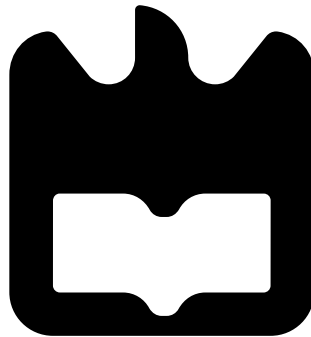




**Ana Pedro
Paracana de Oliveira**

**Caracterização Optoeletrónica de Interfaces
Cristalinas de Rubreno**





**Ana Pedro
Paracana de Oliveira**

**Caracterização Optoeletrónica de Interfaces
Cristalinas de Rubreno**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica de Helena Cristina Ramos Jerónimo Dias Alves, Investigadora Principal do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT, no âmbito do projeto FCT PTCD/CTM-NAN/4737/201, "Fotosensor Cristalino Orgânico On-Chip com Captação de Luz Integrada"

o júri / the jury

presidente / president

António Ferreira da Cunha

Professor Auxiliar c/ Agregação da Universidade de Aveiro

vogais / examiners committee

Helena Cristina Ramos Jerónimo Dias Alves

Investigadora Principal da Universidade de Aveiro (orientador)

Diana Cristina Pinto Leitão

Professor Auxiliar Convidado do Instituto Superior Técnico de Lisboa (arguente)

agradecimentos / acknowledgements

Começo por agradecer à minha orientadora, Helena Alves, por me ter proporcionado, uma vez mais, a oportunidade de trabalhar na área da eletrónica orgânica, e por me ter orientado e apoiado ao longo dos últimos três anos. Foi e é um prazer trabalhar com a professora e com uma equipa de pessoas excecionais que considero que foram indispensáveis para a realização deste trabalho, que inclui o Ismael Domingos, o João Serra, e a Sara Sequeira.

Queria agradecer aos meus pais e avós por meterem proporcionado a oportunidade de estudar, de fazer um curso, e pelo apoio que me deram ao longo dos últimos 5 anos. À minha irmã gémea, Ana Rita, agradeço não só pelo apoio incondicional, mas também pela paciência e companhia. Aos meus irmãos mais velhos, Bárbara e Diogo, agradeço por me terem tornado a pessoa que sou.

Queria agradecer em especial ao Jorge Delgado, pelo apoio incondicional, força e confiança proporcionados ao longo desta jornada. Agradeço por todo o encorajamento dado para levar tudo à frente, mesmo nos piores momentos.

À minha grande família de praxe, um enorme agradecimento por todos os momentos de descontração vividos e também por todo o apoio e confiança que me deram.

Aos meus caros colegas de curso, agradeço por me terem deixado partilhar a dor e a felicidade de fazer cadeiras, e por terem tornado esta jornada um pouco mais fácil.

Por fim, não deixo de agradecer a todas as pessoas que fazem parte do Departamento de Física, nomeadamente a todos os professores que estiveram presentes na minha formação académica, não só pelo ensino, mas também pelo apoio dado.

Palavras-chave

Semicondutores Orgânicos, Rubreno, Cristais Orgânicos, Fotodetector, Interface, Fotocondutividade, Fotoresposta, Fissão do singlete, Conversão Fotoelétrica, Excitação, Absorção, Fotoluminescência

Resumo

Neste trabalho foi avaliada a fotoresposta do rubreno sob a forma cristalina em três tipos de amostras: cristal único, interface com PC₆₀BM, e interface com dois cristais sobrepostos. Estas amostras foram submetidas a análise espectroscópica, tendo-se observado a ocorrência do fenômeno de fissão do singlete, que confirma que os excitões tripleto desempenham um papel fundamental na fotocondutividade do rubreno. Foram também feitos estudos da fotocondutividade dos fotodetetores dos três tipos de amostras, tendo-se obtido um valor médio de responsividade de 0.05 A/W nas interface rubreno/rubreno, superior aos valores observados no rubreno isolado, e inferior aos valores observados em interfaces rubreno/PC₆₀BM. Estes resultados sugerem um aumento da eficiência do processo de conversão fotoelétrica do rubreno isolado quando adicionada outra camada de rubreno. Tal pode indicar um aumento da eficiência do mecanismo de dissociação do excitão, não relacionado com a existência de um campo elétrico localizado, que é o caso nas interfaces dador/aceitador, mas com outras possíveis condições, ou mecanismos desconhecidos.

Keywords

Organic Semiconductores, Rubrene, Organic Cristals, Photodetector, Interface, Photoconductivity, Photoresponse, Singlet Fission, Photoelectric Conversion, Exciton, Absorption, Photoluminescence

Abstract

The photoresponse of rubrene in crystalline form was studied in three different samples: single crystal, interface with PC₆₀BM and interface with two superimposed crystals. The three samples were subjected to spectroscopy analysis, where the occurrence of the singlet fission phenomenon was observed, confirming that triplet excitons play a fundamental role in the photoconductivity of rubrene. The three different samples were also subjected to photoconductivity studies through their photodetectors, having obtained an average value of responsivity of 0.05 A/W in the rubrene/rubrene interfaces, higher than the values observed in the isolated rubrene, and lower than the ones observed in the rubrene/PC₆₀BM interfaces. These results suggest an increase in the photoelectric conversion process efficiency of the isolated rubrene when added another rubrene layer. This can indicate an increase on the excitation dissociation mechanism efficiency, that it's not related with the existence of a localized electric field, which is the case for the donor/acceptor interfaces, but with other possible unknown conditions or mechanisms.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Semicondutores Orgânicos	3
2.1	Sistemas Conjugados	3
2.2	Dinâmica do Excitão e Transporte de Cargas	4
2.3	Fotodetector	7
3	Fotofísica dos Materiais Orgânicos Cristalinos	10
3.1	Espetroscopia	10
3.2	Fissão do Singlete	13
4	Rubreno como Semicondutor Orgânico	15
4.1	Propriedades Físicas, Óticas e Elétricas	15
4.2	Propriedades Excitônicas e de Fotocondutividade	17
5	Fotoresposta do Material de Rubreno	20
5.1	Fabricação das Amostras	20
5.1.1	Materiais	20
5.1.2	Processamento	21
5.2	Espetroscopia	23
5.2.1	Espetroscopia de Absorção Transiente Ultra-rápida (fs-TAS)	23
5.2.2	Espetroscopia por Fotoluminescência (PL)	30
5.3	Fotocondutividade	34
5.4	Análise e Discussão da Fotoresposta	41
6	Conclusão	45
A	Deposição por Arraste de Vapor	46
B	Protocolo de Limpeza de Substratos	47
	Bibliografia	48

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática da hibridização $2sp^2$ e das ligações σ e π na molécula de eteno $CH_2 = CH_2$, a) e dos níveis de energia de uma molécula com conjugação do tipo π , b). Adaptados de [10] e [11].	3
2.2	Representação esquemática do mecanismo transferência de energia de <i>Förster</i> , a), e de <i>Dexter</i> , b). As setas representam os spins dos elétrons nos níveis de energia. Adaptado de [12].	5
2.3	Representação esquemática do mecanismo de transporte por bandas, a) e por <i>hopping</i> , b). DOS é a densidade de estados. Adaptado de [18].	7
2.4	Representação esquemática da interface de um fotocondutor de monocamada, à esquerda e de bicamada, à direita.	7
2.5	Representação esquemática do mecanismo de conversão de fótons absorvidos em cargas elétricas, em fotocondutores de bicamada. O terceiro passo apenas ocorre em interfaces dador/aceitador.	8
2.6	Exemplos de aplicações dos fotocondutores: um fotodetector, à esquerda e um fotosensor flexível à direita.	9
3.1	Diagrama de Jablonski das transições eletrônicas possíveis de ocorrer numa molécula isolada. Estas transições são semelhantes às que ocorrem nos semicondutores orgânicos.	11
3.2	Representação esquemática do processo de fissão de singleto, em termos de spin. As setas a verde e a azul, representam os mecanismos indireto e direto, respetivamente.	14
4.1	Estrutura química 2D e 3D, a) e estrutura cristalina ortorrômbica no plano ab , b) da molécula do rubreno. Em c) está representada uma microfotografia de um dos cristais obtidos ao longo do trabalho. Os eixos L , M e N representam os eixos da molécula, enquanto que os eixos a , b e c representam os eixos do cristal. Figura em b) adaptada de [36]	16
4.2	Coefficientes de absorção do rubreno em função do comprimento de onda, a), e espectros de emissão, b), para a polarização da luz segundo os eixos principais do cristal, a , b e c . Adaptado de [32].	16
4.3	Gráficos ilustrativos do desenvolvimento da fotocorrente ao longo do tempo para comprimentos de onda superiores. O subgráfico no gráfico da esquerda representa a dinâmica temporal da fotoluminescência após fotoexcitação. Adaptado de [8].	18
5.1	Esquema do processo de laminação de cristal no substrato. Para uma interface o princípio é o mesmo, com o cuidado extra de não desfazer durante a laminação. No caso de se laminar sobre um filme orgânico, os passos são os mesmos.	21
5.2	Esquemas e microfotografias de rubreno sob a forma de cristal único, a), da interface rubreno/PC ₆₀ BM, b), e da interface rubreno/rubreno, c).	22
5.3	Fotografia de uma das substratos fabricados, a) , e representação esquemática em corte das camadas constituintes, b). Em c), d), e) e f), estão representadas microfotografias dos quatro tipos de contactos de ouro preenchidos.	23
5.4	Representação esquemática da técnica fs-TAS. Adaptado de [48].	24

5.5	Espetros de absorção do cristal único de rubreno no estado fundamental, antes e após medidas transientes e microfotografia da amostra analisada. O espectro de referência e o espectro da amostra foram gravados com um minuto de intervalo entre ambos.	26
5.6	Gráficos 2D da absorção em função do tempo de atraso em toda a escala, a) e na escala dos 0 a 50 <i>ps</i> , b) da amostra de rubreno sob a forma de cristal único. A figura b) trata-se de uma ampliação da parte delineada no gráfico da figura a), permitindo uma melhor visualização dos picos obtidos e das respetivas ΔOD , sendo que a cor branca apresentada corresponde a uma ΔOD superior a 0.002.	27
5.7	Espetros de absorção na configuração normal e a 45°, do cristal único de rubreno, a) e das interfaces rubreno/PC ₆₀ BM, b), e de rubreno/rubreno, c). . .	28
5.8	Gráfico 2D da absorção transiente da interface rubreno/rubreno em função do comprimento de onda e do tempo de atraso entre os pulsos da bomba e da sonda. Os valores da escala de cores foram calibrados de forma a tornar mais legível a diferença em ΔOD	29
5.9	Decaimento da absorção da transição a 440 <i>nm</i> , a), e aumento da absorção da transição a 510 <i>nm</i> , b), para todas as amostras nas duas configurações experimentais.	30
5.10	Representação esquemática da configuração experimental da técnica de fotoluminescência no estado estacionário. O sinal I_λ (intensidade da radiação eletromagnética após atingir a amostra) vai depender de $I_{0\lambda}$ (intensidade da radiação incidente), do material e da fotoresposta do sistema de deteção. $I_{0\lambda}$ depende do sistema de excitação e pode ser medido e usado para corrigir os espectros de emissão.	31
5.11	Espetro de excitação, com λ de deteção a 485 <i>nm</i> , a,) e de emissão, com λ de excitação 360 <i>nm</i> b), da amostra de rubreno sob a forma de cristal único, obtidos à temperatura de 295 <i>K</i>	32
5.12	Espetro de emissão, a), e curva de decaimento da emissão a 582 <i>nm</i> , após excitação da amostra com um comprimento de onda de 464 <i>nm</i> , b), obtidos a 12 <i>K</i> para o cristal único de rubreno.	33
5.13	Espetro de emissão, a), e curva de decaimento da emissão a 582 <i>nm</i> , após excitação da amostra com um comprimento de onda de 464 <i>nm</i> , b), obtidos a 12 <i>K</i> para a interface rubreno/PC ₆₀ BM.	33
5.14	Espetro de emissão, a), e curva de decaimento da emissão a 582 <i>nm</i> , após excitação da amostra com um comprimento de onda de 464 <i>nm</i> , b), obtidos a 12 <i>K</i> para a interface rubreno/rubreno.	34
5.15	Representação esquemática do processo de ligação de contactos que permite a realização de medidas elétricas.	35
5.16	Microfotografias dos dispositivos de rubreno sob a forma de cristal único, de interface rubreno/PC ₆₀ BM, e de interfaces rubreno/rubreno A, B e C, submetidos a análise fotónica.	35
5.17	Representação esquemática do setup experimental usado para realizar as medidas elétricas: secção ótica em a) e secção elétrica em b). Também o monocromador pode ser controlado pelo sistema de controlo.	36
5.18	Curva característica $I - V$, a), e espectro de responsividade, b), do rubreno sob a forma de cristal único. O valor de resistência obtido foi de $R = 0.5156 \pm 0.0119 G\Omega$	37

5.19	Curva característica $I - V$, a), e espectro de responsividade, b), da interface rubreno/ $PC_{60}BM$. O valor de resistência obtido foi de $R = 0.0424 \pm 0.0002 G\Omega$.	37
5.20	Curva característica $I - V$, a), e espectro de responsividade, b), da interface rubreno/rubreno (amostra C). O valor de resistência obtido foi de $R = 0.4859 \pm 0.004 G\Omega$.	38
5.21	Gráficos da eficiência quântica externa em função do comprimento de onda para três tipos de dispositivos.	38
5.22	Diagramas de energia do rubreno nos três tipos de amostras, apenas com transições radiativas, a), e completo com as transições não radiativas, b).	42

Lista de Tabelas

5.1	Relação entre a cor do cristal e respetiva espessura (intervalo de valores possíveis).	21
5.2	Valores característicos das cinco amostras submetidas a análise fotónica. L e A representam a espessura e área do dispositivo, respetivamente. Os valores das figuras de mérito representados foram obtidos com uma radiação eletromagnética de 500 <i>nm</i> .	40

1. Introdução

Os semicondutores orgânicos são uma classe de materiais que combinam as vantagens eletrônicas de um semicondutor com os benefícios químicos e físicos dos compostos orgânicos. Deste modo, a capacidade de absorver e emitir luz e de conduzir corrente elétrica é unida com uma estrutura material que apresenta boa integração eletrônica com uma grande variedade de substratos, processamento fácil e barato, flexibilidade e biocompatibilidade. Também podem ser facilmente modificados por processamento químico, tornando possível a fabricação de dispositivos optoeletrônicos, cujas propriedades podem ser manipuladas de modo a otimizar o dispositivo em função da aplicação alvo. Com esta abordagem já foram desenvolvidos com sucesso díodos emissores de luz (OLEDs) [1] transístores orgânicos de efeito de campo (OFETs) [2], fotovoltaicos orgânicos (OPVs) [3] e outros dispositivos orgânicos.

Os semicondutores podem ser divididos em três tipos de morfologia: filmes amorfos, filmes policristalinos e cristais moleculares. Apesar da capacidade de transporte eletrônico ter origem semelhante nas diferentes morfologias, as propriedades fotofísicas e elétricas associadas variam com a organização e acoplamento do sólido. [4] Sistemas semicondutores orgânicos cristalinos são os mais atrativos, visto que apresentam elevada organização molecular e uma rede com poucos defeitos e impurezas. Desta forma são uma ferramenta poderosa para revelar propriedades intrínsecas, e examinar relações entre propriedades e a estrutura, demonstrando os fatores importantes para obter uma elevada eficiência dos dispositivos e revelando a física fundamental dos semicondutores orgânicos. [5]

Para além disso, em semicondutores orgânicos é possível a conversão de fótons de elevada energia em múltiplos pares elétron-lacuna através do fenómeno fissão do singlete. Este fenómeno é observado tanto em materiais amorfos, como cristalinos (já observado em cristais de aceno [6]), mas é mais provável nos últimos. [7]

Um dos semicondutores orgânicos cristalinos mais prometededor é o rubreno, visto que demonstra valores recordes na maioria das propriedades necessárias para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos eficientes, tais como a boa eficiência na geração de fotocorrente, o comprimento de difusão do excitão e mobilidade de portadores de carga. [2, 8] Tal como em cristais de aceno, também neste material é provável a ocorrência da fissão do singlete, permitindo o aumento do rendimento. [9] Pelo facto deste material apresentar uma elevada fotocondutividade comparado com outros materiais orgânicos, tem-se que o rubreno tem sido alvo de estudo nos últimos anos, nomeadamente em dispositivos excitónicos, que têm como base de funcionamento a conversão fotoelétrica, mediada pela formação de excitões.

Neste trabalho, por forma a compreender o funcionamento dos dispositivos excitónicos, e a permitir o melhor controlo das propriedades intrínsecas dos mesmos de modo a amplificar a sua eficiência, fez-se um estudo do comportamento do rubreno, em particular o fenómeno de fissão do singlete neste material e a influência de interfaces orgânicas. Para tal, foram fabricadas e estudadas, fotónica e espectralmente, três amostras de rubreno sob a forma de cristal: cristal único, interface dador/aceitador com um filme de PC₆₀BM (um derivado de fulereno), e interface constituída por dois cristais sobrepostos.

Para além deste estudo, através do crescimento de cristais e da respetiva laminação, contribuiu-se para o desenvolvimento de um processo de fabricação de microdispositivos, que permite o controlo e padronização de cristais orgânicos em várias geometrias e através de técnicas como litografia ótica e de remoção iónica reativa.

Através do estudo espectral dos três tipos de amostras, observou-se a ocorrência do fenómeno da fissão do singlete no rubreno, nos três sistemas, confirmando a origem da fotocondutividade neste material vir de estados tripleto com longo tempo de vida, que con-

duzem a uma fotocorrente tardia e de longa duração. Através do estudo da fotocondutividade dos fotodetectors dos três tipos de amostras, obteve-se um valor médio de responsividade de $0.05 A/W$ nas interfaces rubreno/rubreno, superior aos valores observados no rubreno isolado ($0.004 A/W$, e inferior aos valores observados em interfaces rubreno/ $PC_{60}BM$ ($1.00 W/A$). Estes resultados sugerem um aumento da eficiência do processo de conversão fotoelétrica do rubreno isolado quando adicionada outra camada de rubreno. Tal pode indicar um aumento da eficiência do mecanismo de dissociação do excitão, não relacionado com a existência de um campo elétrico localizado, que é o caso nas interfaces dador/aceitador, mas com outras possíveis condições ou mecanismos desconhecidos.

Na primeira parte da exposição deste trabalho, serão introduzidos os semicondutores orgânicos (2), bem como a fotofísica dos materiais orgânicos cristalinos (incluindo o estudo do fenómeno da fissão do singleto) (3), dando-se ênfase ao material de rubreno que será estudado com pormenor no capítulo 4. Na segunda parte (5), será explicado todo o processo experimental realizado e apresentados os resultados obtidos com a respetiva discussão. Por fim, será feita uma conclusão do trabalho (6).

Na parte experimental deste trabalho, a análise espectroscópica foi realizada em parte na Universidade de Berna, na Suíça, sob a supervisão do professor Thomas Feurer e outra parte na Universidade de Aveiro, sob a supervisão da professora Maria Rute André.

2. Semicondutores Orgânicos

2.1 Sistemas Conjugados

Os materiais orgânicos são principalmente compostos por átomos de carbono e de hidrogênio, e em alguns casos também incluem alguns heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, etc). As propriedades semicondutoras destes materiais devem-se fundamentalmente às ligações de carbono e à sobreposição das suas orbitais atômicas entre moléculas vizinhas. As características únicas do átomo de carbono levam à geração de novas orbitais atômicas com características mistas (energia, forma, entre outras), num processo denominado hibridização. Este fenómeno confere uma maior estabilidade à estrutura molecular do material orgânico, e permite a partilha de eletrões, potenciando a transferência de energia. [10]

O átomo de carbono no estado fundamental contém seis eletrões distribuídos nas orbitais na configuração eletrónica $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ (quatro eletrões de valência), havendo sobreposição das orbitais $2s$ e $2p$ (quatro orbitais no total). Esta sobreposição dá origem às orbitais híbridas sp , sp^2 , sp^3 , dependendo do número de orbitais atômicas envolvidas (2, 3, e 4, respetivamente). [11]

Nos semicondutores orgânicos a hibridização de maior importância é a sp^2 . Este tipo de hibridização ocorre através da sobreposição da orbital $2s$ com duas orbitais $2p$ (diga-se as orbitais $2p_x$ e $2p_y$), levando à formação de três orbitais híbridas $2sp^2$ distribuídas no plano xy (plano molecular) e separadas entre si por um ângulo de 120° . Cada uma destas orbitais híbridas forma uma ligação σ com os átomos vizinhos, isto é, cada orbital forma uma ligação com a orbital atômica de um átomo vizinho, através da sua sobreposição frontal. Este tipo de ligação é extremamente localizado e assegura a rigidez estrutural do semicondutor orgânico. Através da formação destas ligações são criadas orbitais moleculares σ , cuja densidade de probabilidade espacial de eletrões é centrada à volta do eixo que une os dois átomos. Dos quatro eletrões de valência, sobra um eletrão numa orbital não hibridizada ($2p_z$), que se encontra situada perpendicularmente ao plano molecular. A sobreposição dos lóbulos da orbital não hibridizada do átomo com os lóbulos da orbital não hibridizada de um átomo vizinho dá origem a uma ligação, denominada de ligação π . Esta ligação está localizada em planos paralelos, um superior e outro inferior ao da molécula. Na formação destas ligações são criadas orbitais moleculares π , cuja densidade de probabilidade espacial de eletrões se encontra localizada acima e abaixo do plano molecular. Na figura 2.1a está demonstrada a hibridização $2sp^2$ que ocorre na molécula de eteno (C_2H_4), e as respetivas ligações σ e π . [10, 11]

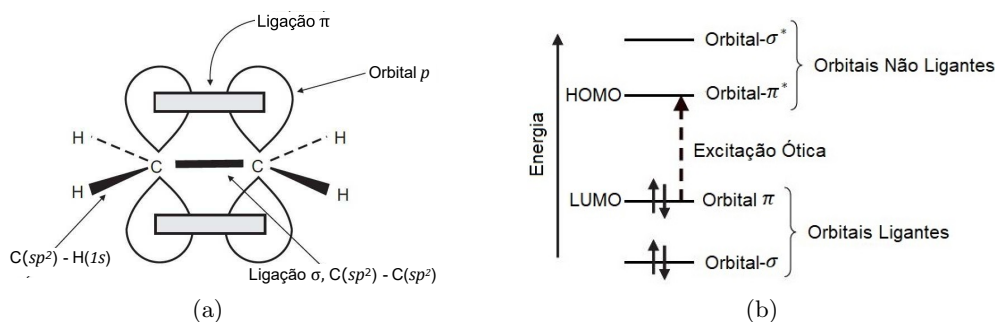


Figura 2.1: Representação esquemática da hibridização $2sp^2$ e das ligações σ e π na molécula de eteno $CH_2 = CH_2$, a) e dos níveis de energia de uma molécula com conjugação do tipo π , b). Adaptados de [10] e [11].

Com o aumento do número de átomos de carbono, e conseqüentemente, do número de orbitais híbridas, é formado um sistema conjugado, no qual as ligações entre os átomos de carbono alternam entre ligações simples e ligações duplas. Neste sistema, as ligações π encontram-se deslocalizadas, sendo os elétrons envolvidos nas mesmas partilhados por todos os átomos de carbono da molécula, permitindo a criação de uma nuvem eletrônica deslocalizada que se pode mover livremente pela molécula. Este tipo de sistema é denominado sistema de conjugação- π , e é observado nos semicondutores orgânicos.

Existem orbitais moleculares anti-ligantes, chamadas de σ^* e π^* , associadas às orbitais moleculares ligantes σ e π , respetivamente, sendo que as primeiras são de maior energia comparativamente às orbitais que lhe deram origem, e as segundas são de menor energia. No estado fundamental da molécula, as orbitais moleculares ligantes estão ocupadas, estando as orbitais moleculares anti-ligantes desocupadas. A orbital molecular ligante de maior energia designa-se por HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital, e a orbital molecular não ligante de menor energia designa-se LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital (figura 2.1b). As transições $\pi - \pi^*$ são as excitações eletrônicas mais fracas das moléculas conjugadas, visto as ligações σ serem mais fortes que as ligações π , sendo que estas transições apresentam energias de hiato (energia necessária para excitar um elétron de um nível de menor energia para um de maior energia) baixas, tipicamente entre os 1 – 3 eV, levando à absorção ou emissão de luz na gama espectral visível. [4, 11]

A formação de sólidos moleculares baseia-se em ligações intermoleculares (ligações estabelecidas entre moléculas) do tipo Van der Waals, que são ligações de natureza eletrostática que resultam da interação entre a distribuição de elétrons de um átomo e o núcleo de outro átomo. Estas ligações são muito mais fracas das que as existentes nos semicondutores inorgânicos, fazendo com que muitas propriedades sejam facilmente influenciadas pelo meio e pela interação com outras moléculas. [10]

2.2 Dinâmica do Excitão e Transporte de Cargas

Nesta secção será abordado o conceito de excitão, e a sua dinâmica nos semicondutores orgânicos. Será também discutido o transporte de carga nestes materiais. Estados moleculares excitados e de cargas em materiais orgânicos podem ser formados a partir de excitação ótica, elétrica, química, ou outros processos. No entanto, como este trabalho centrou-se no estudo da fotocondutividade do rubreno, serão apenas abordados processos de excitação ótica e fotogeração de cargas.

Num semicondutor orgânico, após a absorção de um fóton com um determinado comprimento de onda (ou energia) adequado, um elétron é excitado da HOMO para a LUMO. Esta excitação designa-se por excitação ótica (figura 2.1b), sendo que o elétron quando excitado para a LUMO, deixa na HOMO uma lacuna com a qual permanece ligado por forças de Coulomb, devida à constante dielétrica relativamente baixa do meio orgânico. O estado formado pelo par elétron-lacuna e pela respetiva ligação Coulombica designa-se excitão. Este é um estado eletricamente neutro que possui uma energia de ligação (energia necessária para separar um elétron e uma lacuna no excitão) entre os 0.3 – 0.5 eV. [12]

As propriedades dos excitões, tais como a extensão espacial, a velocidade de propagação e o tempo de vida, dependem do tipo de interação entre as moléculas, e da organização espacial e orientação relativa das mesmas. Existem três tipos de excitões, os de Frenkel, que se formam em materiais moleculares (interações fracas), os de Wannier-Mott, que se formam em materiais covalentes (interações fortes), e os de transferência de carga (CT), que se formam nos dois casos. Os excitões de Frenkel são aqueles que se formam nos semicondutores orgânicos após excitação ótica, sendo estudado, neste trabalho, este tipo de excitão e o excitão CT. [13]

Um excitão de Frenkel corresponde a um par elétron-lacuna que ocorre numa molécula, que apresenta um raio inferior à distância intermolecular. O excitão de transferência de carga é o caso intermédio entre os excitões de Frenkel e de Wannier, e ocorre quando o elétron e a lacuna ocupam moléculas adjacentes. Este tipo de excitão não é eletricamente neutro. [14,15]

Após a sua criação, o excitão não é necessariamente confinado à molécula na qual foi gerado, podendo ser transferido entre centros conjugados no interior do sólido orgânico, através de transferência de energia entre moléculas. As moléculas envolvidas podem ou não ser de espécies diferentes. Existem três mecanismos responsáveis por esta transferência de energia, sendo abordados neste trabalho apenas dois: o de *Förster* e o de *Dexter*.

A transferência de *Förster* é um mecanismo não radiativo de transferência de energia ressonante que se baseia na interação dipolo-dipolo. Neste processo, o acoplamento do campo eletromagnético entre as moléculas *A* e *B*, permite que *A* transfira energia para a molécula vizinha *B* (figura 2.2a). Este mecanismo ocorre quando os espectros de emissão da molécula *A* e de absorção da molécula *B* se sobrepõem significativamente e pode ser compreendido como a emissão e absorção de um fóton virtual. Este mecanismo tem sido observado para distâncias entre moléculas *A* e *B* de 1 – 5 nm. No mecanismo de *Dexter* dá-se a transferência direta de elétrões, que ocorre quando há uma sobreposição significativa das orbitais moleculares, isto é, quando existe uma sobreposição entre as densidades de elétron das moléculas *A* e *B* (distância entre as moléculas de apenas 0.1 nm) (figura 2.2b). [12, 16]

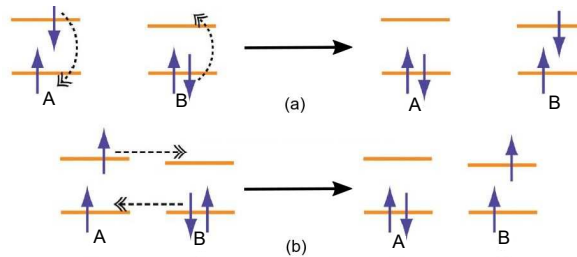


Figura 2.2: Representação esquemática do mecanismo transferência de energia de *Förster*, a), e de *Dexter*, b). As setas representam os spins dos elétrões nos níveis de energia. Adaptado de [12].

Ao nível molecular, o transporte de excitões ocorre via eventos de transferência de energia sucessivos. Ao nível do dispositivo (à mesoescala), o transporte de excitões é modelado como um processo difusivo. Os modelos que descrevem a difusão do excitão têm diversos graus de complexidade. [12] O modelo mais simples descreve a difusão do excitão através da equação diferencial [15, 17]

$$\frac{dn}{dt} = D\nabla^2 n - \frac{n}{\tau} + G \quad (2.1)$$

Onde, n é a densidade de excitões, τ o tempo de vida do excitão, D o coeficiente de difusão, e G a taxa de geração de excitões. O primeiro termo representa o movimento do excitão por difusão, o segundo termo representa a recombinação do excitão, e o terceiro termo representa a geração de excitões por absorção de luz.

Após a formação do excitão, este começa uma migração via transferência de energia em direção aos locais de menor energia, descrita pela equação acima e caracterizada pelo comprimento de difusão do excitão (L_D). L_D depende do tempo de vida do excitão, τ , e do coeficiente de difusão, D , e pode ser expresso como $L_D = (ZD\tau)^{\frac{1}{2}}$ (Z toma os valores 1, 2 ou 3, se a difusão ocorrer num espaço 1D, 2D ou 3D, respetivamente). [15]

A dissociação do excitão em portadores de carga livres consiste na quebra da ligação Coulombica que une o elétron à lacuna, e na conseqüente libertação dos portadores de carga.

De forma a evitar a recombinação do excitão, o comprimento de difusão deve ser compatível com a espessura da camada semicondutora (no caso de uma interface). A espessura deve ser fina o suficiente para a difusão de excitões eficiente e espessa o suficiente para uma absorção da luz eficaz (mínimo de 100 – 200 nm). [14, 15]

Elétrons e lacunas, ou polarões, tal como os excitões podem também existir no interior de um sólido orgânico. Ao contrário da carga neutra do excitão molecular, polarões transportam uma carga positiva ou negativa [17]. A natureza do transporte de cargas em semicondutores orgânicos depende da interação do acoplamento eletrônico entre as unidades moleculares constituintes, do acoplamento a vibrações intra e intermoleculares, e da desordem estática intra e intermolecular. Dependendo do sistema em estudo (por exemplo, cristais moleculares ou poliméricos, filmes policristalinos ou amorfos), as contribuições referidas variam consideravelmente, o que resulta em mecanismos de transporte complexos, que apresentam uma dependência da mobilidade de cargas com a temperatura e com a densidade de cargas. [15]. A mobilidade de cargas mede a facilidade com que um determinado tipo de partícula carregada se move ao longo de um sólido material sob a influência de um campo elétrico, e é expressa como: $\mu = \frac{v_D}{E}$, onde v_D é a velocidade de deriva das cargas e E é o campo elétrico aplicado. [4]

Quando é considerado o transporte de cargas num sólido molecular orgânico, deve-se ter em conta que este processo envolve estados moleculares iônicos (o eletrão e a lacuna). Estes estados podem mover-se de uma molécula para a próxima, sendo que são estabilizados no sólido por energias de polarização. Estas energias variam de cristais moleculares para sólidos orgânicos desorganizados devido a diferentes ambientes moleculares. Assim, dependendo no grau de organização espacial dos materiais o mecanismo de transporte de cargas nos orgânicos semicondutores pode decair em dois extremos: transporte por bandas ou transporte por *hopping*. [4] Estes são os mecanismos extremos, porém existem outros mecanismos de transporte de carga intermédios, que se encontram bem descritos e estudados em [18].

A interação entre duas funções de onda orbitais resulta na formação de dois níveis de energia distintos. Considerando o caso de um sólido com uma elevada organização molecular, como nos cristais orgânicos, num conjunto destas interações, os níveis de energia estão tão próximos entre si, que se forma uma banda de energia contínua. Assim, a função de onda do transporte de cargas está deslocalizada por muitas moléculas e propaga-se em conjunto com pequenas deformações de rede (figura 2.3a). A este mecanismo chama-se transporte por bandas, que em semicondutores orgânicos é observado em cristais moleculares altamente purificados. Neste modelo, a mobilidade apresenta uma dependência com a temperatura na forma $\mu(T) \propto T^{-n}$, com $n > 1$, atingindo valores de 1 – 10 $cm^2/V.s$, em alguns sistemas, à temperatura ambiente. [4, 17]

Quando um sólido orgânico apresenta um elevado grau de desorganização molecular, a teoria de transporte por bandas deixa de ser aplicável, visto que funções de onda orbitais deslocalizadas não são possíveis. Neste caso, os polarões ficam localizados em moléculas individuais ou em centros de conjugação. Sob a influência de um campo elétrico aplicado, o movimento dos polarões é representado como *hopping* entre esses estados de energia que estão separados entre si, tanto espacialmente como energeticamente. Isto é, os polarões movimentam-se no sólido orgânico (desorganizado) “saltitando” entre estados de moléculas individuais. Neste caso, a função de onda de transporte está localizada numa única molécula que também é distorcida pelo excesso de carga, sendo o transporte dependente do campo elétrico aplicado (figura 2.3b). Por isto, chama-se a este mecanismo transporte por *hopping*, e é observado em sólidos orgânicos amorfos ou cadeias poliméricas conjugadas. Neste modelo a mobilidade apresenta uma dependência com a temperatura na forma $\mu(T) \propto \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$, atingindo valores da ordem dos $10^{-3} cm^2/V.s$, à temperatura ambiente. [4, 17]

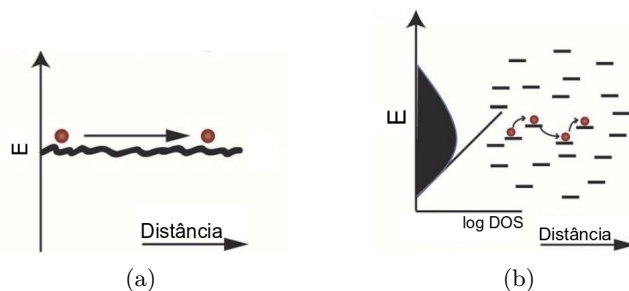


Figura 2.3: Representação esquemática do mecanismo de transporte por bandas, a) e por *hopping*, b). DOS é a densidade de estados. Adaptado de [18].

Em termos de transporte de cargas, os materiais podem dividir-se em dois grupos: tipo *p*, cujo transporte de carga é através de lacunas, e tipo *n*, cujo transporte de cargas é através de elétrons. Exemplos de materiais orgânicos do tipo *p* são os acenos (antraceno, tetraceno, pentaceno), os oligocenos (rubreno, DPA- *9,10-difenilantraceno*), os tiofenos, as ftalocianinas, entre outros. Exemplos de materiais orgânicos do tipo *n* são os fulerenos (PCBM-éster metílico do ácido fenil-C₆₁-butírico), os semicondutores compostos por grupos ciano (TCNQ-tetracianoquinodimetano), os semicondutores compostos por halogéneo (perfluorbutilo), derivados do PDI (diimida de perileno), entre outros.

A um nível macroscópico, a corrente que flui através de um material orgânico depende da mobilidade e da densidade de portadores de carga. A densidade de portadores intrínseca nos semicondutores orgânicos é baixa, levando a uma condutividade baixa nestes materiais. Para superar esta limitação, podem ser aplicadas várias formas de aumentar a densidade de transportadores de carga: dopagem eletro-química, injeção de cargas através de contactos, fotogeração de cargas e dopagem de efeito de campo. [4] Neste trabalho é abordada a fotogeração de cargas, que é o processo que governa o funcionamento dos dispositivos fotodetetores. Na secção seguinte será apresentada uma descrição detalhada deste tipo de dispositivo.

2.3 Fotodetector

Um fotodetector, também chamado de fotocondutor, é um dispositivo eletrónico de dois terminais que pode ser de apenas uma camada ativa ou de várias camadas (figura 2.4). Neste trabalho foram desenvolvidos fotodetetores de uma camada (cristal único de rubreno) e de duas camadas (rubreno/PC₆₀BM e rubreno/rubreno).

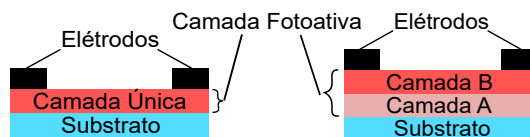


Figura 2.4: Representação esquemática da interface de um fotocondutor de monocamada, à esquerda e de bicamada, à direita.

O princípio de funcionamento do fotocondutor baseia-se na criação de fotocorrente a partir da absorção de radiação eletromagnética que incide na camada fotoativa do mesmo. O processo de conversão de fótons em cargas elétricas neste dispositivo pode ser dividido em quatro passos consecutivos: geração de excitações, difusão de excitações, dissociação de excitações em portadores de carga livres, e o transporte dos portadores de carga livres para os eléctrodos.

Os tópicos da formação e difusão do excitão, e do transporte de cargas foram discutidos na secção anterior. A dissociação do excitão compete com outros processos como a relaxação vibracional e a conversão interna (caracterizados no capítulo seguinte), sendo pouco provável. Para facilitar esta separação do excitão em portadores de carga livres pode recorrer-se à aplicação de um campo elétrico externo, ou ao uso de uma interface dador-aceitador, na qual existem campos elétricos locais.

No fotodetector de uma só camada (só com um semiconductor), após criação e difusão do excitão (de Frenkel), a dissociação do mesmo em portadores de carga torna-se possível através da aplicação de um campo elétrico externo aos eléctrodos do dispositivo. Este campo elétrico força a separação dos portadores de carga através da circulação dos mesmos para os eléctrodos com potencial oposto à carga que transportam. Quando a distância entre o eletrão e a lacuna for superior ao raio de captura de Coulomb, estes podem transformar-se em portadores de carga livres. Se esta distância for inferior a esse raio, o excitão recombina para o estado fundamental, ao fim de algum tempo. Neste tipo de fotodetector, a dissociação do excitão não é eficiente, visto a ligação Coulombica ser forte o suficiente para contrariar o movimento dos portadores de carga para fora do raio de captura de Coulomb e o campo elétrico não ser localizado, mas na extensão de todo o dispositivo. Assim, exibe eficiências baixas, visto que o mecanismo de perda, isto é, a recombinação do excitão, é mais provável que a dissociação do mesmo em portadores de carga livres.

No fotodetector de duas camadas (com dois semicondutores) são possíveis dois casos: duas camadas de materiais de espécie diferente (p e n) ou duas camadas de materiais da mesma espécie (p ou n). Em ambos os casos existe uma interface. Neste fotodetector, após fotogeração do excitão, este deve difundir na interface dentro dos limites do comprimento de difusão de modo a evitar recombinação para o estado fundamental. Por último, o excitão dissocia em lacunas e eletrões livres que são transportadas pelo material e coletadas nos eléctrodos. Neste fotodetector a eficiência é superior ao tipo monocamada. No caso da interface entre materiais tipo p e tipo n tem-se uma interface dador-aceitador. O dador apresenta uma baixa energia de ionização (energia necessária para "arrancar" um eletrão). O aceitador, por sua vez, apresenta uma elevada afinidade eletrónica (energia necessária para adicionar o eletrão excitado). Nesta interface, devido à diferença de energia entre os dois semicondutores, o excitão (Frenkel) pode ser submetido a um processo de transferência de carga a um ritmo acelerado para formar um excitão de transferência de carga (CT), no qual a lacuna e o eletrão permanecem em fases diferentes (A e B, respetivamente), unidos por atração Coulombica. Como referido, também devido a esta diferença de energia, na interface forma-se um campo elétrico, que torna mais eficiente a dissociação do excitão de transferência de carga em lacunas e eletrões livres. Por apresentar uma maior probabilidade de dissociação do excitão, este tipo de fotodetector é aquele que apresenta maior eficiência na dissociação do excitão. O processo de conversão fotoelétrica para o caso de um fotocondutor de bicamada encontra-se representado na figura seguinte.

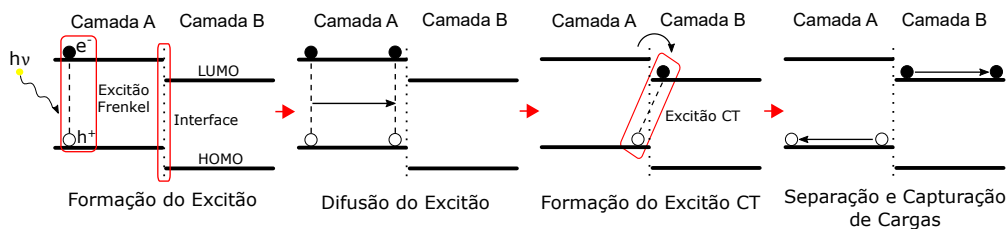


Figura 2.5: Representação esquemática do mecanismo de conversão de fótons absorvidos em cargas elétricas, em fotocondutores de bicamada. O terceiro passo apenas ocorre em interfaces dador/aceitador.

A eficiência quântica externa (EQE) relativa ao mecanismo de conversão fotoelétrica descrito é definida como a razão entre o número de cargas fotogeradas capturadas nos elétrodos e o número de fótons incidentes para um comprimento de onda específico. Esta grandeza depende da eficiência de cada processo envolvido no mecanismo podendo ser expressa a partir da equação:

$$EQE(\lambda) = \eta_A(\lambda) \times \eta_{DE}(\lambda) \times \eta_{SC}(\lambda) \times \eta_{CC}(\lambda) \quad (2.2)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente. η_A representa a eficiência de absorção e é definida como a razão entre os excitões de *Frenkel* gerados e o total de fótons incidentes. η_{DE} representa a eficiência da difusão do excitão e é definida como a razão entre o número de excitões que alcançam a interface e o número total de excitões fotogerados (no caso de existir uma interface). η_{SC} representa a eficiência de separação de portadores de carga (isto é, da dissociação do excitão) e é definida como a razão entre o número de excitões que sofrem o processo de separação de portadores de carga e o número de excitões fotogerados, ou difundidos no caso de uma interface. η_{CC} representa a eficiência de capturação dos portadores de carga e é definida como a razão entre o número de portadores de carga que é capturado nos elétrodos e o número de portadores de carga gerados. [3]

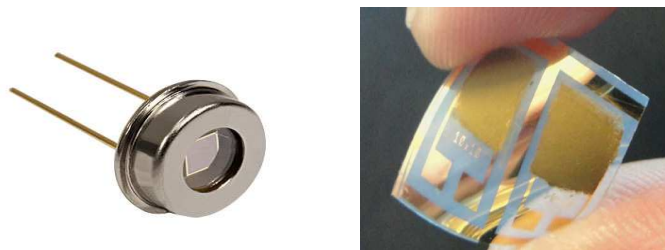
A caracterização e avaliação do desempenho de um fotocondutor é feita a partir de figuras de mérito como o rendimento quântico e a responsividade

Como referido, o rendimento quântico externo EQE (2.3) é definido pelo número de cargas geradas por cada fóton incidente. A responsividade R_{fot} (2.4) é definida pela razão entre a fotocorrente (diferença entre a corrente sob iluminação e a corrente no escuro) e a potência da luz incidente. O rendimento quântico e a responsividade podem ser expressos como:

$$EQE = \frac{I_{fot} \times h\nu}{P_{opt} \times q} \quad \text{e} \quad R_{fot} = \frac{I_{fot}}{P_{opt}} \quad (2.3) \text{ e } (2.4)$$

Onde I_{fot} é a fotocorrente gerada em resposta à luz incidente, q é a carga do eletrão, e P_{opt} é a potência ótica incidente em Watts. $h\nu$ é a energia por fóton em Joules. [19]

Graças à elevada flexibilidade em termos de processos de fabricação oferecida pelos fotocondutores, e em geral pelos dispositivos optoeletrónicos orgânicos, é possível conceber de desenvolver novas aplicações de deteção, incluindo sistemas distribuídos, sensores de grande-área adaptáveis, etc (figura 2.6). Os fotocondutores podem ser adotados como recetores de sistemas de transmissão de informação ótica. Estes podem também representar uma tecnologia inovadora para a imagem digital de grande superfície, permitindo criar dispositivos de imagem leves, flexíveis, mecanicamente robustos e até adaptáveis com aplicações na área da saúde, da segurança e de jogos, entre outras aplicações. [20]



Fotodetector

Fotocondutor Flexível

Figura 2.6: Exemplos de aplicações dos fotocondutores: um fotodetector, à esquerda e um fotosensor flexível à direita

3. Fotofísica dos Materiais Orgânicos Cristalinos

3.1 Espetroscopia

Para o estudo de materiais orgânicos semicondutores a nível fotofísico, é usada a espectroscopia, que estuda a interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. A partir desta é possível estudar e compreender o comportamento dos semicondutores orgânicos cristalinos quando sujeitos a radiação eletromagnética, através de espectroscopia de absorção e de fotoluminescência, transiente e não transiente.

Nesta secção serão abordados vários conceitos de espectroscopia necessários para a compreensão da fotofísica dos materiais orgânicos cristalinos, cujo estudo e análise são realizados através de técnicas de espectroscopia. Os materiais em estudo absorvem na gama do visível, sendo que apenas será estudada espectroscopia no ultravioleta e visível. A abordagem de tais conceitos foi baseada no que foi aprendido na cadeira de "Técnicas de Espetroscopia", nos livros [11] e [21], e no artigo [12].

Quando uma molécula absorve luz ultravioleta ou visível ($200 - 800 \text{ nm}$), os seus eletrões são promovidos do estado fundamental para estados de maior energia. No estado fundamental, os spins dos eletrões em cada orbital molecular estão emparelhados, sendo este estado chamado de estado singleto fundamental, S_0 . No estado de maior energia, se os spins dos eletrões estão emparelhados (anti-paralelos), este encontra-se num estado singleto excitado, S_n . Se os spins dos eletrões no estado excitado são paralelos, este está num estado tripleto excitado, T_n . No primeiro caso, a multiplicidade de spin ($2S + 1$) é de 1, visto o número total do spin, S , ser nulo. No segundo caso, a multiplicidade do spin é 3, visto S ser 1. A energia do estado tripleto é sempre inferior à do estado singleto excitado, sendo o primeiro estado mais estável que o segundo. Apesar disto, os estados tripletos não menos prováveis, pois para se formarem é necessário desrespeitar a condição de simetria do spin, isto é, terá de haver inversão do spin.

Os excitões, dependendo dos estados envolvidos na sua formação, são caracterizados como singletos, se se formam em estados singletos, ou como tripletos, se se formam em estados tripletos. A energia de ligação nos últimos é superior, devido à interação de troca atrativa entre eletrão e lacuna com a mesma orientação de spin. A transferência de excitões singleto entre moléculas vizinhas pode ser feita através dos mecanismos de *Förster*, de *Dexter*, ou em cascata. No caso dos excitões tripleto, a sua transferência só ocorre através do mecanismo de *Dexter* (ver secção 2.2). Quanto ao comprimento de difusão associado à difusão do excitão no dispositivo, os comprimentos típicos para os excitões singleto são entre $5 - 10 \text{ nm}$ e podem chegar a alguns μm nos excitões tripleto.

As possíveis transições que podem ocorrer entre estados eletrónicos de uma molécula isolada, por forma a originar ou recombinar excitões, após absorção de luz, estão representados no chamado diagrama de Jablonski (diagrama da figura 3.1). O primeiro processo representado é o de absorção (um processo rápido, 10^{-15} a 10^{-14} s). Após a absorção podem ocorrer várias processos de emissão radiativos ou não radiativos que permitem à molécula libertar o excesso de energia quando os eletrões voltam aos seus estados de equilíbrio. Estes processos estão listados após a figura.

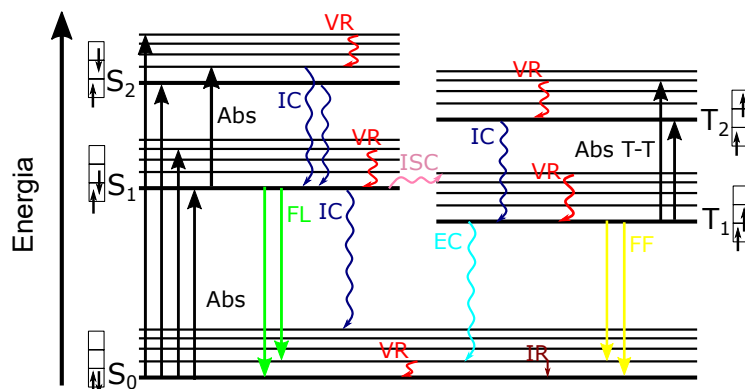


Figura 3.1: Diagrama de Jablonski das transições eletrônicas possíveis de ocorrer numa molécula isolada. Estas transições são semelhantes às que ocorrem nos semicondutores orgânicos.

- Relaxação Vibracional (VR): processo não radiativo (NR) e rápido (10^{-14} a 10^{-11} s) de redistribuição interna da energia das vibrações entre modos de vibração dentro do mesmo estado eletrônico, distribuindo a energia absorvida pelos vários graus de liberdade vibracionais;
- Conversão Interna (IC): processo intermolecular isoenergético de transição não radiativa e rápida (10^{-14} a 10^{-11} s) entre estados da mesma multiplicidade (entre singletos, por exemplo). Entre estados de diferente multiplicidade denomina-se conversão externa (EC);
- Cruzamento Inter-Sistemas (ISC): processo de transição não radiativa e rápida (10^{-10} a 10^{-8} s), isoenergética entre estados de diferente multiplicidade e com energias próximas (dos estados singleto para estados tripleto, por exemplo). Ocorre nos dois sentidos;
- Fluorescência (FL): emissão radiativa rápida (10^{-9} a 10^{-7} s) entre estados da mesma multiplicidade, que em vários casos resulta em radiação visível a ser emitida entre o primeiro estado eletrônico excitado e o estado fundamental. Existe também a fluorescência tardia que apresenta um tempo de vida superior (10^{-6} a 10^{-5} s);
- Fosforescência (FF): emissão radiativa lenta (10^{-4} a 10^1 s) entre estados de diferentes multiplicidade;
- Emissão IR: transição vibracional radiativa (0.1 s) entre estados vibracionais do mesmo estado eletrônico.

Normalmente a absorção de luz na gama referida resulta em transições do estado singleto fundamental para estados singleto excitados. A absorção direta de um fóton promove transições $S_n \leftarrow S_0$, e a absorção sequencial de dois fótons promove transições $S_n \leftarrow S_m$, após $S_m \leftarrow S_0$. Para este último processo ocorrer, a absorção de um segundo fóton deve ocorrer durante o tempo de vida do estado S_m . A transição $S_2 \leftarrow S_1$ (absorção do estado excitado) é comum ser observada em medidas de absorção foto-induzida resolvida no tempo na escala dos *fs* a *ps*, tipicamente em energias entre os 1 – 2 eV.

Transições de absorção entre o estado fundamental e estados tripletos são proibidas, devido à conservação da simetria do spin, que não ocorre para este caso, visto este requerer inversão do spin. Isto significa que excitações tripleto não podem ser diretamente gerados por absorção de um fóton nos semicondutores orgânicos. A sua geração depende de transições não radiativas entre estados excitados singleto e tripleto, possibilitadas pelo acoplamento spin-órbita e/ou pela interação elétron-fonão, que, por sua vez, garantem a mistura de um estado tripleto não perturbado com um ou dois estados singleto. Para popular o primeiro estado tripleto excitado, T_1 , uma das hipóteses é o cruzamento inter-sistemas do estado S_1

para o estado T_1 . O estado T_1 pode também ser populado através do cruzamento inter-sistemas entre os estados S_1 e T_n , seguido de conversão interna entre os estados T_n e T_1 . É também possível popular estados tripleto excitados de maior energia através de cruzamento inter-sistemas de S_1 para T_1 , seguido de absorção do estado excitado, isto é, de transições $T_n \leftarrow T_1$. Através da observação destas transições de absorção em experiências de absorção transiente fotoinduzida são detetados no sistema em estudo excitações tripleto.

Um caso especial para a geração dos excitações tripleto, é a fissão de um estado singleto num par de tripletos. Este processo proporciona a possibilidade de duplicar o número de eventos de dissociação por fóton incidente, o que aumenta a eficiência dos dispositivos optoeletrônicos (fotocondutores, por exemplo). Por isto, este fenómeno revela-se importante e será discutido com mais pormenor na secção seguinte.

Após absorção, podem ocorrer processos de emissão radiativos, como a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência que resulta da emissão espontânea após excitação é referida como fluorescência imediata. A fluorescência tardia referida, por sua vez, resulta de fenómenos como aniquilação tripleto-tripletto, ou cruzamento inter-sistemas inverso termicamente ativado de um estado T_1 para o estado S_1 . No primeiro fenómeno, ocorre a combinação da energia de duas moléculas nos estados tripleto numa só para formar um estado excitado de maior energia. Se os estados tripleto têm spins opostos, o estado resultante é um estado singleto. Se a energia deste estado for próxima ou acima da do estado S_1 , este relaxa para este estado emitindo fluorescência tardia. Se os estados tripletos têm spins com a mesma orientação, um dos estados é aniquilado. O segundo fenómeno ocorre quando a energia de hiato entre o estado singleto e o estado tripleto é suficientemente pequena. A fosforescência resulta do decaimento radiativo da excitação do tripleto.

Os semicondutores orgânicos, sendo compostos por átomos leves, apresentam um acoplamento spin-órbita fraco. Consequentemente, as transições possíveis entre estados excitónicos de diferente multiplicidade de spin, não são eficientes nestes materiais. Tal resulta num tempo de vida longo para os estados tripletos ($\sim ms$), aproximadamente seis ordens de grandeza superior ao tempo de vida dos estados singletos ($\sim ns$). Isto explica os elevados comprimentos de difusão observados nos excitações tripleto.

Nos espetros de absorção e de emissão, as transições radiativas são identificadas por bandas intensas de absorção (no de absorção) ou de emissão (no de fotoluminescência). Quanto maiores são as bandas, isto é, quanto maior for a área sob a curva que defina a banda, maior é a probabilidade de ocorrer essa transição. Sendo assim, se uma banda (também chamada de pico) for intensa, maior é o número de átomos/moléculas que sofre a transição correspondente.

Para uma análise mais complexa dos sistemas orgânicos a nível espectroscópico, recorre-se à espectroscopia resolvida no tempo, que permite não só avaliar os processos de emissão e de absorção ao longo do tempo, como identificar tais processos tendo em conta o seu tempo de vida. Em espectroscopia do estado estacionário a excitação contínua garante o repovoamento dos estados excitados, pelo que a intensidade observada se mantém constante ao longo do tempo. Em espectroscopia resolvida no tempo, a excitação não é constante, mas sim pulsada, com intervalos de tempo tais que permitem que a população do estado excitado não seja repostada. Tal torna possível o estudo da dinâmica do sistema após fotoexcitação.

O número de átomos/moléculas num dado estado excitado diminui exponencialmente com o tempo devido a processos de despovoamento, quando este não é repovoado por outros processos. Experimentalmente, a intensidade do pico da transição de emissão diminui exponencialmente com o tempo: $I_{em} = I_0 \exp\left(\frac{-t}{T_v}\right)$. I_0 é a intensidade do pico imediatamente após excitação, e T_v é o tempo de vida do estado, isto é, o tempo em que um átomo/molécula se encontra nesse estado antes de decair para outro. Através da linearização desta equação (curva de decaimento de uma emissão), e determinação do valor de declive da equação linear,

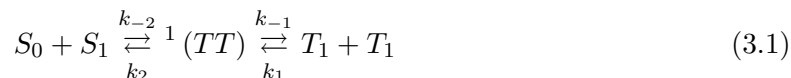
obtém-se o valor do tempo de vida, que corresponde ao inverso do declive.

Através da análise dos espectros de absorção e de fotoluminescência, não transientes e transientes, de um sistema que se queira estudar, é possível desenhar um diagrama de energias com as possíveis transições que ocorrem no mesmo, de forma a compreender o comportamento de um material ou de uma interface aquando da absorção de radiação eletromagnética. Conhecendo os mecanismos intrínsecos que ocorrem, torna-se possível manipular as características do material ou arquitetura do dispositivo, para de alguma forma melhorar o comportamento optoeletrónico. Com isto, neste trabalho foi feito um estudo espectroscópico do rubreno em várias interfaces, através da obtenção e análise dos respetivos espectros de absorção e de fotoluminescência.

3.2 Fissão do Singlete

Fissão do singlete é um processo no qual um cromoforo orgânico num estado singlete excitado partilha a sua energia de excitação com um cromoforo vizinho no estado fundamental, sendo os dois convertidos em estados tripleto excitados. Os dois cromóforos podem ser da mesma espécie (homofissão) ou de espécies diferentes (heterofissão). Este processo é permitido em termos de simetria de spin, visto que as duas excitações tripleto resultantes nascem acopladas a um estado singlete puro, e pode ocorrer numa escala temporal dos *ps* ou até sub-*ps*, se o acoplamento é favorável, competindo com a relaxação vibracional. [7]

A cinética do estado estacionário da fissão do singlete e do processo inverso de fusão do tripleto (dissociação dos estados tripleto), num cristal molecular são descritas por quatro taxas constantes [7]:



Onde, $S_0 + S_1$ é o estado inicial, $T_1 + T_1$ é o estado final, e ${}^1(TT)$ é o “par tripleto correlacionado”, definido, vagamente, como a combinação de dois estados tripleto em moléculas adjacentes, cujas funções de spin são acopladas num estado singlete puro. Isto é, a função de onda deste estado singlete pensa-se ser a sobreposição das funções de onda do nove subníveis que resultam da combinação de dois tripletos e que não são estados de spin puro. A interconversão de ${}^1(TT)$ com o estado inicial é descrita pelas taxas k_{-2} e k_2 , e a sua interconversão com o estado final é descrita pelas taxas k_{-1} e k_1 . A razão $\epsilon = \frac{k_2}{k_{-1}}$ define a probabilidade de o “par tripleto correlacionado” voltar a S_1 em vez de proceder para $T_1 + T_1$.

Este par tripleto correlacionado representa o resultado final hipotético da primeira de duas etapas em que o processo de fissão de singlete é artificialmente dividido por conveniência, na qual apenas o Hamiltoniano eletroestático é permitido a atuar. Simultaneamente, este estado representa o ponto de partida da segunda etapa, na qual o Hamiltoniano de spin, a difusão do excitão e os mecanismos descoerentes são permitidos a atuar. Na primeira etapa não existe mistura de estados de diferente multiplicidade de spin no total, apresentando o aspeto de conversão interna da fissão do singlete, a conversão de $S_0 + S_1$ em ${}^1(TT)$. Na segunda etapa, existe mistura de estados de diferente multiplicidade de spin no total, apresentando o aspeto de cruzamento inter-sistemas deste processo, a conversão de ${}^1(TT)$ para $T_1 + T_1$. No esquema da figura 3.2 observa-se a disposição dos spins de cada conjunto de moléculas e verifica-se que a multiplicidade de spin total de ${}^1(TT)$ (de 1) é igual à de $S_0 + S_1$ (de 1), e diferente de cada estado T_1 produzido (de 3, e de 5 se somar ao outro estado T_1). [7]

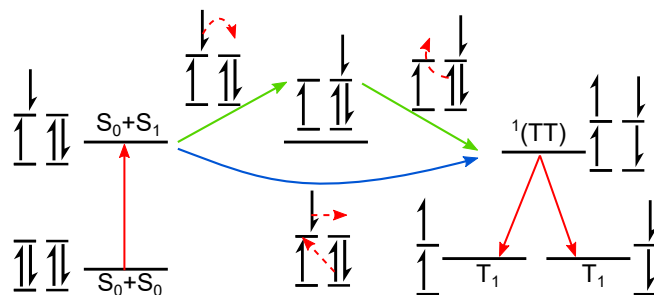


Figura 3.2: Representação esquemática do processo de fissão de singlete, em termos de spin. As setas a verde e a azul, representam os mecanismos indireto e direto, respectivamente.

Na figura acima podem-se observar dois mecanismos de fissão do singlete, direto e indireto. No primeiro mecanismo a fissão do singlete dá-se por acoplamento direto dos estados S_0 de uma molécula e S_1 da molécula adjacente para $^1(TT)$. No mecanismo indireto, a fissão do singlete é mediada por um estado de transferência de carga, isto é, $S_0 + S_1$ é convertido para um estado de transferência de carga por transferência de elétrons, e para $^1(TT)$, por transferência de elétrons posterior. Têm se chegado a acordo que este mecanismo permite uma boa descrição dos resultados experimentais em sistemas de estado sólido. [22]

O processo de fissão do singlete tem o potencial de converter singletos tanto em tripletos como em quintetos eficientemente, expandindo, assim, o diagrama de Jablonski. No entanto, este processo tem permanecido relativamente obscuro. Um dos motivos é que a fissão do singlete não ocorre em cromóforos de molécula única, sendo restrita a sistemas multicromóforicos, visto que têm de existir pelo menos dois locais de excitação para acomodar as duas excitações tripleto. Outro motivo deve-se ao facto de existirem poucos sistemas com condições energéticas favoráveis. Na maioria da moléculas orgânicas, o dobro da energia de excitação tripleto, $2E(T_1)$, ultrapassa significativamente a menor energia de excitação do singlete, $E(S_1)$, e a fissão do singlete a partir de um estado S_1 relaxado não ocorre sem ativação térmica considerável. Isto é, a fissão de singlete é mais provável de ocorrer e a um ritmo acelerado se a condição $2E(T_1) \leq E(S_1)$ for satisfeita. De notar que formação de quintetos, apesar de ser teoricamente possível, nunca foi observada experimentalmente. [7]

A fissão do singlete, quando ocorre, é difícil de detetar, visto que experimentalmente torna-se um desafio distinguir entre a formação de tripletos através deste processo ou através de cruzamento inter-sistemas comum. A observação resolvida no tempo do branqueamento do estado fundamental, cineticamente coincidente com o desaparecimento do estado excitado singlete, e a formação de tripletos, é um sinal de ocorrência da fissão do singlete. Outra forma de diferenciar a formação de tripletos por estes dois processos é, por exemplo, a observação de polarização de spin antecipada dos níveis tripleto através de ressonância paramagnética de elétrons. [23]

Em termos de excitações, este processo divide um excitão singlete em dois excitões tripletos, isto é, o número de excitações é duplicado neste processo. Esta duplicação e o longo tempo de vida dos excitões tripleto permite um aumento da eficiência do mecanismo de conversão fotoelétrica, visto o rendimento quântico destes poder atingir os 200%. [24] Devido às várias condições necessárias para a sua ocorrência, torna-se difícil encontrar um sistema de fissão de singlete útil e eficiente. Em [7], Smith *et al.*, identificou os cristais moleculares como os materiais que melhor se adequam. Por exemplo, nos poliacenos, como o tetraceno, e o pentaceno, a condição $2E(T_1) \leq E(S_1)$ é quase ou totalmente satisfeita. [25] Também os agregados e os polímeros conjugados são materiais que apresentam fissão do singlete eficientes. Mais recentemente tem sido estudado este fenómeno no rubreno, visto serem observaram excitões tripletos cuja fonte de origem se pensa ser a fissão do singlete.

4. Rubreno como Semicondutor Orgânico

O rubreno é um dos semicondutores orgânicos mais prometedores, visto que demonstra valores recordes na maioria das propriedades necessárias para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos eficientes, como a eficiência na geração de fotocorrente [20,26] o comprimento de difusão do excitão [27] e a mobilidade de portadores de carga [28,29]. Para além disso, apresenta estabilidade e facilidade de crescimento, sendo um dos materiais favoritos para o estudo e compreensão do transporte de carga nos semicondutores orgânicos. [30,31]

4.1 Propriedades Físicas, Óticas e Elétricas

5,6,11,12-Tetrafeniltetraceno ($C_{42}H_{28}$), também chamado de rubreno, é um composto sólido orgânico de cor avermelhada, que possui uma massa molar de 532.7 g/mol e um ponto de fusão à volta dos 315 C . Este composto é da família dos acenos e pertence ao grupo dos hidrocarbonetos aromáticos poli-cíclicos, e consiste em quatro anéis de benzeno linearmente fundidos entre si (tetraceno), com um anel de fenil ligado a cada extremidade dos dois anéis de benzeno internos (figura 4.1a). [30,32]

Quando em solução ou em fase amorfa, as moléculas de rubreno oxidam, quando expostas ao oxigénio, formando peróxido de rubreno. A ligação da molécula de rubreno com a de oxigénio leva à deformação da cadeia principal da molécula e, conseqüentemente, à perturbação da natureza deslocalizada da orbital molecular π . Com isto, este fenómeno de oxidação afeta as propriedades óticas e de transporte do rubreno. Tal não ocorre para o rubreno na forma cristalina, mais estável, sendo por isso a forma mais adequada para variadas aplicações optoeletrónicas. [30]

O rubreno sob a forma cristalina pode ser obtido através de vários processos, existindo também diferentes polimorfos com diferentes arranjos moleculares. Através de métodos de cristalização por solução podem-se obter polimorfos com estrutura cristalina monoclinica ou triclinica. Através de deposição por arraste de vapor são obtidos polimorfos com uma estrutura cristalina ortorrômbica ou monoclinica (relacionada com uma transição de fase com a temperatura). Nos primeiros tipos de polimorfos, a sobreposição das orbitais π é nula ou parcial, enquanto que no polimorfo ortorrômbico, devido ao empacotamento em espinha das moléculas (figura 4.1b), existe uma sobreposição eficiente das orbitais π . [30,33] Assim, este tipo de polimorfo do rubreno apresenta as melhores propriedades de transporte de cargas. Por isto, e por ser de fácil de obter e manipular, o rubreno ortorrômbico foi o tipo de polimorfo usado ao longo deste trabalho.

A célula unitária do cristal de rubreno ortorrômbico contém quatro moléculas e tem como parâmetros de rede $a = 14.43 \text{ \AA}$, $b = 7.19 \text{ \AA}$ e $c = 26.86 \text{ \AA}$ (sendo c o eixo longo). O plano ab é paralelo à superfície do cristal e aos eixos L e N da molécula (figuras 4.1a e 4.1c). Ao longo do eixo c , as moléculas são empilhadas de camada em camada com um espaçamento de $\frac{c}{2} = 13.43 \text{ \AA}$, existindo interação entre moléculas de camadas sucessivas através dos anéis de fenil (figura 4.1b). Ao longo do eixo b , existe sobreposição das orbitais π , sendo que os maiores valores de mobilidade de carga foram obtidos nesta direção. De notar que o transporte de cargas neste material sob a forma cristalina é anisotrópico. [30,32,34,35]

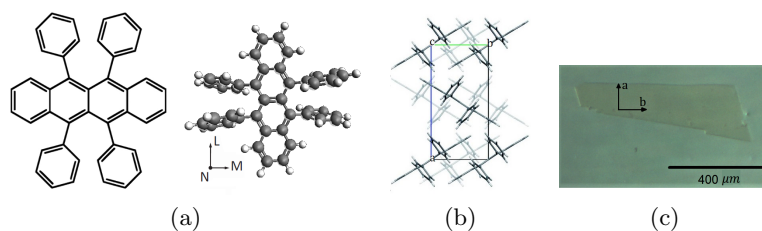


Figura 4.1: Estrutura química 2D e 3D, a) e estrutura cristalina ortorrômbica no plano ab , b) da molécula do rubreno. Em c) está representada uma microfotografia de um dos cristais obtidos ao longo do trabalho. Os eixos L , M e N representam os eixos da molécula, enquanto que os eixos a , b e c representam os eixos do cristal. Figura em b) adaptada de [36]

Os espectros de absorção e de fotoluminescência de cristais orgânicos dependem das propriedades óticas das moléculas constituintes, na organização das moléculas na matriz do cristal, e nas interações intermoleculares. O cristal de rubreno apresenta elevada anisotropia ótica, que tem uma influência significativa nos espectros referidos, observada sob diferentes condições experimentais, como se pode observar na figura 4.2. [8, 32, 37, 38]

A molécula de rubreno em cristais únicos ortorrômbicos é centrosimétrica, com uma simetria correspondente ao grupo C_{2h} e com um eixo duplo de rotação (eixo M). Após estudo dos estados da molécula através da teoria de grupos determinou-se que as transições HOMO-LUMO ocorrem para luz polarizada ao longo do eixo M da molécula (paralelo ao eixo c do cristal). As transições que envolvem estados de maior energia estão associados à polarização da luz ao longo dos eixos L e N da molécula. [32, 39] De facto, no espectro de absorção para polarização segundo c observa-se um pico intenso a 2.32 eV (534 nm), enquanto que segundo a e b é praticamente inexistente, sendo esta a transição de menor energia que ocorre no rubreno. Na figura 4.2a estão representados os espectros referidos, obtidos por Irkhin *et al.* em [32]. Para a polarização segundo c , para além do pico referido, são também observados no espectro de absorção picos, menos intensos, a 2.49 , 2.66 , 2.83 e 3.00 eV (498 , 466 , 438 e 413 nm), separados de 0.17 eV . Para as polarizações segundo a e b , os espectros de absorção, equivalentes entre si, apresentam um pico mais intenso a 2.49 eV (498 nm), seguido de picos menos intensos para intervalos de energia de aproximadamente 0.17 eV . No mesmo trabalho, Irkhin *et al.* obteve os espectros de fotoluminescência para as três polarizações (figura 4.2b), tendo-se obtido os picos de emissão mais intensos a 2.07 e 2.22 eV (599 e 558 nm) para a polarização segundo c , e a 1.76 , 1.90 e 2.04 eV (704 , 653 e 607 nm) para as polarizações segundo a e b .

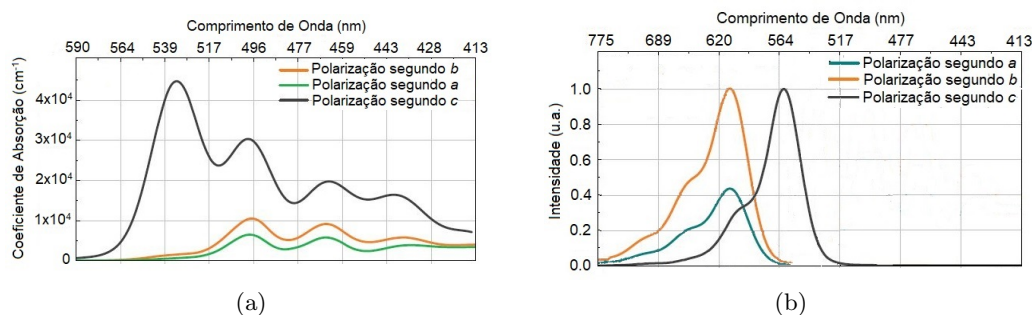


Figura 4.2: Coeficientes de absorção do rubreno em função do comprimento de onda, a), e espectros de emissão, b), para a polarização da luz segundo os eixos principais do cristal, a , b e c . Adaptado de [32].

O rubreno é um semicondutor do tipo p , no qual o transporte de cargas é feito principalmente através de lacunas e por bandas quando no estado cristalino, que apresenta a mobilidade mais elevada medida até agora em dispositivos optoeletrónicos orgânicos. Tal deve-se a uma baixa densidade de defeitos e de armadilhas relacionadas com impurezas, e à interação entre os anéis aromáticos ao longo da direção b , que resulta num acoplamento eletrónico eficiente. Com isto, o rubreno, sob a forma cristalina, foi aplicado e estudado em dispositivos elétricos como fotocondutores, OFETs, OLETs, e OPTs, entre outros.

Em [26] foi avaliado o comportamento do rubreno em fotocondutores de bicamada constituídos por cristais de rubreno e por filmes de PCBM. Foram obtidas curvas $I - V$ com comportamento linear, tendo sido obtidas resistências de superfície entre $10 - 50 M\Omega$. Foram obtidos valores de responsividade na ordens das unidades de A/W . Em [40] é obtido um comportamento semelhante do mesmo dispositivo constituído por outro semicondutor aceitador (TCNQ).

O comportamento dos cristais de rubreno em transístores de efeito de campo (OFETs) foi estudado na Universidade de Aveiro, num projeto realizado recentemente. Neste projeto obtiveram-se curvas $I - V$ características de um dispositivo semicondutor de três terminais com e mobilidades de portadores de carga entre $1 - 2 cm^2/Vs$. Em [28] e [41] são obtidos comportamentos semelhantes, embora com mobilidades na ordem dos $10 - 20 cm^2/Vs$.

Em [29] foram estudados fototransístores constituídos por cristais de rubreno e filmes de PCBM. Obteve-se a relação esperada entre a tensão aplicada e a corrente gerada, e mobilidades de portadores de carga entre $4 - 5 cm^2/Vs$. Determinaram-se ainda valores de responsividade na ordem das dezenas de A/W .

Em geral, e dependendo do tipo de dispositivo em que é inserido, o rubreno sob a forma de cristal apresenta qualidade nas propriedades elétricas associadas aos dispositivos, tanto quando iluminados, como no escuro. Na secção seguinte serão discutidas as propriedades intrínsecas do transporte de carga neste material que levam a tal comportamento.

4.2 Propriedades Excitónicas e de Fotocondutividade

Em cristais moleculares orgânicos (OMCs), a fraca interação entre moléculas vizinhas leva a crer que a fotoexcitação deveria resultar em transições localizadas dentro de moléculas individuais. Isto é, a probabilidade de um eletrão ser transferido para uma molécula vizinha, e gerar um par eletrão-lacuna deslocalizado é significativamente inferior à probabilidade da molécula excitada voltar ao seu estado fundamental por recombinação radiativa ou não radiativa. De facto, a geração fotoinduzida de cargas livres nos cristais orgânicos pensava-se ocorrer predominantemente através de estados excitónicos localizados que se auto-ionizariam para formar cargas livres. [8,42]. No entanto, já foi detetado um sinal de densidade de cargas livres que aparenta surgir imediatamente após fotoexcitação. No pentaceno foi observado o aparecimento de cargas livres nos primeiros $0.5 ps$ após a fotoexcitação [43,44]. Tal observação implica que cargas livres podem ser diretamente fotoexcitadas em OMCs.

Com isto, para tentar compreender a natureza de fotoexcitação em OMCs, Najafov *et al.* em [8], investigou a fotogeração de portadores de carga em cristais de rubreno, através de análise espectral. Foi observada uma fotocorrente tardia após iluminação pulsada que sugere a existência de um estado intermédio de longa duração responsável pela criação de cargas livres. Na figura seguinte estão representados os gráficos da fotocorrente obtidos por Najafov *et al.* neste trabalho.

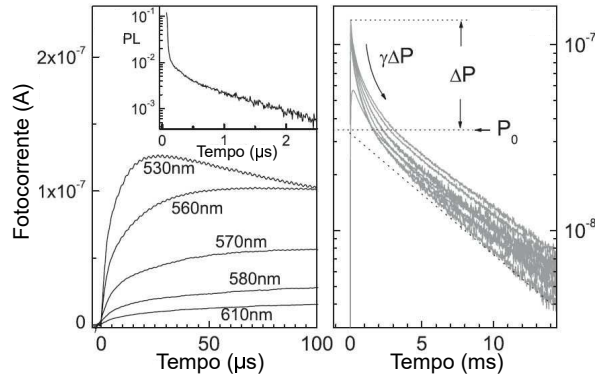


Figura 4.3: Gráficos ilustrativos do desenvolvimento da fotocorrente ao longo do tempo para comprimentos de onda superiores. O subgráfico no gráfico das esquerda representa a dinâmica temporal da fotoluminescência após fotoexcitação. Adaptado de [8].

A partir da análise dos espectros de fotoluminescência e de excitação da fotocorrente obtidos, foi demonstrado que a fotoexcitação primária em cristais de rubreno consiste em excitações livres, para energias de fóton acima de 2.0 eV (abaixo de 620 nm), com alguma excitação dos níveis vibracionais para energias de fóton superiores. O excitão livre, por sua vez, pode recombinar radiativamente e emitir uma banda centrada aproximadamente a 570 nm , pode converter-se num excitão molecular que emite uma banda centrada aproximadamente a 620 nm , ou pode ainda conduzir a um estado intermédio (possivelmente através do excitão molecular) com um tempo de vida até 0.1 ms , que se auto-ioniza em eletrões e lacunas. Para energias de excitação ótica inferiores a 2.25 eV (acima de 551 nm) é impossível obter cargas livres diretamente, sendo que estas se formam exclusivamente por auto-ionização do estado intermédio referido. [8]

A partir desta investigação foi demonstrada a origem da fotocorrente nos cristais de rubreno, que neste material apresenta valores elevados para comprimentos de onda que se aproximam do extremo de absorção. Para investigar estes valores, no trabalho [42], Najafov *et al.*, estudou a dinâmica da fotocondutividade no regime dos microsegundos, de forma a tentar caracterizar o modo como os excitões fotoinduzidos ionizam eficientemente, produzindo portadores de carga livres. Nos trabalhos referidos, foi observada uma elevada fotocondutividade que se desenvolve até $100 \mu s$ após a fotoexcitação, cuja origem se assume ser o decaimento de um estado intermédio desconhecido, populado por excitões resultantes da fotoexcitação inicial. Este estado liberta portadores de carga lentamente, conduzindo, assim, a uma fotocondutividade não só de crescimento lento como de longa duração. Em [42], concluiu-se que o tempo de desenvolvimento coincide com o tempo de auto-ionização do estado intermédio, sendo que o tempo de decaimento deste estado deve ser interpretado como o tempo de vida dos portadores de carga.

Nesse trabalho, foi ainda descoberto que os excitões moleculares fotoexcitados próximos da superfície do cristal de rubreno se transformam no estado intermédio, até um microsegundo a partir do momento da sua criação. A emissão tardia dos portadores de carga apenas ocorre numa profundidade da ordem dos micrómetros relativamente à superfície do cristal, e apresenta uma elevada eficiência quântica na conversão de fótons absorvidos em cargas livres, que pode atingir valores muito próximos da unidade. Isto explica a elevada fotocondutividade presente nos cristais deste material, comparado com outros materiais orgânicos, cuja origem confirmou-se ser de portadores de carga libertados do estado intermédio após um tempo médio de $100 \mu s$.

Nos trabalhos [8] e [42] foi também testemunhada uma dependência do comprimento de onda e da intensidade da excitação ótica pulsada na dinâmica da fotocondutividade. Foi observada uma diminuição significativa do tempo de desenvolvimento da fotocorrente para comprimentos de onda inferiores, ou energias de excitação superiores (figura 4.3). No trabalho [45], Najafov *et al.* investigou a origem desta componente rápida da fotocorrente, que se desenvolve em menos de 10 *ns* e que é aproximadamente dez vezes mais fraca que a componente tardia. Também concluiu que os excitões em cristais únicos de rubreno se dissociam em portadores de carga livres através de dois mecanismos, cuja probabilidade de ocorrência depende no comprimento de onda de iluminação. O primeiro mecanismo trata-se duma dissociação induzida por defeitos que ocorre em menos de 10 *ns* após fotoexcitação. Para densidades de fotoexcitação baixas, aproximadamente 10 % dos excitões que sobrevive a recombinação radiativa dissocia-se através deste mecanismo. O segundo mecanismo, que afeta os restantes 90 % dos excitões, envolve o estado intermédio referido, localizado próximo da superfície do cristal, que leva a uma libertação tardia dos portadores de carga livres *ms* após a fotoexcitação.

As espécies fotoexcitadas inicialmente correspondem a excitões singleto com um tempo de vida na ordem dos *ns* ou inferior. A recombinação radiativa destes excitões conduz a um sinal de fotoluminescência que decai durante o tempo de vida do singleto. Seguindo a mesma lógica, tem-se que a criação de excitões tripleto pode levar a um sinal de fotoluminescência longo, devido ao seu longo tempo de vida, e à sua capacidade de fundirem entre si para regenerarem um estado singleto que pode recombinar radiativamente. A dinâmica da fotoluminescência tardia observada nos cristais de rubreno foi investigada por Ryasnyanskiy *et al.* em [46], tendo-se determinado, que, de facto, esta resulta da evolução de uma população de tripletos. Com isto, conclui-se que o estado intermédio referido até ao momento se trata na verdade de um estado tripleto com um tempo de vida de aproximadamente 100 μs , e que a fotocorrente tardia observada se deve à dissociação deste estado, com um comportamento de saturação para densidades de fotoexcitação mais elevadas, causada pela interação entre tripletos.

A formação da população de excitões tripletos, concluída como a fonte principal da fotocondutividade no rubreno, pensa-se ocorrer a partir de estados singleto através do fenómeno fissão do singleto. Para clarificar esta questão, Lin *et al.*, em [9] usou os métodos de espectroscopia de absorção transiente ultra-rápida e de fotoluminescência resolvida no tempo, para estudar as características dos excitões singleto nos cristais de rubreno, e em particular o papel e dinâmica da formação de tripletos a partir da fissão do singleto. Foram obtidos os espectros de absorção e de fotoluminescência no estado estacionário, e resolvidos no tempo. Os espectros no estado estacionário apresentam as mesmas características que os espectros referidos na secção anterior. No espectro de absorção transiente, foram obtidos máximos a 444 e 510 *nm*, sendo que a última banda coincide com o sinal de absorção tripleto-tripletto e que o decaimento do estado singleto é acompanhado pela formação de estados tripletos.

Em moléculas de rubreno individuais, o rendimento de estados tripletos é baixo, visto o acoplamento de spin-órbita nestes materiais ser fraco, não sendo expetável a observação de absorção do estado tripleto a partir de cruzamento inter-sistemas (secção 3.2). No entanto, é observado um sinal significativo da existência de tal absorção e também o processo de transição de estados singletos convertidos em estados tripletos. O que significa que existe formação rápida de tripletos, que se atribui à fissão do singleto. De facto, cristais de rubreno satisfazem a condição $E(S_1) - 2E(T_1) \leq 0$, visto que $E(S_1) = 2.23 \text{ eV}$, $E(T_1) = 1.14 \text{ eV}$, logo $E(S_1) - 2E(T_1) = -0.05 \text{ eV}$. [47] Resumindo, Lin *et al.* concluiu que a existência de excitões tripleto no rubreno, se deve à ocorrência da fissão do singleto (a partir do estado vibracionalmente relaxado S_1), num escala temporal entre os 5 – 50 *ps*. Descobriu ainda ocorrência deste fenómeno em estados eletrónicos excitados superiores.

5. Fotoresposta do Material de Rubreno

Um dos principais objetivos deste trabalho é o estudo do comportamento que o material de rubreno (na forma cristalina) tem nos dispositivos optoeletrônicos, em particular em dispositivos excitônicos. Assim, por forma a compreenderem-se as semelhanças e diferenças do comportamento do rubreno em várias interfaces, a influência de outras camadas orgânicas e o impacto no desempenho, fez-se um estudo espectroscópico e fotónico deste material. Para o efeito usaram-se três tipos de amostras: rubreno sob a forma de cristal único, interface composta por um cristal único laminado sob um filme de PC₆₀BM, e interface composta por dois cristais únicos sobrepostos. A caracterização espectroscópica das amostras foi feita através das técnicas de espectroscopia de Absorção Transiente Ultra-Rápida e por Fotoluminescência.

Após uma breve explicação dos processos e materiais envolvidos na fabricação das amostras (5.1), são demonstrados os resultados obtidos nos dois estudos, incluindo a descrição das técnicas e equipamentos usados (5.2 e 5.3). Por último, é feita uma discussão geral acerca da fotoresposta do rubreno obtida nos três tipos de amostras (5.4). Será também descrito o procedimento realizado para a contribuição no processo de fabricação de substratos para medidas elétricas de microdispositivos.

5.1 Fabricação das Amostras

5.1.1 Materiais

Foi adquirido e usado o rubreno (Alfa Aesar, C₄₂H₂₈, 97 %). Os cristais deste material foram obtidos a partir do método do arraste de vapor. Este método consiste na colocação do material orgânico numa coluna de vidro com gradiente de temperatura, sob fluxo de um gás inerte (N₂), na qual o material sofre sublimação, e é arrastado ao longo da coluna pelo gás para zonas de temperaturas mais baixas, onde solidifica sob a forma de cristais. A temperatura usada para a sublimação do rubreno foi entre 290 – 230° C, ajustada à temperatura ambiente do laboratório, resultando em cristais finos de forma maioritariamente rectangular. Para realização deste procedimento foi seguido o protocolo experimental do anexo A.

A seleção dos cristais foi realizada sob inspeção de uma lupa ótica (DM-143-FBGG-C Motic), tendo sido colhidos e usados para fabricação das amostras aqueles que demonstravam superfícies uniformes, lisas e semi-transparentes. É desejável que os cristais apresentem uma espessura fina o suficiente por forma a que estes adiram por completo ao substrato sem risco de lascas ou até partir. De modo a facilitar esta seleção, tendo em conta esta condição, foi feita uma relação subjetiva entre a cor dos cristais e a sua espessura, com o uso de um microscópio de força atómica (AFM) (Park XE7). Com esta técnica, através de deflexões medidas na sonda durante o varrimento da amostra, é obtido um mapa topográfico da superfície da mesma.

Para as medições de espessura, foram selecionados e laminados cristais de cores diferentes em substratos de vidro para serem analisados por AFM. A ponta usada foi de não contacto. A partir do software *XEP* delineava-se a zona de varrimento, a velocidade de varrimento (16Hz) e o tipo de medida. Foram obtidos mapas topográficos das amostras em zonas onde se podiam distinguir duas superfícies, a do cristal e a do vidro. A partir do software *XEI* fazia-se a análise e tratamento dos mapas topográficos obtidos. A espessura do cristal era determinada pela diferença obtida entre as altitudes da superfície do cristal e do substrato. A partir dos resultados obtidos e tendo em conta o estado do cristal após laminação, delineou-se uma gama de espessuras ótimas para laminação entre os 100 a 650 nm, e estabeleceu-se a

relação entre a cor do cristal e respetiva espessura descrita na tabela 5.1.

Foi também adquirido e usado Buckminsterfulereno, um derivado do fulereno (Ossila; PC₆₀BM, 90 %). Foi usado clorobenzeno (Alfa Aesar, C₆H₅Cl, 99.5 %) como solvente. Na preparação da solução PC₆₀BM de concentração 20 mg/mL, pesou-se 20 mg de fulereno com o uso de uma balança de peso ultra sensível (0.0001g) e dissolveu-se o material pesado num mililitro de clorobenzeno. Após esta preparação, a solução foi sujeita a 18h de ultrassons, para dissolução (repetindo pelo menos 4h horas de agitação por ultrassons, imediatamente antes da deposição da solução nos substratos).

Microfotografia	Cor/Reflexo (Semi-Transparente)	Intervalo de Espessura (nm)
	Acinzentado	100 – 200
	Esverdeado	200 – 300
	Avermelhado	300 – 400
	Alaranjado	400 – 700

Tabela 5.1: Relação entre a cor do cristal e respetiva espessura (intervalo de valores possíveis).

5.1.2 Processamento

Para cada um dos três tipos de amostra, foram usados diferentes substratos de vidro, lamelas ou lâminas de *corning*, os mais adequados às necessidades experimentais. Antes de se proceder à fabricação das amostras, os substratos de vidro a utilizar foram submetidos a um processo de limpeza, descrito no anexo B, por forma a retirar qualquer tipo de impureza na superfície dos mesmos que pudesse dificultar a deposição dos filmes, a laminação dos cristais, ou interferir, de alguma forma, nas medidas feitas.

Por forma a tornar possível e a facilitar os estudos a realizar, cada substrato foi preenchido com várias amostras independentes, tendo sido usado o processo de laminação para introduzir os cristais/interfaces nos mesmos. Este processo consiste em colocar e empurrar gentilmente os cristais/interfaces, que aderem por força eletrostática, no substrato/filme até ficarem completamente laminados (sem bolhas de ar entre a camada condutora e o substrato/filme). Na figura seguinte está representado um esquema simples do processo de laminação usado na fabricação das amostras.



Figura 5.1: Esquema do processo de laminação de cristal no substrato. Para uma interface o princípio é o mesmo, com o cuidado extra de não desfazer durante a laminação. No caso de se laminar sobre um filme orgânico, os passos são os mesmos.

Para fabricação da amostra de rubreno sob a forma de cristal único, após o crescimento dos cristais, são selecionados aqueles que apresentam cores correspondentes a espessuras entre os 200 e 700 nm, sendo de seguida laminados no substrato.

Para formar as interfaces de rubreno/PC₆₀BM, primeiro depositou-se um filme do semiconductor aceitador no substrato a partir do processo de *Spincoating*, com os seguintes parâmetros: 300 *rpm* durante 5 *s*, seguido de 1000 *rpm* durante 30 *s*. Obteve-se um filme de espessura entre os 500 – 700 *nm*, sobre o qual foram laminados os cristais de rubreno selecionados (aqueles que apresentavam cores correspondentes a espessuras entre os 200 e 700 *nm*), aderindo ao filme por força eletrostática.

Nas interfaces rubreno/rubreno, primeiro foram selecionados dois cristais únicos que, de seguida, foram laminados um por cima do outro gentilmente sem partir, tentando ao máximo obter uma grande área de sobreposição bem laminada. Após esta sobreposição, a interface resultante era transferida e laminada no substrato de vidro, aderindo por força eletrostática. Para estas interfaces cristalinas os valores ideais para a espessura de cada cristal são entre os 100 e 300 *nm*, sendo a espessura total da interface a soma das espessuras de cada cristal. Este valor não deve exceder os 750 *nm*, visto aumentar o risco de lascas, não aderir ou até de partir a interface durante a laminação. Encontram-se representados na figura 5.2, os esquemas dos três tipos de amostras, e microfotografias das amostras produzidas.

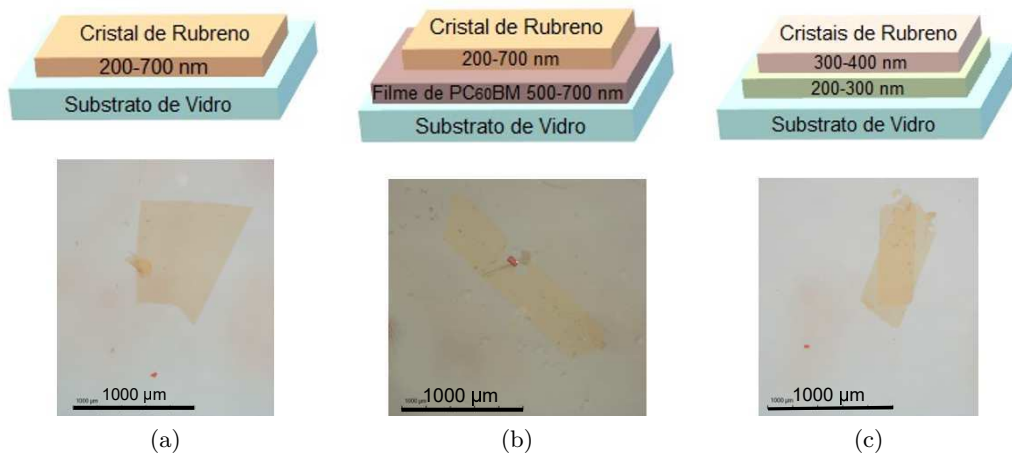


Figura 5.2: Esquemas e microfotografias de rubreno sob a forma de cristal único, a), da interface rubreno/PC₆₀BM, b), e da interface rubreno/rubreno, c).

Para o desenvolvimento de um processo de fabricação, foram estudadas formas de padronizar cristais/interfaces orgânicas com geometrias diferentes de forma controlada. Para tal foi desenhado e fabricado, no INESC-MN, um substrato de vidro *corning*, coberto por uma camada de óxido de silício (SiO₂, espessura ~ 40 *nm*) depositada sobre uma camada de alumina (Al₂O₃, espessura ~ 70 *nm*), com contactos de ouro (espessura ~ 10 – 20 *nm*). Este substrato contém 35 dispositivos para medidas de fotocondutividade, na qual estão incluídos quatro tipos diferentes de contactos de ouro apropriados a diversas geometrias e tamanhos do cristal. Está também incluído um tipo de contacto de ouro rectangular padronizado com circunferências de tamanhos variados (de 20 a 50 μm de diâmetro) para verificar a eficiência da padronização.

Previamente ao preenchimento do substrato, este foi submetido a um processo de limpeza descrito no anexo B. O crescimento dos cristais orgânicos de rubreno foi feito por arraste de vapor, sendo posteriormente selecionados e laminados no substrato referido. Os cristais escolhidos apresentavam espessuras entre os 300 a 600 *nm* (para laminação mais eficiente dos mesmos). Para facilitar esta escolha, foram medidos os comprimentos e largura requeridos para o cristal cobrir os contactos, para cada tipo de contacto, com uso de uma escala definida na lente da lupa ótica. Na figura 5.3 encontram-se representados um dos substratos fabricados,

e os quatro tipo de contactos respetivamente preenchidos. Neste substrato foram apenas preenchidos 30 dispositivos.

Após terminado este processo, foram enviados três substratos para o INESC-MN, para respetiva padronização de um total de 100 dispositivos. Na padronização, as principais técnicas foram a litografia ótica e a remoção iónica reativa. Na primeira técnica faz-se uso da luz para transferir uma geometria padrão de uma fotomáscara para um químico sensível à luz, o fotoresistivo, no substrato. A segunda técnica consiste na remoção química de camadas não fotosensíveis na superfície do substrato através de um plasma química e fisicamente reativo. Desta forma, os cristais foram padronizados em diferentes geometrias.

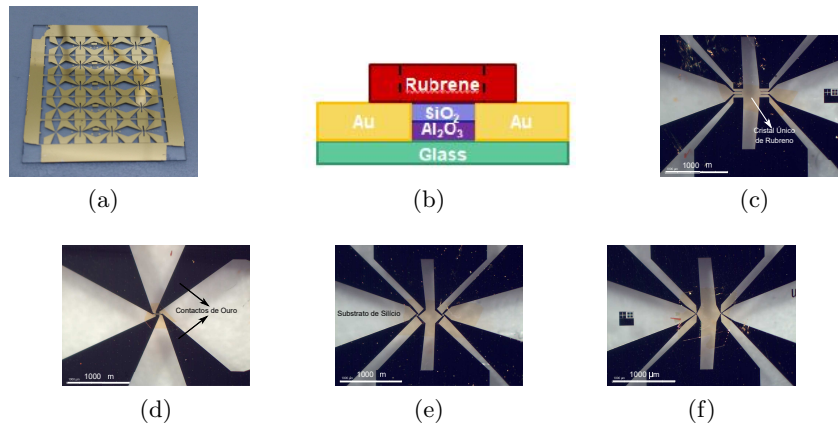


Figura 5.3: Fotografia de uma das substratos fabricados, a) , e representação esquemática em corte das camadas constituintes, b). Em c), d), e) e f), estão representadas microfotografias dos quatro tipos de contactos de ouro preenchidos.

5.2 Espectroscopia

Uma das formas de tentar melhorar o desempenho dos dispositivos optoeletrónicos é compreender o comportamento do rubreno, em particular o mecanismo de geração e difusão do excitão, formação de cargas e mecanismos competitivos. Para tal estuda-se o rubreno a nível espectroscópico nos três tipos de amostras referidos.

As técnicas espectroscópicas utilizadas foram espectroscopia de Absorção Transiente Ultra-rápida (fs-TAS) e Fotoluminescência (PL). As medidas por fs-TAS foram realizadas na Universidade de Berna na Suíça, sob a supervisão do professor Thomas Feurer, e as medidas por PL foram realizadas na Universidade de Aveiro, sob a supervisão da professora Maria Rute André. Assim, os resultados obtidos, análise e interpretação é o resultado do trabalho conjunto destes grupos.

5.2.1 Espectroscopia de Absorção Transiente Ultra-rápida (fs-TAS)

Para uma boa compreensão dos processos induzidos pela radiação eletromagnética num determinado material é necessário o estudo dos passos elementares a um nível molecular com técnicas resolvidas no tempo. A melhor técnica para estudar a dinâmica de um sistema quando interage com a luz é a espectroscopia de absorção transiente, em particular a técnica ultra-rápida, quando se pretendem estudar processos rápidos. Esta técnica possibilita o estudo da dinâmica de processos que ocorrem em escalas temporais de femtosegundos (10^{-15} s) a poucos picosegundos (10^{-12} s). [48] Na secção 3.1 estão demonstrados estes processos no esquema na figura 3.1.

Pode-se chamar à técnica de espectroscopia de absorção transiente ultra-rápida (fs-TAS) a técnica de bomba-sonda. O princípio físico é bombear, isto é, excitar um conjunto de moléculas para estados acima do estado fundamental num exato momento definido no tempo. Subsequentemente a dinâmica do estado excitado é examinada para diferentes tempos de atraso, τ , entre as ocorrências da bomba e sonda. É determinada a diferença entre os espectros de absorção da amostra no estado excitado e da amostra no estado fundamental. É possível obter o espectro da diferença de absorção em função do comprimento de onda e do tempo de atraso, τ . Para cada comprimento de onda, é determinada a diferença de absorção referida, obtendo-se um espectro completo desta grandeza para a gama espectral medida. Com um incremento adequado no tempo de atraso, são obtidos e gravados estes espectros para certos valores de τ , obtendo-se o gráfico 2D. O pulso da bomba que aciona a população do estado excitado no sistema da amostra pode ser produzido por um laser pulsado com pulsos na ordem dos *fs* a poucos *ps*. [48] Na figura 5.4 está representado um esquema deste princípio.

No espectro de diferença de absorção resultante, existe a contribuição de vários processos: branqueamento do estado fundamental, absorção do estado excitado, emissão estimulada e absorção do produto. As contribuições mais notáveis são as duas primeiras. Aquando da excitação da amostra, como uma fração de moléculas é estimulada para estados excitados, o número de moléculas no estado fundamental diminui. Consequentemente, a absorção do estado fundamental na amostra excitada é inferior à da amostra no estado não excitado, o que leva à contribuição de um sinal negativo na gama de comprimentos de onda onde ocorre absorção do estado fundamental (branqueamento do estado fundamental, GSB). Após a excitação podem também existir transições, permitidas óticamente, de estados excitados povoados para outros estados excitados de maior energia, havendo absorção para certos comprimentos de onda. Consequentemente é observado um sinal positivo na gama espectral onde ocorre absorção do estado excitado (ESA). [49]

Sendo uma análise temporal, com esta técnica é também possível determinar o tempo de vida das transições identificadas, avaliando a intensidade dos picos de absorção obtidos na escala temporal. O tempo de vida de transição, por sua vez, possibilita a identificação do tipo de processo que ocorre (secção 3.1) e dos tipos de estados envolvidos (singleto, tripleto). Conhecendo o sistema de energias do material, e com as informações obtidas a partir desta técnica, consegue-se traçar um esquema de níveis de energia com as transições de absorção observadas e os níveis de energia envolvidos, devidamente identificados.

Para o sistema em estudo, rubreno sob a forma cristalina, esta técnica permite a compreensão dos mecanismos de geração e transporte de carga neste material sob a influência de outras camadas orgânicas através do estudo da formação e difusão de excitações neste sistema. A partir desta técnica é possível compreender as condições em que são formados os excitações neste sistema, e determinar a energia e o tempo de vida (que equivale ao comprimento de difusão) dos mesmos. Sabendo quais os mecanismos que ocorrem e quais as condições que aumentam a sua eficiência, é possível controlar melhor o desempenho dos dispositivos excitónicos.

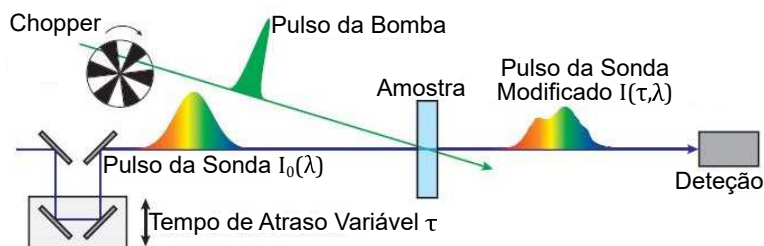


Figura 5.4: Representação esquemática da técnica fs-TAS. Adaptado de [48].

O setup experimental usado para submeter os três tipos de amostras descritos na secção anterior segue uma configuração semelhante à utilizada no estudo realizado no trabalho [50]. Foi usado um sistema amplificador regenerativo de 1 kHz Ti:Safira que gera pulsos de femtosegundos a 800 nm . O feixe é dividido para gerar um feixe da bomba e outro da sonda. O feixe da bomba passa por um cristal de beta boreto de bário ultrafino, no qual a frequência duplica para produzir a excitação a 400 nm , que corresponde a uma energia de radiação compatível com as diferenças de energia entre estados no sistema de energias do rubreno. O feixe resultante é cortado por um *chopper* a um ritmo de repetição de 500 Hz e sincronizado com um amplificador regenerativo de saída. Para a sondagem foi adotado um esquema de detecção de banda larga de referência. Um pulso de luz branca (350 a 700 nm , gama espectral visível, na qual o rubreno absorve) é gerado, e focado numa fração da base de um cristal de CaF_2 de espessura 5 mm . Esta luz é dividida em dois feixes idênticos: o da sonda que é sobreposto com o da bomba na amostra, e o de referência que é enviado através de uma parte do volume da amostra não excitada para corrigir as flutuações da luz branca. O atraso entre os pulsos da bomba e da sonda, τ , é controlado de forma automática. Os pulsos da bomba e da sonda são captados em simultâneo com um sistema detetor de multi-câmara.

Devido ao equipamento utilizado, e às condições subjacentes ao setup experimental desta técnica, as amostras a analisar devem ter como requisito mais que 50% de transmitância, isto é, estas devem transmitir mais de 50% da radiação incidente. Para tal, na fabricação das amostras foram selecionados cristais que apresentavam uma espessura ultrafina (150–250 nm , para uma menor absorção), laminados em vidros de *corning* (ou sobre o filme de $PC_{60}BM$). Para confirmar que as amostras apresentavam os requisitos experimentais foram sujeitos a medidas de transmitância a partir da câmara hiperespectral (*Cytoviva Hyperspectral Imaging System*) disponível na sala de ótica de complexo CICFANO da UA. De notar que para as interfaces a transmitância total incluía a transmitância de cada camada semicondutora, sendo que, no caso da interface rubreno/ $PC_{60}BM$, foi tida em conta a transmitância de 85% do filme de $PC_{60}BM$ depositado, medida no Departamento de Química da UA com recurso a um espectrómetro UV-Vis.

Após a fabricação das amostras, estas foram enviadas para a Universidade de Berna na Suíça duas lamelas com cristais únicos de rubreno (uma com um cristal e outra com cinco cristais), duas laminas com interfaces de rubreno/ $PC_{60}BM$ (uma com uma interface e outra com oito interfaces), e duas lâminas com interfaces de rubreno/rubreno (uma com apenas uma interface e outra com três). Estas amostras foram, então, analisadas pelo Doutor Egmont Rohwer.

Inicialmente, a experiência descrita anteriormente foi executada numa amostra de cristal único de rubreno (microfotografia na figura 5.5), com objetivo de testar a técnica neste material. Os pulsos da bomba e da sonda têm aproximadamente 50 μm de diâmetro, permitindo a medição em vários pontos no mesmo cristal de forma a distribuir a radiação do laser numa tentativa de minimizar qualquer dano que possa causar. A energia da bomba foi mantida em valores baixos (1 nJ por pulso), mostrando uma resposta intensa, mas sem danificar as amostras. A monitorização de uma potencial degradação da amostra quando sujeita a fs-TAS, foi feita através da análise dos espectros de absorção antes e após as medidas transientes. Estes espectros encontram-se representados na figura 5.5. Pela comparação dos dois espectros pode-se observar que a estrutura do cristal não foi comprometida após irradiação com a bomba (o aumento ligeiro da absorção observado no segundo espectro deve-se a flutuações na fonte de luz branca). Concluiu-se que é possível e seguro usar esta técnica para estudar a fotofísica dos cristais de rubreno. Foi, então, usada esta técnica noutras interfaces, nomeadamente nas interface rubreno/ $PC_{60}BM$ e rubreno/rubreno.

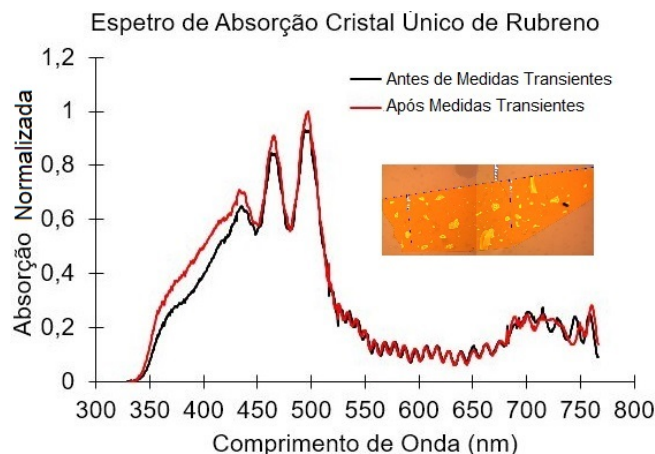


Figura 5.5: Espectros de absorção do cristal único de rubreno no estado fundamental, antes e após medidas transientes e microfotografia da amostra analisada. O espectro de referência e o espectro da amostra foram gravados com um minuto de intervalo entre ambos.

Para proceder à obtenção de um espectro de absorção da amostra em função do comprimento de onda e do tempo de atraso entre os pulsos da bomba e da sonda, através do setup experimental utilizado, fez-se um varrimento constituído por três intervalos de tempo com diferentes incrementos. No primeiro intervalo foram gravados consecutivamente espectros transientes com um incremento de 50 fs até aproximadamente aos 2 ps de atraso, a partir dos quais o incremento aumenta para 1 ps até o atraso entre os pulsos da bomba e da sonda atingir 20 ps . Após este tempo, o incremento passa a ser de 10 ps até se atingir o limite físico do aparelho que monitoriza o atraso, que para o setup utilizado, é de 300 ps . O resultado obtido é traçado numa matriz de duas dimensões com uma escala de cores a representar as variações na absorção (ΔOD) em função do comprimento de onda (eixo vertical) e do tempo de atraso (eixo horizontal). O gráfico obtido está representado na figura 5.6a, complementado pelo gráfico da figura 5.6b (uma ampliação da região dos primeiros 50 fs , para se poder observar melhor a dinâmica do espectro em escalas temporais ultra-rápidas).

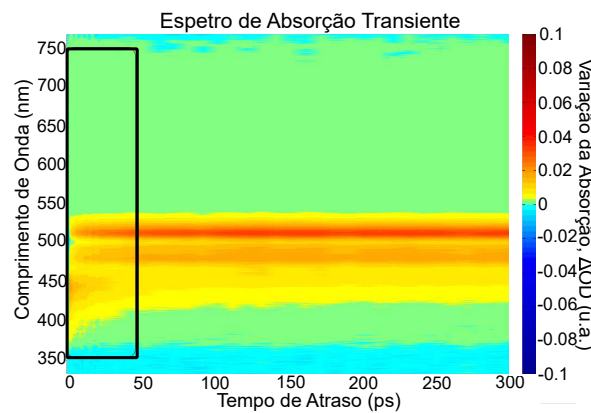
Nos espectros representado na figura 5.6, os picos de variação de absorção são observados através das cores quentes (amarelo, amarelo torrado, laranja e avermelhado) que apresentam variações de densidade de ótica positivas (quanto mais escura a cor, mais intensa é a variação). Tendo em conta o princípio físico desta técnica o sinal positivo significa que a intensidade no espectro da amostra excitada é superior à do espectro da amostra não excitada. Isto significa que um maior número de população de moléculas é excitado no primeiro caso, visto que existe uma maior probabilidade de ocorrer a transição de absorção com a amostra no estado excitado que no estado não excitado.

À primeira vista, são observados três picos de variação de absorção para os comprimentos de onda de aproximadamente 438 , 483 e 510 nm (figura 5.6a). Observando com atenção a figura 5.6b, para o λ de 483 nm , parecem ser visíveis dois picos ao invés de apenas um. Nos primeiros 25 ps (aproximadamente), é observada uma ΔOD a 438 nm , que corresponde à transição de maior energia observada no rubreno. Tal transição apresenta um tempo de vida entre os $5 - 10\text{ ps}$ (tempo a partir de qual a ΔOD começa a diminuir). A partir deste tempo de atraso, começam a observar-se os picos de ΔOD para 483 e 510 nm . A intensidade de ΔOD é bastante superior na transição a 510 nm , o que significa que, apesar desta ocorrer simultaneamente com a transição a 483 nm na escala temporal estudada, o número de moléculas a transitar no primeiro caso é notavelmente superior ao número de moléculas que transita no segundo caso. Esta ocorrência leva à assunção de que as transições

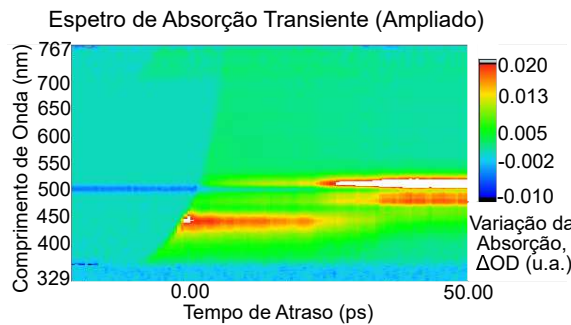
ocorrem para o mesmo nível de energia, mas para estados vibracionais diferentes. Tanto uma transição como a outra têm um tempo de vida superior ao limite físico de medida de setup experimental (300 ps), visto apresentarem continuidade na intensidade da ΔOD para este valor.

É observada coincidência temporal entre o decaimento de intensidade do sinal para a transição a 438 nm e o aumento de intensidade no sinal para as transições a 483 e a 510 nm, o que leva a crer que tais transições estão relacionadas.

Quanto à estrutura do espectro obtido, observa-se que este é estruturado de uma forma semelhante ao espectro de absorção do rubreno no estado fundamental. No entanto os picos do espectro no estado fundamental correspondem aos “vales” do espectro de absorção no estado excitado. Por esta razão, o sinal espectral obtido deve ser interpretado como um sinal de absorção (positivo) amplo não estruturado sobreposto com uma contribuição negativa do sinal do GSB (visto como o inverso do espectro de absorção do estado fundamental).



(a)



(b)

Figura 5.6: Gráficos 2D da absorção em função do tempo de atraso em toda a escala, a) e na escala dos 0 a 50 ps, b) da amostra de rubreno sob a forma de cristal único. A figura b) trata-se de uma ampliação da parte delineada no gráfico da figura a), permitindo uma melhor visualização dos picos obtidos e das respectivas ΔOD , sendo que a cor branca apresentada corresponde a uma ΔOD superior a 0.002.

Para uma análise mais detalhada das amostras, foi realizada a mesma experiência, com duas orientações, normal e a 45° , nos três tipos de amostras em estudo. Para tal ajustou-se a polarização relativa da bomba e do feixe da sonda, e rodou-se a geometria do cristal/interface em relação ao eixo perpendicular à superfície do mesmo. Os três tipos de amostras foram,

então, submetidos às duas configurações experimentais: a configuração normal, em que o ângulo de incidência entre a superfície da amostra e o feixe da sonda é nulo (feixe normal à superfície), e a configuração a 45° , em que o ângulo de incidência é de 45° (feixe faz ângulo de 45° com a superfície).

Antes de se proceder às medidas transientes foram obtidos espectros de absorção dos três tipos de amostras para as duas configurações (figura 5.7) de modo a comparar o comportamento das amostras nas duas.

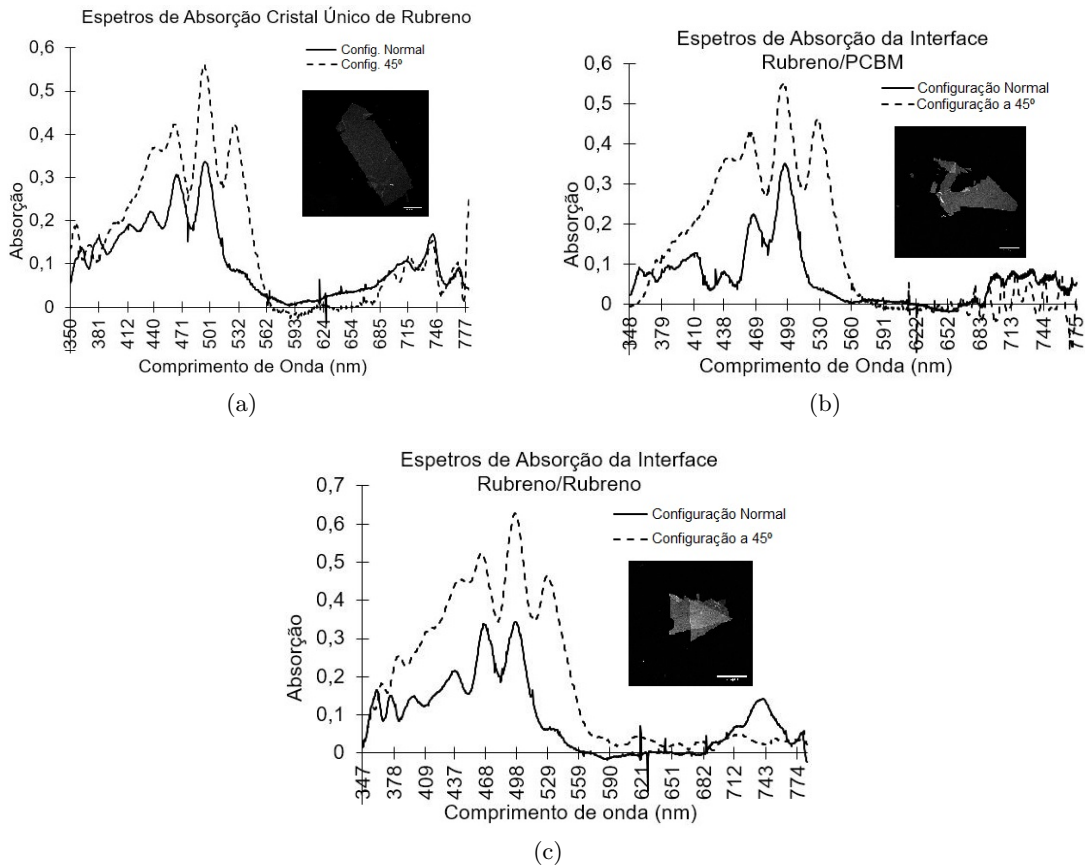


Figura 5.7: Espectros de absorção na configuração normal e a 45° , do cristal único de rubreno, a) e das interfaces rubreno/PC₆₀BM, b), e de rubreno/rubreno, c).

Na configuração normal, o espectro de absorção obtido para o cristal único de rubreno é semelhante aos reportados em [32] e [8], apresentando picos de absorção a aproximadamente 439, 463 e 495 nm. No caso da configuração a 45° , os picos de absorção são mais intensos, visto o percurso ótico ser mais extenso, em particular os picos a 440 e a 530 nm, cuja intensidade aumentou de forma notável. Este aumento deve-se ao facto de a incidência da luz não ser normal com a superfície do cristal (face (a, b)). Com esta incidência não normal, existe polarização da luz segundo a direção *c* do cristal, direção para a qual ocorre a transição de menor energia mais intensa na molécula de rubreno, a aproximadamente 533 nm. [32]

Na interface rubreno/PC₆₀BM para a configuração normal, é um obtido um espectro semelhante ao reportado em [26], com valores de absorção inferiores, em particular no pico a 440 nm. Uma possível causa desta diminuição de intensidade é a espessura ultra fina do cristal, que leva a uma absorção da luz menos eficiente, e conseqüentemente a uma intensidade de absorção menor para cada pico. Seria de esperar um aumento da absorção a partir dos 600 nm, relativamente ao cristal único de rubreno, causado pela causa de absorção do

PCBM. Porém tal não se observa, possivelmente pelo mesmo problema referido. Na configuração a 45° , pelo mesmo facto referido para o caso do rubreno, verifica-se um aumento das intensidades relativas dos picos a 440 e 533 nm .

Na interface rubreno/rubreno observa-se um comportamento idêntico ao de cristal único de rubreno nas duas configurações, visto nesta amostra haver sobreposição do mesmo espectro de absorção.

Para a análise espectroscópica transiente dos três tipos de amostras, a excitação das mesmas foi feita com pulsos de 2 nJ de energia e com um λ de radiação de 400 nm . Na figura 5.8 está representado o gráfico 2D, da variação da absorção em função do comprimento de onda e do tempo de atraso, obtido para a amostra de interface rubreno/rubreno.

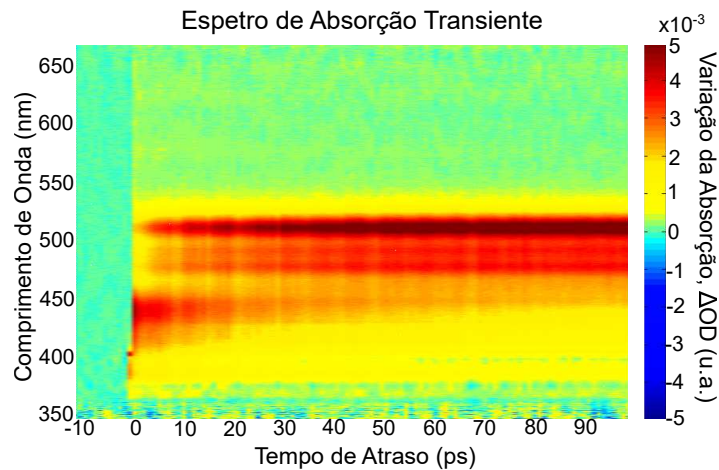
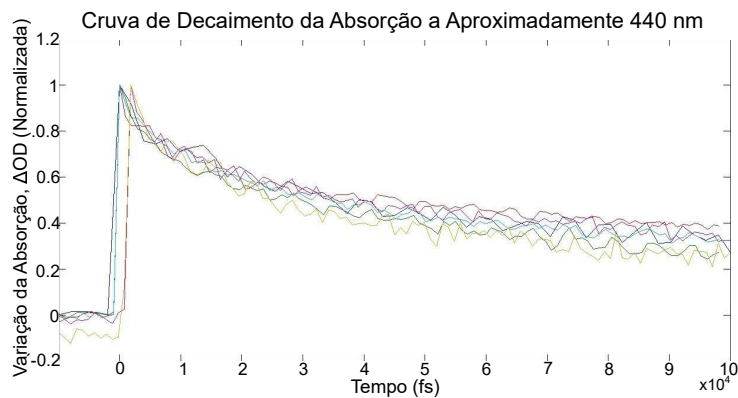


Figura 5.8: Gráfico 2D da absorção transiente da interface rubreno/rubreno em função do comprimento de onda e do tempo de atraso entre os pulsos da bomba e da sonda. Os valores da escala de cores foram calibrados de forma a tornar mais legível a diferença em ΔOD .

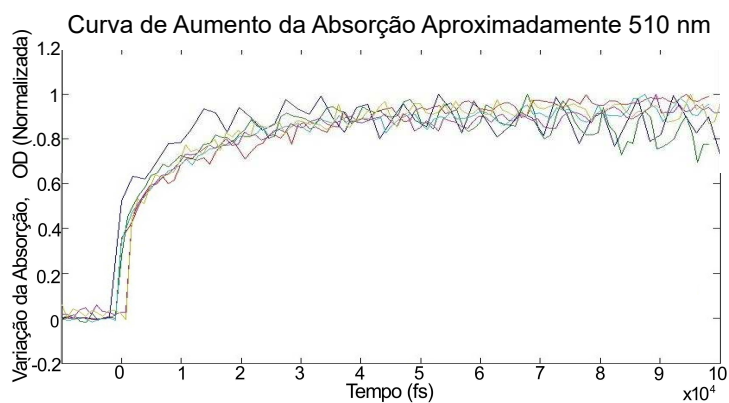
O espectro representado acima é semelhante ao representado na figura 5.6a, com diferença nas escalas temporal e de ΔOD . A primeira foi reduzida na extremidade, de 300 para 90 ps , e a segunda foi calibrada para valores numa ordem de grandeza mais adequada aos valores obtidos. Neste espectro, são observados quatro picos de variação de absorção positiva, a 440, 475, 483 e 510 nm .

São também observáveis, com maior detalhe, o decaimento e aumento das intensidades (ΔOD) dos picos a 440 e 510 nm , respetivamente, relacionados com o despovoamento e povoamento dos estados para os quais ocorre a transição. Já se concluiu que o aumento da intensidade a 510 nm está relacionado com o decaimento da intensidade a 440 nm , visto que existe coincidência temporal entre o início do decaimento desta transição e o início do aumento da intensidade da transição a 510 nm . O tempo de vida desta transição é de aproximadamente 10 ps , determinado a partir do decaimento da intensidade a 440 nm e início da banda a 510 nm (aumento da intensidade da mesma). Na figura 5.9 estão representadas as curvas de evolução temporal da variação de absorção das transições referidas. A partir da observação destas curvas conclui-se que este fenómeno ocorre para os três tipos de amostras ao mesmo ritmo e independentemente do ângulo de observação ou do substrato.

Os espectros de absorção transientes são semelhantes para os três tipos de amostras, logo as mesmas transições ocorrem nas três amostras, sem diferenças na energia das transições e nos tempos de vida dos processos, no rubreno. São observadas transições de absorção a 440, 475, 483 e 510 nm .



(a)



(b)

Figura 5.9: Decaimento da absorção da transição a 440 nm , a), e aumento da absorção da transição a 510 nm , b), para todas as amostras nas duas configurações experimentais.

5.2.2 Espectroscopia por Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia por fotoluminescência é uma técnica não destrutiva utilizada para a caracterização das propriedades óticas e eletrônicas dos semicondutores através da detecção de processos de emissão, aquando da transição de uma molécula de um estado excitado para um estado de menor energia, também chamado de fotoluminescência. Existem dois métodos de espectroscopia por fotoluminescência: fotoluminescência no estado estacionário e excitação da fotoluminescência. No primeiro obtêm-se os comprimentos de onda para os quais ocorre emissão após a excitação a certos comprimentos de onda de excitação, e no segundo obtêm-se os λ de excitação que provocam certas emissões. As informações obtidas são complementares e permitem a descoberta das transições de emissão (radiativas e não radiativas) que ocorrem no material em estudo quando excitado com radiação eletromagnética de certa energia.

A configuração experimental da fotoluminescência no estado estacionário está representado na figura 5.10. Neste setup fixa-se o comprimento de onda de excitação e mede-se a intensidade da emissão (para cada λ) resultante dos processos de transição radiativa da luz absorvida. Para obter o espectro de excitação fixa-se o comprimento de onda de detecção na posição espectral de uma transição (entre estados de energia que nos interesse estudar), e varia-se o λ de excitação. No espectro resultante obtêm-se a intensidade das emissões (cada uma definida pela posição espectral do monocromador de detecção) em função do λ de excitação.

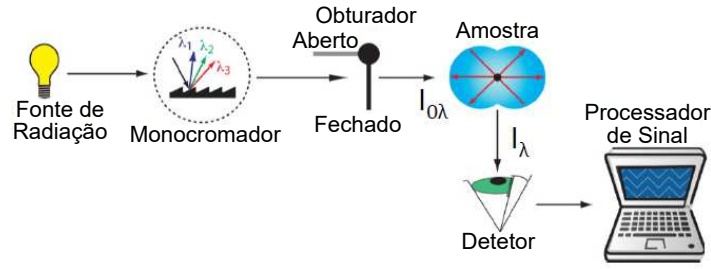


Figura 5.10: Representação esquemática da configuração experimental da técnica de fotoluminescência no estado estacionário. O sinal I_λ (intensidade da radiação eletromagnética após atingir a amostra) vai depender de $I_{0\lambda}$ (intensidade da radiação incidente), do material e da fotoresposta do sistema de detecção. $I_{0\lambda}$ depende do sistema de excitação e pode ser medido e usado para corrigir os espectros de emissão.

Para este método foram enviadas para análise três lamelas preenchidas com uma média de 30 amostras de cada tipo, separadas por lamela. Nesta técnica é requisito experimental a maior área possível para cada amostra, para a captação de um sinal cuja intensidade seja notável.

Os espectros de emissão e de excitação foram registados às temperaturas de 12 e 295 K, utilizando o espectroscópio *Fluorolog3 Horiba Scientific* (Modelo FL3-22), em conjunto com um espectrómetro modular de excitação de dupla grade e com o monocromador de emissão única *TRIAx 320*. A fonte de excitação usada foi uma lâmpada de arco de Xenon com 450 W. Os espectros de excitação foram corrigidos para a distribuição espectral da intensidade da lâmpada com recurso a um fotodíodo detetor de referência. As medidas a temperaturas baixas foram realizadas usando um criostato de ciclo fechado de hélio com um sistema de vácuo medindo $\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar, e um controlador de temperatura (*Lakeshore 330*, com auto-ajuste). As medidas resolvidas no tempo foram executadas usando o espectroscópio mencionado, com uma lâmpada pulsada de Xe-Hg (6 μ s/pulso e com extremidade de 20 – 30 μ s) como fonte de excitação.

De acordo com o espectro de absorção do rubreno (4.2a) a primeira transição de absorção ocorre aos 440 nm, sendo um comprimento de onda adequado para excitar a amostra de forma a determinar se existe ressonância com este comprimento de onda ou emissões com comprimentos de onda superiores. Para determinar o valor adequado para o λ de excitação, procedeu-se à excitação da fotoluminescência, fixando-se o λ de deteção em valores superiores aos picos de absorção do rubreno.

Um dos valores usados foi o de 485 nm, λ para o qual é possível haver emissão. O espectro de excitação encontra-se representado na figura 5.11a, no qual se observa o maior pico de excitação a 360 nm. Assim, excitando-se a amostra a este comprimento de onda, obtém-se o espectro de emissão, representado na figura 5.11b, com o maior pico de emissão a 485 nm. Estes espectros foram obtidos à temperatura ambiente para o cristal único de rubreno, e servem para demonstrar a lógica do procedimento da experiência a que os três tipos de amostras foram submetidos.

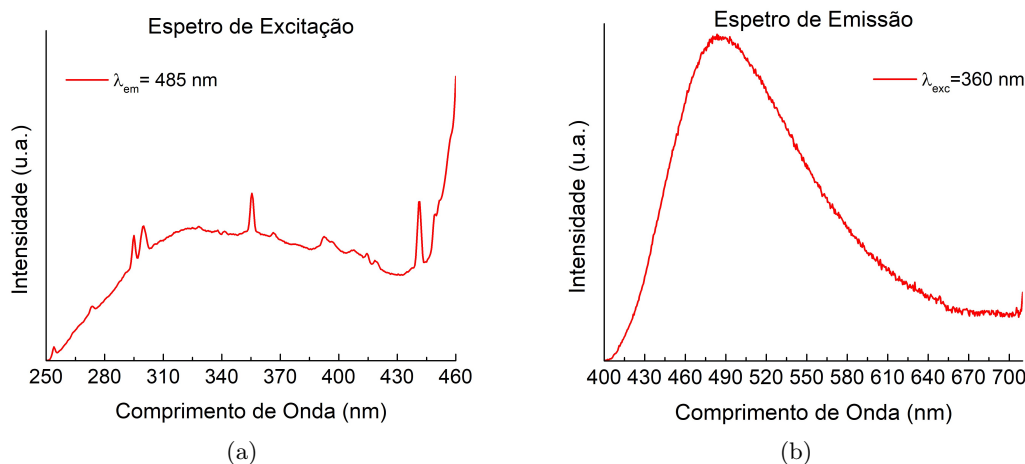


Figura 5.11: Espectro de excitação, com λ de detecção a 485 nm , a,) e de emissão, com λ de excitação 360 nm b), da amostra de rubreno sob a forma de cristal único, obtidos à temperatura de 295 K .

Para melhorar a resolução dos espectros, para cada tipo de amostra estes foram obtidos a 12 K . A temperaturas baixas, as partículas são menos móveis (não há energia suficiente que as excite), permitindo determinar com maior precisão transições de menor energia. À temperatura ambiente as partículas podem ser excitadas termicamente para níveis de energia superiores, sendo mais difícil determinar as transições de menor energia. Como tal, o espectro de fotoluminescência aparece mais estruturado, possuindo maior resolução que permite a melhor identificação dos picos existentes.

Adicionalmente, foram obtidos espectros resolvidos no tempo, através de espectroscopia por fotoluminescência transiente, para a transição de emissão com maior intensidade, para cada amostra, com o objetivo de determinar o tempo de vida da transição, através da curva de decaimento da emissão. A partir desta curva, que descreve uma relação de decaimento exponencial da intensidade de emissão com o tempo de atraso, consegue-se determinar o valor exato do tempo de vida dessa emissão (secção 3.1). Para obter estes espectros, as amostras foram excitadas com a lâmpada pulsada de Xe-Hg a comprimentos de onda de excitação selecionados para dar origem à transição de emissão mais intensa (de cada amostra), cujo valor de λ corresponderia ao valor de detecção. Para cada tempo de atraso entre o pulso da lâmpada e a detecção é gravado um espectro de emissão, tendo sido usados como incrementos de aumento valores de 0.01 a 0.05 ms . Para se obter a curva de decaimento registou-se a intensidade máxima do pico de emissão para cada tempo de atraso.

Nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14 estão representados os espectros de fotoluminescência e as curvas de decaimento do cristal único de rubreno, da interface rubreno/PC₆₀BM, e da interface rubreno/rubreno, respetivamente.

Para a amostra de rubreno sob a forma de cristal único, seguindo o método e lógica explicados através das figuras 5.11a e 5.11b, foram determinadas e observadas emissões a 565 , 582 , 610 e 630 nm . No gráfico figura 5.12b verifica-se de facto um decaimento na intensidade da emissão a 582 nm , que se deve a processos de povoamento e de despovoamento (ver secção 3.1) do estado a partir do qual ocorre a transição de emissão. O tempo de vida da transição determinado foi de $0.059 \pm 0.005 \text{ ms}$.

Para a amostra de interface rubreno/PC₆₀BM, nos espectros de emissão obtidos são observadas emissões a 567 , 582 , 615 e 635 nm . Através da curva de decaimento (figura 5.13b), determinou-se o tempo de vida da emissão a 582 nm , de $0.056 \pm 0.005 \text{ ms}$.

Para a amostra de interface dador/dador de rubreno/rubreno encontra-se um subgráfico com o espectro de emissão normalizado para melhor visualização dos picos. Nesta amostra foram observadas emissões a 568, 575, 611, 625 e 685 nm . Através da curva de decaimento (figura 5.14b), determinou-se o tempo de vida da emissão a 582 nm , de 0.058 ± 0.005 ms .

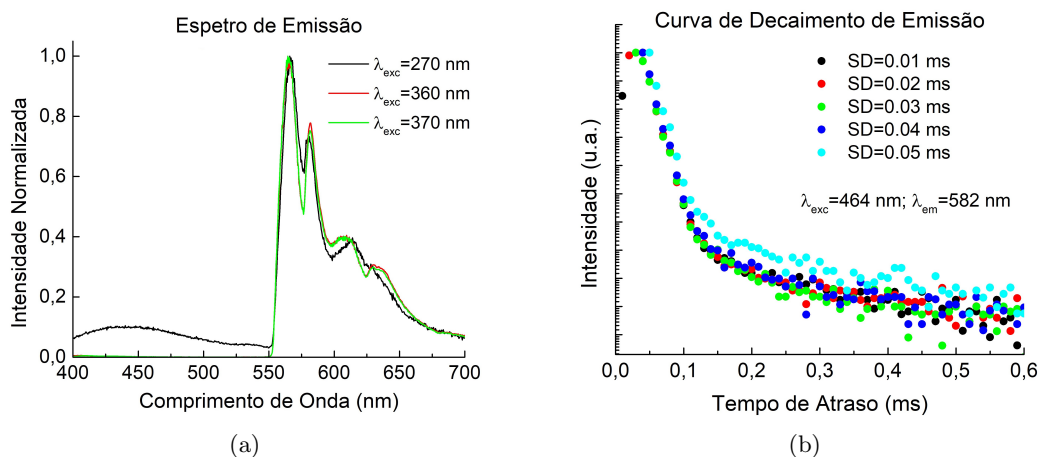


Figura 5.12: Espectro de emissão, a), e curva de decaimento da emissão a 582 nm , após excitação da amostra com um comprimento de onda de 464 nm , b), obtidos a 12 K para o cristal único de rubreno.

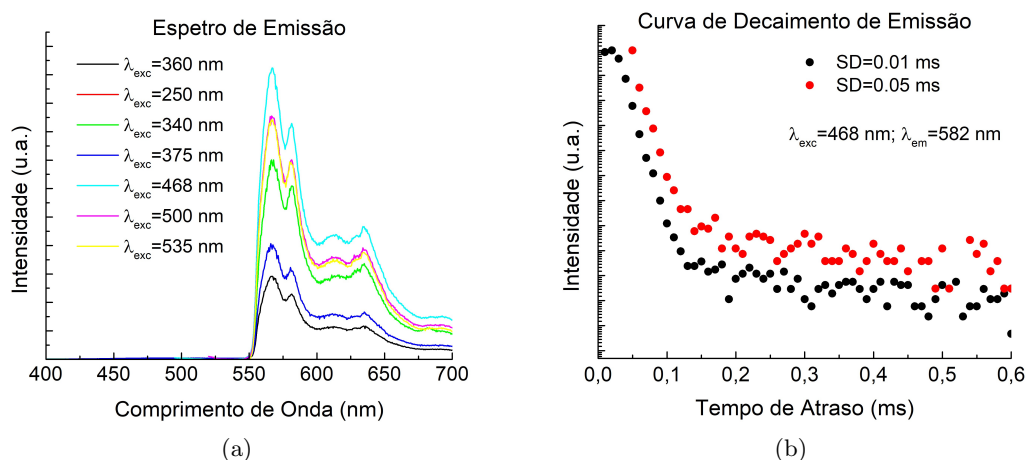


Figura 5.13: Espectro de emissão, a), e curva de decaimento da emissão a 582 nm , após excitação da amostra com um comprimento de onda de 464 nm , b), obtidos a 12 K para a interface rubreno/ $PC_{60}BM$.

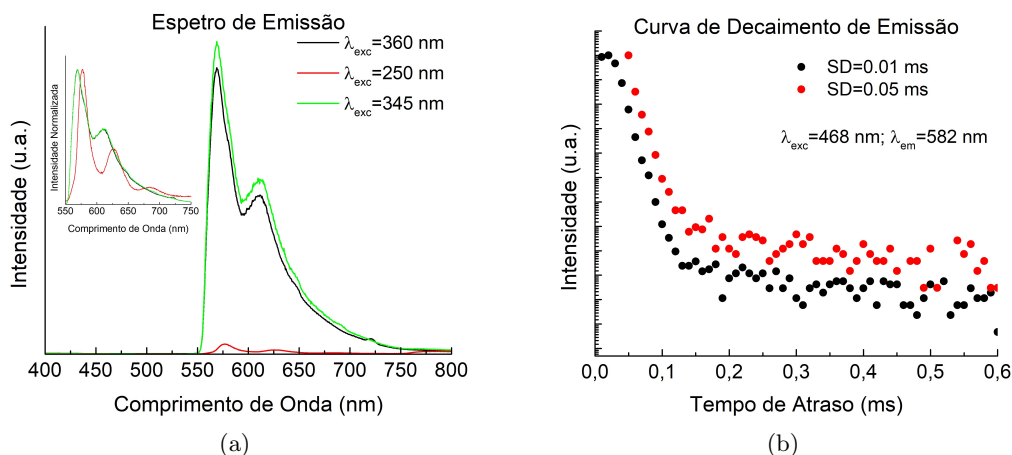


Figura 5.14: Espectro de emissão, a), e curva de decaimento da emissão a 582 nm , após excitação da amostra com um comprimento de onda de 464 nm , b), obtidos a 12 K para a interface rubreno/rubreno.

As transições de emissão comuns aos três tipos de amostras ocorrem para os comprimentos de onda de aproximadamente 567 , 582 e 610 nm . Em relação ao tempo de vida da emissão a 582 nm , pode-se afirmar que é igual para os três tipos de amostras, de 0.06 ms . Ora o facto de os três tipos de amostras apresentarem emissão nos mesmos comprimentos de onda, e de o tempo de vida do estado ser igual para as três amostras, sugere que as transições estudadas ocorrem todas no rubreno, não havendo influência da interface nos tempos de vida do excitão.

5.3 Fotocondutividade

Foi medida a fotocondutividade dos três tipos de amostras, de modo a testar o seu desempenho e comparar os diferentes sistemas. Como referido na secção 2.3, a caracterização e avaliação da fotocondutividade é feita a partir de figuras de mérito como a responsividade e a eficiência quântica externa, e da curva característica I-V, da qual também se extrai a resistência do dispositivo, e se infere a qualidade dos contactos eléctricos.

Para este tipo de análise, o substrato de vidro é colocado num suporte para medidas eléctricas, e acrescentados os contactos com tinta de carbono (tinta condutora e neutra à base de grafite, que não interfere no movimento das cargas quando injetadas) depositada nas extremidades, e uma resina condutora de prata (Circuits Work), depositada por cima da tinta de carbono, mas evitando contactar com o cristal orgânico. As ligações eléctricas entre o suporte e as amostras foram feitas com fio de ouro de espessura de $50 \mu\text{m}$. Na figura 5.15 está representado um esquema do processo descrito.

Para este estudo foram fabricados dezasseis dispositivos rubreno/rubreno em duas lâminas (oito por lâmina), um dispositivo rubreno/PC₆₀BM numa lâmina e três dispositivos de rubreno noutra lâmina. Foram feitas medidas eléctricas em oito amostras de rubreno/rubreno, a única amostra de rubreno/PC₆₀BM, e duas amostras de cristal único de rubreno. Destes dispositivos apenas apresentavam uma resposta de corrente linear (ou parcialmente linear) três de rubreno/rubreno, o de rubreno/PC₆₀BM e um de rubreno sob a forma de cristal único (figura 5.16). O funcionamento dos mesmos foi verificado pela forma das curvas características I-V obtidas. De notar que quatro das amostras de rubreno/rubreno (em cada extremidade do suporte de medidas eléctricas) foram impossíveis de medir, visto não ser possível a conexão dos pins do suporte com o aparelho de medidas. Como o dispositivo de rubreno/PC₆₀BM foi

estudado intensivamente em trabalhos anteriores ([26], [20]), foi fabricado apenas um para comparação.

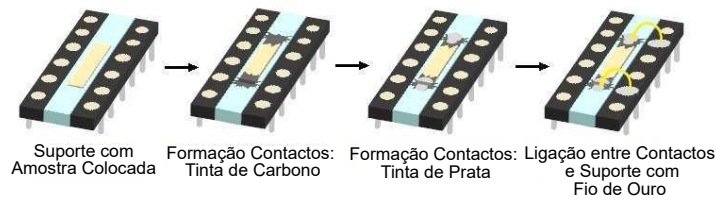


Figura 5.15: Representação esquemática do processo de ligação de contactos que permite a realização de medidas elétricas.

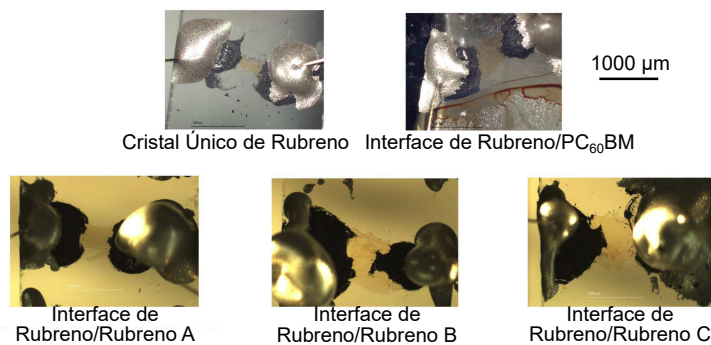


Figura 5.16: Microfotografias dos dispositivos de rubreno sob a forma de cristal único, de interface rubreno/PC₆₀BM, e de interfaces rubreno/rubreno A, B e C, submetidos a análise fotónica.

O setup experimental usado foi montado e configurado no INESC-MN, em Lisboa, e pode ser dividido em duas secções: ótica (figura 5.17 a) e elétrica (figura 5.17 b).

A lâmpada de Hg (*Philips 7748-XHP*, 250 W) emite um feixe (área $\sim 5 \text{ mm}^2$) de radiação com uma larga gama de comprimentos de onda, que é guiado em direção a um monocromador (*Oriel 77325*, com *slits* de entrada e de saída de 3.16 mm). A radiação, é de seguida, transmitida com um comprimento de onda que pode ser selecionado manualmente através de um ponteiro no aparelho, ou automaticamente por *software*. Para focar o feixe transmitido na amostra são usados um conjunto de lentes (de distâncias focais de 50 e 40 cm) e um espelho ajustável. Para assegurar esta focagem é usada uma plataforma ajustável que permite ajustes na altura da amostra. Esta, por sua vez, é colocada no interior de uma caixa, que, quando fechada, apresenta apenas uma abertura circular por cima da amostra, permitindo apenas que o feixe a atinja, evitando fontes de ruído luminoso externas. Por cima da amostra é colocado um fotosensor de calibração de silício (*Thorlabs 5120C*, 400 – 1100 nm, 50 mW), ligado a um suporte deslocável, por via de um servo que roda. Este permite a deslocação rápida e automática do fotosensor para cobrir ou não a amostra. O fotosensor sob a amostra tem dois propósitos: o de medir a intensidade da luz incidente (valor que será usado na determinação das figuras de mérito) através do medidor de potência (*Thorlabs PM100D*), e o de cortar o feixe de luz, permitindo medidas elétricas no escuro. No interior da caixa, a amostra é colocada sobre um suporte ZIF (*Zero Insertion Force*), que permite uma ligação segura sem danificar os pins. Este suporte está ligado eletricamente a uma caixa adaptadora que faz ligação entre os pins e o picoamperímetro (*Keithley 237, High Voltage Source Measure Unit*) através de cabos coaxiais, e que permite a seleção dos pins que se querem medir.

O picoamperímetro, o fotosensor de calibração e respetivo servo, e o monocromador estão ligados a um sistema de controlo via *software*. Este setup encontra-se numa sala escura, sendo a secção ótica e parte da secção elétrica rodeadas de cortinas, para evitar contaminação luminosa.

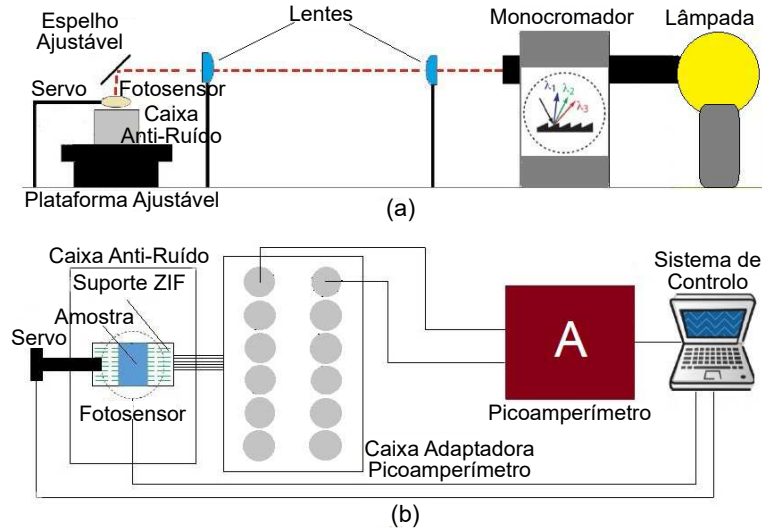


Figura 5.17: Representação esquemática do setup experimental usado para realizar as medições elétricas: secção ótica em a) e secção elétrica em b). Também o monocromador pode ser controlado pelo sistema de controlo.

Para o estudo da fotocondutividade dos três tipos de amostras, foram obtidos a curva característica $I - V$ para os 500 nm (maior pico de absorção no espetro de absorção do rubreno), e os espetros de responsividade e de eficiência quântica externa para a amostras de rubreno, de rubreno/PCBM e de rubreno/rubreno A.

Para a aquisição de curvas $I - V$ não foram usados o fotosensor de calibração e respetivo servo de controlo, estando este fora da zona da amostra, permitindo que o feixe atinja a mesma durante toda a duração da experiência. O monocromador é definido manualmente para o comprimento de onda de 500 nm . O picoamperímetro é usado para aplicar uma tensão nos pins, de -5 a 5 V , com um incremento de 0.5 V , e para medir a corrente gerada pelo dispositivo quando aplicada diferença de potencial aos terminais do mesmo (este aparelho mede com precisão de poucos pA). A medição é feita com dois varrimentos: no primeiro a tensão aplicada é definida para -5 V , até atingir 5 V , e no segundo o processo inverso é feito para obter a curva de retorno. Obtendo uma curva deste género permite a identificação de possíveis defeitos no cristal ou nos contactos elétricos. A resistência do dispositivo pode ser obtida ajustando-se a curva $I - V$ para uma linha reta, cujo declive corresponde ao inverso da resistência.

Para se obter os espetros de responsividade, primeiro definiu-se o comprimento de onda inicial no monocromador (400 nm) e moveu-se o sensor de calibração para o topo da amostra. De seguida, após meio minuto com o feixe a incidir no sensor, aplicou-se uma diferença de potencial de 5 V nos terminais do dispositivo em estudo. Fez-se o registo da corrente gerada ($I_{E_{\text{scuro}}}$), procedendo-se à medida da potência ótica incidente através do fotosensor. Obtida a corrente no escuro, moveu-se o sensor de calibração de forma a permitir que o feixe ilumine a amostra e, após 15 s , aplicou-se novamente uma tensão de 5 V , e registou-se a corrente gerada ($I_{I_{\text{luminado}}}$). Por fim, aumentou-se o comprimento de onda em 10 nm no monocromador e o

processo voltou-se a repetir até perfazer os 700 nm. A área do dispositivo trata-se da área efetiva de iluminação do cristal/interface entre os terminais, e tem como função normalizar a fotocorrente, permitindo a comparação entre dispositivos de diferentes tamanhos. Para os cálculos, este valor foi definido no *software* como um valor arbitrário adequado que será depois corrigido no tratamento de dados. Foi também definida a área do feixe referida. Todo o processo descrito é controlado automaticamente pelo *software* de aquisição. A cada ponto (λ) a responsividade é determinada, automaticamente, através da expressão:

$$R_{fot} = \frac{\frac{I_{fot}}{A_{dispositivo}}}{\frac{P_{opt}}{A_{feixe}}} \quad (5.1)$$

Nas figuras 5.18, 5.19 e 5.20 estão representados as curvas características I-V e os espectros de responsividade obtidos para os dispositivos referidos.

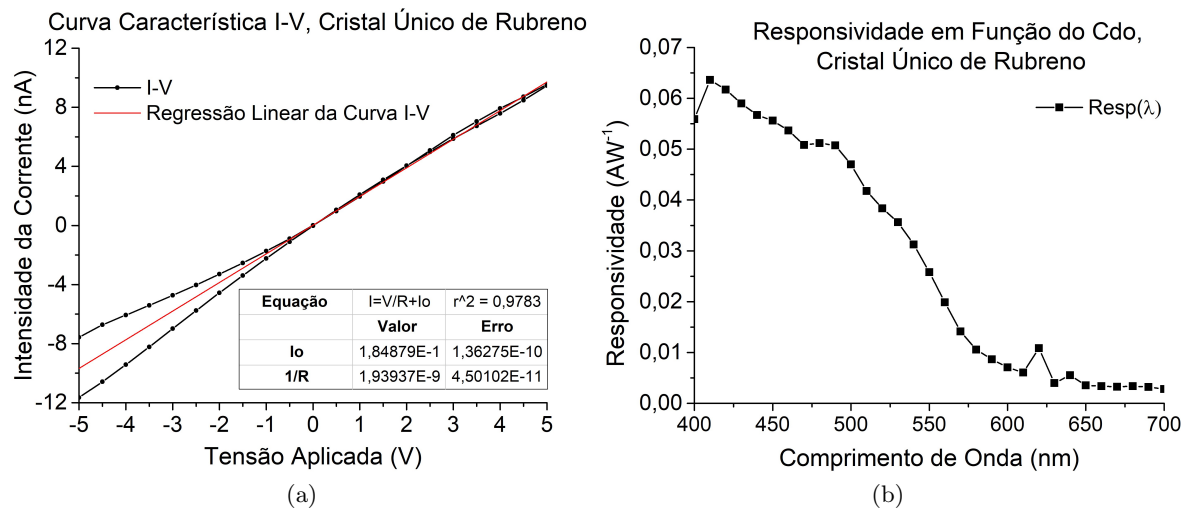


Figura 5.18: Curva característica $I - V$, a), e espectro de responsividade, b), do rubreno sob a forma de cristal único. O valor de resistência obtido foi de $R = 0.5156 \pm 0.0119 \text{ G}\Omega$.

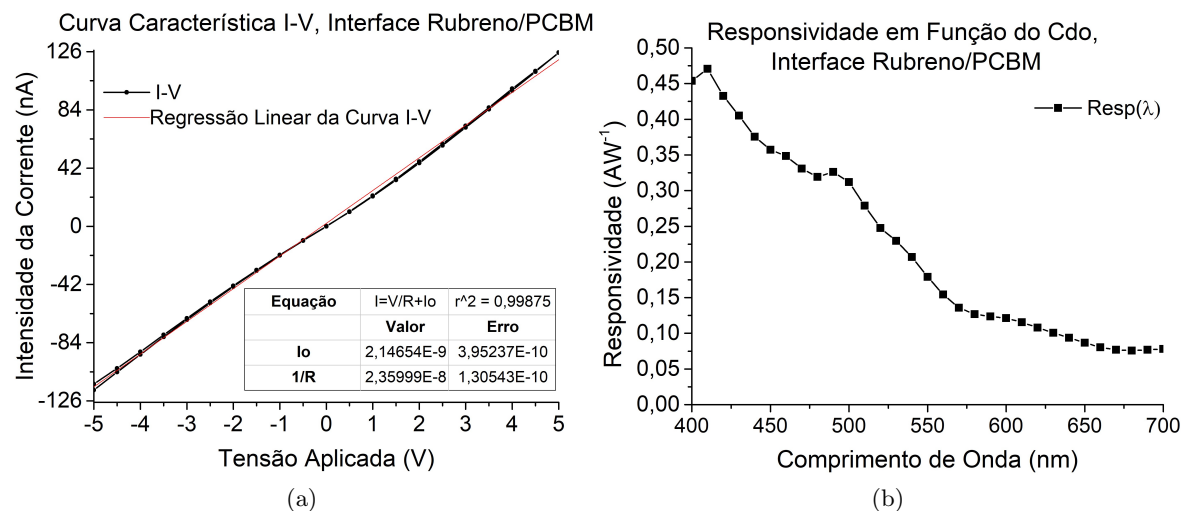


Figura 5.19: Curva característica $I - V$, a), e espectro de responsividade, b), da interface rubreno/PC₆₀BM. O valor de resistência obtido foi de $R = 0.0424 \pm 0.0002 \text{ G}\Omega$.

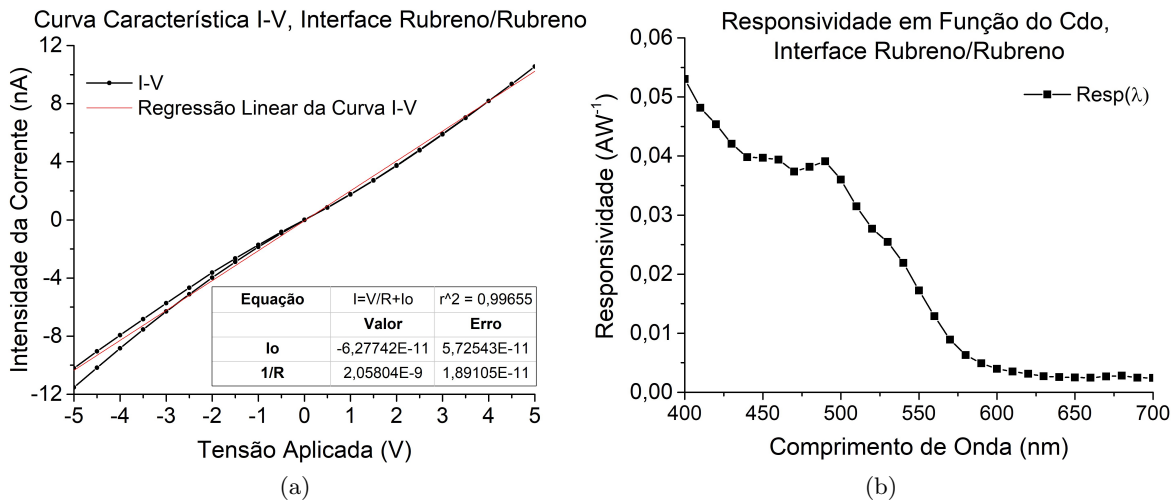


Figura 5.20: Curva característica $I - V$, a), e espectro de responsividade, b), da interface rubreno/rubreno (amostra C). O valor de resistência obtido foi de $R = 0.4859 \pm 0.004 \text{ G}\Omega$.

O espectro da eficiência quântica externa pode ser obtido a partir dos espectros de responsividade, através da expressão:

$$EQE = \frac{hc}{\lambda q} R_{tot} \quad (5.2)$$

Na figura 5.21 está representado o gráfico obtido para os três tipos de dispositivos. De notar que para facilitar a visualização da forma do gráfico e para tornar mais fácil a comparação entre os três tipos de amostras foram usados dois eixos dos y . O da esquerda descreve os valores de EQE para as amostras de cristal único de rubreno e da interface rubreno/rubreno, e o eixo da direita descreve os valores de EQE para a amostra da interface rubreno/PC₆₀BM (amostra cujos valores de responsividade e eficiência são elevados).

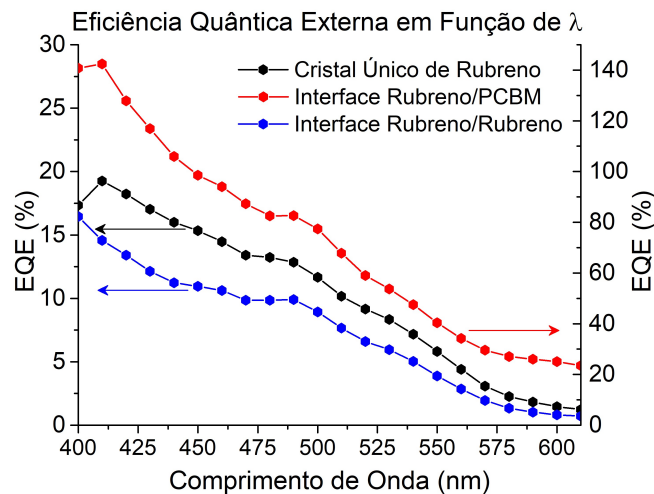


Figura 5.21: Gráficos da eficiência quântica externa em função do comprimento de onda para três tipos de dispositivos.

Nas curvas características $I - V$ obtidas para os três tipos de amostras é observado um aumento da intensidade da corrente com a tensão aplicada aos terminais do dispositivo. A observação de diferenças entre as curvas $I - V$ obtidas através dos varrimentos de tensão entre

–5 e 5 V e vice versa, pode indicar possíveis armadilhas de carga. São também observados, alguns efeitos não ôhmicos, através da não linearidade das curvas, que significa que a corrente é limitada pelos contactos. No caso da amostra de rubreno (figura 5.18a) é observada uma diferença significativa entre as correntes de cada varrimento, sendo que existe acumulação de cargas nos contactos, que limitam a corrente. Esta amostra apresenta uma corrente superior à esperada para as condições que apresenta. Tal deve-se ao facto de superfície do cristal único conter vestígios de tinta de carbono nas arestas de uma extremidade à outra, que conduz a uma maior condução da corrente, visto esta tinta ser condutora e facilitar a mobilidade dos portadores de carga. No caso da amostra de rubreno/rubreno (figura 5.20a) é observada diferença mais ligeira entre as correntes de cada varrimento, e também uma curva não linear, relacionados com defeitos no cristal (fissuras, bolhas de ar) e com contactos não ideais, respetivamente. Por apresentar estes defeitos que baixam a fotocorrente, seria de esperar que, em condições ótimas este dispositivo apresentasse valores de fotocorrente superiores.

Nos espetros de responsividade de cada tipo de amostra os picos individuais são indistinguíveis, sendo que a fotocorrente vai diminuindo com o aumento do comprimento de onda. Para o rubreno sob a forma de cristal único, os espetros obtidos (figura 5.18b) é semelhante à obtida no artigo [26], com a adição de um pico perto dos 625 nm, ocorrendo o maior valor de responsividade a aproximadamente 413 nm. Entre os 513 e os 575 nm observa-se um decaimento da responsividade, atingindo estes valores muito baixos a partir dos 600 nm, o que é esperado num cristal único de rubreno (visto a absorção de radiação neste material ser praticamente nula a partir deste comprimento de onda). O pico adicional a 625 nm deve-se à interferência de ruído luminoso durante o processo de medidas elétricas para este comprimento de onda, possivelmente causado pelo movimento das cortinas no setup experimental, levando a que luz do exterior penetrasse a amostra. O máximo obtido de responsividade foi de 0.064 AW^{-1} , valor dez vezes maior ao valor descrito no artigo referido, justificável pela acumulação de cargas nos elétrodos (contactos não ideais) e pela condutividade extra causada pela existência de vestígios de tinta de carbono ao longo do cristal.

Para a interface rubreno/PC₆₀BM o espetro obtido (figura 5.19b) é semelhante à do cristal único de rubreno em termos de forma para a região 400 – 600 nm, com a adição de uma cauda de responsividade na região 600 – 700 nm relacionada com a cauda de absorção presente no espetro de PCBM na mesma região. O valor máximo de responsividade obtido foi de 0.471 AW^{-1} . Este valor é inferior ao observado nestas interfaces, e justifica-se pelo facto de a corrente ser limitada pelos contactos.

Para a interface rubreno/rubreno o espetro obtido (figura 5.20b) possui uma forma semelhante à do cristal único de rubreno, incluindo a existência do decaimento na região 500 – 600 nm, a partir da qual os valores de responsividade são baixos. O valor máximo de responsividade obtido foi de 0.053 AW^{-1} , considerado baixo, visto a corrente ser baixa por ser limitada pelos contactos.

Pela observação dos espetros de eficiência quântica externa (figura 5.21), verifica-se que a forma dos mesmos se assemelha à forma do espetro de responsividade para os três tipos de amostras (o que faz sentido, visto a eficiência depender diretamente da responsividade). Consoante os valores máximos de responsividade obtidos, foram obtidos valores máximos de eficiência de 15.99 %, 142.46 %, e 16.45 %, para as amostras de rubreno sob a forma de cristal único, de interface rubreno/PC₆₀BM e de interface rubreno/rubreno, respetivamente. Observa-se que a eficiência aumenta do dispositivo de cristal único de rubreno para o dispositivo de interface rubreno/PC₆₀BM, o que é expectável. Observa-se ainda que a eficiência da interface rubreno/rubreno é inferior à do cristal único. A amostra de cristal único apresenta uma fotocorrente superior ao esperado (relativamente aos outros tipos de amostras), devido

às más condições do mesmo, levando a uma responsividade dez vezes superior aos valores observados no rubreno isolado. Isto significa que se este dispositivo apresentasse as condições ótimas teria uma eficiência bastante inferior. Na amostra de rubreno/rubreno, pelo contrário, a fotocorrente poderia ser bastante superior se apresentasse as condições ideais. Logo pode-se sugerir que a interface rubreno/rubreno teria na verdade uma maior responsividade e eficiência que o cristal único de rubreno.

A eficiência no caso da amostra de rubreno/PC₆₀BM possui valores superiores a 100 %. Existem dois motivos possíveis neste tipo de interface que levam a um ganho interno. Um deles é a acumulação de cargas nos elétrodos. Outro é a diferença de mobilidades de carga entre os elétrons e as lacunas ($\mu_h \sim 10 \text{ cm}^2/Vs$, no rubreno, e $\mu_e \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/Vs$ no PC₆₀BM) que faz com que haja uma recirculação de um dos tipos de carga para que haja um equilíbrio total de cargas (o tempo de transição dos dois tipos de carga é também diferente levando a um maior fator de ganho). Em trabalhos anteriores foi determinada como causa de eficiências superiores a 100 % a diferença de mobilidades de carga. [29, 40]

Para se poder comparar os três tipos de amostras, são registados numa tabela as características dos cinco dispositivos analisados: espessura, L, área efetiva, A, e valores de corrente máxima obtido, I_{max} , de resistência, R, de responsividade, R_{tot} , e de eficiência, EQE, a 500 nm. Na coluna da responsividade estão escritos entre parênteses o valores obtidos em [26], visto como valores “teóricos” de comparação neste trabalho.

Dispositivo	L(nm)	A(μm^2)	I_{max} (nA)	R($G\Omega$)	R_{tot} (A/W)	EQE(%)
Cristal Rub.	400	84439.33	9.55	0.52	0.05 (0.004)	11.67
Rub/PC ₆₀ BM	1100	258214.58	125.40	0.04	0.31 (1.00)	77.38
Rub/Rub A	745	98871.42	10.56	0.49	0.04	8.93
Rub/Rub B	705	222796.80	21.15	0.24	0.04	8.69
Rub/Rub C	835	186839.37	32.31	0.13	0.06	14.51

Tabela 5.2: Valores característicos das cinco amostras submetidas a análise fotónica. L e A representam a espessura e área do dispositivo, respetivamente. Os valores das figuras de mérito representados foram obtidos com uma radiação eletromagnética de 500 nm.

A espessura do dispositivo trata-se da espessura das camadas condutoras. De acordo com a lei de Beer-Lambert, quanto maior é esta espessura, maior é a absorvância da amostra quando atingida por radiação eletromagnética. Se existe maior absorção da luz, maior quantidade de fótons são absorvidos pelas moléculas e consequentemente um maior número de moléculas são excitadas, aumentando a intensidade da corrente. O mesmo se pode afirmar em relação à área, quanto maior a área de iluminação, maior número de fótons são absorvidos pela amostra, e consequentemente maior é a intensidade da corrente. De facto, tais relações são verificadas pela observação das primeiras três colunas da tabela (excluindo a de identificação das amostras), tendo em conta que ambos os fatores têm impacto no valor da intensidade da corrente.

O valor da resistência obtida para o cristal único de rubreno foi inferior ao descrito em trabalhos anteriores [26], embora superior ao valor de resistência obtido para a interface rubreno/PC₆₀BM, que apresenta a mesma ordem de grandeza descrita no trabalho referido. Para o caso da interface rubreno/rubreno o valor da resistência varia entre 130 – 490 $M\Omega$, na ordem do valor no cristal único de rubreno, mas inferior. O valor da resistência para o cristal isolado deveria ser superior, enquanto que os valores das resistências obtidos para as interfaces deveriam ser inferiores.

Tendo em conta as condições dos dispositivos e os valores das figuras de mérito obtidos,

existe a possibilidade da fotoresposta aumentar da amostra de rubreno sob a forma de cristal único para a amostra de interface rubreno/rubreno, pelo menos em uma ordem de grandeza na responsividade. Este aumento ocorre também para a interface rubreno/PC₆₀BM, expectável, tendo em conta o que foi estudado em [26]. No entanto, o primeiro caso, ainda em estudo, apresenta um resultado interessante ainda por interpretar.

5.4 Análise e Discussão da Fotoresposta

Nos espectros de absorção transiente ultra rápida, são observadas, nos três tipos de amostras, quatro bandas de absorção a 440, 475, 483 e 510 nm (2.82, 2.61, 2.63, 2.43 eV), que ocorrem no rubreno. A primeira banda ocorre nos primeiros 25 ps aproximadamente, correspondendo à transição de maior energia observada no rubreno, e apresenta um tempo de vida à volta dos 5 ps. Tal significa que esta transição ocorre entre estado fundamental S_0 e o primeiro estado singlete excitado S_1 . Na verdade, tendo em conta que a energia do primeiro estado singlete excitado no rubreno é de 2.23 eV e que a energia desta transição é de 2.82 eV, esta ocorre de S_0 para um estado vibracional de S_1 . Concluiu-se a formação de excitões singlete nos primeiros 5 ps após a fotoexcitação.

As bandas a 475, 483 e 510 nm começam a aparecer à volta dos 5 ps e estendem-se para lá dos 300 ps. O facto de estas transições ocorrerem simultaneamente e das de maior energia apresentarem uma intensidade de ΔOD inferior, sugere que estas transições ocorrem para o mesmo nível de energia, mas para estados vibracionais diferentes. Pelo facto de apresentarem um tempo de vida superior ao previsto para uma absorção, e por apresentarem uma energia semelhante à diferença de energia entre os estados T_2 e T_1 do rubreno ($E(T_2) - E(T_1) = 3.57 - 1.14 = 2.43 eV$) tem-se que estas transições correspondem a transições que ocorrem entre os estados tripleto excitados T_1 e T_2 , representando absorções do estado excitado. Através da observação desta transição concluiu-se a formação de excitões tripleto 5 ps após a fotoexcitação.

Nos espectros é observada coincidência temporal entre as transições referidas, ou seja, o decaimento da intensidade na primeira transição está relacionado com o aumento da intensidade na segunda transição. Isto significa que o povoamento do estado T_1 está relacionado com o despovoamento do estado S_1 , isto é, existe transferência de moléculas entre estes estados através de processos não radiativos. Esta transferência apresenta uma duração de aproximadamente 10 ps. Conclui-se que a formação dos excitões tripleto está relacionada com os excitões singlete formados inicialmente. Estes resultados entram em concordância com a conclusão de que a fotocondutividade do rubreno tem como fonte principal excitões tripleto.

Nos espectros de fotoluminescência, são observadas, nos três tipos de amostras, emissões para os comprimentos de onda de aproximadamente 567, 582 e 610 nm (2.19, 2.13, 2.03 eV), que ocorrem no rubreno. Visto que possuem energias próximas entre si, estas transições ocorrem para o mesmo nível de energia, mas para estados vibracionais diferentes. A energia das transições e o tempo de vida da emissão a 582 nm, igual para as três amostras, e de aproximadamente 0.06 ms, sugere que as transições correspondem a fluorescência tardia entre os estados S_1 e S_0 , sendo que as duas últimas transições são para estados vibracionais de S_0 . Como referido na secção 3.1, a fluorescência tardia resulta de fenómenos de aniquilação de tripleto-tripletto (ATT) ou do cruzamento inter-sistemas inverso entre os estados T_1 e S_1 .

A partir da análise dos espectros obtidos, sabendo as transições radiativas que ocorrem no sistema após a excitação torna-se agora possível desenhar o diagrama de níveis de energia e respetivas transições, do rubreno, para os três tipos de amostras. Inicialmente obtém-se o diagrama da figura 5.22a, no qual são demonstradas apenas as transições radiativas. No diagrama da figura 5.22b são demonstradas todas as transições possíveis de ocorrer, tendo

em conta o que foi observado nos espectros. As transições estão representadas de acordo com o esquema da figura 3.1 na secção 3.1. As transições não radiativas representadas são aquelas abordadas na secção referida. Adicionalmente tem-se a transição não radiativa de aniquilação tripleto-triplete, também abordada na mesma secção.

A questão principal trata-se de qual será o processo não radiativo que permite a “transferência” de moléculas do estado singlete excitado para o estado tripleto excitado. Pelo que foi estudado no capítulo 4 existem dois processos que levam à população do estado T_1 por diferentes “caminhos”, o cruzamento inter-sistemas e a fissão do singlete (FS). O primeiro ocorre numa escala temporal entre $0.1 - 10 \text{ ns}$, enquanto que o segundo ocorre entre $5 - 50 \text{ ps}$ (no rubreno). A formação dos excitões tripleto leva aproximadamente 10 ps . Tendo em conta a escala temporal e a probabilidade de ocorrência de cruzamento inter-sistemas neste material, tem-se que o processo não radiativo que leva à formação dos excitões tripleto é a fissão do singlete, que converte cada excitão singlete em dois excitões tripleto. Tal está de acordo com a relação entre o decaimento da população no estado excitado singlete S_1 e o aumento da mesma no estado excitado tripleto T_1 . No diagrama da figura 5.22b está identificado o processo, que pode ser visto em detalhe na secção 3.2.

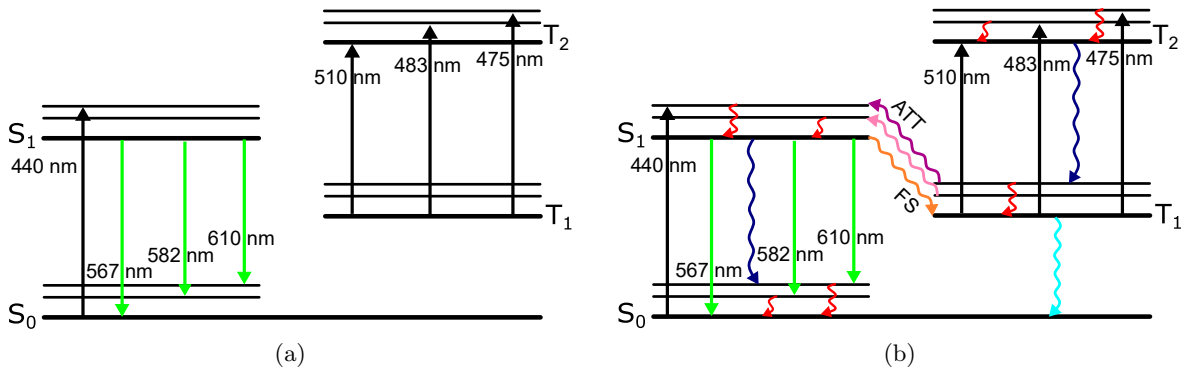


Figura 5.22: Diagramas de energia do rubreno nos três tipos de amostras, apenas com transições radiativas, a), e completo com as transições não radiativas, b).

Através destes resultados, conclui-se que independentemente da interface, e da polarização da luz, ocorre a fissão do singlete no material de rubreno, nos três tipos de amostras. Como referido, os diagramas de energia representados acima representam o rubreno no sistema dos mesmos. Resta compreender o comportamento de cada sistema no total, tendo em conta o comportamento do material do rubreno no mesmo. Para melhor distinguir o comportamento dos três tipos de amostras, foi medida a fotocondutividade de três dispositivos fotocondutores correspondentes a cada amostra. Na secção anterior foi comentado que, comparado com a amostra de cristal de rubreno, as interfaces rubreno/ PC_{60}BM e rubreno/rubreno apresentariam uma fotocondutividade superior caso fossem amostras ideais. Este é o comportamento expectável para a interface dador/aceitador, embora de estranhar na interface rubreno/rubreno (dador/dador).

A nível espetroscópico pode-se afirmar que a amostra de cristal único de rubreno apresenta o comportamento descrito no diagrama de energias da figura 5.22b, que está em concordância com o comportamento descrito no capítulo 4. O fotocondutor correspondente (de monocamada) apresenta o comportamento semelhante ao estudado, porém com uma eficiência superior ao esperado justificada por contactos não ideais e contaminação da superfície. Tendo em conta esta discrepância entre os valores obtidos e os esperados, pode-se afirmar que este dispositivo (caso apresentasse condições ótimas) apresentaria uma eficiência baixa, associada

à fraca eficiência da dissociação do excitão em portadores de carga livres, que leva a uma maior probabilidade de recombinação do mesmo para o estado fundamental.

A interface rubreno/ PC_{60}BM , para além de ser o tipo de interface mais estudado na eletrónica orgânica (dador/aceitador), é umas das interfaces de rubreno mais estudadas, tanto a nível espectroscópico como a nível fotónico. Nesta interface tem-se que os excitões podem se formar no rubreno (como demonstrado) e também no PC_{60}BM (demonstrado em [26] para comprimentos de onda superiores). Os excitões tripleto formados no rubreno difundem até à interface, sendo formados estados adicionais, identificados como estados transferência de carga, CT. A fissão do singlete pode ocorrer ao mesmo tempo que a transferência de carga, visto apresentarem escalas de tempo comparáveis (*ps*). Os excitões tripleto CT formados na interface podem voltar para o estado T_1 no rubreno, podendo recombinar para gerar excitões singlete no estado S_1 , com consequente emissão tardia a partir deste estado para o estado S_0 . Assim, a nível espectroscópico o comportamento desta interface é descrito pelo diagrama da figura 5.22b, com a adição da formação dos excitões CT após difusão na interface, que são transferidos para o PC_{60}BM e de volta para o rubreno. Sem a presença do PC_{60}BM , a conversão do spin, e a fluorescência tardia não seriam eficientes no rubreno sozinho, visto que a aniquilação para formar singletos não seria favorecida. Isto porque no rubreno a população do estado excitado T_1 não seria suficiente para ocorrer ATT eficientemente. O fotocondutor correspondente (bicamada) apresenta o comportamento esperado, descrito na secção 2.3, com uma eficiência superior ao do cristal único de rubreno, não só pela eficiência na conversão do spin, como também pela eficiência na dissociação de cargas relacionada com o estado de transferência de carga e com a existência de um campo elétrico localizado formado pela diferença de cargas entre o rubreno e o PC_{60}BM .

A interface rubreno/rubreno, uma interface dador/dador, ao contrário da interface dador/aceitador, ainda não foi estudada com detalhe, sendo que muito pouco se sabe sobre o comportamento deste tipo de interface em termos espectroscópicos e de fotocondutividade. A nível espectroscópico, o comportamento do rubreno no sistema é o descrito na figura 5.22b. Sendo a interface feita da mesma espécie, ou seja, com níveis de energia localizados ao mesmo nível, seria de esperar no sistema em geral, um comportamento semelhante ao do cristal único de rubreno, havendo formação de excitões nas duas camadas. Ou seja, seria de esperar que esta interface se comporta-se como um cristal único. No entanto, no estudo da fotocondutividade do fotocondutor correspondente, sugere-se uma responsividade pelo menos dez vezes superior à do fotocondutor de monocamada, isto é, sugere-se uma maior eficiência nesta interface. A eficiência total do processo de conversão elétrica depende da eficiência de absorção, da eficiência de difusão do excitão, da eficiência da separação de portadores de carga e da eficiência de capturação dos portadores de carga. Como a absorção ocorre no rubreno nos três tipos de amostras, a eficiência de absorção é semelhante nos três casos. O mesmo se pode afirmar da eficiência de capturação de portadores de carga. Resta avaliar a eficiência de difusão do excitão (sendo uma interface possui esta eficiência) e separação de portadores de carga. A difusão do excitão ocorre de forma semelhante à interface rubreno/ PC_{60}BM , tendo em conta que os fatores de que depende a difusão (ver equação 2.1) são os mesmo para os dois casos, podendo-se afirmar que a eficiência deste mecanismo é semelhante nos dois tipos de interface. A eficiência de separação de portadores de carga deveria ser inferior à da interface rubreno/ PC_{60}BM , uma vez que no caso da interface rubreno/rubreno, não existe um campo elétrico localizado, e a dissociação do excitão é facilitada pelo campo elétrico externo aplicado na extensão do dispositivo, não sendo eficiente. No entanto, os resultados sugerem que esta eficiência é maior do que o esperado, o que pode indicar a ocorrência de mecanismos desconhecidos na interface para tornar este mecanismo mais eficiente. Neste trabalho não se conseguiu determinar e concluir uma explicação para este aumento na eficiência.

6. Conclusão

Neste trabalho procedeu-se à caracterização optoeletrônica de interfaces cristalinas do rubreno, através do estudo e análise da fotoresposta de três amostras com rubreno sob a forma cristalina: cristal único, interface com PC₆₀BM, e interface com dois cristais sobrepostos. Com a compreensão da fotoresposta deste semiconductor, será mais fácil a manipulação do mesmo para aumentar a eficiência dos dispositivos. Para além disso, este estudo contribui também para a compreensão do processo de conversão fotoelétrica nos materiais semicondutores orgânicos.

Através das técnicas de espectroscopia de absorção transiente ultra-rápida e de fotoluminescência foram obtidos os espectros de absorção resolvida no tempo e de emissão dos três tipos de amostras, cuja análise permitiu o desenho do diagrama de energias do rubreno nas amostras, constituído pelas transições de absorção, e de emissão radiativas e não radiativas. Desta forma, obteve-se o comportamento do rubreno único em cada amostra, quando submetido a radiação eletromagnética. Neste material verifica-se a ocorrência do fenómeno da fissão do singlete, provada através da observação da existência de excitações tripleto que coincide temporalmente com a aniquilação de excitações singlete, com um intervalo de aproximadamente 10 *ps*. O comportamento observado está de acordo com o estudo da origem da fotocondutividade no rubreno, e confirma a existência do estado intermédio referido (o estado tripleto) responsável pela fotocorrente tardia observada neste material.

Através de estudos da fotocondutividade das mesmas amostras, fez-se uma comparação dos três tipos de fotocondutores, tendo em conta os valores das figuras de mérito obtidos e esperados para cada um. Como esperado, a eficiência do fotocondutor de interface rubreno/PC₆₀BM é superior à do cristal único. A eficiência da interface rubreno/rubreno é inferior à do cristal único e à da interface rubreno/PC₆₀BM. Tais resultados não são fiáveis, visto as condições dos dispositivos não serem as melhores. Na verdade, a partir da análise dessas condições sugere-se uma fotoresposta de eficiência superior no rubreno único quando adicionada outra camada de rubreno. Pela natureza da interface rubreno/rubreno, esperaria-se que se comportasse como um cristal único de rubreno, com uma eficiência de dispositivo semelhante. No entanto apresentaria uma responsividade pelo menos dez vezes superior. Tal sugere que de um dispositivo para o outro existiria o aumento da eficiência de um dos mecanismos envolvidos na conversão fotoelétrica, que, com o estudo desenvolvido se conclui tratar do mecanismo de dissociação do excitão. Este mecanismo é facilitado através da aplicação de campo elétrico externo, e ou da diferença de cargas na interface que gera um campo elétrico localizado que facilita a separação dos portadores de carga (interface dador/aceitador). Até agora esta teoria tem sido a mais aceite para o aumento da eficiência deste mecanismo. Porém, a sugestão do aumento da eficiência na interface rubreno/rubreno pode indicar a existência de alguma condição ou mecanismo que facilita a dissociação do excitão numa interface dador/dador, que não está relacionada com o campo elétrico localizado. Neste trabalho não foi avançada nenhuma abordagem que tente explicar este aumento, sendo que para tal teriam de ser feitos estudos mais detalhados da interface rubreno/rubreno.

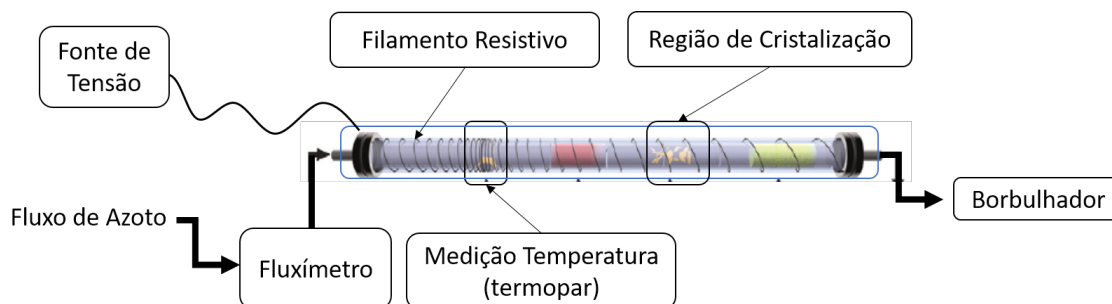
Para trabalho futuro, pretende-se fazer um estudo mais detalhado e completo dos sistemas em questão, nomeadamente da interface rubreno/rubreno. Tal implicará fazer um estudo da fotocondutividade do mesmo para diferentes condições. Também se fará um estudo espectroscópico mais detalhado e extenso de cada tipo dispositivo (limite de comprimento de onda terá de ser superior). As condições experimentais para realização das análises espectroscópicas e de fotocondutividade terão de ser o mais rigorosas possíveis, tal como o crescimento dos cristais e a fabricação dos dispositivos.

A. Deposição por Arraste de Vapor

Procedimento

1. Abrir a torneira de azoto, e calibrar o fluxo de azoto para $100 \text{ mL}/\text{min}$ no fluxímetro (verificar existência através do borbulhador);
2. Ligar a fonte de tensão a 90 V ;
3. Limpeza do forno a altas temperaturas ($\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 30 min ;
4. Alterar a tensão para 62 a 64 V ;
5. Estabilização da temperatura do forno entre $292\text{--}310 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min . Nos primeiros 30 min a temperatura do forno é medida através de um termopar. Após este período de tempo se a temperatura se encontrar no intervalo referido, é retirado o termopar, e a temperatura fica a estabilizar por mais 30 min , Caso contrário, manipula-se a tensão de forma a que a temperatura atinja os valores desejáveis, e deixa-se a nova temperatura estabilizar por 20 min , tempo após qual se faz nova verificação da mesma;
6. Introdução do tubo com pó de rubreno no interior do forno;
7. Crescimento dos cristais durante 20 a 45 min a $292 - 310 \text{ }^\circ\text{C}$;
8. Desligar fonte de tensão;
9. Arrefecimento do forno durante 30 min ;
10. Recolha e escolha de cristais;
11. Limpeza do forno e tubos de vidro com acetona.

Representação Esquemática do Setup



B. Protocolo de Limpeza de Substratos

Vidro

1. Limpeza comalconox (solução 10 g dealconox num L de água destilada) durante 24h;
2. Esfregar o substrato até fazer espuma e de seguida lavar abundantemente com H₂O;
3. Limpeza por ultrassons em H₂O durante 5 *min* (3x);
4. Limpeza por ultrassons em acetona (pureza HPLC) durante 5 *min* (1x);
5. Limpeza por ultrassons em Isopropanol durante 5 *min* (1x);
6. Secagem dos substratos com ar comprimido após banho em isopropanol;
7. Limpeza com UVO durante 15 *min*.

Silício com Contactos de Ouro

1. Limpeza por ultrassons em H₂O durante 1 *min* (1x);
2. Passagem por acetona (pureza HPLC);
3. Secagem dos substratos com ar comprimido;
4. Limpeza por ultrassons em acetona durante 1 *min* (1x);
5. Passagem por isopropanol (pureza HPLC);
6. Secagem dos substratos com ar comprimido;
7. Limpeza com plasma durante 15 *min*.

Bibliografia

- [1] D. B.-W. and F. S.-R., “White organic light-emitting devices for solid-state lighting,” *Advanced Materials*, vol. 16, no. 18, pp. 1585–1595.
- [2] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, “Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 10, p. 102120, 2007.
- [3] Y.-W. Su, S.-C. Lan, and K.-H. Wei, “Organic photovoltaics,” *Materials Today*, vol. 15, no. 12, pp. 554 – 562, 2012.
- [4] W. Brütting, *Physics of organic semiconductors*. John Wiley & Sons, 2006.
- [5] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, and W. Hu, “Organic semiconductor crystals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 422–500, 2018.
- [6] S. T. Roberts, R. E. McAnally, J. N. Mastron, D. H. Webber, M. T. Whited, R. L. Brutchey, M. E. Thompson, and S. E. Bradforth, “Efficient singlet fission discovered in a disordered acene film,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 14, pp. 6388–6400, 2012. PMID: 22432700.
- [7] M. B. Smith and J. Michl, “Singlet fission,” *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6891–6936, 2010. PMID: 21053979.
- [8] H. Najafov, I. Biaggio, V. Podzorov, M. F. Calhoun, and M. E. Gershenson, “Primary photoexcitations and the origin of the photocurrent in rubrene single crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 056604, Feb 2006.
- [9] L. Ma, K. Zhang, C. Kloc, H. Sun, M. E. Michel-Beyerle, and G. G. Gurzadyan, “Singlet fission in rubrene single crystal: direct observation by femtosecond pump-probe spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 8307–8312, 2012.
- [10] M. Petty, *Molecular Electronics: From Principles to Practice*. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications, Wiley, 2007.
- [11] A. Köhler and H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*. Wiley, 2015.
- [12] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, and T.-Q. Nguyen, “Exciton diffusion in organic semiconductors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 1867–1888, 2015.
- [13] G. Lanzani, *The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics*. Wiley, 2012.
- [14] J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu, “Molecular understanding of organic solar cells: The challenges,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, no. 11, pp. 1691–1699, 2009. PMID: 19653630.
- [15] O. Ostroverkhova, “Organic optoelectronic materials: Mechanisms and applications,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 22, pp. 13279–13412, 2016. PMID: 27723323.
- [16] S. M. Menke and R. J. Holmes, “Exciton diffusion in organic photovoltaic cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 499–512, 2014.

- [17] S. Menke, *Exciton Transport in Organic Semiconductors*. PhD thesis, University of Minnesota, 2015.
- [18] C. Liu, K. Huang, W.-T. Park, M. Li, T. Yang, X. Liu, L. Liang, T. Minari, and Y.-Y. Noh, “A unified understanding of charge transport in organic semiconductors: the importance of attenuated delocalization for the carriers,” *Mater. Horiz.*, vol. 4, pp. 608–618, 2017.
- [19] R. A. Yotter and D. M. Wilson, “A review of photodetectors for sensing light-emitting reporters in biological systems,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 3, pp. 288–303, June 2003.
- [20] D. Yang, X. Zhou, and D. Ma, “Fast response organic photodetectors with high detectivity based on rubrene and c60,” *Organic Electronics*, vol. 14, no. 11, pp. 3019 – 3023, 2013.
- [21] L. Yadav, *Organic Spectroscopy*. Springer Netherlands, 2004.
- [22] A. Rao and R. H. Friend, “Harnessing singlet exciton fission to break the shockley–queisser limit,” vol. 2, p. natrevmats201763, 10 2017.
- [23] M. B. Smith and J. Michl, “Recent advances in singlet fission,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 64, no. 1, pp. 361–386, 2013. PMID: 23298243.
- [24] J. Achini and Z. Tao, “Theoretical studies of singlet fission: Searching for materials and exploring mechanisms,” *ChemPlusChem*, vol. 83, no. 4, pp. 146–182.
- [25] P. M. Zimmerman, F. Bell, D. Casanova, and M. Head-Gordon, “Mechanism for singlet fission in pentacene and tetracene: From single exciton to two triplets,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 49, pp. 19944–19952, 2011. PMID: 22084927.
- [26] R. M. Pinto, E. M. S. Macoas, and H. Alves, “Enhanced conductivity and photoresponse at a rubrene single-crystal-pcbm film interface,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp. 3639–3644, 2014.
- [27] M. T. K., M. K. A., L. W. A., D. C. J., and H. R. J., “Connecting molecular structure and exciton diffusion length in rubrene derivatives,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 27, pp. 3689–3693.
- [28] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, “Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 10, p. 102120, 2007.
- [29] R. M. Pinto, W. Gouveia, A. I. S. Neves, and H. Alves, “Ultrasensitive organic phototransistors with multispectral response based on thin-film/single-crystal bilayer structures,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 22, p. 223301, 2015.
- [30] E. M. Fumagalli, *Growth and Physical Properties of Crystalline Rubrene*. PhD thesis, University of Milano-Bicocca, 2012.
- [31] R.-M. M. A., R. Ashwin, B. A. L., and C. A. J., “The intrinsic mechanical properties of rubrene single crystals,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 41, pp. 5548–5552.
- [32] P. Irkhin, A. Ryasnyanskiy, M. Koehler, and I. Biaggio, “Absorption and photoluminescence spectroscopy of rubrene single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 085143, Aug 2012.

- [33] X. Wang, T. Garcia, S. Monaco, B. Schatschneider, and N. Marom, “Effect of crystal packing on the excitonic properties of rubrene polymorphs,” *CrystEngComm*, vol. 18, pp. 7353–7362, 2016.
- [34] D. Braga, N. Battaglini, A. Yassar, G. Horowitz, M. Campione, A. Sassella, and A. Borghesi, “Bulk electrical properties of rubrene single crystals: Measurements and analysis,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 115205, Mar 2008.
- [35] T. Ueba, J. Park, R. Terawaki, Y. Watanabe, T. Yamada, and T. Munakata, “Unoccupied electronic structure and molecular orientation of rubrene; from evaporated films to single crystals,” *Surface Science*, vol. 649, pp. 7 – 13, 2016.
- [36] S. Uttiya, L. Miozzo, E. M. Fumagalli, S. Bergantin, R. Ruffo, M. Parravicini, A. Papagni, M. Moret, and A. Sassella, “Connecting molecule oxidation to single crystal structural and charge transport properties in rubrene derivatives,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp. 4147–4155, 2014.
- [37] S. Tavazzi, A. Borghesi, A. Papagni, P. Spearman, L. Silvestri, A. Yassar, A. Camposeo, M. Polo, and D. Pisignano, “Optical response and emission waveguiding in rubrene crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 245416, Jun 2007.
- [38] L. Chen, J. Lu, G. Long, F. Zheng, J. Zhang, and Y. Zhao, “Optical and transport properties of single crystal rubrene: A theoretical study,” *Chemical Physics*, vol. 481, pp. 198 – 205, 2016. Quantum Dynamics and Femtosecond Spectroscopy dedicated to Prof. Vladimir Y. Chernyak on the occasion of his 60th birthday.
- [39] J. Weinberg-Wolf, *Optical Characterization of Organic Semiconducting Single Crystals*. PhD thesis, University of North Carolina, 2006.
- [40] H. Alves, R. M. Pinto, and E. S. Maçôas, “Photoconductive response in organic charge transfer interfaces with high quantum efficiency,” *Nature communications*, vol. 4, p. 1842, 2013.
- [41] V. Podzorov, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson, “Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 11, pp. 1739–1741, 2003.
- [42] H. Najafov, B. Lyu, I. Biaggio, and V. Podzorov, “Investigating the origin of the high photoconductivity of rubrene single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 125202, Mar 2008.
- [43] O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, S. Shcherbyna, R. F. Egerton, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, and J. E. Anthony, “Bandlike transport in pentacene and functionalized pentacene thin films revealed by subpicosecond transient photoconductivity measurements,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035204, Jan 2005.
- [44] F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, K. P. H. Lui, J. E. Bullock, and J. E. Anthony, “Picosecond transient photoconductivity in functionalized pentacene molecular crystals probed by terahertz pulse spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 227403, Nov 2002.
- [45] H. Najafov, B. Lyu, I. Biaggio, and V. Podzorov, “Two mechanisms of exciton dissociation in rubrene single crystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 18, p. 183302, 2010.

- [46] A. Ryasnyanskiy and I. Biaggio, “Triplet exciton dynamics in rubrene single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 193203, Nov 2011.
- [47] C. Yuanzhen, L. Bumsu, F. Danni, and P. Vitaly, “The origin of a 650 nm photoluminescence band in rubrene,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 45, pp. 5370–5375.
- [48] F. Kanal, *Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy - Technical Improvements and Applications to Ultrafast Molecular Phenomena*. PhD thesis, University of Würzburg, 2015.
- [49] R. Berera, R. van Grondelle, and J. T. M. Kennis, “Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems,” *Photosynthesis Research*, vol. 101, pp. 105–118, Sep 2009.
- [50] A. Sciortino, A. Madonia, M. Gazzetto, L. Sciortino, E. J. Rohwer, T. Feurer, F. M. Gelardi, M. Cannas, A. Cannizzo, and F. Messina, “The interaction of photoexcited carbon nanodots with metal ions disclosed down to the femtosecond scale,” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 11902–11911, 2017.