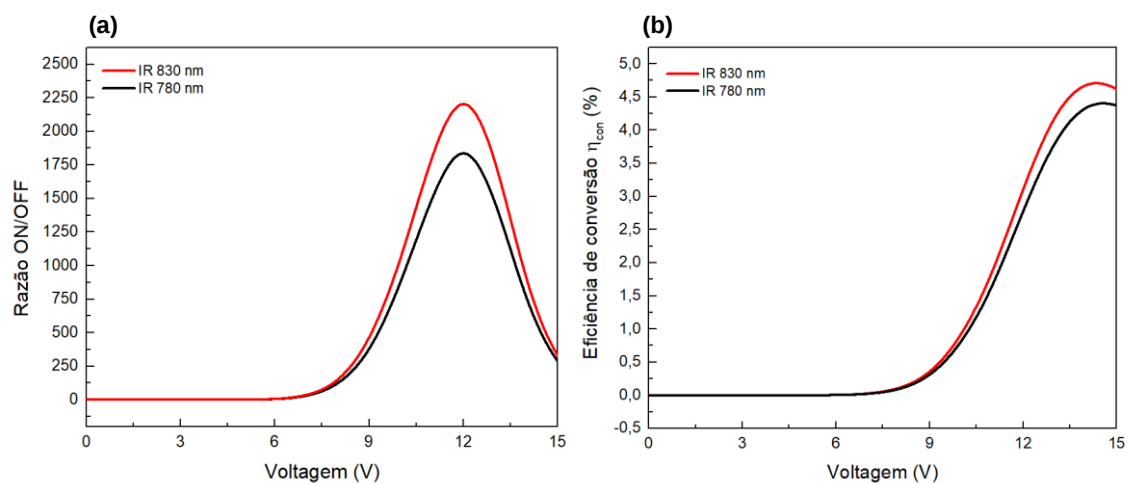


Figura 4.13 Curvas **(a)** Razão ON/OFF e **(b)** Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em SnNc e camada emissora TcTa:Ir(ppy)₃ para um Laser de 830 nm e um de 780 nm.

Tabela 4.2 Comparação de parâmetros entre os resultados dos OUDs D2 medidos.

Parâmetros		OUD D2 com camada fotodetectora SnNc	OUD D2 com camada fotodetectora SnNc	OUD reportado em [22]
Laser incidente		830 nm	780 nm	830 nm
Luminância (cd/m^2)	NIR	2174,0	1890,0	9000,0
	Dark	2,5	7,8	1000,0
Voltagem (V)	NIR	5,0	5,0	9,0
	Dark	13,0	13,0	12,0
Razão ON/OFF		2376,0	1986,0	~14,0
$\eta_{con}(\%)$		4,8	4,4	0,4

4.2.OUDs com fotodetector baseado em ClAlPc

4.2.1. Espectro de absorção ClAlPc

São apresentados na Figura 4.12 os espectros de absorção para um filme fino de ClAlPc de 200 nm e outro de ClAlPc codepositado com fulereno C₇₀ como aceitador. A relação de codeposição foi de 1:3, proporção escolhida por sugestão da literatura. Lee *et al.* [21] estudou as propriedades fotodetectoras de ClAlPc para diferentes proporções (1:5, 1:3, 1:1, 2:1, e 0:1) codepositado com C₇₀, sendo 1:3 a que apresentou um melhor espectro de absorção.

Para a curva de ClAlPc, um pico de absorção foi encontrado em 750 nm, enquanto para o filme codepositado de ClAlPc:C₇₀ (curva não normalizada e ampliada 10 × para uma melhor apreciação dos picos de absorção) são observadas duas bandas de absorção, uma em torno de 500 nm, que não é de especial interesse neste estudo, pois estamos trabalhando com dispositivos na região do NIR, e outra muito mais definida em 730 nm, relevante para nosso trabalho. Por este motivo, passamos a fabricar os OUDs D3 com a camada fotodetectora de ClAlPc:C₇₀ (1:3).

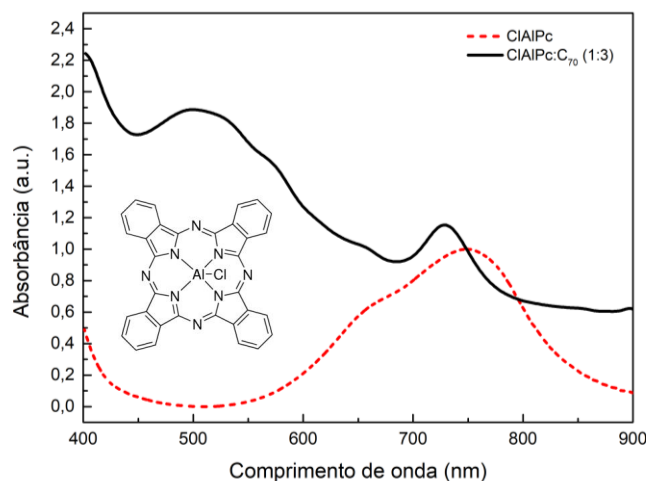


Figura 4.14 Espectro de absorção para filmes finos de CIAIPc e CIAIPc:C₇₀.

4.2.2. Caracterização elétrica e medidas de Luminância

Na Figura 4.15 são apresentadas as curvas de luminância e densidade de corrente em função da voltagem para o dispositivo D3, com camada transportadora TAPC usando os dos lasers.

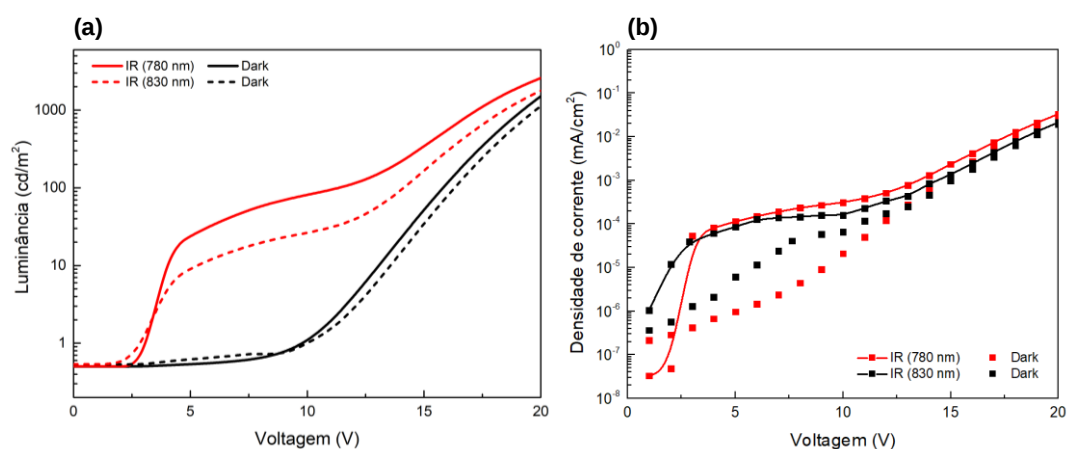


Figura 4.15 Curvas de **(a)** Luminância e **(b)** Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD com fotodetector CIAIPc:C₇₀ e camada transportadora TAPC para um laser de 780 nm e um de 830 nm.

Apesar de o dispositivo ligar com baixas tensões com radiação infravermelha (4 V), ele só consegue encontrar sua luminância máxima em 20 V, onde atinge valores próximos quando é medido no modo escuro. Com relação à densidade de corrente, na Figura 4.15 (b) observa-se que após 9 V, ela perde as propriedades de

comutação do OUD e apresenta valores de corrente próximos tanto no modo IR quanto no escuro.

Por outro lado, são apresentadas a relação ON/OFF e eficiência de conversão fóton-fóton na Figura 4.16 correspondentes às medidas anteriores. Valores na razão ON/OFF em torno de ~ 90 e ~ 30 foram alcançados para os lasers de 780 nm e 830 nm, respectivamente, o que era de se esperar, pois o laser de 780 nm é o mais próximo da banda de absorção do fotodetector. Apesar do exposto, os valores deste parâmetro não são satisfatórios, pois são baixos e indicam uma baixa comutação entre os estados quando o dispositivo é irradiado e quando está no modo escuro, justificado pela baixa eficiência de conversão fóton-fóton no valor dos picos da relação ON/OFF.

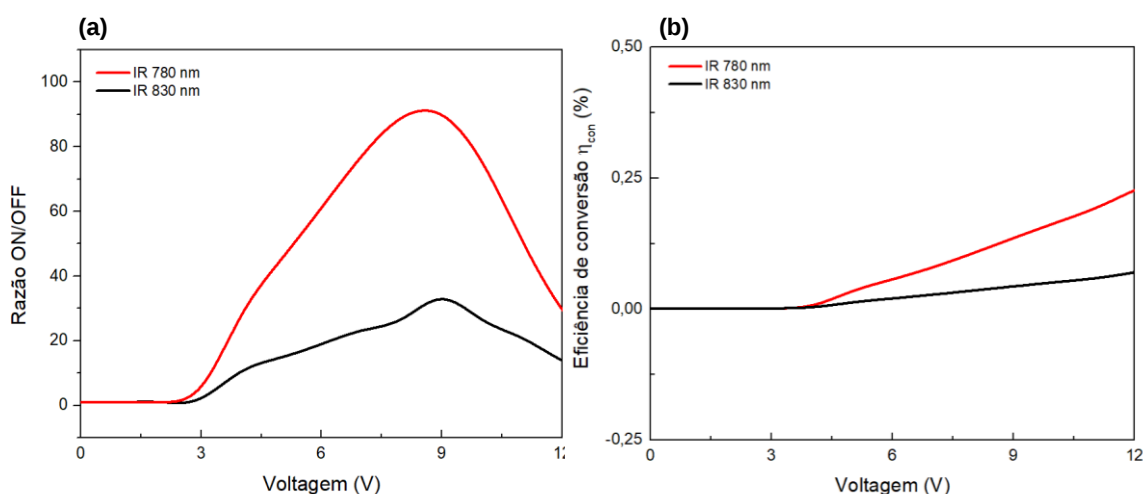


Figura 4.16 Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em ClAlPc:C₇₀ e camada transportadora TAPC.

Neste estudo de dispositivos com camadas fotodetectoras de ClAlPc:C₇₀, a arquitetura padrão em dispositivos anteriores foi modificada. Com a suspeita de não estar recombinando elétrons e buracos corretamente devido a baixos valores de eficiência de conversão e a motivação de melhorar as propriedades do OUD com camada fotodetectora ClAlPc, optou-se por fabricar um dispositivo com uma camada transportadora de buracos de β -NPB em vez de TAPC. O β -NPB já foi reportado na literatura e é amplamente utilizado na fabricação de OLEDs como camada transportadora de buracos [66] [67], no entanto, a modificação com essa nova estrutura (Figura 3.9) ainda não foi reportada.

Na Figura 4.17 são apresentados os resultados da luminância e a densidade de corrente para a nova estrutura modificada, em (a) pode-se observar que sob radiação infravermelha de 780 nm o dispositivo apresenta valores de luminância maiores, a partir de 3 V; enquanto sem excitação infravermelha só liga com 12 V, evidenciando assim uma conversão de fótons. Para o laser de 830 nm o dispositivo liga apenas 7,5 V e com 12 V. Vemos a diferença dos valores quando o laser está na banda de absorção e quando não está, também podemos observar a proximidade entre o IR e o estado escuro para o laser 830 nm, o OUD não tem um bom desempenho.

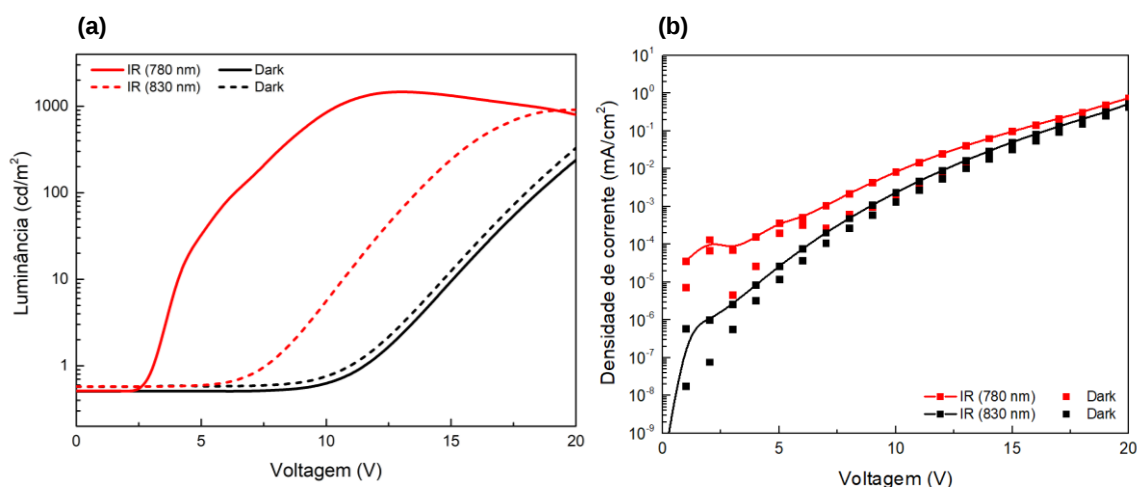


Figura 4.17 Curvas de (a) Luminância e (b) Densidade de corrente em função da Voltagem para OUD com fotodetector CIAIPc:C₇₀ e camada transportadora β -NPB para um laser de 780 nm e um de 830 nm.

Em relação a (b), observa-se que os valores de densidade de corrente são maiores quando os fótons estão no comprimento de onda adequado. O anterior é evidenciado no cálculo da relação ON/OFF (Figura 4.18) e da eficiência de conversão de fótons (Figura 4.19). Assim, quando o dispositivo atinge correntes mais altas dentro da faixa correta (780 nm), os materiais orgânicos são altamente excitados e a eficiência de conversão é alta, resultando em um rápido aumento do brilho até atingir a saturação com um valor superior a 2000 cd/m² no infravermelho. Deve-se observar que para o caso em que o laser não está na faixa (830 nm), o dispositivo apresenta densidades de corrente muito próximas, não consegue se comportar como um OUD, a razão ON/OFF tem tendência a zero.

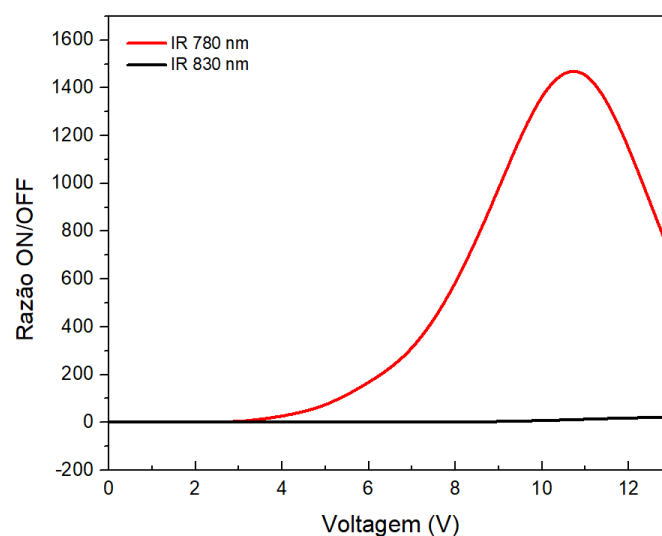


Figura 4.18 Razão ON/OFF em função da tensão para o dispositivo com fotodetector baseado em CIAIPc:C₇₀ e camada transportadora β-NPB.

Finalmente, a eficiência de conversão fóton-fóton é apresentada na Figura 4.1/, em que se atingiu uma eficiência de conversão de 3,4% em 13 V. Não foi encontrado na literatura um valor maior que este para fotodetectores com essa arquitetura, pelo que nosso resultado é um resultado novo.

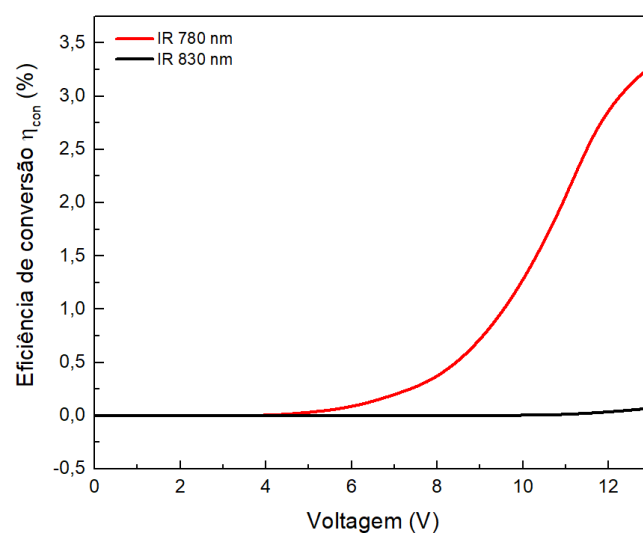


Figura 4.19 Eficiência de conversão η_{con} OUD com fotodetector baseado em CIAIPc:C₇₀ e camada transportadora β-NPB usando um laser de 780 nm.

É assim que fechamos satisfatoriamente o presente estudo com a otimização do dispositivo D3 usando β-NPB, apresentando altas eficiências de conversão

fóton-fóton próximas aos valores. Para finalizar, a Tabela 4.2 apresenta um sistema dos melhores parâmetros obtidos para os D3 de camada β -NPB no OLED.

Tabela 4.3 Comparação de parâmetros entre os resultados dos OUDs D2 medidos usando um Laser de 830 nm e 780 nm.

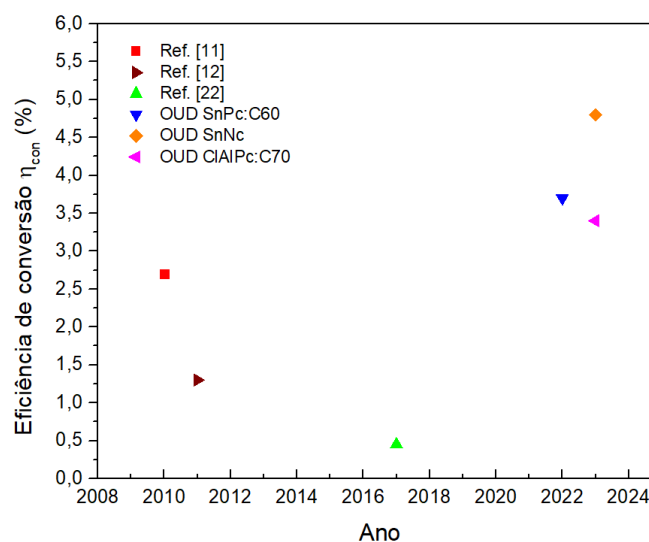
Parâmetros		OUD D3 com camada fotodetectora ClAlPc e β -NPB no OLED	OUD D3 com camada fotodetectora ClAlPc e β -NPB no OLED
Laser incidente		780 nm	830 nm
Luminância (cd/m^2)	NIR	1485,0	64,6
	Dark	2,2	2,9
Voltagem (V)	NIR	3,5	8,0
	Dark	12,0	12,0
Razão ON/OFF		1531,8	22
$\eta_{con}(\%)$		3,4	0,06

Por outro lado, na Tabela 4.4 é apresentado um resumo dos resultados mais relevantes de cada dispositivo desenvolvido nessa dissertação. Observa-se que o dispositivo com melhor desempenho em termos de eficiência de conversão é o SnNc, que também apresenta uma boa razão ON/OFF, cerca de 2400, tornando-o o melhor candidato para futuras aplicações de OUDs. Para o D1 e D3, apesar de também termos obtido bons resultados, no primeiro tivemos que co-depositar o SnPc para eliminar um dos picos de absorção, e no outro também co-depositamos para aproximar muito mais a banda do valor do laser NIR.

Por último, a Figura 4.19 apresenta um gráfico comparativo das eficiências de conversão de alguns OUDs reportados entre 2010 e 2020 e aqueles que fabricamos neste trabalho. É claro que as novas arquiteturas que propusemos nesta exploração são maiores (3,4% – 4,8%) do que as já relatadas com os mesmos fotodetectores, obtendo assim uma melhora dos dispositivos em termos dos seus parâmetros.

Tabela 4.4 Comparação dos dispositivos fabricados nesse trabalho.

Parâmetros		OULD D1	OULD D2	OULD D3
Camada Emissora (CE)		TcTa:Ir(ppy) ₃	TcTa:Ir(ppy) ₃	TcTa:Ir(ppy) ₃
Camada Transportadora de Buracos (CTB)		TAPC	TAPC	β-NPB
OPD		SnPc:C ₆₀	SnNc	ClAlPc:C ₇₀
Laser incidente		780 nm	830 nm	780 nm
Luminância (cd/m ²)	NIR	1620,0	2174,0	1485,0
	Dark	14,4	2,5	2,2
Voltagem (V)	NIR	4,0	5,0	3,5
	Dark	11,0	13,0	12,0
Razão ON/OFF		2394,0	2376,0	1531,8
$\eta_{\text{con}}(\%)$		3,7	4,8	3,4

**Figura 4.20** Comparação das Eficiências de Conversão fóton-fóton η_{con} entre todos os dispositivos fabricados e os reportados na literatura.

5 Conclusões

LOUDs baseados em SnPc, SnNc e ClAlPc com camadas emissoras de TcTa dopadas com Ir(ppy)₃ foram fabricados por DET e CET e testados com sucesso. Os três dispositivos apresentaram desempenho característicos de um dispositivo de conversão de luz NIR para visível, uma vez que os três aumentaram significativamente sua luminescência quando eram irradiados com lasers de 780 nm e 830 nm, de acordo com a banda de absorção de cada um. Este aumento foi atribuído à existência de uma conversão fóton–fóton efetiva.

Entre os fatos importantes que se destacam deste trabalho, são mencionados os seguintes:

As três camadas fotodetectoras de ftalocianinas e naftalocianinas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção, obtendo bandas de absorção na região NIR. Além disso, puderam ser caracterizadas por perfilometria para calibração em DET.

As propriedades de luminância e eficiência de conversão do primeiro dispositivo foram aprimoradas ao substituir o CBP por TcTa na matriz da camada emissora. O TcTa foi escolhido devido ao seu nível de energia HOMO favorável, que facilitou a transferência de buracos para o material Ir(ppy)₃ e, assim, promover a formação eficiente de excitons. Se obteve uma luminância máxima no NIR superior a 1600 cd/m², relação ON/OFF de ~2400 em 10 V e eficiência de conversão de 3,7% para o dispositivo com camada fotodetectora SnPc:C60.

Para o segundo dispositivo D2 com camada fotodetectora SnNc, foram obtidos os melhores parâmetros de desempenho de nossos OUDs, obtendo uma eficiência de conversão fóton–fóton de 4,8% e uma relação ON/OFF próxima a ~2350 em 13 V, valores que não foram relatados ainda para dispositivos com esta camada fotodetectora. Estes valores são especialmente significativos, pois além de superarem os parâmetros de desempenho dos dispositivos D1 e D3, também superaram os resultados obtidos previamente em 2017 para o dispositivo com a mesma camada fotodetectora no laboratório LOEM.

Com o terceiro dispositivo, o OUD D3 de camada fotodetectora ClAlPc:C₇₀, com a substituição do TAPC pelo β -NPB e a intenção de melhorar as propriedades do dispositivo, os parâmetros de desempenho do dispositivo foram significativamente melhorados, obtendo luminâncias de $\sim 1500 \text{ cd/m}^2$ e eficiências de conversão de 3,4%. Acreditamos que os resultados positivos obtidos neste dispositivo são atribuíveis à substituição da camada transportadora de buracos. Portanto, com a expectativa de entender melhor o comportamento dos OUDs, seria interessante explorar essa substituição também no futuro para as arquiteturas D1 e D2 e conduzir um estudo abrangente sobre a influência da CTB na formação de éxcitons.

O estudo do desempenho dos dispositivos para comprimentos de onda incidentes dentro e fora da banda de absorção dos fotodetectores permitiu confirmar que a razão ON/OFF e a eficiência de conversão fóton-fóton aumentam com a proximidade do comprimento de onda do laser utilizado e do pico de absorção do material.

Os dispositivos desenvolvidos neste estudo demonstram ser candidatos viáveis para aplicações comerciais, especialmente em sensores e aplicações de comunicação. A alta eficiência de conversão fóton-fóton, a razão ON/OFF favorável e a capacidade de conversão do NIR para o visível os destacam como soluções promissoras e atrativas para a indústria da eletrônica.

Para finalizar, destacamos que os resultados anteriores apresentados foram exibidos durante o Workshop INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica) 2022, sendo um ponto de interesse para os participantes devido à nossa contribuição nesta família de dispositivos pouco estudados, complexos de fabricar e difíceis de alcançar um bom desempenho.

6

Referências bibliográficas

- [1] MOHAMMAD, W.; ELOMRI, A.; KERBACHE, L. The global semiconductor chip shortage: Causes, implications, and potential remedies. **IFAC-PapersOnLine**, v. 55, n. 10, p. 476–483, 2022.
- [2] GUPTA, U. et al. **Chasing carbon: The elusive environmental footprint of computing**. 2020. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/2011.02839>>.
- [3] CHEN, Z.; OBAID, S. N.; LU, L. Recent advances in organic optoelectronic devices for biomedical applications. **Optical materials express**, v. 9, n. 9, p. 3843, 2019.
- [4] SHIRAKAWA, H. 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, 1977.
- [5] JÉROME, D. et al. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 41, n. 4, p. 95–98, 1980.
- [6] TSUMURA, A.; KOEZUKA, H.; ANDO, T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. **Applied physics letters**, v. 49, n. 18, p. 1210–1212, 1986.
- [7] **Philips Philishave Sensotec HQ8894 Electric Razor**. Disponível em: <<https://www.amazon.co.uk/product-reviews/B00008BFTQ>>.
- [8] WANG, C. et al. Organic photodetectors based on copper phthalocyanine films prepared by a multiple drop casting method. **Organic electronics**, v. 66, p. 183–187, 2019.

- [9] WANG, M. et al. Unveiling the underlying mechanism of record-high efficiency organic near-infrared photodetector harnessing a single-component photoactive layer. **Materials horizons**, v. 7, n. 4, p. 1171–1179, 2020.
- [10] RAO, T. et al. Infrared-to-visible upconversion devices. **Coatings**, v. 12, n. 4, p. 456, 2022.
- [11] KIM, D. Y. et al. Organic infrared upconversion device. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 22, n. 20, p. 2260–2263, 2010.
- [12] SARASQUETA, G. et al. Organic and inorganic blocking layers for solution-processed colloidal PbSe nanocrystal infrared photodetectors. **Advanced functional materials**, v. 21, n. 1, p. 167–171, 2011.
- [13] HANY, R.; CREMONA, M.; STRASSEL, K. Recent advances with optical upconverters made from all-organic and hybrid materials. **Science and technology of advanced materials**, v. 20, n. 1, p. 497–510, 2019.
- [14] HIGASHI, Y. et al. Enhancing spectral contrast in organic red-light photodetectors based on a light-absorbing and exciton-blocking layered system. **Journal of applied physics**, v. 108, n. 3, p. 034502, 2010.
- [15] LEE, C.-C. et al. Decoupling the optical and electrical properties of subphthalocyanine/C70bi-layer organic photovoltaic devices: improved photocurrent while maintaining a high open-circuit voltage and fill factor. **RSC advances**, v. 5, n. 8, p. 5617–5626, 2015.
- [16] SU, D. et al. Panchromatic organic photodetectors with SubPc as a non-fullerene acceptor. **Materials research express**, v. 6, n. 10, p. 105103, 2019.
- [17] CAPLINS, B. W. et al. Femtosecond to nanosecond excited state dynamics of vapor deposited copper phthalocyanine thin films. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 18, n. 16, p. 11454–11459, 2016.
- [18] SUN, L. et al. Ultrahigh near infrared photoresponsive organic field-effect transistors with lead phthalocyanine/C60 heterojunction on poly(vinyl alcohol) gate dielectric. **Nanotechnology**, v. 26, n. 18, p. 185501, 2015.

- [19] BAILEY-SALZMAN, R. F.; RAND, B. P.; FORREST, S. R. Near-infrared sensitive small molecule organic photovoltaic cells based on chloroaluminum phthalocyanine. **Applied physics letters**, v. 91, n. 1, p. 013508, 2007.
- [20] TANG, Q. et al. Photoswitches and Phototransistors from Organic Single-Crystalline Sub-micro/nanometer Ribbons. **Advanced Materials**, v. 19, n. 18, p. 2624–2628, 17 set. 2007.
- [21] CAMPBELL, I. H.; CRONE, B. K. A near infrared organic photodiode with gain at low bias voltage. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 26, p. 263302–263302, 28 dez. 2009.
- [22] MELQUÍADES, M. C. et al. Investigation of Tin(II)2,3-naphthalocyanine molecule used as near-infrared sensitive layer in organic up-conversion devices. **Optical materials**, v. 69, p. 54–60, 2017.
- [23] LEE, C.-C. et al. Vacuum-processed small molecule organic photodetectors with low dark current density and strong response to near-infrared wavelength. **Advanced optical materials**, v. 8, n. 17, p. 2000519, 2020.
- [24] ARMIN, A. et al. Thick junction broadband organic photodiodes: Thick junction broadband organic photodiodes with extremely low dark current. **Laser & photonics reviews**, v. 8, n. 6, p. 924–932, 2014.
- [25] KIELAR, M. et al. Long-term stable organic photodetectors with ultra low dark currents for high detectivity applications. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, 2016.
- [26] FORREST, S. R.; THOMPSON, M. E. Introduction: Organic electronics and optoelectronics. **Chemical reviews**, v. 107, n. 4, p. 923–925, 2007.
- [27] FRED SCHUBERT, E.; CHO, J.; KYU KIM, J. Light Emitting Diodes. Em: **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2016.
- [28] HUSEYNOVA, G. Inorganic versus organic semiconductors. **Material science & engineering international journal**, v. 4, n. 6, 2020.

- [29] PARKS, H. G.; O'HANLON, J. F. The evolving role of defects and contamination in semiconductor manufacturing. **Microelectronics**, v. 24, n. 4, p. 313–327, 1993.
- [30] ZHANG, Q. et al. Recent progress in emerging organic semiconductors. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 34, n. 22, p. e2108701, 2022.
- [31] BRÜTTING, W. **Organic Semiconductors**. [s.l.] MDPI, 2015.
- [32] CHEN, Y. **Image dipoles and polarons in organic semiconductors**. Linköping: Linköping University Electronic Press, 2021.
- [33] BRÉDAS, J. L. et al. Organic semiconductors: a theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, n. 9, p. 5804–5809, 2002.
- [34] LIU, C. et al. A unified understanding of charge transport in organic semiconductors: the importance of attenuated delocalization for the carriers. **Materials horizons**, v. 4, n. 4, p. 608–618, 2017.
- [35] LANDAU, L. D. Electron motion in crystal lattices. Em: **Collected Papers of L.D. Landau**. [s.l.] Elsevier, 1965. p. 67–68.
- [36] **Fluorescence, phosphorescence and photoluminescence differences**. Disponível em: <<https://www.edinst.com/blog/photoluminescence-differences/>>.
- [37] HA, J. M. et al. Recent advances in organic luminescent materials with narrowband emission. **NPG Asia materials**, v. 13, n. 1, 2021.
- [38] **Hund's rules**. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Electronic_Structure_of_Atoms_and_Molecules/Electronic_Configurations/Hund's_Rules](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Electronic_Structure_of_Atoms_and_Molecules/Electronic_Configurations/Hund's_Rules)>.

- [39] AHN, T.-S. et al. Self-absorption correction for solid-state photoluminescence quantum yields obtained from integrating sphere measurements. **The Review of scientific instruments**, v. 78, n. 8, p. 086105, 2007.
- [40] Intersystem crossing. Em: **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014.
- [41] LV, W. et al. An investigation of design principles toward near infrared organic upconversion devices. **Optical materials**, v. 121, n. 111487, p. 111487, 2021.
- [42] MINOTTO, A. et al. Visible light communication with efficient far-red/near-infrared polymer light-emitting diodes. **Light, science & applications**, v. 9, n. 1, p. 70, 2020.
- [43] ADERNE, R. **Desenvolvimento e caracterização de OLEDs no infravermelho próximo e de dispositivos orgânicos de up- conversion do infravermelho próximo para o**. [s.l.] PUC-Rio, 2018.
- [44] DASH, B. P. et al. Organic materials based solar cells. **Materials today: proceedings**, v. 67, p. 1057–1063, 2022.
- [45] SU, Y.-W.; LAN, S.-C.; WEI, K.-H. Organic photovoltaics. **Materials today (Kidlington, England)**, v. 15, n. 12, p. 554–562, 2012.
- [46] REN, H. et al. Recent Progress in Organic Photodetectors and their Applications. **Advanced science (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany)**, v. 8, n. 1, p. 2002418, 2020.
- [47] YAO, Y. et al. Organic photodetectors based on supramolecular nanostructures. **SmartMat**, v. 1, n. 1, 2020.
- [48] BAURI, J.; CHOUDHARY, R. B.; MANDAL, G. Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: a review. **Journal of materials science**, v. 56, n. 34, p. 18837–18866, 2021.

- [49] GAO, F. G.; BARD, A. J. Solid-state organic light-emitting diodes based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 30, p. 7426–7427, 2000.
- [50] DAVYDOV, A. S.; DRESNER, S. B.; KNOX, R. S. Theory of Molecular Excitons. **Physics today**, v. 25, n. 4, p. 55–57, 1972.
- [51] WANNIER, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. **The Physical review**, v. 52, n. 3, p. 191–197, 1937.
- [52] FRENKEL, J. On the Transformation of light into Heat in Solids. I. **The Physical review**, v. 37, n. 1, p. 17–44, 1931.
- [53] PASCUAL, E. **Modelado de estructuras Schottky y de transistores MOSFET con contactos de fuente y drenador metálicos para aplicaciones de alta frecuencia.** <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=92055>: Universidad de Salamanca, 2010.
- [54] WILSON, J. S. et al. Spin-dependent exciton formation in pi-conjugated compounds. **Nature**, v. 413, n. 6858, p. 828–831, 2001.
- [55] MAMMERI, F. Nanostructured flexible PVDF and fluoropolymer-based hybrid films. Em: **Frontiers of Nanoscience**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 67–101.
- [56] CHERRINGTON, R.; LIANG, J. Materials and deposition processes for multifunctionality. Em: **Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 19–51.
- [57] CHEN, C. et al. Perovskite solar cells based on screen-printed thin films. **Nature**, v. 612, n. 7939, p. 266–271, 2022.
- [58] REED, M. L.; FEDDER, G. K. Photolithographic Microfabrication. Em: **Micro Mechanical Systems - Principles and Technology**. [s.l.] Elsevier, 1998. p. 13–61.
- [59] BASHIR, A. et al. Interfaces and surfaces. Em: **Chemistry of Nanomaterials**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 51–87.

- [60] SU, S.-J. et al. A host material with a small singlet–triplet exchange energy for phosphorescent organic light-emitting diodes: Guest, host, and exciplex emission. **Organic electronics**, v. 13, n. 10, p. 1937–1947, 2012.
- [61] KUMAR, R.; KUMAR, V.; SHARMA, V. Discrimination of various paper types using diffuse reflectance ultraviolet-visible near-infrared (UV-Vis-NIR) spectroscopy: forensic application to questioned documents. **Applied spectroscopy**, v. 69, n. 6, p. 714–720, 2015.
- [62] GAO, Z. et al. Carrier transfer and luminescence characteristics of concentration-dependent phosphorescent Ir(ppy)₃ doped CBP film. **Optics and laser technology**, v. 56, p. 20–24, 2014.
- [63] LEE, D.-H. et al. Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing. **Displays**, v. 29, n. 5, p. 436–439, 2008.
- [64] SOLDANO, C.; LAOUADI, O.; GALLEGOS-ROSAS, K. TCTA:Ir(ppy)₃ green emissive blends in organic light-emitting transistors (OLETs). **ACS omega**, v. 7, n. 48, p. 43719–43728, 2022.
- [65] HE, G. et al. Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 10, p. 5773–5777, 15 maio 2004.
- [66] PAREDES, Y. A. et al. Quality improvement of organic thin films deposited on vibrating substrates. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 5, p. 1416–1421, 30 dez. 2011.
- [67] HUANG, F. et al. Highly efficient hole injection/transport layer-free OLEDs based on self-assembled monolayer modified ITO by solution-process. **Nano Energy**, v. 78, n. Nano Energy, p. 105399, 1 dez. 2020.