

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**  
**DOUTORADO EM FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA**

**Mônica Cristina Melquíades**

**DESENVOLVIMENTO DE OLEDs SENSÍVEIS AO INFRAVERMELHO**  
**PARA APLICAÇÕES EM SISTEMAS DE VISÃO NOTURNA**

**Juiz de Fora**  
**2017**

**Mônica Cristina Melquíades**

**DESENVOLVIMENTO DE OLEDs SENSÍVEIS AO INFRAVERMELHO  
PARA APLICAÇÕES EM SISTEMAS DE VISÃO NOTURNA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, área de concentração: Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Cristiano Legnani

Co-Orientador: Dr. Welber G. Quirino

**Juiz de Fora**

**2017**

**Imprimir na parte inferior, no verso da folha de rosto a ficha disponível em:**  
**<http://www.ufjf.br/biblioteca/servicos/usando-a-ficha-catalogfica/>**

**Mônica Cristina Melquíades**

**DESENVOLVIMENTO DE OLEDs SENSÍVEIS AO INFRAVERMELHO  
PARA APLICAÇÕES EM SISTEMAS DE VISÃO NOTURNA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, área de concentração: Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Aprovada em (dia) de (mês) de (ano)

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. Cristiano Legnani - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Titulação. Nome e sobrenome  
Pontifícia Universidade Católica-RJ

---

Titulação. Nome e sobrenome  
Universidade Federal de Juiz de Fora

À Bruna e Carolina, pelo tempo que deixamos de passar juntas.

Dedico

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cristiano Legnani, pela sua orientação, dedicação e por todos os ensinamentos transmitido durante o curso.

Aos professores do grupo Nano: Prof. Dr Benjamin Fragneaud, Prof. Dra. Indhira O. Maciel e o Prof. Dr. Welber G. Quirino por todos os conhecimentos que compartilharam.

Aos colaboradores deste trabalho Prof. Dr. Marco Cremona e seu doutorando Rian Aderne, pelos trabalhos desenvolvidos juntos;

Ao professor Alexandre Cuin, por toda ajuda e pelos conhecimentos que me foram transmitidos;

Aos meus colegas do laboratório, LEO: Hálice, Jefferson, Leisa, Thales; e todos os amigos e alunos da pós-graduação que estiveram presentes durante essa jornada;

Aos professores do Departamento de Física, pela ajuda de todos os dias, um agradecimento especial ao professor Bernhard Lesche pela ajuda no desenvolvimento e construção do arranjo experimental;

Aos Professores: Carlos Lima, Fábio Zappa e Roberto Rosas Pinho, por ajudar nas discussões acerca da espectrometria de massa;

Aos técnicos do laboratório de eletrônica, Samir de Oliveira e Tadeu Guedes;

Ao meu amigo Gabriel, pelos conselhos e incentivos para execução desse trabalho;

As agências CAPES, CNPq e INEO pelo apoio financeiro, e à PUC-Rio e UFJF pela utilização das instalações e laboratórios.

“Para uma tecnologia de sucesso, a realidade deve ter prioridade sobre as relações públicas, pois a natureza não pode ser enganada.”

Richard Feynman

## RESUMO

Nesse trabalho são apresentados os resultados da produção e caracterização de diodos orgânicos emissores de luz sensível ao infravermelho próximo, OLEDs de conversão ascendente de energia que são conhecidos como OLEDs tipo *up-converter*. O desempenho da camada sensível ao infravermelho é um fator fundamental para o funcionamento do dispositivo. Neste sentido, moléculas de ftalocianinas apresentam respostas eletrônicas quando são expostas a radiação infravermelha. Na primeira parte do trabalho foram investigadas as propriedades ópticas e elétricas de filmes de ftalocianinas fabricados por evaporação térmica a vácuo. As ftalocianinas estudadas foram: ftalocianina de cobalto, ftalocianina de cobre, ftalocianina de magnésio, ftalocianina de platina e naftalocianina de estanho. Essas moléculas foram caracterizadas usando diferentes técnicas, tais como, espectroscopia de absorção UV-VIS e voltametria cíclica, espectrometria de massa, difratometria de raios-X e medidas elétricas, a fim de se obter suporte para o uso dessas moléculas como camada ativa nos dispositivos *up-converters*. Entre as ftalocianinas estudadas, a naftalocianina de estanho se mostrou a melhor candidata para atuar como camada sensível para a fabricação dos dispositivos. Porém, OLEDs *up-converters* usando naftalocianina de estanho como camada sensível ao infravermelho apresentaram baixa resposta a radiação infravermelha e baixa eficiência de conversão. Assim, para tentar solucionar esse problema, foi necessário fabricar alguns OLEDs *up-converters* usando uma camada de ftalocianina codepositada com fulereno como a camada sensível ao infravermelho. A codeposição consiste em uma técnica em que as moléculas de ftalocianinas e de fulereno são sublimadas simultaneamente. A partir da técnica de codeposição, é possível obter uma blenda com diferentes propriedades ópticas e elétricas. A camada codepositada apresentou uma redução significativa na mobilidade de buracos, o que levou a um aumento da eficiência de conversão do dispositivo, evidenciando o uso destes materiais para a fabricação de OLEDs sensíveis ao infravermelho para aplicações em sistemas de visão noturna.

Palavras-chave: infravermelho, ftalocianinas, OLEDs, semicondutores orgânicos, visão noturna.



## ABSTRACT

In this work the results of the production and characterization of Organic Light Emitting Diodes with near-infrared sensitive layer up-converter are presented. The infrared sensitive layer performance is a key factor for the operation of the device. Phthalocyanine molecules have an electronic response when they are exposed to the infrared radiation. In the first part of the work the optical and electrical properties of phthalocyanine films manufactured by vacuum thermal evaporation were investigated. The phthalocyanines studied were: cobalt phthalocyanine, copper phthalocyanine, magnesium phthalocyanine platinum phthalocyanine and tin naphthalocyanine. These molecules were characterized using different techniques, such as UV-VIS absorption spectroscopy and cyclic voltammetry, mass spectrometry, X-ray diffractometry and electrical measurements, in order to obtain support for the use of these molecules as active layer of up-converter devices. Among the studied phthalocyanines, tin naphthalocyanine was the best candidate to act as a sensitive layer for the manufacture of the devices. However, OLEDs up-converters using tin naphthalocyanine as an infrared sensitive layer showed low response to infrared radiation and low conversion efficiency. Thus, to solve this problem, it was necessary to manufacture OLEDs up-converters using a phthalocyanine layer co-deposited with fullerene as infrared sensitive layer. Co-deposition consists of a technique in which the phthalocyanine and fullerene molecules are simultaneously sublimated. From the co-deposition technique, it is possible to obtain a blend with different optical and electrical properties. The co-deposited layer showed a significant reduction in hole mobility, which led to an increase in the conversion efficiency of the device, evidencing the use of these materials for the manufacture of infrared sensitive OLEDs for applications in night vision systems.

Keywords: infrared, OLEDs, organic semiconductors, phthalocyanines, night vision.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 (a) Soldado equipado com sistema de visão noturna. (b) Observação da vida selvagem no <i>Yala National Park</i> . .....	18
Figura 2 Veículo de passeio com sistema termal de visão noturna. ....	19
Figura 3 Percebendo a luz invisível através de uma prótese no córtex somatossensorial. ....	19
Figura 4 - Ilustração de um OLED multicamadas. ....	23
Figura 5 - Representação de um processo de injeção termiônica, transporte por meio dos níveis de energia HOMO/LUMO e recombinação de portadores em OLEDs. ....	23
Figura 6 - Esquema de funcionamento (a) o OLED emite luz somente em altas voltagens aplicadas e (b) as cargas fotogeradas aumentam a intensidade da corrente e o OLED precisa de uma menor tensão para emitir luz. Na figura os elétrons estão representados por círculos vazios e os buracos estão representados por círculos preenchidos. ....	25
Figura 7 - À esquerda, moléculas de ftalocianina que geralmente apresenta coloração azul escura e, à direita, o núcleo base formado por quatro anéis de isoindol ligadas por pontes de hidrogênios. ....	27
Figura 8 - Representação da interação do tipo $\pi$ -stacking em ftalocianinas. À esquerda a estrutura de ftalocianina de base livre. Essas moléculas se acumulam em colunas (direita) provenientes das interações $\pi$ - $\pi$ . ....	28
Figura 9 - Na figura, o espectro de absorção de um filme fino de PtPc sobre quartzo. Em destaque o comprimento de onda $\lambda_0$ da energia do <i>gap</i> , $E_{gap}$ . ....	30
Figura 10 - Esquema simples dos níveis energéticos de uma molécula, em que estão representados os estados eletrônicos, os estados rotacionais e os estados vibracionais (PEREIRA,2012). ....	30
Figura 11 - Diagrama de energia para um dispositivo metal/orgânico/metal, em que $E_0$ é a energia no nível do vácuo, $\phi_A$ e $\phi_C$ são as funções trabalho do ânodo e do cátodo, respectivamente. IP é o potencial de ionização e $\chi$ é a eletroafinidade. ....	34
Figura 12 - Célula eletrolítica. ....	35
Figura 13 - Voltamograma do Alq <sub>3</sub> . ....	35
Figura 14 - a) Uma amostra com degraus. (b) Esquema de medida. C) Gráfico com as variações topográficas de um filme fino e do substrato e o degrau encontrado durante uma varredura. ....	37
Figura 15 - Esquema de um espectrômetro de massa do tipo TOF e a imagem de um espectrômetro de massa do tipo TOF. ....	39
Figura 16 - Esquema da placa com destaque para um alvo da amostra. ....	39
Figura 17 - Esquema da geometria de um difratômetro de raios-X. ....	41
Figura 18 - Difração de raios-X e a lei de Bragg. ....	42
Figura 19 - Interface de um programa utilizado para medir corrente em função da tensão e potência em função da tensão. ....	43
Figura 20 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim em uma estrutura metal/semicondutor/metal. $\phi$ é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor. ....	45
Figura 21 - Os ângulos de Brewster: $\theta_{B1}$ , quando $r_{01}(\theta_{B1}) = 0$ e não há refletância na primeira interface; $\theta_{B2}$ , quando $r_{12}(\theta_{B2}) = 0$ , e não existe a refletância na segunda interface; e quando $r_{02}(\theta) = 0$ para o caso $d = 0$ . O índice de refração do ar, do filme e do substrato são $n_0$ , $n_1$ e $n_2$ , respectivamente. Para $n_0 < n$ sempre $\theta_{B1} < \theta_{B2}$ . ....	51
Figura 22 - Ilustração para a curva de refletância $R(\theta)$ associada à interface ar-substrato e $R(\theta_{B2})$ associada à interface ar-filme-substrato para a luz p-polarizada e $\theta_B$ ângulo do filme de Brewster. ....	52

Figura 23 - Curvas de sensibilidade dos cones e bastonetes em função do comprimento de onda. ....	54
Figura 24 - Função $V(\lambda)$ para a visão fotópica definida pelo CIE. ....	54
Figura 25 – Representação de um emissor de luz de superfície Lambertiana. ....	56
Figura 26 - Em a) estrutura padrão para os OLEDs <i>up-converters</i> , em que CS-IR é a camada sensível ao infravermelho e em b) diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados como CTB, CTE e CEL e as funções trabalho do ITO e do alumínio. ....	57
Figura 27 - Sistema de deposição do laboratório de eletrônica orgânica-LEO da UFJF. ....	58
Figura 28 - Esquema da câmara de deposição do LEO-UFJF, com dois cadinhos para evaporação térmica a vácuo. ....	59
Figura 29 - Perfilômetro da KLA Tencor, modelo D-100. ....	60
Figura 30 – Potenciostato <i>Compact Stat</i> da <i>Ivium Technologies</i> utilizado para medidas de voltametria cíclica. ....	61
Figura 31 - Espectrofotômetro UV-VIS SHIMADZU, modelo: UV-1800. ....	61
Figura 32 - Difratorômetro de raios-X <i>BRUKER</i> modelo <i>D8 ADVANCE DA VINICI</i> . Tem-se a esquerda a fonte de raios-X, ao centro o porta amostra e a direita o detector. ....	62
Figura 33 - Esquema do aparato experimental para medidas do índice de refração através do método de Abelès. ....	63
Figura 34 - Arranjo experimental para medida de $(I \times V)$ e $(W \times V)$ em condições distintas, ora <i>dark</i> ora sob uma luz infravermelha. ....	64
Figura 35 - Espectro de transmitância do filtro utilizado no arranjo experimental para a medida da potência de luz emitida. ....	65
Figura 36 - Estrutura planar das moléculas de CoPc e CuPc. Estrutura não-planar da MgPc e SnNc. A molécula de MgPc apresenta uma desordem do íon $Mg^{2+}$ . ....	67
Figura 37 - Difratorograma para SnNc em pó. As linhas vermelhas e azuis significam o dado experimental e calculado, respectivamente. ....	68
Figura 38 – Célula unitária da estrutura cristalina da SnNc. ....	69
Figura 39 – Espectros de massa obtidos por LDI-TOFMS das moléculas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc. ....	71
Figura 40 Espectros de massa obtidos por LDI-TOFMS das moléculas de SnNc. ....	72
Figura 41 – Voltamograma dos filmes de ftalocianinas CoPc, CuPc, MgPc e PtPc depositados sobre eletrodos de grafite, com destaque para o potencial de oxidação $E'_{ox}$ . ....	73
Figura 42 Voltamograma do filme de naftalocianina de estanho (SnNc) depositados sobre eletrodos de grafite, com destaque para o potencial de oxidação. ....	73
Figura 43 - Espectro de absorção das ftalocianinas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc. As figuras internas mostram as derivadas para determinar a energia do <i>gap</i> . ....	74
Figura 44 Espectro de absorção da naftalocianina de estanho. A figura interna mostra a derivada para determinar a energia do <i>gap</i> . ....	74
Figura 45 - Diagrama de energia para as ftalocianinas CoPc, CuPc, MgPc, PtPt e SnNc. ....	76
Figura 46 - Curvas experimentais das refletâncias para ar-substrato e ar-filme-substrato em função do ângulo de incidência da luz p-polarizada do laser de He-Ne de comprimento de onda $\lambda = 633$ nm, para as moléculas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc. Em destaque o ângulo de Brewster do filme. ....	77
Figura 47 Curvas experimentais das refletâncias para ar-substrato e ar-filme-substrato em função do ângulo de incidência para a molécula de SnNc. Em destaque o ângulo de Brewster do filme. ....	77
Figura 48 - Característica de corrente (I) versus tensão (V), apresentada de modo a mostrar a linearidade entre $\ln(IF^{-2})$ e $F^{-1}$ para o mecanismo de injeção na interface ITO/CoPc ( $\phi_A$ )	

e CoPc/Al ( $\phi_c$ ). A imagem interna mostra a curva I-V, em que a tensão é aplicada de negativa para positiva. ....	79
Figura 49 - Mudanças no gradiente da curva I-V em altas voltagens e as estimativas de resistência em série para as moléculas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc.....	80
Figura 50 Mudanças no gradiente da curva I-V em altas voltagens e as estimativas de resistência em série para a molécula de SnNc.....	81
Figura 51 – Correção da tensão $V_{built}$ para a região II em destaque para as moléculas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc.....	83
Figura 52 A curava mostra que a molécula de SnNc não precisa de correção da tensão $V_{built}$ .	83
Figura 53 – Ajuste das curvas para os diodos de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc, com tensões corrigida pela resistência em série e pela tensão interna para os dispositivos de ftalocianinas, tendo ITO e Al como eletrodos.....	85
Figura 54 Ajuste da curva para o diodo de SnNc com tensões corrigida pela resistência em série e pela tensão interna para os dispositivos de ftalocianinas, tendo ITO e Al como eletrodos. ....	85
Figura 55 - Em (a) densidade de corrente de um diodo ITO/SnNc (30 nm)/Al sob condições IR (830 nm) e <i>dark</i> . Em (b) valor absoluto da densidade de corrente em função da tensão.....	88
Figura 56 - Densidade de corrente em função da tensão aplicada para um <i>up-converter</i> , dispositivo A: ITO/SnNc/ $\beta$ -NPB/Alq <sub>3</sub> . ....	89
Figura 57 - Coeficiente de absorção do filme de naftalocianina de estanho (SnNc) e do filme codepositado SnNc:C <sub>60</sub> .....	90
Figura 58 - Diagrama rígido de energia para o dispositivo B (ITO/SnNc:C <sub>60</sub> /NPB/Alq <sub>3</sub> ). ....	91
Figura 59 - Momento em que o dispositivo acende ao ser atingido por um laser infravermelho. ....	92
Figura 60 - Densidade de corrente do dispositivo B. A curva em roxo é em ambiente escuro ( <i>dark</i> ) e a curva em vermelho é sob iluminação infravermelha. O gráfico interno mostra a eficiência de conversão de luz infravermelha em luz verde.....	92
Figura 61 - Fotocorrente em função da intensidade de luz de 830 nm comprimento de onda para a camada ativa da SnNc:C <sub>60</sub> . ....	93
Figura 62 - Densidade de potência de emissão de luz, $P_{EL}$ com e sem iluminação NIR.....	94
Figura 63 - Eficiência de corrente (cd/A) em função da densidade de corrente em ambiente <i>dark</i> (quadrado) e sob iluminação 830 nm (estrelas) para o <i>up-converter</i> com SnNc:C <sub>60</sub> como camada sensível ao infravermelho.....	95
Figura 64 - Brilho (cd/m <sup>2</sup> ) em função da tensão em <i>dark</i> (quadrados) e sob iluminação infravermelha de comprimento de onda 830 nm (estrelas) para o <i>up-converter</i> com SnNc:C <sub>60</sub> como camada sensível, dispositivo B.....	95
Figura 65 – No dispositivo C a camada codepositada SnNc:C <sub>60</sub> (30 nm) sensível ao infravermelho é substituída por camadas intercaladas de SnNc e C <sub>60</sub> . ....	97
Figura 66 - Densidade de corrente em função da tensão para o dispositivo C.....	97
Figura 67 - Densidade de corrente de um dispositivo D. A curva em roxo é a corrente de escuro ( <i>dark</i> ) e a curva em vermelho é corrente iluminada. O gráfico interno mostra a eficiência de conversão de luz infravermelha para luz verde.....	98
Figura 68 - O gráfico externo apresenta a eficiência da corrente em função da densidade de corrente quando o dispositivo D foi exposto à luz infravermelha e no gráfico interno, a eficiência da corrente de escuro ( <i>dark</i> ).....	99
Figura 69 - Brilho (cd/m <sup>2</sup> ) em função da tensão em <i>dark</i> (quadrados) e sob iluminação infravermelha de comprimento de onda 830 nm (estrelas). ....	100
Figura 70 - Espectro de eletroluminescência a 9 V exposto a luz infravermelha de 56 mW/cm <sup>2</sup> e sem exposição a iluminação. ....	100

Figura 71 - Densidade de corrente que atravessa o dispositivo D em função da intensidade de luz para um laser de 830 nm de comprimento de onda. ....	102
Figura 72 - Curva I–V para um <i>up-converter</i> de PtPc:C <sub>60</sub> sob iluminação de densidade de potência 60 mW/cm <sup>2</sup> .....	103
Figura 73 - Potencia emitida em função da tensão para o dispositivo de PtPc:C <sub>60</sub> como camada sensível ao infravermelho.....	104
Figura 74 - Eficiência do dispositivo de PtPc:C <sub>60</sub> exposto a iluminação infravermelha (estrelas vermelhas) e não exposto (quadrados roxos). ....	104
Figura 75 - Difratoograma de raios-X de um filme de CuI com 2 nm de espessura, obtido por deposição térmica a vácuo. ....	106
Figura 76 – Difratoogramas de raios-X de filmes de CuI e CuPc depositados por evaporação térmica resistiva sobre substrato de vidro. ....	107
Figura 77 - Coeficiente de absorção de filmes de CuPc com 30 nm de espessura depositado sobre filme de CuI cujas espessuras foram variadas entre 2 e 6 nm. ....	108
Figura 78 - Densidade de corrente em função da tensão para um dispositivo <i>up-converter</i> com CuI para intensificar a absorção de IR pela camada de CuPc. ....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. - Divisão do espectro eletromagnético. ....	25
Tabela 2 - As quantidades radiométricas (unidades de medida do SI), à esquerda, e as correspondentes quantidades fotométricas (unidades de medida do SI), à direita. A frente das quantidades está seus símbolos usuais. ....	55
Tabela 3 - Características dos lasers diodos. ....	65
Tabela 4 - Valores obtidos para os níveis de energia. ....	75
Tabela 5 - Valores encontrados para os índices de refração dos filmes e a permissividade elétrica correspondente. ....	78
Tabela 6 - Valores encontrados para mobilidade de buracos nos filmes de ftalocianinas. ....	86
Tabela 7 Arquiteturas para os dispositivos <i>up-converters</i> utilizando SnNc.....	87
Tabela 8 - Relação entre os filtros e a transmitância para laser de 830 nm de comprimento de onda e 56 mW/cm <sup>2</sup> de intensidade.....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al = alumínio

Alq<sub>3</sub> = tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio

$\beta$ -NPB = n,n'-bis(naftaleno-2-il)-n,n'-bis(fenil)-bendizina

CEL = camada eletroluminescente

CIB = camada injetora de buracos

CIE = camada injetora de elétrons

CoPc = ftalocianina de estanho

CTB = camada transportadora de buracos

CTE = camada transportadora de elétrons

CuPc = ftalocianina de cobre

C<sub>60</sub> = fulereno

E<sub>g</sub> = energia do gap

EL = eletroluminescência

gap = diferença de energia entre HOMO e LUMO

GaAs = arseneto de gálio

HOMO = orbital molecular mais alto ocupado

IP = potencial de ionização

ITO = óxido de índio dopado com estanho

IR = infravermelho

LUMO = orbital molecular mais baixo desocupado

MgPc = ftalocianina de magnésio

NIR = infravermelho próximo

OLED = diodo orgânico emissor de luz

PCs = ftalocianinas

SCLC = corrente limitada por carga espacial

SnNc = naftalocianina de estanho

SnPc = ftalocianina de estanho

TCL = Corrente limitada por carga aprisionada

TF = Tooling Factor

TOF = tempo de voo/ time of flight

UV-VIS = Ultravioleta – visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

A = Ampere

cd = Candela

$\epsilon$  = Permissividade elétrica do material

$\epsilon_r$  = Constante dielétrica

$\varphi_A$  = Função trabalho do ânodo

$\varphi_C$  = Função trabalho do cátodo

lm = lúmens

$\lambda$  = comprimento de onda

$\mu$  = permeabilidade magnética

$\nu$  = mobilidade de buracos

$\nu$  = frequência

$\chi$  = eletroafinidade eletrônica

sr = steradiano

V = Volts

W = Watts

$\Omega$  = Ohm

$\Omega/\square$  = Ohm/quadrado



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>17</b>
1.1	MOTIVAÇÃO.....	17
1.2	INTRODUÇÃO.....	18
1.3	DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ - OLEDS .....	21
1.4	DISPOSITIVOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (UP-CONVERTERS).....	24
1.5	AS FTALOCIANINAS .....	26
<b>2</b>	<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS .....</b>	<b>29</b>
2.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS .....	29
2.1.1	Lei de Beer-Lambert .....	31
2.1.2	Forças intermoleculares e formação de agregados .....	31
2.2	VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	33
2.3	PERFILOMETRIA.....	36
2.4	ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	37
2.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	40
2.6	MEDIDAS ELÉTRICAS E ELETROLUMINESCÊNCIA .....	42
2.6.1	Injeção de portadores .....	44
2.6.2	Mobilidade de portadores .....	45
2.6.3	Método para determinar a constante dielétrica .....	47
2.6.4	Luminescência .....	52
2.6.5	Intensidade luminosa .....	53
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>57</b>
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.2	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	58
3.3	VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	60
3.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS .....	61
3.5	ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	61
3.6	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	62
3.7	ÍNDICE DE REFRAÇÃO .....	63
3.8	MEDIDAS CORRENTE/POTÊNCIA VS TENSÃO .....	63
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>66</b>
4.1	ESTRUTURA CRISTALINA DAS MOLÉCULAS DE FTALOCIANINAS .....	66
4.2	ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	69
4.3	DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA HOMO/LUMO .....	72

4.4	DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM FILMES DE FTALOCIANINAS .....	76
4.5	MOBILIDADE DE BURACOS NOS FILMES DE FTALOCIANINAS	78
4.6	DISPOSITIVOS <i>UP-CONVERTERS</i> COM NAFTALOCIANINA DE ESTANHO (SNNC) COMO CAMADA SENSÍVEL AO INFRAVERMELHO .....	86
4.7	DISPOSITIVOS <i>UP-CONVERTERS</i> COM HETEROJUNÇÃO DE SNNC:C <sub>60</sub> COMO CAMADA ATIVA .....	90
4.7.1	Dispositivos de <i>up-conversion</i> substituindo SnNc:C <sub>60</sub> por SnNc/C <sub>60</sub> /SnNc/C <sub>60</sub> .....	96
4.8	DISPOSITIVOS <i>UP-CONVERTERS</i> COM CAMADA ATIVA DE FTALOCIANINA DE PLATINA .....	102
4.9	IODETO DE COBRE PARA INTENSIFICAR A ABSORÇÃO DA LUZ INFRAVERMELHA PELA CAMADA ATIVA .....	104
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>110</b>
5.1	PUBLICAÇÕES .....	112
5.2	PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS .....	112
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>113</b>

## 1 ESTADO DA ARTE

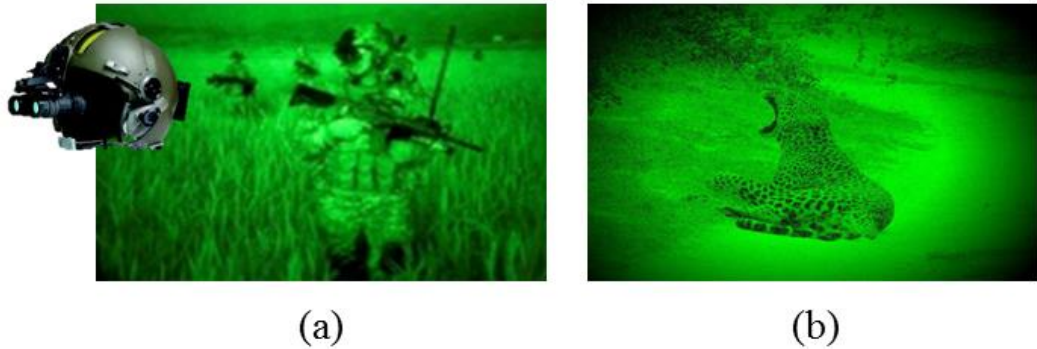
Neste capítulo serão apresentadas as motivações do trabalho e uma breve introdução de tecnologia de visão noturna, de princípio de funcionamento dos diodos orgânicos emissores de luz e dos dispositivos de conversão ascendente de energia, os *up-converters*, e também, das ftalocianinas, que são moléculas orgânicas semicondutoras com absorção na região do infravermelho próximo, atuais candidatas a camada ativa em dispositivos sensíveis ao infravermelho.

### 1.1 MOTIVAÇÃO

Esse trabalho é parte do projeto intitulado “Desenvolvimento de OLEDs sensíveis ao infravermelho para aplicação em sistemas de visão noturna”- EDITAL PRÓ-ESTRATÉGIA Capes 050/2011. O Pró-Estratégia tem como objetivo fomentar a produção de ciência, tecnologia e inovação, assim como impulsionar a formação de recursos humanos, em áreas relativas à defesa, ao desenvolvimento econômico e a outros temas estratégicos de interesse nacional. Isso inclui desde a criação, o fortalecimento e a ampliação de programas de pós-graduação *stricto sensu* no país, até a promoção à transferência de conhecimentos gerados nas redes científicas para empresas que possam materializar sistemas relativos à defesa.

Quando se trata de produtos relativos à defesa, até mesmo os países que defendem o livre comércio e a liberdade de investimentos estrangeiros, como exemplo, os Estados Unidos e os países da União Europeia, cuidam para que seus produtos sejam nacionais, devido ao grande conteúdo tecnológico e ao alto valor agregado. Assim, o desenvolvimento desses tipos de artigos são oportunidades para inovação, desenvolvimento e crescimento econômico. Atualmente existe um sofisticado e restrito mercado internacional de visão noturna que pode ser dividido em três grandes setores: aplicações militares (vigilância e observação da vida noturna), aplicações comerciais (caça, aviação, navegação, indústria automobilística e entretenimento) e aplicações científicas (astronomia e medicina) (ROGALSKI, 2012). A Figura 1 mostra na imagem (a) um soldado equipado com sistema de visão noturna fazendo a vigilância na região do Afeganistão e na imagem (b) a observação da vida selvagem no Yala National Park, Sirilanka. Para tornar esse mercado mais acessível, vem sendo apresentadas estratégias alternativas para simplificar o processo de fabricação e reduzir os custos dos dispositivos com aplicações a sistemas de visão noturna (KÄLLHAMMER, 2006), (KIM, DO YOUNG *et al.*, 2014), (ZHANG *et al.*, 2015).

Figura 1 (a) Soldado equipado com sistema de visão noturna. (b) Observação da vida selvagem no *Yala National Park*.



Fonte: (a) [www.planobrazil.com](http://www.planobrazil.com); (b) <http://yalaadventuresafari.com>.

O desenvolvimento dessa inovação tecnológica no Brasil visa, sobretudo, ampliar a produção científica sobre questões relacionadas à defesa, assim como contribuir para o progresso econômico, tecnológico e industrial do país, em função da grande quantidade de aplicações, a exemplo de experiências internacionais, como nos Estados Unidos e Reino Unido, em que entidades acadêmicas são provedoras de tecnologia para o mercado de inovação tecnológica de defesa.

Há um grande desafio em toda a cadeia produtiva de dispositivos eletrônicos orgânicos no Brasil, desde a produção de materiais orgânicos, passando pelos produtores de máquinas e equipamentos até o produto final. Porém, caminhando na rota das pesquisas em eletrônica orgânica no país, os resultados apontam para a direção de desenvolvimento de OLEDs sensíveis ao infravermelho com tecnologia nacional, desde a pesquisa básica até um produto final. Nesse contexto, esse trabalho busca integrar a tecnologia dos diodos orgânicos emissores de luz à tecnologia de visão noturna. Um trabalho de pesquisa científica com viés tecnológico, que busca novas estratégias, materiais e estruturas de dispositivos a partir das caracterizações físicas, ópticas e elétricas, a fim de alcançar a melhor e mais simples maneira de produzir um dispositivo viável para o mercado.

## 1.2 INTRODUÇÃO

A história do infravermelho começa com Frederick Willian Herschel em 1800 (Herschel, 1800) ao estudar o espectro solar com um prisma e um termômetro. Porém, a origem da tecnologia de visão noturna teve início durante a segunda guerra mundial e por várias décadas, dispositivos de visão noturna foram fabricados quase exclusivamente para o mercado militar. Recentemente, a tecnologia de visão noturna tem atraído a atenção dos pesquisadores por causa do seu potencial de aplicação em diversas áreas, por exemplo, na

segurança de rodovias (KÄLLHAMMER, 2006). A Figura 2 mostra uma tela no interior de um carro de passeio, que exibe a imagem infravermelha da estrada, ampliando o campo de visão do condutor do veículo, para aumentar a segurança de motoristas, pedestres e animais.

Figura 2 Veículo de passeio com sistema termal de visão noturna.

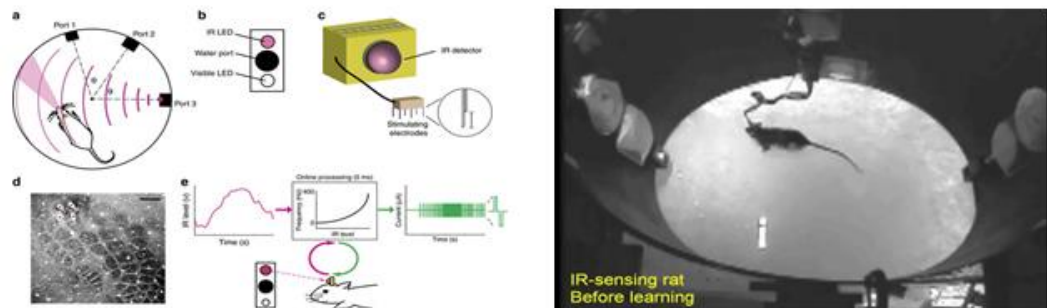


Fonte: Imaging: The road ahead for car night-vision, (KÄLLHAMMER, 2006).

Outro exemplo de potencial de aplicação é na área da medicina. A

Figura 3 exibe um experimento realizado por uma equipe de pesquisadores da Carolina do Norte em parceria com pesquisadores brasileiros. Com esse experimento, os pesquisadores demonstraram que sensores de infravermelho tem potencial para assumir alguns dos papéis no córtex somatossensorial de pessoas que sofrem dano permanente no córtex visual (THOMSON; CARRA; NICOLELIS, 2013).

Figura 3 Percebendo a luz invisível através de uma prótese no córtex somatossensorial.



Fonte: Nature Communications, (THOMSON; CARRA; NICOLELIS, 2013).

Os dispositivos ópticos com sensibilidade a radiação infravermelha podem ser classificados em duas grandes categorias conforme os seus princípios de funcionamento: os

detectores de fótons e os detectores térmicos. Nos detectores térmicos, a radiação é absorvida alterando a temperatura do material, resultando em alguma mudança na sua propriedade física, como por exemplo, a resistência elétrica. Em detectores de fótons, a radiação é absorvida dentro de um material, pela interação com elétrons ligados na rede, ou com as impurezas, ou com elétrons livres. Esses detectores de fótons mostram que sua eficácia depende do comprimento de onda e da potência da radiação incidente (RING, 2016).

O primeiro dispositivo conversor de luz baseado em detectores de fótons foi apresentado por Kruse e seus colaboradores em 1967 (KRUSE; PRIBBLE; SCHULZE, 1967). O que eles fizeram foi acoplar um fotodetector sensível ao infravermelho a um diodo emissor de luz (LED) formando uma estrutura de heterojunção *n-p-n* de Ge-GaAs. Uma radiação com energia referente a região do infravermelho no espectro eletromagnético incide sobre a face de Ge, a interação da luz infravermelha com o material produz uma fotocorrente que flui através do dispositivo. O aumento da corrente provoca uma eletroluminescência na face de GaAs. Esse dispositivo apresentou uma baixa eficiência de conversão, 0,62%, limitada principalmente pela baixa eletroluminescência do GaAs e pela baixa injeção de corrente na junção *p-n*. Os dispositivos de conversão de luz desenvolvidos atualmente são baseados nesse tipo de estrutura, os quais apresentam alto custo de produção (CHRZANOWSKI, 2013).

Quando comparados aos homólogos LEDs (diodos emissores de luz), os OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz) são facilmente fabricados, têm baixo custo de produção e podem ser produzidos sobre grandes áreas. Eles também são leves e altamente compatíveis com substratos flexíveis (KO, 2011). Sendo assim, apresentam potenciais comercialmente viáveis para serem integrados a outros sistemas com aplicações em diversas áreas, por exemplo, medicina diagnóstica e em sistemas de visão noturna (XIAOHU GAO, YUANYUAN CUI, RICHARD M LEVENSON, 2004) (PETRONIO, 2002).

Os OLEDs têm se mostrado como um dos produtos mais interessantes no campo dos dispositivos opto-eletrônicos. O crescimento do mercado de iluminação OLED estimado pela consultoria IDTEchEx é de 2,5 bilhões de dólares até 2027. Grandes empresas, como a Pioneer e Samsung, aumentaram os investimentos financeiro e intelectual nos últimos anos nesta linha de pesquisa. Como um dos resultados desses investimentos é a conquista do mercado, segundo O Korea Herald, um jornal diário de língua inglesa fundado em 1953 e publicado em Seul, Coreia do Sul, a *Samsung Display* assinou um acordo com a *Apple* para fornecer OLEDs flexíveis para o *iPhone 9*, que deverá ser lançado no final de 2018.

OLEDs com resposta espectral ao infravermelho próximo também possuem grande expectativa de mercado, uma vez que tem um amplo potencial de aplicação na tecnologia de visão noturna.

### 1.3 DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ - OLEDs

Segundo o professor Franky So (SO, 2010), devido à falta de controle da pureza e da ordenação estrutural no início do desenvolvimento de pesquisas com semicondutores orgânicos, esses materiais não tinham qualquer aplicação tecnológica. As atenções aos semicondutores orgânicos começaram realmente após a demonstração do primeiro dispositivo orgânico emissor de luz em 1987 por Tang e Van Slyke (TANG; VANSLYKE, 1987). Desde então, o campo da eletrônica orgânica passou a estimular o desenvolvimento na pesquisa de dispositivos semicondutores orgânicos, o que levou a uma constante melhoria das propriedades particulares dos materiais orgânicos, incluindo a síntese de novos compostos.

Os dispositivos orgânicos emissores de luz (como OLEDs), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) e células solares orgânicas (OPVs), são considerados atualmente, as principais aplicações relacionadas à eletrônica orgânica. Porém, o maior impacto no campo da eletrônica orgânica tem sido os OLEDs, devido ao grande desenvolvimento alcançado ao longo dos últimos anos (WÖLL, 2009). De fato, os OLEDs já estão disponíveis no mercado, principalmente, para aplicação em *displays* de rádios de carro, telas de celulares, televisores e de computadores portáteis.

Na sua forma mais simples, um OLED consiste de um material orgânico depositado entre dois eletrodos, sendo que um dos eletrodos deve ser transparente, para permitir a passagem da luz emitida pela camada orgânica.

O eletrodo transparente mais pesquisado e mais utilizado na indústria de dispositivos opto-eletrônicos é o óxido de índio estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ), conhecido como ITO, que possui alta transmitância óptica na região do visível do espectro eletromagnético, acima de 80 %, (KIM, H.; *et al.*, 1999).

Para a produção de um OLED pode-se utilizar uma quantidade ilimitada de arquiteturas, podendo-se variar não só o número de camadas, como também a espessura de cada camada e os materiais utilizados em cada uma delas. O número de camadas está diretamente relacionado com as propriedades físicas do material emissor, em particular, à localização de seu orbital molecular mais alto ocupado, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), do orbital molecular mais baixo desocupado, LUMO (*Lowest Unoccupied*

*Molecular Orbital*), à mobilidade de portadores e à necessidade de confinar os portadores de cargas na camada emissora.

As camadas orgânicas podem ser crescidas sobre um substrato por diferentes técnicas, dependendo do material escolhido, que pode ser um polímero ou uma molécula pequena. No caso de materiais poliméricos ou materiais que sofram degradação térmica, a técnica mais comum para o crescimento dos filmes é *spin coating* (TYONA, 2013). Para compostos de baixo peso molecular, a evaporação térmica resistiva em alto vácuo é um dos métodos mais utilizados.

A Figura 4 ilustra um OLED de heterojunção, com uma camada injetora de elétrons (CIE), uma camada transportadora de elétrons (CTE), uma camada injetora de buracos (CIB), uma camada transportadora de buracos (CTB) e uma camada eletroluminescente (CEL).

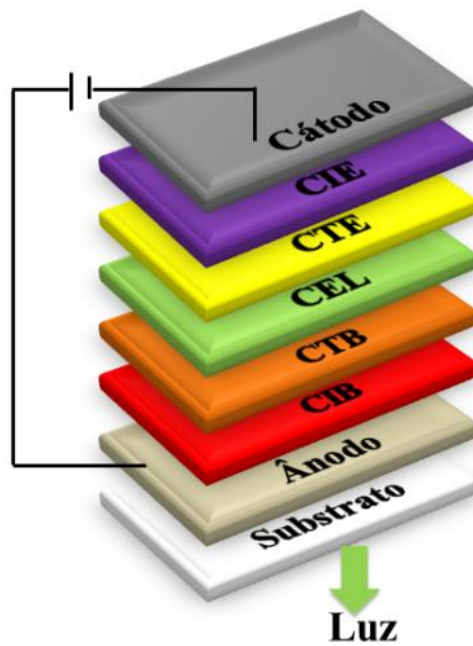
O funcionamento dos OLEDs pode ser descrito pelos processos de injeção, transporte, recombinação de cargas e emissão de luz.

O processo de injeção de portadores em OLEDs é, geralmente, explicado por dois modelos: injeção termiônica e injeção por tunelamento, derivado da teoria de emissão de campo. Fowler e Nordheim (H FOWLER; NORDHEIM, 1923) consideraram a existência de um campo elétrico na superfície de um metal para determinar a probabilidade de transmissão por tunelamento quântico dos elétrons através de uma barreira de potencial triangular. A característica da corrente em função da tensão em dispositivos do tipo metal/semicondutor/metal pode ser explicada, considerando essa teoria (LEGNANI, 2006). Uma vez injetados no dispositivo, os portadores de cargas são transportados, normalmente por *hopping* (saltos), através do HOMO e LUMO de suas respectivas camadas (SHIANG; DUGGAL, 2007). A Figura 5 ilustra um processo de injeção, transporte e recombinação de portadores.

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, ocorre uma injeção de buracos a partir do ânodo na CTB, enquanto os elétrons são injetados a partir do cátodo na CTE. Os elétrons e buracos migram em sentidos opostos e a recombinação deve acontecer na CEL. A recombinação do par elétron-buraco resulta na formação de uma quase partícula denominada éxciton. Os éxcitons são autoestados excitados, que ao decair para um estado fundamental, liberam energia. Essa energia pode ser liberada como luz, que é transmitida através do ânodo e do substrato, ambos transparentes. A emissão de luz por esse processo em que se converte energia elétrica em radiação luminosa é denominada eletroluminescência (G. BLASSE, 1994)

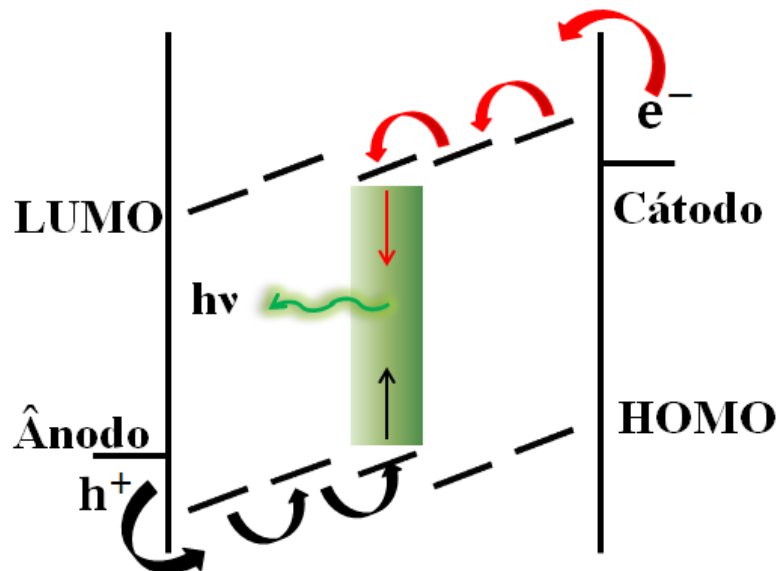


Figura 4 - Ilustração de um OLED multicamadas.



Fonte: A própria autora.

Figura 5 - Representação de um processo de injeção termiônica, transporte por meio dos níveis de energia HOMO/LUMO e recombinação de portadores em OLEDs.



FONTE: A própria autora.

A escolha da CTB e da CTE é claramente dependente das propriedades físicas e eletrônicas da CEL, em particular, da localização dos níveis de energia HOMO e LUMO. De fato, é interessante que a interface entre a CTB e CEL possa atuar como uma região de bloqueio de elétrons, e claro, é desejável que a interface entre CTE e a CEL seja capaz de

atuar como região de bloqueio de buracos. Esta estratégia não é surpreendente, pois o aumento da concentração de portadores dentro da CEL ajuda a recombinação do par elétron-buraco e, portanto, aumenta a eficiência do dispositivo.

#### 1.4 DISPOSITIVOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (UP-CONVERTERS)

A região espectral do infravermelho é limitada pelo visível no lado de menor comprimento de onda (750 nm) e pelas micro-ondas no lado de maior comprimento de onda (1 mm). Essa região é dividida em três partes, de acordo com o comprimento de onda. A Tabela 1 mostra a divisão mais usual.

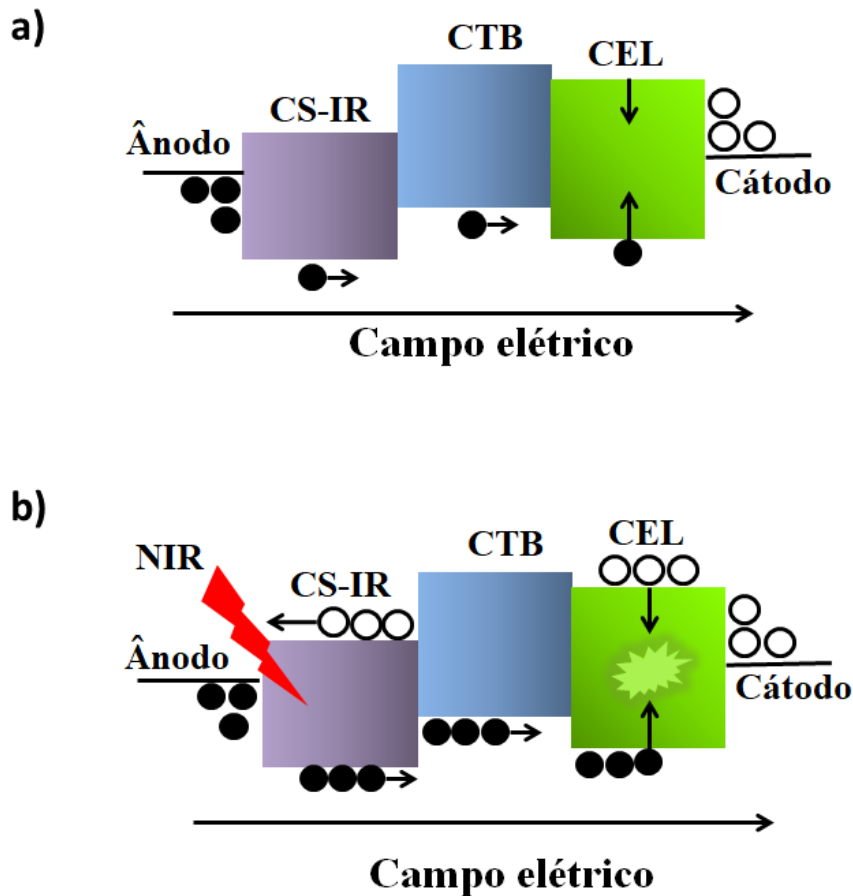
Novos dispositivos conversores de luz, os chamados *up-converters*, construídos a partir de uma integração direta com OLEDs, vem sendo demonstrados (KIM, DO YOUNG *et al.*, 2010) (LIU *et al.*, 2015). Os *up-converters* são dispositivos que, quando excitados por luz proveniente da região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético, emitem luz visível. Dessa forma, tem-se a conversão de radiações de baixas energias em radiações com energias maiores, por isso a denominação conversores ascendente de energia. A estrutura desses dispositivos consiste de dois elementos: uma camada sensível ao infravermelho próximo (CS-IR) e um OLED convencional. Para converter luz infravermelha em luz visível, uma diferença de potencial mínima, sem a formação de éxcitons, é aplicada ao dispositivo. Desta forma, com a incidência de uma radiação IR sobre a camada sensível, esta absorve a radiação e cria pares elétrons-buracos, que são dissociados e levados para seus respectivos eletrodos sob a ação do campo elétrico externo. Como resultado desses pares elétron-buraco fotogerados, tem-se um aumento significativo na corrente elétrica que atravessa o dispositivo. Os buracos são injetados na CTB e se recombinam com os elétrons que chegam do cátodo na CEL. Um esquema de funcionamento é exibido na Figura 6. Esta recombinação pode ser radiativa, com correspondente fóton emissão ou não radiativa, sem emissão de fótons. Toda recombinação não radioativa deve ser evitada, pois só contribui para a perda de eficiência do dispositivo. Assim, tanto transporte quanto injeção de cargas desempenha um papel importante na otimização da eficiência dos OLEDs.

Tabela 1. - Divisão do espectro eletromagnético.

Região	Limites (nm)
Infravermelho próximo	750 a 1.400
Infravermelho médio	1.400 a 4.000
Infravermelho distante	4.000 a 1.000.000

FONTE: Dados para SIG Walter Collischonn Material INPE; <http://slideplayer.com.br/slide/373632/>.

Figura 6 - Esquema de funcionamento (a) o OLED emite luz somente em altas voltagens aplicadas e (b) as cargas fotogeradas aumentam a intensidade da corrente e o OLED precisa de uma menor tensão para emitir luz. Na figura os elétrons estão representados por círculos vazios e os buracos estão representados por círculos preenchidos.



FONTE: A própria autora

A estratégia para um bom equilíbrio de portadores na CEL apresentada por Franky So e seus colaboradores (KIM, DO YOUNG *et al.*, 2010) em dispositivo de *up-conversion* foi usar uma camada sensível ao infravermelho com baixa mobilidade de buracos. O dispositivo apresentado por eles foi fundamentado em uma camada ativa de ftalocianina de estanho (SnPc) codepositada com fulereno (C<sub>60</sub>) que possui forte absorção ao infravermelho e

baixa mobilidade de buracos,  $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . A baixa mobilidade de buracos da camada ativa mantém o OLED sem emissão na ausência de luz infravermelha. Sob iluminação infravermelha, os buracos foto-gerados na camada ativa são transportados até a camada emissora e recombinados com os elétrons injetados do cátodo para emissão de luz visível. Ainda, segundo os autores, a camada codepositada SnPc:C<sub>60</sub> inibe a formação de dímeros que ocorrem nos filmes de SnPc, aumentando a eficiência do dispositivo.

Para um bom funcionamento do dispositivo, o desempenho da camada ativa é fundamental, tanto para a criação de cargas fotogeradas, como para manter o equilíbrio no transporte e injeção de cargas no OLED.

## 1.5 AS FTALOCIANINAS

As ftalocianinas (PCs) são moléculas artificiais, altamente conjugadas, cujas características físicas e químicas tem sido de grande interesse no desenvolvimento da eletrônica orgânica (TSUTSUI, 1980). Sua estrutura é formada por um núcleo base, constituído por quatro unidades de isoindol ligadas através de pontes de hidrogênio, como mostra a Figura 7, apresentando assim, propriedades eletrônicas únicas, como por exemplo, a baixa mobilidade de portadores de cargas, bem como sua tonalidade característica.

As propriedades físicas, ópticas e químicas das PCs podem ser associadas às modificações na sua estrutura química. Através da substituição de átomos de hidrogênio centrais por um metal ou substituindo ligantes axiais e periféricos, pode-se obter uma diversidade de derivados ftalocianínicos (DUMOULIN *et al.*, 2010).

Por causa da intensa pigmentação, as PCs são utilizadas principalmente na indústria de tintas e corantes. Porém, essas moléculas possuem outras características interessantes, tais como: alta estabilidade química, térmica, e grande eficiência na transferência eletrônica. Em razão dessas características físicas e químicas, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos com esses compostos na criação de produtos para diversas áreas, inclusive na área da eletrônica orgânica (ROTELOK, 2013).

As ftalocianinas são consideradas a segunda geração de fármacos fotossensibilizadores para a terapia fotodinâmica por causa de suas características, tais como: absorção na faixa do visível (faixa de comprimento de onda da luz que é adotada para penetração nos tecidos biológicos), lipofilicidade (habilidade de dissolverem-se em lipídeos em geral) que facilita sua localização nas membranas plasmáticas e nas mitocôndrias e sua baixa toxicidade (MULI *et al.*, 2015).

Um aspecto importante a ser considerado nas características das ftalocianinas é a organização dos anéis de isoindol que, devido às interações  $\pi$ - $\pi$ , são propensos a formar agregados na forma de dímeros, trímeros ou oligômeros ainda maiores. Além disso, as ftalocianinas apresentam baixíssima solubilidade em água, assim, podem ser fabricados filmes automontados com ftalocianinas imobilizadas como elemento ativo para sensores de umidade e gases (CENTURION, 2010).

Figura 7 – À esquerda, moléculas de ftalocianina que geralmente apresenta coloração azul escura e, à direita, o núcleo base formado por quatro anéis de isoindol ligadas por pontes de hidrogênios.



FONTE: <http://www.pigmentseller.es/1-6-4-pigment-blue.html>.

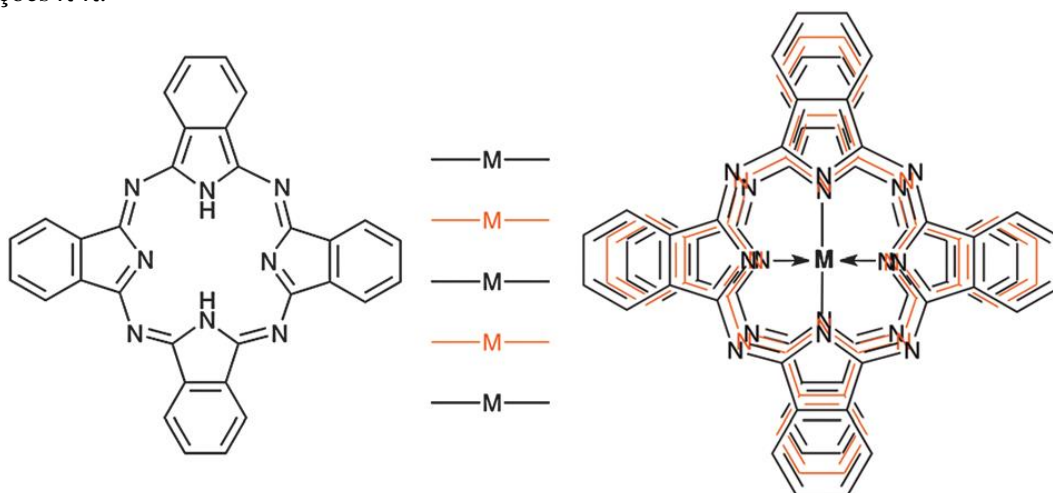
Outra característica intrínseca das ftalocianinas é que possuem os buracos como sendo os portadores de carga majoritários, portanto, são semicondutores orgânicos do tipo p (FAASSEN; KERP, 2003). Seu sistema  $\pi$  conjugado, com 18 elétrons, dá origem a bandas de absorção eletrônica nas faixas de 400 nm (banda B) e de 700 nm (banda Q) e um *gap* de energia em torno de 1,8 eV (STRADOMSKA; KNOESTER, 2010). Os orbitais  $\pi$  deslocalizados são responsáveis pelas propriedades optoeletrônicas essenciais das moléculas orgânicas, desde absorção, emissão de luz, à geração e transporte de portadores. Por isso, as ftalocianinas são muito utilizadas na fabricação de OPVs, OLEDs e outros dispositivos para a eletrônica orgânica (LI *et al.*, 2013).

A alta conjugação dessas moléculas facilita a interação  $\pi$ -stacking ( $\pi$ - $\pi$ ) entre as nuvens eletrônicas dos sistemas aromáticos resultando na ação de uma força fraca, do tipo Van der Waals, o que favorece a formação de dímeros ou agregados de ordem superior, como mostra a Figura 8, modificando as propriedades eletrônicas das ftalocianinas (HENDON; TIANA; WALSH, 2012).

A diminuição no coeficiente de absorção e o efeito de desdobramento na banda Q das ftalocianinas são associados à formação de agregados (STRADOMSKA; KNOESTER, 2010). De fato, uma das principais maneiras de observar a formação de agregados é analisando as propriedades da absorção eletrônica das amostras.

Algumas ftalocianinas, tais como: ftalocianinas de cobalto (CoPc), ftalocianinas de cobre (CuPc), ftalocianinas de magnésio (MgPc), ftalocianinas de estanho (SnPc) e ftalocianinas de platina (PtPc), a absorção se estende até a região do infravermelho próximo, que juntas às suas propriedades fotocondutoras, são grandes candidatas a camada sensível ao IR para aplicações em dispositivos *up-converters*.

Figura 8 - Representação da interação do tipo  $\pi$ -stacking em ftalocianinas. À esquerda a estrutura de ftalocianina de base livre. Essas moléculas se acumulam em colunas (direita) provenientes das interações  $\pi$ - $\pi$ .



FONTE: (HENDON; TIANA; WALSH, 2012).

## 2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os semicondutores orgânicos exibem uma série de propriedades interessantes, e seus potenciais de aplicações são bastante amplos. Assim, uma investigação detalhada desses materiais é importante para avaliar a sua viabilidade ou não para seu uso em determinadas aplicações. Neste capítulo são apresentadas algumas técnicas analíticas utilizadas para se estudar, compreender e desenvolver tanto os materiais ativos, como também os dispositivos de *up-conversion*.

### 2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) até a região do visível (VIS) por moléculas orgânicas, geralmente, está associada às transições eletrônicas. Essas ocorrem quando, por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, elétrons são promovidos de um orbital molecular de baixa energia para outro orbital molecular de maior energia.

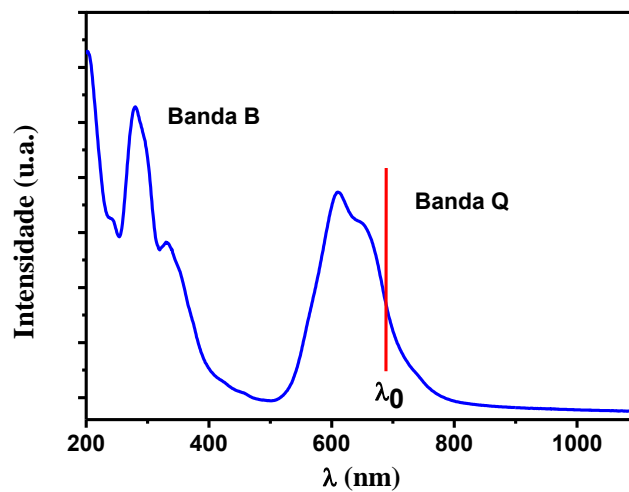
Essas transições eletrônicas podem ser medidas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS. A absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais, além de interações moleculares. Sendo assim, um espectro de UV-VIS tem o aspecto de uma banda larga. A posição da banda de absorção corresponde à região de comprimentos de onda da radiação cuja energia é igual à energia necessária para que ocorram transições eletrônicas. O ponto de inflexão do maior comprimento de onda da banda de absorção é usado para calcular a energia do *gap* óptico,  $E_{gap}$ , (FORREST ET AL, 2009), como mostra a Figura 9. De acordo com a equação da energia,  $E_{gap} = hc/\lambda_0$ , em que  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, é possível encontrar o valor da energia do *gap* óptico.

A energia total de uma molécula é dada pelos níveis eletrônicos, rotacionais e vibracionais. A Figura 10 mostra um esquema simples da divisão dos níveis de energia. O esquema mostra um nível eletrônico dividido em níveis vibratórios e cada um dos níveis vibracionais dividido em níveis de rotação.

No espectro de absorção UV/VIS de moléculas orgânicas, pode-se observar a sobreposição de sinais associados às transições eletrônicas com sinais associados às transições vibracionais, esses sinais são visualizados através da banda Q que ocorre na região do visível. E também, a sobreposição de sinais associados às transições eletrônicas com sinais associados às transições rotacionais, banda B visualizada na região do ultravioleta. Devido à grande separação das bandas Q e B no espectro de absorção de monômeros, quando ocorre formação

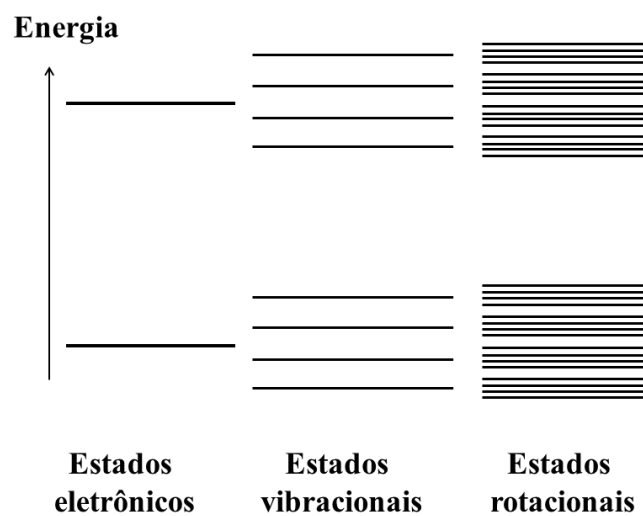
de dímeros é observada uma mudança significativa no espectro de absorção óptica (STRADOMSKA; KNOESTER, 2010). A presença de dímeros nos filmes de ftalocianinas implica não somente em alterações na absorção ópticas, como também pode levar a um aumento da resistência em série nos dispositivos, devido ao aumento da rugosidade, afetando o bom funcionamento dos mesmos.

Figura 9 - Na figura, o espectro de absorção de um filme fino de PtPc sobre quartzo. Em destaque o comprimento de onda  $\lambda_0$  da energia do *gap*,  $E_{gap}$ .



FONTE: A própria autora.

Figura 10 - Esquema simples dos níveis energéticos de uma molécula, em que estão representados os estados eletrônicos, os estados rotacionais e os estados vibracionais (PEREIRA,2012).



FONTE: Figura adaptada de (PEREIRA, 2012).



### 2.1.1 Lei de Beer-Lambert

A lei de Beer-Lambert é fundamental para a espectrofotometria. Nela são tratados simultaneamente, processos nos quais a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende da concentração do soluto e da espessura da camada do meio absorvente (J. MARK PARNIS, 2013).

A quantidade de luz de comprimento de onda  $\lambda$  que é absorvida por um meio é caracterizada pela absorbância  $A(\lambda)$ , definida como:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \alpha cX, \quad \text{Equação 1}$$

em que  $I_0$  e  $I$  são as intensidades da luz que interage perpendicularmente com a amostra e a intensidade da luz que a atravessa, respectivamente,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $c$  a concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) da espécie absorvente e  $X$  (cm) é a distância que a luz atravessa no meio absorvente. Da mesma maneira, a transmitância  $T(\lambda)$  é dada por:

$$T(\lambda) = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha cX), \quad \text{Equação 2}$$

e fornece a definição e a interpretação da lei de Beer-Lambert

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) = \alpha cX \quad \text{Equação 3}$$

Quando não existe dependência linear da absorção com a concentração, pode ser devido à formação de agregados em altas concentrações ou devido à presença de outras espécies absorventes (KO, 2011). Nesse trabalho a espectrometria UV-VIS não foi utilizada para obter informações sobre as estruturas ou composição das moléculas. Outras técnicas analíticas foram utilizadas para averiguar a estrutura e a composição das moléculas de ftalocianinas.

### 2.1.2 Forças intermoleculares e formação de agregados

A elucidação para a formação de agregados moleculares respalda-se na ação de forças intermoleculares tais como: eletrostáticas, pontes de hidrogênio, força de Van der Waals e interação  $\pi$ - $\pi$  (OBANDO,2012). A interação puramente eletrostática entre íons moleculares carregados é descrita pela equação da energia potencial Coulombiana:

$$V = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon r}, \quad \text{Equação 4}$$

em que Q é a carga do monômero,  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do meio e r é a distância entre os monômeros.

A interação intermolecular chamada de Ligação de Hidrogênio se forma entre átomos eletronegativos de uma molécula e o átomo de hidrogênio de outra. Esta interação é mais eficaz em curtas distâncias e pode gerar um poço de potencial mais profundo, contribuindo para a estabilização do agregado (OBANDO, 2012).

A interação intermolecular dipolo-dipolo, que pode ser chamada também de dipolo-permanente ou dipolar, é menos intensa que as pontes de hidrogênio e a força entre eles dependem da sua orientação relativa. Para dipolos livres, com distribuição de Boltzmann para orientações, a força resultante é atrativa (LEVINE, 2001). A energia dessa interação (energia de Keesom) é dada por:

$$V_K = \frac{p^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 K T r^6}, \quad \text{Equação 5}$$

em que  $p$  é o momento de dipolo,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Existe ainda outra força atrativa entre moléculas ou átomos, conhecida como “força de London” também chamada de dipolo induzido ou “força de dispersão de van der Waals”, cuja energia de interação é dada por:

$$V_L = -\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}, \quad \text{Equação 6}$$

onde h é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de absorção eletrônica e  $\alpha$  é a polarizabilidade elétrica da molécula.

A interação eletrostática repulsiva é de longo alcance ( $1/r^2$ ), a eficiência das forças atrativas ( $1/r^6$ ) é maior em distâncias mais curtas. Para distâncias muito curtas entre as moléculas, a repulsão eletrostática causada pela superposição de orbitais eletrônicos das moléculas é proporcional a ( $1/r^{12}$ ). A energia potencial de interação é descrita pelo potencial de Lennard-Jones. Esse potencial é, geralmente, utilizado para descrever interações de átomos

de uma mesma molécula se estiverem separadas por três ou mais ligações covalentes<sup>1</sup> (MARYSTELA FERREIRA, 2015).

As moléculas com sistemas de conjugação  $\pi$  são capazes de formar complexos através da sobreposição de suas nuvens de elétrons  $\pi$ . As principais forças de estabilização de arranjos geométricos entre dois grupos aromáticos são as eletrostáticas e de van der Waals (HENDON; TIANA; WALSH, 2012). Como visto anteriormente, ftalocianinas com metal central tendem a formar algum tipo de agregação, seja sob a forma de dímeros, trímeros ou agregados de ordem superior.

## 2.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA

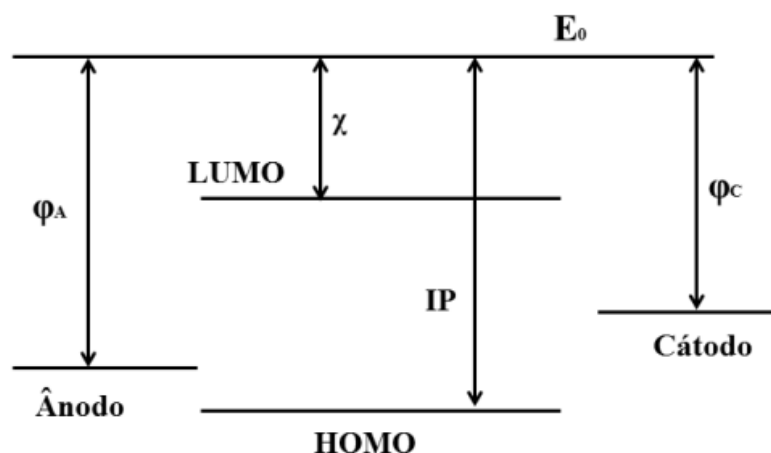
Conforme mencionado anteriormente, a estrutura de um OLED pode ser composta por diferentes números de camadas orgânicas. Este número está intimamente relacionado com várias questões. Entre essas questões, estão as propriedades físicas do material emissor, em particular, a localização dos níveis HOMO e LUMO. O diagrama rígido de energia é usado para determinar as barreiras de energia presentes nas heterojunções orgânico/orgânico e orgânico/metal de dispositivos orgânicos. Com isso, determina-se a melhor forma de se construir o dispositivo escolhendo injetores de cargas ideais. E ainda, baseando-se na altura das barreiras de energia, prever o tipo do comportamento que o filme fino (arranjo molecular próximo ao utilizado em dispositivos) irá apresentar (CTB, CTE ou camada bloqueadora de portador de carga). O nível de energia HOMO representa a energia necessária para extrair um elétron de uma molécula, que é um processo de oxidação. E o nível de energia LUMO representa a energia necessária para injetar um elétron na molécula, que implica um processo de redução (LEONAT *et al.*, 2013). A voltametria cíclica é considerada uma técnica rápida e fácil para obter os parâmetros eletroquímicos, como o potencial de ionização IP (energia mínima necessária para retirar um elétron de um átomo ou íon no estado gasoso) e a afinidade eletrônica  $\chi$  (capacidade de receber elétrons), utilizados para construir o diagrama rígido de energia (JANIETZ *et al.*, 1998).

A Figura 11 mostra um diagrama de energia de um dispositivo metal/orgânico/metal, em que  $E_0$  é a energia no nível do vácuo,  $\varphi_A$  e  $\varphi_C$  são as funções trabalho do ânodo e do cátodo, respectivamente. Nessa figura podemos ver a relação entre os níveis de energia HOMO/LUMO e os parâmetros eletroquímicos IP e  $\chi$ . A diferença entre IP

---

<sup>1</sup> Ligação covalente é uma ligação química caracterizada pelo compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, causando uma atração mútua entre eles, que mantém a molécula resultante unida.

Figura 11 - Diagrama de energia para um dispositivo metal/orgânico/metal, em que  $E_0$  é a energia no nível do vácuo,  $\phi_A$  e  $\phi_C$  são as funções trabalho do ânodo e do cátodo, respectivamente. IP é o potencial de ionização e  $\chi$  é a eletroafinidade.



FONTE: A própria autora.

e  $\chi$  fornece o valor da energia do *gap* ( $E_{gap}$ ), que é associada às transições ópticas e às propriedades elétricas, intrínsecas do material. Portanto, quando um novo material é escolhido para tal aplicação, é importante conhecer os níveis de energia HOMO/LUMO e a diferença de energia entre eles.

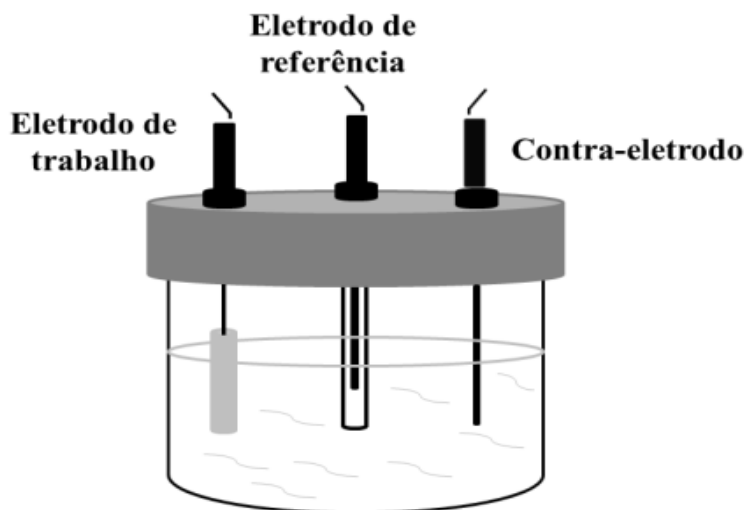
A voltametria é uma técnica eletroquímica, cujas informações qualitativas e quantitativas de um material são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial elétrico durante a eletrólise do material em uma célula eletroquímica. O experimento pode ser feito usando três eletrodos: um eletrodo de trabalho (em que ocorre o processo redução-oxidação), um contra eletrodo (para fechar o circuito) e um eletrodo de referência (potencial constante e conhecido), como mostra a Figura 12. Com a inclusão de um filme orgânico na interface eletrodo/solução, tem-se, de certa forma, um eletrodo quimicamente modificado (EQM). O termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido por Murray e colaboradores para designar eletrodos com espécies imobilizadas sobre a superfície de eletrodos convencionais, tais como platina e carbono, com o objetivo de pré estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução (LEGNANI, 2006).

O potencial é aplicado nos eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente.

A curva corrente em função do potencial energético obtida é chamada de voltamograma. Na Figura 13 é mostrado um voltamograma típico de um filme de  $Alq_3$  (tris(8-

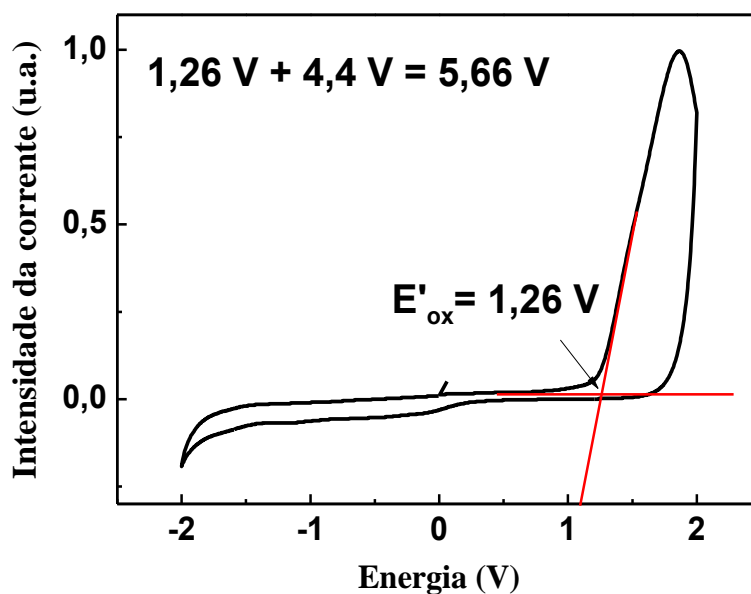
hidroxiquinolina) de alumínio III), em que está indicada a posição onde se obtém o valor do IP.

Figura 12 - Célula eletrolítica



FONTE: A própria autora.

Figura 13 - Voltamograma do  $Alq_3$ .



FONTE: A própria autora.

Para estimar o potencial de ionização e a eletroafinidade (capacidade de receber elétrons), é necessário relacionar os potenciais eletroquímicos com o nível do vácuo relacionado com o IP e  $\chi$ . É conveniente se referir aos valores potenciais (E) para o eletrodo

padrão de hidrogênio (SHE) e assim, corrigir a referência para o nível do vácuo. A conversão do SHE para a escala do vácuo pode ser realizada por meios teóricos e meios experimentais. Neste caso, se obtém uma energia correspondente de  $E$ , com referência ao SHE, de aproximadamente  $(4.6 \pm 0.1)$  V, na escala do vácuo.

Assumindo a validade da diferença de valores, expressando os potenciais em volts pode-se escrever:

$$E_{\text{SHE}} \cong E_{\text{vac}} + 4,6 \text{ V} , \quad \text{Equação 7}$$

em que  $E_{\text{SHE}}$  é o potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e  $E_{\text{vac}}$ , o potencial do vácuo. Nesse trabalho foi utilizado Ag/AgCl como eletrodo de referência, o potencial é expresso como;

$$E_{\text{Ag/AgCl}} \cong E_{\text{SHE}} - 0,2 \text{ V} = E_{\text{vac}} + 4,6\text{V} - 0,2 \text{ V} \quad \text{Equação 8}$$

Com o potencial de oxidação  $E_{\text{ox}}$  relativo à Ag/AgCl, o potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo é dado por:

$$E_{\text{ox}} = E'_{\text{ox}} + E_{\text{Ag/AgCl}} \cong E'_{\text{ox}} + E_{\text{vac}} + 4,4 \text{ V} \quad \text{Equação 9}$$

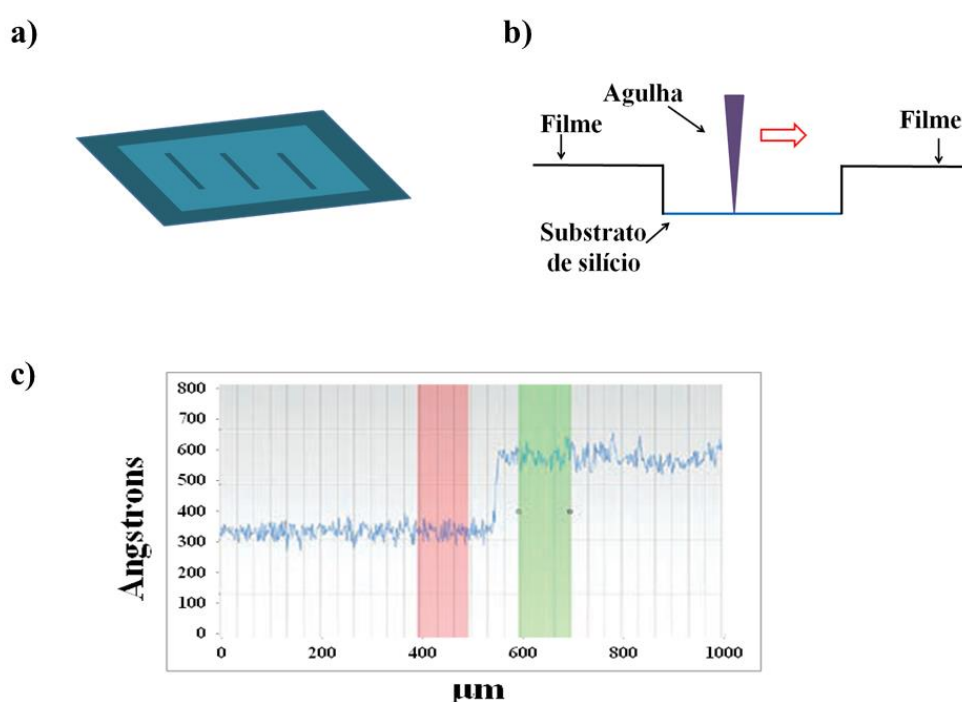
Assumindo que  $E_{\text{vac}} = 0$ , pode-se calcular o potencial de ionização em eletrovolts,  $IP = eE_{\text{ox}}$  (onde  $e$  é a carga elementar), que permite determinar o nível do HOMO em um diagrama de energia, correlacionando com outras energias, como as funções de trabalho de um cátodo e ânodo. De um modo semelhante, pode se obter  $\chi$  se for possível determinar experimentalmente  $E_{\text{red}}$  (potencial de redução) (LEGNANI, 2006).

### 2.3 PERFILOMETRIA

A perfilometria é usada para medir a espessura dos filmes, uma vez que filmes com boa uniformidade e com espessura bem definida, podem ser relevantes para o comportamento macroscópico final de OLEDs. Filmes muito finos dificilmente apresentam boa uniformidade e filmes muito espessos podem aumentar a resistência elétrica em série dos OLEDs.

No perfilômetro de contato, a medida é feita pela existência de um degrau entre o filme e o substrato, como pode ser observado na Figura 14 (a). Uma agulha, com ponta de diamante ou silício, percorre a superfície de um filme fino e são detectadas as variações na topografia, conforme ilustrado na Figura 14 (b). A espessura é determinada com ajuda de um *software*, que faz uma média das variações topográficas, e então, calcula a altura do degrau, como mostra a Figura 14 (c). A altura do degrau é a espessura do filme.

Figura 14 - a) Uma amostra com degraus. (b) Esquema de medida. C) Gráfico com as variações topográficas de um filme fino e do substrato e o degrau encontrado durante uma varredura.



FONTE: A própria autora.

## 2.4 ESPECTROMETRIA DE MASSA

Espectrometria de massa (MS) torna possível obter informações sobre a massa molecular e as estruturas presentes em compostos orgânicos (SATO, 2014). A medida é feita pela razão massa-carga ( $m/z$ ) em função da abundância de íons que se deslocam a alta velocidade no vácuo. Assim, a condição necessária para essa técnica é a formação de íons livres em fase gasosa. Existem diferentes técnicas de ionização, e a técnica usada nesse trabalho foi LDI-TOFMS (*laser Desorption/Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry*), cujo espectrômetro de massa a ser considerado é do tipo tempo-de-voo (*time-of-flight*, TOF).

Em ionização por laser (*laser ionization*), ocorre formação de íons em fase gasosa, a partir da interação de fótons de um laser com o material sólido ou líquido ou com átomos ou moléculas já em fase gasosa. Após serem gerados em uma câmara de ionização, os íons são transferidos para uma região do equipamento conhecida como analisador de massas, onde sua razão  $m/z$  é medida.

O espectrômetro de massa do tipo TOF é um instrumento que separa íons por  $m/z$  em uma região livre de campo elétrico e magnético. Íons com a mesma energia inicial e com diferente  $m/z$  levam tempos diferentes para atravessar uma dada distância em uma região livre de campo elétrico e magnético (GUILHAUS, 1995). Assim, pode-se dizer que o espectrômetro de massa tem a função de criar, separar e detectar os íons. A Figura 15 apresenta um esquema de um espectrômetro de massa com seus três componentes principais: uma fonte de íons, o analisador de massa e o detector. As amostras são colocadas sobre uma placa/alvo, Figura 16, que é inserida na câmara de ionização, e então, submetidas a pulsos de luz de alta energia, que geralmente é utilizado um laser de nitrogênio com comprimento de onda 337 nm (ultravioleta), que gera pequenos fragmentos de íons moleculares (ionização). Em seguida, os íons são acelerados sob a ação de um campo elétrico e separados de acordo com a razão massa-carga ( $m/z$ ), e então, são levados através de um tubo de voo para o detector, o qual mede a contagem das partículas em função do tempo de voo. Todos os íons que entram no tubo de voo receberam um pulso de energia igual (pulso de extração), porém foram acelerados de maneiras diferentes, devido a sua razão  $m/z$  e chegam ao detector em tempos diferentes. Os íons com menor  $m/z$  terão maior velocidade e chegarão primeiro ao detector, e assim por diante.

O espectrômetro TOF pode operar em dois modos distintos: linear e refletor. O modo linear é geralmente usado para amostras de proteínas, peptídeos e polímeros, que possuem massa molecular elevada. Já o modo refletor é frequentemente usado para moléculas de até aproximadamente 5.000 Da<sup>(2)</sup> (J. S. MARTINS, 2013).

O tempo de voo para cada massa é único. A experiência pode ser descrita pela física newtoniana (GUILHAUS, 1995). O tempo que um íon é acelerado de  $v_0$  até  $v$ , em uma região de campo elétrico constante é dado por:

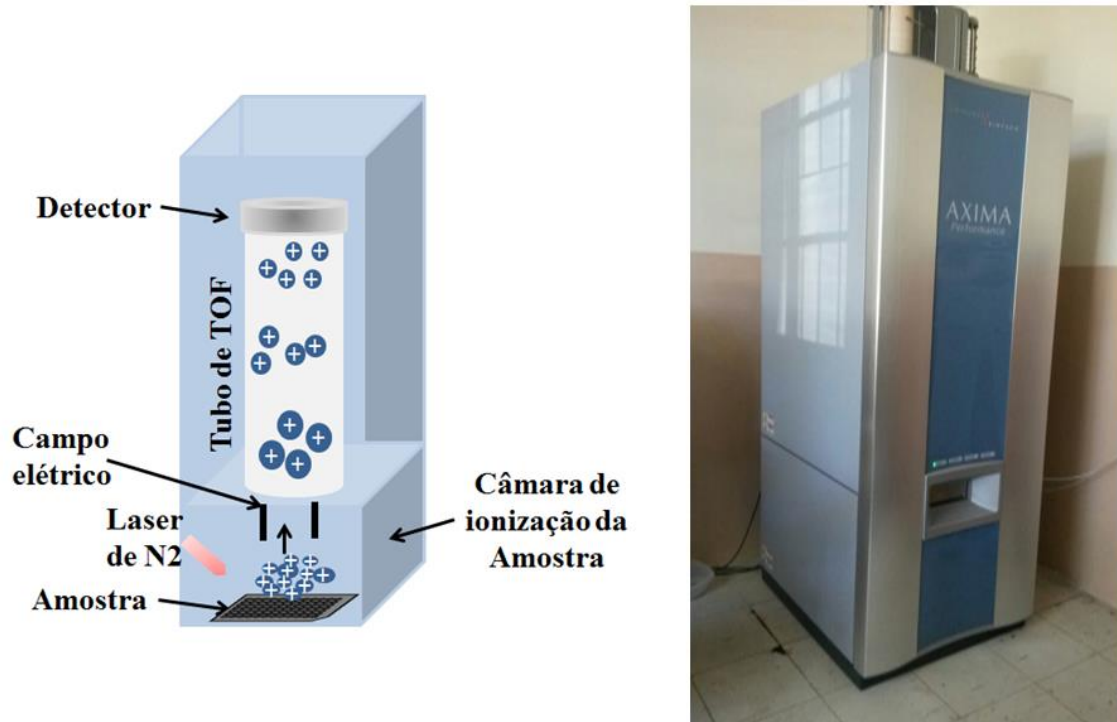
$$t_1 = \frac{v-v_0}{E} \left( \frac{m}{q} \right), \quad \text{Equação 10}$$

---

<sup>2</sup> Unidade de massa não pertencente ao SI e que é numericamente idêntica à unidade de massa atômica unificada (símbolo u).

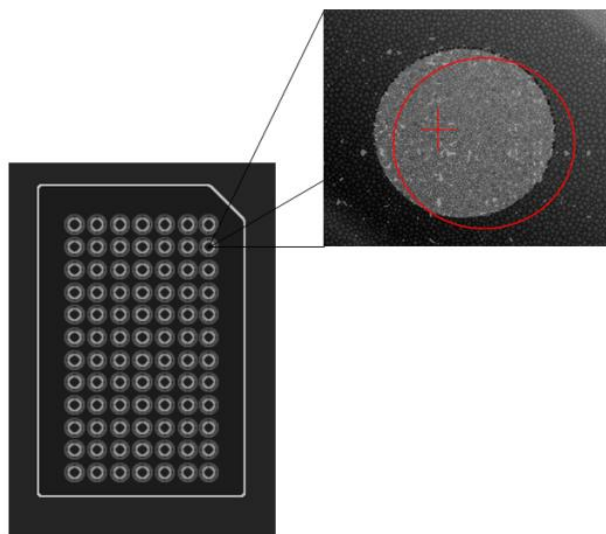


Figura 15 - Esquema de um espectrômetro de massa do tipo TOF e a imagem de um espectrômetro de massa do tipo TOF.



FONTE: A própria autora.

Figura 16 - Esquema da placa com destaque para um alvo da amostra.



FONTE: A própria autora.

em que  $v$  e  $v_0$  são as velocidades final e inicial, respectivamente,  $E$  é o módulo do campo elétrico. A energia potencial eletrostática determina o aumento de energia cinética do íon na região de aceleração:

$$qU = \frac{1}{2}mv^2, \quad \text{Equação 11}$$

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}, \quad \text{Equação 12}$$

O íon chega ao tubo com a velocidade  $v$ , e percorre o tubo, uma distância  $L$ , livre de qualquer força, tal que o tempo para percorrer o tubo é dado por:

$$t_2 = L\sqrt{\frac{m}{2qU}}, \quad \text{Equação 13}$$

A medida do tempo de voo é dada pela diferença de tempo entre os pulsos de laser e a detecção por um detector linear, tal que, o TOF =  $t_1 + t_2$ .

No modo refletor, um campo eletrostático atua para inverter o sentido da trajetória dos íons e melhorar a resolução dos espectros de massa por tempo de voo quando no modo linear não é possível extrair espectros com padrões isotópicos (conjunto de picos relacionados a íons com a mesma fórmula molecular, porém contendo diferentes isótopos) para amostras acima de aproximadamente  $m/z$  500 (J. S. MARTINS, 2013).

## 2.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios-X (XRD), *X-ray diffraction*, corresponde a uma das principais técnicas de caracterização micro estrutural de materiais cristalinos. A principal aplicação da difração de raios-X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos.

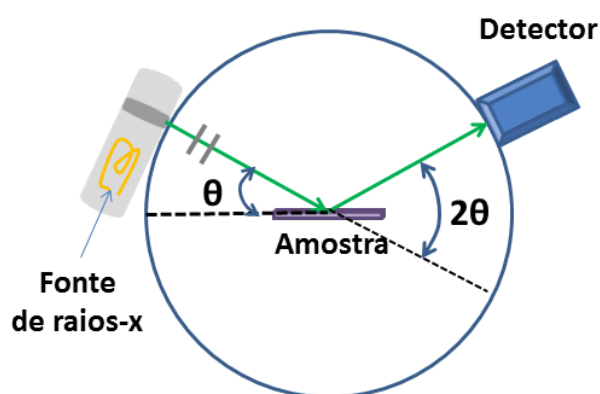
Um difratômetro de raios-X está esquematizado na Figura 17. A partir da fonte, os raios-X passam por uma fenda (0,1 mm - 6 mm) entre a fonte dos raios-X e a amostra, para que a radiação seja na faixa de comprimento de onda 1,5418 Å ( $K\alpha$ ) incida sobre a superfície da amostra num ângulo  $\theta$  e, então, os raios difratados em determinado ângulo  $2\theta$  convergem para um detector.

Os raios-X, ao atingirem um material, podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de raios-X, após a colisão com o elétron, muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, como mostrado na Figura 18, as condições para que ocorra a difração de raios-X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e do comprimento de onda da radiação incidente. Essas condições são expressas pela lei de Bragg, ou seja,  $n \lambda = 2 d \sin \theta$ , em que  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  a um número inteiro (ordem de difração),  $d$  à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência entre os raios x e os planos cristalinos (SEITZ, 1940).

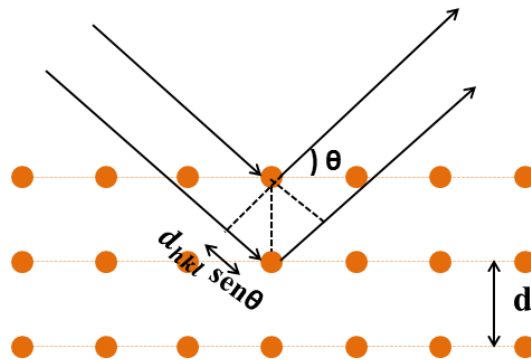
Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, assim como as densidades de átomos ou elétrons ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina. Assim, o padrão difratométrico gerado por uma estrutura cristalina é equivalente à impressão digital do material.

Figura 17 - Esquema da geometria de um difratômetro de raios-X.



FONTE: A própria autora.

Figura 18 - Difração de raios-X e a lei de Bragg.



FONTE: A própria autora.

A partir de difratogramas de raios-X podem ser determinados parâmetros de rede, tamanhos de grãos, isomorfismos, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais.

## 2.6 MEDIDAS ELÉTRICAS E ELETROLUMINESCÊNCIA

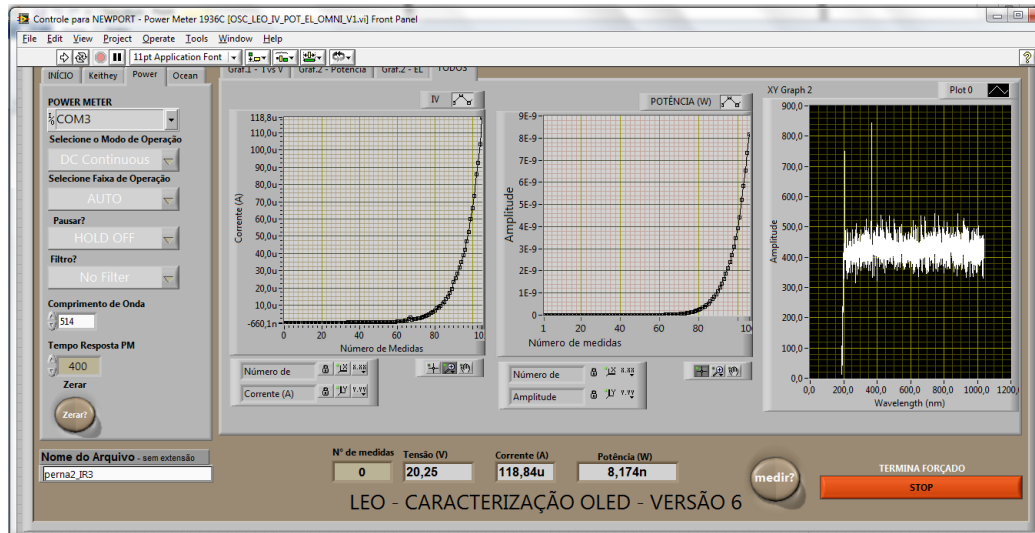
Uma corrente elétrica é gerada no OLED pela aplicação de uma diferença de potencial a este. Para se obter a curva dessas variáveis, é necessária uma fonte de tensão e um medidor de corrente. Existem programas que podem controlar uma fonte de tensão programável e ao mesmo tempo obter o valor da corrente elétrica gerada. Incorporando-se um medidor de potência luminosa ao sistema, é possível obter simultaneamente às medidas elétricas e os valores da potência luminosa em função da tensão aplicada.

No experimento da eletroluminescência, determina-se o espectro das transições radiativas, geradas a partir da aplicação de uma tensão elétrica aos eletrodos. A luz gerada é direcionada por uma fibra óptica até um monocromador e os dados coletados são armazenados em um computador.

Na Figura 19, que retrata a interface do programa usado para medidas elétricas, estão sendo apresentadas duas curvas. A primeira curva exibe o comportamento corrente (I) em função da tensão (V) aplicada, em um OLED.

Nessa curva é possível observar que a intensidade da corrente elétrica aumenta exponencialmente com o aumento da tensão aplicada. A segunda curva exibe o comportamento exponencial da potência (Pot) emitida pelo OLED em função da tensão (V) aplicada.

Figura 19 - Interface de um programa utilizado para medir corrente em função da tensão e potência em função da tensão.



FONTE: A própria autora.

As características da curva I-V para baixos campos, ou seja, baixos potenciais aplicados, são descritas pela Lei de Mott-Gurney, conhecida como *Child's law* (PAULING, 1941). Ao analisar a curva I-V, é possível identificar alguns modelos que descrevem o transporte de portadores de cargas em semicondutores orgânicos, tais como: o regime ôhmico, o modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC, *space charge limited current*), corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL, *trapped-charge limited current*) e corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (TFSCLC, *trap free space charge limited current*).

Quando a corrente é SCLC, a densidade de corrente  $J$  segue a lei de Mott-Gurney,

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 v \frac{V^2}{d^3}, \quad \text{Equação 14}$$

em que  $V$  é a tensão aplicada,  $d$  é a espessura do filme,  $v$  é a mobilidade,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo, e  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa ou constante dielétrica do material. No entanto, a lei de Mott-Gurney assume uma mobilidade independente do campo elétrico, o que não é o caso da maioria dos semicondutores orgânicos. Por esta razão, é necessária uma modificação, assumindo uma mobilidade dependente do campo (MURGATROYD, 1970). Assim,

$$v = v_0 \exp(\gamma \sqrt{F}), \quad \text{Equação 15}$$

em que  $v_0$  é um novo parâmetro que representa a mobilidade no limite de campo elétrico zero,  $\gamma$  é um parâmetro que descreve a dependência do campo e  $F$  é o campo elétrico.

A medição das propriedades elétricas e ópticas em um OLED é a principal tarefa para sua caracterização, desde o processo de injeção e transporte de cargas até a eficiência dos dispositivos. Características como eficiência luminosa e intensidade luminosa de um OLED podem ser obtidas a partir das medidas ópticas e elétricas mostradas acima.

### 2.6.1 Injeção de portadores

Entender o processo de injeção na interface eletrodo/orgânico é essencial para que a injeção de buracos e elétrons possa ser controlada e haja um equilíbrio de elétrons e buracos através do dispositivo (BRÜTTING, 2006). Como mencionado anteriormente, a injeção de portadores em OLEDs é, geralmente, explicada por dois modelos: injeção termiônica (LAMB, 1967) e injeção por tunelamento (H FOWLER; NORDHEIM, 1923).

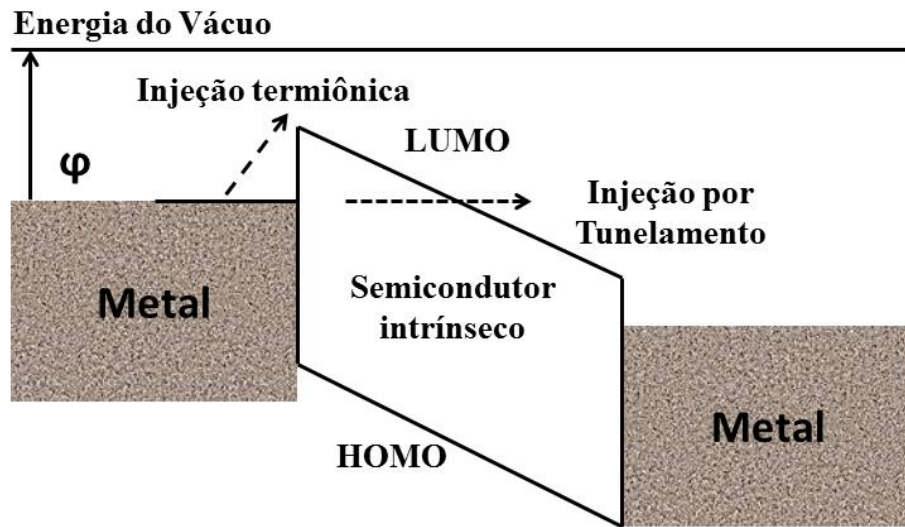
O modelo de injeção por tunelamento se fundamenta na teoria de emissão dos campos para explicar a emissão de elétrons da superfície de um condutor sob a influência de um campo elétrico externo. Supondo que os elétrons em um metal obedeçam à estatística de Fermi-Dirac, Fowler e Nordheim encontraram a probabilidade de transmissão por tunelamento quântico destes elétrons através de um potencial triangular, proveniente da existência do campo elétrico na superfície do metal. Com a aplicação de um campo elétrico externo, a barreira de energia entre o semiconductor e o eletrodo metálico assume a forma triangular, como exibe a Figura 20, devido à existência de um campo elétrico na superfície do metal. Essa teoria pode ser aplicada para explicar a característica da corrente em função da tensão em dispositivos do tipo metal/semiconductor/metal, nos quais a altura da barreira de energia presente na interface metal/semiconductor e a intensidade do campo elétrico sejam tais que permitam o tunelamento de elétrons do metal diretamente para a banda de condução do semiconductor.

Ocorrendo tunelamento através da barreira de potencial triangular na interface metal/orgânico, a densidade de corrente de tunelamento ( $I$ ) tem a seguinte dependência (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998):

$$I = CF^2 \exp\left(-\frac{k}{F}\right), \quad \text{Equação 16}$$

em que  $C$  é uma constante dependente da área do dispositivo,  $F$  é a intensidade do campo elétrico e  $k = -8\pi(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}/3qh$ ,  $m^*$  é a massa efetiva do portador de carga,  $q$  é a carga eletrônica,  $h$  é a constante de Planck e  $\phi$  é a altura da barreira de energia entre o eletrodo e o material orgânico.

Figura 20 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim em uma estrutura metal/semicondutor/metal.  $\phi$  é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor.



FONTE: Adaptada de (LEGNANI, 2006)

O processo de injeção termiônica acontece quando os elétrons dispõem energia térmica suficiente para saltar por cima da barreira de energia potencial estabelecida na interface metal/semicondutor. No caso de a condutividade elétrica do dispositivo ser limitada por este tipo de injeção (termiônica), a densidade de corrente que atravessa o dispositivo é dada pela relação (SZE; NG, 2007):

$$J = A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right), \quad \text{Equação 17}$$

em que a constante efetiva de Richardson é uma função da massa efetiva definida como  $A^* \equiv (4\pi qm^* K^2)/h^3$ ,  $K$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e os outros termos são os mesmos definidos na equação anterior.

## 2.6.2 Mobilidade de portadores

Outro parâmetro importante para determinar o número de camadas de um OLED e a espessura de cada camada é a mobilidade de portadores. Por exemplo, é bem conhecido que um equilíbrio na injeção e no transporte de elétrons e buracos através dos dispositivos é necessário para alcançar alto desempenho em OLEDs (BURROWS *et al.*, 1996), células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) (CAO; XUE, 2014) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFTs) (CHEN, DEQIANG *et al.*, 2013). No entanto, extrair a mobilidade de portadores em semicondutores orgânicos não é uma tarefa fácil. Várias técnicas foram desenvolvidas para inferir a mobilidade de carga, tais como:

- TOF (*time-of-flight*) (CHOULIS *et al.*, 2003).
- DITC (*dark-injection transient current*) (ESWARD *et al.*, 2011).
- CELIV (*charge extraction by linear increase voltage*) (JUŠKA *et al.*, 2000).
- ILC (*injection limited current*) (LÓPEZ VARO *et al.*, 2014).
- (SCLC) (*space-charge limited-current*) (MURGATROYD, 1970).

Portanto, essa variedade de técnicas leva a uma grande divergência dos valores encontrados na literatura, além disso, deixam os resultados quase irreproduzíveis.

Recentemente, James C. Blakesley e seus colaboradores (BLAKESLEY *et al.*, 2014) demonstraram que os valores de mobilidade extraídos de dados idênticos por diferentes pesquisadores podem variar por um fator de três, devido a diferentes maneiras de interpretar os dados. A fim de obter valores mais confiáveis para a mobilidade de portadores e reprodutibilidade, Blakesley e colaboradores desenvolveram um protocolo para análise de dados a partir da técnica SCLC (JAMES C BLAKESLEY, FERNANDO A CASTRO, WILLIAM KYLBERG, 2014).

O método SCLC é bastante vantajoso, uma vez que esse método pode ser aplicado em amostras com espessuras bem finas, na ordem de nanômetros, assim como requer aparatos experimentais mais simples. Por exemplo, só é necessária uma fonte de tensão comumente disponível para extração da curva da corrente  $I$  em função da tensão a partir de uma estrutura simples de diodo (ânodo/orgânico/cátodo). Porém, para medições de SCLC, um dos eletrodos deve ser eficiente quanto à injeção de portadores, enquanto o outro deve bloquear a injeção de portadores de carga da polaridade oposta, tal que, ao ser aplicada uma tensão ao diodo, a corrente inicial seja de apenas buracos ou apenas elétrons.

Os dados da curva da corrente  $I$  em função da tensão interna  $V_{int}$  são modelados usando a expressão de Murgatroyd:



$$I_{SCLC} = Av_0 \frac{9}{8} \frac{V_{int}^2}{d^3} \epsilon_r \epsilon_0 \exp\left(0,891\gamma \sqrt{\frac{V_{int}}{d}}\right) \quad \text{Equação 18}$$

em que  $d$  é a espessura da camada ativa,  $A$  é a área ativa do dispositivo,  $\epsilon_r \epsilon_0$  é a permissividade da camada ativa e  $V_{int}$  é a tensão interna (tensão que de fato atravessa o dispositivo). Os parâmetros  $v_0$  é a mobilidade em baixo campo elétrico e  $\gamma$  é o parâmetro que representa a dependência da mobilidade com o campo.

A vantagem da Equação 18 é que com ela é possível ajustar uma maior extensão da curva I-V e a desvantagem é que o parâmetro adicional  $\epsilon_r$  é assumido como 3,5 para todos os materiais. Isso pode adicionar incertezas e confusões para comparações entre materiais (BLAKESLEY *et al.*, 2014). No entanto, é possível reduzir as incertezas, determinando a constante dielétrica para o semicondutor da camada ativa.

### 2.6.3 Método para determinar a constante dielétrica

Determinar a constante dielétrica dos materiais não é uma tarefa fácil. No entanto, é possível valer-se da relação entre as propriedades elétricas e ópticas do material e, determinar a constante dielétrica desse material. A partir das equações de Maxwell e da força de Lorentz, pode-se obter uma relação entre o índice de refração  $n$  e a constante dielétrica dos materiais  $\epsilon_r$ . Sejam,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad \text{Equação 19}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad \text{Equação 20}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \text{Equação 21}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu_0 \vec{J}, \quad \text{Equação 22}$$

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}. \quad \text{Equação 23}$$

Entre as consequências mais importantes das equações de Maxwell são as equações de propagação das ondas eletromagnéticas. Sabe-se que  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  devem ser ortogonais entre si e ao mesmo tempo à direção do deslocamento, sendo assim, tem-se que:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \quad \text{Equação 24}$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}, \quad \text{Equação 25}$$

em que  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo. Para que ambas as equações sejam satisfeitas simultaneamente, a velocidade da luz é dada por:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}. \quad \text{Equação 26}$$

Assim, considerando o tratamento de Lorentz da absorção e dispersão de ondas eletromagnéticas em materiais dielétricos, em que basicamente assume-se que o dielétrico é composto de moléculas, cada molécula contém uma carga elétrica e seus íons são ligados à posição de equilíbrio por uma força dinâmica proporcional ao deslocamento dos íons desde a posição de equilíbrio (SEITZ, 1940). A força que atua nos íons é devida ao campo elétrico oscilante da onda eletromagnética. A partir desse pressuposto, pode-se substituir  $\epsilon_0$  e  $\mu_0$  nas equações de Maxwell por novas quantidade  $\epsilon$  e  $\mu$  que descrevem adequadamente as características elétricas do material.

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad \text{e} \quad \text{Equação 27}$$

$$\mu = \mu_r \mu_0, \quad \text{Equação 28}$$

em que  $\epsilon_r$  e  $\mu_r$  são números maiores que um, e que são dependentes das características do material. Assim,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica ou permissividade elétrica relativa e  $\mu_r$  é a permeabilidade magnética relativa do material. A velocidade da luz que viaja através do material é menor do que a velocidade da luz no espaço livre. Assim, a velocidade  $v$  da luz no material é dada por:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} \ll c . \quad \text{Equação 29}$$

A razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio material define uma quantidade física que é muito importante para descrever as propriedades ópticas do material: o índice de refração:

$$n = \frac{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}}{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}} = \sqrt{\varepsilon_r\mu_r} . \quad \text{Equação 30}$$

Para a maioria dos materiais que transmite ondas de luz,  $\mu_r \approx 1$ . Portanto,

$$n^2 = \varepsilon_r . \quad \text{Equação 31}$$

Essa relação representa a conexão entre as propriedades elétricas e ópticas do material (SEITZ, 1940).

Um método que tem se demonstrado eficaz para determinar o índice de refração de filmes finos, homogêneos e transparentes, é o método de Abelès (MÜLLER, 2006). Este método baseia-se na medida da refletância total do feixe de luz p-polarizado (polarização paralela ao plano de incidência) nas interfaces ar-filme-substrato e ar-substrato.

A luz é uma onda eletromagnética plana transversal, onde o campo elétrico incidente  $\vec{E}$  tem duas componentes de polarização, uma paralela ao plano de incidência  $E_p$  e outra perpendicular a ele  $E_s$ . Analogamente, existem também componentes de polarizações para o campo elétrico refletido  $\vec{R}$  e transmitido  $\vec{T}$ . Os campos elétricos  $\vec{E}$  e  $\vec{R}$  podem ser representados por:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= E_p e^{i(\alpha_p - \omega t)} \hat{p} + E_s e^{i(\alpha_s - \omega t)} \hat{s} \\ \vec{R} &= R_p e^{i(\gamma_p - \omega t)} \hat{p} + R_s e^{i(\gamma_s - \omega t)} \hat{s} \end{aligned} \quad \text{Equação 32}$$

em que os índices p e s indicam as componentes paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente,  $\hat{p}$  e  $\hat{s}$  são os vetores unitários de p e s, nessa ordem,  $\alpha_p$  e  $\alpha_s$  são as fases espaciais da onda incidente,  $\gamma_p$  e  $\gamma_s$  são as fases espaciais da onda refletida e  $\omega$  é a frequência angular.

A intensidade do coeficiente de reflexão  $R(\theta)$  de uma luz p-polarizada para um sistema ar-filme-substrato tem a seguinte forma (R. M. A. AZZAM AND N. M. BASHARA, 1999)

$$R(\theta) = \frac{R_p e^{i(\gamma_p - \omega t)}}{E_p e^{i(\alpha_p - \omega t)}} = \frac{R_p}{E_p} e^{i(\gamma_p - \alpha_p)} = \left| \frac{r_{01} + r_{12} e^{-i\omega\delta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-i\omega\delta}} \right|^2, \quad \text{Equação 33}$$

em que

$$r_{01} = \frac{n_1 \cos\theta - n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2\theta}}{n_1 \cos\theta + n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2\theta}}$$

e

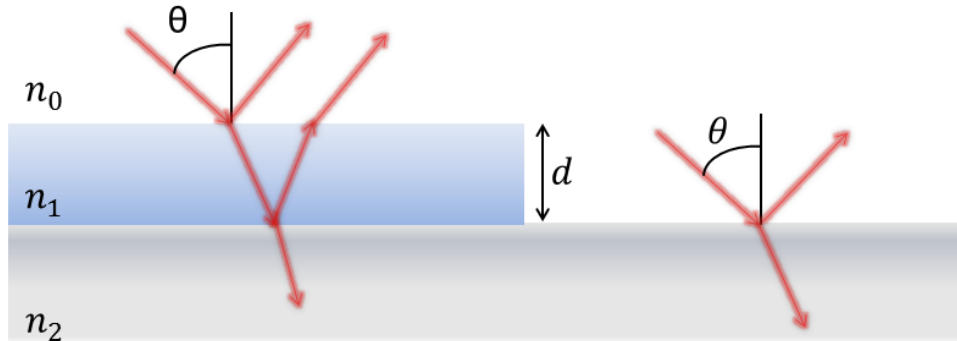
$$r_{12} = \frac{n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2\theta} - n_3 \sqrt{1 - (n_1/n_3)^2 \sin^2\theta}}{n_2 \sqrt{1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2\theta} + n_3 \sqrt{1 - (n_1/n_3)^2 \sin^2\theta}}$$

são os coeficientes de reflexão de Fresnel para ar-filme e filme-substrato, respectivamente. A fase associada com o percurso óptico entre os feixes refletidos no ambiente é dada por  $\delta = \frac{4\pi n_2}{\lambda} d \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2\theta}$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação no espaço livre,  $d$  é a espessura e  $\theta$  é o ângulo de incidência no ambiente.

A partir da Equação 33, observa-se que há dois ângulos de incidência particulares,  $\theta_{B1}$ , tal que o coeficiente de reflexão ar-filme é igual a zero,  $r_{01}(\theta_{B1}) = 0$  ou  $\theta_{B2}$  em que o coeficiente de reflexão filme-substrato torna-se nulo,  $r_{12}(\theta_{B2}) = 0$ , como pode ser observado na Figura 21, é possível notar que não há dependência de  $R(\theta)$  com a espessura  $d$  (SURDUTOVICH; VITLINA; BARANAUSKAS, 1999).

Assim, tomando  $r_{01}(\theta_{B1}) = 0$ , quando não há reflexão na primeira interface (ar-filme), pela Equação 33 tem-se o coeficiente de reflexão  $R(\theta_{B1}) = |r_{12}(\theta_{B1})|^2$ . Do mesmo modo, tomando  $r_{12}(\theta_{B2}) = 0$ , quando não ocorre reflexão na segunda interface (filme-substrato), tem-se o coeficiente de reflexão  $R(\theta_{B2}) = |r_{01}(\theta_{B2})|^2$ . Uma vez que estas equações são satisfeitas para qualquer espessura  $d$  de um filme, elas são válidas também para  $d = 0$ , então, pode-se definir  $R(\theta, d = 0) \equiv |r_{02}(\theta)|^2$ , tal que,  $r_{02}(\theta)$  é o coeficiente de reflexão de Fresnel para a interface ar-substrato.

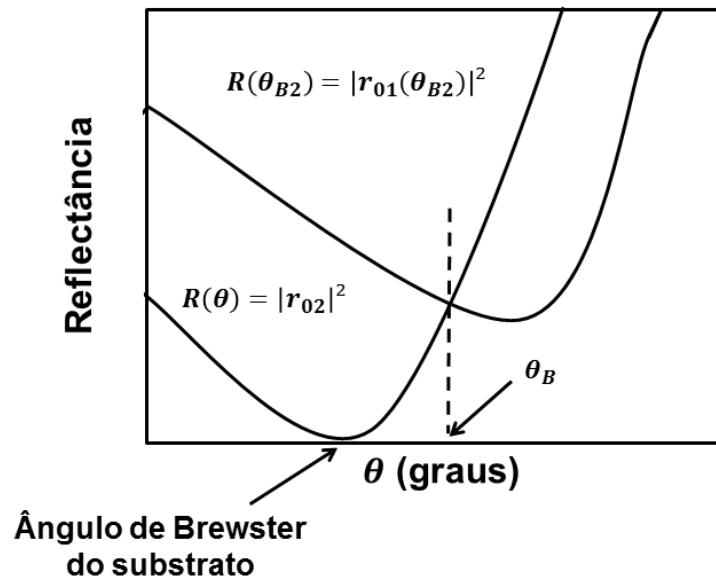
Figura 21 - Os ângulos de Brewster:  $\theta_{B1}$ , quando  $r_{01}(\theta_{B1}) = 0$  e não há refletância na primeira interface;  $\theta_{B2}$ , quando  $r_{12}(\theta_{B2}) = 0$ , e não existe a refletância na segunda interface; e quando  $r_{02}(\theta) = 0$  para o caso  $d = 0$ . O índice de refração do ar, do filme e do substrato são  $n_0$ ,  $n_1$  e  $n_2$ , respectivamente. Para  $n_0 < n_2$  sempre  $\theta_{B1} < \theta_{B2}$ .



FONTE: A própria autora.

A Figura 22 ilustra as curvas de refletância em função do ângulo  $\theta$  para as interfaces ar-substrato e ar-filme-substrato. O valor mínimo da curva da função  $R(\theta)$  ocorre exatamente no ângulo de Brewster  $\theta$  associado à interface ar-substrato, tal que  $n_2 = \text{tg}\theta$  deve fornecer o índice de refração do substrato. O método Abelès se baseia na subtração da função de curva de  $R(\theta_{B2})$  associada à interface ar-filme-substrato da curva da função  $R(\theta)$  associada à interface ar-substrato. A subtração dessas curvas deve resultar na curva de refletância associada à interface ar-filme, cujo valor mínimo corresponde à interseção entre as duas curvas anteriores. Assim, o índice de refração do filme é  $n_1 = \text{tg}\theta_B$ , em que  $\theta_B$  é o ângulo de Brewster do filme.

Figura 22 - Ilustração para a curva de refletância  $R(\theta)$  associada à interface ar-substrato e  $R(\theta_{B2})$  associada à interface ar-filme-substrato para a luz p-polarizada e  $\theta_B$  ângulo do filme de Brewster.



FONTE: A própria autora.

#### 2.6.4 Luminescência

A luminescência é a emissão de luz por um determinado material quando submetido a algum tipo de estímulo que não se deva à variação de temperatura. De acordo com o tipo de energia utilizado para excitar o material, o fenômeno da luminescência recebe diferentes denominações, por exemplo: fotoluminescência, quando a excitação ocorre devida a absorção de fótons e eletroluminescência, quando a excitação acontece devida a aplicação de um campo elétrico. No caso deste trabalho, será tratada a eletroluminescência (EL) pela conversão de energia elétrica em radiação luminosa em filmes finos de moléculas orgânicas. A corrente elétrica que atravessa o OLED é resultado da polarização dos eletrodos devido à aplicação de um campo elétrico, que promove o deslocamento de elétrons e buracos através dos orbitais LUMO e HOMO, respectivamente. A recombinação do par elétron-buraco resulta na formação de uma quase partícula denominada éxciton. Os éxcitons são definidos como quase partículas neutras que transportam energia e possuem *spin* que deve ser conservado na emissão de um fóton.

Conforme a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total  $S = 0$  e são chamados de éxcitons de singleto ou antissimétricos. Já os outros 75% têm spin total  $S=1$  e são chamados éxcitons de tripleto ou simétricos (ENDO *et al.*, 2011). O estado fundamental, geralmente, apresenta um spin total  $S=0$ . Logo o decaimento dos éxcitons de singleto é

permitido pelas regras de seleção, enquanto que o decaimento do éxciton de tripleto que apresenta um spin total  $S=1$  é proibido. Assim, se a energia dos éxcitons de tripleto não puder ser utilizada para a luminescência do composto, como é o caso dos compostos fluorescentes, os OLEDs fabricados com compostos fluorescentes são limitados para uma eficiência máxima em 25%. No entanto, alguns mecanismos permitem relaxar a simetria de *spin*, tais como o acoplamento *spin*-órbita (HUNG; CHEN, 2002) (ENDO *et al.*, 2011) ou o acoplamento com estados vibracionais (ADACHI *et al.*, 2001), e, portanto, realizam transições do estado tripleto para o estado fundamental. Desta forma, é possível encontrar materiais cuja emissão seja proveniente das transições de estado tripleto, e que, teoricamente, podem alcançar uma eficiência quântica interna máxima de 100%.

### 2.6.5 Intensidade luminosa

Células receptoras na retina do olho humano são especificamente sensíveis à radiação eletromagnética cujo comprimento de onda situa-se aproximadamente entre 400 nm e 700 nm, que corresponde à região do visível do espectro eletromagnético. Portanto, um emissor de luz visível é uma fonte de energia radiante abrangendo essa faixa de comprimentos de onda. A quantidade de radiação emitida por uma fonte de luz é contabilizada através de medidas radiométricas (propriedades da fonte) e, por outro lado, a resposta visual humana é contabilizada por medidas fotométricas (propriedade dos fotorreceptores). A conversão entre unidades radiométricas e fotométricas é fornecida pela função da eficiência luminosa  $V(\lambda)$  para a resposta espectral do olho humano.

Na retina<sup>3</sup> estão localizadas as células fotorreceptoras denominadas cones e bastonetes que possibilitam a percepção de cores e luminosidade (BAGNATO; PRATAVIEIRA, 2015). Há três tipos de cones, cada um detecta essencialmente uma cor, enquanto que os bastonetes são responsáveis pela detecção da luminosidade. A Figura 23 exhibe a curva de sensibilidade de cada tipo de cone presente na retina. As atividades desses fotorreceptores são diferentes em condições de luminosidade distintas, assim, existem dois tipos de visão: a visão fotópica (intensa luminosidade), assegurada pelos cones, e a visão escotópica (baixa luminosidade), proporcionada pelos bastonetes (MILLER II, 2006).

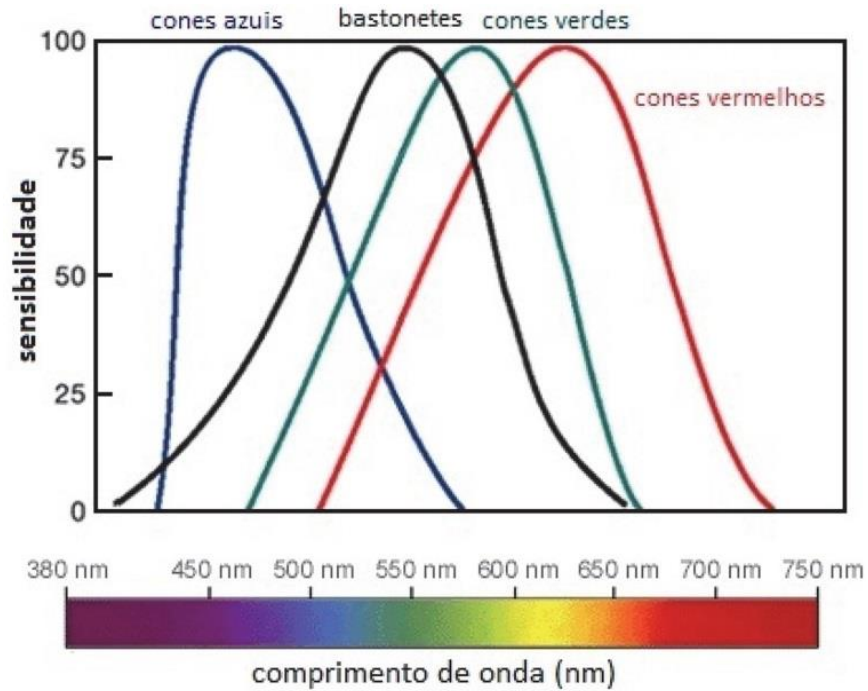
A fim de criar um critério para medidas fotométricas a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) adota duas funções particulares de eficiência luminosa espectral,  $V(\lambda)$  (para a visão fotópica e para a visão escotópica). Os valores de  $V(\lambda)$  são tabelados e têm o

---

<sup>3</sup> A retina é uma das membranas do seguimento posterior do olho.

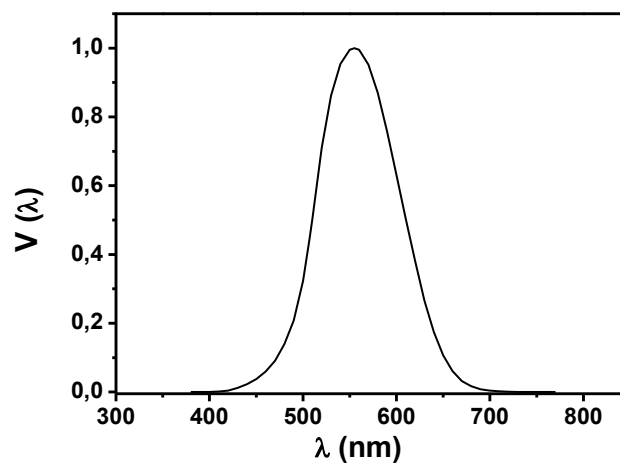
máximo de sua função em 555 nm, como mostrado na Figura 24, o que corresponde um fluxo luminoso de 683 lúmens/W (PARR, 2001).

Figura 23 - Curvas de sensibilidade dos cones e bastonetes em função do comprimento de onda.



FONTE: (BAGNATO; PRATAVIEIRA, 2015)

Figura 24 - Função  $V(\lambda)$  para a visão fotópica definida pelo CIE.



FONTE: (WILLIAMSON & CUMMINS, 1983).

A conversão da unidade radiométrica para fotométrica torna-se mais complexa se a fonte de luz não for monocromática. Nesse caso, a quantidade de interesse é:



$$\Phi_V = K_m \int_{\lambda=380}^{\lambda=830} \Phi(\lambda)V(\lambda)d\lambda \quad \text{Equação 34}$$

em que  $\Phi_V$  é o fluxo luminoso em lúmens,  $K_m$  é um fator de escala igual a 683 lúmens por watts,  $\Phi(\lambda)$  é o fluxo irradiante ou a potência espectral em watts e  $V(\lambda)$  é a função eficiência luminosa da visão fotópica. Assim, o fluxo luminoso, medido em lúmens, equivale à potência luminosa  $P(\lambda)$  total emanada por uma fonte de luz quando é dada em Watts. A Tabela 2 traz um resumo das quantidades fotométricas mais relevantes para esse trabalho.

Para esse estudo, o interesse é determinar a quantidade de energia radiante emitida por um OLED. Um dos fatores a ser considerados em um OLED é a sua eficiência luminosa, a qual é definida como a razão entre a intensidade luminosa (candela) e a corrente elétrica que o atravessa (Ampère). A intensidade luminosa máxima ocorre na direção perpendicular à superfície de emissão. Assim, a aproximação mais usada para considerar a superfície de emissão de um OLED é através da superfície Lambertiana (PEREIRA, 2012).

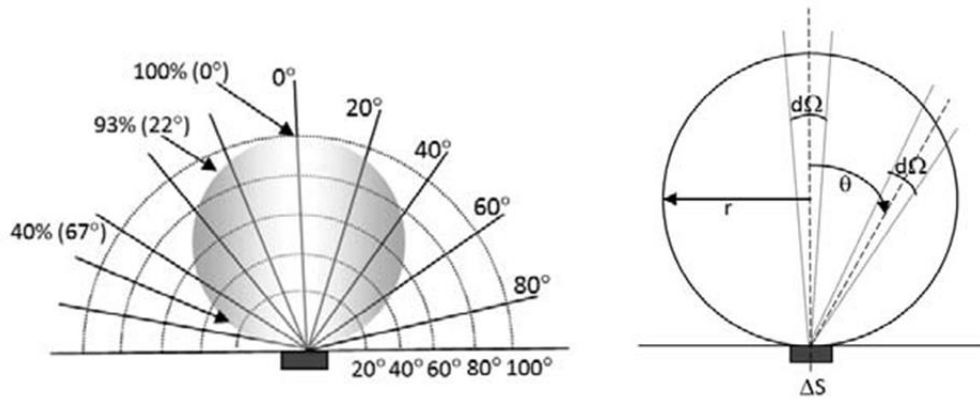
Seja um fluxo de luz em uma forma circular com raio  $r$  emergindo de uma área infinitesimal  $\Delta S$ , como mostra a Figura 25. Considera-se  $\Delta S$  uma superfície perfeitamente plana de um OLED de área de emissão  $S$  com um fóton emissivo completamente homogêneo.

Tabela 2 - As quantidades radiométricas (unidades de medida do SI), à esquerda, e as correspondentes quantidades fotométricas (unidades de medida do SI), à direita. A frente das quantidades está seus símbolos usuais.

Quantidades radiométricas	Símbolo	Quantidades fotométricas	Símbolo
Fluxo radiante - Potência (W)	$\Phi$ -P	Fluxo luminoso (lm)	$\Phi_V$
Irradiância (W/m <sup>2</sup> )	E	Iluminância (lm/m <sup>2</sup> = lx)	$E_V$
Radiância (W/m <sup>2</sup> sr)	L	Luminância (lm/m <sup>2</sup> sr)	$L_V$
Intensidade radiante (W/sr)	I	Intensidade luminosa (lm/sr = cd)	$I_V$

FONTE: (PARR, 2001)

Figura 25 – Representação de um emissor de luz de superfície Lambertiana.



FONTE: Adaptado de (PEREIRA, 2012).

É possível supor que, para uma distância suficientemente grande  $d \gg r$ , tem-se uma única fonte pontual de luz. A detecção da luz correspondente (basicamente o fluxo de fóton por esferorradiano) é definida como a intensidade luminosa  $l$ , que depende do ângulo polar ( $\theta$ ) e do ângulo azimutal ( $\varphi$ ), em que  $d\Omega$  a mudança infinitesimal no ângulo de emissão. O total do fluxo luminoso emitido é então definido como:

$$\Phi_{Total} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} l(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad \text{Equação 35}$$

A primeira aproximação é considerar o fluxo de fóton somente como função de  $\theta$ , para a qual o referencial faz um ângulo de 90 graus com a superfície emissora,  $l(\theta) = l_0 \cos(\theta)$ , em que  $l_0$  é a intensidade luminosa máxima perpendicular à superfície de emissão. Então:

$$\Phi_{Total} = 2\pi \int_0^{\pi/2} l_0 \cos\theta \sin\theta d\theta = \pi l_0 \quad \text{Equação 36}$$

Isso significa que, para uma superfície Lambertiana, a intensidade luminosa de 1cd na direção perpendicular a superfície corresponde ao fluxo luminoso total igual a  $\pi$ lm. Logo, a intensidade luminosa emitida por um OLED é dada por:

$$1cd = \pi K_m \int_{\lambda=380}^{\lambda=830} P(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação 37}$$

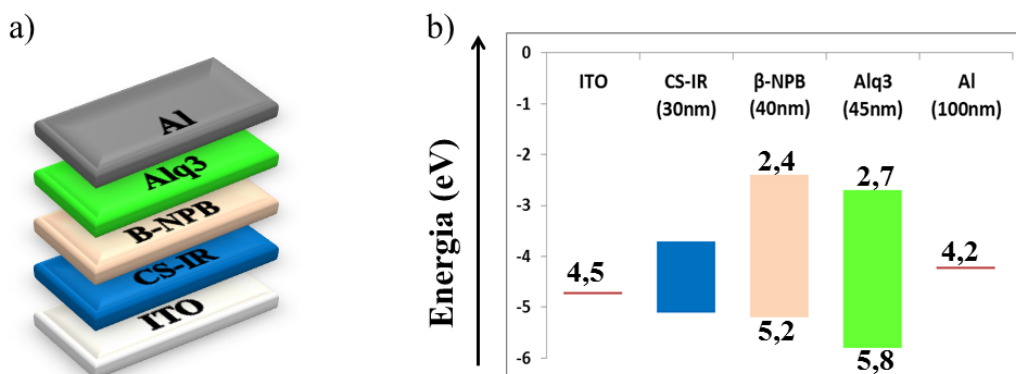
### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais realizados para a preparação e caracterização de filmes de ftalocianinas, bem como para os dispositivos *up-converters*.

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os filmes e dispositivos foram depositados sobre substratos de vidro ou vidro/ITO, previamente limpos com detergente líquido, acetona, álcool isopropílico e água deionizada. Os substratos foram secos com jato de N<sub>2</sub> e tratados em atmosfera de UV-O<sub>3</sub> a 100 °C durante 15 min. Os dispositivos fabricados no laboratório de eletrônica orgânica-LEO-UFJF possuem uma estrutura única para os OLEDs, substituindo apenas os compostos de ftalocianinas usados como camada sensível ao infravermelho (CS-IR). A estrutura utilizada para os OLEDs foi: 40 nm de β-NPB (N,N'-bi(naftaleno-1-yl)-N,N'-bi(fenil)-benzidina) como camada transportadora de buracos, 45 nm de Alq<sub>3</sub> (tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio) como a camada transportadora de elétrons e como camada eletroluminescente. Para os eletrodos foram utilizados óxido de índio estanho (ITO), com resistência de folha 15 Ω/□, como ânodo e 100 nm de alumínio como cátodo. A Figura 26 mostra a estrutura para os OLEDs *up-converters* com as respectivas espessuras de suas camadas e o diagrama de energia com os respectivos HOMO e LUMO de cada camada, além das funções trabalho do ITO e do Alumínio.

Figura 26 - Em a) estrutura padrão para os OLEDs *up-converters*, em que CS-IR é a camada sensível ao infravermelho e em b) diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados como CTB, CTE e CEL e as funções trabalho do ITO e do alumínio.



FONTE: A própria autora.

### 3.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

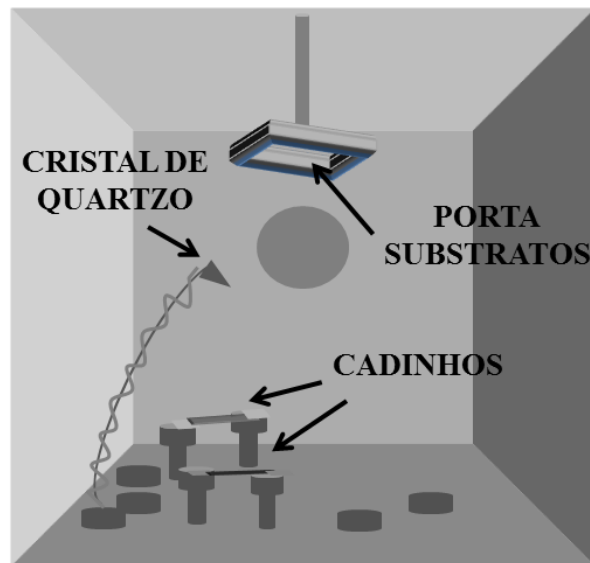
Os filmes foram depositados usando a técnica de evaporação térmica resistiva em vácuo, com uma pressão base da ordem de  $10^{-6}$  mbar. Esse método tradicional de deposição para moléculas orgânicas preserva a pureza do material e tem a capacidade de produzir filmes com boa uniformidade (SO, 2010). O composto a ser evaporado é colocado em um cadinho metálico de tântalo que possui ponto de fusão  $3017\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde uma corrente elétrica é aplicada, para ser aquecido por efeito *Joule* e promover evaporação do material, que é levado até o substrato sobre o qual se deseja depositar o filme. Em seguida, o material é condensado sobre o substrato. A Figura 27 mostra o sistema de deposição do Laboratório de Eletrônica Orgânica da Universidade Federal de Juiz de Fora - LEO-UFJF, que é composto de duas *glove boxes*, uma câmara de deposição e um sistema de controle. A primeira *glove box* (caixa de luvas que permite manipular objetos dentro de uma atmosfera inerte), com duas luvas, possui um sistema de deposição por *spin-coating* e, a segunda *glove box*, com seis luvas, possui um sistema de deposição a alto vácuo. A câmara de deposição a vácuo que está esquematizada na Figura 28 é composta de um porta substrato que possui um sistema de rotação (para que os filmes sejam uniformemente depositados), dois pares de eletrodos para os cadinhos e um sensor de cristal de quartzo para monitorar a espessura dos filmes e a taxa de deposição. A câmara de deposição é instalada dentro da *glove box*, de forma que pode ser aberta para o ambiente do laboratório ou para o ambiente com controle de  $\text{O}_2$  e de  $\text{H}_2\text{O}$  (*glove box*).

Figura 27 - Sistema de deposição do laboratório de eletrônica orgânica-LEO da UFJF.



FONTE: Imagem do Grupo NANO-UFJF.

Figura 28 - Esquema da câmara de deposição do LEO-UFJF, com dois cadinhos para evaporação térmica a vácuo.



FONTE: A própria autora.

Para que o sistema de monitoramento obtenha o valor correto da espessura é necessária uma calibração prévia. Alguns parâmetros precisam ser ajustados e fornecidos ao sistema, como por exemplo, a densidade do material, o *Z-ratio* e *Tooling Factor*. O *Z-ratio* é um parâmetro relacionado com a densidade do material e com o módulo de cisalhamento. O *Tooling Factor* (TF) é um parâmetro utilizado para compensar a diferença geométrica entre a posição do sensor e a dos substratos na câmara de deposição. Para ajustar seu novo valor, mede-se a espessura real do filme, com o auxílio de um perfilômetro, e compara-se o valor obtido com aquele fornecido pelo cristal.

$$TF(\%) = 100 \frac{d_{real}}{d_{sensor}}, \quad \text{Equação 38}$$

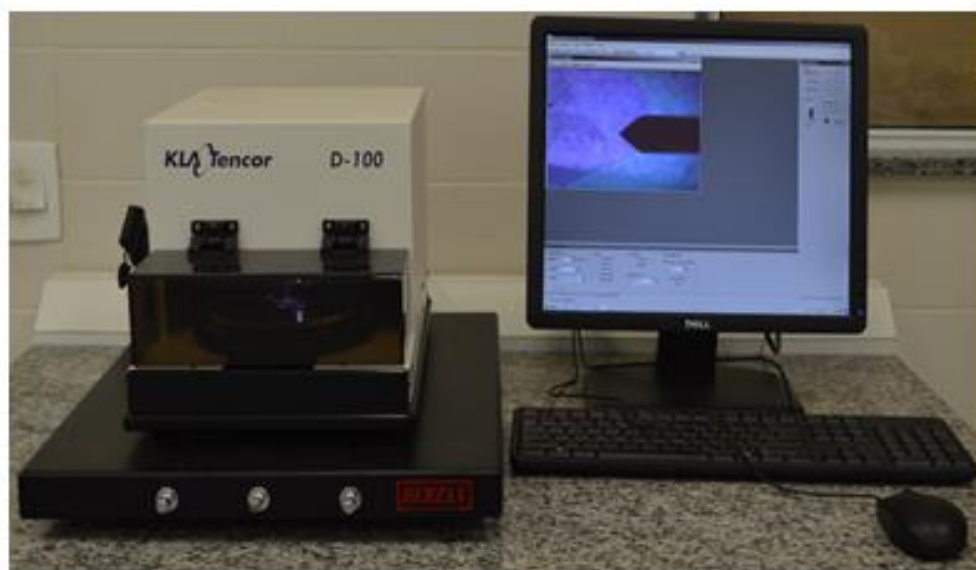
em que  $d_{real}$  é a espessura medida no perfilômetro e  $d_{sensor}$  é a espessura indicada pelo sistema de monitoramento. O ajuste do *Tooling Factor* deve ser realizado até que a espessura real esteja dentro da aproximação percentual (abaixo de 5%) em relação à espessura fornecida pelo sensor.

Para realizar as medidas de espessura dos filmes, foi utilizando um perfilômetro da KLA Tencor, modelo D-100, exibido na Figura 29. O equipamento funciona de maneira eletrônica, realizando uma varredura na superfície do filme, utilizando uma agulha com ponta de diamante. Foram realizadas três medidas da espessura para cada amostra produzida em diferentes

regiões dos filmes, e então, calculada a média aritmética para obter o valor médio das espessuras dos filmes.

Os parâmetros usados pra medir as espessuras dos filmes foram: 2 mm de comprimento de varredura, 0,5 mN de força da ponta, velocidade média de 40  $\mu\text{m/s}$ .

Figura 29 - Perfilômetro da KLA Tencor, modelo D-100.



FONTE: Imagem fornecida pelo grupo Nano.

### 3.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato “Compact Stat” da Ivium Technologies, como mostrado na Figura 30. Todos os cuidados necessários da limpeza de vidrarias e dos eletrodos para garantir a validade dos resultados foram tomados. Além disso, para garantir a validade das medições, foi realizada previamente uma medida de voltametria cíclica para o  $\text{Alq}_3$ , cujo voltamograma é bem conhecido, como foi mostrado na Figura 13 no capítulo 2.

Os filmes de ftalocianinas foram depositados sobre o eletrodo de trabalho e em seguida imersos numa solução de 0,1 mol/L de KCl, juntamente com o eletrodo de platina (eletrodo de referência) e o eletrodo de Ag/AgCl (contra eletrodo). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com varreduras do potencial eletrostático +1,2 V – -1,2V a partir de zero para o positivo, com passos de 4 mV a 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Figura 30 – Potenciostato *Compact Stat* da *Ivium Technologies* utilizado para medidas de voltametria cíclica.



FONTE: <http://www.ivium.nl/compactstat>

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Para caracterizar a absorção molecular na região do UV-VIS, foi utilizando um espectrofotômetro óptico SHIMADZU modelo UV-1800, Figura 31, do laboratório de Química da UFJF. As medidas foram realizadas num intervalo de 200 nm a 1100 nm.

Figura 31 - Espectrofotômetro UV-VIS SHIMADZU, modelo: UV-1800.



FONTE: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/uv/uv-1800.shtml>

### 3.5 ESPECTROMETRIA DE MASSA

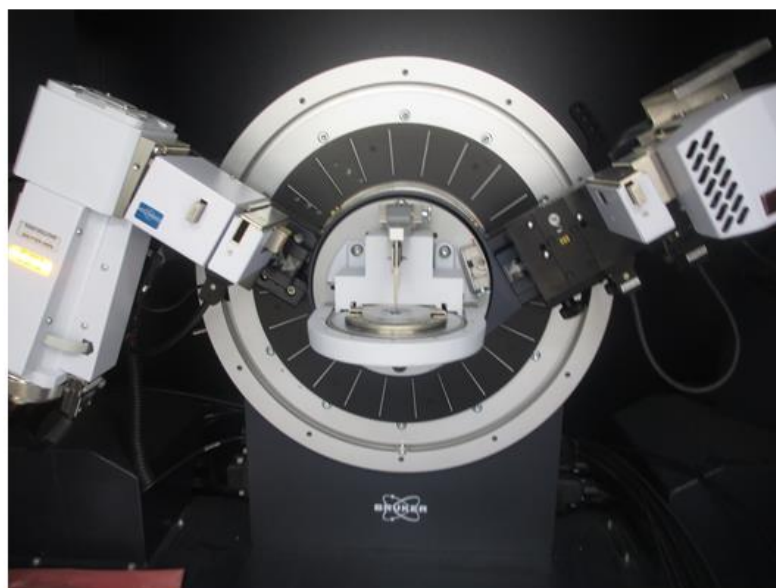
As ftalocianinas foram ionizadas por impacto de fótons de um laser pulsado de nitrogênio com comprimento de onda  $\lambda = 337$  nm (ultravioleta) de um *AXIMA Performance* MALDI TOF (*Shimadzu Biotech*). O equipamento encontra-se no Laboratório de Colisões

Atômicas e Superfícies (LCAS), no Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF. O conjunto experimental inclui um manipulador de amostras automático, em que 200 *scans* foram acumulados com 20 repetições cada. O sistema foi operado em câmara de alto vácuo com uma pressão de base de  $3,0 \times 10^{-7}$  mbar. As medidas foram realizadas em moléculas com carga elétrica líquida positiva. Para isso, o equipamento foi colocado no modo *reflectron*. Nesse modo, a componente do espectrômetro de massa por tempo de voo usa um campo elétrico estático para inverter o sentido da viagem dos íons, e assim, aprimorar a resolução de massas, assegurando que os íons de mesma  $m/z$ , mas com energias cinéticas diferentes, cheguem ao detector ao mesmo tempo.

### 3.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As análises das estruturas das ftalocianinas foram realizadas utilizando a técnica de difração de raios-X (XRD) em pó. As amostras do pó foram depositadas sobre um substrato de silício e colocadas no suporte de amostra do equipamento. As análises foram realizadas usando um difratômetro *Bruker D8 Advance Da Vinici* equipado com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\alpha = 1,5418\text{\AA}$ ) e um detector linear *Lynxeye* sensível à posição, instalado no Laboratório de Cristalografia do departamento de Química - UFJF, apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Difratômetro de raios-X *BRUKER* modelo *D8 ADVANCE DA VINICI*. Tem-se a esquerda a fonte de raios-X, ao centro o porta amostra e a direita o detector.



FONTE: A própria autora.

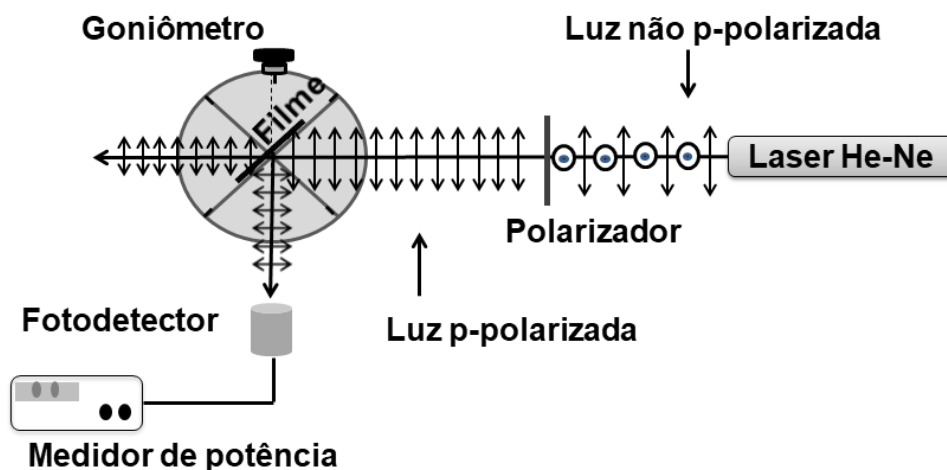


### 3.7 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Para realizar as medidas do índice de refração dos filmes de ftalocianinas, as amostras foram depositadas em forma de filme fino (arranjo molecular próximo ao usado em dispositivos) sobre substratos de vidro previamente limpos. Os filmes foram depositados sobre metade da superfície dos substratos, para obter o índice de refração do substrato e do conjunto filme-substrato. As medições foram feitas em ambiente escuro, à noite, para não serem influenciadas pela luz externa.

A Figura 33 mostra a configuração experimental utilizada para medir o índice de refração das amostras pelo método de Abelès. O polarizador foi utilizado para dispor a luz em relação ao plano (p-polarizada). O laser utilizado foi de He-Ne com comprimento de onda  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . O feixe de luz refletido pelo substrato ou pelo conjunto filme-substrato é detectado por um fotodetector acoplado a um medidor óptico. Foi utilizado um goniômetro de precisão para medir a variação do ângulo  $\theta$  para a luz que incide na amostra, e então, poder medir a potência da luz refletida em função do ângulo de incidência.

Figura 33 - Esquema do aparato experimental para medidas do índice de refração através do método de Abelès.



FONTE: Imagem adaptada de (MARTINS *et al.*, 2013).

### 3.8 MEDIDAS CORRENTE/POTÊNCIA vs TENSÃO

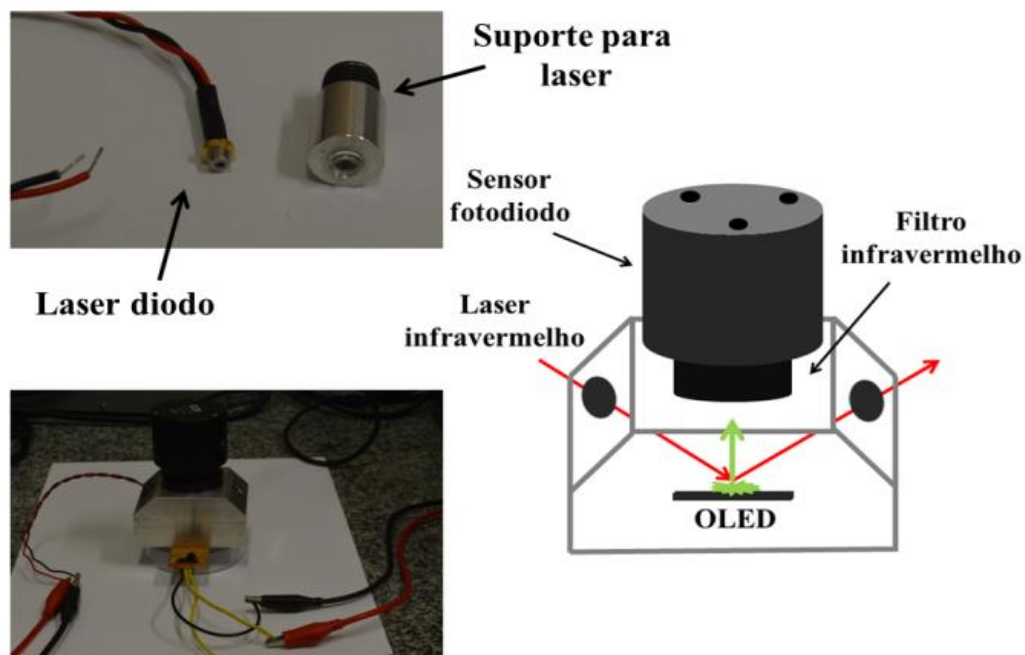
As medidas de corrente em função da tensão ( $I \times V$ ) e de potência luminosa em função da tensão ( $W \times V$ ) foram realizadas simultaneamente. Para isso, utilizou-se uma fonte de tensão programável, *Keithley* modelo 2400, um medidor de potência, *Newport* modelo 1936-c, e um programa desenvolvido pelo grupo Nano - Grupo de Nanociências e

Nanotecnologia da UFJF, na plataforma *Labview*. As medidas sempre foram realizadas em uma sala escura em duas condições distintas: dispositivo sob uma luz de diodo laser com emissão na região do infravermelho (IR) e dispositivo no escuro (*dark*), ou seja, com o laser desligado.

Para realizar as medidas nessas condições, foi necessário construir um arranjo experimental como mostra a Figura 34. A partir de um bloco maciço de metal, foram feitos dois furos com inclinação de 45° em relação ao plano inferior do bloco. O furo foi feito com precisão milimétrica para o encaixe perfeito do suporte do laser, e então, canalizar a luz do laser até o dispositivo, e outro furo, para a saída da luz do laser refletida pelo dispositivo. A luz emitida pelo dispositivo é canalizada perpendicularmente até o sensor fotodiodo, posicionado na parte superior do bloco. Um filtro de infravermelho é colocado entre o bloco e o sensor fotodiodo do *power meter*. O filtro é usado para que a luz infravermelha emitida pelo laser não interfira na medida.

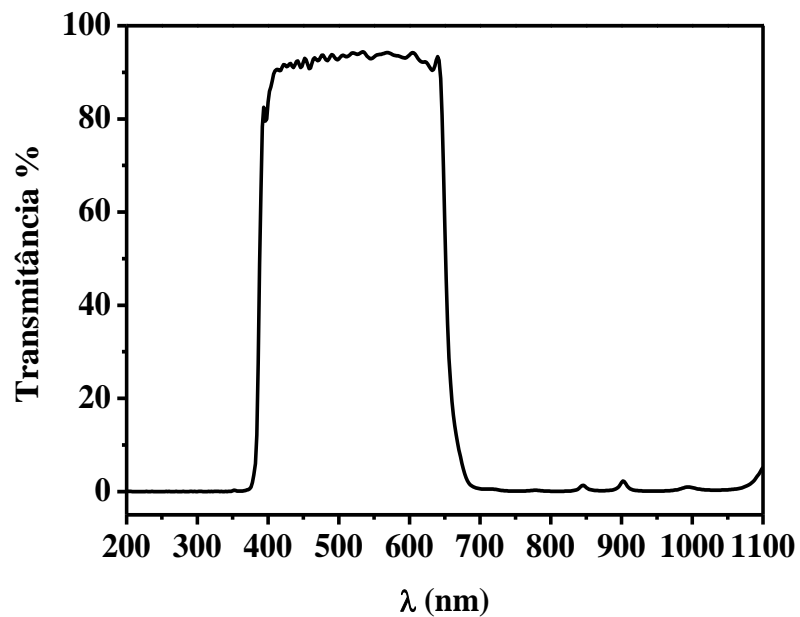
O filtro de luz infravermelha utilizado possui uma transmitância de aproximadamente 94% na região do visível, como pode ser observado no espectro de transmitância da Figura 35. Apesar de boa transmitância, essa perda pode ser considerável para a medida da eficiência do dispositivo.

Figura 34 - Arranjo experimental para medida de (I x V) e (W x V) em condições distintas, ora *dark* ora sob uma luz infravermelha.



FONTE: A própria autora.

Figura 35 - Espectro de transmitância do filtro utilizado no arranjo experimental para a medida da potência de luz emitida.



FONTE: A própria autora.

Uma lente convergente é encaixada no suporte do laser, tal que a área focal dos lasers possa cobrir toda a área dos dispositivos. As características dos lasers são apresentadas na Tabela 3.

A potência medida apresentada na Tabela 3 é a potência detectada no *power meter* com o laser diodo dentro do suporte para o laser mostrado na Figura 34. A luz do laser atinge a amostra sem passar pelo filtro. A potência máxima nominal é a potência descrita pelo fabricante.

Tabela 3 - Características dos lasers diodos.

Comprimento de onda (nm)	Potência máxima nominal (mW)	Potência medida Sem filtro
780	10	65 $\mu$ W
808	30	80 $\mu$ W
850	30	90 $\mu$ W
904	30	25 mW
LED 950	130	230 $\mu$ W

FONTE: A própria autora.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões mais relevantes de todo o trabalho realizado. A primeira parte refere-se às caracterizações das moléculas sensíveis ao infravermelho próximo, como a estrutura cristalina e a massa molecular. A segunda parte descreve a integração direta da camada sensível ao infravermelho com o OLED, bem como os níveis de energia do HOMO, do LUMO e a mobilidade de buracos das ftalocianinas depositadas na forma de filmes finos.

### 4.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS MOLÉCULAS DE FTALOCIANINAS

A substituição do átomo central na estrutura molecular das ftalocianinas leva a alterações de suas características, que podem corresponder a mudanças nos níveis de energia, nas propriedades ópticas e na mobilidade de portadores de carga nos filmes finos (WÖLL, 2009). As moléculas de ftalocianinas apresentam absorção na região do infravermelho próximo cuja origem e a natureza dessa absorção não são completamente claras. Porém, é observado que as características da absorção são fortemente ligadas as suas propriedades estruturais e a fase cristalina (KMENT *et al.*, 2009), (SUMIMOTO *et al.*, 2012). O objetivo principal dessa parte do estudo é ter uma visão da estrutura molecular das ftalocianinas sob investigação e procurar entender as características da absorção.

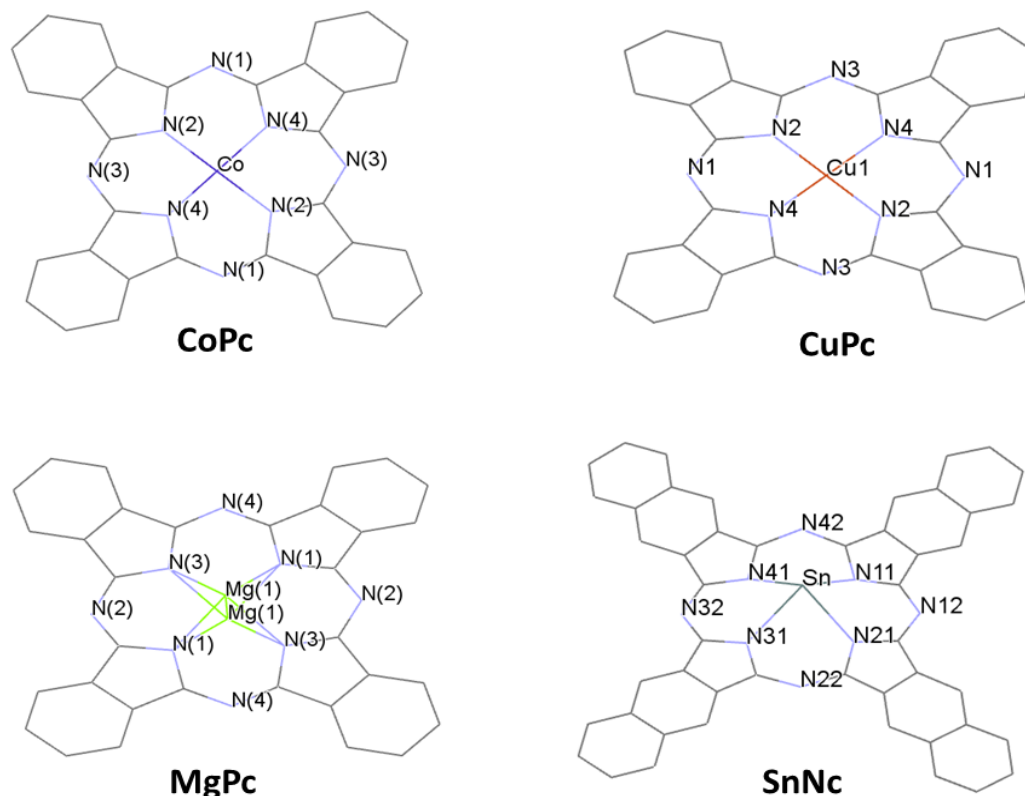
Na Figura 36 observam-se as figuras geométricas das moléculas de ftalocianinas, obtidas pela análise dos difratogramas de raios-X das moléculas em forma de pó. Em algumas ftalocianinas metálicas o íon metálico central pode alterar a sua planaridade e, conseqüentemente, a sua simetria. As ftalocianinas de CoPc e CuPc apresentam-se na forma planar, pois os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  se encaixam completamente na gaiola central do núcleo base dessas moléculas. Já no caso da ftalocianina de magnésio (MgPc) e da naftalocianina de estanho (SnNc), os íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$  ficam fora do plano da molécula e isso causa uma distorção na estrutura dessas moléculas.

Para identificar os picos dos difratogramas, foi realizada uma busca nos principais bancos de dados, *International Center for Diffraction Data-USA* (ICDD) e *Cambridge Crystallographic Data Centre-UK* (CCDC<sup>4</sup>), que contém informações cristalográficas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos.

---

<sup>4</sup> <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>

Figura 36 - Estrutura planar das moléculas de CoPc e CuPc. Estrutura não-planar da MgPc e SnNc. A molécula de MgPc apresenta uma desordem do íon  $Mg^{2+}$ .



FONTE: Cambridge Crystallographic Data Centre-UK (CCDC).

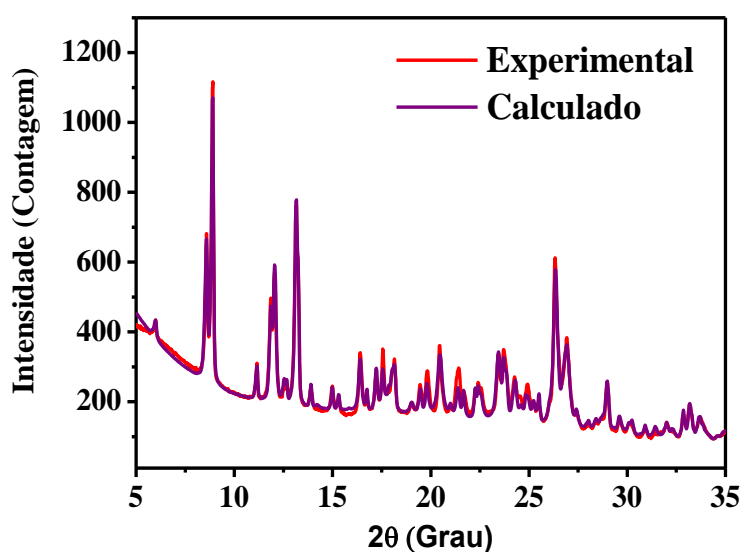
Por meio da identificação dos picos dos difratogramas de raios-X com as informações presentes nos bancos de dados, a molécula de CoPc apresenta célula unitária no sistema monoclinica, grupo espacial  $P 2_1/c$  (REYNOLDS *et al.*, 1991) e parâmetros de rede  $\beta = 120,76(4) \text{ \AA}$  ( $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ),  $a = (14,489 \pm 9) \text{ \AA}$ ,  $b = (4,763 \pm 4) \text{ \AA}$  e  $c = (19,156 \pm 16) \text{ \AA}$ . As moléculas de CuPc e MgPc apresentam polimorfismo e já foram reportados na literatura mais de dezesseis polimorfos da CuPc, como por exemplo os trabalhos apresentados Yating Yang (YANG, YANTING *et al.*, 2008) e Daocheng Xia (Xia, Daocheng *et al.*, 2008).

Não foram encontrados registros sobre a molécula de SnNc nos bancos de dados pesquisados. Para obter informações sobre a estrutura cristalina e o arranjo espacial dessa molécula a amostra de SnNc foi suavemente triturada em um almofariz de ágata e o pó fino obtido foi depositado em uma placa de silício de fundo zero (*zero-background*), colocada no porta amostras. Os dados de difração foram coletados por meio de varreduras por aproximadamente 12 horas. As varreduras foram realizadas na faixa de  $5^\circ - 105^\circ$  com passos de  $0,02^\circ$  em  $2\theta$ . As configurações ópticas utilizadas foram as seguintes: uma fenda Soller  $2,94^\circ$  para o feixe principal, uma fenda de divergência fixada em  $0,3^\circ$  e uma fenda receptora

de 10 mm. Foi realizada a pesquisa de posição dos picos, seguida da indexação através da decomposição de valor unitário dos picos implementado em TOPAS (BRUKER, 2009).

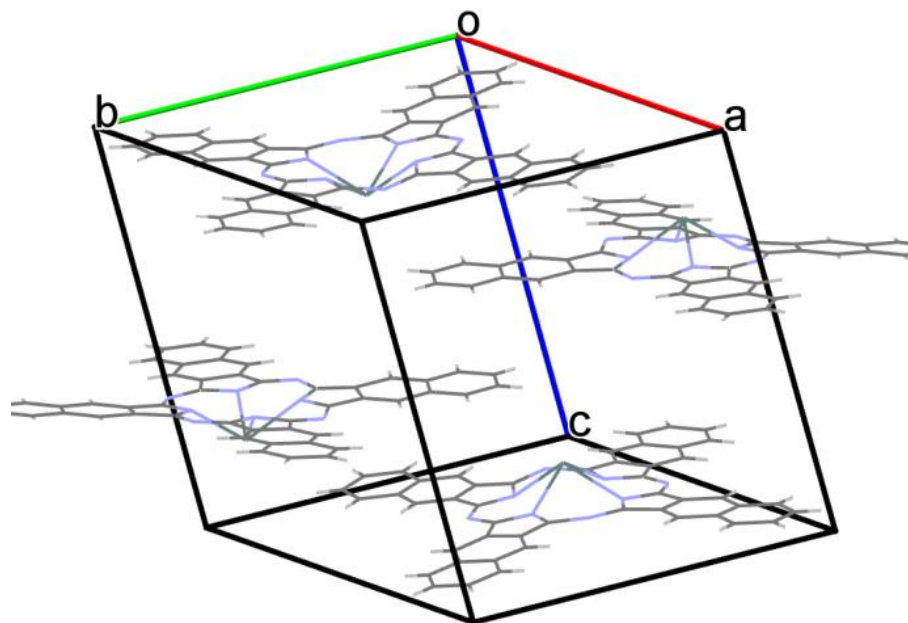
O método Rietveld (Rietveld, 1969), permite o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico possibilitando o refinamento dos parâmetros da estrutura cristalina, como por exemplo: as dimensões (a, b, c) e os ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) da célula unitária, as coordenadas (x, y, z) das posições dos átomos dentro da célula, a densidade ocupacional das posições atômicas, entre outros parâmetros. A Figura 37 apresenta o difratograma para a SnNc (curva em vermelho) e o refinamento da estrutura (em roxo) utilizando o método Rietveld. O corpo rígido para naftalocianina foi baseado na estrutura da ftalocianina de estanho (Friedel, 1970) e foi idealizado por um formalismo de matriz-Z onde translações e rotações foram deixadas livres. A posição do íon de estanho não foi fixada, flutuando livremente, mas algumas restrições suaves (procedimento de interação de caixa) foram impostas para corrigir a distância entre os íons  $\text{Sn}^{2+}$  e os átomos de nitrogênio dos íons  $\text{Nc}^{2-}$ . A função polinomial de Chebyshev para corrigir o *background* e o parâmetro térmico isotrópico de  $B_{\text{iso}} = 2,0 \text{ \AA}^2$  foram atribuídas a todos os átomos. As quatro ligações Sn-N possuem distâncias entre 2,39 – 2,55 Å. A estrutura cristalina e a célula unitária são mostradas na Figura 38. Os parâmetros da célula unitária monoclinica são  $a = (15,948 \pm 6) \text{ \AA}$ ,  $b = (15,818 \pm 2) \text{ \AA}$ ,  $c = (14,649 \pm 1) \text{ \AA}$  e  $\beta = (67,096 \pm 6) \text{ \AA}$ . Após análises cuidadosas foram consideradas a densidade  $Z = 4$  e o grupo espacial  $P 2_1/C$ .

Figura 37 - Difratograma para SnNc em pó. As linhas vermelhas e azuis significam o dado experimental e calculado, respectivamente.



FONTE: A própria autora.

Figura 38 – Célula unitária da estrutura cristalina da SnNc.



FONTE: A própria autora.

Apesar dos compostos terem sido identificados na forma de pó, nesse trabalho, esses mesmos compostos foram usados na forma de filmes finos depositados sobre substrato ITO/vidro através da evaporação térmica resistiva. Esse processo de evaporação/sublimação pode levar a uma alteração morfológica, principalmente no que diz respeito à fase cristalina. Por exemplo, a CuPc pode se apresentar em diferentes fases cristalográficas, dependendo das condições de deposição (MALI *et al.*, 2012), (HOSHINO; TAKENAKA; MIYAJI, 2003), (LOZZI *et al.*, 2004). A maioria das ftalocianinas estudadas nesse trabalho apresentaram somente fase amorfa quando depositadas na forma de filmes finos, exceto a CuPc, cujos resultados serão apresentados mais adiante.

#### 4.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA

É conhecido da literatura (YANG, FAN; LUNT; FORREST, 2008), (KMENT *et al.*, 2009), (PANICKER *et al.*, 2010) que alguns filmes de ftalocianinas crescidos por evaporação térmica resistiva tendem a formar dímeros e essa tendência a maior agregação molecular é fortemente dependente da espessura dos filmes. De acordo com Forrest (YANG, FAN; LUNT; FORREST, 2008), filmes de ftalocianinas de estanho (SnPc) com espessuras de 16 nm apresentam maior formação de dímeros do que filmes de SnPc com 5 nm de espessura,

e como resultado dessa aglomeração, os filmes formam cristalitos de SnPc ainda maiores, alterando a intensidade de absorção e aumentando a rugosidade dos filmes.

Além da alteração no espectro de absorção e de levar a uma não uniformidade nos filmes de ftalocianinas, a formação de dímeros pode levar a um aumento da resistência em série nos dispositivos, afetando o bom funcionamento dos mesmos, ou seja, a presença de dímeros nos filmes de ftalocianinas implica em alterações nas suas propriedades ópticas e elétricas. A técnica de espectrometria de massa foi usada com o objetivo de comparar os espectros de absorção e reafirmar a presença ou ausência de dímeros nos filmes de ftalocianinas com 30 nm de espessura (espessura usada nos dispositivos), fabricados por evaporação térmica a vácuo.

Os filmes de ftalocianinas apresentam uma forte absorção na região do UV, por isso podem ser ionizadas por um laser de nitrogênio com comprimento de onda 337 nm (ultravioleta), produzindo íons positivos ou negativos, que são acelerados em direção ao analisador de massa, que os separam de acordo com sua relação massa-carga. Quando a molécula não absorve a energia do laser, é necessário o uso de uma matriz dopante (CHEN, YI-TING *et al.*, 2012), ou seja, a matriz é um material que absorve a energia do laser e auxilia a ionização.

Pode haver incertezas na determinação do tempo de voo e também pode ocorrer um curto atraso na produção de íons após o pulso do laser, sendo assim, é necessário um espectro de calibração. Isso é feito no início da análise em que um espectro de íons conhecido é gravado no sistema de medida computadorizado. Nesse caso foram usados dois compostos de íons bem conhecidos, um de pequena razão  $m/z$  (189,0), o ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinâmico, e outro de maior razão  $m/z$  (720,0), o fulereno, para se alcançar maior precisão no resultado para a  $m/z$  das ftalocianinas que está entre esses dois valores usados como calibrantes.

Os espectros obtidos são apresentados na Figura 39, esses espectros mostram a razão massa/carga ( $m/z$ ) das moléculas analisadas, cujo pico representa a massa molar dos compostos presentes. No primeiro espectro, tem-se a molécula de CoPc. A razão  $m/z$  em 571,77 mostra a massa molar da molécula que possui a fórmula  $C_{32}H_{16}N_8Co$ . O gráfico interno destaca a faixa de 1100,0 a 1200,0  $m/z$  e a razão que aparece em 1142,60 é devida à presença de dímeros na amostra. As outras razões  $m/q$  presentes no espectro são devidas a impurezas e a produtos secundários presentes nos fragmentos. O mesmo acontece no segundo espectro. Nesse caso, a razão  $m/z$  em 575,08 é a massa molar da molécula de CuPc que possui

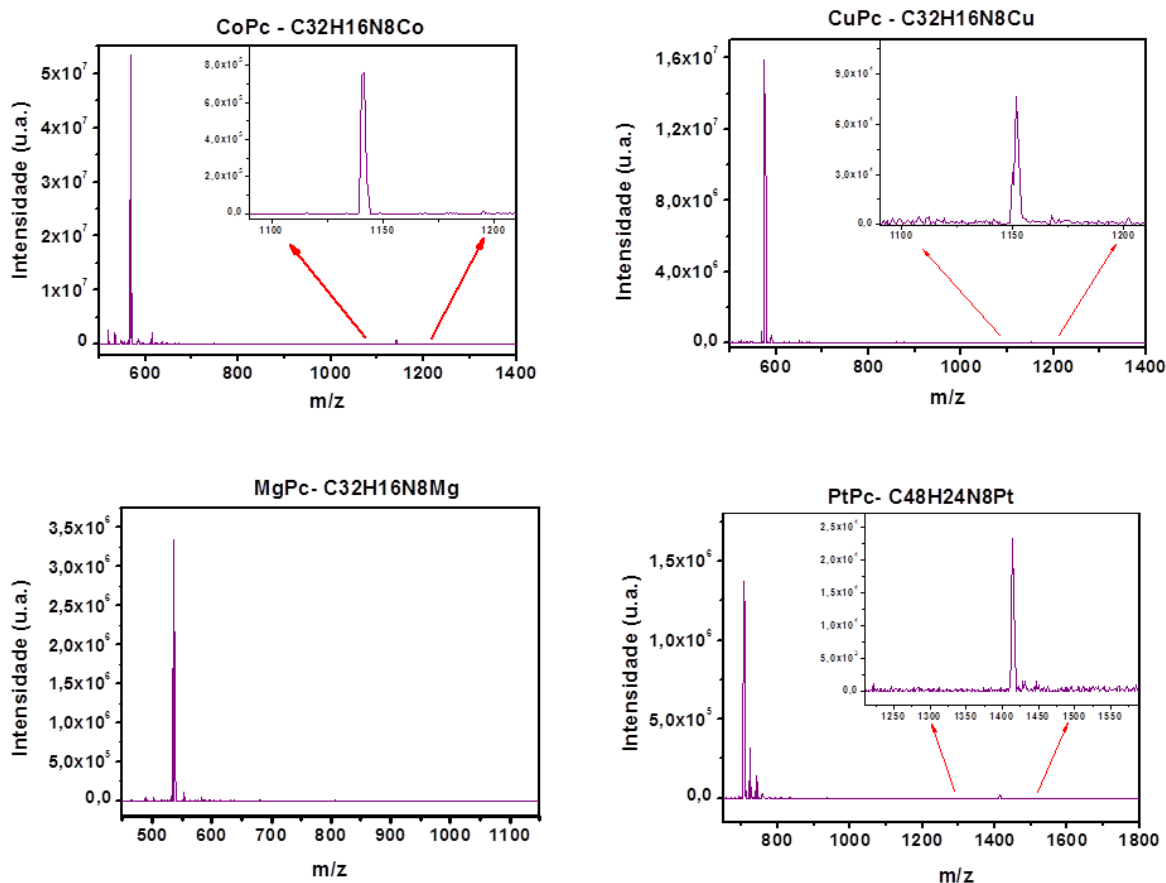


a fórmula  $C_{32}H_{16}N_8Cu$ . Em destaque no gráfico interno a faixa de 1100,0 a 1200,0 m/z. A razão que aparece em 1151,63 é devida à presença de dímeros na amostra.

O espectro de massa da MgPc apresentado no terceiro gráfico da Figura 39 apresenta um pico em 536,12 que é devida a massa molar da molécula de MgPc. Nesse espectro não é possível observar indícios da presença de dímeros da amostra. O espectro de massa apresentado no quarto gráfico é referente à molécula de PtPc. Nesse espectro, é possível observar a razão m/z 706,42 devida a massa molar da molécula, e também, a razão m/z 1414,70 que é referente à massa molar de dímeros. Na Figura 40 o gráfico mostra o espectro de massa da molécula de SnNc cuja massa molar é identificada no pico m/z 832,18.

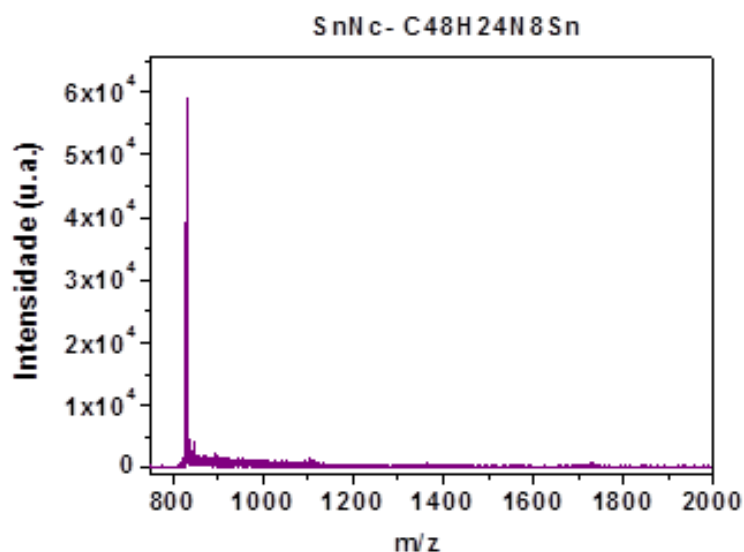
Os espectros obtidos são limpos e de boa resolução, uma vez que as ftalocianinas são compostos termicamente estáveis e as amostras podem ser preparadas por evaporação térmica a vácuo, sem necessidade de solventes, produzindo filmes com boa uniformidade. Com esse resultado, é essencial considerar a técnica LDI-TOFMS como uma ferramenta eficaz para análise de filmes finos de moléculas de ftalocianinas.

Figura 39 – Espectros de massa obtidos por LDI-TOFMS das moléculas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc.



FONTE: A própria autora.

Figura 40 Espectros de massa obtidos por LDI-TOFMS das moléculas de SnNc.



FONTE: A própria autora.

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA HOMO/LUMO

O transporte de portadores de carga nos OLEDs ocorre através dos níveis de energia HOMO/LUMO. Para se construir um OLED com um transporte de cargas eficiente, é necessário conhecer os níveis de energia HOMO/LUMO dos materiais usados na estrutura dos dispositivos.

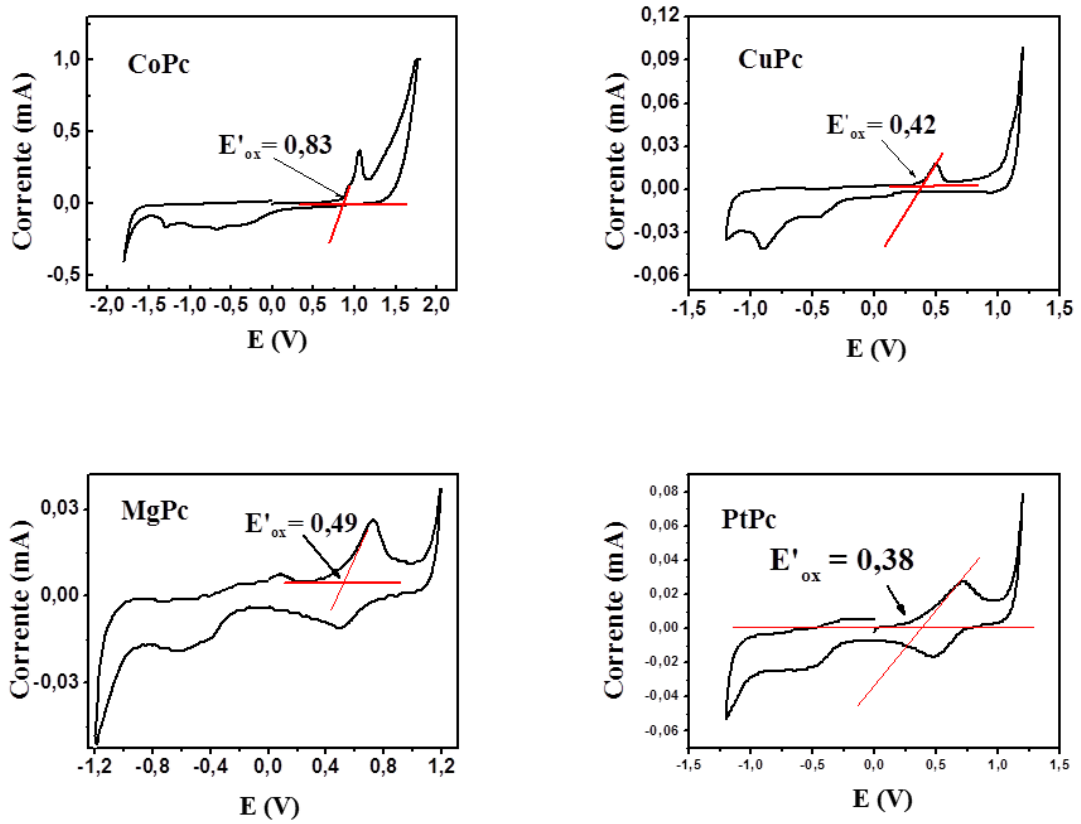
A Figura 41 apresenta os voltamogramas do experimento de voltametria cíclica das ftalocianinas CoPc, CuPc, MgPc e PtPc. O potencial de oxidação  $E'_{ox}$  é obtido pela interseção de duas retas projetadas sobre o voltamograma. Uma reta é projetada horizontalmente e a outra sobre o processo de oxidação.

O valor da energia do HOMO corresponde ao potencial de ionização, em elétron-volts,  $IP = eE_{ox}$ . A energia de oxidação é obtida por  $E_{ox} = E'_{ox} + E_{VAC} + 4,4V$ , sendo a  $E_{VAC} = 0$  (Bredas, 1983).

Na Figura 42 tem-se o voltamograma do filme de naftalocianina de estanho (SnNc) depositados sobre eletrodos de grafite, com destaque para o potencial de oxidação.

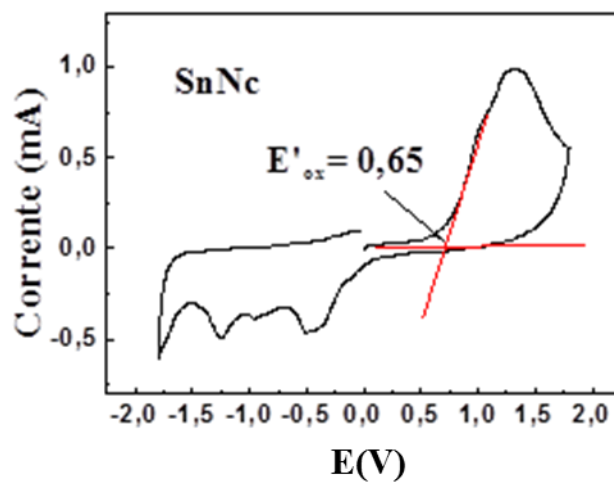
A Figura 43 e a Figura 44 mostram os espectros de absorção das moléculas de ftalocianinas, obtidos a partir de filmes depositados sobre substratos de vidro. A energia do *gap* é determinada a partir do ponto de inflexão da curva de absorção, que pode ser observada com mais detalhe na figura interna.

Figura 41 – Voltamograma dos filmes de ftalocianinas CoPc, CuPc, MgPc e PtPc depositados sobre eletrodos de grafite, com destaque para o potencial de oxidação  $E'_{ox}$ .



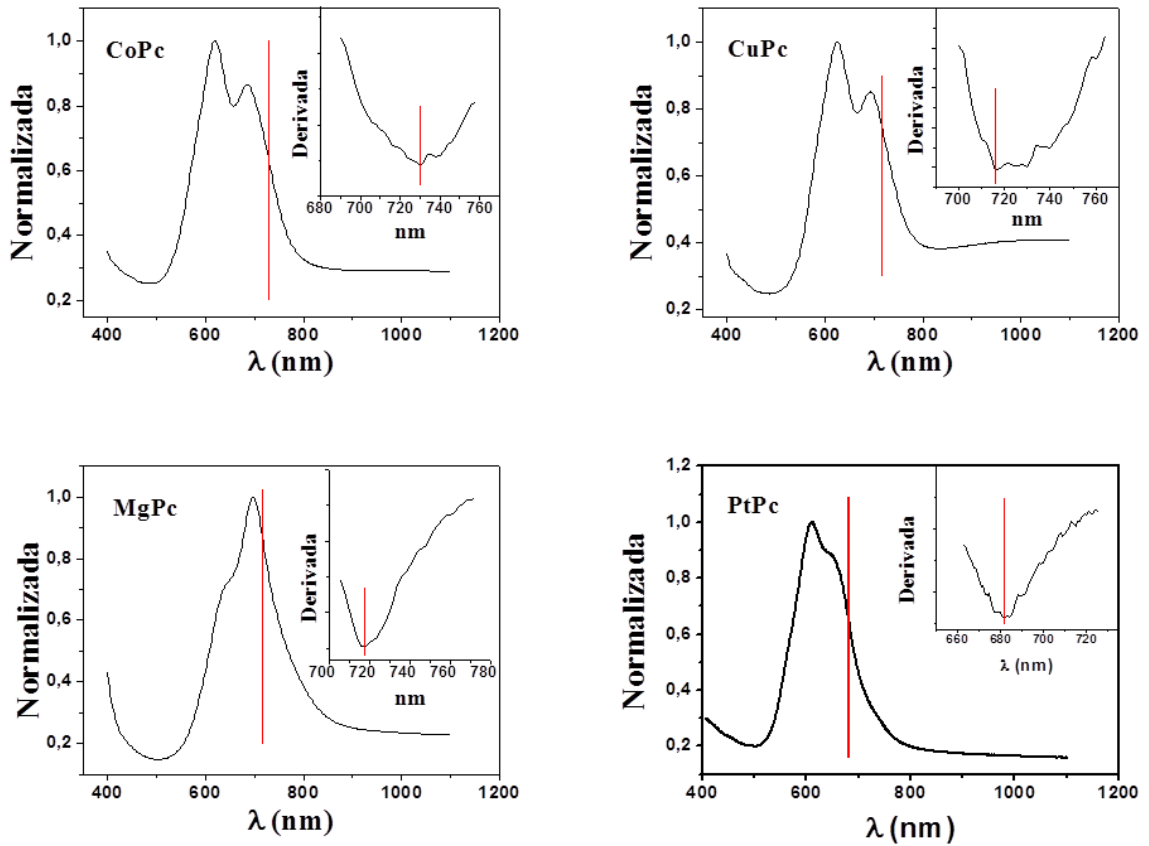
FONTE: A própria autora.

Figura 42 Voltamograma do filme de naftalocianina de estanho (SnNc) depositados sobre eletrodos de grafite, com destaque para o potencial de oxidação



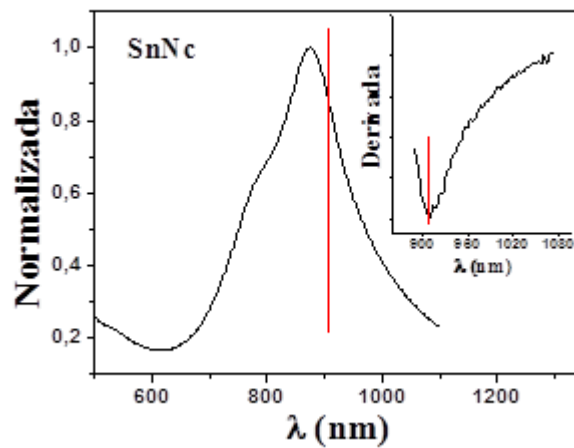
FONTE: A própria autora.

Figura 43 - Espectro de absorção das ftalocianinas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc. As figuras internas mostram as derivadas para determinar a energia do *gap*.



FONTE: A própria autora.

Figura 44 Espectro de absorção da naftalocianina de estanho. A figura interna mostra a derivada para determinar a energia do *gap*.



FONTE: A própria autora

A energia do *gap* é a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO. Assim, utilizando o valor do HOMO obtido a partir da voltametria cíclica e o valor da energia do *gap* obtido a partir do espectro de absorção óptica, é possível determinar o valor do LUMO das moléculas de ftalocianinas,  $E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_{gap}$ . A Tabela 4 exibe os resultados obtidos para os valores do HOMO, LUMO e *gap*. Na Figura 45, esses resultados são apresentados na forma de diagrama rígido das bandas de energia.

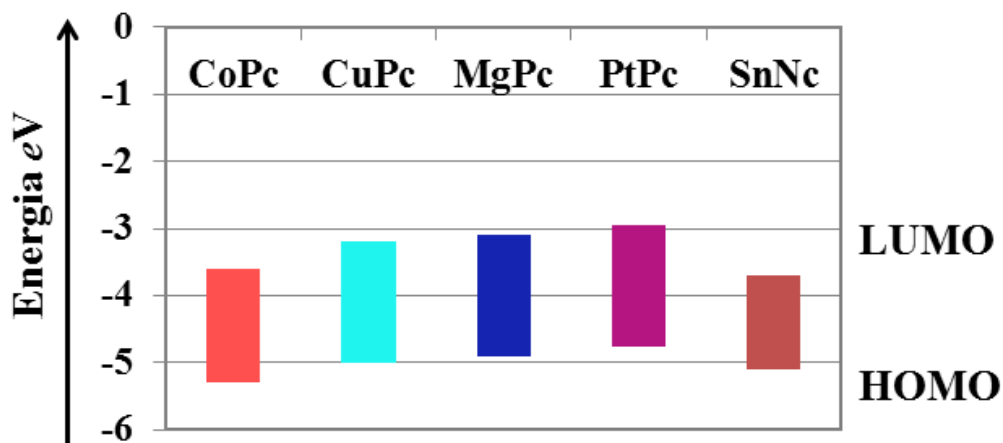
Pode-se notar na Figura 43 que os espectros de absorção dos filmes de CoPc e CuPc apresentam dois picos de absorção na região do visível e os espectros de absorção dos filmes de MgPc e SnNc apresentam apenas um pico relevante de absorção. Já a molécula de PtPc apresentou um pico relevante e a presença de um ombro mais acentuado. Segundo Stradomska (STRADOMSKA; KNOESTER, 2010), a formação de agregados é acompanhada por uma mudança no espectro de absorção. Sendo assim, comparando os resultados obtidos da espectrometria de massa com os espectros da absorção óptica, pode-se observar uma coerência nos resultados em relação à formação de dímeros nos filmes de CoPc, CuPc e PtPc, assim como, pode-se notar a mesma coerência dos resultados em relação a ausência de dímeros nos filmes de MgPc e SnNc. O espectro de absorção da CoPc apresenta dois picos, um em  $\lambda = 620$  nm e outro em  $\lambda = 684$  nm, pode-se considerar que o pico relacionado ao menor comprimento de onda é devido a absorção de dímeros e o outro a absorção de monômeros. O mesmo acontece no espectro da CuPc cujos picos são em  $\lambda = 626$  nm e  $\lambda = 694$  nm podendo-se considerar que o pico na região de maior energia correspondente a absorção de dímeros. Em relação a PtPc pode-se observar um pico relevante em  $\lambda = 610$  nm no espectro óptico que pode ser relacionado à absorção por dímeros e a presença de um ombro em torno de  $\lambda = 650$  nm devida a absorção de monômeros. Já os espectros da MgPc e SnPc possuem picos em  $\lambda = 698$  nm e  $\lambda = 875$  nm, respectivamente, esses picos relacionam-se a absorção de monômeros (PANICKER *et al.*, 2010).

Tabela 4 - Valores obtidos para os níveis de energia.

	CoPc	CuPc	MgPc	PtPc	SnNc
HOMO (eV)	5,22 ± 0,01	5,01 ± 0,01	4,88 ± 0,01	4,78 ± 0,01	5,05 ± 0,01
LUMO (eV)	3,52 ± 0,01	3,30 ± 0,01	3,16 ± 0,01	2,96 ± 0,01	3,70 ± 0,01
<i>Gap</i> (eV)	1,70 ± 0,01	1,71 ± 0,01	1,72 ± 0,01	1,82 ± 0,01	1,35 ± 0,01

FONTE: A própria autora.

Figura 45 - Diagrama de energia para as ftalocianinas CoPc, CuPc, MgPc, PtPt e SnNc.



FONTE: A própria autora.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM FILMES DE FTALOCIANINAS

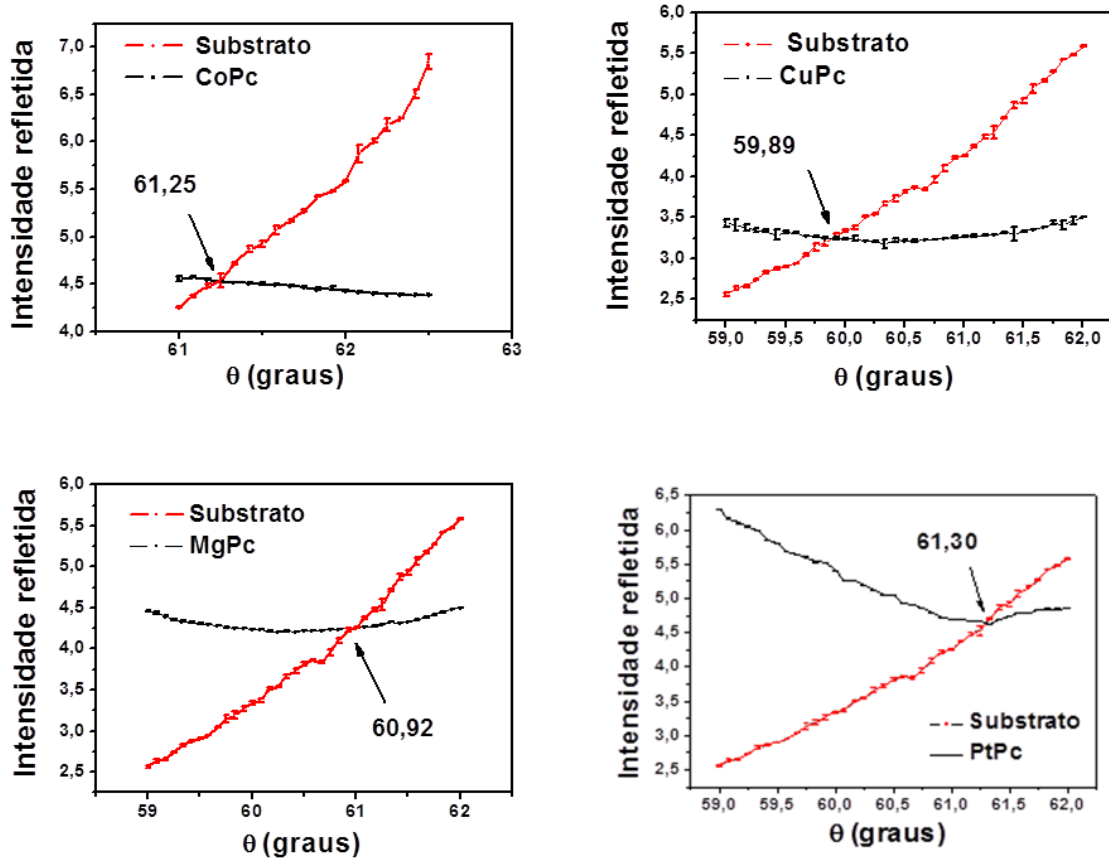
A permissividade elétrica ou constante dielétrica de um semicondutor orgânico pode ser dada por  $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ , em que  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do espaço livre e  $\varepsilon_r$  é a constante elétrica do material, como discutido no capítulo 2. Para calcular, com boa aproximação, os valores das constantes dielétricas, usou-se a relação entre as propriedades elétricas e ópticas  $n^2 = \varepsilon_r$ .

As intensidades do feixe de luz plano-polarizada refletida na interface ar-substrato e na interface do conjunto ar-filme-substrato em função da variação do ângulo de incidência são mostradas na Figura 46 e na Figura 47.

Assim, quando as curvas da variação da intensidade da onda refletida de incidência do ar-substrato e ar-filme-substrato tornam-se iguais, coincide com o ângulo de Brewster do filme ( $\theta_B$ ) e o índice de refração do filme é obtido por  $n_1 = \text{tg } \theta_B$ . A Tabela 5, a seguir, mostra os valores encontrados para os índices de refração, as constantes dielétricas e a permissividade elétrica dos filmes de ftalocianinas.

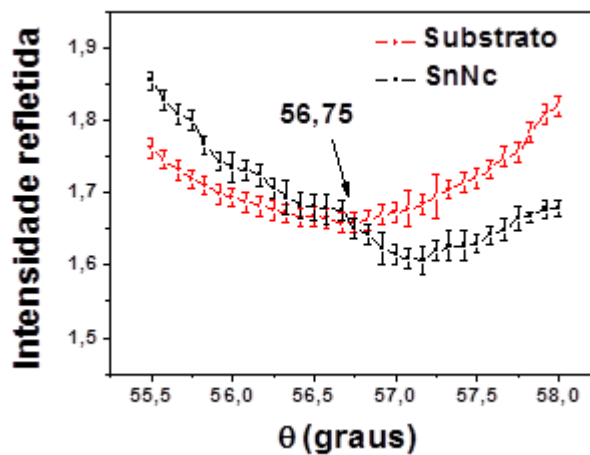
As incertezas resultantes do processo de medida experimental do índice de refração asseguram precisão na segunda casa decimal. O resultado mostra que o processo de medida é suficientemente preciso para verificar os índices de refração das amostras de ftalocianinas.

Figura 46 - Curvas experimentais das refletâncias para ar-substrato e ar-filme-substrato em função do ângulo de incidência da luz p-polarizada do laser de He-Ne de comprimento de onda  $\lambda = 633$  nm, para as moléculas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc. Em destaque o ângulo de Brewster do filme.



FONTE: A própria autora.

Figura 47 Curvas experimentais das refletâncias para ar-substrato e ar-filme-substrato em função do ângulo de incidência para a molécula de SnNc. Em destaque o ângulo de Brewster do filme.



FONTE: A própria autora.

Tabela 5 - Valores encontrados para os índices de refração dos filmes e a permissividade elétrica correspondente.

	Índice de refração n	Constante dielétrica $\epsilon_r$	Permissividade elétrica $\epsilon$
CoPc	$1,82 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,1$	$(3,3 \pm 0,1)\epsilon_0$
CuPc	$1,72 \pm 0,04$	$2,9 \pm 0,1$	$(2,9 \pm 0,1)\epsilon_0$
MgPc	$1,80 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,1$	$(3,2 \pm 0,1)\epsilon_0$
PtPc	$1,82 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,1$	$(3,3 \pm 0,1)\epsilon_0$
SnNc	$1,52 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,1$	$(2,3 \pm 0,1)\epsilon_0$

FONTES: A própria autora.

#### 4.5 MOBILIDADE DE BURACOS NOS FILMES DE FTALOCIANINAS

Devido a grande divergência de valores para a mobilidade de buracos encontrados na literatura, por exemplo, para a molécula de CuPc, tem-se  $(7,41 \pm 1) \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$  (RAND *et al.*, 2005),  $8,5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$  (OPITZ; BRONNER; BRÜTTING, 2007) e  $2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  (LÓPEZ VARO *et al.*, 2014), achou-se necessário aferir a mobilidade de portadores nos filmes de ftalocianinas em estudo. Para determinar os valores da mobilidade de buracos foi utilizada a técnica SCLC, uma ferramenta simples e versátil, em que a mobilidade pode ser extraída a partir da curva I-V.

Para obter uma injeção majoritária de buracos, a injeção de elétrons no dispositivo precisa ser bloqueada para baixas voltagens. Isto pode ser obtido com a escolha dos eletrodos, de forma que,  $|\phi_A| + |\phi_C| > E_{\text{gap}} + 2|\chi|$ , em que  $\chi$  é a eletroafinidade,  $E_{\text{gap}}$  é a diferença de energia entre HOMO/LUMO e  $\phi_A$  e  $\phi_C$  são as funções trabalho do cátodo e ânodo, respectivamente (L. S. ROMAN, 1996). Para extrair a mobilidade de buracos pela técnica SCLC, foi construída uma estrutura de dispositivo ITO/XPc/Al, sendo X = Co, Cu, Mg, Pt e Sn.

Na Figura 48 é possível distinguir duas regiões distintas de injeção de carga: A primeira ( $\phi_A$ ), região de baixa tensão, é predominante a injeção de buracos e uma segunda ( $\phi_C$ ) em que injeção de elétrons predomina.

A altura da barreira na interface ITO/CoPc é aproximadamente 0,7 eV, e a altura da barreira na interface CoPc/Al é cerca de 0,7 eV. Ocorrendo tunelamento pela barreira na interface metal/orgânico, observa-se uma dependência entre a injeção de corrente e a intensidade do campo elétrico e o mecanismo físico pode ser visto e tratado pelo modelo Fowler-Nordheim, de forma que, a dependência da corrente com o campo é dada pela Equação 36,  $I = CF^2 \exp(-k/F)$ . Linearizando a equação, temos:

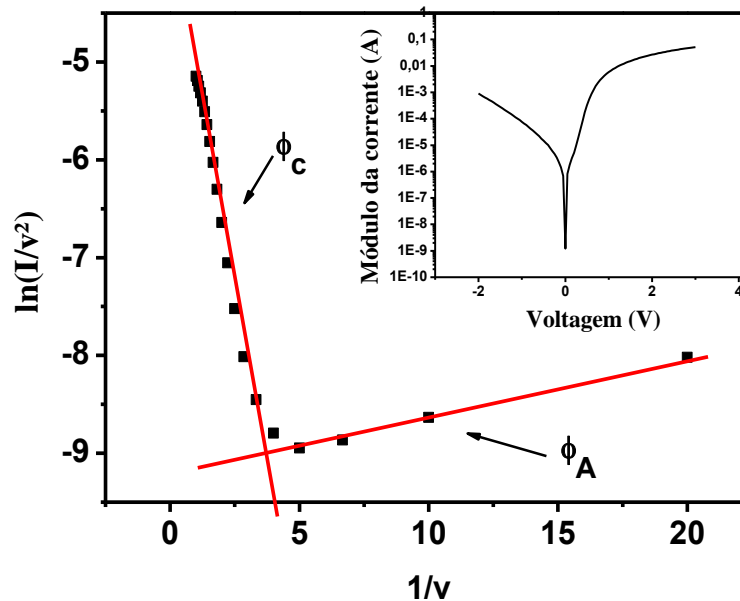


$$\ln(CIF^2) = -\frac{K}{F}$$

Equação 39

em que  $C$  é uma constante que depende da área do dispositivo,  $F$  é a intensidade do campo elétrico e  $K = -8\pi(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}/3qh$ , sendo que  $m^*$  é a massa efetiva do portador de carga,  $q$  é a carga eletrônica,  $h$  é a constante de Planck e  $\phi$  é a altura da barreira. O sinal de  $K$  depende do sinal da carga do portador que é injetado na interface metal/orgânico, assim, se  $K < 0$ , significa que há injeção de buracos na interface metal/orgânico e a curva de  $\ln(IF^2)$  versus  $F^{-1}$  é uma reta crescente. Se  $K > 0$ , elétrons estão sendo injetados e a curva de  $\ln(IF^2)$  versus  $F^{-1}$  é uma reta decrescente, como mostra a Figura 48. A imagem interna da Figura 48 mostra a curva I-V de um dispositivo ITO/CoPc/Al, em que tensões negativas e positivas foram aplicadas a partir da negativa para positiva. É possível observar que há uma maior corrente elétrica em voltagens positivas.

Figura 48 - Característica de corrente ( $I$ ) versus tensão ( $V$ ), apresentada de modo a mostrar a linearidade entre  $\ln(IF^2)$  e  $F^{-1}$  para o mecanismo de injeção na interface ITO/CoPc ( $\phi_A$ ) e CoPc/Al ( $\phi_C$ ). A imagem interna mostra a curva I-V, em que a tensão é aplicada de negativa para positiva.

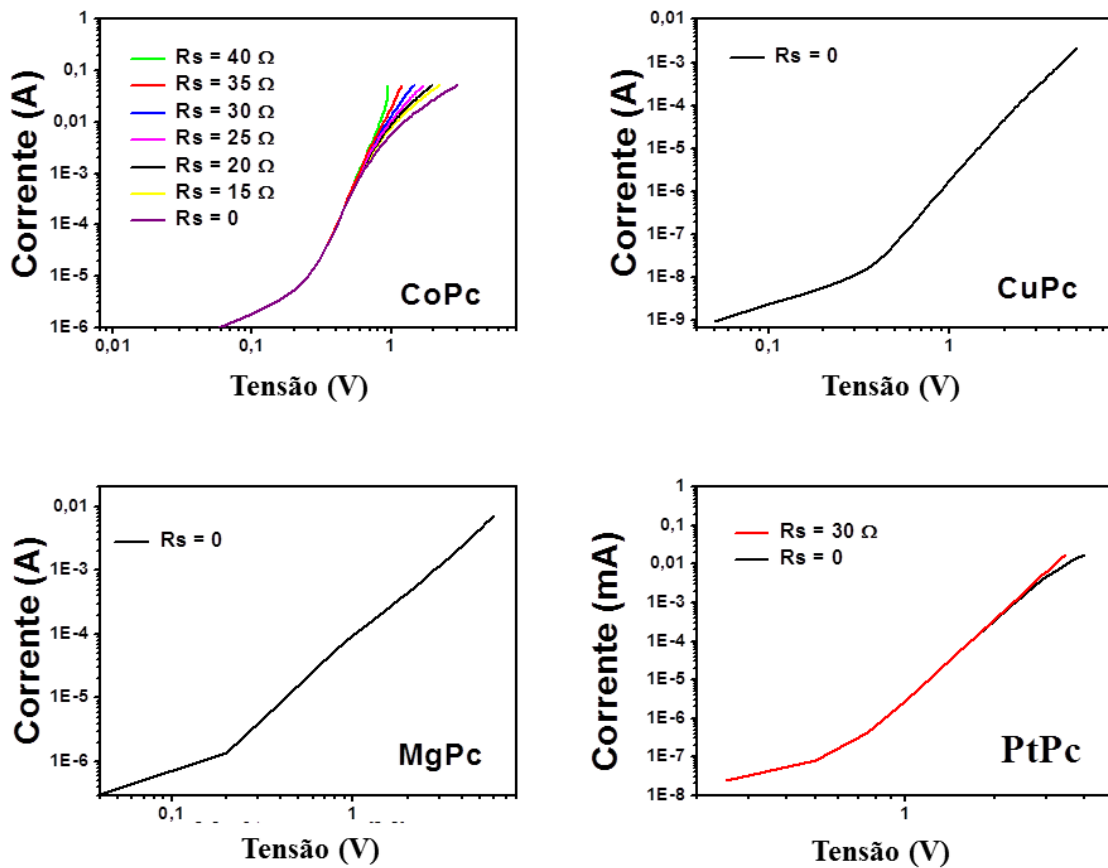


FONTE: A própria autora.

Para usar a técnica SCLC, o primeiro passo é selecionar os dados a serem analisados. Se forem aplicadas tensões positivas e negativas, seleciona-se somente a faixa de tensão positiva ou somente a negativa, a que produziu uma corrente mais alta. No caso, foram selecionadas as tensões a partir de zero volt no sentido para o positivo.

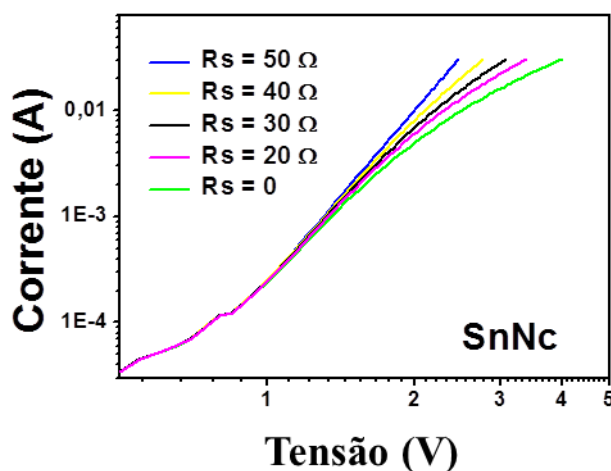
O segundo passo é verificar se há uma resistência em série associada ao dispositivo, em função das características dos contatos elétricos. Isso é feito observando a curva I-V e em seguida estima-se o valor para essa resistência, e assim, diminuir o seu efeito sobre a extração da mobilidade. Se, na escala linear, para maiores tensões, a parte superior da curva I-V for uma linha reta, então, uma possível causa é a existência de uma resistência elétrica em série (STALLINGA, 2009). Isso pode ser visualizado melhor plotando a curva numa escala log-log, como mostram as Figura 49 e Figura 50.

Figura 49 - Mudanças no gradiente da curva I-V em altas voltagens e as estimativas de resistência em série para as moléculas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc.



FONTE: A própria autora.

Figura 50 Mudanças no gradiente da curva I-V em altas voltagens e as estimativas de resistência em série para a molécula de SnNc.



FONTE: A própria autora

Para estimar a resistência elétrica em série, substituem-se os dados da tensão pela tensão interna usando a equação:

$$V_{int} = V_{ext} - R_s I. \quad \text{Equação 40}$$

Na Figura 50, observa-se no gráfico IxV para um dispositivo de CoPc que ocorre uma queda do gradiente na parte superior da curva causada pela resistência em série. Para corrigir isso, é preciso estimar o valor da resistência em série usando a Equação 40. A estimativa é feita substituindo  $R_s$  por valores entre 10  $\Omega$  e 100  $\Omega$ , uma vez que a resistência de folha do ITO é tipicamente entre esses valores, e, então, plota-se novamente a curva  $I-V_{int}$  na escala log-log. Nota-se que a resistência em série é melhor estimada como sendo  $(35 \pm 2)$   $\Omega$ , quando a parte superior da curva aproxima-se de uma reta. Para valores superiores a esse, a curva inclina-se para a esquerda, como é possível verificar ao estimar o valor da  $R_s$  em 40  $\Omega$ . No gráfico I-V (log-log) de SnNc, pode-se ver que a melhor estimativa para a resistência em série é  $(50 \pm 2)$   $\Omega$ . Quanto ao gráfico da curva I-V do diodo de PtPc, a curva em vermelho mostra a estimativa para a resistência em série que afeta o diodo como sendo  $(30 \pm 2)$   $\Omega$ . Já as curvas apresentadas nos gráficos de CuPc e MgPc não apresentam uma queda do gradiente na parte superior, sendo assim, não há como identificar uma resistência em série para ser estimada.

O terceiro passo é compensar a tensão interna, que pode ocorrer devido à diferença entre a função trabalho dos eletrodos. Às vezes, as curvas I-V traçadas em escalas

log-log mostram uma região média distinta com uma grande inclinação. Isso pode ser causado por uma tensão interna, que pode ser corrigida de maneira similar à correção da resistência em série, por estimativa. A tensão interna (*built-in*) em um dispositivo pode variar dependendo das condições de preparação e por isso pode não assumir o mesmo valor para um mesmo tipo de dispositivo. Quando uma tensão é aplicada, dependendo da polarização da tensão (positiva ou negativa), a tensão interna no dispositivo pode sofrer uma variação. Assim, o valor da tensão interna presente em um dispositivo é normalmente desconhecida (STALLINGA, 2009)

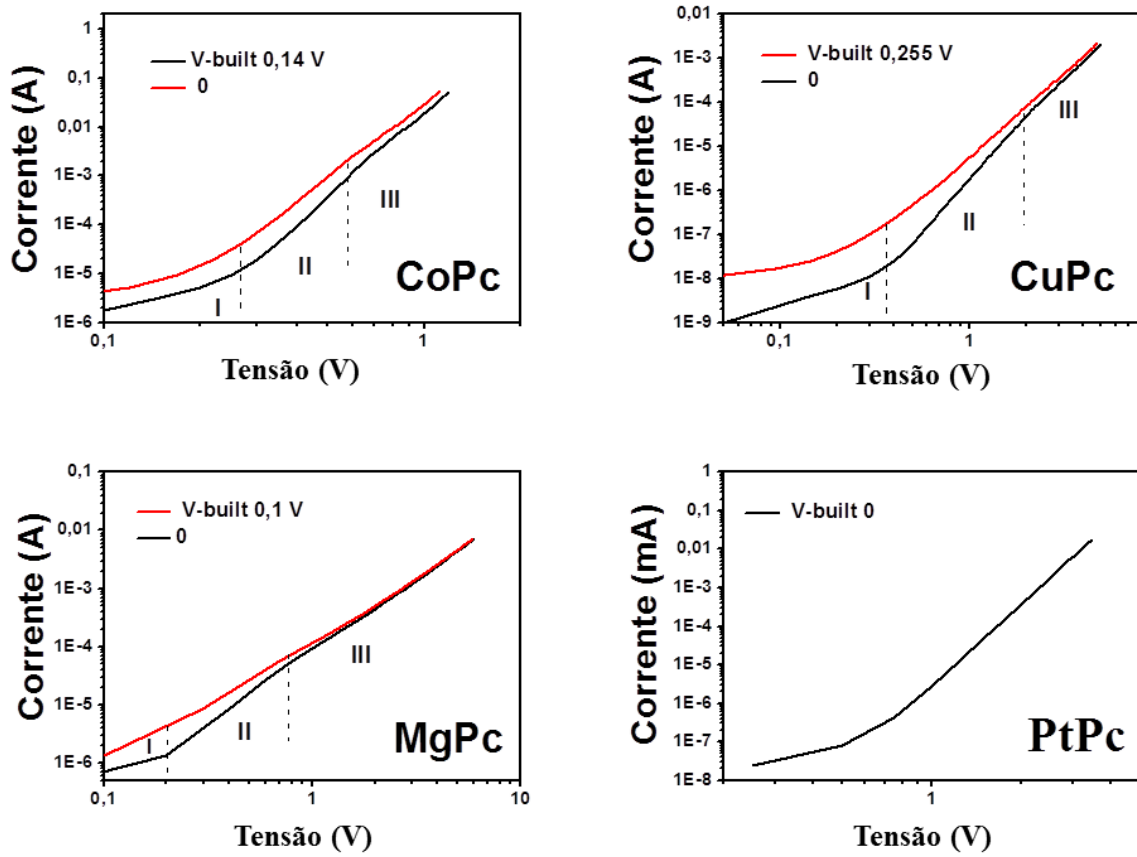
Após a curva I-V ser corrigida pela resistência em série, plota-se os dados novamente numa escala log-log, e às vezes é possível observar três regiões distintas. Na curva da CoPc, por exemplo, mostrada na Figura 51, é possível identificar a região inferior I, que é uma região Ôhmica, em que o gradiente (coeficiente angular da reta tangente) é aproximadamente 1. A região II é difícil de interpretar e a região superior III é onde ocorre o regime SCLC, cujo gradiente ideal é aproximadamente 2, embora seja frequentemente maior que isso. A mobilidade é extraída das regiões da curva em que o regime SCLC é observado. O gradiente maior pode ser causado por um comportamento de injeção limitada por preenchimento de armadilhas ou tensão *built-in* (JAMES C BLAKESLEY, FERNANDO A CASTRO, WILLIAM KYLBERG, 2014).

Para corrigir esse comportamento, é aplicada uma correção para a tensão interna do dispositivo, estendendo a região III até a região II desaparecer. Para isso, substituem-se os dados da tensão pela *built-in* usando a equação:

$$V_{int} = V_{ext} - R_s I - V_{built}. \quad \text{Equação 41}$$

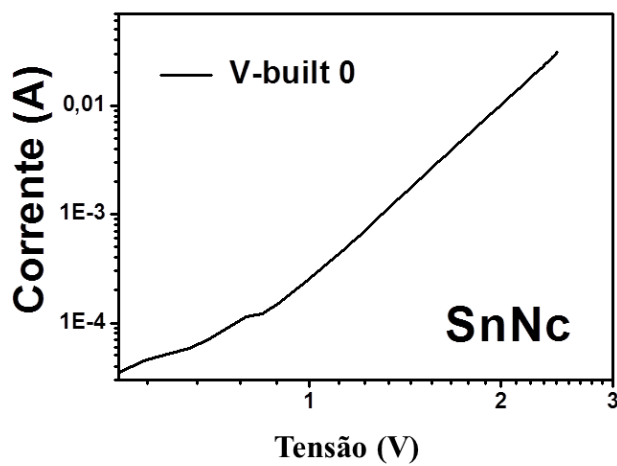
Um valor razoável para a tensão *built-in* é tipicamente  $< 0,5V$ , dependendo dos eletrodos. Se houver uma região onde a diferença entre a curva corrigida e não corrigida for maior que um fator de 10, essa deve ser excluída do ajuste.

Figura 51 – Correção da tensão  $V_{built}$  para a região II em destaque para as moléculas de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc.



FONTE: A própria autora.

Figura 52 A curava mostra que a molécula de SnNc não precisa de correção da tensão  $V_{built}$ .



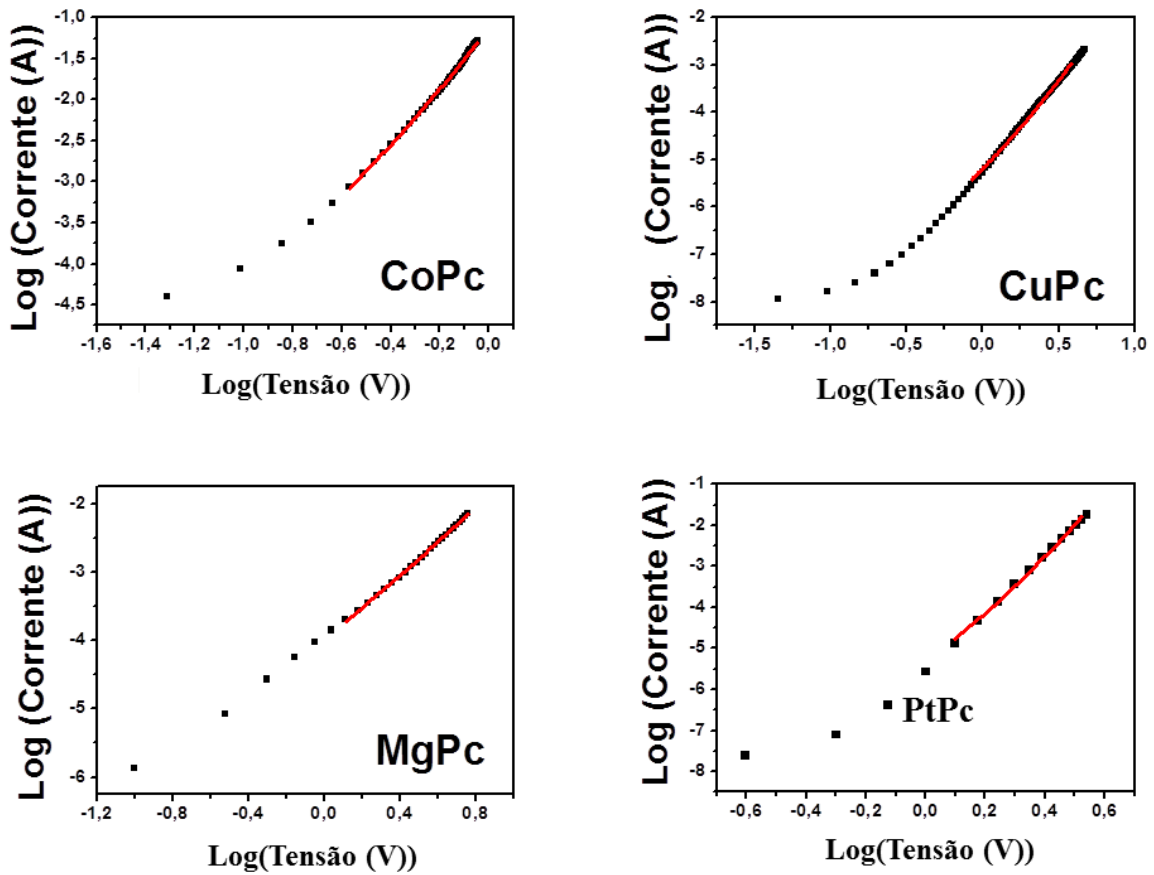
FONTE: A própria autora.

Feito isso, toma-se o logaritmo da corrente e da tensão, corrigida pela  $R_s$  e tensão *built-in*, e então, plota-se os dados numa escala linear. A região escolhida para o ajuste é onde a curva é razoavelmente reta, veja a Figura 53. Usando a Equação 20 para ajustar a curva, determina-se a mobilidade de buracos nos filmes de ftalocianinas.

A Tabela 6 a seguir apresenta os resultados encontrados para a mobilidade de buracos utilizando a constante dielétrica  $\epsilon_r = 3,5$  e os valores para a mobilidade empregando a constante dielétrica  $\epsilon_r$  medida a partir do método de Abelès. Observe que os valores podem variar entre 10% e 60% ao considerar a constante dielétrica com o mesmo valor para todas as moléculas.

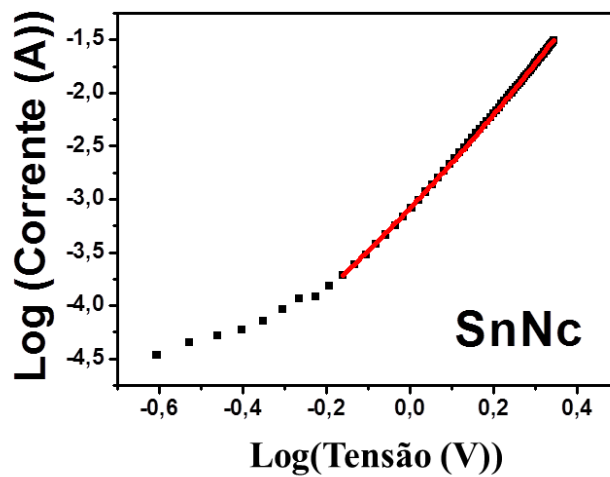
É interessante mencionar que o estudante de doutorado do LOEM-PUC-Rio, Harold Camargo determinou, através da técnica CELIV (*charge extraction by linear increase voltage*), a mobilidade de buracos para a CuPc como sendo  $1,73 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  e López Varo, através da técnica ILC (*injection limited current*) encontrou  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  (LÓPEZ VARO *et al.*, 2014). Embora usando técnicas diferentes, a proximidade dos valores extraídos pode servir de comparação para suportar a confiabilidade dos resultados. E ainda, de acordo com Ahmad e Collins (AHMAD; COLLINS, 1991) as ftalocianinas apresentam um baixo valor para a mobilidade de buracos, na ordem de  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Figura 53 – Ajuste das curvas para os diodos de CoPc, CuPc, MgPc e PtPc, com tensões corrigida pela resistência em série e pela tensão interna para os dispositivos de ftalocianinas, tendo ITO e Al como eletrodos.



FONTE: A própria autora.

Figura 54 Ajuste da curva para o diodo de SnNc com tensões corrigida pela resistência em série e pela tensão interna para os dispositivos de ftalocianinas, tendo ITO e Al como eletrodos.



FONTE: A própria autora.

Tabela 6 - Valores encontrados para mobilidade de buracos nos filmes de ftalocianinas.

Molécula	Mobilidade de buracos ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) $\epsilon_r = 3,5$	Mobilidade de buracos ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
CoPc	$(3,4 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
CuPc	$(3,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$(3,8 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
MgPc	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
PtPc	$(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$(4,3 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
SnNc	$(5,9 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$(8,8 \pm 0,1) \times 10^{-5}$

FONTE: A própria autora.

#### 4.6 DISPOSITIVOS *UP-CONVERTERS* COM NAFTALOCIANINA DE ESTANHO (SnNc) COMO CAMADA SENSÍVEL AO INFRAVERMELHO

Uma conclusão retirada a partir da primeira parte do trabalho é que, entre as moléculas analisadas, a molécula de SnNc mostrou-se uma excelente candidata para atuar como camada sensível ao infravermelho em dispositivos *up-converters*. Uma razão é que essa molécula apresenta uma maior absorção na região do infravermelho próximo, com um pico localizado em 875 nm (1,41 eV), pode ser visto novamente na Figura 43. Para chegar a outra conclusão favorável ao uso do SnNc, construiu-se diodos ITO/XPc/Al, sendo X = Co, Cu, Mg, Pt ou Sn, com objetivo de verificar o aumento de cargas geradas pela absorção da radiação infravermelha. Então, efetuaram-se medidas de I-V em duas condições distintas: *dark* e sob irradiação infravermelha (IR) usando um laser com comprimento de onda 780 nm e/ou uma lâmpada de LED de 950 nm de comprimento de onda, todas as medidas em sala escura. O dispositivo ITO/SnNc/Al apresentou um maior ganho de corrente IR-*dark*, comparado aos outros diodos. A curva I-V do diodo pode ser vista na Figura 55. Para uma melhor visualização da corrente *dark* é exibida também a curva com o valor absoluto para a corrente.

A molécula SnNc não apresenta formação de dímeros em seus filmes depositados por evaporação térmica resistiva, possui uma banda de absorção mais estendida para a região do infravermelho e também possui uma menor energia de *gap* ( $E_{gap}$ ) quando comparada as outras moléculas estudadas nesse trabalho. Assim, uma conclusão preliminar apontou ser favorável o uso de SnNc como camada fotossensível a radiação infravermelha. Então, construiu-se dispositivos *up-converters* usando SnNc como camada sensível ao infravermelho. Nas seções seguintes serão discutidos os resultados desses dispositivos. Para



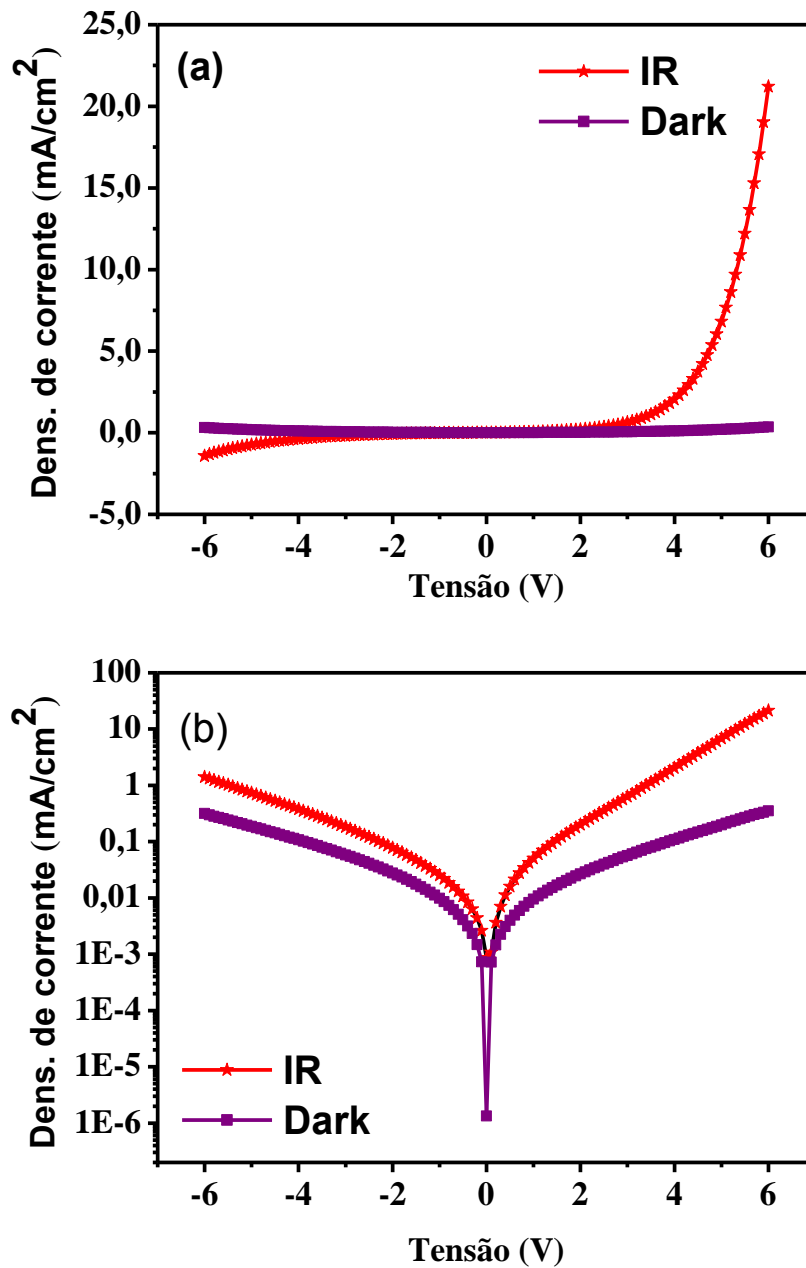
fins didáticos, apresenta-se a Tabela 7 com a denominação dos dispositivos para cada arquitetura.

Tabela 7 Arquiteturas para os dispositivos *up-converters* utilizando SnNc.

Dispositivo	Arquitetura
A	ITO/SnNc (30 nm)/ $\beta$ -NPB (40 nm)/Alq3 (45 nm)/Al (100 nm)
B	ITO/SnNc:C <sub>60</sub> (30 nm)/ $\beta$ -NPB (40 nm)/Alq3 (45 nm)/Al (100 nm)
C	ITO/C <sub>60</sub> (5 nm)/SnNc (10 nm)/ C <sub>60</sub> (5nm)/SnNc (10 nm)/ $\beta$ -NPB (40 nm)/Alq3 (45 nm)/Al (100 nm)
D	ITO/C <sub>60</sub> (20 nm)/SnNc:C <sub>60</sub> (30 nm)/SnNc (10 nm)/ $\beta$ -NPB (40 nm)/Alq3 (45 nm)/Al (100 nm)

FONTE: A própria autora

Figura 55 - Em (a) densidade de corrente de um diodo ITO/SnNc (30 nm)/Al sob condições IR (830 nm) e *dark*. Em (b) valor absoluto da densidade de corrente em função da tensão.



FONTE: Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

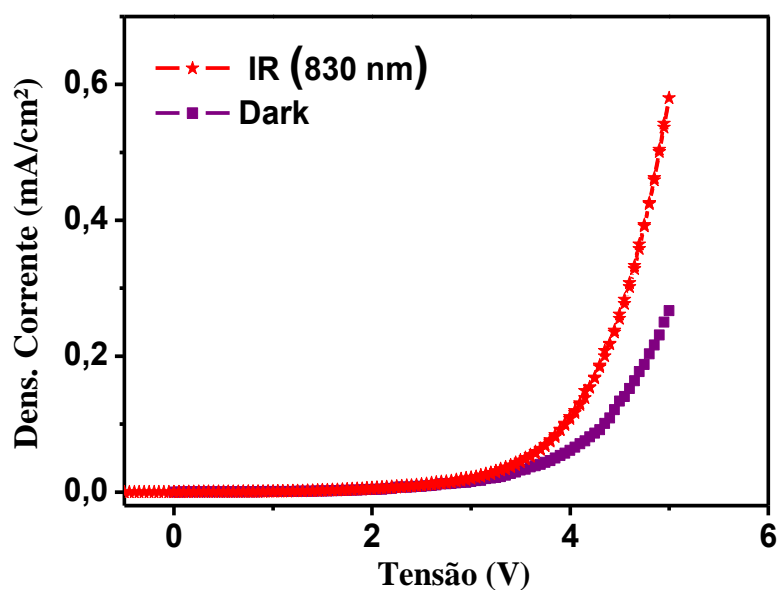
Para a arquitetura dos dispositivos, foram usadas uma camada de Alq<sub>3</sub> como CTE e CEL, uma camada de β-NPB como CTB e SnNc com CS-IR. A finalidade do C<sub>60</sub> nos dispositivos B, C e D será discutida posteriormente. O primeiro dispositivo a ser apresentado é o dispositivo A, que é descrito da seguinte maneira: A = ITO/SnNc (30 nm)/β-NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (45 nm)/Al (100 nm). O esquema estrutural e o diagrama rígido de bandas de energia podem ser revistos na Figura 26, apresentada no capítulo 3. Vários dispositivos foram

fabricados, e, de modo geral, as medidas elétricas apresentaram resultados semelhantes ao resultado mostrado na Figura 56.

Uma vez que a molécula SnNc tem uma forte absorção ao comprimento de onda do laser, apresentou um bom ganho de corrente entre os eletrodos de ITO e Al. Esperava-se um maior aumento para a corrente quando o dispositivo foi exposto ao infravermelho do que o apresentado na Figura 56. Apesar das curvas apresentarem uma diferença entre a corrente de escuro e a corrente iluminada, não foi possível observar o dispositivo ligar pela incidência da radiação infravermelha.

O dispositivo A apresentou uma baixa eficiência de conversão fóton-fóton e uma alta corrente quando não exposto a iluminação infravermelha, o que levou a se pensar uma nova configuração. Para isso, fez-se uma investigação da molécula de SnNc formando uma heterojunção com a molécula de C<sub>60</sub> com o objetivo de aumentar a barreira de energia entre a camada sensível ao infravermelho e o ânodo (ITO) e assim, diminuir a corrente de escuro (*dark*). Geralmente, os filmes mistos doador-receptor são uma ferramenta muito utilizada para melhorar o equilíbrio no transporte de portadores através de OLEDs e OPVs (XUE *et al.*, 2005).

Figura 56 - Densidade de corrente em função da tensão aplicada para um *up-converter*, dispositivo A: ITO/SnNc/ $\beta$ -NPB/Alq<sub>3</sub>.

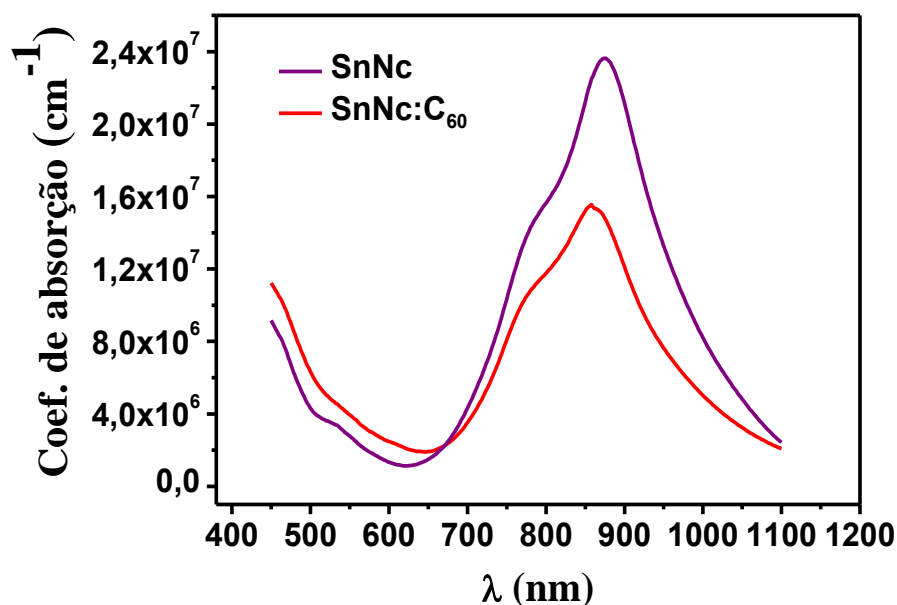


FONTE: A própria autora.

Na Figura 57, nota-se que o filme termicamente evaporado da molécula SnNc não apresenta mudança significativa no espectro de absorção. O pico da banda de absorção óptica do filme codepositado SnNc:C<sub>60</sub> teve apenas um pequeno deslocamento de 20 nm para a direção da região do visível quando comparado ao pico da banda de absorção do filme de SnNc puro. A diminuição na intensidade de absorção é devida ao fato de que agora se tem um filme com 50% de material absorvedor e 50% de C<sub>60</sub>. Essa percentagem de material é conseguida após a calibração do sistema de deposição para cada material a ser depositado.

Ao analisar a mobilidade de buracos para o filme codepositado de SnNc:C<sub>60</sub>, o valor extraído é  $\nu = 5,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Esse valor é muito menor do que o valor da mobilidade de buracos do filme puro de SnNc. Isso é explicado pelo fato da mobilidade de buracos em C<sub>60</sub> ser muito baixa, uma vez que este composto atua como um transportador e aceitador de elétrons (PEREIRA, 2012).

Figura 57 - Coeficiente de absorção do filme de naftalocianina de estanho (SnNc) e do filme codepositado SnNc:C<sub>60</sub>.



FONTE: Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

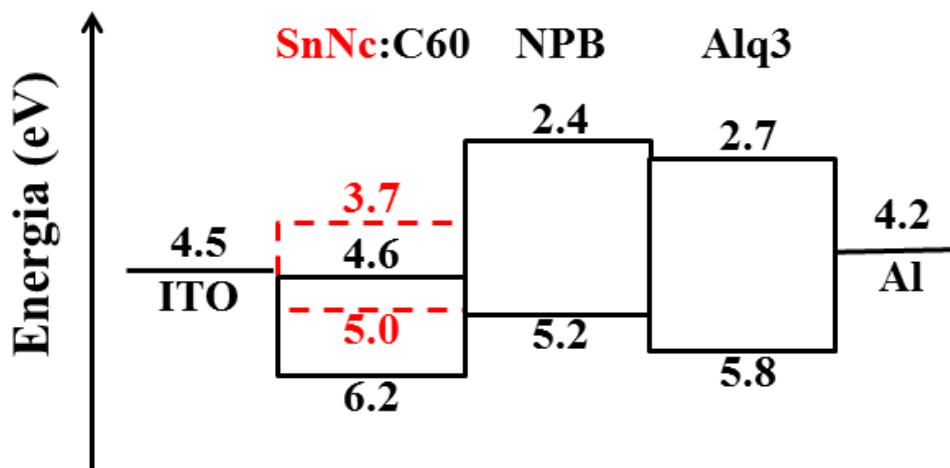
#### 4.7 DISPOSITIVOS *UP-CONVERTERS* COM HETEROJUNÇÃO DE SnNc:C<sub>60</sub> COMO CAMADA ATIVA

Os resultados anteriores mostraram que a molécula SnNc possui baixa mobilidade de buracos, tem uma banda de absorção mais estendida para a região do infravermelho comparada as outras moléculas de ftalocianinas estudadas nesse trabalho e não tem formação

de dímeros nos filmes termicamente evaporados. Contudo, os dispositivos A, utilizando uma camada de SnNc como camada sensível ao infravermelho, não apresentaram um ganho satisfatório na corrente quando os dispositivos foram expostos a luz infravermelha, sendo necessário buscar uma nova arquitetura para melhorar o ganho na corrente fotogerada.

Olhando para o diagrama de energia da Figura 58, espera-se que a altura da barreira na interface ITO/SnNc:C<sub>60</sub> seja suficientemente alta para dificultar a injeção de buracos a partir do ITO. Por isso, fabricou-se um dispositivo denominado dispositivo B, com a seguinte estrutura: ITO/SnNc:C<sub>60</sub>/β-NPB/Alq<sub>3</sub>/Al. O nível de energia HOMO do C<sub>60</sub> é 6,2 eV, assim, a barreira de energia entre o ITO e a camada orgânica de SnNc:C<sub>60</sub> é 1,7 eV. Com o aumento dessa barreira de energia, o dispositivo construído possui baixa injeção de buracos, e, conseqüentemente, uma baixa corrente *dark*.

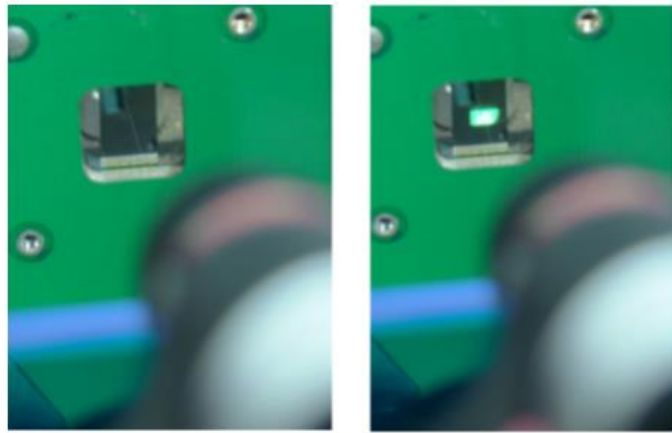
Figura 58 - Diagrama rígido de energia para o dispositivo B (ITO/SnNc:C<sub>60</sub>/NPB/Alq<sub>3</sub>).



FONTE Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

Com essa configuração foi possível produzir um dispositivo capaz de captar luz infravermelha e emitir luz verde. A imagem na Figura 59 mostra o momento em que o dispositivo liga ao ser atingido por uma luz infravermelha. Na imagem da esquerda o dispositivo é mantido sob uma tensão mínima, sem que haja emissão de luz visível. Quando o dispositivo é atingido pela radiação infravermelha proveniente do laser, este emite luz visível, como pode ser visualizada na imagem da direita.

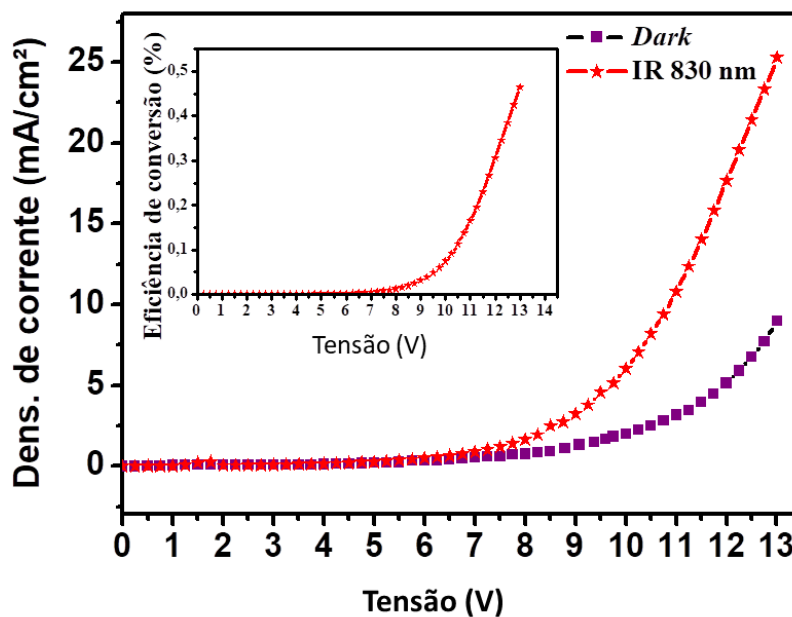
Figura 59 - Momento em que o dispositivo acende ao ser atingido por um laser infravermelho.



FONTE: Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

A Figura 60 mostra a densidade de corrente em função da tensão aplicada no dispositivo B, com e sem iluminação infravermelha. A densidade de corrente aumenta exponencialmente com o aumento da tensão. O ganho na densidade de corrente quando o dispositivo é irradiado com o laser IR atinge 70% a 12 V. A eficiência de conversão de fótons-fótons também aumenta com um aumento da tensão aplicada, como se mostra no gráfico interno da Figura 60.

Figura 60 - Densidade de corrente do dispositivo B. A curva em roxo é em ambiente escuro (*dark*) e a curva em vermelho é sob iluminação infravermelha. O gráfico interno mostra a eficiência de conversão de luz infravermelha em luz verde.



FONTE: Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

A eficiência de conversão de fótons-fótons ( $\eta_{con}$ ), fótons incidentes provenientes da luz infravermelho para fótons emitidos, referentes a luz verde, pode ser calculada utilizando a seguinte equação (KIM, DO YOUNG *et al.*, 2010):

$$\eta_{con} = \frac{\int \frac{\lambda I_{foton}}{R(\lambda)hc} d\lambda}{\frac{\lambda_{IR} P_{IR}}{hc}}, \quad \text{Equação 42}$$

em que  $I_{foton}$  e  $R(\lambda)$  as fotocorrentes e responsividade do fotodetector que coletam os fótons visíveis emitidos, respectivamente.  $\lambda_{IR}$  e  $P_{IR}$  são o comprimento de onda e a potência da luz infravermelha incidente, respectivamente.

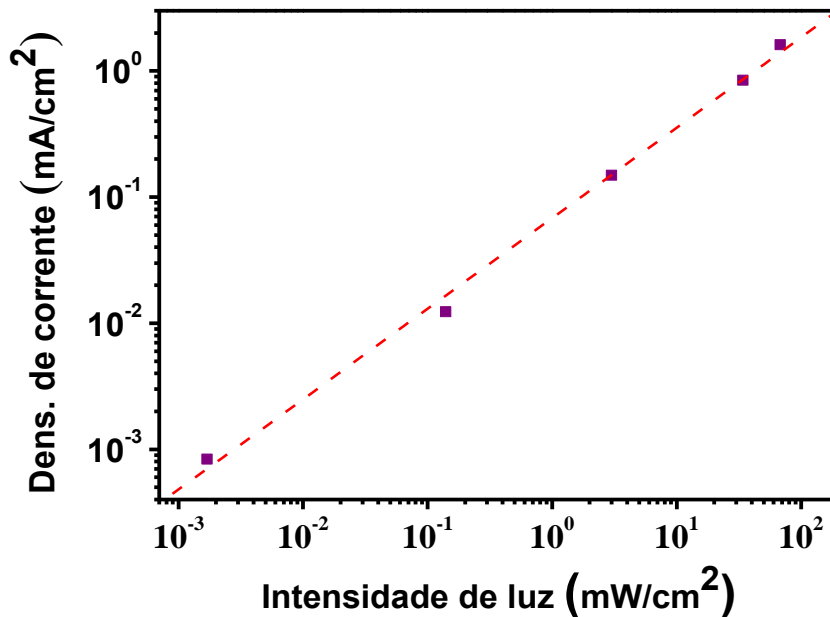
A responsividade da camada de SnNc:C60 como fotodiodo é apresentada na Figura 61, de onde pode-se extrair sua eficiência quântica externa.

A eficiência quântica externa (EQE) para o fotodiodo baseado SnNc:C60 é calculada usando a relação:

$$EQE = \eta = \frac{I_{ph} h\nu}{qP} \quad \text{Equação 43}$$

em que  $I$  é a corrente elétrica,  $q$  é a carga elementar,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da radiação e  $P$  é a potência do laser que incide sobre o dispositivo. A EQE medi-

Figura 61 - Fotocorrente em função da intensidade de luz de 830 nm comprimento de onda para a camada ativa da SnNc:C<sub>60</sub>.

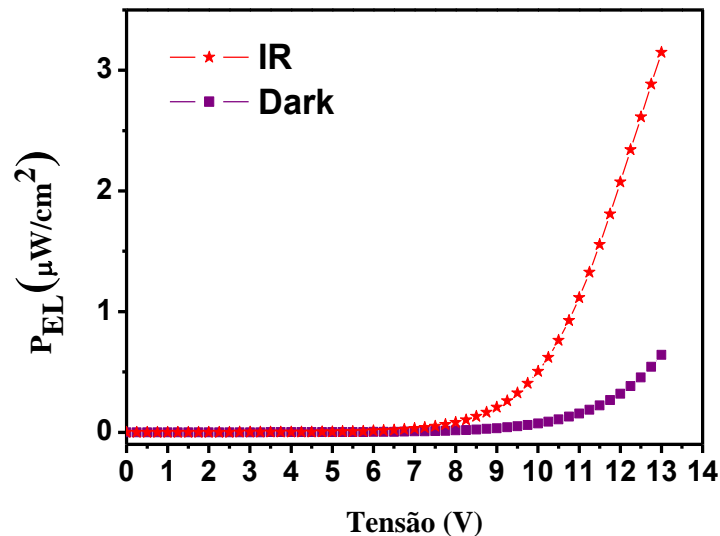


FONTE: Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

da foi de 5%. Com esse resultado pode atribuir uma boa performance para um dispositivo de  $\text{Alq}_3$  (LV, WENLI *et al.*, 2016). No entanto, acredita-se que há um grande potencial para melhorar a eficiência, seja otimizando a estrutura do OLED ou utilizando uma camada emissora que possua eficiência quântica externa maior, ou como em alguns casos, explorando materiais dopantes altamente fosforescentes para reduzir o decaimento não radiativo e aumentar a eficiência do dispositivo (HUNG; CHEN, 2002) (LIU *et al.*, 2016).

A Figura 62 mostra a densidade de potência luminosa ( $P_{\text{EL}}$ ) emitida pelo dispositivo B nos ambientes *dark* e iluminado pela radiação infravermelha. Com o aumento da tensão aplicada de 6 a 13 V, a  $P_{\text{EL}}$  do dispositivo cresce rapidamente e atinge cerca de  $3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  sob iluminação de 830 nm com uma densidade de potência da luz incidente de  $56 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , enquanto aumenta lentamente e alcança apenas cerca de  $0,6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  em ambiente *dark*. A eficiência de conversão  $\eta_{\text{con}}$  aumenta com o aumento das tensões aplicadas e é igual a 0,45% a 13 V.

Figura 62 - Densidade de potência de emissão de luz,  $P_{\text{EL}}$  com e sem iluminação NIR.

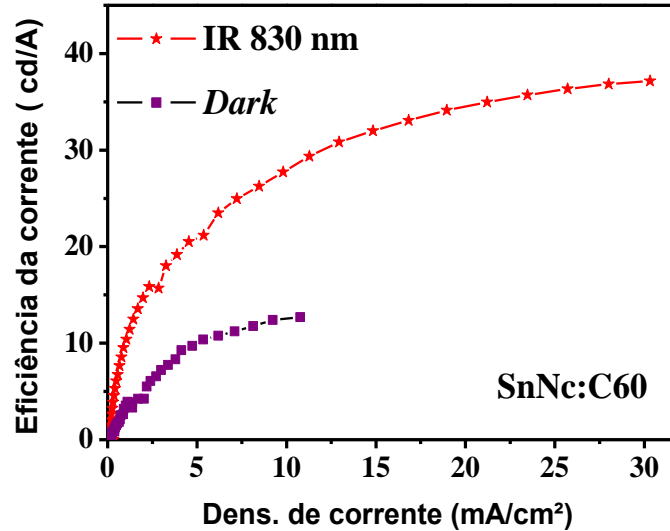


FONTE: Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

A Figura 63 exibe a eficiência de corrente *dark* e sob incidência de luz infravermelha com comprimento de onda de 830 nm para o dispositivo B que tem  $\text{SnNc}:\text{C}_{60}$  como camada sensível ao infravermelho. A camada sensível ao infravermelho aumenta notavelmente a eficiência do dispositivo B quando este está exposto à radiação infravermelha em comparação com o mesmo dispositivo não exposto. O aumento é de aproximadamente 133% a  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .



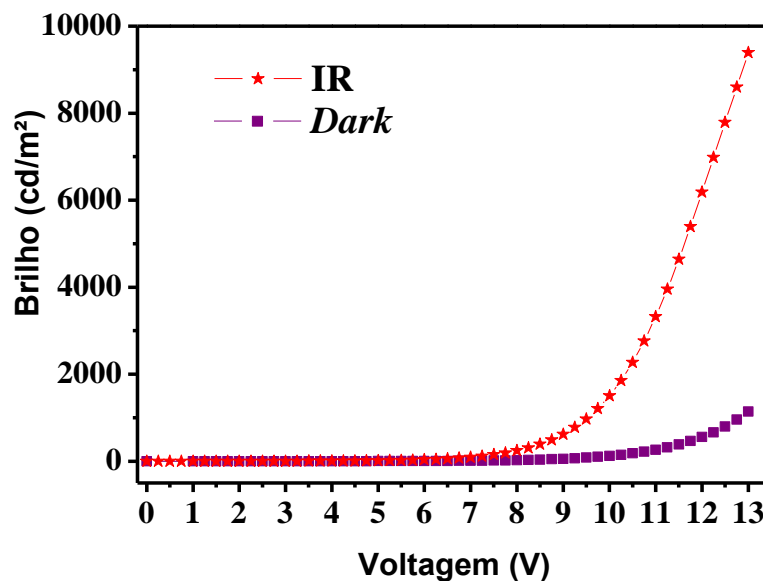
Figura 63 - Eficiência de corrente (cd/A) em função da densidade de corrente em ambiente *dark* (quadrado) e sob iluminação 830 nm (estrelas) para o *up-converter* com SnNc:C60 como camada sensível ao infravermelho.



FONTE: Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

O resultado do ganho na eficiência da corrente pode ser visualizado na Figura 64 em que o brilho da luz emitida pelo dispositivo *dark* foi de 555 cd/m² a 12 V enquanto que sob iluminação infravermelha, foi encontrado o valor de 6.182 cd/m².

Figura 64 - Brilho (cd/m²) em função da tensão em *dark* (quadrados) e sob iluminação infravermelha de comprimento de onda 830 nm (estrelas) para o *up-converter* com SnNc:C<sub>60</sub> como camada sensível, dispositivo B.



FONTE: Adaptada de (MELQUÍADES, 2017).

De acordo com o que foi discutido, a heterojunção obtida pela codeposição de SnNc:C<sub>60</sub>, aumenta a barreira de energia entre o eletrodo de ITO e o material orgânico, dificultando a injeção de buracos. Isso mantém o dispositivo B desligado na ausência de iluminação infravermelha, pois a corrente que circula no dispositivo B é muito baixa. Sob iluminação infravermelha, as cargas fotogeradas na camada sensível ao infravermelho fluem livremente através do dispositivo B até a camada eletroluminescente, devida à presença do campo externo aplicado, aumentando a corrente que circula através do dispositivo. Um parâmetro importante para os dispositivos de *up-conversion* é a razão entre a corrente de cargas fotogeradas e a corrente de escuro (*dark*), essa razão *on/off* foi 10 em 12 V para o dispositivo B. Esse valor é considerado baixo em relação aos reportados na literatura que é cerca de 10<sup>3</sup> (KIM, DO YOUNG *et al.*, 2010), (LIU *et al.*, 2015) (LV, WENLI *et al.*, 2016). Isso pode ser atribuído às impurezas contidas na camada ativa, devidas ao processo de síntese, que nessa situação poderiam estar funcionando como armadilhas para as cargas fotogeradas.

#### 4.7.1 Dispositivos de *up-conversion* substituindo SnNc:C<sub>60</sub> por SnNc/C<sub>60</sub>/SnNc/C<sub>60</sub>

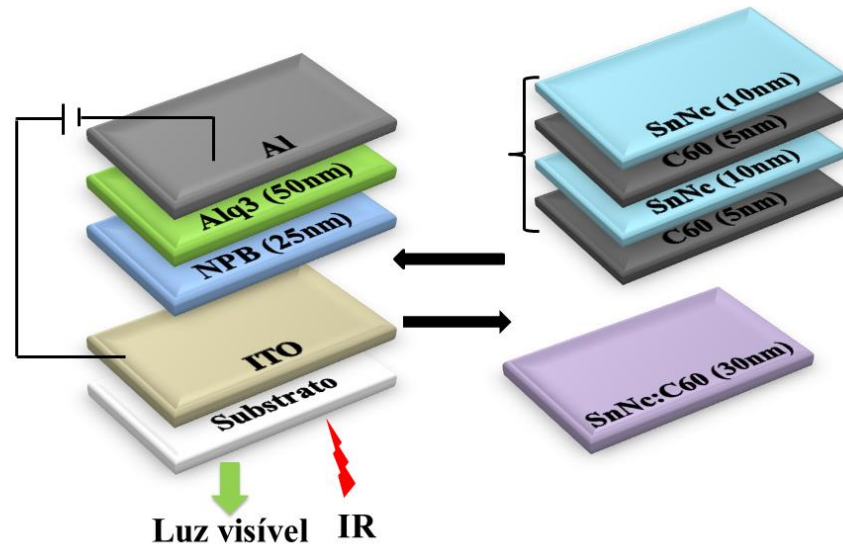
Os resultados apresentados na discussão anterior em relação ao dispositivo B mostraram que a camada sensível ao infravermelho utilizando SnNc:C<sub>60</sub> dificulta a injeção de buracos a partir do ânodo. Isso acontece porque o C<sub>60</sub> que aumenta a barreira de energia entre o ITO e a camada sensível ao infravermelho. Por causa da dificuldade de fabricar uma camada codepositada, foi realizado um trabalho com a intenção de substituir os 30 nm de SnNc:C<sub>60</sub> por 30 nm de camadas de SnNc intercaladas com camadas de C<sub>60</sub>. O dispositivo com essa configuração é denominado dispositivo C, cuja estrutura é escrita como: ITO/SnNc (10 nm)/C<sub>60</sub> (5 nm)/SnNc (10 nm)/C<sub>60</sub> (5 nm)/β-NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (45 nm)/Al (100 nm), conforme está esquematizada na Figura 65.

A Figura 66 mostra a densidade de corrente em função da tensão para o dispositivo exposto à luz infravermelha (IR) e no escuro (*dark*). Pode-se observar que não houve um ganho de corrente quando o dispositivo é iluminado com luz infravermelha. Uma possível explicação é que as cargas fotogeradas na camada de SnNc possam ter se recombinado na interface com a camada de C<sub>60</sub>.

Foram realizadas inúmeras tentativas para se fabricar OLEDs sensíveis ao infravermelho sem utilizar como camada ativa uma camada codepositada. Entre as tentativas estão: colocar uma fina camada de C<sub>60</sub> (20 nm) antes da camada de SnNc ou utilizar uma fina camada de C<sub>60</sub> (20 nm) depois da camada de SnNc. Entre tentativas e erros, a conclusão que

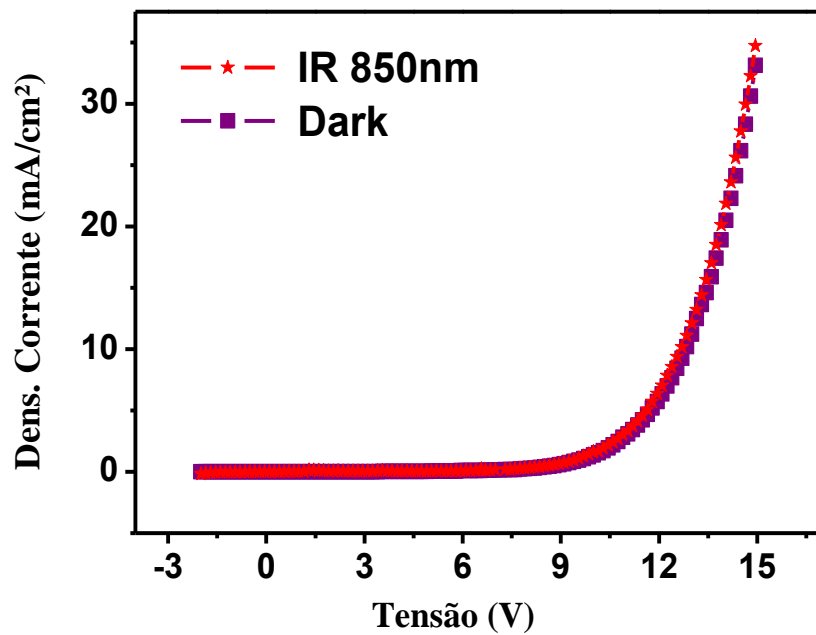
se pode tirar é que a camada codepositada SnNc:C<sub>60</sub> possui características importantes, como por exemplo, baixa mobilidade de buracos e maior absorção na região do infravermelho, para o bom funcionamento dos dispositivos de *up-conversion*.

Figura 65 – No dispositivo C a camada codepositada SnNc:C<sub>60</sub>(30 nm) sensível ao infravermelho é substituída por camadas intercaladas de SnNc e C<sub>60</sub>.



FONTE: A própria autora.

Figura 66 - Densidade de corrente em função da tensão para o dispositivo C.

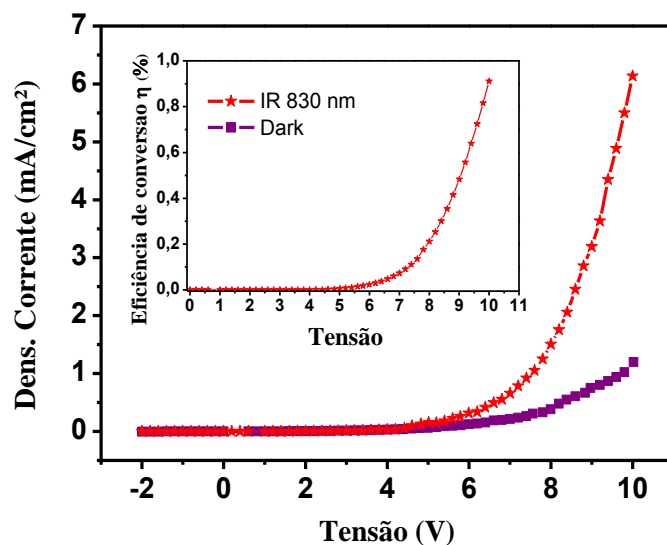


FONTE: A própria autora.

A partir desses resultados, acredita-se que poderia estar ocorrendo uma recombinação de cargas na interface SnNc/C<sub>60</sub>, e, que isso poderia diminuir a corrente de cargas fotogeradas. Assim, achou-se interessante testar outra arquitetura para os dispositivos de *up-conversion*. Na nova arquitetura, a camada sensível ao infravermelho (SnNc:C<sub>60</sub>) foi depositada entre C<sub>60</sub> (20 nm) e SnNc (10 nm) para minimizar perdas na interface e obter uma maior corrente fotogerada. Assim, tem-se um dispositivo D (ITO/C<sub>60</sub> (20 nm)/SnNc:C<sub>60</sub> (30 nm)/SnNc (10 nm)/β-NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (45 nm)/Al (100 nm)). Com essa configuração, o dispositivo D apresentou um ganho significativo na corrente iluminada, como é possível observar na Figura 67.

O gráfico interno da Figura 67 apresenta a eficiência de conversão ( $\eta$ ) de luz infravermelha em luz verde, aproximadamente 1 % quando a tensão aplicada é 10 V. Comparando esse resultado com o resultado apresentado no gráfico interno da Figura 60, referente ao dispositivo B, em que a eficiência de conversão é aproximadamente 0,1 % para a mesma tensão de 10 V, pode-se inferir que houve um aumento significativo na eficiência de conversão para o dispositivo D. É importante observar que a razão *on/off* alcançada pelo dispositivo D foi 20 em 10 V, sendo o dobro da razão *on/off* alcançada pelo dispositivo B, cuja camada sensível ao infravermelho (SnNc:C<sub>60</sub>) não estava entre C<sub>60</sub> (20 nm) e SnNc (10 nm) conforme foi discutido anteriormente.

Figura 67 - Densidade de corrente de um dispositivo D. A curva em roxo é a corrente de escuro (*dark*) e a curva em vermelho é corrente iluminada. O gráfico interno mostra a eficiência de conversão de luz infravermelha para luz verde.

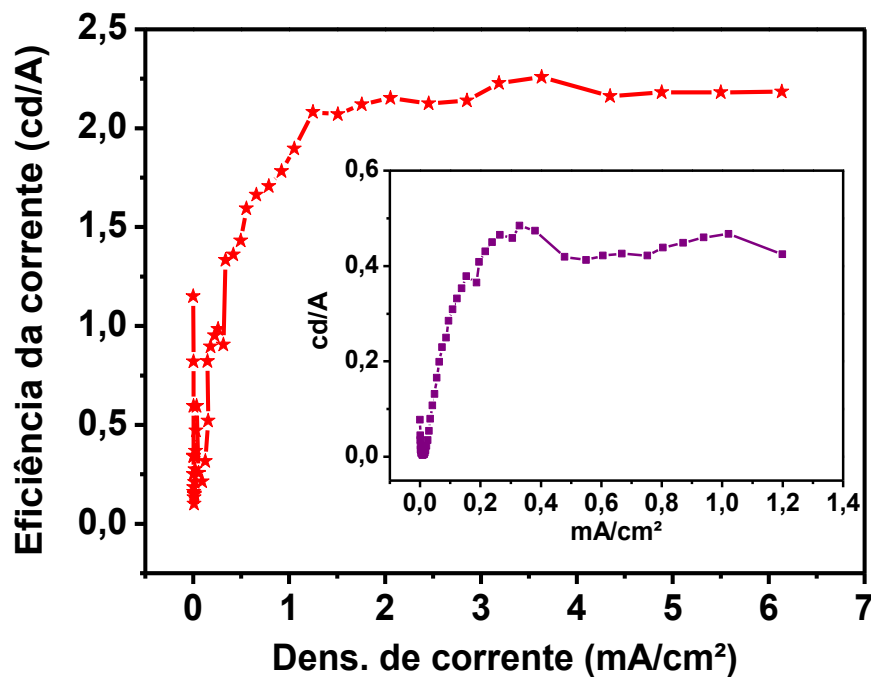


FONTE: A própria autora.

A Figura 68 mostra que quando o dispositivo D é exposto a iluminação infravermelha a eficiência da corrente atingiu um pouco mais de 2 cd/A quando este é atravessado por uma corrente acima de 1,5 mA/cm<sup>2</sup>. O gráfico interno na Figura 68 mostra que a eficiência da corrente para a corrente *dark* alcançou aproximadamente 0,5 cd/A quando atravessado por uma corrente de 0,3 mA/cm<sup>2</sup>. Isso mostra que o dispositivo D não possui uma configuração adequada para funcionar em ambiente escuro, conforme desejado. O brilho mostrado na Figura 69 foi cerca de 140 cd/m<sup>2</sup> em 10 V. Ao comparar esses resultados com os resultados discutidos na seção anterior para o dispositivo B, é possível observar que, apesar desse dispositivo D não ser tão eficiente e não apresentar um brilho intenso, a eficiência de conversão é maior do que a eficiência de conversão apresentada pelo dispositivo B.

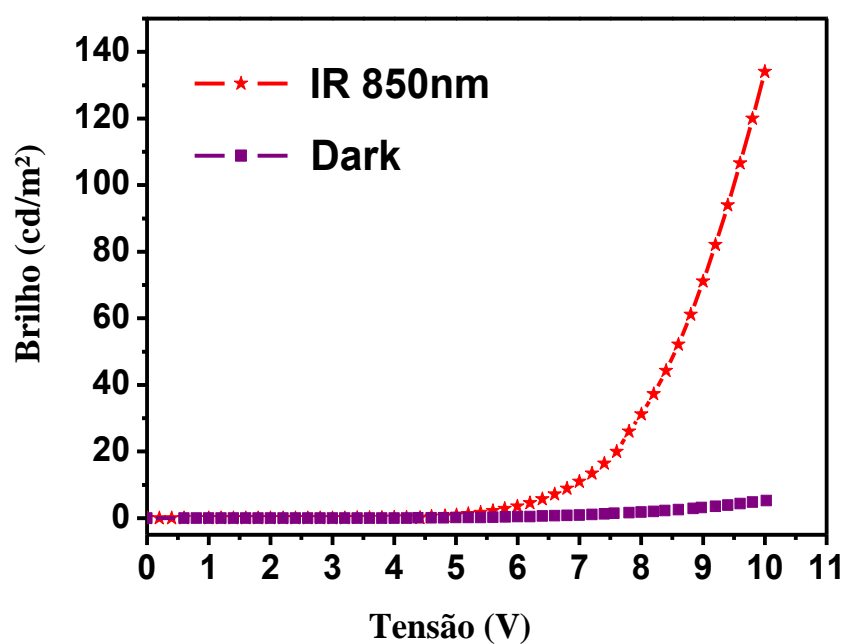
A Figura 70 apresenta o espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada. Fazendo uma comparação entre os espectros de emissão do dispositivo D exposto e não exposto à iluminação infravermelha. É possível observar que a eletroluminescência do dispositivo não difere quando este é exposto a uma iluminação infravermelha de 56 mW/cm<sup>2</sup>.

Figura 68 - O gráfico externo apresenta a eficiência da corrente em função da densidade de corrente quando o dispositivo D foi exposto à luz infravermelha e no gráfico interno, a eficiência da corrente de escuro (*dark*).



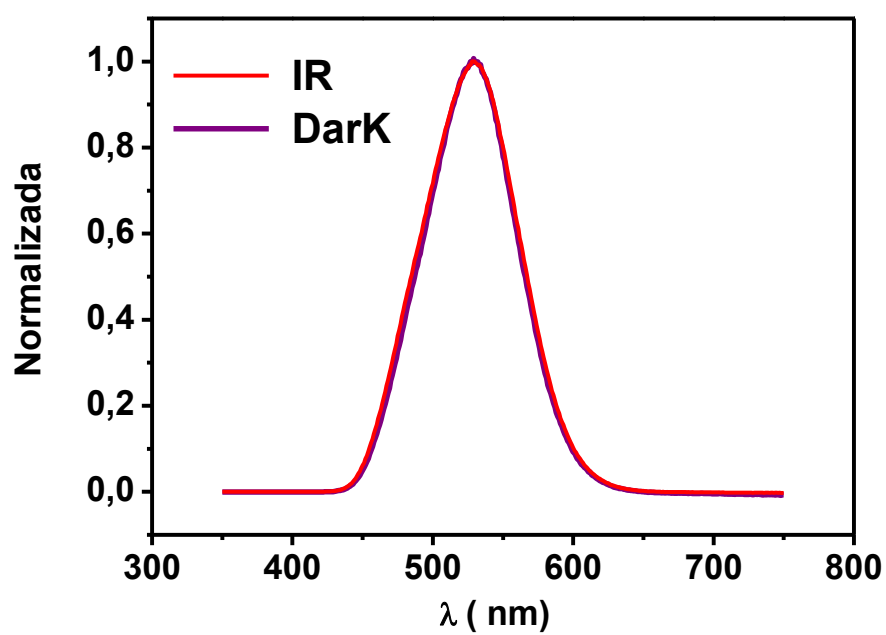
FONTE: A própria autora.

Figura 69 - Brilho ( $\text{cd/m}^2$ ) em função da tensão em *dark* (quadrados) e sob iluminação infravermelha de comprimento de onda 830 nm (estrelas).



FONTE: A própria autora.

Figura 70 - Espectro de eletroluminescência a 9 V exposto a luz infravermelha de  $56 \text{ mW/cm}^2$  e sem exposição a iluminação.



FONTE: A própria autora.

Uma característica interessante dos dispositivos *up-converters* é a dependência da corrente fotogerada com o comprimento de onda da luz incidente e também com a intensidade da radiação. Foram realizadas medidas da corrente que atravessa o dispositivo em função da intensidade de luz que o atinge. Para isso, filtros foram colocados entre o dispositivo D e a luz infravermelha de 56 mW/cm<sup>2</sup> de intensidade. A Tabela 8 apresenta um conjunto de filtros pertencentes ao LOEM da PUC-Rio, que foram usados para variar a intensidade da luz infravermelha que atinge a amostra. As medidas para a corrente que atravessa o dispositivo foram realizadas quando o dispositivo é exposto a iluminação total, ou seja, sem o uso de nenhum filtro. Em seguida, foi utilizado um filtro que permite a passagem de 50% da intensidade da luz, seguida por um filtro que permite 4,5% da passagem de luz infravermelha e assim por diante. Os filtros foram utilizados na ordem decrescente em relação à transmitância até que nenhuma luz atingisse o dispositivo.

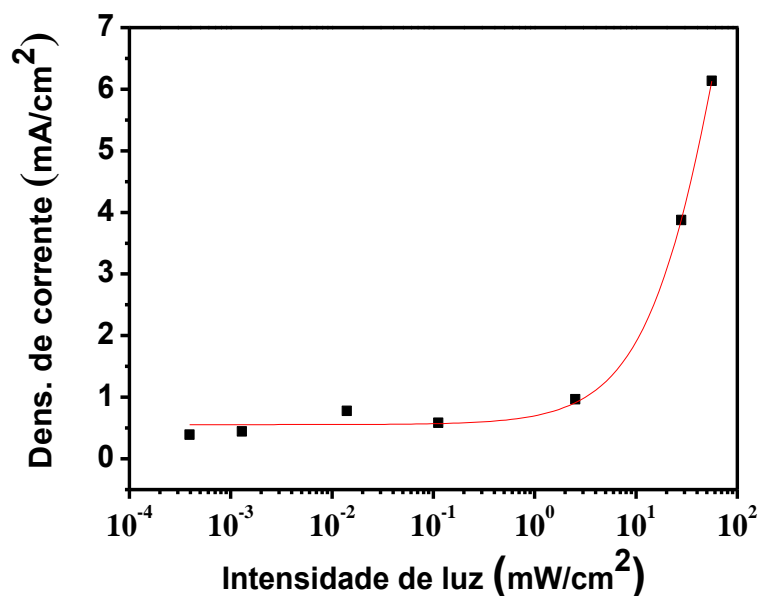
Tabela 8 - Relação entre os filtros e a transmitância para laser de 830 nm de comprimento de onda e 56 mW/cm<sup>2</sup> de intensidade.

Filtro	Intensidade de luz que passa pelo filtro
Sem filtro	100 %
1	50 %
2	4,5 %
3	0,2 %
4	0,025 %
5	0,0023 %
6	0,0007 %
<i>Dark</i>	0 %

FONTE: A própria autora.

A Figura 71 mostra o comportamento da corrente que atravessa o dispositivo em função da intensidade da luz incidente. Para baixa intensidade de luz incidente, o aumento na corrente em função da intensidade de luz incidente é bem lento quando comparado a intensidade de luz superiores a 4,5 % da potência do laser (56 mW/cm<sup>2</sup>). A corrente cresce rapidamente com o aumento da intensidade de luz incidente chegando a 6,2 mA/cm<sup>2</sup> sob a máxima intensidade de luz. Isso mostra que o funcionamento dos dispositivos de *up-conversion* tem uma forte dependência com a intensidade da luz que os excitam.

Figura 71 - Densidade de corrente que atravessa o dispositivo D em função da intensidade de luz para um laser de 830 nm de comprimento de onda.



FONTE: A própria autora.

#### 4.8 DISPOSITIVOS *UP-CONVERTERS* COM CAMADA ATIVA DE FTALOCIANINA DE PLATINA

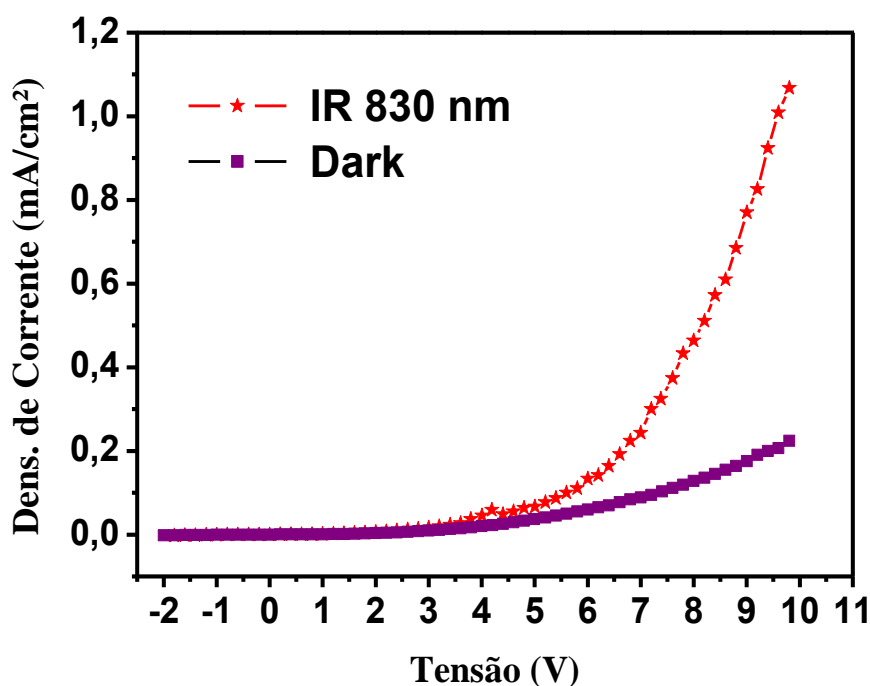
Após as caracterizações da molécula de PtPc, foram construídos vários OLEDs de *up-conversion* tendo PtPc como camada sensível ao infravermelho. Os dispositivos construídos apresentaram baixa resposta para a corrente quando exposto ao IR. Porém, o dispositivo fabricado utilizando uma camada codepositada de PtPc:C<sub>60</sub> como a camada sensível ao infravermelho, apresentou resultados bem interessantes. Uma possível razão para o baixo ganho na corrente fotogerada nos dispositivos fabricados utilizando uma camada pura de PtPc pode ser atribuída a pequena barreira entre o eletrodo de ITO e a camada orgânica (ITO/PtPc) e também pela maior mobilidade de buracos na camada de PtPc, comparada com a camada mista PtPc e C<sub>60</sub>. Também pode ser atribuído a baixa intensidade da luz emitida pelos lasers disponível, pode-se rever a Tabela 3, apesar da potência nominal dos lasers de 780 nm e 850 nm serem 10 mW e 30 mW, respectivamente, a potência máxima medida foi 65 μW e 90 μW, na mesma ordem. Durante as caracterizações elétricas e ópticas dos dispositivos, sempre foram testados todos os lasers.

Após os resultados apresentados pelo dispositivo D discutido na seção anterior, foram fabricados de PtPc com a seguinte estrutura: ITO/ C<sub>60</sub> (20 nm)/PtPc:C<sub>60</sub> (30 nm)/PtPc (10 nm)/β-NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (45 nm)/Al (100 nm). A Figura 72 apresenta a curva da corrente



de escuro e a curva da corrente quando o dispositivo é atingido por um laser de comprimento de onda 830 nm e densidade de potência 56 mW/cm<sup>2</sup>. Um alto ganho da corrente fotogerada é observado. Sem iluminação a corrente *dark* é 0,2mA/cm<sup>2</sup> para uma tensão de 10 V e quando o dispositivo é exposto a iluminação infravermelha a corrente é 1,0 mA/cm<sup>2</sup> a 10 V. Esse resultado é excelente quando comparado aos resultados recentemente reportados (LV, WENLI *et al.*, 2016) em que os dispositivos são expostos a uma luz muito mais intensa, 200 mW/cm<sup>2</sup>, e apresentam uma tensão de operação muito maior, aproximadamente 28 V. A Figura 73 apresenta a potência da luz emitida em função da tensão. Até 10 V o dispositivo não emite luz quando é percorrido pela corrente de escuro, porém, quando é exposto a iluminação infravermelha, o dispositivo emite luz a partir de 6 V.

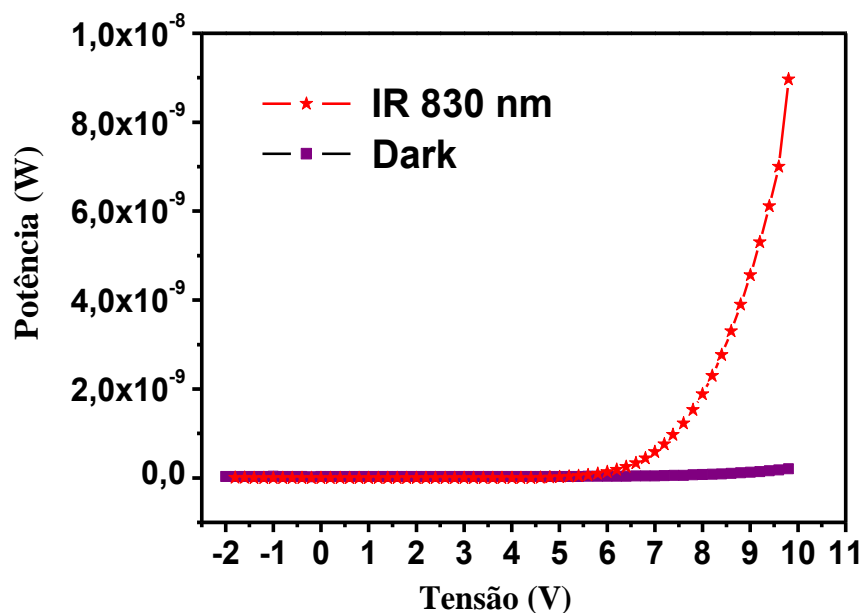
Figura 72 - Curva I–V para um *up-converter* de PtPc:C<sub>60</sub> sob iluminação de densidade de potência 60 mW/cm<sup>2</sup>.



FONTE: A própria autora.

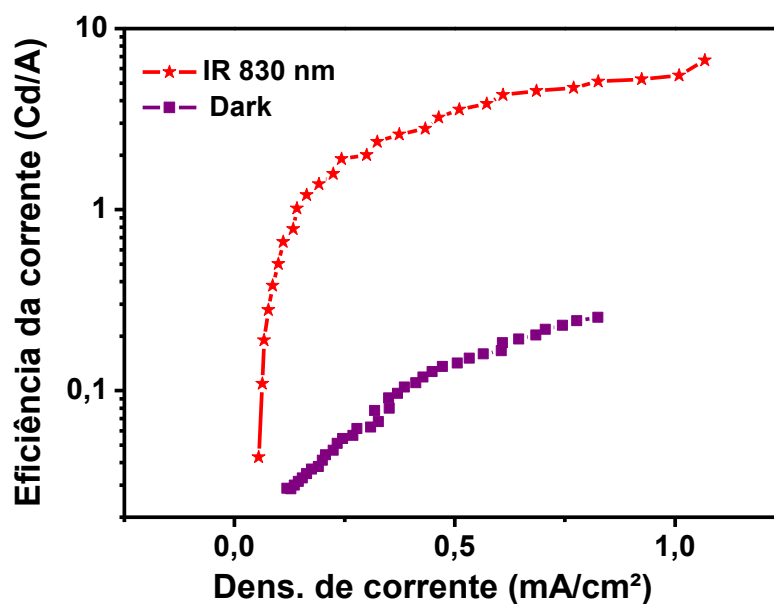
A Figura 74 apresenta a eficiência do dispositivo quando exposto a iluminação infravermelha. Os resultados mostram que é necessária uma melhoria do dispositivo, entretanto, o estudo desse dispositivo mostrou que a ftalocianina de platina codepositada com fulereno (PtPc:C<sub>60</sub>) é uma excelente candidata a camada sensível ao infravermelho para OLEDs de *up-conversion*.

Figura 73 - Potencia emitida em função da tensão para o dispositivo de PtPc:C<sub>60</sub> como camada sensível ao infravermelho.



FONTE: A própria autora.

Figura 74 - Eficiência do dispositivo de PtPc:C<sub>60</sub> exposto a iluminação infravermelha (estrelas vermelhas) e não exposto (quadrados roxos).



FONTE: A própria autora.

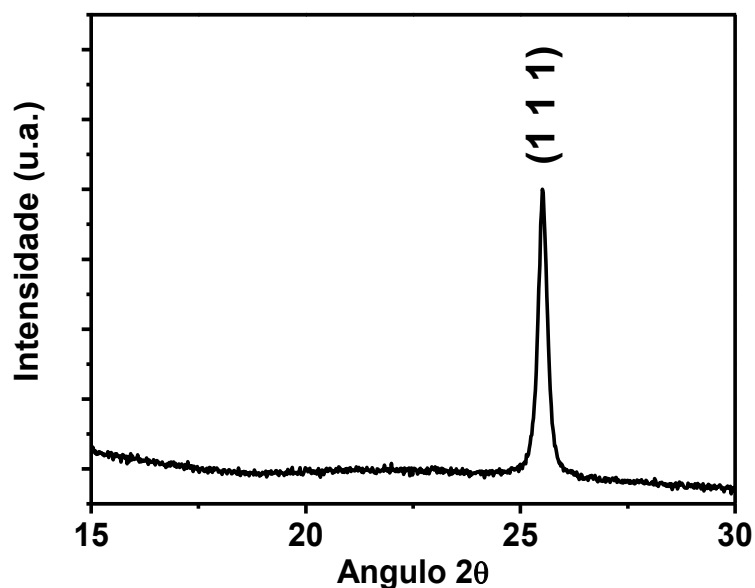
#### 4.9 IODETO DE COBRE PARA INTENSIFICAR A ABSORÇÃO DA LUZ INFRAVERMELHA PELA CAMADA ATIVA

Vem sendo reportado (YOON *et al.*, 2016) (STAKHIRA *et al.*, 2010) que a inserção de uma camada intermediária de iodeto de cobre (CuI) entre o eletrodo transparente de óxido de índio-estanho (ITO) e uma camada de ftalocianina melhora a injeção e o transporte de buracos em dispositivos orgânicos, e como consequência aumenta a eficiência em OLEDs. Tal camada é caracterizada por uma condutividade significativa e uma alta função trabalho que diminui a barreira de potencial para portadores injetados no semicondutor orgânico. Também vem sendo observada uma mudança no sistema cristalino dos filmes de ftalocianinas de chumbo quando depositados sobre essa camada de CuI. De acordo com Wang (WANG *et al.*, 2014) e Jung Kim (JUNG KIM *et al.*, 2012), a presença de um pico de difração em  $6,9^\circ$  para  $2\theta$  pelo filme de PbPc, que pode ser associado ao plano (2 0 0). Esse pico de difração desaparece quando o filme de PbPc é depositado sobre um filme de CuI. Por outro lado, foi encontrado um pico de difração  $12,5^\circ$  para  $2\theta$  pelos filmes de CuI/PbPc que pode ser associado ao plano (3 2 0) do PbPc. Isso indica que o CuI pode estar mudando o sistema cristalino da PbPc.

Foram realizadas algumas investigações sobre filmes de iodeto de cobre (CuI). A Figura 75 apresenta o difratograma de raios-X de um filme fino de CuI com 2 nm de espessura, preparado por evaporação térmica a vácuo, no qual foi observado um pico de difração em  $25,5^\circ$  para  $2\theta$ . O pico corresponde ao plano (111) perpendicular à superfície do substrato, em que o filme e o substrato estão localizados na mesma posição em relação a  $2\theta$  (LV, YANGYANG *et al.*, 2015). A orientação preferencial do CuI também foi observada por Luke A. Rochford (ROCHFORD, L A *et al.*, 2014) (ROCHFORD, LUKE A. *et al.*, 2015)

Com o objetivo de verificar se o filme de CuI é capaz de mudar a orientação preferencial da molécula de CuPc depositada em forma de filme fino, foram estudados filmes de CuPc crescidos sobre filmes CuI, variando a espessura dos filmes de CuI e mantendo a espessura dos filmes de CuPc. A Figura 76 apresenta os difratogramas de difrações de raios-X para os filmes de CuPc com 30 nm de espessura sobre filmes de CuI com espessuras de 2, 4 e 6 nm. Para comparação dos resultados, também são fornecidos os difratogramas de raios-X dos filmes de CuI 2 nm sobre substrato de vidro e dos filmes de CuPc 30 nm, também sobre substrato de vidro.

Figura 75 - Difratoograma de raios-X de um filme de CuI com 2 nm de espessura, obtido por deposição térmica a vácuo.



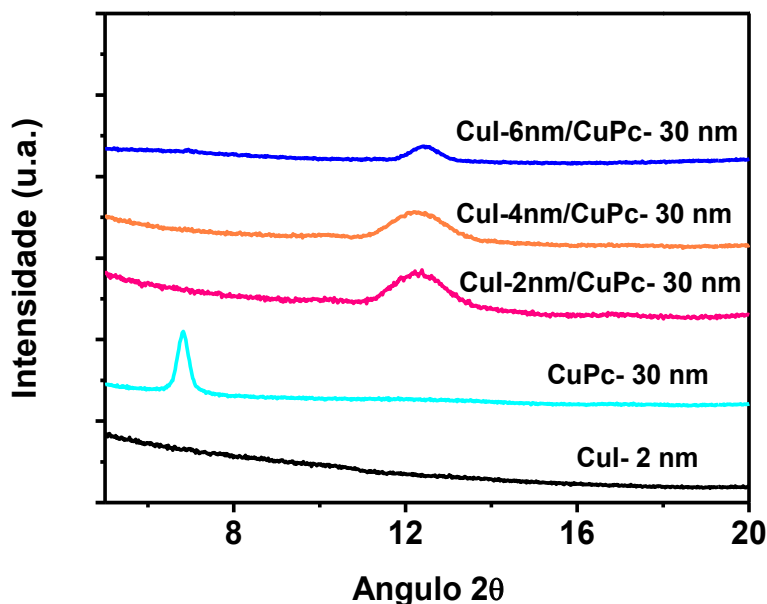
FONTE: A própria autora.

É possível observar um pico de difração em  $2\theta = (6,8 \pm 0,05)^\circ$  pelo filme de CuPc sobre substrato de vidro. A partir da equação de difração de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , e, tomando  $n = 1$  e  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  para o pico de difração observado, isso corresponde a  $d = (12,9 \pm 0,1) \text{ \AA}$ . Esse resultado pode ser atribuído ao plano de reflexão (2 0 0) da fase cristalina reportada por Rand e Prasad (RAND *et al.*, 2005) (PRASAD PARHI; KUMAR IYER, 2013). Usando novamente a equação de Bragg para o pico encontrado em  $2\theta = (12,60 \pm 0,05)^\circ$  para o filme de CuPc, quando esse filme foi depositado sobre um filme de CuI, pode ser encontrado  $d = (7,00 \pm 0,07) \text{ \AA}$ , que pode ser associado ao plano (1 1 -1) da fase cristalina reportada por Vasseur (VASSEUR *et al.*, 2013).

Comparando os resultados apresentados na Figura 76 com os resultados apresentados nos trabalhos descritos acima, é possível afirmar que há uma mudança no sistema cristalino, de monoclinico para triclinico, nos filmes de CuPc quando depositados sobre um filme de CuI.

As características da absorção na região do infravermelho pelas ftalocianinas ainda não são muito claras. Porém alguns autores defendem que estão fortemente ligadas as propriedades estruturais e a fase cristalina (KMENT *et al.*, 2009) (SUMIMOTO *et al.*, 2012). Assim, formação da fase triclinica é importante para a absorção espectral da região do infravermelho próximo (ZHAO *et al.*, 2012).

Figura 76 – Difratomogramas de raios-X de filmes de CuI e CuPc depositados por evaporação térmica resistiva sobre substrato de vidro.

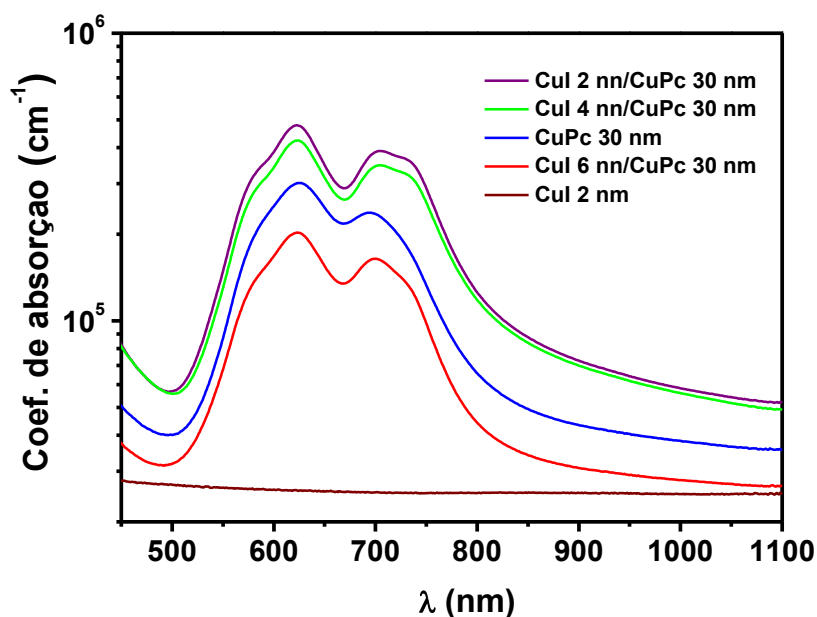


FONTE: A própria autora.

A Figura 77 exibe o coeficiente de absorção para filmes de CuPc (30 nm) crescidos sobre filmes finos de CuI com espessuras de 2, 4 e 6 nm. Pode-se observar um maior coeficiente de absorção da região do visível até o infravermelho próximo nos filmes de CuPc crescidos sobre um filme fino de CuI com 2 nm e 4 nm de espessura, porém, quando a camada de CuI foi 6 nm de espessura, o coeficiente de absorção nessa região diminuiu. É aceitável que essa diminuição na intensidade de absorção seja devida a maior espessura da camada de CuI, que não possui absorção nessa região.

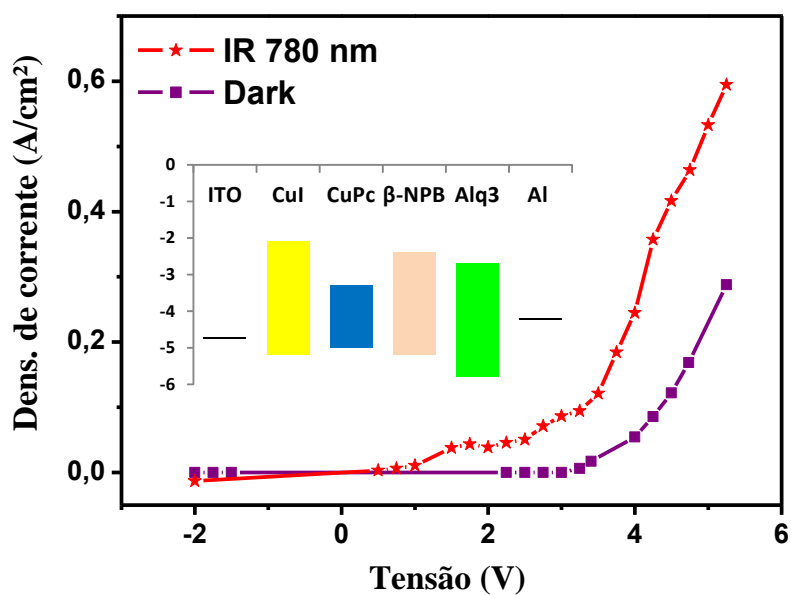
A partir dos resultados obtidos através da espectroscopia de absorção UV-VIS, foi construído um dispositivo sobre um filme fino de CuI com 2 nm de espessura, com o objetivo de intensificar a absorção na região do infravermelho próximo, e assim, aumentar as cargas fotogeradas. A estrutura do dispositivo foi ITO/CuI (2 nm)/CuPc (30 nm)/ $\beta$ -NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (45 nm)/Al (100 nm). A imagem interna da Figura 78 mostra o diagrama rígido de energia do dispositivo, em que estão representadas os valores do HOMO e LUMO dos orgânicos e as bandas de condução e de valência, que segundo Stakhira, (STAKHIRA *et al.*, 2010) as bandas de condução e de valência do CuI possuem os seguintes valores, 2,1 eV e 5,2 eV, respectivamente. Na Figura 78 observa-se o ganho da corrente quando o dispositivo é exposto a uma radiação infravermelha com comprimento de onda de 780 nm.

Figura 77 - Coeficiente de absorção de filmes de CuPc com 30 nm de espessura depositado sobre filme de CuI cujas espessuras foram variadas entre 2 e 6 nm.



FONTE: A própria autora.

Figura 78 - Densidade de corrente em função da tensão para um dispositivo *up-converter* com CuI para intensificar a absorção de IR pela camada de CuPc.



FONTE: A própria autora.

Pode-se observar, na Figura 78, que a corrente *dark* foi muito alta. Sendo assim, o ganho da corrente IR foi muito baixo, e ainda não teve resultado positivo quanto a eficiência, observado que a eficiência passou de 0,14  $\text{cd}/\text{A}$  *dark* para 0,05  $\text{cd}/\text{A}$  sob iluminação IR.

O filme de CuPc apresenta uma mudança na fase cristalina quando é depositado sobre uma fina camada de CuI. Também foi observado que esse mesmo filme de CuPc depositado sobre CuI possui um maior coeficiente de absorção quando a espessura do CuI está entre 2 nm e 4 nm. Esse aumento do coeficiente de absorção pode levar a outra estratégia para construir dispositivos *up-converters*. Apesar de o aumento na intensidade de absorção pode não compensar a pequena barreira entre o eletrodo, esses resultados ficam como objeto de estudo para novos trabalhos em dispositivos *up-converters*, que podem ser construídos e testados a fim de alcançar resultados cada vez melhores.

## 5 CONCLUSÕES

As pesquisas realizadas nesse trabalho se colocam na esfera da eletrônica orgânica e apresentam resultados sólidos com relação à pesquisa básica com potencial para aplicações tecnológicas que visa o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia no país. A efetividade dos resultados obtidos corresponde aos primeiros passos firmes do Brasil em direção à produção de dispositivos orgânicos sensíveis ao infravermelho para aplicações em sistemas de visão noturna.

Os estudos realizados sobre as moléculas de ftalocianinas como, por exemplo, voltametria cíclica, e espectroscopia de absorção óptica, foram fundamentais para determinar características importantes dessas moléculas, como os níveis de energia HOMO/LUMO das moléculas depositadas em forma de filmes finos e a região do espectro de absorção óptica dessas moléculas. Os resultados obtidos da espectrometria de massa associados às características dos espectros de absorção óptica foram cruciais para identificar a presença de dímeros nos filmes de ftalocianinas, uma vez que a presença de dímeros nos filmes orgânicos aumenta a dificuldade de se obter filmes finos mais uniformes, e também, pode levar a um aumento da resistência em série do dispositivo, além de alterar a absorção óptica, e, como consequência uma queda no seu desempenho.

Por meio da difratometria de raios-X foi possível identificar a estrutura cristalina das moléculas e, observar que o tamanho do íon metálico central, bem como a geometria de coordenada desses íons interferem na planaridade das moléculas, causando distorções em sua estrutura. Os íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  se acomodam completamente no centro da molécula e, portanto, não foi observada nenhuma alteração na planaridade das moléculas de CoPc e CuPc. Para os casos em que o íon metálico central ficou fora do plano, como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{2+}$ , a molécula apresentou uma distorção na sua estrutura. Não foram constatados registros sobre a molécula de SnNc nos bancos de dados pesquisados. Então, os resultados deste trabalho foram depositados em *Cambridge Crystallographic Data Centre* com o número # 1478726, os dados podem ser obtidos gratuitamente nesse banco de dados. Fazendo uma comparação com os espectros de absorção, foi possível notar que as moléculas de ftalocianinas cujo átomo metálico central está no mesmo plano do núcleo básico apresentaram dois picos na região da banda Q, que são relacionados à formação de agregados.

O sucesso na adequação do método de Abelès para se chegar à constante dielétrica das moléculas de ftalocianinas na forma de filmes finos permitiu realizar a análise de dados de maneira apropriada para entender e gerenciar algumas incertezas nas medidas de mobilidade



de buracos através da técnica SCLC. Os resultados extraídos da técnica SCLC mostraram que as ftalocianinas apresentam um baixo valor para a mobilidade de buracos. Embora haja uma divergência quanto aos valores encontrados na literatura, os resultados obtidos estão em conformidade com o esperado.

A baixa mobilidade de buracos extraída da heterojunção SnNc:C<sub>60</sub> ( $(5,5 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), junta as outras características como, por exemplo, banda de absorção mais estendida para a região do infravermelho próximo e a não formação de dímeros, fez da molécula SnNc excelente candidata a camada ativa dos dispositivos de *up-conversion*. Nos dispositivos fabricados com SnNc:C<sub>60</sub>, a eficiência de conversão  $\eta_{\text{con}}$  atingiu 0,45% a 13 V e o ganho na corrente foi cerca de 130 % a 10 mA/cm<sup>2</sup> ao submetê-lo a uma iluminação infravermelha de 56 mW/cm<sup>2</sup> de potência luminosa. Como resultado da corrente fotogerada, o brilho do dispositivo aumentou de 555 cd/m<sup>2</sup> para 6182 cd/m<sup>2</sup>. Foi demonstrado que SnNc:C<sub>60</sub> depositada entre uma fina camada de C<sub>60</sub> e outra de SnNc a eficiência de conversão  $\eta_{\text{con}}$  alcançou 1,0% para uma tensão de 10 V.

Os resultados do dispositivo utilizando PtPc:C<sub>60</sub> como camada ativa mostram que a molécula é promissora na construção de dispositivos sensíveis ao infravermelho. Foi observado um alto ganho da corrente fotogerada quando o dispositivo foi exposto a uma iluminação de 60 mW/cm<sup>2</sup> a 10 V, e a corrente aumentou de 0,2mA/cm<sup>2</sup> (*dark*) para 1,0 mA/cm<sup>2</sup> em uma tensão de 10 V. A intensidade da luz infravermelha utilizada é considerada baixa em comparação ao que vem sendo reportado na literatura e nesse trabalho demonstrou-se que o desempenho do dispositivo é exponencialmente proporcional à intensidade da luz incidente. Dessa forma, pode-se concluir que foi muito satisfatório esse primeiro trabalho realizado com a molécula de PtPc.

Com esse estudo pode-se precisar que as ftalocianinas, ao serem codepositadas com C<sub>60</sub>, formam um novo material com maior nível de energia HOMO e menor mobilidade de buracos, propriedades importantes para o bom desempenho de OLEDs *up-conversion*.

Foi demonstrado nesse trabalho que uma fina camada de iodeto de cobre (CuI) depositada sob o filme de CuPc aumenta o coeficiente de absorção do filme de CuPc. Utilizando a técnica de difratometria de raios-X foi ratificado que o CuI possui uma orientação bem definida, no entanto, foi verificado que a deposição de um filme de CuPc sobre um filme de CuI com 4 nm de espessura teve uma mudança no difratograma. Essa modificação pode ser devida a uma alteração na fase cristalina da CuPc, o que pode ter resultado em um maior coeficiente de absorção da heterojunção CuI/CuPc. Foram fabricados dispositivos com 4 nm de CuI entre o eletrodo do ITO e a CuPc como camada ativa, para

intensificar a absorção da luz infravermelha, e obter como resultado maior quantidade de cargas fotogeradas. Os resultados preliminares observados são promissores, uma vez que alguns dispositivos alcançaram um bom ganho de corrente.

## 5.1 PUBLICAÇÕES

Livro publicado: Alguns métodos para o cálculo do propagador de Feynman: Uma revisão literária. 1. ed. Saarbrücken : Novas Edições Acadêmicas, 2016. v. 1. 72p.

MELQUÍADES, M. C. et al. Investigation of Tin(II)2,3-naphthalocyanine molecule used as nearinfrared sensitive layer in organic up-conversion devices. *Optical Materials* v. 69, p. 54-60, Mar 2017.

## 5.2 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

Participação no II Workshop da Pós-Graduação em Física da UFJF. Desenvolvimento de OLEDs sensíveis ao infravermelho para aplicações em sistemas de visão noturna, Juiz de Fora, 2013.

School of Advanced characterization of Nanomaterial. (Credit Hours: 35h) by Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, INMETRO, Brasil, 2014.

Organização do III Workshop da Pós-Graduação em Física da UFJF, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.

Participação VI Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica. Determination of the HOMO/LUMO levels in thin films of phthalocyanines by cyclic voltammetry, Nazaré Paulista, 2014.

XIII Brazil MRS Meeting. Carrier mobility of organic semiconductors by space-charge limited-current technique, João Pessoa, 2014.

XIV Brazil MRS Meeting. Development of Organic Light Converter Device (OLCDs) based on Near-infrared sensitive molecules, Rio de Janeiro, 2015.

The value of Science, Academia Brasileira de Ciência, Rio de Janeiro, 2015.

XXXVIII ENFMC. Study of the optical and electrical properties of thin films of phthalocyanines. Foz do Iguaçu, 2015.

XV Brazil MRS Meeting. Transparent Organic Light up-Converter Devices (TOLCDs) based on sensitive near-infrared cyanines and naphthalocyanines, Campinas, 2016.

## 6 REFERÊNCIAS

ADACHI, Chihaya *et al.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device. **Journal of Applied Physics** v. 90, n. 10, p. 5048–5051, Nov. 2001

AHMAD, A; COLLINS, R A. Ohmic and Space-Charge-Limited Conduction in Lead Phthalocyanine Thin Films. **physica status solidi (a)** v. 123, n. 1, Jan. 1991.

BAGNATO, Vanderlei S; PRATAVIEIRA, Sebastião. Luz para o progresso do conhecimento e suporte da vida. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v. 4206, p. 4206-1–4206-8, Dec. 2015.

BLAKESLEY, James C. *et al.* Towards reliable charge-mobility benchmark measurements for organic semiconductors. **Organic Electronics: physics, materials, applications** v. 15, n. 6, Feb 2014.

BREDAS, J.L. *et al.* Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole. **J. Am. Chem. Soc.** 105 (22), pp 6555–6559, Oct 1983.

BRUKER, A. X. S. **General profile and structure analysis software for powder diffraction data**. Version 4. ed. Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2009. 68 p.

BRÜTTING, Wolfgang. **Physics of Organic Semiconductors**. 1st ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2006. 536 p.

BURROWS, P. E. *et al.* Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light emitting devices. **Journal of Applied Physics** v. 79, n. 10 , p.7991-8006, May 1996.

CAO, Weiran; XUE, Jiangeng. Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design. **Energy & Environmental Science** v. 7, n. 7, p. 2123–2144 , Jan. 2014.

CENTURION, Lilian Maria Pessôa Da Cruz. **Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores**. 2010. 95 p. Dissertação de Mestrado (Física-Ciência)-Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CHEN, Deqiang *et al.* Influence of donor-acceptor layer sequence on photoresponsive organic field-effect transistors based on palladium phthalocyanine and C60. **Applied Physics Letters** v. 102, n. 16, p. 1633031-1633035, Apr. 2013.

CHEN, Yi-Ting *et al.* Development of a matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometric method for rapid process-monitoring of phthalocyanine compounds. **Analytica chimica acta** v. 736, p. 69-77, May 2012.

CHOULIS, S. A. *et al.* Investigation of transport properties in polymer/fullerene blends using time-of-flight photocurrent measurements. **Applied Physics Letters** v. 83, n. 18, p. 3812–3814 , Nov. 2003.

CHRZANOWSKI, K. Review of night vision technology. **Opto-Electron. Rev.** v. 21, n. 2, p.

153–181, Mar. 2013.

DUMOULIN, Fabienne *et al.* Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs. **Coordination Chemistry Reviews** v. 254, n. 23–24, p. 2792–2847, May 2010.

ENDO, Ayataka *et al.* Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. **Applied Physics Letters** v. 98, n. 8, p. 8–10, Feb. 2011.

ESWARD, T. *et al.* A metrology perspective on the dark injection transient current method for charge mobility determination in organic semiconductors. **Journal of Applied Physics** v. 109, n. 9, p. 093707, May 2011.

FAASSEN, E Van; KERP, H. Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors v. 88, p. 329–333, Oct. 2003.

FORREST ET AL. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. **Organic Electronics** v. 10, p. 515–520 May 2009.

FRIEDEL, M. K., A new metal(II) phthalocyanine structure: X-ray and Mössbauer studies of the triclinic tin(II) phthalocyanine, **Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications**. p. 400-401, 1970.

G. BLASSE, B.C. Grabmaier. **Luminescent Materials**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 232 p.

GUILHAUS, M. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry: Physical and instrumental concepts. **Journal of Mass Spectrometry** v. 30, n. 11, p. 1519–1532, Sept. 1995.

H FOWLER, By R; NORDHEIM, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. **The Royal Society**. v. 119, n. 781, p. 173-181, May 1928.

HERSCHEL, William. Experiments on the refragibility of the Invisible Rays of the Sun. **Phil. Trans. R. Soc. Lond.** v. 90, p. 284-292, 1 Jan. 1800.

HENDON, Christopher H.; TIANA, Davide; WALSH, Aron. Conductive metal–organic frameworks and networks: fact or fantasy? **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 14, n. 38, p. 13120, Oct. 2012.

HOSHINO, Akitaka; TAKENAKA, Yoshiko; MIYAJI, Hideki. Redetermination of the crystal structure of  $\alpha$ -copper phthalocyanine grown on KCl. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science** v. 59, n. 3, p. 393–403, April 2003.

HÜMMELGEN, Ivo a.; ROMAN, Lucimara S.; LIMA, Joaquim R. De. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros** v. 8, n. 3, p. 55–63, Sept. 1998.

HUNG, LS L.S; CHEN, CH C.H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. **Materials Science and Engineering**. R: 39, n. 5–6, p. 143–222, 2002.

J. MARK PARNIS, Keith B. Oldham. Beyond the Beer–Lambert law: The dependence of absorbance on time in photochemistry. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 267, p. 6–10, 2013.

J. S. MARTINS. **Cinética Química em Fotorresinas usando Espectrometria de Massa LDI-ToF de Alta Resolução**. 2013. 73 p. Dissertação de mestrado. Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

JAMES C BLAKESLEY, FERNANDO A CASTRO, WILLIAM KYLBERG, George F A Dibb. Protocol for extracting a space-charge limited mobility benchmark from a single hole-only or electron-only current-voltage curve Version 2. London: **NPL Management Ltd - Public**. 2014. 10 p.

JANIETZ, S. *et al.* Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). **Applied Physics Letters** v. 73, n. 17, p. 2453–2455, Aug. 1998.

JUNG KIM, Hyo *et al.* CuI interlayers in lead phthalocyanine thin films enhance near-infrared light absorption. **Applied Physics Letters** v. 100, n. 26, p. 263303, June 2012.

JUŠKA, G. *et al.* Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon. **Physical Review Letters** v. 84, n. 21, p. 4946, May 2000.

KÄLLHAMMER, Jan-Erik. Imaging: The road ahead for car night-vision. **Nature Photonics** v. sample, n. September, p. 12–13, Sept. 2006.

KIM, Do Young *et al.* Multi-spectral imaging with infrared sensitive organic light emitting diode. **Scientific reports** v. 4, p. 5946, Aug. 2014.

KIM, Do Young *et al.* Organic infrared upconversion device. **Advanced Materials** v. 22, n. 20, May 2010.

KIM, H.; *et al.* Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. **Journal of Applied Physics** v. 86, p. 6451–6461, 1999.

KMENT, Stepan *et al.* Preparation of thin phthalocyanine layers and their structural and absorption properties. **Thin Solid Films** v. 517, n. 17, 2009.

KO, Seung Hwan. **ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE – MATERIAL**, Edited by **Seung Hwan Ko**. 1st. ed. Croatia: InTech, 2011. 332p.

KRUSE, P W; PRIBBLE, F C; SCHULZE, R G. Solid-State Infrared-Wavelength Converter Employing High-Quantum-Efficiency Ge-GaAs Heterojunction. **Journal of Applied Physics** v. 38, n. 4, p. 1–4, Mar. 1967.

L. S. ROMAN. Determination of electroaffinity and ionization potential of conjugated polymers via Fowler–Nordheim tunneling measurements: Theoretical formulation and application to poly(p-phenylene vinylene). **The Journal of chemical physics** v. 105, n. 23, p. 10614–10620, June 1996.

LAMB, D.R. **Electrical Conduction Mechanism in Thin Insulating Films**. London: Methuen and Co, 1967. 114p.

LEGNANI, Cristiano. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares**. 2006. 213f. Tese de doutorado (Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

LEONAT, Lucia *et al.* Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials. **U.P.B.Sci.Bull., Series B** v. 75, n. 3, p. 111–118, 2013.

LEVINE, Ira N. **Química Cúantica**, 5ª ed. Madri: Pearson Educaión, S. A., 2001. 737p.

LI, Xin *et al.* CuPc/C60 bulk heterojunction photovoltaic cells with evidence of phase segregation. **Organic Electronics** v. 14, n. 1, p. 250-254, Nov. 2013.

LIU, Shun Wei *et al.* Inducing the trap-site in an emitting-layer for an organic upconversion device exhibiting high current-gain ratio and low turn-on voltage. **Organic Electronics: physics, materials, applications** v. 30, p. 275–280, Jan. 2016.

LIU, Shun Wei *et al.* Transparent organic upconversion devices for near-infrared sensing. **Advanced Materials** v. 27, n. 7, p. 1217–1222, Feb. 2015

LÓPEZ VARO, P. *et al.* Electrical characterization of controlled and unintentional modified metal-organic contacts. **Organic Electronics: physics, materials, applications** v. 15, p. 2536-2545, June 2014.

LÓPEZ VARO, P. *et al.* Space-charge and injection limited current in organic diodes: A unified model. **Organic Electronics: physics, materials, applications** v. 15, p. 2526-2535, Oct. 2014.

LOZZI, L. *et al.* Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine. **Journal of Chemical Physics** v. 121, n. 4, p. 1883–1889, July 2004.

LV, Wenli *et al.* Organic near-infrared upconversion devices: Design principles and operation mechanisms. **Organic Electronics: physics, materials, applications** v. 31, p. 258–265, Feb. 2016.

LV, Yangyang *et al.* Growth habit and optical properties of  $\gamma$ -CuI single crystals via a temperature difference method. **RSC Adv.** v. 5, n. 87, p. 71514–71518, Aug. 2015.

MALI, Sawanta S. *et al.* Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films. **RSC Advances** v. 2, n. 5, p. 2100–2104, Jan. 2012.

MARTINS, J.S. *et al.* Medidas dos índices de refração de materiais fotossensíveis utilizando o método de Abelès. **Revista Brasileira de Ensino de Física** v. 35, n. 3, Set. 2013.

MARYSTELA FERREIRA, *et al.* **Grandes áreas da Nanociência princípios e aplicações Volume 2**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

MELQUÍADES, M. C. *et al.* Investigation of Tin(II)2,3-naphthalocyanine molecule used as nearinfrared sensitive layer in organic up-conversion devices. **Optical Materials** v. 69, p. 54-60, Mar 2017.

MILLER II, Robert E. The eye and Night Vision. **American Optometric Association** v. 13 , 2006.

MULI, Dominic K. *et al.* Dendritic near-IR absorbing zinc phthalocyanines for antimicrobial photodynamic therapy. **Tetrahedron Letters** v. 56, n. 23, p. 3541–3545, Jan. 2015.

MÜLLER, Raluca *et al.* Abelès method revisited. **Appl. Opt.** v. 45, n. 6 , 2006.

MURGATROYD, P N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. **Journal of Physics D: Applied Physics** v. 3, n. 2, Sep. 1970.

OBANDO, Maria Paulina Romero. **Estudo da interação de fotossensibilizantes derivados de ftalocianinas com sistema de distribuição de fármacos para terapia fotodinâmica.** 2012. f.149. Tese de doutorado (Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

OPITZ, Andreas; BRONNER, Markus; BRÜTTING, Wolfgang. Ambipolar charge carrier transport in mixed organic layers of phthalocyanine and fullerene. **Journal of Applied Physics** v. 101, n. 6, Mar. 2007.

PANICKER, Nisha S. *et al.* Optical and electrical characterization of tin(II) 2,3-naphthalocyanine thin films containing agglomerated spherical particles. **Physica B: Condensed Matter** v. 405, n. 21, p. 4556–4560, 2010.

PARR, Albert C. The Candela and Photometric and Radiometric Measurements. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology** v. 106, n. 1, p. 151–186, Jan. 2001.

PAULING, Linus. Electronic Processes in Ionic Crystals. By N. F. Mott and R. W. Gurney. **J. Phys. Chem.** v. 45, n. 7, July 1941.

PEREIRA, Luiz. **Organic Light-Emitting Diodes: The use of Rare-Earth and Transitions Metals.** Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2012. 360 p.

PETRONIO, Jeffrey B. Barton ; Robert F. Cannata ; Susan M. InGaAs NIR focal plane arrays for imaging and DWDM applications. **Proc. SPIE 4721, Infrared Detectors and Focal Plane Arrays** v. 37, n. VII, Aug. 2002.

PRASAD PARHI, Anukul; KUMAR IYER, S. Sundar. Static electric field enhanced recrystallization of copper phthalocyanine thin film during annealing. **Journal of Crystal Growth** v. 380, p. 123–129, June 2013.

QUIRINO, Welber Gianini. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em coplexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras.** 2007. f. 252. Tese de doutorado (Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade

Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

R. M. A. AZZAM AND N. M. BASHARA. **Ellipsometry and polarized light**. 3rd. ed. NY: Elsevier North-Holland, 1999. 558 p.

RAND, Barry P. *et al.* Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties. **Journal of Applied Physics** v. 98, n. 12, p. 124902, Dec. 2005.

REYNOLDS, P. A. *et al.* Neutron diffraction at 115 K to  $1.09 \text{ \AA}^{-1}$  from cobalt phthalocyanine. **Acta Crystallographica Section B** v. 47, n. 6, p. 899–904, July 1991.

RIETVELD, H. M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65-71, June 1969.

RING, E F J. Beyond human vision : The development and applications of infrared thermal imaging. **The Imaging Science Journal** v. 58, Sept. 2010.

ROCHFORD, L A *et al.* Controlling templating effects at the organic/inorganic interface using (111) oriented copper iodide. **Journal of Materials Chemistry C** v. 2, n. 30, p. 6056–6060, June 2014.

ROCHFORD, Luke A. *et al.* Structural Templating in a Nonplanar Phthalocyanine Using Single Crystal Copper Iodide. **Advanced Materials Interfaces** v. 2, n. 7, p. 2–5, Apr. 2015.

ROGALSKI, A. History of infrared detectors. **Opto-Electron. Rev.** v. 20, n. 3, p. 279–308, July 2012.

ROTELOK, Daniel. **Síntese de novos materiais baseados em ftalocianinas para captura de CO<sub>2</sub>**. 2013. f. 63. Dissertação de Mestrado (Química)-Universidade de Coimbra. Coimbra, 2013.

SAKURAI, Takeaki *et al.* Structural control of organic solar cells based on nonplanar metallophthalocyanine/C60 heterojunctions using organic buffer layers. **Organic Electronics** v. 12, n. 6, p. 966–973, Apr. 2011.

SATOH, Takaya. Analysis of Organic Thin Films by the Laser Desorption / Ionization Method Using the JMS-S3000 “SpiralTOF”. **JEOL News**. v. 49, n. 1, p. 81–88 , 2014.

SEITZ, F. **The Modern Theory of Solids**. 1st. ed. N.Y: McGraw-Hill, 1940. 698 p.

SHIANG, Joseph J.; DUGGAL, Anil R. **Organic Electroluminescence**. 1st. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. 217 p

SO, Franky. **ORGANIC ELECTRONICS Materails, Processing, Devices and Applications**. 1st. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2010. 567 p.

STAKHIRA, P. *et al.* Characteristics of organic light emitting diodes with copper iodide as injection layer. **Thin Solid Films** v. 518, n. 23, p. 7016–7018 , June 2010.



STALLINGA, P P. **Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices**. 1st. ed. Chichester: John Wiley&Sons Ltd Registered, 2009. 303p.

STRADOMSKA, Anna; KNOESTER, Jasper. Shape of the Q band in the absorption spectra of porphyrin nanotubes: Vibronic coupling or exciton effects? **Journal of Chemical Physics** v. 133, n. 9 , p. 094701, Sept. 2010.

SUMIMOTO, Michinori *et al.* Significance of dimer models describing physical properties in a triclinic solid of tin(ii) phthalocyanine. **RSC Adv.** v. 2, n. 33, p. 12798, Oct. 2012.

SURDUTOVICH, Gregory; VITLINA, Ritta; BARANAUSKAS, Vitor. Anisotropic protective coating for Brewster angle Windows. **Appl. Opt.** v. 38, n. 19 , july 1999.

SZE, S.M.; NG, Kwok K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3rd ed., New York: Wiley, 2007. 830 p.

TANG, C W; VANSLYKE, S A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters** v. 51, n. 1987, p. 913–915, July 1987.

THOMSON, Eric E; CARRA, Rafael; NICOLELIS, Miguel A L. Perceiving invisible light through a somatosensory cortical prosthesis. **Nature Communications** v. 4, Feb. 2013.

TSUTSUI, KUNINOBU KASUGA and MINORU. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. **Coordination Chemistry Reviews** v. 32, p. 67–95, May 1980.

TYONA, M D. A theoretical Study on spin coating technique. **Adv. Mater. Res.** v. 2, n. 4, p. 195–208 , Apr. 2013.

VASSEUR, Karolien *et al.* Controlling the texture and crystallinity of evaporated lead phthalocyanine thin films for near-infrared sensitive solar cells. **ACS Applied Materials and Interfaces** v. 5, n. 17, p. 8505–8515, Aug. 2013.

WANG, Xing *et al.* Efficient organic near-infrared photodetectors based on lead phthalocyanine/C60 heterojunction. **Organic Electronics: physics, materials, applications** v. 15, n. 10, p. 2367–2371, July 2014.

WILLIAMSON & CUMMINS. **Light and Color in Nature and Art**. New York: Wiley 1983. 488p .

WÖLL, Christof. **Physical and Chemical Aspects of Organic Electronics**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009. 634 p.

Xia, Daocheng *et al.*, A novel method for the direct synthesis of crystals of copper phthalocyanines, **Dyes and Pigments**, V. 78(1), p 84-88, 2008.

XIAOHU GAO, YUANYUAN CUI, RICHARD M LEVENSON, Leland W K Chung<sup>2</sup> & Shuming Nie. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. **Nature Biotechnology** v. 22 , July 2004.

XUE, Jianguo *et al.* A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell. **Advanced Materials** v. 17, n. 1, p. 66–71, Jan. 2005.

YANG, Fan; LUNT, Richard R.; FORREST, Stephen R. Simultaneous heterojunction organic solar cells with broad spectral sensitivity. **Applied Physics Letters** v. 92, n. 5, p. 13–16, Feb. 2008.

YANG, Yanting *et al.* First-principles electronic structure of copper phthalocyanine (CuPc). **Solid State Communications** v. 148, n. 11–12, p. 559–562, Oct. 2008.

YOON, Sangcheol *et al.* Enhanced hole extraction by interaction between CuI and MoO<sub>3</sub> in the hole transport layer of organic photovoltaic devices. **Organic Electronics: physics, materials, applications** v. 32, p. 200–207, Mar. 2016.

ZHANG, Hui *et al.* Transparent organic photodetector using a near-infrared absorbing cyanine dye. **Scientific reports** v. 5, p. 9439, Mar. 2015.

ZHAO, Wei *et al.* Enhancing photovoltaic response of organic solar cells using a crystalline molecular template. **Organic Electronics: physics, materials, applications** v. 13, n. 1, p. 129–135, Nov. 2012.