

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

**“Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base
de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância
Magnética Detectada Eletricamente”**

Jorge Antonio Gómez Luna

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP como
parte das exigências para a obtenção do título de
Doutor em Ciências, Área: Física Aplicada à
Medicina e Biologia

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

**“Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base
de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância
Magnética Detectada Eletricamente ”**

Jorge Antonio Gómez Luna

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP como
parte das exigências para a obtenção do título de
Doutor em Ciências, Área: Física Aplicada à
Medicina e Biologia

Orientador: Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Gómez Luna, Jorge Antonio.

“Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente”.

156 p.: il.; 30 cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo. Área de Concentração: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

Orientador: **Carlos Frederico de Oliveira Graeff.**

1. Ressonância Magnética Eletrônica.
2. Ressonância Magnética Detectada Eletricamente.
3. Transporte Eletrônico em Semicondutores Orgânicos.
4. Dispositivos Opto-eletrônicos.
5. Magneto-resistência.

A Paloma Antonia.

Agradecimentos

Ao Dr. Prof. Carlos F. O. Graeff, meu orientador, pela inestimável orientação, pelas oportunidades apresentadas e, principalmente, pelas diretrizes seguras que me fizeram alcançar meus objetivos.

Ao Prof. Dr. Mario Favre da PUC de Santiago de Chile pela motivação para viajar ao Brasil para realizar o doutorado.

Ao Dr. Frank Nüesch, ao Prof. Dr. Ivo Hümmelgen e ao Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets, pelos trabalhos em colaboração e valiosas discussões.

Ao amigo Prof. Dr. George Barbosa, pelo inestimável apoio quando cheguei ao Brasil e pelo suporte nos estudos iniciais de RMDE.

Ao amigo Dr. João Borin, pelo inestimável suporte nos estudos de dosimetria e pela ajuda em todas as horas.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Baffa Filho, pela sua atenção e constante apoio.

Aos colegas do grupo de pesquisa, pelo bom ambiente de trabalho e pelas discussões oportunas. Em especial, ao Carlão, Rondinelli, Dra. Angela, Dr. Felipe, Jair, Flavio, José, Luiz Carlos e Sergio e aos outros colegas que já fizeram parte deste grupo, Dr. João Borin, Prof. Dr. Marcelo Mulato, Prof. Dra. Mariselma, Dr. Marcelo Caetano, Arthur, Juliana e Cecília pela amizade, pelas discussões e pela ajuda em todas as horas.

Aos técnicos Carlos Alberto Brunello, Élcio Aparecido Navas, Lourenço Rocha, José Luiz Aziani, Sérgio Oliveira Bueno da Silva, Eldereis de Paula, Adriano Batista da Costa,

Adriano de Jesus Holanda, André Filipe de Assunção e Brito e Fábio José Morati, por todo o suporte e amizade que ofereceram.

Aos meus colegas do programa FAMB pela sua amizade e proveitosas discussões.

A todos meus amigos, especialmente aos que mais me apoiaram durante meus estudos: Ana Paula, Ana Maria, Ana Carla, Ana Claudia, Marino, Ana Cecilia, Carlão, Rondinelli, João, Rodrigo Feitosa, Rodrigo Ceballos, Antoine, Tadeu Kubo, Maximiliano Rivera, Luis Sebastian Caballero, Francisco Suzuki, Patricio Lagos, Rodrigo Rotta, Cassio Sartorio, Mônica, Marina, Luciana, Luiz Carlos da Silva Filho, Douglas, Mayler e Rondes.

Aos meus familiares, especialmente aos meus pais Jorge e Clara e à minha irmã Lorena, por todo o apoio, amor e carinho.

À Paloma e Luciano pelo constante amor, motivação e alegria.

À Ana Paula, por todo seu amor e companheirismo.

Por último, mas não menos importante, ao CLAF e ao CNPq pela bolsa de doutorado.

Resumo

Este trabalho de tese apresenta novas evidências experimentais que ajudam no conhecimento atual das propriedades de transporte em semicondutores orgânicos, aprofundando o conhecimento dos processos de condução dependentes de spin em dispositivos eletrônicos baseados nestes materiais. O trabalho apresentado pode ser dividido em dois temas principais, o primeiro relacionado ao aumento das qualidades espectroscópicas da técnica de ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE) por meio de um estudo da dependência do sinal vetorial de RMDE em função da frequência do campo magnético de modulação. O segundo tema, encontra-se relacionado aos efeitos de campos magnéticos externos na condutividade de semicondutores orgânicos.

Através de uma análise de fase cuidadosa do sinal vetorial de RMDE foi demonstrado que o espectro de RMDE de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) baseados em alumínio (III) 8-hidroxiquinolina (Alq_3) pôde ser separado em dois sinais componentes com fatores-g de: $g_n = 2,007$ e $g_e = 2,0035$. O espectro de RMDE de OLEDs baseados em Alq_3 foi atribuído ao processo de formação de éxcitons, e os sinais componentes foram atribuídos ao par precursor do éxciton, um à ressonância em ânions de Alq_3 , enquanto que o outro a estados catiônicos no Alq_3 .

Foi demonstrado que a utilização de diferentes frequências de modulação de campo magnético aumenta a resolução temporal do sistema de detecção de RMDE, não influenciando os valores dos parâmetros espectroscópicos dos sinais. Desta forma, foi observado que os sistemas ou processos dependentes de spin diferentes que dão origem ao sinal de RMDE de OLEDs baseados em Alq_3 , têm uma diferença entre os tempos de

resposta menor que 6.0×10^{-7} s.

Neste trabalho se propõe um modelo de circuito para simular a origem do sinal de RMDE de OLEDs baseados em Alq₃. Os resultados deste modelo têm uma grande concordância com os resultados experimentais, observando-se que os dois sistemas ou processos de spin diferentes que dão origem ao sinal, podem ser representados por uma combinação paralela de capacitâncias e “resistores” que tomam a forma de funções gaussianas em condições de ressonância magnética. A generalidade deste modelo indica que ele poderia ser utilizado em outros problemas de transporte dependentes de spin de outros dispositivos eletrônicos orgânicos, inorgânicos ou híbridos (inorgânico-orgânico).

Resultados de estudos de RMDE de OLEDs baseados em Alq₃, dopados e não dopados, em baixas temperaturas (até 100 K), mostraram que no OLED dopado com rubreno pode existir um mecanismo de formação de éxcitons similar ao já observado para o OLED dopado com DCM-TPA, indicando que o mecanismo de formação de éxcitons no OLED dopado com rubreno seria uma reação direta entre um elétron no Alq₃ com um buraco aprisionado no dopante.

Foram observados efeitos do campo magnético na condutividade de dispositivos baseados em semicondutores orgânicos demonstrando a ocorrência do fenômeno de magneto-resistência (MR) em dispositivos orgânicos e híbridos (orgânico – inorgânico). Estes estudos mostraram que a melhor forma de detecção destes efeitos é através do monitoramento da resistência em função do tempo sob a aplicação de campos magnéticos externos.

Para os dispositivos baseados em Alq₃, OLEDs dopados e não dopados e um dispositivo e-only, foi observada somente MR negativa, enquanto que para um dispositivo h-only foi observado um novo efeito quase constante e positivo. Para campos magnéticos aplicados de até 1 T, os dispositivos unipolares mostraram baixos efeitos de campo

magnético na condutividade alcançando MR de até 0,08%, enquanto que os OLEDs mostraram efeitos maiores alcançando MR de até 3,2%.

Apesar do mecanismo exato que origina os efeitos de campo magnético na condutividade de semicondutores orgânicos ainda permanecer desconhecido, os resultados apresentados neste trabalho indicam que este fenômeno não está relacionado com a formação de éxcitons.

Abstract

This thesis presents new experimental evidences that can improve the current knowledge of the transport properties in organic semiconductors, particularly the spin dependent conduction processes in electronic devices based in those materials. This work can be divided in two main subjects, the first one related to the increasing in the spectroscopic qualities of the electrically detected magnetic resonance (EDMR) technique and the second one related to the external magnetic field effects in the conductivity of the organic semiconductors.

Using a careful phase analysis of the vectorial EDMR signal it was demonstrated that the aluminium (III) 8-hydroxyquinoline (Alq_3)-based organic light emitting diodes (OLEDs) spectrum can be separated in two component signals with different g-factors: $g_h = 2,007$ and $g_e = 2,0035$. The EDMR spectrum of Alq_3 -based OLEDs was attributed to the exciton formation process and the component signals were attributed to the resonance in Alq_3 anions (electrons) and in cationic states (holes) into Alq_3 .

It was demonstrated that the use of different magnetic field modulations frequencies (MFMF) improves the temporal resolution of the EDMR system detection. It was observed that the difference in the lifetime of the two EDMR signal components is smaller than 6.0×10^{-7} s.

We proposed a novel circuit model to explain the observed EDMR signals. Results from this model are in agreement with the experimental results showing that the EDMR signal of Alq_3 -based OLEDs comes from two different spin systems that can be represented by a parallel combination of capacitance and resistances which acquires a Gaussian form in

magnetic resonance conditions. The simplest circuit model indicates that it can be used in other spin-dependent transport problems of different electronic devices (organic, inorganic or hybrid) studied by EDMR experiments.

Results from a EDMR investigation of the effects of dye doping on spin dependent exciton formation in Alq₃-based OLEDs at low temperatures (up to 100 K) showed that the Rubrene dye doped Alq₃-based OLEDs presents a similar mechanism for exciton formation that the DCM--TPA doped OLED indicating that the recombination occurs by a direct reaction between an electron in the Alq₃ and a hole into the dopant.

Magnetic field effects in the conductivity of organic semiconductors based devices were observed, showing the existence of the magnetoresistance (MR) phenomena in both organic and hybrids (organic-inorganic) devices. The studies showed that the best way to detect this effects is by monitoring the resistance as a function of time under the application of different magnetic field pulses.

Only negative magnetoresistance was observed for the Alq₃-based devices: undoped and dye doped OLEDs and an electron only device. A very small, positive and almost constant MR was observed in the hole-only device. For the unipolar devices were observed small magnetic field effects in the conductivity reaching a MR= 0.08%. The OLEDs showed bigger effects reaching a MR= 3.2%.

Despite the exact mechanism that origins the magnetic field effects in the conductivity of organic semiconductors remains unknown the results presented in this thesis indicates that this phenomena is not related to the exciton formation.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Alq ₃	Tris-8(hidroxiquinolinolato) de alumínio
A_{pp}	Amplitude pico a pico
C60	Fulereo
CuPc	Ftalocianina de cobre
ΔH_{pp}	Largura de linha pico a pico
DCM-TPA	4-(dicianometileno)-2-metil-6-{2-[(4-difenilamina)-fenil]etil}-4H-pirano
DPPH	2,2-Difenil-1-Picrilhidrazil
e-only	Dispositivo unipolar de elétrons
ETL	Camada transportadora de elétrons
FTO	Óxido de estanho (SnO ₂) condutor, transparente, dopado com flúor
h	Constante de Plank
\hbar	Constante de Plank dividido por 2π
H_M	Amplitude do campo magnético de modulação
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
h-only	Dispositivo unipolar de buracos
HTL	Camada transportadora de buracos
ITO	Óxido de estanho e índio
k_B	Constante de Boltzmann
KSM	Modelo de RMDE proposto por Kaplan, Solomon e Mott
LUMO	Orbital molecular não-ocupado de menor energia
MEH-PPV	Poli[1-metóxi-4-(2-etilhexilóxi)-fenilenovinileno]
MR	Magneto-resistência
NPB	N,N'-di(naftaleno-1-yl)-N,N'difenil-bezidina
OFET	Transistor orgânico de efeito de campo
OLED	Diodo orgânico emissor de luz
PDO27FV	Poli(9,9-dioctil-2,7-fluorenilenoivinileno)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estireno sulfonato)
PPV	Polifenilenovinileno
R_0	Raio crítico de Föster

RMDE	Ressonância magnética detectada eletricamente
RMDEL	Ressonância magnética detectada por eletroluminescência
RMN	Ressonância magnética nuclear
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
Rubreno	5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno
SMS	Semicondutor – metal – semicondutor
Teflon	Poli(tetrafluoroetileno)
ZnPc	Ftalocianinas de zinco
α -NPD	N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)-1,1'bifenil-4,4diamina
β	Magneton de Bohr
χ_m	Susceptibilidade magnética
η_{EL}	Eficiência quântica da eletroluminescência
η_{MAX}	Eficiência quântica interna máxima
η_{PL}	Eficiência quântica da fotoluminescência
η_{TE}	Eficiência de transferência energética
μ	Permeabilidade magnética
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo

Lista de Figuras

Figura 4.1: Desenho esquemático dos níveis de energia dos diodos unipolares e bipolares estudados	33
Figura 4.2: Representação esquemática do transistor híbrido (orgânico-inorgânico) [p-Si / Sn / PDO27FV / Al] em arquitetura vertical.....	36
Figura 4.3: Equipamento de RMDE.....	38
Figura 4.4: Esquema do circuito de detecção do sinal de RMDE	40
Figura 4.5: Medidas experimentais de RMDE com varreduras <i>up</i> e <i>down</i> do OLED convencional baseado em Alq ₃	46
Figura 4.6: Estudo da potência de microondas em experimentos de RMDE do OLED convencional de Alq ₃	48
Figura 4.7: Montagem experimental do equipamento de detecção dos efeitos do campo magnético em dispositivos orgânicos.....	49
Figura 5.1: Detecção em quadratura do sinal de RPE ou de RMDE feita pelo detector lock-in.	54
Figura 5.2: Detecção em quadratura do sinal de RMDE feita pelo detector lock-in produzida por dois processos de spin diferentes.....	56
Figura 5.3: Sinal de RMDE típico do OLED de Alq ₃	57

Figura 5.4: Sinal de RMDE típico do OLED de Alq ₃ para duas fases diferentes.....	59
Figura 5.5: Fator-g calculado experimentalmente dos sinais de RMDE em função da fase para frequências diferentes do campo magnético de modulação.....	60
Figura 5.6: Amplitudes pico a pico dos sinais de RMDE detectados do OLED de Alq ₃ como função da frequência de modulação utilizada para adquirir o sinal.....	63
Figura 5.7: Modelo de circuito do OLED convencional de Alq ₃ proposto pra simular a origem do sinal de RMDE.....	64
Figura 5.8: Sinal de RMDE normalizado do OLED dopado com rubreno para duas temperaturas diferentes, 100 K e temperatura ambiente (295 K).....	72
Figura 5.9: Amplitude pico a pico normalizada do sinal de RMDE em função da temperatura para os diferentes OLEDs estudados.....	73
Figura 5.10: Curvas corrente – voltagem do OLED de Alq ₃ com diferentes campos magnéticos externos aplicados.....	81
Figura 5.11: Detalhe das curvas curvas corrente – voltagem do OLED de Alq ₃ com diferentes campos magnéticos externos aplicados.....	82
Figura 5.12: Curvas de magneto-resistência do OLED de Alq ₃ para diferentes voltagens de operação.....	83
Figura 5.13: Resistência em função do tempo do OLED de Alq ₃	85
Figura 5.14: Resistência em função do tempo do OLED de Alq ₃ sob a aplicação de diferentes campos magnéticos (voltagem de operação de 3V).....	86

Figura 5.15: Resistência em função do tempo do OLED de Alq ₃ sob a aplicação de diferentes campos magnéticos (voltagem de operação de 6V).....	87
Figura 5.16: Curvas de MR do OLED de Alq ₃ e do OLED dopado com rubreno construídas a partir das mudanças da resistência dos dispositivos produto da aplicação de diferentes pulsos de campos magnéticos.	89
Figura 5.17: Resistência em função do tempo do dispositivo unipolar h-only sob a aplicação de diferentes campos magnéticos.....	90
Figura 5.18: Estruturas estudadas com o objetivo de comprovar a ocorrência do fenômeno de MR somente no polímero PDO27FV. a) [FTO / PEDOT:PSS / PDO27FV / Al] e b) [Ga-In / Si (tipo-p) / Sn / Ga-In].	96
Figura 5.19: Magneto-resistência do dispositivo [FTO / PEDOT:PSS / PDO27FV / Al].....	97
Figura 5.20: Esquema da estrutura [p-Si / Sn/ PDO27FV / Al].....	98
Figura 5.21: Curva corrente – voltagem da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al].....	100
Figura 5.22: Detalhe de curvas corrente – voltagem da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al]....	101
Figura 5.23: Resistência em função do tempo da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] sob a aplicação de diferentes campos magnéticos.....	102
Figura 5.24: Estudo temporal da estabilidade da condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al].....	103

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Valores típicos dos parâmetros experimentais utilizados para as medidas de RMDE dos dispositivos baseados em Alq_3	47
Tabela 5.1: Diferenças de fase entre os sinais que compõem o sinal de RMDE em função da frequência de modulação do campo magnético.....	62
Tabela 5.2: Características espectrais dos sinais de RMDE dos diferentes OLEDs estudados a temperatura de 100 K.....	74

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iv
Abstract.....	vii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	ix
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xiv
Capítulo 1. Introdução.....	1
Capítulo 2. Física de Semicondutores Orgânicos.....	9
2.1 Introdução.....	9
2.2 Transporte em Semicondutores Orgânicos.....	9
2.3 Emissão de Luz por Moléculas Orgânicas.....	15
2.4 Heterojunção de filmes orgânicos e dispositivos.....	16
Capítulo 3. Princípios Físicos da Ressonância de Spin Eletrônico.....	18
3.1 Introdução.....	18
3.2 Campos magnéticos na matéria.....	18
3.3 Paramagnetismo eletrônico.....	24
3.4 Ressonância magnética eletrônica.....	25
3.4.1 Ressonância Magnética Detectada Eletricamente.....	27
Capítulo 4. Instrumentação e Aspectos Experimentais.....	31
4.1 Amostras.....	32
4.1.1 Dispositivos unipolares e bipolares baseados em Alq3.....	32

4.1.2 Transistores híbridos baseados em PDO27FV.....	36
4.2 Equipamento de RMDE.....	37
4.2.1 Espectrômetro Banda-K.....	39
4.2.2 Circuito de medida do sinal de RMDE.....	40
4.2.3 Parâmetros experimentais para adquirir o sinal de RMDE.....	45
4.4 Equipamento de detecção dos efeitos de campo magnético na condutividade.....	49
Capítulo 5. Experimentos, Resultados, Análises e Discussão.....	51
5.1 Estudo da dependência do sinal vetorial de RMDE em função da frequência do campo magnético de modulação como ferramenta para o estudo de dispositivos orgânicos.....	52
5.2 Estudo da influência de dopantes na formação de éxcitons dependente de spin em OLEDs baseados em Alq3.....	70
5.3 Estudo dos efeitos do campo magnético na condutividade de OLEDs baseados em Alq3.....	78
5.4 Estudo das propriedades magneto-resistivas de transistores híbridos (orgânico-inorgânico) em arquitetura vertical.....	95
Capítulo 6. Conclusões.....	105
Referências.....	108
Apêndices.....	120
Apêndice A – Calibração do campo magnético de modulação do espectrômetro de banda-K para frequências diferentes.....	120
Apêndice B – Trabalhos desenvolvidos além do projeto original de doutorado.....	127
B.1 Estudo de sinais de RPE do complexo binuclear de óxido de vanádio (IV) (vanadyl) e curcubit[6]uril.....	128
Apêndice C – Curriculum Resumido.....	135

Capítulo 1

Introdução

Originalmente, o termo orgânico se referia a compostos derivados somente de plantas e animais, mas com o desenvolvimento de sínteses em química orgânica, um grande número de novos compostos orgânicos, que talvez nunca sejam associados a organismos vivos, são sintetizados em laboratório. Já o termo “semicondutores orgânicos” é utilizado para caracterizar materiais orgânicos que têm a capacidade de conduzir elétrons, apresentando condutividade eletrônica com valores entre os isolantes ($>10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) e os metais ($<10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), típica de semicondutores inorgânicos.

Historicamente, o interesse por semicondutores orgânicos nasceu a partir dos trabalhos pioneiros de A. Szent-György publicados na década de 1940 [1][2][3], nos quais se sugere que alguns processos em sistemas biológicos podem ser provocados por transferência de elétrons π (elétrons em ligações do tipo π) sobre longas distâncias ao longo de “*molecular stepping stones*”. Posteriormente, em 1948, Eley [4] descobriu que a condutividade de diversos compostos orgânicos varia exponencialmente com o inverso da temperatura absoluta, e dois anos mais tarde, Akamatu e Inokuchi [5], descobriram que a condutividade de amostras policristalinas de violantrona e pirantrona (sistemas policíclicos de anéis fundidos com estrutura quinoidal) apresentavam a mesma dependência com a

temperatura que os semicondutores inorgânicos. Eles sugeriram que estes compostos são semicondutores intrínsecos com um *gap* semicondutor entre 0,75 e 1 eV; mas à temperatura ambiente a condutividade era muito baixa, $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Só 6 anos mais tarde, Akamatu e colaboradores [6] descobriram o complexo de bromo-perileno com uma condutividade de $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, que é comparável a alguns semicondutores inorgânicos dopados (o silício têm condutividade intrínseca de $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Este complexo de bromo-perileno foi o primeiro composto orgânico de alta condutividade a ser estudado, sendo apenas um exemplo de uma ampla classe de compostos nos quais a porção orgânica é complexada ao halogênio ou, como se descobriu em trabalhos posteriores, a outros ânions multiatômicos. Em 1963, Weiss e colaboradores publicaram uma série de trabalhos sobre a condução eletrônica em polímeros, caracterizando os efeitos na condução do polipirrol dopado com iodo, chegando a obter uma condutividade elétrica de $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para este polímero dopado [7][8][9]. Mas, no fim da década de 1970, com a descoberta da alta condutividade em polímeros, instituiu-se o ponto de partida definitivo para as pesquisas relacionadas aos processos de condução eletrônica em sistemas orgânicos. Em 1977, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger descobriram que a oxidação com cloro, bromo ou iodo faz com que filmes de poliacetileno aumentem sua condutividade eletrônica em 109 vezes [10], descoberta pela qual obtiveram o prêmio nobel de química do ano 2000 ("*The discovery and development of conductive polymers*"). Este filme de poliacetileno dopado apresentou uma condutividade de $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Em comparação, a condutividade do teflon é de $10^{-18} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ e a da prata e do cobre é de $10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Shirakawa, MacDiarmid e Heeger são conhecidos como os pioneiros no campo da "eletrônica de plásticos". Desde então outros polímeros têm sido estudados, incluindo o polipirrol, politiofeno (e vários de seus derivados), polifenileno (PPV) e a polianilina. Ainda hoje, o poliacetileno permanece como o maior polímero cristalino condutor, embora não seja o mais comercializado, devido à sua fácil oxidação pelo ar e sensibilidade à

umidade. A principal diferença entre o polipirrol, e o politiofeno em relação ao poliacetileno é que eles podem ser sintetizados diretamente em forma dopada e são estáveis no ar.

Na segunda metade da década de 1980, Tang e colaboradores realizaram dois trabalhos pioneiros [11][12], levando os semicondutores orgânicos a serem aplicados em dispositivos opto-eletrônicos: diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – *organic light emitting diodes*) e células solares. Tang fabricou células solares baseadas em duas camadas de filmes finos orgânicos obtendo uma eficiência de conversão de energia de ~1%. No caso dos OLEDs, Tang e colaboradores desenvolveram novos dispositivos eletroluminescentes utilizando materiais orgânicos como o elemento emissor, em particular o alumínio (III) 8-hidroxiquinolina (Alq_3). Em um outro trabalho [13], Tang e colaboradores mostraram que, dopando a camada emissora de Alq_3 dos OLEDs com moléculas altamente fluorescentes, a eficiência da eletroluminescência aumenta em um fator de ~2, e descobriram que a cor da eletroluminescência pode ser mudada do azul-verde ao laranja-vermelho dependendo do dopante e de sua concentração. Em meados de 1990, Burroughes e colaboradores [14], reportaram pela primeira vez a eletroluminescência em polímeros conjugados, utilizando uma camada semicondutora simples de PPV. A partir destas descobertas, os semicondutores orgânicos passaram a ser aplicados em uma variedade de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, como células solares orgânicas [15] ou transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs – *organic field effect transistors*) [16] (baseados tradicionalmente em semicondutores inorgânicos), desenvolvendo novas características de funcionamento e arquiteturas, motivados principalmente, pelo rápido e baixo custo de processamento utilizando filmes finos a partir de polímeros em solução. Inclusive, já estão sendo exploradas as aplicações destes semicondutores orgânicos em dispositivos dosimétricos. Desta forma, já foi demonstrada a aplicabilidade do poli[1-metóxi-4-(2-etil-hexilóxi)-fenilenovinileno] (MEH-PPV) como dosímetro de baixas doses de raios-

gama [17] e, mais recentemente, como detector de raios-X [18].

Com todo este desenvolvimento de novos dispositivos baseados em semicondutores orgânicos, fica cada vez mais importante compreendermos os mecanismos de injeção, transporte e recombinação de portadores de carga nestes materiais. Assim, as técnicas de medida que dependam do spin eletrônico são adequadas ao estudo do processo de transporte e recombinação nestes filmes finos de materiais semicondutores. As vantagens encontradas no uso de tais técnicas são a alta sensibilidade e o fornecimento de informações sobre o spin e suas imediações, ou, em outras palavras, sobre a função de onda do estado eletrônico (ou nuclear) estudado. Dentre estas técnicas, a técnica convencional de ressonância de spin eletrônico, conhecida também como ressonância paramagnética eletrônica (RPE), e técnicas relacionadas, são de especial interesse. Em particular, a técnica de Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (RMDE), que desde sua origem [19][20][21], tem provado ser uma poderosa ferramenta para a investigação de processos dependentes de spin em materiais e dispositivos inorgânicos ou orgânicos em condições de operação (ver artigos de revisão [22][23]).

Recentemente, McCamey e colaboradores [24], demonstraram a manipulação coerente de spins em OLEDs baseados em MEH-PPV utilizando um espectrômetro de EDMR pulsado (\sim ns) produzindo oscilações de spin Rabi singleto-triplete. Eles observaram como a utilização desta técnica experimental combinada com outras do tipo leitura ótica dependente de spin (por exemplo, uma comparação entre fluorescência e fosforescência), promete uma nova classe de dispositivos orgânicos opto-eletrônicos coerentes que podem ser utilizados em sensores e aplicações computacionais. Em outro trabalho recente, Yang e colaboradores [25], caracterizaram a cinética de pares de pólarons em OLEDs baseados em MEH-PPV, utilizando as técnicas experimentais de ressonância magnética detectada por eletroluminescência (RMDEL) e RMDE. Eles observaram que o incremento da

eletroluminescência do espectro de RMDEL é provocado por um aumento ressonante na densidade de corrente do dispositivo detectado por RMDE, mais que pelo incremento direto na população relativa da taxa ressonante de pares de pólarons entre os estados de spin singleto e tripleto. As medidas de RMDE mostraram que o aumento da densidade de corrente do dispositivo é causado por um aumento efetivo da recombinação de pares de pólarons. Deste modo, eles identificaram o mecanismo por trás da técnica de RMDEL, e observaram que este mecanismo está em concordância com o modelo proposto por Prigodin e colaboradores [26] para explicar o fenômeno de magneto-resistência em semicondutores orgânicos. A técnica de RMDE também já foi utilizada para pesquisar coerência de spin em C_{60} [27], oscilações coerentes de pares de spin em dispositivos orgânicos baseados em ZnPc [28], transporte e recombinação dependente do spin em OLEDs baseados em Alq_3 [29] [30], e a influência da dopagem na formação de éxcitons em OLEDs [31]. Assim, pode-se observar como a técnica de RMDE pode ser utilizada em uma variedade de estruturas/dispositivos inorgânicos/orgânicos para estudar diferentes problemas dependentes do spin. No entanto, algumas ferramentas que esta técnica fornece permanecem ainda pouco exploradas.

Schiff reportou o primeiro trabalho que indica que em um experimento de RMDE, a utilização de diferentes frequências de modulação do campo magnético produz sinais diferentes no espectro de quadratura (diferentes formas de linha e fator-g) [32]. Entretanto, Dersch e colaboradores foram os primeiros a reportar de forma mais sistemática a maneira de separar as contribuições diferentes do sinal de RMDE [33]. Eles separaram dois processos dependentes de spin diferentes em amostras de a-Si:H, comparando os sinais de amostras que foram submetidas a distintos tratamentos de bombardeios de elétrons. Utilizando uma frequência de modulação do campo magnético de 1 kHz, eles observaram que, para um corrimento de fase do sinal de RMDE em relação a uma fase de referência,

eles poderiam, de fato, separar dois sinais diferentes. O sinal dominante, com fator-g= 2,005, e largura de linha pico a pico de $\Delta H_{pp} = 1$ mT, foi atribuído à recombinação de elétrons de condução com ligações do tipo *dangling*. O sinal menos intenso (fator-g= 2,01, $\Delta H_{pp} = 1,5$ mT) foi atribuído ao *hopping* de buracos na banda de valência. Mais recentemente, Graeff e colaboradores [30], observaram um efeito similar em sinais de RMDE de OLEDs baseados em Alq₃. Neste trabalho, em comparação ao de Dersch e colaboradores [33], não somente separou-se diferentes processos dependentes do spin, recombinação versus *hopping*, mas também foram observados os diferentes sistemas de spins participantes em um mesmo processo dependente de spin [30]. Eles atribuíram o sinal de RMDE dos OLEDs baseados em Alq₃ à formação de éxcitons dependente do spin, e observaram que este sinal poderia ser decomposto em dois diferentes sinais, utilizando uma análise em fase do sinal de RMDE. Estes sinais componentes foram atribuídos à ressonância em ânions de Alq₃ (elétrons) e a estados catiônicos (buracos). Estas observações foram suportadas por sinais de RMDE de dispositivos unipolares baseados em Alq₃, onde foram observados processos de *hopping* relacionados à formação de dicátions e diânions. A partir destes exemplos, fica claro, que uma análise cuidadosa da fase do sinal de RMDE pode ser uma poderosa ferramenta, que aumenta as qualidades espectroscópicas da técnica de RMDE.

Um outro tema de pesquisa importante na atualidade, resgatado nos últimos anos produto da síntese de novos materiais orgânicos semicondutores, são os estudos dos efeitos do campo magnético na condutividade de dispositivos baseados em materiais orgânicos. A descoberta dos efeitos do campo magnético na condutividade de semicondutores orgânicos pode ser atribuída a Frankevich e colaboradores [34][35][36][37], que, com seus trabalhos pioneiros, a partir do ano de 1965, observaram as mudanças na fotocondutividade de

hidrocarbonetos aromáticos condensados (antraceno e tetraceno) produto da aplicação de campos magnéticos externos. Apesar destes trabalhos terem sido desenvolvidos há mais de 40 anos, somente nos anos recentes os efeitos do campo magnético em semicondutores orgânicos passaram a ser foco de muitos trabalhos devido à suas potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos, principalmente em OLEDs e transistores. Assim, existe uma discussão para se determinar qual é a origem da mudança na condutividade em semicondutores orgânicos produto de campos magnéticos. Esta discussão, atualmente, está centrada entre modelos do tipo excitônico [26][38] e o modelo de bipolaron [39], mas o exato mecanismo que origina este fenômeno em semicondutores orgânicos ainda permanece desconhecido.

Portanto, este trabalho de tese tem por motivação produzir novas evidências experimentais que possam auxiliar no conhecimento atual das propriedades de transporte em semicondutores orgânicos, visando aprofundar o conhecimento dos processos de condução dependentes de spin em dispositivos eletrônicos baseados nestes materiais.

Desta forma, o objetivo deste trabalho de tese pode ser dividido em dois temas principais, o primeiro relacionado ao aumento das qualidades espectroscópicas da técnica de RMDE por meio de um estudo da dependência do sinal vetorial de RMDE em função da frequência do campo magnético de modulação, de tal forma a obter maiores informações dos processos ou sistemas de spin associados ao transporte em semicondutores orgânicos. O segundo tema, encontra-se relacionado aos efeitos de campos magnéticos externos na condutividade de semicondutores orgânicos.

Para se cumprir com o objetivo desta tese, desenvolveu-se quatro estudos diferentes:

- i) Estudo da dependência do sinal de RMDE em função da frequência do campo magnético de modulação como ferramenta para o estudo de dispositivos orgânicos.

- ii) Estudo da influência de dopantes na formação de éxcitons dependente de spin.
- iii) Estudo dos efeitos do campo magnético na condutividade de OLEDs.
- iv) Estudo das propriedades magneto-resistivas de transistores híbridos (inorgânico – orgânico) em arquitetura vertical.

Os dois primeiros estudos foram desenvolvidos sobre dispositivos baseados em Alq₃ utilizando-se a técnica de RMDE. Os dois últimos estudos encontram-se relacionados com os efeitos de campos magnéticos externos na condutividade de semicondutores orgânicos.

Este trabalho de tese encontra-se dividido nos seguintes capítulos:

Capítulo 1: Apresenta uma introdução geral ao tema de semicondutores orgânicos.

Capítulo 2: Apresenta o estado da arte dos fenômenos físicos de transporte de portadores de carga, emissão de luz e magneto-resistência em semicondutores orgânicos.

Capítulo 3: Apresenta uma descrição teórica da ressonância de spin eletrônico e da ressonância magnética detectada eletricamente.

Capítulo 4: Apresenta uma descrição detalhada dos materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho desta tese, mostrando em detalhe o processo de fabricação dos materiais e dispositivos eletrônicos estudados, como também, descreve detalhadamente o equipamento de RMDE, e traz um estudo que mostra os parâmetros experimentais adequados para aquisição dos sinais de RMDE. Além disso, descreve a montagem experimental utilizada nos estudos dos efeitos de campos magnéticos em OLEDs e nos transistores híbridos (orgânico - inorgânico).

Capítulo 5: Apresenta detalhadamente os resultados, análise e discussão das pesquisas desenvolvidas neste trabalho de tese.

Capítulo 6: Apresenta as conclusões obtidas a partir da análise e discussão dos resultados experimentais.

Capítulo 2

Física de Semicondutores

Orgânicos

2.1 Introdução

Nos últimos anos, semicondutores orgânicos têm atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica, devido à riqueza de fenômenos físicos e químicos a serem estudados e pelo seu grande potencial de aplicação tecnológico nas mais diversas áreas: diodos emissores de luz (OLEDs), células solares e fotodiodos, transistores, sensores magnéticos, biosensores, sensores de radiação ionizante, entre outros. Este capítulo apresenta o estado da arte dos fenômenos físicos de transporte de portadores de carga, emissão de luz e magneto-resistência em semicondutores orgânicos.

2.2 Transporte em Semicondutores Orgânicos

Em semicondutores inorgânicos cristalinos, como o silício ou germânio, o forte

acoplamento entre os átomos constituintes e seu ordenamento, levam a uma deslocalização eletrônica e à formação das bandas de valência e condução, separadas por uma banda proibida de estados de energia denominada *gap* de energia. Mediante ativação térmica ou foto-excitação, elétrons livres são gerados na banda de condução, possibilitando a aparição de buracos na banda de valência. O transporte destes portadores de carga, elétrons livres e buracos, é descrito pela mecânica quântica mediante as funções de Bloch, o espaço- k , e as relações de dispersão desenvolvidas na física do estado sólido [40]. Tal modelo de transporte não é válido em semicondutores amorfos ou orgânicos, onde uma estimativa simples do caminho livre médio dos portadores de carga pode chegar a ser menor que a distância atômica média.

Defeitos estruturais ou químicos em semicondutores inorgânicos cristalinos permitem introduzir estados localizados de energia na banda de energia proibida, especialmente localizados no defeito. Um portador, movimentando-se pelas bandas de energia, condução ou valência, pode ser aprisionado por tal estado localizado de defeito, e não contribuir na condutividade até ser liberado deste estado. No caso da existência de múltiplos estados localizados, os portadores de carga aprisionados podem tunelar diretamente de um estado localizado a outro quando as funções de ondas eletrônicas destes estados localizados estiverem suficientemente sobrepostas. Os portadores podem também adquirir uma energia igual ou maior que a diferença de energia entre os estados localizados e movimentar-se através deles mediante a absorção ou emissão de fônons. Este mecanismo de tunelamento assistido por fônons é também chamado de *hopping* (saltos), e foi proposto originalmente por Conwell [41] e Mott [42][43].

Em semicondutores orgânicos, as interações intramoleculares são principalmente covalentes, mas as interações intermoleculares são produzidas por forças mais fracas de

van der Waals e London [44]. Como resultado, o transporte dos portadores de carga diminui em comparação aos inorgânicos, e a estrutura de bandas é facilmente destruída pela aparição de desordem no sistema. Portanto, o conceito de bandas de energia tem validade limitada, e as excitações e interações localizadas sobre cada molécula desempenham um papel predominante. Tal como os orbitais atômicos, os orbitais moleculares são determinantes nas propriedades químicas dos semicondutores orgânicos. O orbital molecular ocupado de mais alta energia é chamado de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o orbital vazio de menor energia de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), e a diferença de energia entre eles é também chamada de *gap* de energia, que serve como medida da excitação da molécula: quanto menor este *gap*, menor será a energia necessária para a molécula ser excitada. Em geral, pensa-se nos níveis HOMO e LUMO em semicondutores orgânicos fazendo-se analogia às bandas de valência e condução em semicondutores inorgânicos, respectivamente. A maioria dos pigmentos orgânicos são constituídos por polímeros que apresentam um sistema π -conjugado, isto é, um sistema de átomos de carbono ligados por enlaces covalentes simples e duplas alternadas numa cadeia (por exemplo: $-C=C-C=C-C=$). Esta conjugação π tem um papel determinante nas propriedades eletrônicas, já que a conjugação entre os orbitais p divide a energia coletiva dos orbitais em dois níveis (ou bandas): orbitais π “ligantes”, e orbitais π^* “anti-ligantes”, com baixos e altos níveis de energia, respectivamente. No estado fundamental, os orbitais π são ocupados, e os π^* permanecem vazios. Aqui o orbital π é o HOMO, e os orbitais π^* são o LUMO. É esta conjugação que produz uma deslocalização geral dos elétrons (elétrons π) através da sobreposição dos orbitais p_z adjacentes alinhados aos átomos, a qual aumenta a estabilidade dos orbitais π e π^* , e diminui o *gap* de energia entre os níveis de HOMO e LUMO, entre 1,5 e 4,0 eV, dando o caráter semicondutor ao polímero.

O baixo acoplamento entre as moléculas no estado sólido, faz com que os portadores de carga fiquem fortemente localizados na molécula, portanto, o transporte ocorre mediante uma seqüência de passos de transferência de carga de uma molécula a outra, similar ao *hopping* entre estados localizados (“estados de defeitos”) em semicondutores inorgânicos. Os processos intermoleculares nos semicondutores orgânicos têm um papel fundamental nos processos de transporte dos portadores de carga. Estes podem ser divididos em processos de transferência de carga e de transferência de energia. Quando, em um semicondutor orgânico, um elétron é injetado no LUMO ou é retirado do HOMO, o resultado é a presença de um radical¹ iônico. Após a carga elétrica ser injetada ou retirada, o campo gerado por ela distorce a rede local: os orbitais moleculares e a posição dos núcleos irão responder por meio de uma relaxação para uma nova posição de energia mínima. Esta distorção se move junto com a carga e juntos, eles são conhecidos como um pólaron. Já em 1959, Holstein em seus trabalhos sob a movimentação de pólarons [45][46], mostrou que as mudanças conformacionais associadas à transferência eletrônica limitam a taxa de *hopping* de pólarons e portanto, para que ocorra transferência de elétrons em um material com baixa superposição intermolecular, as moléculas participantes devem primeiro assumir um arranjo nuclear otimizado, formando um complexo ativado. Portanto, a energia de ativação necessária para a transferência de elétrons é igual à energia mínima de distorção das moléculas necessárias para a produção deste complexo ativado, ou seja, a transferência eletrônica vai ocorrer assim que a molécula tiver se distorcido de modo que os níveis eletrônicos de cada molécula estejam em ressonância. Marcus [47], em sua teoria de oxidação-redução envolvendo transferência eletrônica, expressa a taxa de *hopping* k como:

1 O termo radical se refere ao spin que a molécula irá carregar em consequência do elétron desemparelhado no LUMO ou no HOMO. Muitos autores chamam estes radicais iônicos como *pólarons*.

$$k \propto \exp\left[\frac{-E_A}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{-(\Delta E + \lambda_e)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (2.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, E_A é a energia de ativação, T é a temperatura, ΔE é a diferença entre as energias do estado fundamental das duas moléculas e λ_e é a energia de reorganização, que é definida como duas vezes o valor da energia de ligação devido à distorção do equilíbrio.

Além dos pólarons, uma outra excitação em semicondutores orgânicos é a formação de outra quase-partícula denominada éxciton [48]. Esta excitação pode ser visualizada como sendo um par elétron – buraco, formado a partir da transferência de um elétron do HOMO para o LUMO. O éxciton possui uma função de onda composta de uma parte espacial e outra de spin, resultante da combinação dos spins de ambos os portadores de carga (elétron -buraco). Portanto, o éxciton pode ficar em estado tripleto ou em estado singleto. Com base no mesmo modelo de Marcus [47], conclui-se que a transferência de cargas, produto da separação de éxcitons em cargas livres em uma junção entre dois materiais orgânicos, depende da posição relativa dos seus níveis HOMO e LUMO. Assim, existe uma distância energética (largura de banda) ótima entre os níveis de HOMO e LUMO, para se obter uma taxa de transferência de carga máxima, produto desta separação de éxcitons em cargas livres [49].

Além dos processos de transferência de carga, podem ocorrer processos intermoleculares de transferência de energia. Uma molécula doadora (D) excitada pode transferir energia para uma molécula aceptora (A) no estado fundamental,

$D^* + A \rightarrow D + A^*$, onde “*” indica o estado excitado. Esta transferência pode ocorrer de modo radiativo: D emite um fóton que é absorvido por A, ou de modo não-radiativo, por

exemplo, por interações dipolo-dipolo, também conhecida como transferência de Förster. Förster foi o primeiro a observar que, se a emissão da molécula doadora se superpõe à absorção da molécula aceptora, então a transferência de energia rápida e de longo alcance (< 10 nm) pode ocorrer sem a emissão de um fóton [50]. A interação dipolo-dipolo é inversamente proporcional ao cubo da distância (R) entre D e A. Assim, a eficiência de transferência energética η_{TE} pode ser escrita como [51]:

$$\eta_{TE} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad (2.2)$$

onde R_0 é o raio crítico de Förster, que corresponde à distância em que a probabilidade de transferência se iguala à probabilidade de decaimento. Portanto, se R é menor que R_0 , e supondo a existência de uma grande superposição entre os espectros de emissão do doador e de absorção do aceptor, a probabilidade de transferência energética é praticamente de 100 %. Normalmente, R_0 tem um valor entre 5 e 10 nm [51][51].

O mecanismo de Förster tem sido utilizado extensivamente para explicar a difusão de éxcitons em sistemas orgânicos [51]. Por exemplo, no caso de polímeros pode ocorrer propagação da energia de excitação das moléculas (ou segmentos) com comprimentos de conjugação menor (maior energia) para aqueles com comprimentos de conjugação maior (menor energia) [51]. Isto pode levar a um estreitamento da banda de emissão, o que é interessante para a aplicação em telas de displays, uma vez que a pureza da cor emitida é importante.

2.3 Emissão de Luz por Moléculas Orgânicas

Um éxciton pode ser formado por absorção de um fóton ou pela recombinação de um par de radicais iônicos positivo e negativo. O elétron do orbital HOMO pode ser promovido para o LUMO e formar um éxciton, mas este éxciton pode sofrer o processo inverso: o elétron excitado pode decair do LUMO para o HOMO e um fóton é emitido (processo de fluorescência). Quando um éxciton é gerado eletricamente, a fluorescência emitida a partir dele é denominada eletroluminescência, enquanto aquela em que o éxciton é gerado pela absorção de fótons é chamada de fotoluminescência. Todos os éxcitons formados via absorção de fótons são singletos, enquanto que dos formados eletronicamente, apenas $\frac{1}{4}$ são singletos. O fóton carrega momento angular orbital l de uma unidade de \hbar , e portanto, pela regra de seleção para haver emissão, $\Delta l = 1$ deve ser satisfeito. Portanto, o decaimento do estado tripleto T^0 ao estado fundamental S^0 é proibido pela regra de seleção; mas no decaimento do estado singleto S^1 ao fundamental S^0 ocorre emissão, pois esta transição satisfaz a regra de de seleção. No entanto, em algumas moléculas pode ocorrer emissão via transições proibidas do estado tripleto T^0 ao estado fundamental S^0 (fosforescência). Apesar do tripleto não carregar momento angular orbital, a emissão de tripletos ocorre quando o momento angular de spin do tripleto é transferido para o momento angular orbital via interação spin-órbita.

Em OLEDs o processo de formação de éxcitons ocorre via recombinação de radicais iônicos positivo e negativo. A eficiência quântica da eletroluminescência η_{EL} é definida por:

$$\eta_{EL} = \frac{\sigma_S / \sigma_T}{\sigma_S / \sigma_T + 3} \eta_{PL} \quad (2.3)$$

onde σ_S e σ_T são as seções de choque de captura de radicais iônicos para a formação dos

éxcitons singletos e tripletos, respectivamente, e η_{PL} é a eficiência quântica da fotoluminescência. A eficiência interna quântica máxima η_{MAX} é definida pela razão η_{EL} / η_{PL} [52][53]. Em princípio, $\eta_{EL} = 0,25 \times \eta_{PL}$, já que $\sigma_S = \sigma_T$, porém, já foram reportados valores de η_{MAX} entre 22% e 83% [53][54][55][56][57][58]. Wohlgenannt e colaboradores [56], mostraram que σ_S / σ_T assume uma dependência linear com o comprimento da conjugação da molécula, e que, no caso da eficiência quântica interna, os polímeros apresentam vantagens sobre as moléculas pequenas. Como é de se observar, o assunto é bastante complexo e está sendo objeto de uma discussão ampla e cuidadosa.

2.4 Heterojunção de filmes orgânicos e dispositivos

Dispositivos baseados em semicondutores orgânicos são construídos a partir de uma heterojunção de filmes orgânicos. Por exemplo, um diodo orgânico simples, como um diodo inorgânico com uma junção p-n, é construído a partir da heterojunção de duas camadas orgânicas, uma escolhida especificamente para transportar buracos, denotada como HTL (*hole transporting layer*), enquanto que a outra camada é escolhida para o transporte de elétrons, denotada como ETL (*electron transporting layer*). Assim, entende-se por um dispositivo orgânico unipolar, um dispositivo desenhado para transportar apenas um tipo de portador de carga, negativo ou positivo, enquanto que o dispositivo orgânico bipolar, como um OLED, é entendido como o dispositivo desenhado para transportar ambos portadores.

Tipicamente em um OLED, como nos estudados neste trabalho de tese, o ETL é também a camada eletroativa, ou seja, onde ocorre a emissão de luz. A diferença de

mobilidade dos portadores de carga nas camadas distintas e as barreiras de energia favorecem o acúmulo de cargas próximo à interface entre as duas camadas. Assim, esta interface, torna-se uma região onde ocorre, eficientemente, a recombinação de pares elétron – buraco, o que resulta na eletroluminescência.

Com o objetivo de aumentar a probabilidade da formação de éxcitons próxima à interface, uma heterojunção pode ser planejada para facilitar a injeção de buracos do HTL no ETL e bloquear a passagem de elétrons na direção oposta. A injeção de elétrons de um eletrodo metálico em semicondutores orgânicos é controlada pela função do metal relativa à eletroafinidade da camada orgânica, enquanto que a injeção de buracos de um eletrodo metálico em um semicondutor orgânico é controlada pela função do metal relativa ao potencial de ionização. Assim, quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, de tal forma que o potencial elétrico positivo seja aplicado no ânodo, buracos são injetados pelo cátodo no ETL. Os buracos e elétrons injetados se deslocam em direções opostas e a recombinação de elétrons e buracos acontece próxima à junção ETL/HTL, dando lugar à formação de éxcitons, parte dos quais decai de maneira radiativa.

Capítulo 3

Princípios Físicos da Ressonância de Spin Eletrônico

3.1 Introdução

Neste capítulo é apresentada uma revisão teórica dos princípios físicos que levam a compreender a ressonância do spin eletrônico e como, através da aplicação desses, pode-se descrever a técnica de ressonância magnética detectada eletricamente.

3.2 Campos magnéticos na matéria

Todo fenômeno magnético está associado a cargas elétricas em movimento ou correntes elétricas em fios. De fato, se examinarmos um material magnético em escala atômica poderíamos verificar a existência de pequenas correntes provocadas por elétrons orbitando ao redor do núcleo atômico e elétrons rotacionando em seus próprios eixos. Macroscopicamente, esses *loops* de corrente elétrica são tão pequenos, que a entidade

básica que os representa em estudos magnéticos é o que conhecemos como dipolo magnético. Tipicamente, estes dipolos magnéticos anulam-se mutuamente devido às orientações aleatórias dos átomos, mas, na presença de um campo magnético aplicado, cada dipolo magnético tende a se alinhar em uma certa direção e o meio (material) fica magnetizado ou magneticamente polarizado. Os dipolos magnéticos experimentam um torque mecânico na presença de um campo magnético, portanto, a direção destes dipolos magnéticos será, por definição, a direção do campo magnético \vec{B} , sempre que o dipolo seja pequeno e fraco o suficiente para não perturbar o campo existente. A magnitude deste torque mecânico \vec{N} , exercido sobre o dipolo magnético é dada por:

$$\vec{N} = \vec{\mu} \times \vec{B}, \quad (3.1)$$

em que $\vec{\mu}$ é o momento do dipolo magnético. Este torque explica o paramagnetismo eletrônico, quando aquele tende a alinhar o dipolo magnético na direção do campo. Dado que cada elétron constitui um dipolo magnético, poderíamos esperar que o paramagnetismo fosse um fenômeno universal, mas, as leis da mecânica quântica, em particular o princípio de exclusão de Pauli, nos diz que os elétrons dentro de um dado átomo encontram-se em pares com spins opostos, neutralizando o torque do par eletrônico. Como resultado, o paramagnetismo ocorre em átomos ou moléculas com um número ímpar de elétrons, em que o elétron desemparelhado é alinhado, sob efeito do torque magnético. Porém, este alinhamento está longe de ser completo devido a efeitos térmicos, que provocam colisões aleatórias tendendo a destruir esse ordenamento.

Os elétrons não só rotacionam em seus próprios eixos, como também giram ao redor do núcleo atômico. Portanto, dependendo da orientação do campo magnético, os elétrons aumentam ou diminuem a velocidade de giro ao redor do núcleo, de acordo com a força de Lorentz $\vec{F} = -e(\vec{v} \times \vec{B})$. Esta mudança na velocidade orbital provoca uma mudança no

momento dipolar oposta à direção de \vec{B} . Tipicamente, as órbitas dos elétrons são orientadas aleatoriamente e os momentos dipolares são cancelados, mas, na presença de um campo magnético, cada átomo obtém um pequeno momento dipolar “extra”, em que todos esses incrementos são antiparalelos ao campo. Tal mecanismo é responsável pelo diamagnetismo, fenômeno universal que afeta todos os átomos. Este fenômeno é tipicamente menor que o paramagnetismo e é observado, principalmente, em átomos com números pares de elétrons, onde o paramagnetismo está ausente. Este modelo clássico é defeituoso, já que o diamagnetismo é, na verdade, um fenômeno quântico.

Existem certas substâncias que após a retirada do campo magnético continuam magneticamente polarizadas, sendo sua magnetização não determinada pelo campo presente, mas sim pela “história magnética” a que foi submetida. Este fenômeno, conhecido como ferromagnetismo, não requer campos externos para sustentar a magnetização: o alinhamento dos dipolos é mantido. O ferromagnetismo, assim como o paramagnetismo, envolve dipolos magnéticos associados com os spins de elétrons desemparelhados. A diferença reside na existência de pequenas áreas nos materiais ferromagnéticos, chamadas de domínios, nas quais cada dipolo aponta a mesma direção. Os materiais ferromagnéticos contêm um grande número de domínios com orientações diferentes, alinhados preferencialmente na direção dos eixos cristalinos.

Independentemente da causa dos mecanismos de polarização magnética, paramagnetismo, diamagnetismo ou ferromagnetismo da matéria, o estado de polarização magnética é descrito pela quantidade vetorial :

$$\vec{M} \equiv \text{momento magnético dipolar por unidade de volume,}$$

denominada magnetização.

Microscopicamente, os campos magnéticos dentro da matéria flutuam

desordenadamente de um ponto a outro e de instante a instante, assim o campo magnético na matéria tem um significado macroscópico: a média dos campos magnéticos sob todas as regiões que contêm átomos. É por isto que a magnetização \vec{M} é tomada como uma média no mesmo sentido anterior.

O efeito da magnetização gera correntes ligadas dentro da matéria $\vec{J}_b = \nabla \times \vec{M}$, e sobre a superfície $\vec{K}_b = \vec{M} \times \hat{n}$. O campo devido à magnetização do meio é justamente o campo produzido por estas correntes de ligação. Desta forma, pode-se expressar a corrente total através de um material magnetizado como:

$$\vec{J} = \vec{J}_b + \vec{J}_f, \quad (3.2)$$

em que \vec{J}_f representa todos os fluxos de corrente não ligados à magnetização, podendo, por exemplo, representar o fluxo de corrente associado com o transporte de carga se o material é submetido à uma diferença de potencial elétrico. Utilizando esta equação junto com a equação de Maxwell para o rotor de \vec{B} no vácuo para correntes estacionárias:

$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$, em que μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, pode-se escrever a lei de Ampère como:

$$\frac{1}{\mu_0} (\nabla \times \vec{B}) = \vec{J} = \vec{J}_f + \vec{J}_b = \vec{J}_f + (\nabla \times \vec{M}),$$

ou, juntando os dois rotores:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \right) = \vec{J}_f.$$

A expressão entre parênteses é designada pela letra \vec{H} :

$$\vec{H} \equiv \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}. \quad (3.3)$$

Assim a lei de Ampère pode ser escrita em termos de \vec{H} como:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_f,$$

ou em sua forma integral por:

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = I_{f\,enc},$$

em que $I_{f\,enc}$ é a corrente total, não ligada aos efeitos da magnetização, passando através do *loop* de Ampère.

Entre a comunidade científica existe uma discordância em relação ao significado físico do campo \vec{H} . Alguns outorgam o caráter de campo auxiliar, similar ao deslocamento elétrico em eletrostática (\vec{D}), mas, outros autores denominam \vec{H} como o “campo magnético” e a magnitude \vec{B} recebe o nome de “densidade de fluxo magnético” ou de “indução magnética”. Tipicamente no laboratório, os campos magnéticos são gerados por eletroímãs nos quais circula uma certa corrente através de bobinas, que não dependem da magnetização de nenhum material. Assim, esta corrente $I_{f\,enc}$ determina o valor de \vec{H} , e é por isto que os trabalhos científicos associados à ressonância magnética, denominam \vec{H} como o campo magnético. Esta tese, por seu caráter experimental, associada aos experimentos de ressonância magnética, se referirá a \vec{H} como o campo magnético externo aplicado e à magnitude \vec{B} como o campo magnético induzido. Assim, podemos entender a equação (3.3) da seguinte forma: se uma substância é submetida a um campo magnético de intensidade \vec{H} no vácuo, o campo induzido \vec{B} dentro da mesma será dado por:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}). \quad (3.4)$$

Em materiais diamagnéticos e paramagnéticos a magnetização é mantida pela

existência de um campo magnético. De fato, para muitos materiais a magnetização é proporcional ao campo magnético. Assim, para um dado campo magnético aplicado \vec{H} , a magnetização do material será dada por:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} . \quad (3.5)$$

A constante de proporcionalidade χ_m é denominada como a susceptibilidade magnética do material, sendo positiva para materiais paramagnéticos ($\chi_m > 0$) e negativa para diamagnéticos ($\chi_m < 0$). Em outras palavras, um material paramagnético concentra as linhas de força do campo magnético, enquanto que um material diamagnético as dispersa.

Os materiais que obedecem à equação (3.5) são chamados de materiais magnéticos lineares. Das equações (3.4) e (3.5) temos:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} ,$$

onde podemos observar que \vec{B} também é proporcional a \vec{H} :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3.6)$$

Aqui μ é denominada como a permeabilidade do material:

$$\mu \equiv \mu_0 (1 + \chi_m) \quad (3.7)$$

No vácuo, onde não há matéria a magnetizar, a susceptibilidade χ_m é nula, e a permeabilidade é μ_0 . Este é o motivo de μ_0 ser chamado de permeabilidade no vácuo ou no espaço livre.

3.3 Paramagnetismo eletrônico

Como foi definido na seção anterior, a magnetização na matéria surge da circulação de carga em escala atômica, que está associada diretamente com o momento dipolar magnético $\vec{\mu}$. Cada elétron tem associado um dipolo magnético $\vec{\mu}$, definido em termos de seu momento de spin \vec{s} e de seu momento angular orbital \vec{l} . Os momentos de spin e os momentos angulares estão acoplados de várias formas em átomos diferentes. O esquema de acoplamento mais comum é o acoplamento de Russell-Saunders, no qual os vários vetores $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_n$ de diferentes elétrons se combinam formando um vetor resultante \vec{L} , e os vários vetores de spin $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_n$ se combinam formando o vetor resultante \vec{S} . Desta forma, pode-se definir que o momento dipolar magnético $\vec{\mu}$ associado a “n” elétrons está associado aos vetores \vec{L} e \vec{S} da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (3.8)$$

Esta é a forma mais geral que o vetor $\vec{\mu}$ pode ter em simetria esférica, dado que fisicamente possui apenas duas componentes de carga presentes, resultantes do movimento orbital e do spin. O vetor $\vec{\mu}_L$ representa o momento magnético dipolar orbital e o vetor $\vec{\mu}_S$ representa o momento magnético dipolar de spin, tal que:

$$\vec{\mu}_L = -\beta \vec{L} \quad ; \quad (3.9)$$

$$\vec{\mu}_S = -g_e \beta \vec{S} \quad ,$$

em que β é o magneton de Bohr $\left(\frac{|e|\hbar}{2m_e c} \right)$ e g_e é o fator de desdobramento

espectroscópico do elétron. O sinal negativo é produto da carga do elétron.

Através da interação de seus momentos magnéticos dipolares associados $\vec{\mu}_L$ e $\vec{\mu}_S$, os vetores \vec{L} e \vec{S} são acoplados e formam o vetor de momento angular total \vec{J} ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). A energia do acoplamento entre \vec{L} e \vec{S} é:

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (3.10)$$

em que λ é a constante de acoplamento spin – órbita.

Classicamente, quando um campo magnético \vec{H} é aplicado, o dipolo magnético $\vec{\mu}$ tem uma energia de interação:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}, \quad (3.11)$$

ou na linguagem da mecânica quântica:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot \vec{H} = \beta(\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{H}, \quad (3.12)$$

em que \mathcal{H} é o Hamiltoniano para simetria esférica. As equações (3.11) e (3.12) levam ao efeito Zeeman.

3.4 Ressonância magnética eletrônica

A ressonância paramagnética é uma forma de espectroscopia na qual um campo magnético oscilante induz transições de dipolos magnéticos entre os níveis de energia de um sistema paramagnético. A ressonância magnética eletrônica ou mais conhecida como ressonância paramagnética eletrônica (RPE) estuda as transições de dipolos magnéticos de origem eletrônica, diferente da ressonância magnética nuclear (RMN), que estuda a

ressonância paramagnética utilizando dipolos magnéticos nucleares. As transições de dipolos magnéticos, induzidas por campos magnéticos oscilantes, são transições produzidas por excitações termais de outros graus de liberdade do sistema, tais como vibração ou translação. Estes processos constituem os processos conhecidos por relaxação spin – rede. Se o sistema paramagnético está em equilíbrio térmico, os níveis de energia mais baixos do sistema magnético estarão majoritariamente populados, e portanto, eles absorverão, majoritariamente, a energia dos campos oscilantes. No estado estacionário, a taxa na qual a energia é absorvida do campo magnético oscilante é igual à taxa na qual a energia permite “graus paramagnéticos de liberdade” e ingressa em “outros graus liberdade”.

Em RPE, o desdobramento dos níveis de energia de um sistema paramagnético (níveis de energia Zeeman) é produzido pela aplicação de um campo magnético \vec{H} . Assim, na presença deste campo magnético, os níveis de energia de um elétron, com momento angular de spin $|\vec{S}|=S\hbar$, são separados em $2S+1$ níveis energéticos Zeeman. O elétron é um fermion com spin $S=1/2$, assim pelas equações (3.9) e (3.11) pode-se observar, que ele possui dois níveis diferentes ($m_s = \pm 1/2$), um com sentido paralelo ($m_s = +1/2$) e outro com sentido antiparalelo ($m_s = -1/2$) ao campo magnético aplicado \vec{H} . m_s corresponde à projeção do spin na direção do campo magnético \vec{H} . Da equação (3.12) e desprezando-se o termo de momento angular \vec{L} , os dois níveis diferentes do elétron diferem em energia $\Delta E = g_e \beta H$. O fator de desdobramento espectroscópico do elétron g_e é chamado comumente de fator-g. Desta forma, as transições de dipolos magnéticos entre os níveis de energia são induzidas por um campo magnético oscilante \vec{H}_1 , de frequência ν , e perpendicular a \vec{H} , desde que seja satisfeita a condição de ressonância:

$$\Delta E = h\nu = g_e \beta H. \quad (3.13)$$

Em equilíbrio térmico, os níveis Zeeman são populados de acordo com a distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (3.14)$$

em que N_+ e N_- são as populações de spins nos estados $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$, respectivamente. A situação de equilíbrio dada pela equação (3.14) é mudada quando sobre o sistema é aplicado o campo oscilante \vec{H}_1 , que produz a ressonância entre os níveis Zeeman.

Em um experimento de RPE as condições de ressonância magnética são produzidas utilizando-se como campo magnético oscilante \vec{H}_1 , uma radiação de microondas de frequência ν constante, enquanto se aplica uma varredura de campo magnético $\vec{H}(t)$, perpendicular a \vec{H}_1 , de forma a sintonizar o valor de campo magnético necessário para a ressonância. A primeira observação de RPE foi feita por Zavoisky em 1945 [59]. Em seu experimento, Zavoisky observou RPE de íons de Cu^{2+} aplicando um campo magnético de $\sim 4,7$ mT com uma irradiação de 133 MHz.

3.4.1 Ressonância Magnética Detectada Eletricamente

A ressonância magnética também pode ser estudada através das propriedades elétricas da amostra. A técnica de ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE) consiste, basicamente, em detectar a mudança da condutividade da amostra em condições de ressonância magnética eletrônica, dada pela equação (3.13). Experimentalmente, as condições de ressonância magnética são produzidas utilizando uma radiação de microondas

de frequência constante sobre a amostra enquanto se aplica uma varredura de campo magnético através da mesma. Assim, a montagem experimental de um experimento de RMDE consiste, tipicamente, da utilização de um espectrômetro de RPE para gerar as condições de ressonância magnética, acoplado a um circuito elétrico que afere a condutividade da amostra que detecta o sinal. Uma descrição detalhada da montagem experimental da técnica de RMDE é apresentada no capítulo seguinte.

A principal vantagem desta técnica é poder realizar medidas no regime normal de operação de dispositivos, além de ser bastante sensível em nível microscópico. A sensibilidade do número de spins que pode ser detectado com RMDE é muito superior quando comparada à sensibilidade da RPE. O limite de detecção para a técnica de RPE é consideravelmente menor que em um experimento de RMDE [23], já que RPE envolve diretamente transições entre níveis Zeeman, que são da ordem de alguns μeV , enquanto que RMDE envolve transições entre diferentes níveis eletrônicos, que são da ordem de eV.

As primeiras observações de transporte dependente de spin foram feitas no ano 1966 por Honing e Maxwell em silício cristalino [19][20]. Nestes trabalhos, foi observada uma queda na fotocondutividade a baixas temperaturas, atribuída a processos de espalhamento de elétrons de condução por átomos neutros de fósforo que diminuíram, por consequência, a mobilidade dos elétrons. Em 1970 Lépine e Prejan [60], mostraram que a captura de portadores de carga por defeitos paramagnéticos também pode ser responsável por quedas na fotocondutividade quando o sistema entra em ressonância magnética. Na referência [61], Lépine reporta a diminuição de fotocondutividade no silício sob condições de ressonância magnética eletrônica. Assim, vários modelos foram propostos para explicar estes fenômenos [61][62][63], buscando descrever as propriedades de elétrons ou buracos de condução em condições de ressonância magnética, contudo, ainda falta o desenvolvimento de um modelo

geral. Na continuação apresenta-se um resumo de dois destes modelos que serviram como referência para o entendimento atual do transporte dependente de spin: i) Modelo da polarização dos spins e ii) Modelo do par de spins.

i) Modelo da polarização dos spins

Este modelo foi proposto por Lépine em 1972 e descreve as variações ressonantes da fotocondutividade por meio da polarização dos spins [61]. Lépine assume que a secção de choque ou espalhamento, ou captura para o caso da recombinação dos elétrons fotoexcitados, depende da orientação dos spins que participam no processo de espalhamento ou de recombinação. Assim, a secção de choque para um par de elétrons antes do choque ou captura para formar um estado tripleto, é diferente da secção de choque para um par formando estado singleto. Na presença de um campo magnético os spins são polarizados, aumentando assim a população dos estados tripletos em detrimento dos estados singletos. Porém, em condições de ressonância magnética eletrônica, transições entre os níveis Zeeman são induzidas, tendendo a igualar as populações dos estados singleto e tripleto, e portanto, reduzindo a polarização do sistema de spins. Se altas potências de microondas são aplicadas, de tal forma que a taxa de transições induzidas do tipo *spin-flip* seja maior do que a taxa de relaxação espontânea, a polarização desaparece. Assim, Lépine mostra que a mudança na condutividade da amostra devido ao transporte dependente de spin (o sinal de RMDE) é proporcional a: i) à diferença entre secções de choque (captura) dos singletos e tripletos, ii) ao produto das polarizações de equilíbrio dos dois sistemas de spin, iii) ao parâmetro de saturação e iv) à razão entre as taxas de relaxação dependente do spin total.

Com este modelo, Lépine explicou com sucesso qualitativamente o processo de recombinação de foto-portadores em estados de superfície em silício cristalino. No entanto,

para o silício cristalino e amorfo, tem-se observado magnitudes do sinal de RMDE entre 10^{-6} e 10^{-2} [33][64], sendo que, utilizando um espectrômetro de banda-X (~9 Ghz) em temperatura ambiente, o modelo prediz magnitudes do sinal de RMDE menores que 10^{-6} .

ii) Modelo do par de spins

Este modelo foi proposto por Kaplan, Solomon e Mott (modelo KSM) em 1978 [62]. Nele assume-se que o elétron na banda de condução e o elétron em um defeito profundo formam um par de spins correlacionados antes da recombinação. Neste modelo, como no anterior, somente os pares de spin que formam um singlete se recombinam. Assim, é esperado que os valores da razão entre singletos e tripletos em estado estacionário seja menor que 1/3. No momento em que um dos sistemas de spin é colocado em condições de ressonância magnética, parte da população de tripletos é convertida para singlete, aumentando assim a taxa de recombinação, e desta forma a fotocondutividade diminui. O modelo KSM calcula esta taxa relativa de recombinação, em condições de ressonância magnética e de saturação, quando a razão entre singletos e tripletos torna-se 1/3. Pode-se observar que esta taxa relativa de recombinação afetará diretamente a fotocondutividade e portanto, é equivalente à magnitude do sinal de RMDE.

O modelo KSM pode explicar as observações experimentais para o silício cristalino e amorfo [33][64], já que prediz magnitudes do sinal de RMDE entre 10^{-6} e 10^{-2} para medidas realizadas em temperatura ambiente.

Capítulo 4

Instrumentação e Aspectos

Experimentais

Este capítulo apresenta uma descrição detalhada dos materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho desta tese. Apresenta-se o processo de fabricação dos materiais e dispositivos eletrônicos estudados, assim como, descrevem-se os dispositivos experimentais de medida utilizados. As pesquisas desenvolvidas com ajuda da técnica de RMDE (apresentadas no próximo capítulo nas seções 5.1 e 5.2) foram os principais trabalhos realizados neste doutorado, assim, neste capítulo apresenta-se uma descrição detalhada do equipamento de RMDE, e um estudo que mostra os parâmetros experimentais adequados para adquirir os sinais de RMDE de OLEDs baseados em Alq₃. Além disso, descreve-se a montagem experimental utilizada nos estudos dos efeitos de campos magnéticos na condutividade de OLEDs (seção 5.3) e de transistores híbridos (seção 5.4).

4.1 Amostras

Nos estudos da dependência do sinal de RMDE em função do campo magnético de modulação (seção 5.1), da influência de dopantes na formação de éxcitons dependente de spin (seção 5.2) e dos efeitos de campo magnético em OLEDs (seção 5.3), foram utilizados dispositivos unipolares e bipolares de heterojunção de filmes orgânicos baseados na camada ativa de alumínio (III) 8-hidroxiquinolina (Alq_3). Por outro lado, no estudo de transistores híbridos (seção 5.4), foram utilizados dispositivos baseados no polímero Poli(9,9-dioctil-2,7-fluoretilenovinileno) (PDO27FV).

4.1.1 Dispositivos unipolares e bipolares baseados em Alq_3

A Figura 4.1 apresenta, esquematicamente, a estrutura dos diferentes dispositivos baseados em semicondutores orgânicos estudados nesta tese. Na figura se encontram explicitamente os níveis de energia dos materiais utilizados em cada dispositivo. A Figura 4.1(a) mostra o dispositivo unipolar denominado de e-only, desenhado com eletrodos de alumínio (Al) para aumentar e permitir somente, ou quase somente, a injeção de elétrons, e uma camada de Alq_3 como camada transportadora de elétrons (ETL – *electron transporting layer*): [Al / Alq_3 (150 nm) / Al]. A mobilidade dos portadores negativos no Alq_3 é de $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, enquanto que a mobilidade dos portadores positivos é de $\sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [65] [66].

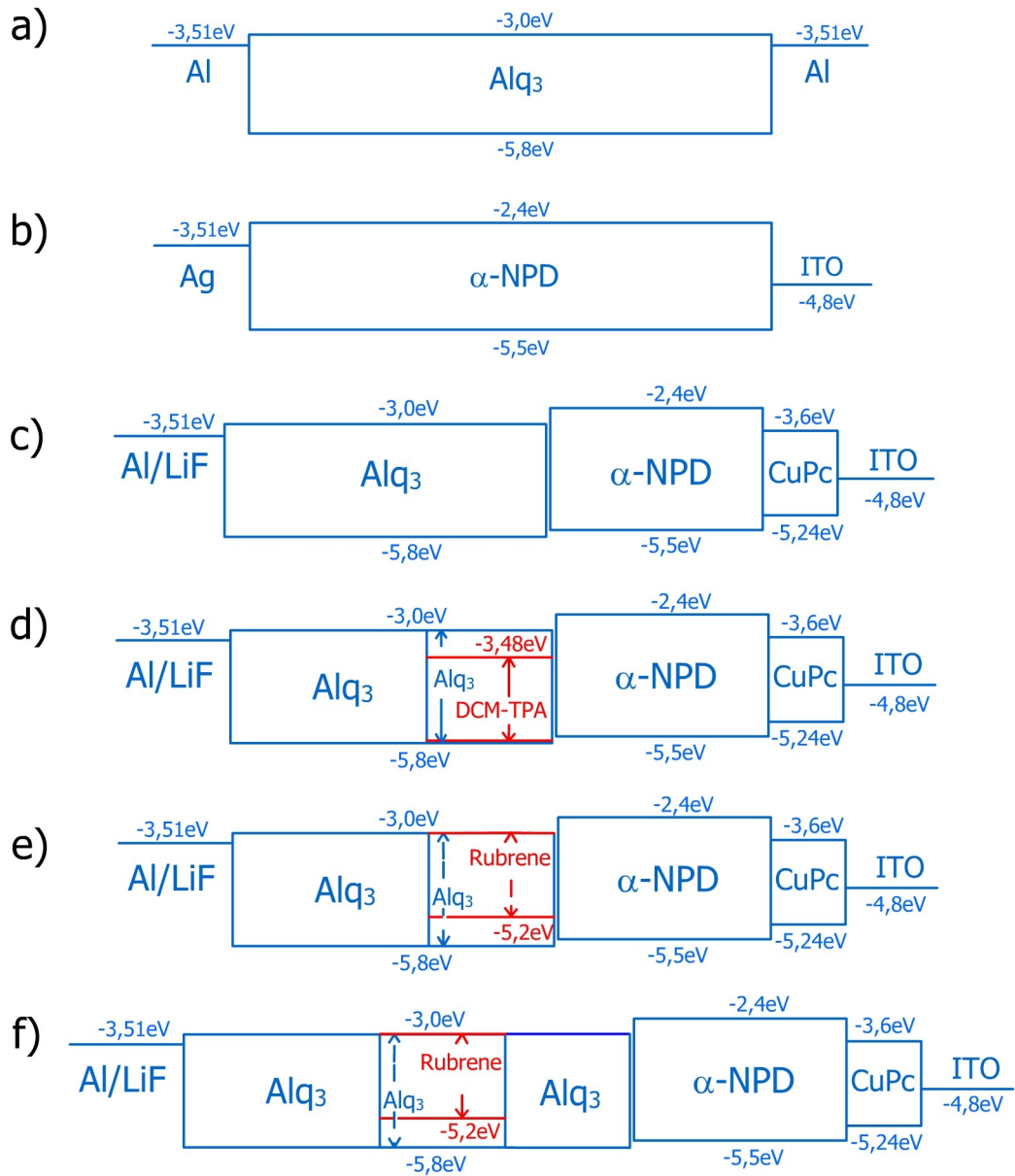


Figura 4.1: Desenho esquemático dos níveis de energia dos diodos unipolares e bipolares estudados. As figuras (a) e (b) mostram os dispositivos unipolares desenhados para o transporte somente de elétrons e buracos, respectivamente. As figuras (c), (d), (e) e (f) mostram os dispositivos bipolares: (c) OLED convencional baseado no Alq₃, (d) OLED convencional dopado com DCM-TPA, (e) OLED convencional dopado com Rubreno, e (f) OLED convencional com camada extra dopada com Rubreno.

A Figura 4.1(b) mostra o dispositivo unipolar denominado de h-only, desenhado com um cátodo de óxido de estanho e índio (ITO) para aumentar e permitir somente a injeção de buracos e com uma camada de N,N'-difeníl-N,N'-bis(1-naftil)-1,1'bifenil-4,4''diamina (α -NPD),

como camada transportadora de buracos (HTL – hole transporting layer): [ITO / α -NPD (150 nm) / Ag]. A mobilidade dos portadores positivos no α -NPD é de $\sim 10^{-3}$ cm²/Vs. A Figura 4.1(c) mostra o desenho de um OLED convencional [ânodo / HTL / ETL / cátodo] baseado no Alq₃, onde o cátodo é composto pelo substrato de ITO com uma fina camada (12 nm) de ftalocianina de cobre (CuPc). O ânodo é composto por uma fina camada (0.8 nm) de fluorureto de lítio (LiF) e o contato elétrico de Al. Uma camada de α -NPD de 40 nm é utilizada como HTL e uma camada de Alq₃ de 60 nm como camada emissora de luz e ETL. A Figura 4.1(d) mostra o OLED baseado no Alq₃, com uma camada de Alq₃ dopada com 8% de 4-(dicianometileno)-2-metil-6-{2-[(4-difenilamina)-fenil]etil}-4H-pirano (DCM-TPA) entre o α -NPD e o Alq₃. As Figura 4.1(e) e 4.1(f) mostram os desenhos esquemáticos dos OLEDs baseados no Alq₃ dopados com 1% de 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno (Rubreno), onde o dispositivo da Figura 4.1(f) tem uma camada extra de Alq₃.

A preparação destes dispositivos foi realizada pelo Prof. Dr. Carlos F. O. Graeff e o Dr. Frank Nüesch², no *Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaire* da *École Polytechnique Fédérale de Lausane* (LOMM-EPFL) na Suíça, do Prof. Dr. Líbero Zuppiroli. Na continuação, descreve-se o processo de fabricação do dispositivo bipolar da Figura 4.1(c) que será utilizado como exemplo de fabricação de todos os dispositivos mostrados na Figura 4.1:

- i) Primeiro utiliza-se uma placa de vidro sobre a qual é colado o substrato de ITO (resistividade de 30 Ω /cm).
- ii) Em seguida, o vidro com o substrato de ITO é cortado sobre a face do vidro, com uma serra de diamante nas dimensões de 3 mm x 5 mm aproximadamente, já que posteriormente o dispositivo será encapsulado em um tubo de quartzo de 4 mm de

² Atualmente no *Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Laboratory for Functional Polymers*, Suíça.

- diâmetro.
- iii) Após o corte, utiliza-se acetona para descolar o substrato de ITO, que passará por um processo de limpeza que consiste numa seqüência de banhos ultra-sônicos usando etanol, acetona, detergente e água Milli-Q, nessa ordem.
 - iv) Depois da etapa de limpeza, o processo de deposição por evaporação térmica das camadas orgânicas é iniciado. A deposição é feita em um sistema de alto vácuo (pressão $< 5 \times 10^{-7}$ mbar) a uma taxa de 0,1 nm/s, deixando os dispositivos com uma área ativa de aproximadamente 2×2 mm². Assim, as camadas orgânicas são depositadas em seqüência: primeiro deposita-se uma camada de CuPc de 12 nm de espessura, seguida por uma camada de α -NPD de 40 nm de espessura e uma camada de 60 nm de Alq₃. Subseqüentemente, uma camada de 0,8 nm de espessura de LiF é depositada, seguida por uma camada de Al de 100 nm.
 - v) No caso dos OLEDs dopados das Figura 4.1(d) e Figura 4.1(e), a preparação foi realizada seguindo os mesmos passos, exceto que no lugar de uma camada de 60 nm de Alq₃, uma camada de 20 nm de uma co-evaporação de Alq₃ com: 8 wt.% de DCM-TPA no caso do OLED da Figura 4.1(d), e de 1 wt.% de rubreno no caso do OLED da Figura 4.1(e) foi depositado seguido de uma outra camada não dopada de 40 nm de Alq₃. No caso do OLED dopado com Rubreno da Figura 4.1(f), antes da camada dopada, foi depositada uma camada extra não dopada de 20 nm de Alq₃.
 - vi) Finalmente, para evitar os efeitos de degradação induzidos pelo ar (oxigênio e vapor de água), os dispositivos foram transferidos diretamente desde a câmara de evaporação térmica a uma *glove-box* com gás inerte, onde foram feitos os contatos elétricos (dois fios colados com cola prata), e os dispositivos foram encapsulados e selados dentro de um tubo de quartzo de RPE. O tubo de quartzo tem um diâmetro

externo de 4 mm devido às dimensões da cavidade ressonante do espectrômetro de RPE de banda-K onde são realizadas as medidas de RMDE.

4.1.2 Transistores híbridos baseados em PDO27FV

A Figura 4.2 mostra uma representação esquemática do transistor híbrido (orgânico – inorgânico) baseado no polímero PDO27FV.

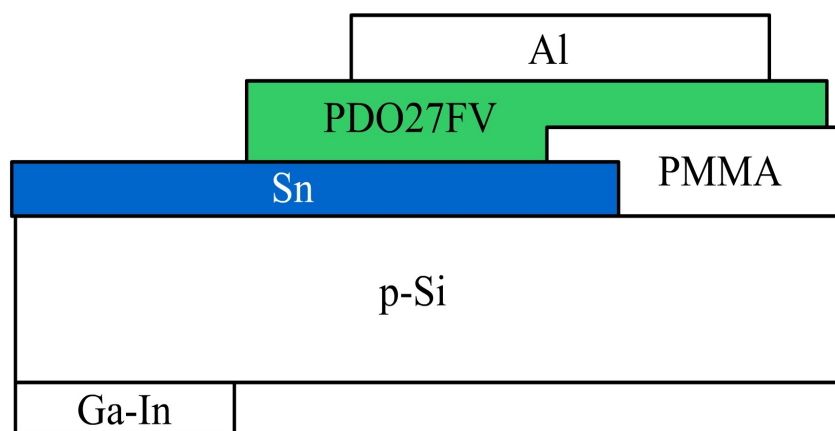


Figura 4.2: Representação esquemática do transistor híbrido (orgânico-inorgânico) [p-Si / Sn / PDO27FV / Al] em arquitetura vertical.

A fabricação dos transistores foi realizada pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Ivo Hümmelgen do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Gruber do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Antes do início da fabricação do transistor, o substrato de Si (100) tipo p (resistividade de 1-10 Ω/cm) foi lavado numa solução de 5% de HF para remover os óxidos superficiais. Em seguida, uma camada de 25 nm de Sn foi depositada por evaporação térmica sobre o substrato de Si. Esta camada de Sn atua como o coletor do transistor. Um contato de liga de In-Ga, eutética, é aplicado na outra face do substrato de Si para atuar como contato ôhmico,

utilizado como a base. O emissor do transistor consiste de um filme de PDO27FV depositado sobre o Si/Sn por *spin-coating* de uma solução de 5 mg/ml de PDO27FV em CHCl_3 . Finalmente, um contato de alumínio é evaporado sobre o PDO27FV, produzindo uma área ativa de 1 mm^2 do dispositivo.

4.2 Equipamento de RMDE

Como descrito no capítulo anterior, uma medida do sinal de RMDE consiste em detectar a mudança da condutividade da amostra em condições de ressonância magnética eletrônica. Experimentalmente, as condições de ressonância magnética são produzidas utilizando uma radiação de microondas de frequência constante sobre a amostra, enquanto se aplica uma varredura de campo magnético através da mesma. Assim, a montagem de um experimento de RMDE consiste, tipicamente, na utilização de um espectrômetro de RPE para gerar as condições de ressonância magnética, acoplado a um circuito elétrico de medida da condutividade da amostra que detecta o sinal.

O Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências, e Letras de Ribeirão Preto, conta com um espectrômetro de RPE de banda-K (24 GHz) acoplado a um circuito de medida do sinal de RMDE. A Figura 4.3 mostra uma representação esquemática deste equipamento.

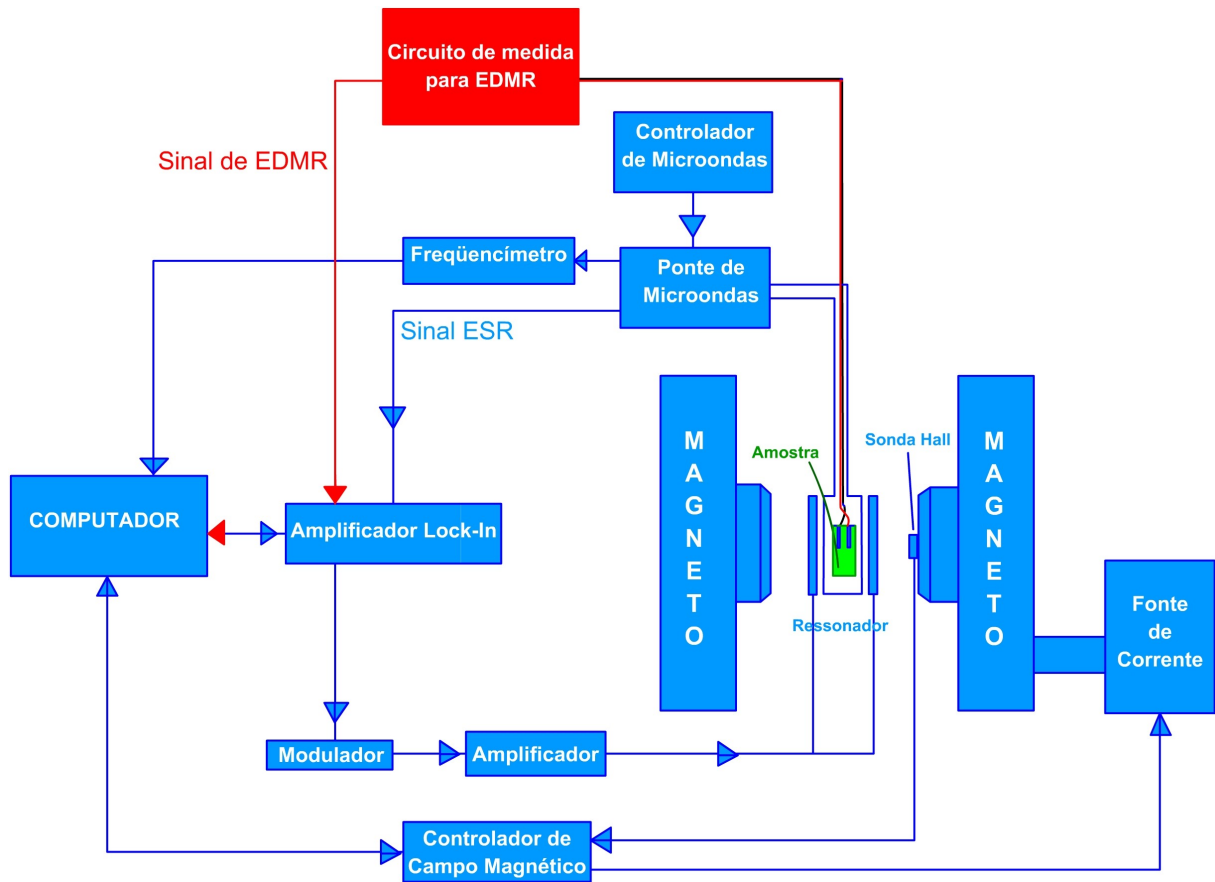


Figura 4.3: Equipamento de RMDE. Representação esquemática da montagem experimental do espectrômetro de ressonância magnética de RPE de banda-K adaptado para as medidas do sinal de RMDE.

Na Figura 4.3 pode-se observar o espectrômetro de RPE de banda-K acoplado ao circuito de medida do sinal de RMDE. Este espectrômetro encontra-se adaptado, tanto para realizar experimentos de RPE como de RMDE³. Na continuação se apresenta uma descrição detalhada deste espectrômetro aplicado a um experimento de RMDE, e na seção

³ A montagem do equipamento e o programa computacional utilizado para monitorar estes experimentos, foram desenvolvidos antes do início deste trabalho de tese, pelo Dr. George Barbosa Silva e pelo Prof. Dr. Carlos F. O. Graeff. Uma descrição completa do programa computacional de controle do experimento pode ser encontrada na referência [67].

subseqüente se apresenta em detalhe o circuito de medida do sinal de RMDE.

4.2.1 Espectrômetro Banda-K

O espectrômetro banda-K, Figura 4.3, possui uma ponte de microondas Bruker (Microwave Bridge ER 067 KG) que contém um diodo Gunn que gera microondas de frequência constante de 24 GHz. Esta ponte de microondas tem uma cavidade ressonante cilíndrica (TE_{011}) acoplada, onde a amostra é inserida durante a medida. Para manter a frequência de microondas constante e monitorá-la acuradamente na cavidade, a ponte de microondas tem acoplado um controlador de microondas Bruker (Microwave Controller ER 048 R), e um freqüencímetro (Hewlett Packard 53151A). A varredura de campo magnético é gerada por um eletroímã Varian (Varian 3900, 0 - 1.5 T), que tem acoplado um controlador de campo magnético da Bruker (B-H 15). O campo magnético produzido pelo eletroímã tem adicionado um campo magnético modulado. Este campo magnético modulado é gerado por um oscilador externo (modulador) e um amplificador (Ciclotron Eletrônica Ltda. - Wattsom DBS 720), e é aplicado por bobinas ao redor da cavidade ressonante. O modulador, desenhado na Figura 4.3, representa na realidade uma voltagem modulada, gerada pelo amplificador-detector lock-in (EG&G Instrument 7260).

O sinal de RMDE, detectado pelo circuito de medida é posteriormente detectado pelo lock-in no modo *dual phase*, de forma tal que o sinal de RMDE é detectado em fase com a modulação do campo magnético. Todo o sistema está integrado e automatizado por um programa computacional [67].

Acoplada à cavidade ressonante do espectrômetro está um sistema criogênico da Oxford Instruments para realizar medidas em baixas temperaturas (até a temperatura do Hélio líquido). Este sistema criogênico é especificamente desenhado para ser acoplado à

cavidade ressonante. O sistema é composto por um criostato CF935, um *dewar* para Hélio e outro para Nitrogênio líquido, um tubo criogênico transferidor (LLT – *Low Loss Technology*), um controlador de temperatura (ITC503), um controlador de fluxo de gás (VC31), uma bomba livre de óleo (GF3), além de ter um sistema de alto vácuo para isolar o criostato da temperatura ambiente. Para este sistema de alto vácuo, se utiliza uma bomba de vácuo Edwards Pico Dry. Este sistema criogênico foi utilizado para a realização do estudo da influência de dopantes na formação de éxcitons dependente de spin (seção 5.2).

4.2.2 Circuito de medida do sinal de RMDE

O circuito elétrico utilizado para a detecção do sinal de RMDE é apresentado na Figura 4.4. Este circuito mede a variação da corrente através da amostra.

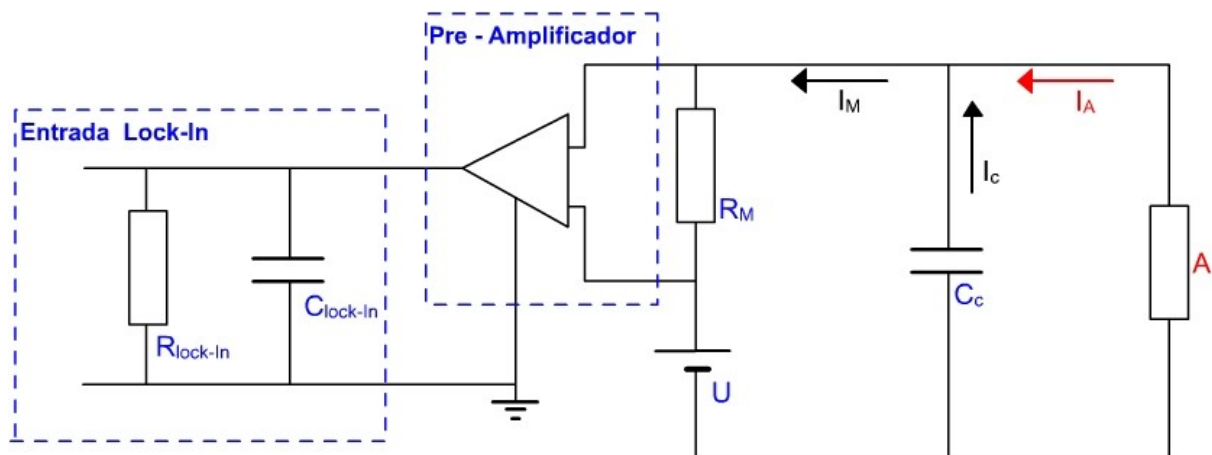


Figura 4.4: Esquema do circuito de detecção do sinal de RMDE. U representa a fonte de tensão constante e A representa a resistência da amostra, que em ressonância apresenta uma componente de tensão alternada. R_M representa a resistência na qual são realizadas as medidas de tensão. C_c representa a capacitância dos cabos de conexão. R_{lockin} e C_{lockin} representam a entrada do amplificador lock-in.

A voltagem U constante é gerada pelo dispositivo Keithley 2410-C e aplicada na amostra representada por A . Em condições de ressonância magnética é esperada uma variação da corrente através amostra, detectada pelo detector lock-in. Como o detector lock-in mede somente voltagens, utiliza-se uma resistência R_M em série com a amostra (de resistência R_A) para converter o sinal de corrente em sinal de voltagem. A capacitância C_C representa os cabos coaxiais, utilizados como condutores do sinal. O sinal, convertido em voltagem pela resistência R_M , é amplificado posteriormente por um amplificador (EG&G Instruments - PreAmp 5113) e detectado pelo lock-in. O detector lock-in mede somente a parte alternada da voltagem definida pela frequência utilizada na modulação do campo magnético. R_{Lockin} e C_{Lockin} representam a porta de entrada do detector lock-in.

Desta forma, se o espectro do sinal de RMDE obtido tem uma amplitude ΔU_{RM} , a variação da condutividade $(\Delta \sigma / \sigma)$ medida nas condições de ressonância é dada por:

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta U_{RM}}{I \times R_M \times G}, \quad (4.1)$$

onde I é a corrente através da amostra fora das condições de ressonância e G é o ganho utilizado no amplificador.

Na continuação apresenta-se um modelo simples para calcular a amplitude ΔU_{RM} do sinal de RMDE a partir do circuito da Figura 4.4. O sinal de RMDE da amostra $(\Delta \sigma / \sigma)$ medido nas condições de ressonância através da resistência R_M , pode ser expresso como a variação de corrente através da resistência de medida durante a ressonância magnética (Δ_i) sobre a corrente (i) através do circuito de medida, assim:

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\Delta i}{i} = \frac{\frac{\Delta U_{RM}}{R_M}}{\frac{U}{R_M + R_{0A}}}, \quad (4.2)$$

onde ΔU_{RM} é variação da voltagem medida em R_M e R_{0A} é a resistência da amostra fora da ressonância.

Como a ressonância magnética é produzida por um campo magnético modulado com frequência f_{mod} , a amostra na condição de ressonância terá uma componente de voltagem alternada. Assim, a voltagem U_A sobre a amostra na condição de ressonância magnética pode ser expressada por:

$$U_A = U_0 + U_1 \text{sen}(\omega_{mod} \cdot t), \quad (4.3)$$

onde U_0 é a componente da voltagem constante e U_1 representa a componente modulada; ω_{mod} representa a modulação no tempo t , correspondente à modulação do campo magnético ($\omega_{mod} = 2\pi \cdot f_{mod}$).

Pela lei das malhas e utilizando a expressão (4.3) pode-se calcular a voltagem U_M sobre a resistência de medida R_M :

$$U_M = U - U_A = U - U_0 - U_1 \text{sen}(\omega_{mod} \cdot t) = (U - U_0) + U_1 \text{sen}(\omega_{mod} \cdot t + \pi). \quad (4.4)$$

As correntes através da resistência de medida, i_M , e através da capacitância dos cabos condutores, i_C , são:

$$i_M = \frac{U}{R_M}, \quad (4.5)$$

$$i_C = C_C \cdot \frac{d}{dt}(U_A) = C_C \cdot \frac{d}{dt}[U_0 + U_1 \text{sen}(\omega_{mod} \cdot t)]. \quad (4.6)$$

Assim, pela lei dos nós, pode-se calcular a corrente i_A através da amostra:

$$i_A = i_M - i_c = \frac{U - U_0}{R_M} - U_1 \sqrt{1 + (w_{mod} R_M C_C)^2} \text{sen}(w_{mod} t + \alpha), \quad (4.7)$$

onde $\alpha = \arctan(w_{mod} R_M C_C)$.

Aplicando-se a lei de Ohm, obtém-se a expressão para a resistência da amostra

R_A :

$$R_A = \frac{U_A}{i_A} = \frac{U_0}{i_A} + \frac{U_1 \text{sen}(w_{mod} t)}{i_A}, \quad (4.8)$$

onde i_A é a corrente através da amostra. Aproximando para sinais pequenos ($U_1 \ll U_0$

e $R_1 \ll R_0$) obtém-se :

$$R_A \approx R_{0A} + R_{1A} \text{sen}(w_{mod} t + \phi), \quad (4.9)$$

onde R_{0A} , R_{1A} e ϕ são dados por:

$$R_{0A} = \frac{U_0 R_M}{U - U_0}, \quad (4.10)$$

$$R_{1A} = \frac{U_1 R_M}{(U - U_0)^2} \sqrt{U^2 + (w_{mod} R_M C_C U_0)^2}, \quad (4.11)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{w_{mod} R_M C_C}{1 + \frac{U - U_0}{U_0}}\right) = \arctan\left(\frac{w_{mod} R_M C_C}{1 + \frac{R_M}{R_{0A}}}\right). \quad (4.12)$$

Se os tempos de recombinação e de relaxação do spin da amostra são desprezados e a resistência da amostra segue a modulação, a fase $\Delta\phi$ entre a modulação e a

detecção é dada pela diferença de fase entre a amostra (fase de R_A) e a voltagem na resistência de medida (fase de U_M). Assim, comparando as equações (4.4) e (4.9) obtém-se:

$$\Delta \phi = \pi - \arctan \left(w_{mod} \frac{R_M R_0}{R_M + R_{0A}} C_C \right). \quad (4.13)$$

Como o sinal de voltagem na resistência de medida é detectado pelo detector lock-in, que somente mede a componente alternada do sinal com a freqüência da modulação, a amplitude do sinal de RMDE ΔU_{RM} corresponde à componente alternada da voltagem U_M , ou seja, $\Delta U_{RM} = U_1$. Assim, substituindo a equação (4.10) na (4.11), obtém-se que a amplitude do sinal de RMDE é:

$$\Delta U_{RM} = U_1 = U \frac{R_{1A} R_M}{(R_{0A} + R_M)^2 \sqrt{1 + \left(w_{mod} \frac{R_M R_{0A}}{R_M + R_{0A}} C_C \right)^2}}. \quad (4.14)$$

Desta forma, pode-se calcular a variação da condutividade ($\Delta \sigma / \sigma$) dada pela equação (4.2):

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{U R_{1A}}{R_{0A} + R_M} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + (\omega_{mod} \tau)^2}} \right) \quad (4.15)$$

onde τ define a constante de tempo do circuito:

$$\tau = \frac{R_M R_{0A}}{R_M + R_{0A}} C_C. \quad (4.16)$$

Um fato importante observado na equação (4.15) é a necessidade de utilizar baixas freqüências de modulação em um experimento de RMDE. Portanto, o espectrômetro foi

calibrado para diferentes frequências de modulação entre os 13Hz e os 100kHz. O apêndice A descreve a calibração do espectro de banda-K para estas diferentes frequências de modulação.

4.2.3 Parâmetros experimentais para adquirir o sinal de RMDE

Todas as medidas deste trabalho que utilizaram a técnica de RMDE, foram realizadas sobre os dispositivos baseados em Alq_3 mostrados na Figura 4.1. Desta forma, antes do início dessas pesquisas (apresentadas no capítulo seguinte), foi desenvolvido um estudo experimental completo para descobrir os parâmetros experimentais adequados para adquirir os sinais de RMDE. Este estudo foi feito realizando variadas medidas de RMDE do OLED convencional de Alq_3 da Figura 4.1(a), utilizando-se varreduras do campo magnético de valores de campo menores a valores maiores (varredura *up*) e varreduras do campo magnético de valores de campo maiores a valores menores (varredura *down*). Assim, espera-se que quando uma medida com varredura *up* é similar a uma com varredura *down*, ambas realizadas com os mesmos parâmetros experimentais, teremos descoberto os parâmetros adequados para realizar as medidas de RMDE.

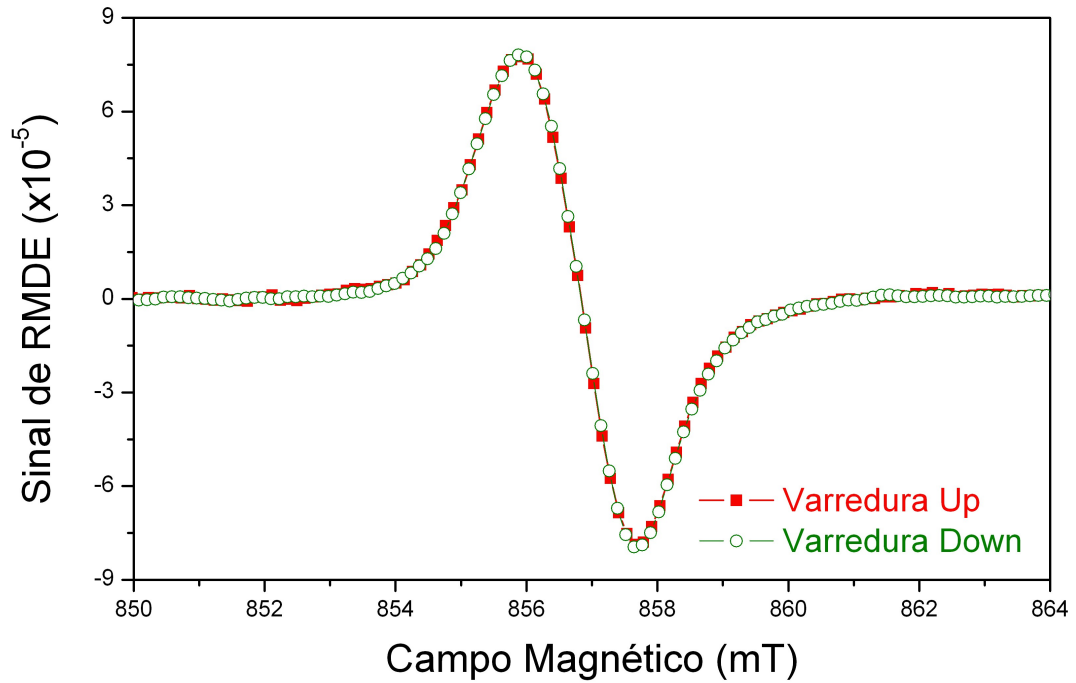


Figura 4.5: Medidas experimentais de RMDE com varreduras *up* e *down* do OLED convencional baseado em Alq_3 . A figura mostra o sinal típico de RMDE dos dispositivos baseados em Alq_3 .

A Figura 4.5 mostra a condição procurada: pode-se observar como o sinal de RMDE para a varredura *up* coincide quase exatamente com o sinal da varredura *down*. Os parâmetros experimentais utilizados para adquirir estes sinais são descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores típicos dos parâmetros experimentais utilizados para as medidas de RMDE dos dispositivos baseados em Alq_3 . O número de varreduras não foi incluído nesta tabela, pois variava dependendo do dispositivo utilizado e a razão sinal/ruído observada durante cada medida. Por exemplo, para a obtenção dos sinais de RMDE mostrados na Figura 4.5 foram necessárias 50 varreduras para a medida *up* e 90 para a medida *down*.

Parâmetros	Valores
Modo de Varredura	<i>up</i>
Frequência de Microondas	~ 24 GHz
Campo Central	8568 Gauss
Varredura	150 Gauss
Tempo de Varredura	60 s
Amplitude de Modulação	5 Gauss
Potência de Microondas	99 mW
Frequência de Modulação	133 Hz
Harmônico	1
Constante de Tempo	0,5 s
Sensibilidade	500 μV
Fase	0
Corrente	~ 20 μA
Proteção	100 μA
Voltagem	6 V
Resistência de Medida	1 k Ω

Na Tabela 4.1 pode-se observar que a potência de microondas utilizada foi de 99 mW. Em todas as medidas de RMDE apresentadas neste trabalho de tese foram utilizadas potências de microondas de aproximadamente 100 mW. Este valor, corresponde ao máximo valor da potência de microondas para a qual o sinal de RMDE dos OLEDs baseados em Alq_3 não se encontram em um regime de saturação. A Figura 4.6 mostra o estudo completo do sinal em função da potência de microondas realizado para o OLED

convencional de Alq_3 da Figura 4.1(c). Resultados similares foram encontrados para os OLEDs das Figuras 4.1(d), 4.1(e), e 4.1(f).

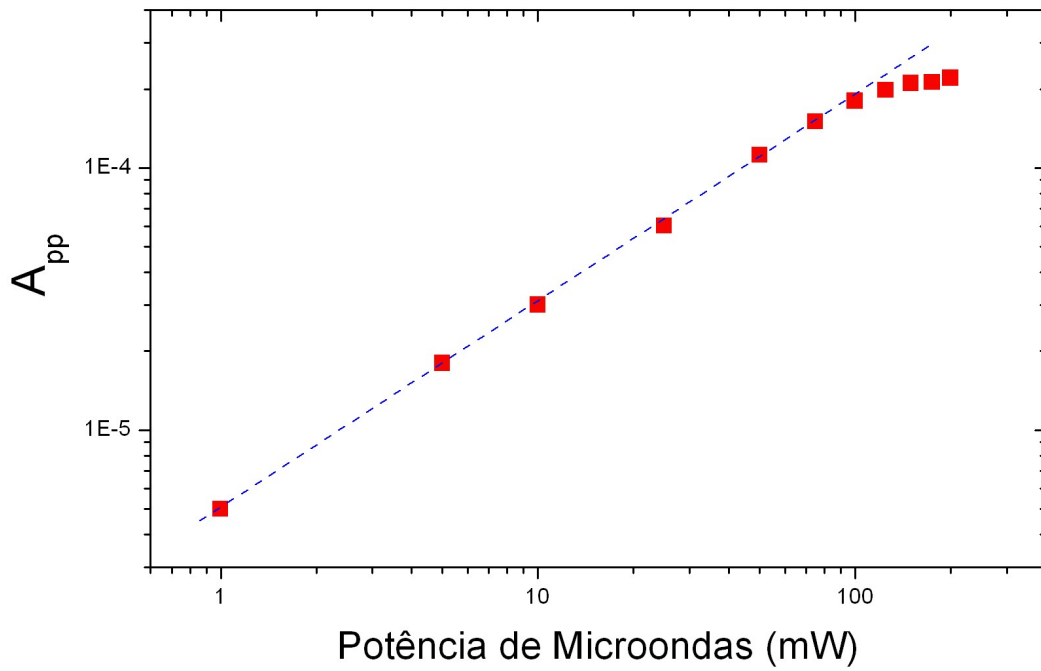


Figura 4.6: Estudo da potência de microondas em experimentos de RMDE do OLED convencional de Alq_3 . O regime de saturação acontece para frequências maiores que 100 mW. Resultados similares foram encontrados para os OLEDs dopados.

4.4 Equipamento de detecção dos efeitos de campo magnético na condutividade

Nas pesquisas apresentadas nas seções 5.3 e 5.4 do próximo capítulo, estudou-se respectivamente, os efeitos do campo magnético na condutividade de OLEDs baseados em Alq_3 (Figura 4.1) e de transistores híbridos (Figura 4.2). Para realizar estas pesquisas adaptou-se parte do equipamento do espectrômetro de banda-K e redigiu-se programas computacionais para a condução destes experimentos. A Figura 4.7 mostra a montagem experimental utilizada.

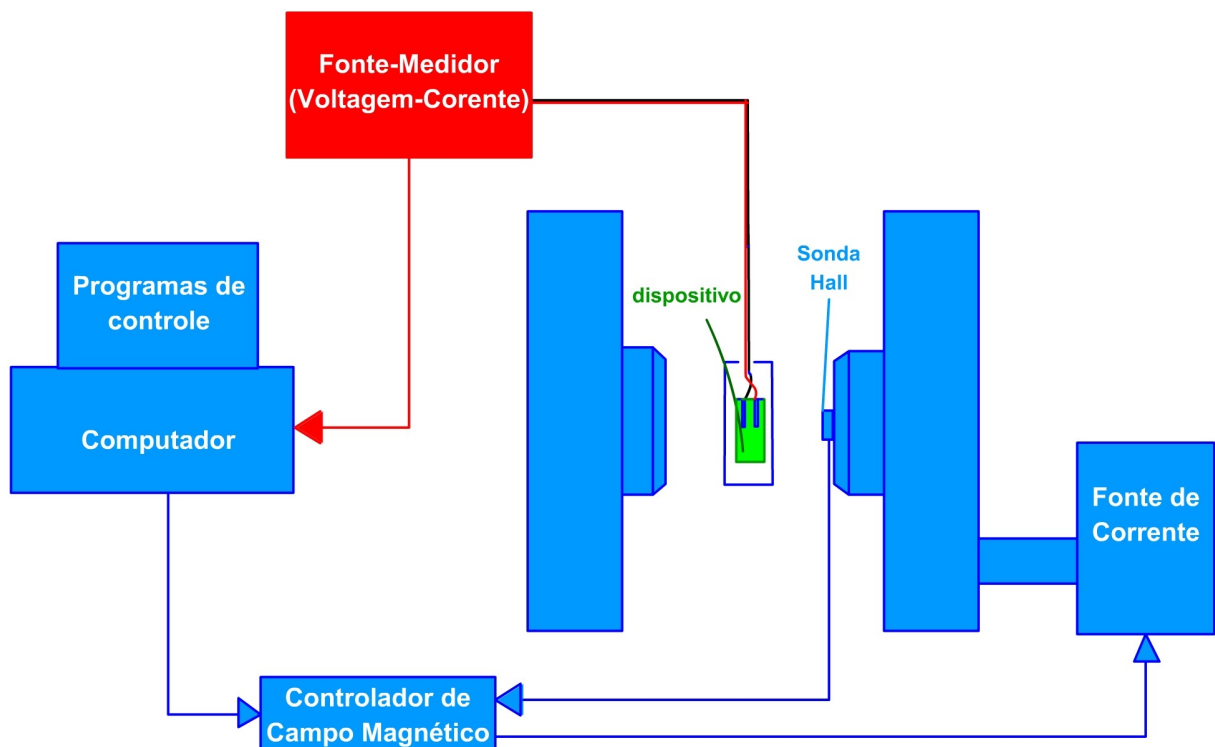


Figura 4.7: Montagem experimental do equipamento de detecção dos efeitos do campo magnético em dispositivos orgânicos.

Como pode ser observado na Figura 4.7, para a detecção dos efeitos do campo magnético, os dispositivos foram montados entre os pólos do eletroímã Varian (Varian 3900, 0 - 1.5 T) que está acoplado ao controlador de campo magnético Bruker (B-H 15). Assim, é aplicada uma voltagem (ou corrente) constante na amostra e as mudanças da corrente (ou voltagem) através da amostra são detectadas. Como fonte elétrica e dispositivo detector foi utilizado o equipamento Keithley 2410-C Source-Meter. Para observar os efeitos do campo magnético sobre as amostras, desenhou-se 3 diferentes programas computacionais:

- i) Programa “IV + H”: este programa gera uma curva corrente – voltagem através da amostra, enquanto um campo magnético externo constante é aplicado.
- ii) Programa “MR”: este programa gera uma curva típica de magneto-resistência, isto é, o programa aplica uma voltagem constante sobre a amostra, e gera uma rampa de campo magnético enquanto mede a variação da resistência da amostra. Este programa tem a opção de aplicar uma corrente constante através da amostra, ao invés de aplicar uma voltagem constante.
- iii) Programa “Relax MR”: este programa aplica uma voltagem (ou corrente) constante através da amostra, detectando as mudanças da resistência das amostras em função do tempo, enquanto diferentes pulsos de campo magnético são aplicados⁴.

⁴ Todos os programas computacionais elaborados para aquisição de dados durante este trabalho de tese encontram-se instalados e gravados (em um CD) no laboratório de RPE do Departamento de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

Capítulo 5

Experimentos, Resultados, Análises e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os estudos realizados durante o trabalho desta tese, associados ao projeto inicial de doutorado. Estas pesquisas dividem-se em quatro diferentes estudos:

- i) Dependência do sinal vetorial de RMDE em função da frequência do campo magnético de modulação como ferramenta para o estudo de dispositivos orgânicos.
- ii) Influência de dopantes na formação de éxcitons dependente de spin em OLEDs baseados em Alq₃.
- iii) Efeitos do campo magnético na condutividade de OLEDs baseados em Alq₃.
- iv) Propriedades magneto-resistivas de transistores híbridos (inorgânico – orgânico) em arquitetura vertical.

Os dois primeiros estudos foram desenvolvidos sobre dispositivos baseados em Alq₃ utilizando-se a técnica de RMDE. Os dois últimos estudos fazem uso do equipamento de detecção dos efeitos de campo magnético na condutividade.

5.1 Estudo da dependência do sinal vetorial de RMDE em função da frequência do campo magnético de modulação como ferramenta para o estudo de dispositivos orgânicos

Na introdução deste trabalho de tese, fica claro que em um experimento de RMDE (utilizando diferentes frequências de modulação do campo magnético) uma análise cuidadosa do sinal pode ser uma ferramenta poderosa, aumentando assim, as qualidades espectroscópicas da técnica de RMDE. Assim, como parte do trabalho de tese, realizou-se um estudo completo da dependência do sinal de RMDE do OLED convencional baseado em Alq₃, mostrado na Figura 4.1(c), em função da frequência do campo magnético de modulação utilizada. Esta pesquisa foi desenvolvida utilizando-se o equipamento de RMDE descrito no capítulo anterior (seção 4.2), com a utilização de diferentes frequências de modulação do campo magnético: 13 Hz, 133 Hz, 1,333 kHz e 13,333 kHz⁵.

Antes de apresentar este estudo experimental, apresenta-se uma discussão detalhada dos efeitos da frequência de modulação do campo magnético e sua relação com a detecção em fase em experimentos de RMDE.

Como foi observado no capítulo anterior, o equipamento base de um experimento de

5 O apêndice A descreve a calibração do espectrômetro de banda-K para estas diferentes frequências de modulação do campo magnético.

RMDE é um espectrômetro convencional de RPE, que na maioria são construídos para medir somente a parte imaginária da suscetibilidade magnética, ou a absorção de microondas em condições de ressonância magnética. Assim, o sinal de RPE na medida por quadratura feita pelo lock-in, geralmente, é um único vetor que contém a informação de todos os sistemas de spin que produzem o sinal. Existem certos casos em que o sinal de RPE é definido por mais de um vetor. Nestes casos, os experimentos de RPE são realizados no regime de saturação de microondas do sinal. Desde já, esclarece-se que todas as medidas apresentadas nesta tese, foram realizadas fora de qualquer regime de saturação de microondas, e portanto, não eram esperadas respostas não lineares do espectro de RMDE. Assim, fora do regime de saturação de microondas, o sinal de RPE pode ser completamente definido por um único canal (“o canal do sinal”) no sistema de detecção quando a fase entre este canal e a fase do vetor sinal é $\phi = 0^\circ$, tal como mostra a Figura 5.1.

Como pode ser observado na Figura 5.1, a condição $\phi = 0^\circ$, pode ser obtida realizando sucessivas mudanças na fase do sistema de detecção através de uma simples rotação de eixos dos canais de detecção, até que o sinal em um desses canais (“o canal do sinal”) seja máximo e no outro canal, quando existe⁶, o sinal seja zero. Portanto, em um experimento típico de RPE, é esperado que o canal do sinal contenha toda a informação na condição em fase: $\phi = 0^\circ$.

RMDE é uma técnica de ressonância magnética onde a ressonância é medida através de mudanças na condutividade da amostra. Como foi descrito no capítulo anterior, comumente em um experimento de RMDE uma voltagem constante é aplicada, e as mudanças na corrente são monitoradas utilizando-se um amplificador sensível a fase (lock-in) de dois canais. Assim, é realizada uma detecção por fase para uma determinada

⁶ Certos equipamentos de RPE somente apresentam um canal detector com o sinal.

freqüência de modulação, tal como em um experimento de RPE, utilizando um campo magnético AC fraco que se soma ao campo magnético externo. Nesta configuração, o sinal de ressonância detectado pelo lock-in é representado por um vetor no sistema de detecção em quadratura do lock-in, onde amplitude e diferenças em fase são medidas com respeito a um sinal de referência. Assim, no sistema de detecção do lock-in, são detectadas as projeções do vetor sinal de RMDE nos dois canais de detecção, que se encontram 90° fora de fase um com relação ao outro, tal como mostra a Figura 5.1.

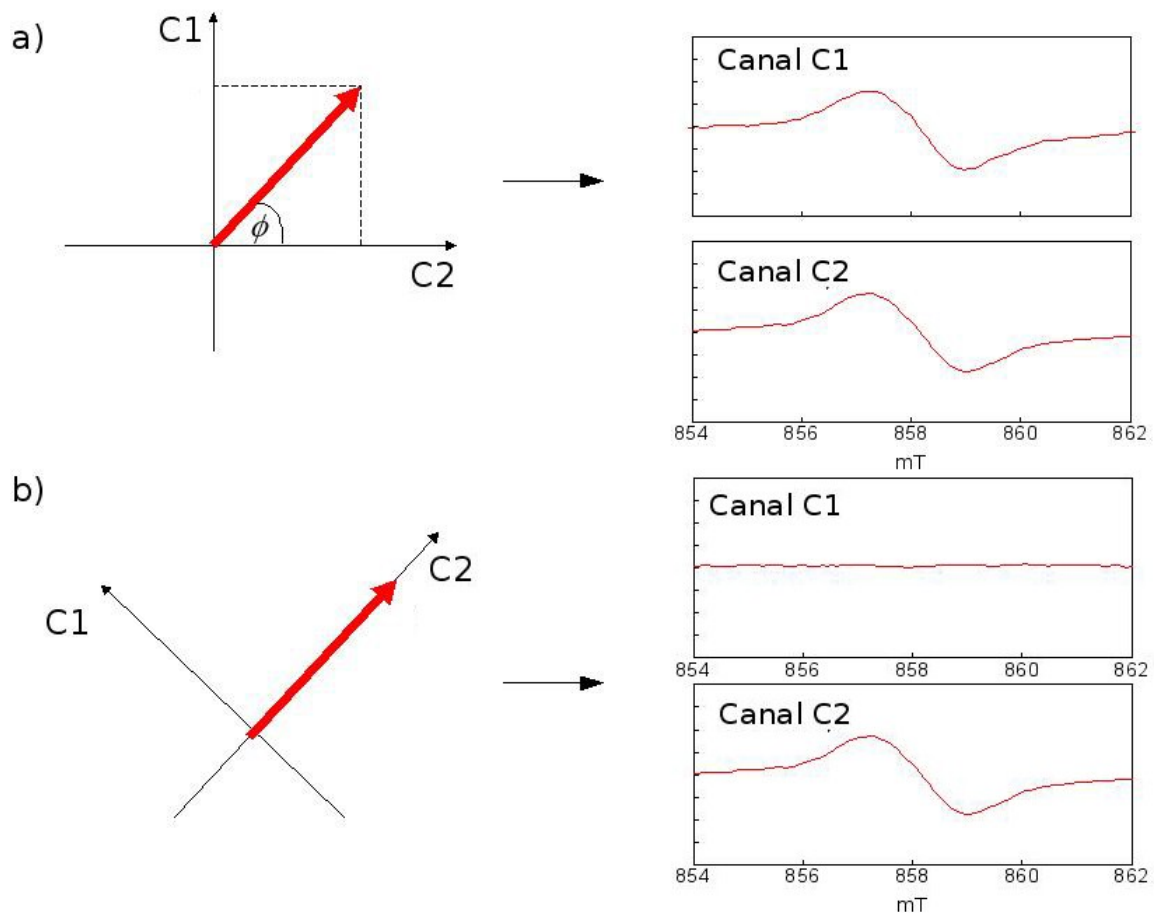


Figura 5.1: Detecção em quadratura do sinal de RPE ou de RMDE feita pelo detector lock-in. No sistema de detecção em quadratura (canal C1 – canal C2) o sinal é detectado como um vetor (figura a). Os canais de detecção medem as projeções do vetor sinal. Modificando a fase entre os dois sinais detectados, o sinal pode ser completamente definido por um único canal (figura b).

Um aspecto importante quando analisar a técnica de RMDE é que esta somente responde intrinsecamente à absorção de microondas. RMDE mede as mudanças das taxas de *spin-flip* que mudam a condutividade elétrica quando o sistema entra em ressonância, o qual não é uma medida da susceptibilidade magnética como em um experimento convencional de RPE. RMDE utiliza um circuito elétrico de detecção que inclui a amostra, e portanto não utiliza um diodo para detectar a ressonância. Assim, a fase do sinal de RMDE com respeito ao sinal de referência dependerá dos processos de relaxação associados à condução elétrica, assim como também, aos processos de relaxação de spin. Deste modo, os conceitos típicos do experimento convencional de RPE de sinais “em fase” ou sinais “fora de fase” não podem ser aplicados nas análises de sinais de RMDE.

Tipicamente, o sinal de RMDE é produzido por um único processo dependente de spin ou por mais de um com diferentes tempos de resposta. Tempos de resposta no sentido de que processos gerados por espécies paramagnéticas diferentes, reagem com tempos diferentes na ressonância. Se estes tempos de resposta têm pequenas diferenças entre si, e não se utiliza uma resolução temporal adequada do sistema de detecção, ou seja, se utiliza uma frequência de modulação do campo magnético de alguns Hz, não se poderá resolver temporalmente as diferentes contribuições ao sinal a partir dos diferentes processos dependente de spin. Desta forma, o sinal de RMDE é representado por um vetor único no sistema de detecção do lock-in e, portanto, o sinal pode ser definido por um único canal no sistema de detecção como em um experimento convencional de RPE, tal como mostrado na Figura 5.1. Mas, se aumentamos a resolução temporal do sistema de detecção, ou seja, se a frequência de modulação do campo magnético é incrementada, o sistema de detecção do lock-in poderia detectar, em princípio, todas as contribuições de todos os processos ou sistemas de spin que produzem o sinal de RMDE, de tal forma, que elas poderiam ser

representadas por diferentes vetores com diferentes fases no sistema de detecção. A Figura 5.2 apresenta o caso em que o sinal de RMDE é produzido por dois processos de spin com diferentes tempos de resposta. Estes tempos de resposta diferentes provocam uma diferença em fase, $\Delta\phi$, entre os vetores sinal de RMDE. Em outras palavras, o sinal total de RMDE nunca vai poder ser projetado em um único canal de detecção para uma fase determinada, e desta forma se justifica uma análise completa da fase do sinal detectado.

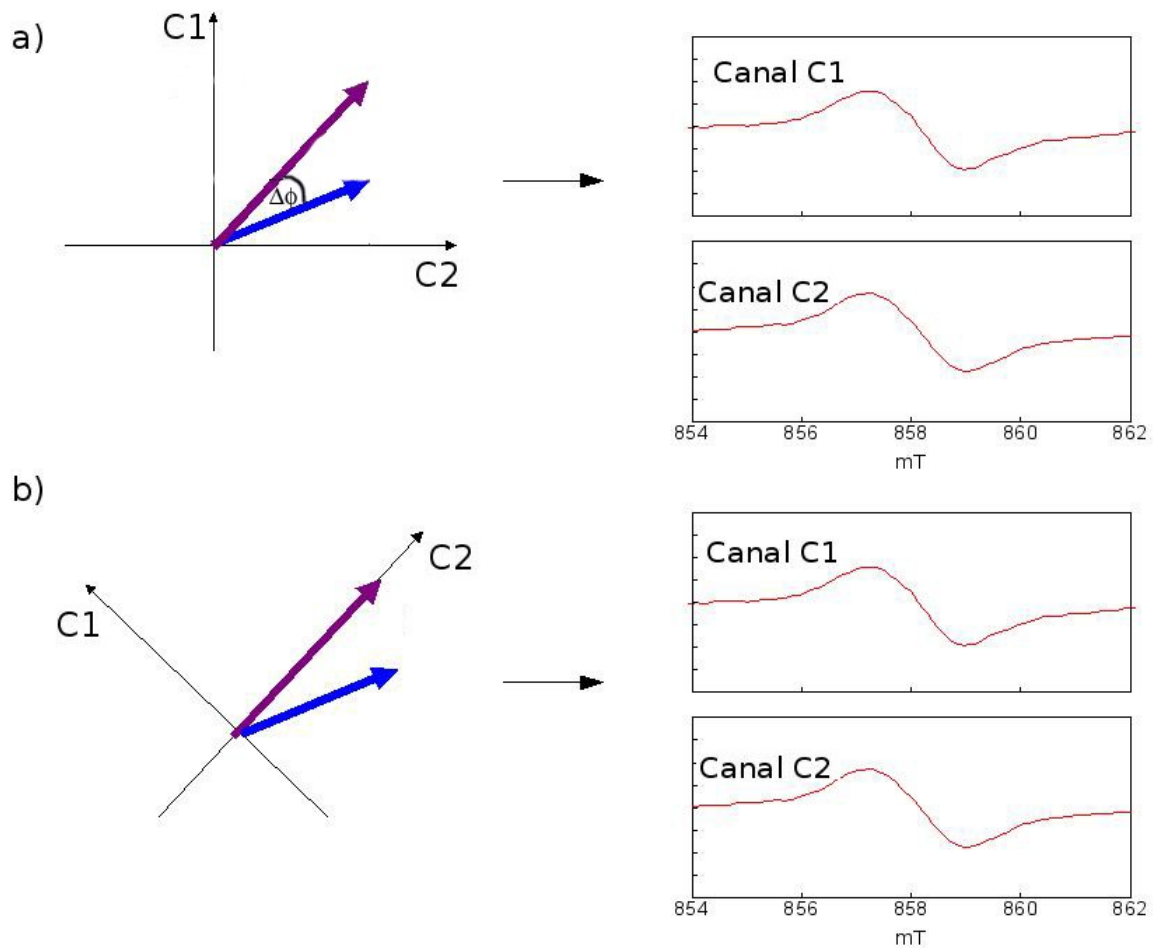


Figura 5.2: Detecção em quadratura do sinal de RMDE feita pelo detector lock-in produzida por dois processos de spin diferentes. Nota-se que modificando a fase entre os dois sinais detectados, o sinal nunca vai poder ser completamente projetado em um único canal para uma determinada fase ϕ .

Assim, apresenta-se na continuação o estudo experimental completo da dependência do sinal de RMDE do OLED convencional baseado em Alq₃, em função da frequência do campo magnético de modulação.

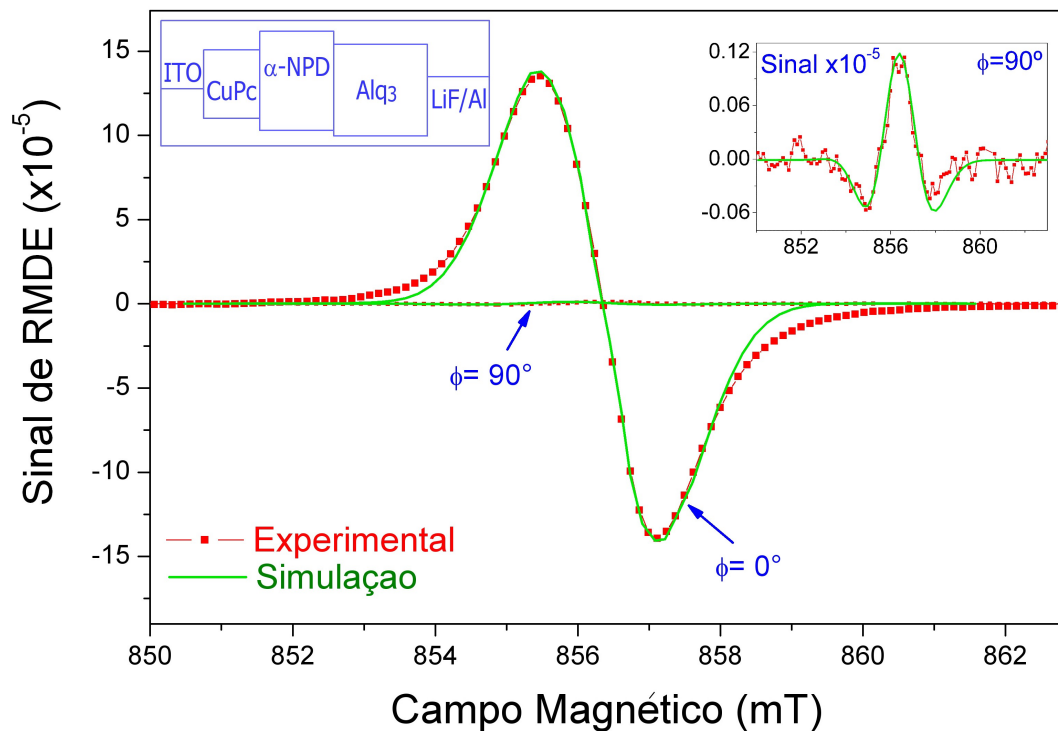


Figura 5.3: Sinal de RMDE típico do OLED convencional de Alq₃. A figura mostra o sinal experimental (linha pontilhada) e simulado (linha sólida) de RMDE em um único canal do detector lock-in para duas fases diferentes: $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$. Estes sinais, experimental e simulado, foram obtidos utilizando-se uma frequência de modulação do campo magnético de $f_{\text{mod}} = 13$ Hz. Inseridos na figura, encontram-se a estrutura do OLED convencional baseado em Alq₃, além do sinal experimental e simulado com fase $\phi = 90^\circ$. A simulação é explicada mais adiante no texto.

A Figura 5.3 mostra um sinal típico de RMDE do OLED convencional de Alq₃, obtido com uma frequência de modulação do campo magnético $f_{\text{mod}} = 13$ Hz. Esta figura mostra o

signal de RMDE detectado em um único canal do detector lock-in para duas fases diferentes:

$\phi = 0^\circ$ que é definida arbitrariamente quando o sinal tem amplitude máxima, e $\phi = 90^\circ$ quando o sinal é zero ou mínimo. O gráfico inserido na Figura 5.3 mostra o detalhe do sinal de RMDE detectado para a fase $\phi = 90^\circ$, onde pode ser observado que o sinal nunca é cancelado, indicando, portanto, que o sinal de RMDE é composto por pelo menos dois sinais diferentes, produto de pelo menos dois processos ou sistemas dependentes de spin com diferentes tempos de resposta, tal como o apresentado na Figura 5.2. Com objetivo de confirmar esta observação, desenvolveu-se uma análise completa de fase dos sinais detectados: se o sinal de RMDE é composto por pelo menos dois sinais diferentes, para determinadas fases deveria ser observado pelo menos dois fatores-g diferentes que pertenceriam aos sinais das componentes.

A Figura 5.4 apresenta o mesmo sinal de RMDE da Figura 5.3 para duas fases diferentes: $\phi = 89,8^\circ$ e $\phi = 90,2^\circ$. Da figura, os dois fatores-g diferentes calculados foram: $g_h = 2,007$ e $g_e = 2,0035$, mostrando que este sinal é composto por pelo menos dois sistemas de spin diferentes. Em todas as medidas de RMDE realizadas com este OLED convencional baseado em Alq_3 , independentemente da frequência de modulação do campo magnético utilizada, sempre foram detectados sinais nos dois canais, de forma tal, que, para a seleção arbitrária de um único canal sempre observava-se sinal para qualquer valor da fase. Esta detecção de dois fatores-g diferentes do sinal de RMDE em um único canal do detector lock-in, já tinha sido pelo nosso grupo [30].

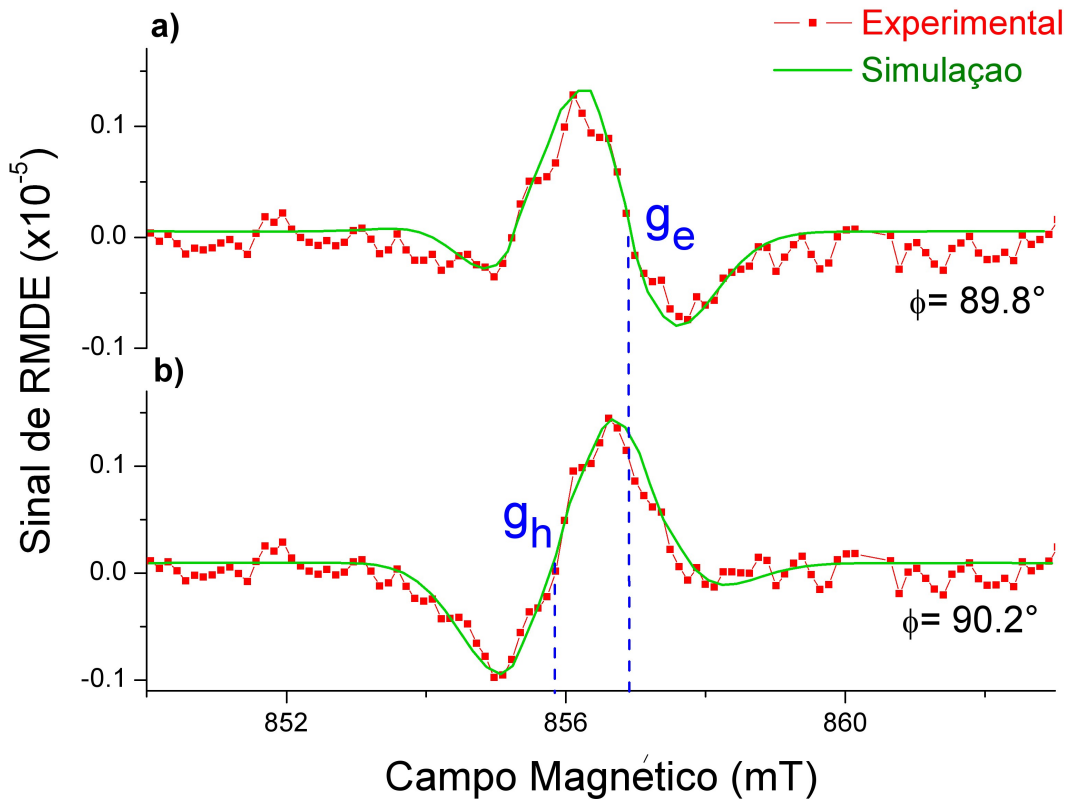


Figura 5.4: Sinal de RMDE típico do OLED convencional de Alq₃. A figura mostra o mesmo sinal experimental (linha pontilhada) e simulado (linha sólida) de RMDE que o apresentado na Figura 5.3, mas para duas fases diferentes: $\phi = 89,8^\circ$ e $\phi = 90,2^\circ$. Observa-se uma mudança abrupta no fator-g do sinal perto da fase $\phi = 90^\circ$. A simulação é explicada mais adiante no texto.

A Figura 5.5 mostra o fator-g calculado a partir dos sinais de RMDE em um único canal do detector lock-in em função da fase para quatro freqüências diferentes de modulação do campo magnético utilizadas: 13 Hz, 133 Hz, 1,333 kHz e 13,333 kHz. Lembrando que a fase $\phi = 0^\circ$ é definida arbitrariamente quando o sinal do canal analisado tem amplitude máxima.

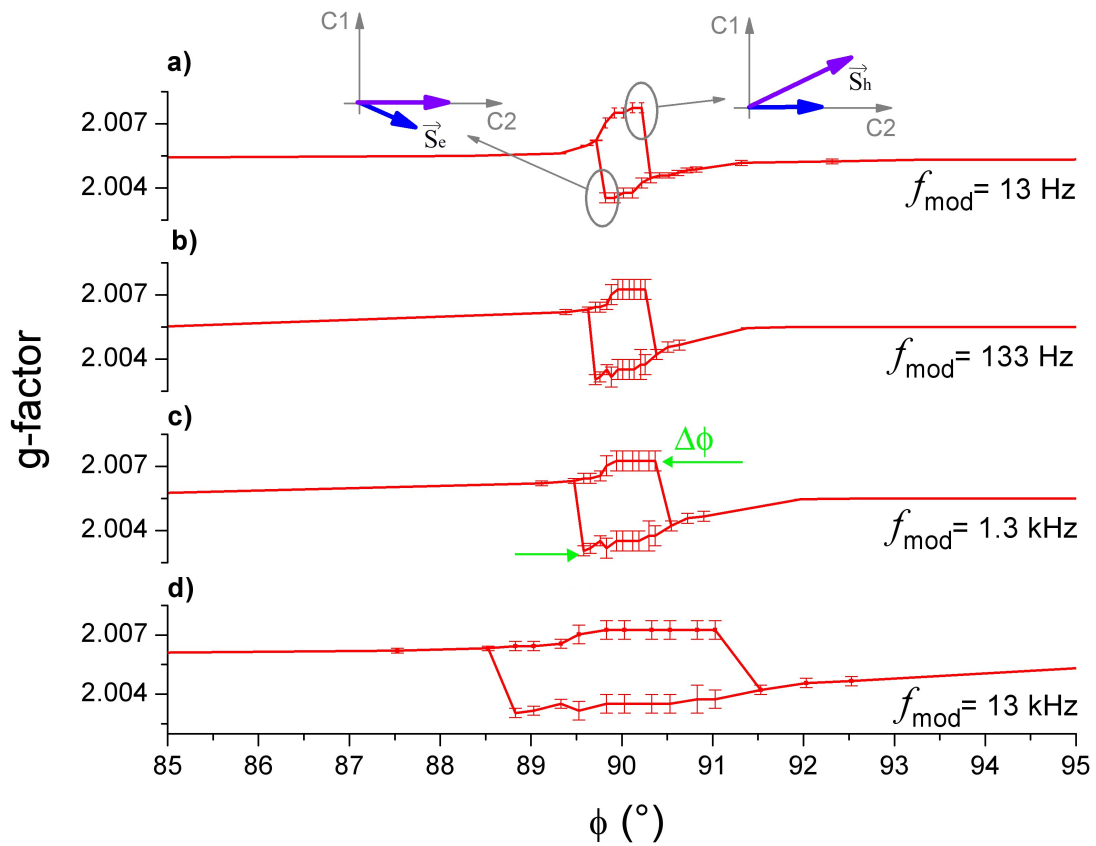


Figura 5.5: Fator-g calculado experimentalmente dos sinais de RMDE em função da fase para frequências diferentes do campo magnético de modulação: (a) 13 Hz, (b) 133 Hz, (c) 1,333 kHz, e (d) 13,333 kHz. Os esquemas inseridos na parte superior da figura mostram os vetores dos sinais componentes, para duas fases diferentes no sistema de detecção em quadratura feito pelo lock-in. $\Delta\phi$ representa a diferença entre fase dos sinais componentes.

Como pode ser observado na Figura 5.5, os fatores-g têm uma mudança abrupta de fase próxima a $\phi = 90^\circ$ para as diferentes frequências de modulação do campo magnético utilizadas nos experimentos. Os esquemas inseridos na figura representam o sistema de detecção em quadratura feito pelo lock-in (canal C1 e canal C2), similar ao apresentado na Figura 5.2. Nestes esquemas podemos observar como dois sinais diferentes, denominados \vec{S}_e e \vec{S}_h (vetores no sistema de detecção), são projetados nos canais de detecção para

duas fases diferentes, permitindo desta forma a existência de um sinal para qualquer valor da fase ϕ . O esquema inserido na parte superior esquerda da Figura 5.5, mostra o sinal componente \vec{S}_h paralelo ao canal C2 e portanto não possui projeção no canal C1, mostrando que nesta condição o canal C1 tem apenas a projeção do sinal componente \vec{S}_e . Enquanto, que na parte superior direita da Figura 5.5, mostra-se o sinal componente \vec{S}_e paralelo ao canal C2 e, portanto, o canal C1 possui apenas projeção do sinal componente \vec{S}_h .

Os valores do fator-g em função da fase apresentados na Figura 5.5(a) foram calculados a partir do mesmo sinal apresentados nas Figuras 5.8 e 5.4. A partir das maiores diferenças observadas entre os valores do fator-g, definem-se os fatores-g g_e e g_h dos sinais de RMDE componentes \vec{S}_e e \vec{S}_h , respectivamente. Desta forma, as maiores diferenças entre os valores do fator-g observadas na Figura 5.5(a), correspondem aos valores $g_e = 2,0035$ e $g_h = 2,007$ e que são correspondentes às fases $\phi = 89.8^\circ$ e $\phi = 90.2^\circ$, respectivamente. Estes resultados indicam a existência de uma diferença entre os tempos de resposta dos processos ou sistemas de spin que produzem o sinal de RMDE.

Como foi discutido anteriormente, é de se esperar que com um incremento da frequência de modulação do campo magnético, haja um aumento na resolução temporal e, portanto, as contribuições de todos os processos ou sistemas de spin que produzem o sinal de RMDE venham a aparecer mais claramente. Desta forma, sem mudar nenhum parâmetro experimental, com a única exceção da frequência do campo magnético de modulação utilizada, realizou-se um estudo da dependência do sinal de RMDE do OLED convencional baseado em Alq_3 para diferentes frequências de modulação do campo magnético: 133 Hz, 1,333 kHz, 13,333 kHz. Assim, na Figura 5.5 encontram-se também os fatores-g calculados

em função da fase dos sinais de RMDE em um único canal do detector lock-in para as frequências de modulação de 133 Hz, 1,333 kHz, e 13,333 kHz.

Como era esperado, com o aumento da frequência de modulação do campo magnético ocorre um aumento na resolução temporal do sistema de detecção, que pode ser observado na Figura 5.5 através do aumento da diferença de fase, $\Delta\phi$, entre os sinais \vec{S}_e e \vec{S}_h . A Tabela 5.1 mostra as diferenças de fase observadas para as diferentes frequências de modulação utilizadas.

Tabela 5.1: Diferenças de fase entre os sinais que compõem o sinal de RMDE em função da frequência de modulação do campo magnético. Os valores experimentais foram calculados a partir da Figura 5.5. Os valores simulados foram obtidos das simulações feitas com o modelo de circuito da Figura 5.7. Maiores detalhes no texto.

f_{mod} (Hz)	Experimental $\Delta\phi$ (°)	Simulação $\Delta\phi$ (°)
13	0.4 ± 0.2	0.4
133	0.7 ± 0.2	0.6
1300	1.0 ± 0.3	1.2
13000	2.8 ± 0.6	3.0

Na Tabela 5.1 pode-se observar que a diferença máxima em fase experimental é de 2.8° , calculada para uma frequência de modulação do campo magnético de 13,333 kHz. Esta diferença em fase equivale a uma pequena diferença de 6.0×10^{-7} s, entre os tempos de resposta dos processos ou sistemas de spin que produzem o sinal de RMDE.

Tentando incrementar ainda mais a resolução do sistema, de forma a se detectar completa e separadamente os dois ou mais sinais que compõem o sinal de RMDE, foram

realizadas medidas com freqüências de modulação do campo magnético maiores. Porém, para freqüências de modulação maiores que 13,333 kHz não foi possível detectar o sinal de RMDE. A Figura 5.6 apresenta a amplitude pico a pico (A_{pp}) do sinal de RMDE para $\phi = 0^\circ$ (definida arbitrariamente quando o sinal tem amplitude máxima) como função da freqüência de modulação do campo magnético utilizado (f_{mod}). Na figura, observa-se o decrescimento da intensidade do sinal de RMDE com o incremento da freqüência de modulação do campo magnético utilizado, isto devido à natureza do circuito de medida de RMDE (Figura 4.4).

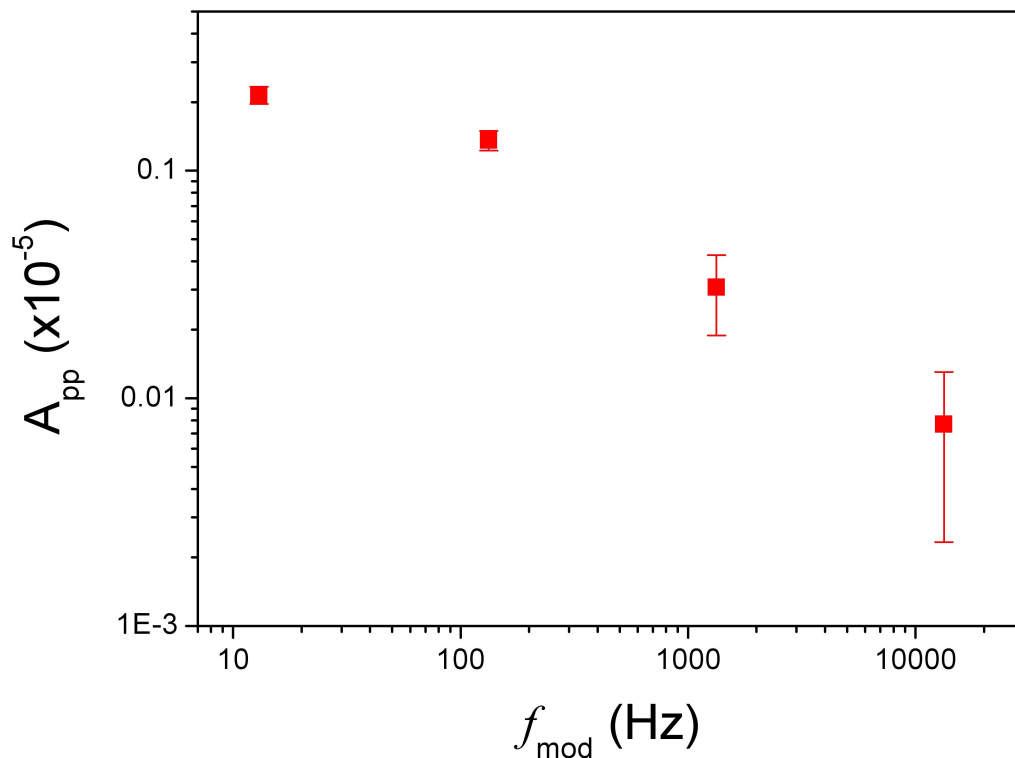


Figura 5.6: Amplitudes pico a pico dos sinais de RMDE detectados do OLED convencional de Alq_3 como função da freqüência de modulação utilizada para adquirir o sinal. Para freqüências de modulação maiores que 13,333 kHz o sinal de RMDE quase não é detectado.

Como discutido na introdução (capítulo 1), resultados anteriores [30], atribuem o sinal

de RMDE dos OLEDs baseados no Alq_3 à formação de éxcitons dependente do spin, e observarem processos de hopping relacionados à formação de dicátions e diânions a partir dos sinais de RMDE de dispositivos unipolares baseados em Alq_3 (similares aos das figuras 4.1(a) e 4.1(b)). Desta forma, atribuí-se as componentes do sinal de RMDE do OLED convencional de Alq_3 , um à ressonância em ânions de Alq_3 (elétrons), enquanto o outro a estados catiônicos no Alq_3 (buracos). Assim, com base nas conclusões da referência [30], e nas observações dos resultados apresentados até aqui, propõe-se um modelo de circuito elétrico para simular a origem dos sinais de RMDE obtidos do OLED convencional de Alq_3 . A Figura 5.7 mostra este modelo de circuito, que consiste, simplesmente, em representar os sistemas que produzem e compõem o sinal de RMDE mediante componentes elétricos, resistores e capacitores, similarmente ao modelo de circuito geral apresentado no capítulo anterior (Figura 4.4).

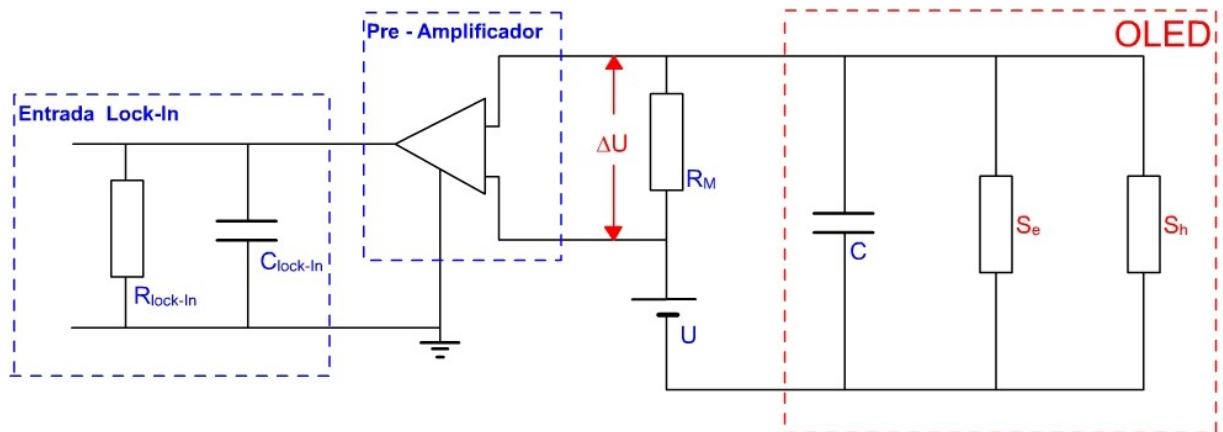


Figura 5.7: Modelo de circuito do OLED convencional de Alq_3 proposto pra simular a origem do sinal de RMDE. O OLED é representado em termos de uma combinação de uma capacitância em paralelo com os dois sistemas S_e e S_h , que produzem, respectivamente, os dois sinais componentes \vec{S}_e e \vec{S}_h do sinal de RMDE.

O modelo apresentado na Figura 5.7 consiste de uma fonte de voltagem constante

U , uma resistência de medida R_M na qual é medido o sinal de RMDE. O OLED é representado por uma combinação em paralelo dos dois sistemas que produzem e compõem o sinal de RMDE, e uma capacitância C . Na realidade, cada sistema S_e e S_h é representado no circuito por uma combinação de uma “resistência” e uma capacitância em paralelo. Assim, a capacitância C desenhada no circuito, representa a combinação das capacitâncias em paralelo dos dois sistemas, C_e e C_h , e da capacitância associada aos cabos de conexão C_C :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_C}. \quad (5.1)$$

Como explicado no capítulo anterior, a detecção do sinal de RMDE consiste da aplicação de uma voltagem constante U e uma resistência de medida R_M na qual o sinal de voltagem ΔU é monitorado pelo detector lock-in. Assim, para simular o sinal de RMDE do OLED convencional de Alq₃, cada sistema que produz e compõe o sinal de RMDE detectado é representado por “resistências” que em condições de ressonância magnética adquirem as seguintes formas:

$$S_e = R_{0e} + \text{sen}(\omega_{mod} t) \cdot G_e; \quad (5.2)$$

$$S_h = R_{0h} + \text{sen}(\omega_{mod} t) \cdot G_h, \quad (5.3)$$

onde R_{0e} e R_{0h} são as resistências dos sistemas fora da ressonância, t é o tempo, e G_e e G_h representam a mudança na resistência em condições de ressonância magnética. A modulação do campo magnético utilizada para produzir a detecção com o detector lock-in, é representada pela função senoidal, onde ω_{mod} representa a frequência de modulação ($\omega_{mod} = 2\pi \cdot f_{mod}$). Assim, no modelo, G_e e G_h são representadas por uma função gaussiana :

$$G_e = R_{1e} \exp\left(\frac{-[H(t) - H_{0e}]^2}{\Delta H_{pp}^e}\right), \quad (5.4)$$

$$G_h = R_{1h} \exp\left(\frac{-[H(t) - H_{0h}]^2}{\Delta H_{pp}^h}\right) \quad (5.5)$$

onde $H(t)$ representa a intensidade do campo magnético externo em função do tempo e H_{0e} e H_{0h} representam os valores do campo magnético associados aos fatores-g dos sinais componentes, g_e e g_h , respectivamente, lembrando que $h\nu = g\beta H$.

ΔH_{pp}^e e ΔH_{pp}^h representam os valores das larguras a meia altura de cada sinal componente. O modelo de circuito apresentado não contempla os efeitos da potência de microondas sobre a amplitude do sinal e, portanto, os valores de R_{1e} e R_{1h} são ajustados de forma a obter o melhor fit com os valores experimentais. Assim, resolvendo este modelo de circuito elétrico, similarmente ao apresentado no capítulo anterior (equação 4.14), obtêm-se que a amplitude do sinal de RMDE é:

$$\Delta U_{RM} = U \frac{S R_M}{(S + R_M)^2 \sqrt{1 + \left(w_{mod} \frac{R_M S}{R_M + S} C\right)^2}} \quad (5.6)$$

onde S corresponde à resistência total do OLED em condições de ressonância magnética:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_e} + \frac{1}{S_h}. \quad (5.7)$$

Este modelo de circuito foi implementado no programa comercial Agilent VEE Pro 7 [68], contemplando todas as etapas de detecção do sinal. Para simular o modelo utilizou-se os seguintes parâmetros:

- $R_{0e} = 1 \text{ } \Omega$ e $R_{0h} = 450 \text{ k}\Omega$;

- $\Delta H_{pp}^e = 2,0$ mT e $\Delta H_{pp}^h = 1,5$ mT;
- $g_e = 2,0035$ ($h\nu = g_e H_{0e} \mu_\beta$). e $g_h = 2,0077$ ($h\nu = g_h H_{0h} \mu_\beta$);
- $C = F$;
- e as seguintes freqüências de modulação f_{mod} : 13 Hz, 133 Hz, 1,333 kHz e 13,333 Hz.

O programa computacional da simulação e todos os programas computacionais elaborados para a aquisição de dados encontram-se instalados e gravados em um CD no laboratório de RPE do Departamento de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

Os resultados da simulação deste modelo de circuito para a freqüência de modulação do campo magnético de 13 Hz apresentam-se nas figuras 5.8 e 5.4. Nelas pode-se observar como o sinal de RMDE simulado com o modelo de circuito da Figura 5.7 realiza um excelente fit do sinal adquirido experimentalmente. Assim, utilizando-se este modelo, simulou-se também o sinal de RMDE para as freqüências de modulação de 133 Hz, 1,333 kHz e 13,333 kHz. A partir da análise dos sinais simulados, calculou-se a diferença de fase $\Delta\phi$ entre os sinais das componentes \vec{S}_e e \vec{S}_h do sinal de RMDE do OLED convencional baseado em Alq_3 . A Tabela 5.1 apresenta estes valores. Os resultados mostram como as diferenças de fase entre as componentes calculadas a partir dos sinais simulados do modelo de circuito encontram-se em concordância com os valores calculados a partir dos sinais experimentais para qualquer freqüência de modulação do campo magnético utilizada.

Os resultados deste modelo de circuito mostram que a origem do sinal de RMDE do OLED convencional de Alq_3 deve-se à existência de pelo menos dois sistemas ou processos de spin diferentes, que podem ser representados por uma combinação paralela de

capacitâncias e “resistores” que tomam a forma de funções gaussianas em condições de ressonância magnética.

Como já mencionado, na referência [30], Graeff e colaboradores atribuírem o sinal de RMDE de dispositivos unipolares baseados em Alq₃ (similares aos das figuras 4.1(a) e 4.1(b)), um à ressonância em ânions de Alq₃ (dispositivo e-only), enquanto o outro a estados catiônicos no Alq₃ (dispositivo h-only). Eles mediram os seguintes parâmetros espectroscópicos do sinal de RMDE: $\Delta H_{pp}^h = 1,6$ mT e $g_h = 2,0031$ para o dispositivo h-only; e $\Delta H_{pp}^e = 2,0 - 2,5$ mT e $g_h = 2,0026 - 2,0031$ para o dispositivo e-only. Eles também mediram o espectro de RMDE do mesmo OLED convencional de Alq₃ utilizado no presente trabalho de tese (Figura 4.1(c)), e concluíram que este sinal pode ser decomposto em pelo menos outros dois sinais, um com $\Delta H_{pp} = 1,6$ mT e outro com ΔH_{pp} de 2,0 a 3,4 mT, e fatores-g similares de aproximadamente 2,003. Comparando estes valores, com os apresentados neste trabalho, pode-se observar que eles diferem um pouco, principalmente nos valores dos fatores-g dos sinais componentes, mas na pesquisa apresentada nesta tese, as medidas de RMDE foram feitas com um grande número de varreduras (~700), parâmetro experimental que aumenta a resolução do sinal (razão sinal/ruído), principalmente perto de $\phi = 90^\circ$, quando o sinal é mínimo. Assim, a partir do fato de que o sinal de RMDE exista somente quando o OLED está eletroluminescente e que este sinal, a partir do observado pela simulação do modelo de circuito, tenha sua origem em dois sistemas ou processos diferentes com valores espectroscópicos similares aos de dispositivos unipolares baseados no Alq₃, pode-se concluir que o sinal de RMDE dos OLEDs baseados no Alq₃ pode ser atribuído à formação de éxcitons dependente do spin, e os sinais componentes podem ser atribuídos, um à ressonância em ânions de Alq₃, enquanto o outro a estados catiônicos no Alq₃. Porém, novas medidas de RMDE de dispositivos unipolares baseados no

Alq₃, com diferentes frequências de modulação do campo magnético, podem ajudar a esclarecer de forma definitiva estas conclusões.

Um ponto a esclarecer, tem relação com o sinal de ressonância observada para $\phi = 90^\circ$, já que existem alguns experimentos convencionais de RPE nos quais é observado sinal para esta fase. Como foi discutido inicialmente, o experimento convencional de RPE monitora a absorção de microondas, onde o sinal ressonância é detectada somente em fase ($\phi = 0^\circ$) e não se tem sinal fora de fase ($\phi = 90^\circ$). Mas, quando em um experimento de RPE uma saturação entre as diferentes linhas de ressonância (excesso de energia) é transferida a movimentos Brownianos ou vibrações de rede, uma resposta não linear do espectro de RPE é produzida e pode ser observado um sinal para $\phi = 90^\circ$. Os experimentos de RPE nos quais este fenômeno ocorre, são denominados como espectroscopia de RPE por transferência de saturação [69]. Todas as medidas apresentadas nesta tese, foram realizadas fora de qualquer regime de saturação de microondas, e portanto, não eram esperadas respostas não lineares do espectro de RMDE.

Finalmente, deve-se observar a generalidade do modelo de circuito desenvolvido para simular o sinal de RMDE, já que com os parâmetros adequados, este modelo poderia ser utilizado em outros problemas de transporte dependentes de spin de outros dispositivos eletrônicos orgânicos, inorgânicos ou híbridos (inorgânico-orgânico). Por exemplo, na literatura podemos encontrar o trabalho de Sato e colaboradores [70], que realizaram experimentos de RMDE com cristais de carbeto de silício (SiC) utilizando diferentes frequências de modulação do campo magnético, obtendo um sinal para $\phi = 90^\circ$ similar ao mostrado na Figura 5.8. Na referência [70], não explica-se a origem deste sinal de RMDE, e só referem-se à origem deste sinal como um processo dependente de spin, diferente do estudado. Talvez, o modelo de circuito com os parâmetros adequados, pode ser utilizado para ajudar a descobrir a origem de aquele sinal.

5.2 Estudo da influência de dopantes na formação de éxcitons dependente de spin em OLEDs baseados em Alq₃

Desde a descoberta do Alq₃ como material orgânico eletroluminescente de alta eficiência [12], diferentes moléculas orgânicas emissoras de luz, do azul ao vermelho, têm sido sintetizadas, principalmente por suas aplicações potenciais em displays de painéis planos; onde, não somente as diferentes cores são importantes, mas também a pureza da cor é fator desejável. Porém, devido às propriedades ópticas intrínsecas de sólidos orgânicos, estes materiais freqüentemente apresentam um espectro de emissão com bandas largas, com pureza da cor insatisfatória. Tang e colaboradores [13], desenvolveram uma técnica utilizando moléculas corantes altamente fluorescentes como dopantes da camada emissora de luz, pela qual a eficiência da eletroluminescência aumento num fator de ~2. Eles também descobriram, que no caso do Alq₃, a cor da eletroluminescência pode ser mudada do azul-verde ao laranja-vermelho dependendo do dopante e de sua concentração. Dopagem com moléculas corantes altamente fluorescentes nas camadas emissoras de luz de OLEDs conduz a numerosas vantagens em relação a OLEDs não dopados, tais como um estreitamento do espectro de eletroluminescência [71], e maiores eficiências de emissão [72][73].

Apesar do aumento no número de publicações abordando o tema de dopagem de materiais orgânicos eletroluminescentes com moléculas corantes, ainda existe na comunidade científica um debate a respeito do mecanismo associado à emissão de luz em

dispositivos orgânicos. Em particular, a discussão está centrada na taxa de formação de éxciton (triplete a singlete) [58][74][75], e nos possíveis processos de transferência de energia [76] ou de transferência de carga [77] que podem aumentar a eficiência do dispositivo. Desta forma, como pode ser observado nas referências [30][31][78], OLEDs baseados em Alq₃, não dopados e dopados, foram estudados utilizando a técnica de RMDE. Nestes trabalhos, assim como no estudo apresentado na seção anterior, a RMDE demonstrou uma alta sensibilidade e seletividade aos diferentes sistemas de spin formados no processo de condução, e em especial ao par formado por um cátion (buraco) e ânion (elétron) precursores do éxciton.

Assim, como parte do trabalho de tese, realizou-se um estudo da influência da dopagem com moléculas corantes na formação de éxcitons em OLEDs baseados em Alq₃, utilizando-se a técnica de RMDE em diferentes temperaturas. Neste trabalho utilizou-se o equipamento de RMDE acoplado com o sistema criogênico da Oxford Instruments, para realizar medidas com temperaturas entre 100 K e 300 K. Os OLEDs baseados em Alq₃ pesquisados foram o OLED convencional não dopado da Figura 4.1(c), o OLED convencional dopado com DCM-TPA da Figura 4.1(d), o OLED convencional dopado com Rubreno da Figura 4.1(e) e o OLED convencional com a camada extra dopada com Rubreno da Figura 4.1(f). As medidas de RMDE foram realizadas com os mesmos parâmetros para todos os dispositivos, tentando manter o mesmo bias da corrente, de tal forma, a garantir a eletroluminescência dos dispositivos. As medidas de RMDE foram feitas utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela 4.1 e frequências de modulação do campo magnético, tipicamente, de 133 Hz. As análises apresentadas na continuação foram feitas conforme o estudo apresentado na seção anterior, ou seja, utilizando-se o sinal de RMDE detectado por um único canal do detector lock-in e realizando a análise de fase deste sinal.

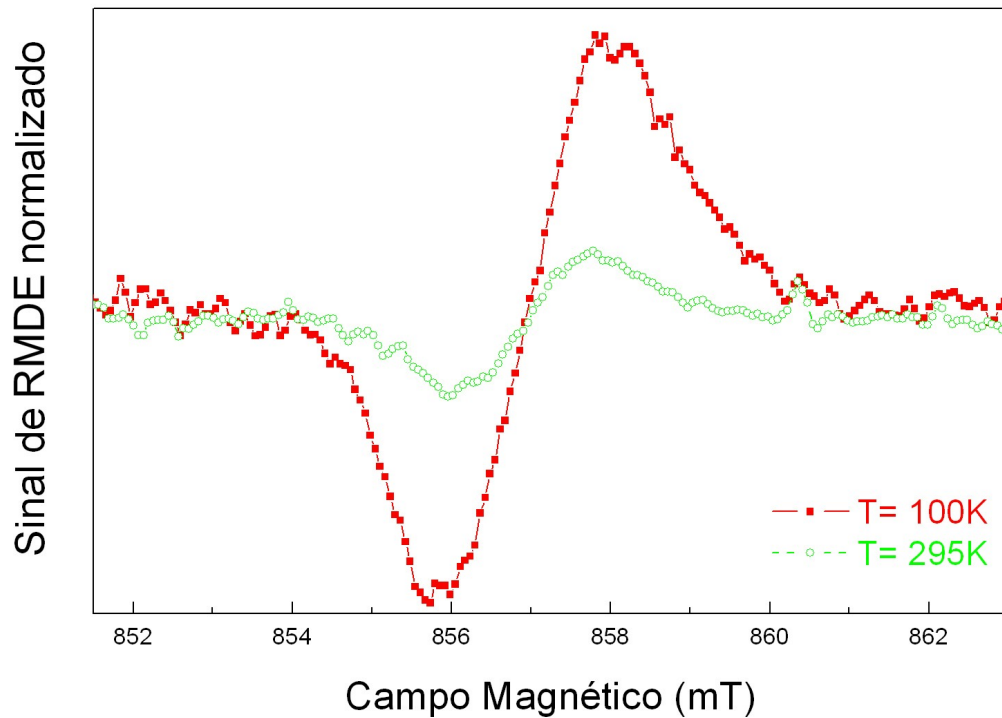


Figura 5.8: Sinal de RMDE normalizado do OLED convencional dopado com rubreno para duas temperaturas diferentes, 100 K e temperatura ambiente (295 K). Na figura, pode-se observar a diminuição da amplitude pico a pico do sinal com o aumento da temperatura.

A Figura 5.8 mostra o sinal de RMDE do OLED convencional dopado com rubreno (Figura 4.1(e)) para duas temperaturas diferentes, $T = 100\text{ K}$ e $T = 295\text{ K}$, para a fase $\phi = 0^\circ$, definida arbitrariamente quando o sinal do canal analisado tem amplitude pico a pico (A_{pp}) máxima. Na figura, pode-se observar a pequena A_{pp} do sinal para medidas a temperatura ambiente comparada com a medida em $T = 100\text{ K}$. Resultados similares foram observados para o OLED convencional dopado com DCM-TPA da Figura 4.1(d). A partir dos espectros de RMDE a diferentes temperaturas, para os diferentes dispositivos, foi realizado um estudo do comportamento da amplitude dos sinais com a temperatura.

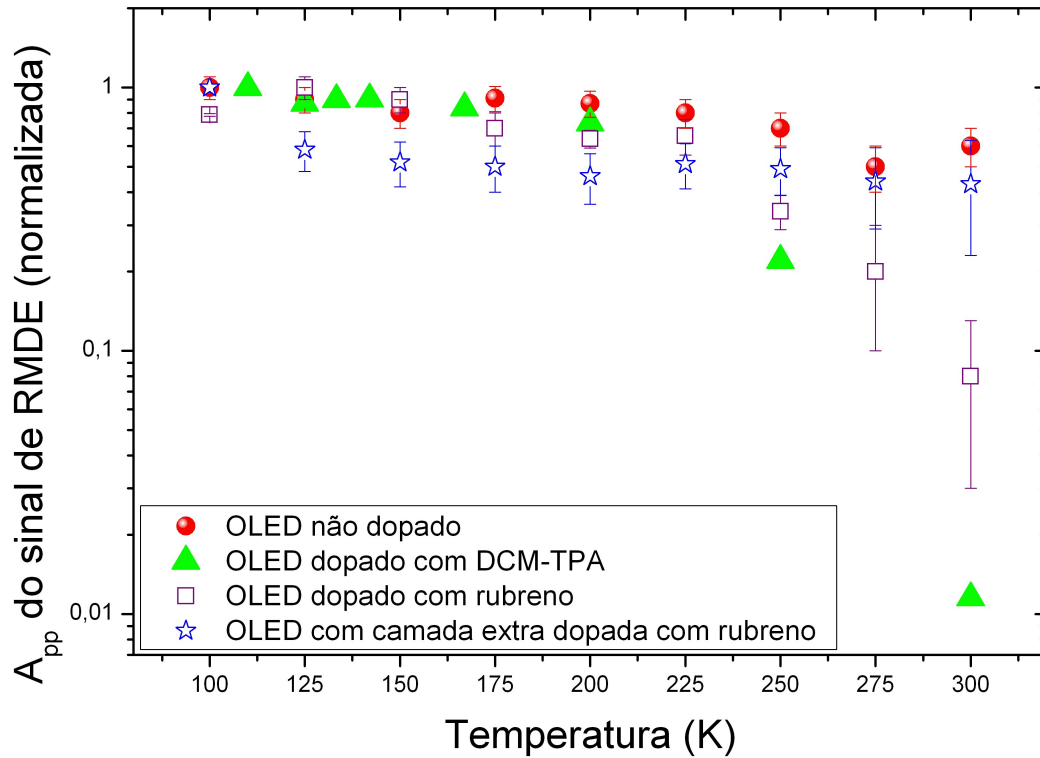


Figura 5.9: Amplitude pico a pico normalizada do sinal de RMDE em função da temperatura para os diferentes OLEDs estudados. Os resultados do OLED dopado com DCM-TPA foram adquiridos pelo Dr. Fernando de Araújo Castro. Estes resultados se encontram publicados nas referências [31] e [79].

A Figura 5.9 mostra a dependência da A_{pp} dos sinais de RMDE com a temperatura para os diferentes OLEDs. Na figura, pode-se observar como o comportamento da amplitude do sinal com a temperatura é diferente entre os OLEDs convencionais dopados com DCM-TPA e rubreno, com o OLED não dopado e o OLED convencional com a camada extra dopada com rubreno. Os resultados do OLED dopado com DCM-TPA foram adquiridos pelo Dr. Fernando de Araújo Castro. Estes resultados se encontram publicados nas referências [31] e [79].

Para os OLEDs convencionais dopados com DCM-TPA e rubreno, pode-se observar um decréscimo da amplitude do sinal para temperaturas superiores a 200 K. A diferença em amplitudes do sinal, comparada com a temperatura ambiente, chega a ser de duas ordens de magnitude para o OLED convencional dopado com DCM-TPA e de meia ordem de magnitude para o OLED convencional dopado com rubreno. Por outro lado, as amplitudes dos sinais de RMDE do OLED não dopado e do OLED convencional com a camada extra dopada com rubreno, mostram uma fraca dependência com a temperatura.

Utilizando as análises de fase apresentadas na seção anterior, os sinais de RMDE dos dispositivos estudados foram decompostos em componentes. A Tabela 5.2 apresenta as características espectrais das componentes a temperatura de 100 K.

Tabela 5.2: Características espectrais dos sinais de RMDE dos diferentes OLEDs estudados, a temperatura de 100 K. A medida do OLED convencional dopado com DCM-TPA foi realizada à temperatura de 110 K.

Dispositivos	g_e	ΔH_{pp}^e (mT)	g_h	ΔH_{pp}^h (mT)
OLED não dopado	$2,0035 \pm 0,0001$	2,0 – 3,4	$2,007 \pm 0,001$	$1,5 \pm 0,1$
OLED dopado com DCM-TPA	2,0039	3,0 – 4,2	2,0042	$1,82 \pm 0,01$
OLED dopado com Rubreno	–	–	–	–
OLED com a camada extra dopada com Rubreno	$2,0035 \pm 0,0001$	2,2 – 3,1	$2,007 \pm 0,001$	$1,6 \pm 0,1$

Na Tabela 5.2 pode-se observar valores espectrais similares para o OLED convencional não dopado e o OLED com a camada extra dopada com rubreno, que por sua vez são diferentes daqueles dopados com DCM-TPA. As características espectrais dos dispositivos, apresentadas na Tabela 5.2, não tiveram uma variação significativa com a

temperatura. Os sinais de RMDE do OLED convencional dopado com rubreno apresentaram uma razão sinal/ruído baixa (quase de 1) e, portanto, não foram adequadas para realizar a análise de fase.

Neste estudo, descobriu-se um detalhe importante associado com a fabricação dos dispositivos estudados e que afeta diretamente a estrutura destes. Observou-se que, em alguns dispositivos, os contatos elétricos estavam colados com um excesso de cola e, que produto das medidas em baixas temperaturas, estes contatos descolavam, provocando a perda do dispositivo. Desta forma, tentando evitar a perda do dispositivo durante as medidas, as medidas de RMDE em baixas temperaturas foram realizadas com poucas varreduras, e assim, como foi o caso do OLED convencional dopado com rubreno, não obteve-se um sinal com uma razão sinal/ruído adequada.

O sinal de RMDE de todos os OLEDs estudados, não dopados e dopados, somente foram detectados quando os dispositivos estavam eletroluminescendo. A formação de éxcitons em OLEDs convencionais não dopados como o da Figura 4.1(c), é localizada na interface entre a camada transportadora de elétrons/emissora de luz com a camada transportadora de buracos (HTL) [80].

Na referência [81], Berner e colaboradores estudaram a localização da recombinação elétron-buraco em OLEDs baseados em Alq₃ dopados com DCM-TPA, idênticos ao da Figura 4.1(d). Eles observaram que as moléculas dopantes de DCM-TPA da camada orgânica eletroativa de Alq₃ não atuavam como doadores ou aceitadores de carga, mas aumentavam a emissão de luz e mudavam a cor emitida com o incremento da densidade de corrente através do dispositivo. Além disso, eles observam que para estes OLEDs dopados, a zona de recombinação do par elétron-buraco é dividida em duas zonas: a primeira localizada no Alq₃ dopado com DCM-TPA perto da interface com o α -NPD, e a segunda

localizada na interface entre a camada dopada e não dopada de Alq₃ e que, com um aumento da voltagem de operação do dispositivo, a contribuição à produção de fótons da segunda zona predomina sobre a primeira, resultando num deslocamento da cor da luz emitida do azul – verde ao amarelo – laranja. Deste modo, observando as diferenças dos valores das características espectrais das componentes do sinal de RMDE entre o OLED convencional não dopado e o OLED convencional dopado com DCM-TPA, apresentados na Tabela 5.2, pode-se concluir que estes dispositivos formam éxcitons em diferentes localizações ou camadas. Pelo fato de observarmos fatores-g iguais para as componentes dos sinais de RMDE do OLED convencional não dopado e do OLED convencional com camada extra dopada com rubreno, pode-se concluir que estes sinais têm a origem localizada na mesma zona, para similares densidades de corrente aplicadas.

A forte dependência da amplitude do sinal de RMDE com a temperatura do OLED convencional dopado com DCM-TPA e as diferenças dos valores espectrais deste sinal comparado com os medidos para o OLED convencional não dopado, foram estudadas em detalhe por Castro e colaboradores na referência [31]. Neste trabalho, as diferenças no sinal de RMDE são discutidas a partir da existência de estados aprisionados para elétrons no LUMO do dopante (DCM-TPA) do Alq₃, em termos de diminuição da coerência de spin e mudanças nas taxas das reações dos precursores dos éxcitons. A principal conclusão deste trabalho [31], é que o mecanismo de formação de éxcitons no OLED convencional dopado com DCM-TPA seria uma reação direta entre um elétron aprisionado no dopante com um buraco no Alq₃ (observar a estrutura do dispositivo na Figura 4.1(d)). Realizando uma análise similar para o OLED convencional dopado com rubreno, Figura 4.1(e), e observando que a amplitude do sinal apresenta uma dependência similar com a temperatura que a observada para o OLED convencional dopado com DCM-TPA, pode-se pensar que no OLED

convencional dopado com rubreno existe um mecanismo de formação de éxcitons similar do mecanismo do OLED convencional dopado com DCM-TPA. Assim, os resultados indicam que o mecanismo de formação de éxcitons no OLED convencional dopado com rubreno seria uma reação direta entre um elétron no Alq3 com um buraco aprisionado no dopante.

5.3 Estudo dos efeitos do campo magnético na condutividade de OLEDs baseados em Alq₃

Como foi citado na introdução deste trabalho de tese, a descoberta dos efeitos do campo magnético na condutividade de semicondutores orgânicos pode ser atribuída a Frankevich e colaboradores com seus pioneiros trabalhos a mais de 40 anos atrás [34][35][36][37]. Porém, somente nos anos recentes os efeitos do campo magnético em semicondutores orgânicos passaram a ser foco de muitos trabalhos devido à suas potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos, principalmente em OLEDs e transistores. Assim, os primeiros estudos dos efeitos do campo magnético no Alq₃ foram desenvolvidos no ano 2003 por Kalinowski e colaboradores [82][83]. Eles observaram como campos magnéticos podem ser utilizados para aumentar a fotocondutividade de filmes de Alq₃ em 6% através da aplicação de um campo magnético externo de 100 mT e, como este efeito saturava ou diminuía para campos maiores, mostrando uma evolução não monotônica com a voltagem aplicada no filme [82]. Eles observaram também aumentos na eletroluminescência, eficiência quântica e na condutividade de OLEDs baseados em Alq₃ [83]. Para um campo magnético aplicado de 300 mT eles detectaram incrementos de 5% e 3% na eletroluminescência e na condutividade, respectivamente, e que estes efeitos são sensíveis à voltagem aplicada. Posteriormente, Davis e Bussmann [84], estudaram os efeitos do campo magnético na luminescência e fotocondutividade de OLEDs convencionais baseados em uma bicamada de Alq₃ e N,N'-Di(naftaleno-1-yl)-N,N'difenil-benzidina (NPB). A estrutura destes OLEDs era [substrato de vidro / ânodo / NPB / Alq₃ / catodo], similar à estrutura do OLED convencional da Figura 4.1(c). Utilizando eletrodos não magnéticos, eles

observaram aumentos e diminuição da eletroluminescência dependendo da magnitude do campo magnético aplicado e detectaram somente magneto-resistência (MR) negativa⁷, ou seja, incremento da condutividade. Mas, o começo das inúmeras publicações dos efeitos do campo magnético em semicondutores orgânicos encontradas atualmente, é produzido a partir do trabalho de Wohlgenannt e colaboradores, que reportaram o descobrimento de uma grande MR (MR= 10% a 10 mT) à temperatura ambiente em dispositivos baseados em polifluoreno [85]. Em um trabalho subsequente [86], eles desenvolveram um estudo dos efeitos do campo magnético em OLEDs compostos por diferentes polímeros conjugados e pequenas moléculas. No caso dos OLEDs baseados no Alq₃, eles observaram uma grande MR, tanto negativa quanto positiva, dependendo da voltagem aplicada, para campos magnéticos aplicados entre 10 e 100 mT.

Modelos variados surgiram para explicar estes efeitos, porém, ainda permanece desconhecido o mecanismo exato que origina a mudança na condutividade em semicondutores orgânicos produto de campos magnéticos aplicados.

Assim, como parte do trabalho de tese, desenvolveu-se um estudo experimental dos efeitos do campo magnético na condutividade de diferentes dispositivos unipolares e bipolares baseados em Alq₃, de forma a obter maiores evidências experimentais que possam ajudar na atual discussão sobre os mecanismos que dão origem às mudanças na condutividade em semicondutores orgânicos. Os diferentes tipos de dispositivos baseados em materiais orgânicos estudados foram: i) os dispositivos unipolares e-only e h-only e ii) os dispositivos bipolares: o OLED baseado em Alq₃ e o OLED baseado em Alq₃ dopado com

7 Lembremos que a magneto-resistência (MR) é definida como: $MR = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)}$,

onde R é a resistência e H a magnitude do campo magnético aplicado. Assim, MR negativa implica aumento da condutividade com a aplicação do campo magnético.

rubreno. A Figura 4.1 mostra a estrutura destes dispositivos.

Os efeitos da aplicação de campos magnéticos na condutividade destes dispositivos foram detectados utilizando-se o equipamento descrito no capítulo anterior (seção 4.4) e através de 3 métodos diferentes: i) obtendo-se curvas corrente – voltagem enquanto campos magnéticos constantes são aplicados (utilizando o programa “IV + H”), ii) obtendo-se a curva típica de magneto-resistência (utilizando o programa “MR”) e, iii) realizando estudos dinâmicos da resistência (utilizando o programa “Relax R”). Todos os programas computacionais elaborados durante este trabalho de tese encontram-se instalados e gravados em um CD no laboratório de RPE do Departamento de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

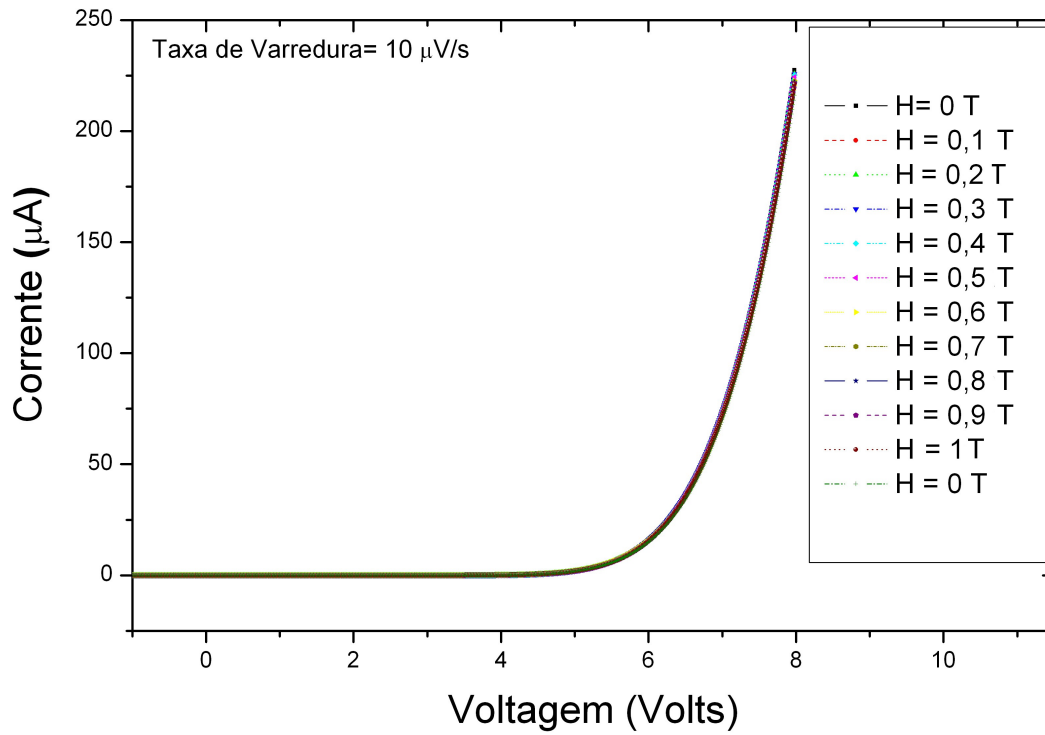


Figura 5.10: Curvas corrente – voltagem do OLED de Alq_3 com diferentes campos magnéticos externos aplicados. Os campos magnéticos são aplicados de forma constante durante a aquisição de cada curva corrente – voltagem.

A Figura 5.10 apresenta as curvas corrente – voltagem para o OLED de Alq_3 com diferentes campos magnéticos externos aplicados. As curvas foram adquiridas com uma taxa de varredura de 10 $\mu\text{V/s}$. Na figura, pode-se observar de forma geral, como as curvas de corrente – voltagem não mostram mudanças para diferentes magnitudes de campo magnético externo aplicado. A Figura 5.11 mostra o detalhe das curvas corrente – voltagem da Figura 5.10, quando o OLED encontra-se eletroluminescendo.

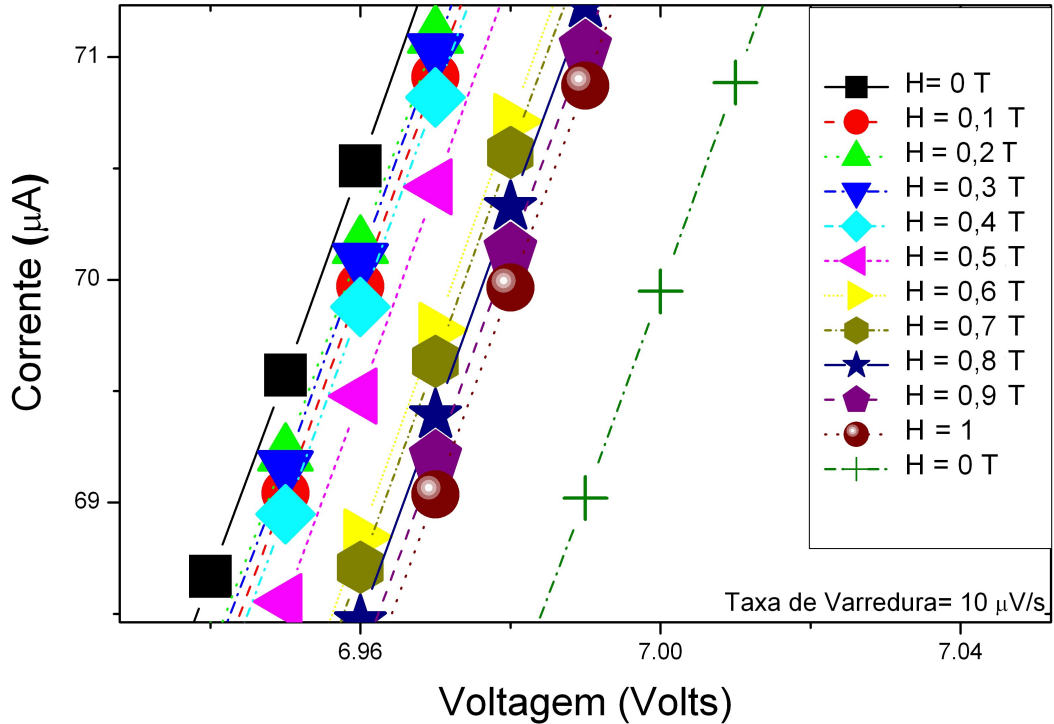


Figura 5.11: Curvas corrente – voltagem do OLED de Alq_3 com diferentes campos magnéticos externos aplicados. A figura mostra em detalhe as curvas apresentadas na Figura 5.10, quando o OLED encontra-se eletroluminescendo.

Na Figura 5.11 pode-se observar claramente como as pequenas mudanças das curvas de corrente – voltagem não têm relação com os campos magnéticos externos aplicados. Foram realizadas medidas com diferentes taxas de varredura da voltagem, a partir de $1 \mu\text{V/s}$ até 1V/s , para diferentes valores de campos magnético aplicados, e resultados similares aos das Figuras 5.10 e 5.11 foram observados. Portanto, pode-se concluir que não existe uma correlação entre a curva corrente – voltagem observada e campo magnético externo aplicado. Desta forma, foi descartada a utilização deste método para quantificar os efeitos do campo magnético na condutividade dos dispositivos

estudados.

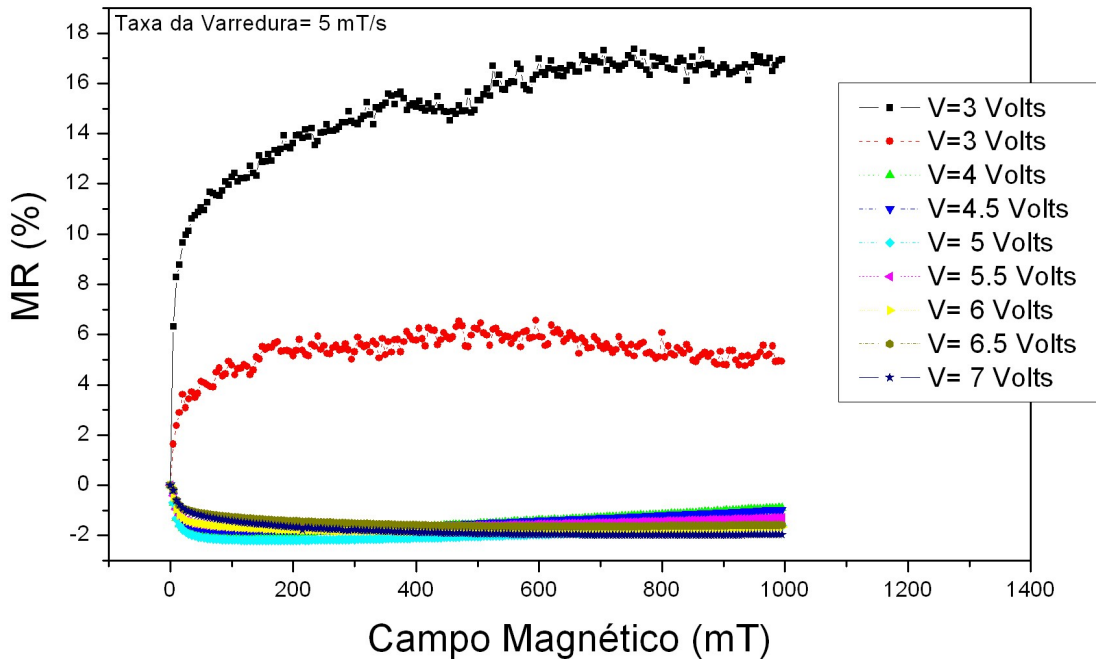


Figura 5.12: Curvas de magneto-resistência do OLED de Alq₃, para diferentes voltagens de operação. Estas curvas são obtidas mediante a aplicação de uma rampa de campo magnético enquanto o dispositivo é submetido a uma voltagem constante.

A Figura 5.12 apresenta as curvas de MR do OLED de Alq₃ obtidas pelo método tradicional, ou seja, as mudanças na condutividade são monitoradas enquanto o dispositivo é submetido a uma voltagem de operação constante e é aplicado um campo magnético externo em forma de rampa ($H(t) = H \cdot t$). Nesta figura, pode-se observar que a MR apresenta valores positivos e negativos dependendo da voltagem de operação do dispositivo, porém, também pode-se observar, como este método mostra-se não confiável para quantificar a MR: para uma mesma voltagem de operação, diferentes valores de MR

foram detectados. Foram também realizadas medidas com taxas de varredura do campo magnético diferentes que as utilizadas na obtenção das curvas da Figura 5.12 (5 mT/s) e resultados similares foram observados. Assim também, o método tradicional de medida direta da MR foi descartado como método de quantificação dos efeitos do campo magnético na condutividade dos dispositivos orgânicos estudados.

Na tentativa por descobrir a causa da não aplicabilidade da medida tradicional de MR nestes dispositivos orgânicos, foi realizado um estudo temporal da estabilidade da condutividade destes dispositivos para diferentes voltagens de operação. Assim, como mostra a Figura 5.13, a condutividade foi monitorada através da resistência do dispositivo. O estudo mostrado na Figura 5.13 foi realizado para uma voltagem de operação do dispositivo de 7 V. Resultados similares foram observados para diferentes voltagens de operação, observando que, para voltagens menores de aproximadamente 2 V, mudanças maiores na resistência foram detectadas. Observando a instabilidade da resistência do OLED de Alq₃ na Figura 5.13, pode-se entender porque o método convencional de medida de MR não pode ser aplicado nestes dispositivos orgânicos: no momento de realizar as medidas tradicionais de MR, o dispositivo pode encontrar-se em diferentes estados de condutividade, possivelmente devidos a aumentos na temperatura destes dispositivos em condições de operação.

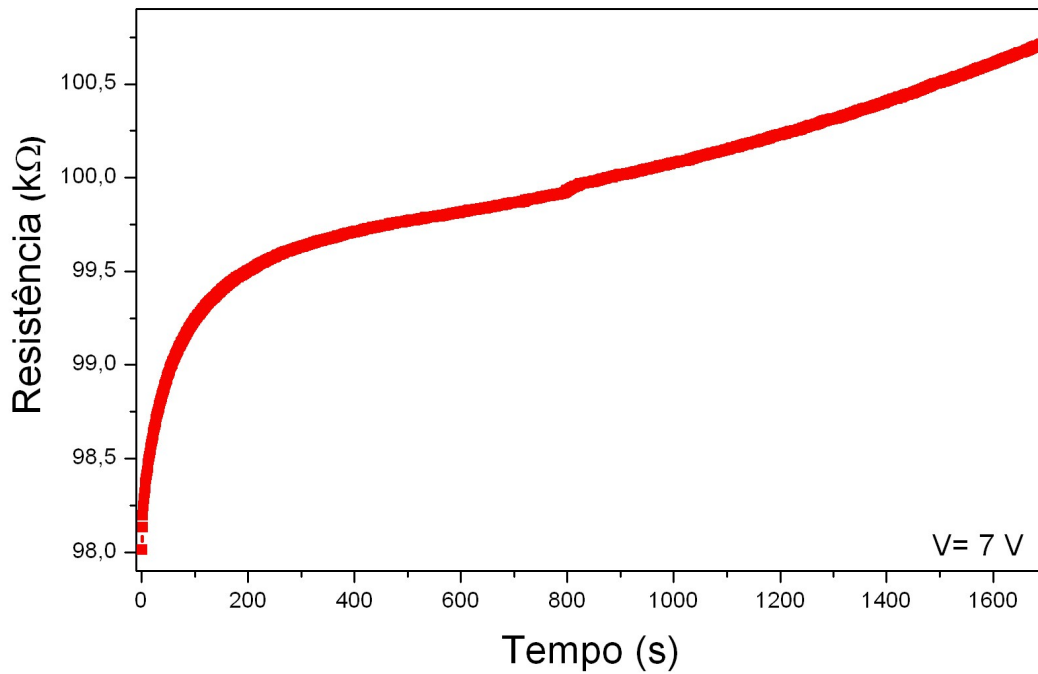


Figura 5.13: Resistência em função do tempo do OLED de Alq₃. A voltagem de operação do dispositivo utilizada foi de 7 V.

A partir do estudo da resistência em função do tempo apresentado na Figura 5.13, desenvolveu-se, um outro método para quantificar os efeitos do campo magnético nestes dispositivos orgânicos. As mudanças na condutividade foram monitoradas através da detecção temporal das mudanças na resistência do dispositivo, sob a aplicação de diferentes pulsos de campo magnético entre 1 mT e 1 T e voltagens de operação de até 8V.

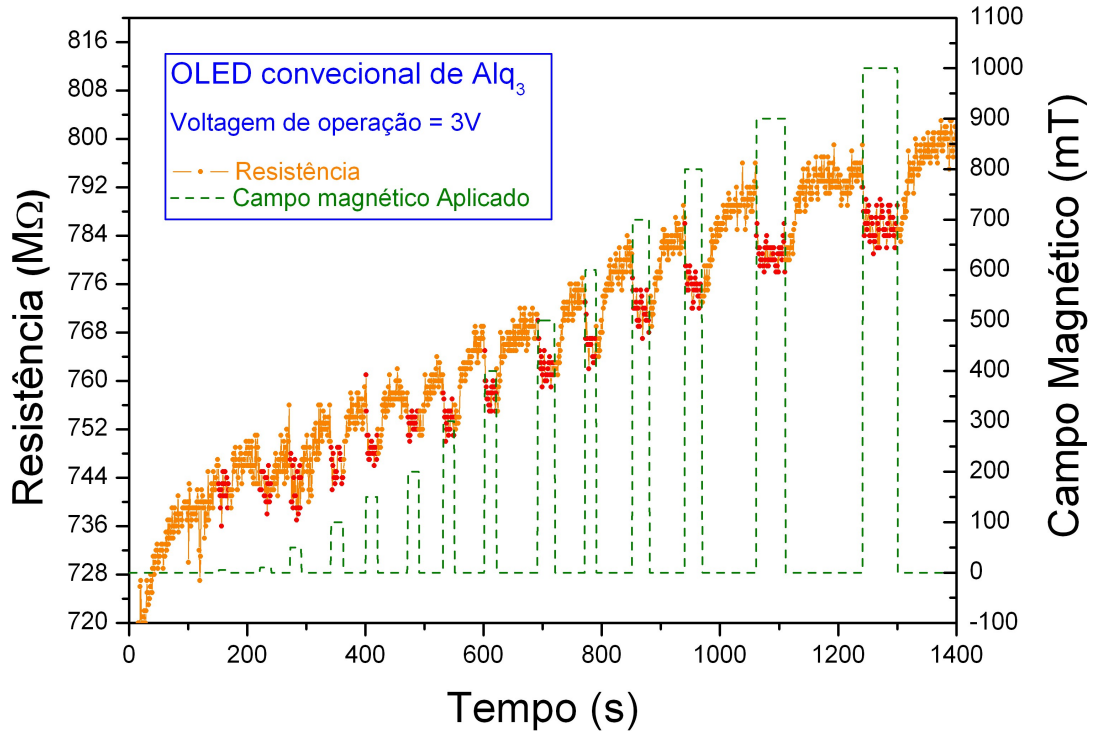


Figura 5.14: Resistência em função do tempo sob a aplicação de diferentes campos magnéticos.

A Figura 5.14 mostra o resultado do estudo com acompanhamento temporal da resistência para monitorar os efeitos de campos magnéticos externos na condutividade do OLED de Alq₃. Na figura, pode-se observar que, para uma voltagem de operação de 3 V, uma diminuição da resistência é detectada na presença do campo magnético, ou seja, uma MR negativa. Comparando este resultado com as curvas de MR positivas para a voltagem de 3 V, mostradas na Figura 5.12, podemos observar como o método tradicional de detecção de MR não pode ser aplicado nestes dispositivos orgânicos. Desta forma, o estudo com acompanhamento temporal dos efeitos de campos magnéticos externos na condutividade, apresentado na Figura 5.12, foi utilizado para diferentes voltagens de operação do dispositivo. Por exemplo, a Figura 5.15 mostra este estudo para o mesmo OLED de Alq₃ para

uma voltagem de operação de 6 V.

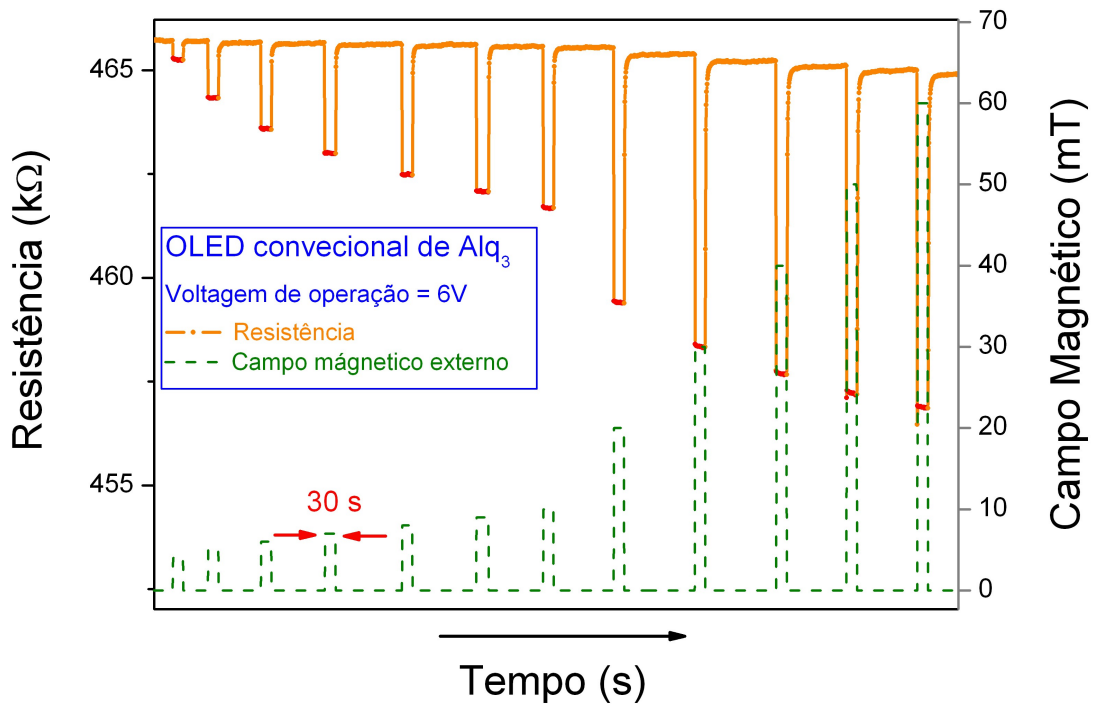


Figura 5.15: Resistência do OLED de Alq₃ com uma voltagem de operação de 6V em função do tempo sob a aplicação de diferentes campos magnéticos.

Na Figura 5.15, pode-se observar claramente a resposta rápida da resistência do OLED de Alq₃ ao “on-off” de diferentes pulsos de campo magnético aplicados com magnitudes entre 3 e 60 mT. Foram aplicados pulsos de campos magnéticos de até 1 T e resultados similares foram encontrados. Assim, este método resulto ser o mais confiável para o estudo dos efeitos do campo magnético na condutividade dos dispositivos orgânicos estudados neste trabalho. Desta forma, foram realizadas uma série de medidas monitorando a resistência dos dispositivos em função do tempo para diferentes pulsos de campo magnético e diferentes voltagens aplicadas. Os resultados mostraram que,

independentemente das magnitudes dos pulsos de campo magnético e das voltagens de operação aplicadas, somente foram detectadas diminuições da resistência, ou seja, somente foi detectada MR negativa, para todos os dispositivos baseados em Alq₃: o OLED de Alq₃, o OLED de Alq₃ dopado com rubreno e o dispositivo unipolar e-only.

A partir das mudanças observadas na resistência dos dispositivos estudados produto da aplicação de diferentes pulsos de campos magnéticos, foram construídas as curvas convencionais da MR (MR vs H), com:

$$MR = \frac{R(H) - R(H=0)}{R(H=0)}$$

Assim, a Figura 5.16 apresenta estas curvas de MR para os dispositivos bipolares estudados: o OLED de Alq₃ e o OLED de Alq₃ dopado com rubreno. Na figura, pode-se observar que a MR tende a saturar para a aplicação de voltagens de operação maiores que 5 V para o OLED convencional não dopado e 6 V para o OLED dopado com rubreno. Para o OLED de Alq₃ não dopado, a MR alcança valores de 2,2% para campos magnéticos aplicados de 100 mT, e para campos magnéticos maiores alcança 3,1%. No caso do OLED de Alq₃ dopado com rubreno, a MR alcançou 0,4% para campos magnéticos aplicados de 100 mT, e para campos magnéticos maiores alcançou 0,8%. Observou-se que, para o OLED de Alq₃ e o OLED dopado com rubreno, estes efeitos do campo magnético na condutividade eram detectáveis a partir do início da eletroluminescência, ou seja, para voltagens de operação a partir entre os 2,5 V e 3 V.

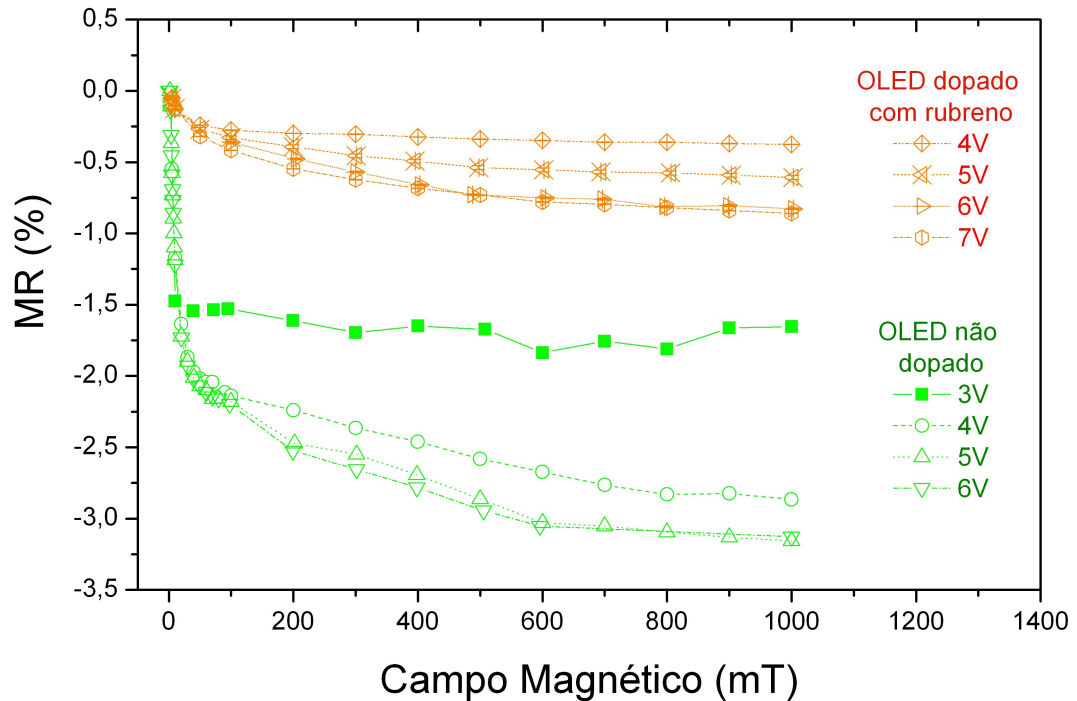


Figura 5.16: Curvas de MR do OLED de Alq₃ e do OLED dopado com rubreno. As curvas foram construídas a partir das mudanças da resistência dos dispositivos estudados produto da aplicação de diferentes pulsos de campos magnéticos.

Observando as estruturas destes dispositivos bipolares na Figura 4.1, podemos observar que a única diferença entre eles é a dopagem com rubreno. Pode-se observar que a utilização da camada de Alq₃ dopada produz uma diminuição dos efeitos dos campos magnéticos de aproximadamente 2,5% (Figura 5.16). Por outro lado, as curvas de MR do dispositivo unipolar e-only tiveram um comportamento similar ao das curvas dos dispositivos bipolares mostradas na Figura 5.16, mas, as magnitudes dos efeitos observados foram muito menores, com a MR alcançando um máximo de 0,08% para campos magnéticos aplicados de 1 T.

Finalmente, apresenta-se as medidas do dispositivo h-only. A Figura 5.17 mostra as mudanças na resistência do dispositivo h-only produto da aplicação de diferentes pulsos de campos, para uma voltagem de operação do dispositivo de 3 V.

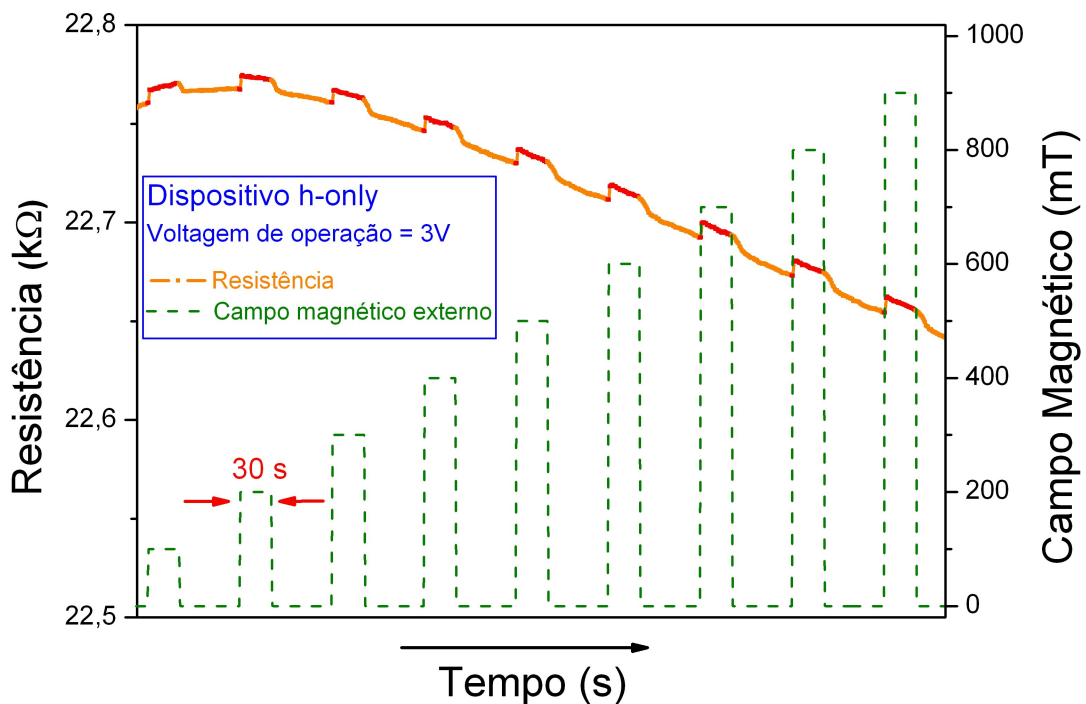


Figura 5.17: Resistência em função do tempo do dispositivo unipolar h-only com um voltagem de operação de 3V sob a aplicação de diferentes campos magnéticos.

Na Figura 5.17, pode-se observar que, diferentemente dos resultados anteriores dos dispositivos baseados em Alq_3 , aumentos na resistência são detectados produto da aplicação de diferentes pulsos de campo magnético. Estes efeitos do campo magnético na resistência do dispositivo h-only, MR positiva, foram detectados a partir de uma voltagem de operação de 2 V. Não foram detectados efeitos negativos para nenhuma voltagem aplicada e magnitudes de campo magnético até 1 T. É de se observar também, que, assim como na

Figura 5.17, para qualquer voltagem de operação maior que 2 V, as mudanças na resistência ($\Delta R = R(H) - R(H=0)$) permaneceram aproximadamente constantes, $\Delta R = 7 \pm 1 \Omega$, para qualquer magnitude do pulso de campo magnético aplicado. Estas mudanças da resistência com os diferentes campos magnéticos aplicados equivale a uma MR constante de aproximadamente 0,03%. No caso da Figura 5.17, a corrente através do dispositivo h-only era 10 vezes mais alta do que no OLED de Alq₃, Figura 5.15.

A MR negativa no OLED de Alq₃ está em concordância com os valores observados nas referências [83][84], em dispositivos similares baseados em Alq₃, mas apresentam discordância com os valores encontrados nas referências [84][86], principalmente, com relação ao sinal da MR. Nas referências [84][86], foram observadas MR positivas e negativas em dispositivos baseados em Alq₃, dependendo das voltagens de operação e/ou das magnitudes dos campos magnéticos externos aplicados. Em todos os experimentos realizados neste trabalho de tese, não foram observadas MR positivas para os dispositivos baseados em Alq₃.

Kalinowski e colaboradores [83], observaram efeitos positivos na eletroluminescência e na condutividade (MR negativa) de OLEDs baseados em Alq₃. Eles explicaram o aumento da eletroluminescência e a MR negativa em termos da existência de uma modulação magnética da razão entre os estados singletos e tripletos do par elétron – buraco. Eles explicam que o acoplamento hiperfino dos portadores que formam os éxcitons, através do processo de recombinação bimolecular de buracos e elétrons injetados na camada ativa de Alq₃, muda a razão entre estados singlete e tripleto, de forma tal que a eletroluminescência e a condutividade são controladas pela modulação magnética da população de éxcitons singlete na camada ativa de Alq₃, que influencia diretamente no aumento da eletroluminescência, e indiretamente no aumento da condutividade através da difusão

destes éxcitons singletos em direção ao catodo⁸. Este modelo excitônico foi também aplicado pelo mesmo Kalinowski e colaboradores [82], para explicar os aumentos da fotocondutividade observados em filmes de Alq₃ através da aplicação de campos magnéticos externos. Garditz e colaboradores [87], chegaram a conclusões similares estudando os efeitos do campo magnético sobre a eletroluminescência de OLEDs baseados em Alq₃. Eles observaram que na presença de campos magnéticos, há um aumento da eletroluminescência. Eles concluíram, também, que este incremento é resultado da influência direta do campo magnético sobre o balanço de portadores de carga e a geração de éxcitons no estado singlete. Recentemente Yang e colaboradores [25], estudaram a cinética de pares de polárons dependentes do spin em OLEDs baseados em MEH-PPV utilizando a técnica de ressonância magnética detectada pela electroluminescência (RMDEL). Neste estudo eles observaram que o aumento da recombinação efetiva dos pares de polárons é o mecanismo subjacente do sinal de RMDEL destes dispositivos orgânicos, mais do que o incremento direto das populações relativas das taxas de pares de polárons entre estados singletos e tripletos ao momento da ressonância. Assim, observando que o sinal de RMDEL destes dispositivos é uma forma de detecção dos efeitos de campos magnéticos em dispositivos orgânicos, Yang e colaboradores concluem que o aumento da recombinação efetiva dos pares de polárons produto da aplicação de campos magnéticos está em concordância com o modelo excitônico de Prigodin e colaboradores [26], para explicar o fenômeno de magneto-resistência em semicondutores orgânicos. Porém, os resultados apresentados nesta tese mostram a existência de mudança na condutividade de dispositivos unipolares produto de campos magnéticos externos aplicados, indicando que a natureza deste fenômeno não está relacionada com a formação de éxcitons.

Os resultados do estudo apresentado na seção anterior deste trabalho de tese,

⁸ Esta explicação fica clara observando o esquema 1 da referência [83].

mostraram que, para o OLED de Alq₃ dopado com rubreno, o mecanismo para formação de éxcitons é uma reação direta entre um buraco aprisionado no dopante e um elétron do Alq₃. Assim, pode-se concluir, que a existência de estados com buracos aprisionados na camada eletroativa do OLED produz uma diminuição dos efeitos dos campos magnéticos.

Os efeitos pequenos do campo magnético observados no dispositivo unipolar e-only, menores que 0,08% estão em concordância com as referências [87] e [88], que estudaram estes efeitos em dispositivos e-only similares. Por outro lado, as observações no dispositivo unipolar h-only são resultados novos⁹. Nguyen e colaboradores [88], estudaram um dispositivo, denominado por eles como “dispositivo quase h-only”, com a estrutura [PEDOT / Alq₃ / Au]. Eles observaram que este dispositivo apresentava uma MR de quase 10% para campos magnéticos aplicados de 100 mT. Os pequenos efeitos em dispositivos e-only e fortes efeitos em dispositivos quase h-only, levaram Nguyen e colaboradores [88], a descartar os modelos de tipo excitônicos [26][38][83][87] para explicar os efeitos do campo magnético em dispositivos baseados em semicondutores orgânicos. Assim, eles apresentam uma discussão da possível aplicação do modelo bipolarônico [39], para explicar a alta MR encontrada para o dispositivo quase h-only.

A utilização de eletrodos que permitem somente a injeção de um tipo de portador de carga (elétron ou buraco), não é 100% segura, e sempre pode haver injeção de carga do outro tipo de portador. Assim, por exemplo, pode-se observar que o dispositivo quase h-only de Nguyen e colaboradores [88], apresenta eletroluminescência (Figura 3 da referência) indicando a existência de éxcitons no estado singlete, mostrando que este dispositivo possui portadores de carga negativa [65][66]. Portanto, este dispositivo poderia ser considerado como um OLED de baixa eficiência (observar Figura 3 da referência [88]). O dispositivo h-

9 Não foi encontrado na literatura publicações com estudos de efeitos de campos magnéticos em dispositivos orgânicos que mostrassem resultados similares.

only estudado neste trabalho de tese, tem uma camada de α -NPD entre os eletrodos, que é conhecido como um material transportador somente de buracos [65][66], e assim é esperado ter uma menor quantidade de elétrons circulando através dele. Desta forma, pode-se inferir que o dispositivo estudado neste trabalho de tese é um dispositivo unipolar real (ou “quase real”) h-only. Assim, comparando os resultados de efeitos do campo magnético do dispositivo unipolar quase h-only estudado por Nguyen e colaboradores [88] e do dispositivo h-only estudado neste trabalho de tese, pode-se concluir que os efeitos de campos magnéticos externos aplicados em dispositivos unipolares reais (ou mais reais) do tipo h-only são muito pequenos ($\sim 0,03\%$).

Finalmente, pode-se concluir que apesar do mecanismo exato que origina a mudança na condutividade em semicondutores orgânicos, produto de campos magnéticos aplicados ainda permanecer desconhecido, os resultados apresentados neste trabalho indicam que a natureza deste fenômeno não está relacionada com a formação de éxcitons.

5.4 Estudo das propriedades magneto-resistivas de transistores híbridos (orgânico-inorgânico) em arquitetura vertical

Transistores híbridos (orgânico-inorgânico) de configuração semicondutor – metal – semicondutor (SMS) em arquitetura vertical têm apresentado um fator de transporte através da base quase ideal. O fator de transporte através da base de um transistor é definido como a fração de portadores de carga emitidos pelo emissor que atravessa à base e que são coletados pelo coletor. Meruvia e colaboradores [89], utilizaram C_{60} como emissor, Ouro como base e Si tipo n como colector em um transistor com estrutura vertical. Eles mediram um fator de transporte através da base quase ideal (0,99). Adicionalmente, a incorporação de semicondutores orgânicos nestes dispositivos simplifica a tecnologia requerida para a produção, e a utilização da arquitetura vertical reduz as dimensões laterais dos dispositivos, possibilitando uma organização tridimensional.

Como foi discutido na introdução desta tese e no estudo apresentado na seção anterior, a descoberta do fenômeno de magneto-resistência (MR) em semicondutores orgânicos abre a possibilidade de aplicação destes materiais em diferentes dispositivos eletrônicos. Assim, todos os transistores híbridos que contenham um material orgânico que apresente o fenômeno de MR, são tidos como candidatos promissores em aplicações como sensores de campo magnético, por exemplo.

Desta forma, como parte do trabalho desta tese, foi realizado um estudo das características magneto-resistivas de transistores SMS híbridos em arquitetura vertical. Este

trabalho foi resultado de uma colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Ivo Hümmelgen do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná e o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Gruber do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Este estudo foi realizado utilizando o equipamento descrito no Capítulo 4 (seção 4.3). A Figura 4.2 apresenta um esquema da estrutura do transistor estudado. Como emissor foi utilizado o polímero poli(9,9-dioctil-2,7-fluoronilenovinileno) (PDO27FV), que como será apresentado na continuação, apresenta características magneto-resistivas.

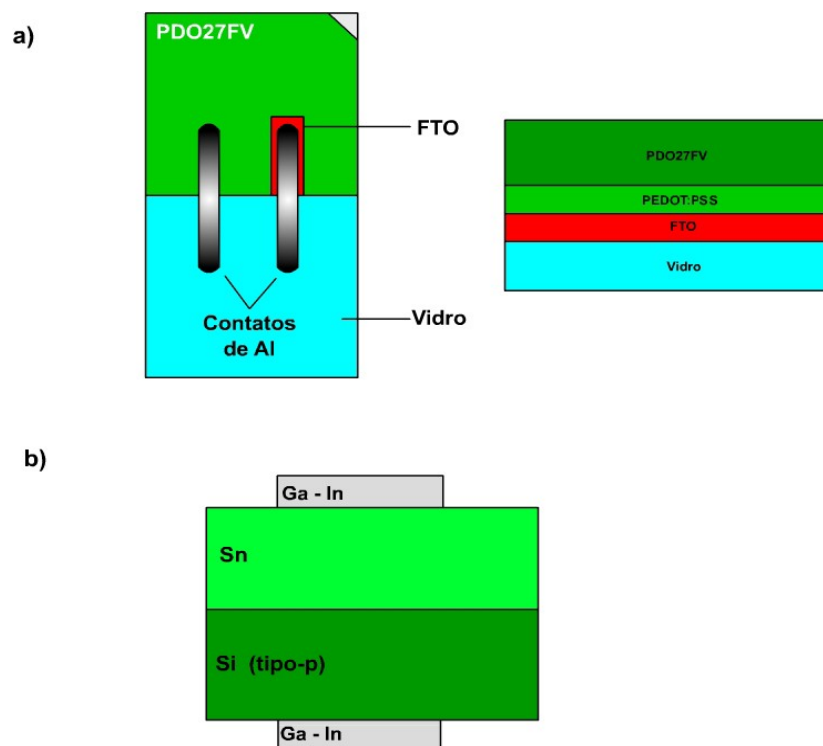


Figura 5.18: Estruturas estudadas com o objetivo de comprovar a ocorrência do fenômeno de MR somente no polímero PDO27FV. a) [FTO / PEDOT:PSS / PDO27FV / Al] e b) [Ga-In / Si (tipo-p) / Sn / Ga-In].

Antes de iniciar o estudo das propriedades magneto-resistivas do transistor, com o objetivo de demonstrar a ocorrência do fenômeno de MR no PDO27FV e que este não ocorre nos outros materiais utilizados, realizou-se um estudo das propriedades magneto-

resistivas das estruturas: a) [FTO / PEDOT:PSS / PDO27FV / Al] e b) [Ga-In / Si (tipo-p) / Sn / Ga-In] (Figura 5.18).

A pesquisa apresentada nesta seção foi realizada antes daquelas em OLEDs baseados em Alq_3 , apresentados na seção anterior. Assim, o estudo das propriedades magneto-resistivas das estruturas [FTO / PEDOT:PSS / PDO27FV / Al] e [Ga-In / Si (tipo-p) / Sn / Ga-In] foi realizado utilizando-se somente o método convencional de medida de MR:, ou seja, as mudanças na condutividade são monitoradas enquanto as estruturas são submetidas a uma voltagem de operação constante e é aplicado um campo magnético externo em forma de rampa ($H(t) = H \cdot t$).

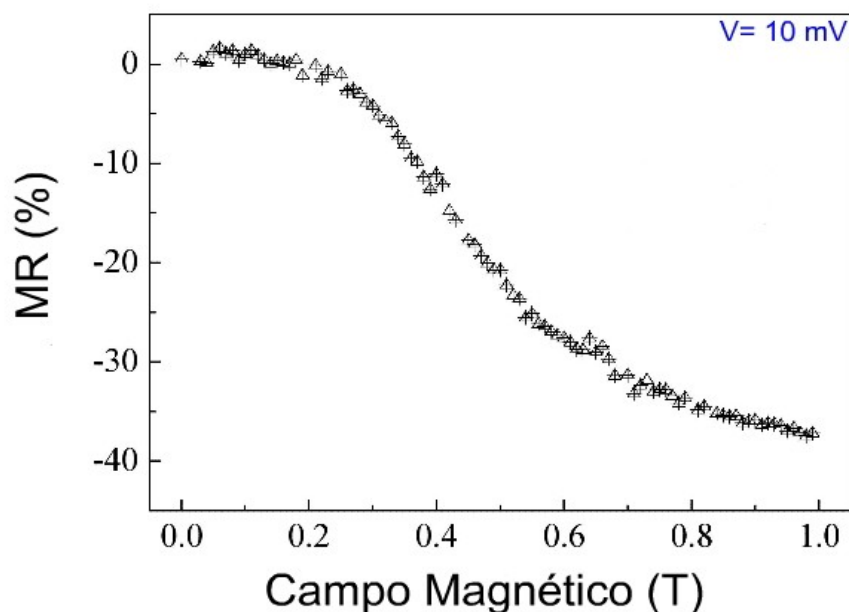


Figura 5.19: Magneto-resistência do dispositivo [FTO / PEDOT:PSS / PDO27FV / Al] . A medida foi realizada a temperatura ambiente para uma voltagem aplicada de 10 mV.

A Figura 5.19 apresenta a medida convencional de MR para o dispositivo [FTO /

PEDOT:PSS / PDO27FV / Al], realizada a temperatura ambiente e para uma voltagem de operação do dispositivo de 10 mV. Foi realizado um conjunto de medidas convencionais de MR com voltagens de operação e taxas de varredura do campo magnético distintas. Como resultado, foram obtidas curvas de MR similares às apresentadas na Figura 5.19, porém, para parâmetros de medidas idênticos, pouca reprodutibilidade dos resultados foi observada. Para a estrutura [Ga-In / Si (tipo-p) / Sn / Ga-In] nenhum efeito foi observado. Portanto, foi observado que o campo magnético tinha influência na condutividade da estrutura [FTO / PEDOT:PSS / PDO27FV / Al], mas as medidas apresentaram uma reprodutibilidade insatisfatória. Assim, passou-se a realizar um estudo da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] (o transistor sem a base), de forma a comprovar e quantificar o efeito de MR no PDO27FV. A Figura 5.20 mostra a estrutura deste dispositivo.

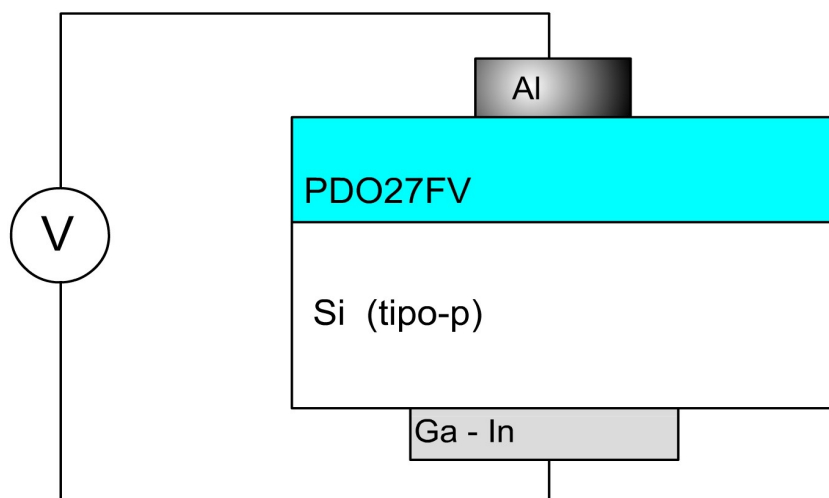


Figura 5.20: Estrutura [p-Si / Sn/ PDO27FV / Al], estudada com o objetivo de comprovar a ocorrência do fenômeno de MR somente no polímero PDO27FV.

Para a estrutura [p-Si / PDO27FV / Al], Figura 5.20, os resultados das medidas convencionais de MR, utilizando voltagens de operação e taxas de varredura do campo

magnético distintas, foram similares aos apresentados na Figura 5.19, ou seja, observou-se que o campo magnético tinha influência na condutividade da estrutura, porém pouca reprodutibilidade foi observada. Desta forma, passou-se a utilizar-se métodos diferentes para tentar realizar uma quantificação confiável dos efeitos dos campos magnéticos nestes dispositivos. Assim, foram desenvolvidos dois métodos diferentes para monitorar os efeitos dos campos magnéticos nestes dispositivos: i) obtendo-se curvas corrente – voltagem enquanto campos magnéticos constantes são aplicados (utilizando o programa “IV + H”), e ii) realizando-se estudos dinâmicos da resistência (utilizando o programa “Relax R”). Como citado anteriormente, a pesquisa apresentada nesta seção foi realizada antes do estudo nos OLEDs de Alq₃ (apresentado na seção anterior), assim, os métodos para monitorar os efeitos dos campos magnéticos em dispositivos orgânicos através de curvas corrente – voltagem e de estudos dinâmicos da resistência, foram desenvolvidos originalmente no estudo agora relatado.

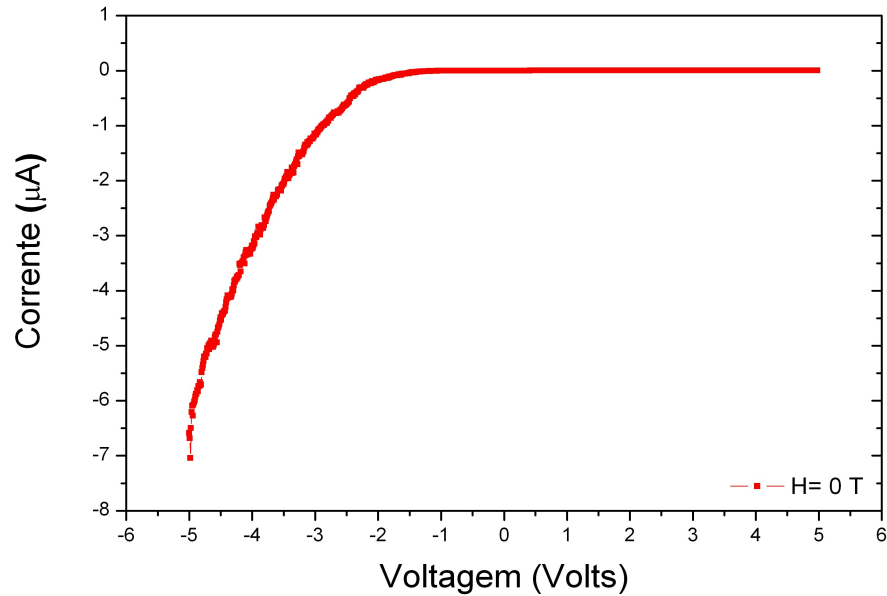


Figura 5.21: Curva corrente – voltagem da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] da Figura 5.20. A curva foi obtida sem campo magnético externo aplicado.

A Figura 5.21 mostra uma curva corrente – voltagem típica para a estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] sem campo magnético externo aplicado. Assim, foram medidas curvas corrente – voltagem variadas, com a aplicação de campos magnéticos constantes, tentando observar o efeito destes campos na condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al].

Na Figura 5.22 pode-se observar que as mudanças das curvas de corrente – voltagem detectadas não tinham relação com os campos magnéticos externos aplicado. Foram realizadas medidas com diferentes taxas de varredura da voltagem, a partir de $1 \mu\text{V/s}$ até 1 V/s , para diferentes valores de campos magnético aplicados, e resultados similares aos da Figura 5.22 foram observados. Portanto, pode-se concluir que não existe uma correlação entre a curva corrente – voltagem observada e o campo magnético externo aplicado. Assim, semelhantemente ao estudo mostrado na seção anterior (seção 5.3), foi

descartada a utilização deste método para quantificar os efeitos do campo magnético na condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al].

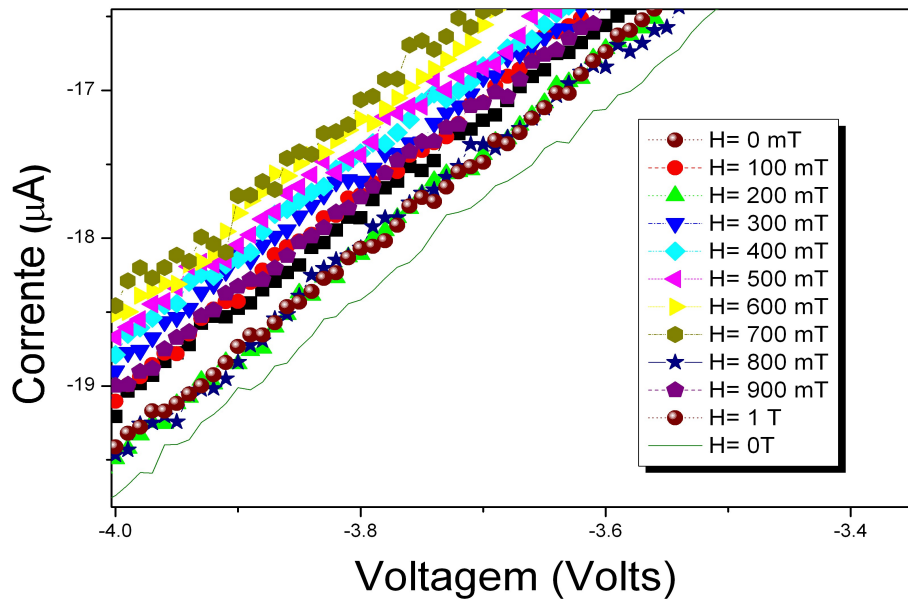


Figura 5.22: Corrente em função da voltagem para a estrutura [p-Si / PDO27FV / Al], na presença de diferentes campos magnéticos externos. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

A Figura 5.23 mostra o estudo com acompanhamento temporal para monitorar os efeitos de campos magnéticos externos na condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al], através da detecção temporal da resistência do dispositivo baixo a aplicação de pulsos de campos magnéticos. No estudo temporal mostrado nesta figura, foram aplicados campos magnéticos de 100 e 150 mT, para uma voltagem aplicada de -4 V. Na Figura 5.23, pode-se observar que existe efeito dos campos magnéticos externos aplicados na condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al], porém, estes efeitos mostraram baixa reprodutibilidade. O estudo com acompanhamento temporal para monitorar os efeitos de campos magnéticos externos na condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al], foi realizado para diferentes

voltagens de operação do dispositivo e com diferentes magnitudes do campo magnético externo aplicado, observando-se mais uma vez baixa reprodutibilidade.

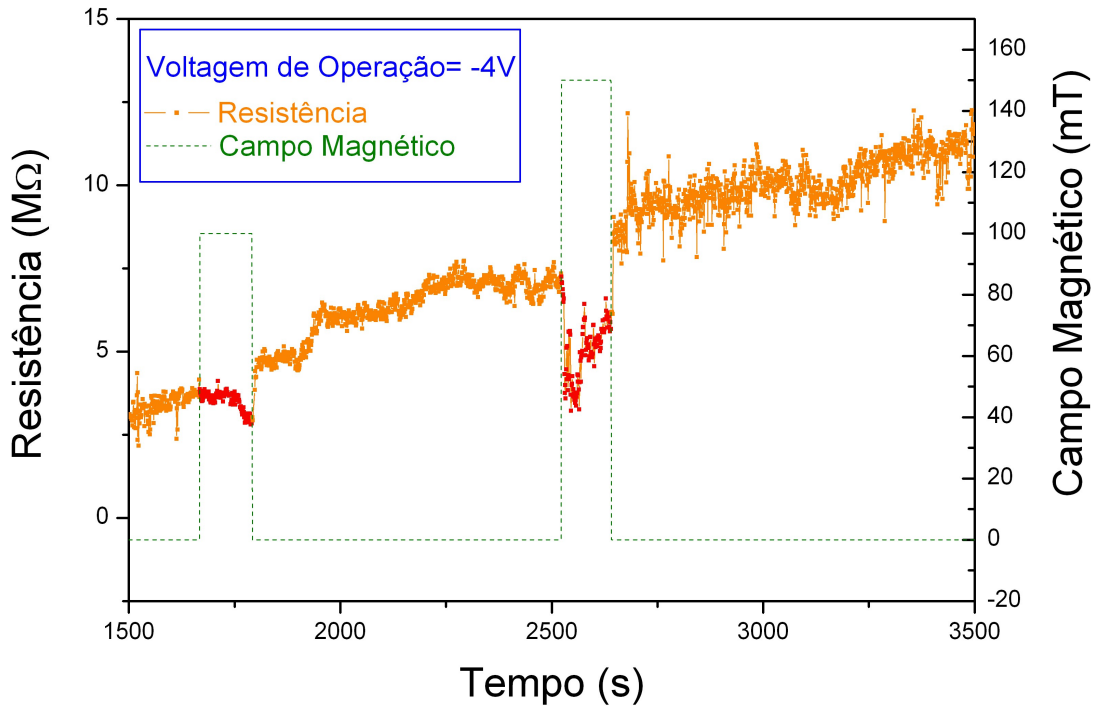


Figura 5.23: Resistência em função do tempo da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] na presença ou não de campo magnético indicado na forma de linha tracejada.

A baixa reprodutibilidade dos efeitos do campo magnético na condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al], pode se encontrar associada com uma degradação temporal do polímero PDO27FV, utilizado como semiconductor orgânico nestas estruturas. São muitos os fatores ambientais que podem levar à degradação e corrosão de polímeros, tais como biológicos, químicos, mecânicos, oxidativos, radioativos e efeitos termais [90][91][92][93][94][95]. Um dos problemas maiores associados com a degradação de polímeros é a oxidação. Por exemplo, quando estados eletrônicos π excitados de polímeros conjugados são

expostos ao ar, se produz uma oxidação que leva à degradação do material. Esta oxidação leva ao decaimento e/ou instabilidade da condutividade elétrica do polímero [94]. Assim, foi realizado um estudo da estabilidade da condutividade elétrica da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] no tempo. Para isto utilizou-se uma estrutura de [p-Si / PDO27FV / Al] que se encontrava em um ambiente de nitrogênio até o momento de realizar a medida inicial.

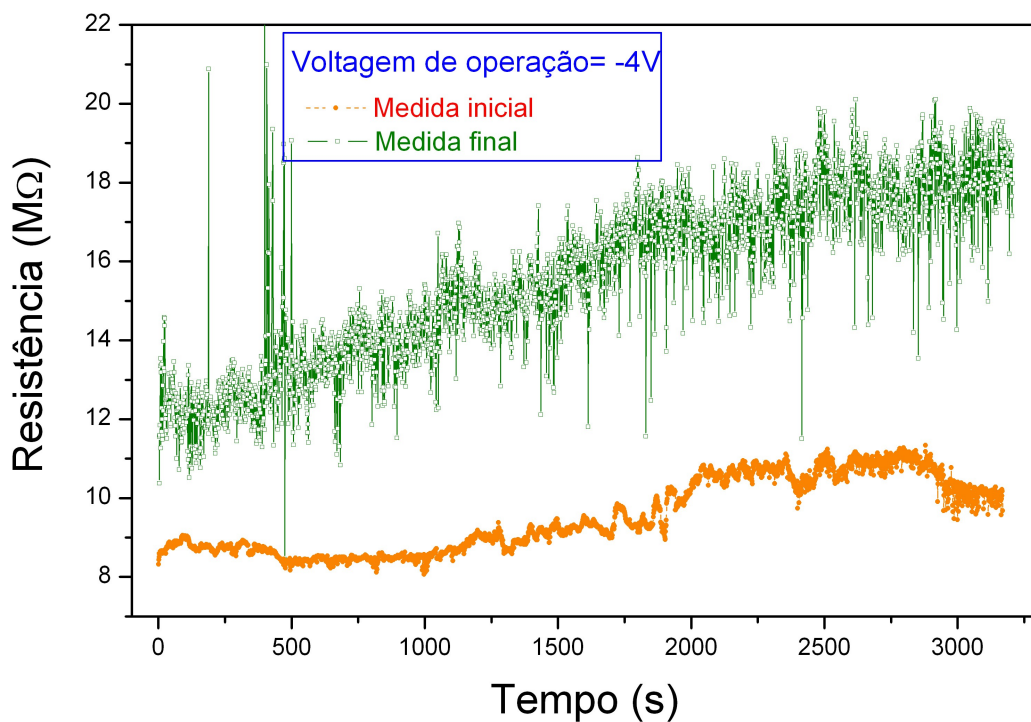


Figura 5.24: Acompanhamento da condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] em função do tempo.

A Figura 5.24 apresenta o acompanhamento da condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] em função do tempo. Na figura apresentam-se duas medidas com uma voltagem aplicada na estrutura de -4 V. O intervalo entre cada medida foi de 10 horas. Na Figura 5.24, ao comparar a medida inicial com a medida final, pode-se observar que a

condutividade da estrutura [p-Si / PDO27FV / Al] fica instável com o aumento do tempo.

Em suma, os resultados do presente estudo mostraram que campos magnéticos externos têm um efeito na condutividade de estruturas/dispositivos compostos pelo polímero PDO27FV, mas as tentativas de quantificação destes efeitos falharam devido à instabilidade produzida pela rápida degradação dos dispositivos.

Como resultado deste estudo em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Ivo Hümmelgen e o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Gruber, foi publicado um artigo [96], que mostra a existência do efeito magneto-resistivo no transistor SMS híbrido em arquitetura vertical mostrado na Figura 4.2.

Capítulo 6

Conclusões

Foi demonstrado que a utilização da técnica de RMDE é uma ferramenta poderosa para auxiliar o estudo das propriedades de transporte em dispositivos baseados em semicondutores orgânicos. Em particular, observou-se que esta técnica permitiu a extração de informações dos processos dependentes de spin relacionados diretamente com as propriedades de transporte e recombinação de portadores de carga em OLEDs baseados em Alq₃ em condições de operação.

Uma análise de fase cuidadosa do sinal vetorial de RMDE aumenta as qualidades espectroscópicas da técnica de RMDE. Utilizando esta análise de fase foi observado que o espectro de RMDE de OLEDs baseados em Alq₃ pôde ser separado em duas componentes.

Foi demonstrado que a utilização de diferentes frequências de modulação de campo magnético aumenta a resolução temporal do sistema de detecção de RMDE, não influenciando os valores dos parâmetros espectroscópicos dos sinais.

Assim, foi demonstrado que o espectro de RMDE de OLEDs baseados em Alq₃ tem sua origem em dois sistemas ou processos dependentes de spin diferentes, com uma diferença entre os tempos de resposta menor que 6.0×10^{-7} s.

O espectro de RMDE de OLEDs baseados em Alq₃ foi atribuído ao processo de

formação de éxcitons, e os sinais componentes foram atribuídos ao par precursor do éxciton, um à ressonância em ânions de Alq₃, enquanto que o outro a estados catiônicos no Alq₃.

A grande concordância entre os resultados experimentais e os obtidos com o modelo de circuito desenvolvido para simular a origem do sinal de RMDE de OLEDs baseados em Alq₃ mostraram que os dois sistemas ou processos de spin diferentes que dão origem ao sinal, podem ser representados por uma combinação paralela de capacitâncias e “resistores” que tomam a forma de funções gaussianas em condições de ressonância magnética.

A generalidade do modelo de circuito desenvolvido para simular o sinal de RMDE mostra que este modelo poderia ser utilizado em outros problemas de transporte dependentes de spin de outros dispositivos eletrônicos orgânicos, inorgânicos ou híbridos (inorgânico-orgânico).

A zona de recombinação em OLEDs baseados em Alq₃, dopados e não dopados, também foi estudada através de medidas de RMDE em função da temperatura. Os resultados deste estudo indicam que no OLED dopado com rubreno pode existir um mecanismo de formação de éxcitons similar ao já observado para o OLED dopado com DCM-TPA. Desta forma, poderia-se inferir que o mecanismo de formação de éxcitons no OLED dopado com rubreno seria uma reação direta entre um elétron no Alq₃ com um buraco aprisionado no dopante. Novas medidas de RMDE com um maior número de varreduras em conjunto com medidas de eletroluminescência poderiam ajudar a comprovar este mecanismo.

Os resultados do estudo dos efeitos do campo magnético na condutividade de dispositivos baseados em semicondutores orgânicos demonstraram a ocorrência do fenômeno de magneto-resistência em dispositivos orgânicos e híbridos (orgânico – inorgânico), mostrando que a melhor forma de detecção destes efeitos é através do

monitoramento da resistência em função do tempo sob a aplicação de campos magnéticos externos.

Para os dispositivos baseados em Alq₃, OLEDs dopados e não dopados e o dispositivo e-only, foi observada somente MR negativa, enquanto que para o dispositivo h-only foi observado um novo efeito quase constante e positivo. Para campos magnéticos aplicados de até 1 T, os dispositivos unipolares mostraram baixos efeitos de campo magnético na condutividade alcançando MR de até 0,08%, enquanto que os OLEDs mostraram efeitos maiores alcançando MR de até 3,2%.

Finalmente, pode-se concluir que apesar do mecanismo exato que origina os efeitos de campos magnéticos na condutividade em semicondutores orgânicos ainda permanecer desconhecido, os resultados apresentados neste trabalho de tese indicam que este fenômeno não está associado com a formação de éxcitons.

Referências

- [1] SZENT-GYÖRGYI, A. Towards a new Biochemistry. *Science*, v. 93, p. 609, 1941.
- [2] SZENT-GYÖRGYI, A. The Study of Energy-Levels in Biochemistry. *Nature*, v. 148, p. 157, 1941.
- [3] SZENT-GYÖRGYI, A. Internal Photo-Electric Effect and Band Spectra in Proteins. *Nature*, v. 157, p. 875, 1946.
- [4] ELEY, D. D. Phthalocyanines as Semiconductors. *Nature*, v. 162, p. 819, 1948.
- [5] AKAMATU, H.; IOKUCHI, H. On the electrical conductivity of violanthrone, isso-violanthrone, and pyranthrone. *J. Chem. Phys.*, v.18, p. 810, 1950.
- [6] AKAMATU, H.; IOKUCHI, H.; MATSUNAGA, Y. Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex. *Nature*, v.173, p. 168, 1954.
- [7] MCNEILL, R.; SIUDAK, R.; WARDLAW, J. H.; WEISS, D. E. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.*, v. 16, p. 1056, 1963.
- [8] BOLTO, B. A.; WEISS, D. E. Electronic Conduction in Polymers. II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential. *Aust. J. Chem.*, v. 16, p. 1076, 1963.
- [9] BOLTO, B. A.; MCNEILL, R.; WEISS, D. E. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.*, v. 16, p. 1090, 1963.
- [10] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A.

- Synthesis of electrically conducting organic polymers halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *J. J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 579, 1977.
- [11] TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, v. 48, p. 183, 1986.
- [12] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 51, p. 913, 1987.
- [13] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A.; CHEN, C. H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, v. 65, p. 3610, 1989.
- [14] BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, v. 347, p. 539, 1990.
- [15] MAYER, A.; SCULLY, S.; HARDIN, B.; ROWELL, M.; MCGEHEE, M. Polymer-based solar cells. *Materials Today*, v. 10, p. 28, 2007.
- [16] HOROWITZ, G. Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mat.*, v. 10, p. 365, 1998.
- [17] SILVA, E. A. B.; BORIN, J. F.; NICOLUCCI, P.; GRAEFF, C. F. O.; GHILARDI NETTO, T.; BIANCHI, R. F. Low dose ionizing radiation detection using conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 131902, 2005.
- [18] BOROUMAND, F. A.; ZHU, M.; DALTON, A. B.; KEDDIE, J. L.; SELLIN, P. J.; GUTIERREZ, J. J. Direct x-ray detection with conjugated polymer devices. *Appl. Phys. Lett.*, v. 91, p. 033509, 2007.
- [19] MAXWELL, R.; HONIG, A. Neutral-Impurity Scattering Experiments in Silicon with Highly Spin-Polarized Electrons. *Phys. Rev. Lett.*, v. 17, p. 188, 1966.

- [20] HONIG, A. Neutral-Impurity Scattering and Impurity Zeeman Spectroscopy in Semiconductors Using Highly Spin-Polarized Carriers. *Phys. Rev. Lett.*, v. 17, p. 186, 1966.
- [21] SCHMIDT, J.; SOLOMON, I. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, v. 263, p. 169, 1966.
- [22] BRANDT, M. S.; GOENNENWEIN, S. T. B.; GRAF, T.; HUEBL, H.; LAUTERBACH, S.; STUTZMANN, M. Spin-dependent transport in elemental and compound semiconductors and nanostructures. *physica status solidi (c)*, v. 1, p. 2056, 2004.
- [23] GRAEFF, C. F. O. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Stevenson Ranch – California: American Scientific Publishers 2004.
- [24] MCCAMEY, D. R.; SEIPEL, H. A.; PAIK, S. Y.; WALTER, M. J.; BORYS, N. J.; LUPTON, J. M.; BOEHME, C. Spin Rabi flopping in the photocurrent of a polymer light-emitting diode. *Nat. Mater.*, v. 7, p. 723, 2008.
- [25] YANG, C. G.; EHRENFREUND, E.; WANG, F.; DRORI, T.; VARDENY, Z. V. Spin-dependent kinetics of polaron pairs in organic light-emitting diodes studied by electroluminescence detected magnetic resonance dynamics. *Phys. Rev. B*, v. 78, p. 205312, 2008.
- [26] PRIGODIN, V. N.; BERGESON, J. D.; LINCOLN, D. M.; EPSTEIN, A. J. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, v. 156, p. 757, 2006.
- [27] HARNEIT, W.; BOEHME, C.; SCHAEFER, S.; HUEBENER, K.; FOSTIROPOULOS, K.; LIPS, K. Room Temperature Electrical Detection of Spin Coherence in C[₆₀]. *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 216601, 2007.

- [28] SCHAEFER, S.; SAREMI, S.; FOSTIROPOULOS, K.; BEHRENDTS, J.; LIPS, K.; HARNEIT, W. Electrical detection of coherent spin pair oscillations in ZnPc devices. *physica status solidi (b)*, v. 245, p. 2120, 2008.
- [29] LI, G.; KIM, C. H.; LANE, P. A.; SHINAR, J. Magnetic resonance studies of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting devices. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 165311, 2004.
- [30] GRAEFF, C. F. O.; SILVA, G.; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L. Transport and recombination in organic light-emitting diodes studied by electrically detected magnetic resonance. *Eur. Phys. J. E*, v. 18, p. 21, 2005.
- [31] CASTRO, F. A.; SILVA, G. B.; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C. F. O. Influence of doping on spin-dependent exciton formation in Alq3 based OLEDs. *Organic Electronics*, v. 8, p. 249, 2007.
- [32] SCHIFF, E. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors. *Topical Conference on Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*. Carefree, Arizona: R. A. Street, D. K. Biegelson, and J. C. Knights, 1981.
- [33] DERSCH, H.; SCHWEITZER, L.; STUKE, J. Recombination processes in *a*-Si:H: Spin-dependent photoconductivity. *Phys. Rev. B*, v. 28, p. 4678, 1983.
- [34] FRANKEVICH, E. L.; BALABANOV, E. I. New effect of increasing the photoconductivity of organic semiconductors in a weak magnetic field. *JETP Letters*, v. 1, p. 33, 1965, transl. v.1, p. 169, 1965.
- [35] FRANKEVICH, E. L. The nature of a new effect of a change in the photoconductivity of organic semiconductors in a magnetic field. *JETP Letters*, v. 23, p. 814, 1966.

- [36] FRANKEVICH, E. L.; BALABANOV, E. I. Changes in the photoconductivity of an anthracene single crystal in a magnetic field. *Soviet Phys. Solid State*, v. 8, p. 682, 1966.
- [37] FRANKEVICH, E. L.; BALABANOV, E. I.; VSELYUBSKAYA, G. V. Investigation of the change in the photoconductivity of organic semiconductors in a magnetic field. *Soviet Phys. Solid State*, v. 8, p. 1567, 1966.
- [38] DESAI, P.; SHAKYA, P.; KREOUZIS, T.; GILLIN, W. P.; MORLEY, N. A.; GIBBS, M. R. J. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq₃-based OLEDs. *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 094423, 2007.
- [39] BOBBERT, P. A.; NGUYEN, T. D.; VAN OOST, F. W. A.; KOOPMANS, B.; WOHLGENANNT, M. Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, v. 99, p. 216801, 2007.
- [40] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics, 8th Ed.* John Wiley, 2004
- [41] CONWELL, E. M. Impurity Band Conduction in Germanium and Silicon. *Phys. Rev.*, v. 103, p. 51, 1956.
- [42] MOTT, N. F. On the transition to metallic conduction in semiconductors. *Canadian J. Phys.*, v. 34, p. 1356, 1956.
- [43] MOTT, N. F.; DAVIS E. A. *Electronic Processes in Noncrystalline Materials (Monographs on Physics)* . Oxford University Press, Clarendon, 1971.
- [44] GRAY, H. B. *Chemical Bonds: An Introduction to Atomic and Molecular Structure.* University Science Books, 1994.
- [45] HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Ann.*

- Phys.*, v. 8, p. 325, 1959.
- [46] HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion : Part II. The "small" polaron. *Ann. Phys.*, v. 8, p. 343, 1959.
- [47] MARCUS, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. *J. Chem. Phys.*, v. 24, p. 966, 1955.
- [48] BURROWS, P. E.; SHEN, Z.; BULOVIĆ, V.; MCCARTY, D. M.; FORREST, S. R.; CRONIN, J. A.; THOMPSON, M. E. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *J. Appl. Phys.*, v. 79, p. 7991, 1996.
- [49] SCHARBER, M. C.; MÜHLBACHER, D.; KOPPE, M.; DENK, P.; WALDAUF, C.; HEEGER, A. J.; BRABEC, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.*, v. 18, p. 789, 2006.
- [50] FÖRSTER, TH. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discussions of the Faraday Society*, v. 27, p. 7, 1959.
- [51] SON, S.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J.; GALVIN, M. E. Luminescence Enhancement by the Introduction of Disorder into Poly(p-phenylene vinylene). *Science*, v. 269, p. 376, 1995.
- [52] SHUAI, Z.; BELJONNE, D.; SILBEY, R. J.; BRÉDAS, J. L. Singlet and Triplet Exciton Formation Rates in Conjugated Polymer Light-Emitting Diodes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 131, 2000.
- [53] WOHLGENANT, M.; TANDON, K.; MAZUMDAR, S.; RAMASESHA, S.; VARDENY, Z. V. Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in [pi]-conjugated

polymers. *Nature*, v. 409, p. 494, 2001.

- [54] FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; DOS SANTOS, D. A; BRÉDAS, J. L.; LÖGDLUND, M.; SALANECK, W. R. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, v. 397, p. 121, 1999.
- [55] DHOOT, A. S.; GINGER, D. S.; BELJONNE, D.; SHUAI, Z.; GREENHAM, N. C. Triplet formation and decay in conjugated polymer devices. *Chem. Phys. Lett.*, v. 360, p. 195, 2002.
- [56] WOHLGENANNT, M.; JIANG, X. M.; VARDENY, Z. V.; JANSSEN, R. A. J. Conjugation-Length Dependence of Spin-Dependent Exciton Formation Rates in π -Conjugated Oligomers and Polymers. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, p. 197401, 2002.
- [57] BALDO, M. A; O'BRIEN, D. F.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Phys. Rev. B*, v. 60, p. 14422, 1999.
- [58] SEGAL, M.;BALDO, M. A; HOLMES, R. J.; FORREST, S. R.; SOOS, Z. G. Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials. *Phys. Rev. B*, v. 68, p. 075211, 2003.
- [59] ZAVOISKY, E. Spin magnetic resonance in paramagnets. *J. Phys. (U.S.S.R.)*, v. 9, p. 211, p. 245 e p. 447, (1945).
- [60] LEPINE, D. J.; PREJAN, J. J. *Proceedings of the 10th ICPS*. Edited by S. P. Keller, J. C. Hensel, and F. Stern. Cambridge MA, p. 805, 1970.
- [61] LEPINE, D. J. Spin-Dependent Recombination on Silicon Surface. *Phys. Rev. B*, v. 6,

p. 436, 1972.

- [62] KAPLAN, D.; SOLOMON, I.; MOTT, N. F. Explanation of the large spin-dependent recombination effect in semiconductors. *J. Phys. (Paris) – Lettres*, v. 39, p. L51, 1978.
- [63] BARABANOV, A.V.; LVOV, V. A.; TRETAK, O. V. About the Mechanisms of Spin-Dependent Recombination in Semiconductors. *physica status solidi (b)*, v. 207, p. 419, 1998.
- [64] SOLOMON, I.; BIEGELSEN, D.; KNIGHTS, J. C. Spin-dependent photoconductivity in n-type and p-type amorphous silicon. *Solid State Communications*, v. 22, p. 505, 1977.
- [65] NAKA, S.; OKADA, H.; ONNAGAWA, H.; YAMAGUCHI, Y; TUTSUI, T. Carrier transport properties of organic materials for EL device operation. *Synthetic Metals*, v. 111-112, p. 331, 2000.
- [66] KEPLER, R. G.; BEESON, P. M.; JACOBS, S. J.; ANDERSON, R. A.; SINCLAIR, M. B.; VALENCIA, V. S.; CAHILL, P. A. Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, v. 66, p. 3618, 1995.
- [67] SILVA, G. B. *Ressonância Magnética Detectada Eletricamente em Diodos de Alq₃*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2004.
- [68] Programa Computacional: *Agilent VEE Pro version 7.0.6310.0*, copyright 1991 – 2004 Agilent Technologies Inc., 2004.
- [69] HYDE, J.; THOMAS, D. Saturation-Transfer Spectroscopy. *Ann. Rev. Phys. Chem*, v. 31, p. 293, 1980.
- [70] SATO, T.; YOKOYAMA, H.; OHYA, H. Electrically Detected Magnetic Resonance

- (EDMR) Measurements of Bulk Silicon Carbide (SiC) Crystals. *Chemistry Letters*, v. 35, p. 1428, 2006.
- [71] SHOUSTIKOV, A. A.; YOU, Y.; THOMPSON, M. E. Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electronics*, v. 4, p. 3, 1998.
- [72] KIDO, J.; IIZUMI, Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices. *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, p. 2721, 1998.
- [73] HAMADA, Y.; KANNO, H.; TSUJIOKA, T.; TAKAHASHI, H.; USUKI, T. Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant. *Applied Physics Letters*, v. 75, p. 1682, 1999.
- [74] WILSON, J. S.; DHOOT, A. S.; SEELEY, A. J. A. B.; KHAN, M. S.; KÖHLER, A.; FRIEND, R. H. Spin-dependent exciton formation in π -conjugated compounds. *Nature*, v. 413, p. 828, 2001.
- [75] BELJONNE, D.; YE, A. J.; SHUAI, Z.; BRÉDAS, J. L. Chain-length dependence of singlet and triplet exciton formation rates in organic light-emitting diodes. *Adv. Func. Mat.*, v. 14, p. 684, 2004.
- [76] BERA, R. N.; SAKAKIBARA, Y.; TOKUMOTO, M.; YASE, K. Time - Resolved Photoluminescence Study on Energy Transfer from Alq₃ to Red - Emissive Tetraphenylchlorin. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, v. 42, p. 7379, 2003.
- [77] GONG, X.; OSTROWSKI, J. C.; MOSES, D.; BAZAN, G. C.; HEEGER, A. J. Electrophosphorescence from a polymer guest-host system with an iridium complex as guest: Förster energy transfer and charge trapping. *Adv. Func. Mat.*, v. 13, p. 439 2003.
- [78] CASTRO, F. A; SILVA, G. B.; SANTOS, L. F.; FARIA, R. M.; NÜESCH, F.;

- ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C. F. O. Electrically detected magnetic resonance of organic and polymeric light emitting diodes. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 338-340, p. 622, 2004.
- [79] GÓMEZ, J. A.; CASTRO, F. A; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C. F. O. Dye doping influence on spin dependent exciton formation by Electrically Detected Magnetic Resonance. Submetido ao *Brazilian Journal of Physics*.
- [80] PENG, Y. Q.; YANG, Q. S.; XING, H. W.; LI, X. S; YUAN, J. T.; MA, C. Z.; WANG, R. S. Recombination zone and efficiency in bipolar single layer light-emitting devices: a numerical study. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 93, p. 559, 2008.
- [81] BERNER, D.; NÜESCH, F.; TUTIS, E.; MA, C.; WANG, X.; ZHANG, B.; ZUPPIROLI, L. Splitting of the recombination zone in organic light emitting diodes by dye doping. *J. Appl. Phys.*, v. **95**, p. 3749, 2004.
- [82] KALINOWSKI, J.; SZMYTKOWSKI, J.; STAMPOR, W. Magnetic hyperfine modulation of charge photogeneration in solid films of Alq₃. *Chem. Phys. Lett.*, v. 378, p. 380, 2003.
- [83] KALINOWSKI, J.; COCCHI, M.; VIRGILI, D.; DI MARCO, P.; FATTORI, V. Magnetic field effects on emission and current in Alq₃-based electroluminescent diodes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 380, p. 710, 2003.
- [84] DAVIS, A. H.; BUSSMANN, K. J. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on Alq₃ / NPB bilayers. *J. Vac. Sci. Technol. A*, v. 22, p. 1885, 2004.
- [85] FRANCIS, T. L.; MERMER, Ö.; VEERARAGHAVAN, G.; WOHLGENANNT, M. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich

- devices. *New J. Phys.*, v. 6, p. 185, 2004.
- [86] MERMER, Ö.; VEERARAGHAVAN, G.; FRANCIS, T. L.; SHENG, Y.; NGUYEN, T. D.; WOHLGENANNT, M.; KÖHLER, A.; AL-SUTI, M. K.; KHAN, M. S. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 205202, 2005.
- [87] GARDITZ, C.; MUCKL, A. G.; COLLE, M. Influence of an external magnetic field on the singlet and triplet emissions of Alq₃. *J. Appl. Phys.*, v. 98, p. 104507, 2005.
- [88] NGUYEN, T. D.; SHENG, Y.; RYBICKI, J.; WOHLGENANNT, M. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices. *Phys. Rev. B*, v. 77, p. 235209, 2008.
- [89] MERUVIA, M. S.; HUMMELGEN, I. A.; SARTORELLI, M. L.; PASA, A. A.; SCHWARZACHER, W. Organic-metal-semiconductor transistor with high gain. *Applied Physics Letters*, v. 84, p. 3978, 2004.
- [90] PUD, A.A. Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems. *Synthetic Metals*, v. 66, p. 1, 1994.
- [91] NEUGEBAUER, H.; BRABEC, C. J.; HUMMELEN, J. C.; JANSSEN, R. A. J.; SARICIFTCI, N. S. Stability studies and degradation analysis of plastic solar cell materials by FTIR spectroscopy. *Synthetic Metals*, v. 102, p. 1002, 1999.
- [92] LIN, K. K.; CHUA, S. J.; WANG, W. Degradation mechanisms in electrically stressed organic light-emitting devices. *Thin Solid Films*, v. 417, p. 36, 2002.
- [93] WANG, H.; TAO, X.; NEWTON, E. Thermal degradation kinetics and lifetime prediction of a luminescent conducting polymer. *Polymer International*, v. 53, p. 20, 2004.

- [94] JI, H. F.; SHAIK, Z. H. Protecting conductive polymer wire from oxidation using an air-impermeable polyisobutylene coating. *Thin Solid Films*, v. 488, p. 149, 2005.
- [95] PANDEY, J. K.; REDDY, K. R.; KUMAR, A. P.; SINGH, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*. v. 88, p. 234, 2005.
- [96] MERUVIA, M. S.; BENVENHO, A. R. V.; HÜMMELGEN, I. A.; GÓMEZ, J. A.; GRAEFF, C. F. O.; LI, R. W. C.; AGUIAR, L. H. J. M. C.; GRUBER, J. Magnetoresistive hybrid transistor in vertical architecture. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v. 202, p. R158, 2005.

Apêndices

Apêndice A – Calibração do campo magnético de modulação do espectrômetro de banda-K para frequências diferentes

O campo magnético de modulação utilizado no espectrômetro de banda-K é controlado por um amplificador lock-in. O lock-in produz uma voltagem alternada com amplitude V_{osc} e frequência f_{mod} , que é amplificada (Ciclotron Eletrônica Ltda. - Wattsom DBS 720) e posteriormente aplicada em uma bobina ao redor da cavidade ressonante do espectrômetro. Assim, a corrente alternada na bobina resultante gera o campo magnético de modulação necessário para as medidas de RPE ou de RMDE. A frequência de modulação deste campo magnético é determinada pela mesma frequência de oscilação da voltagem aplicada na bobina, ou seja, por f_{mod} . Por sua vez, o valor da amplitude do campo magnético de modulação H_M será determinado pelo valor da amplitude da voltagem de oscilação V_{osc} :

$$V_{osc} = \alpha \cdot H_M, \quad (\text{A.1})$$

onde α é uma constante denominada “fator de calibração da amplitude de modulação”. O sistema de geração deste campo magnético de modulação tem uma resposta diferente para cada frequência de oscilação da voltagem f_{mod} escolhida no lock-in. Assim, cada frequência de modulação f_{mod} utilizada terá um determinado valor de α associado. Desta forma, a calibração do campo magnético de modulação do espectrômetro de banda-K consiste em encontrar o valor da constante α para cada frequência de modulação.

Para determinar α deve-se levar em consideração a relação entre a largura da linha observada $\Delta H_{pp(obs)}$, a amplitude do campo magnético de modulação H_M e o valor da largura da linha intrínseca do sinal ΔH_{pp} [A.1][A.2]. Esta relação é dada pela equação [A.1]:

$$\Delta H_{pp(obs)} = \Delta H_{pp} \left\{ \left(\frac{H_M}{\Delta H_{pp}} \right)^2 + 5 - 2 \left[4 + \left(\frac{H_M}{\Delta H_{pp}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

A determinação da constante α , para cada frequência de modulação f_{mod} , pode realizar-se utilizando uma amostra paramagnética padrão, com a qual são realizadas medidas de RPE com diferentes amplitudes da voltagem alterna V_{osc} . Assim, para cada sinal de RPE com determinada V_{osc} , pode-se medir a largura da linha observada $\Delta H_{pp(obs)}$ e utilizando a equação (A.2), pode-se calcular o valor da magnitude do campo de modulação H_M que está sendo aplicado para cada valor de V_{osc} . Posteriormente, utilizando a equação (A.1), pode-se calcular o fator de calibração α para cada frequência de modulação utilizada.

Desta forma, calibrou-se o espectrômetro de banda-K para as seguintes frequências de modulação: 13 Hz, 133 Hz, 333 Hz, 1,33 kHz, 13,333 kHz, 50 kHz, e 100 kHz.

Foram realizadas medidas de RPE de uma amostra padrão de DPPH utilizando-se distintas amplitudes das voltagens de oscilação V_{osc} , mantendo a frequência de oscilação f_{mod} constante. A Figura A.1 e a Figura A.2 mostram os sinais obtidos para utilizando uma frequência de modulação de 13 Hz. A Figura A.2 apresenta também o valor da largura da linha observada $\Delta H_{pp(obs)}$ para cada voltagem de oscilação utilizada.

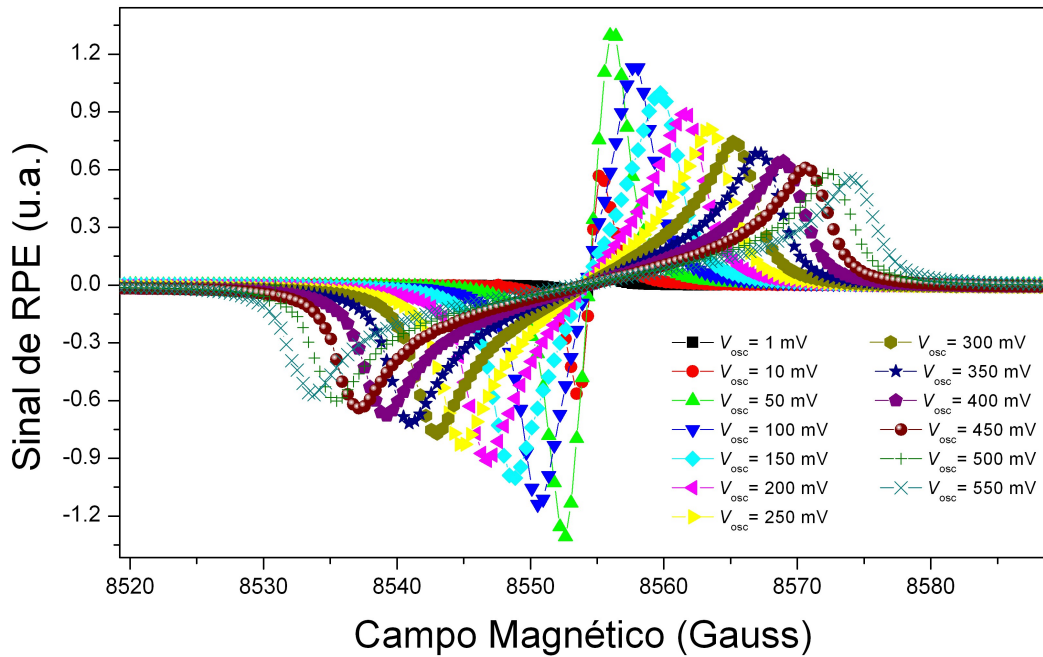


Figura A.1: Sinais de RPE de DPPH em função da amplitude de modulação (Voltagem do oscilador no lock-in). A frequência de modulação nominal foi de 13 Hz e a taxa de varredura do campo magnético foi a mesma para cada medida.

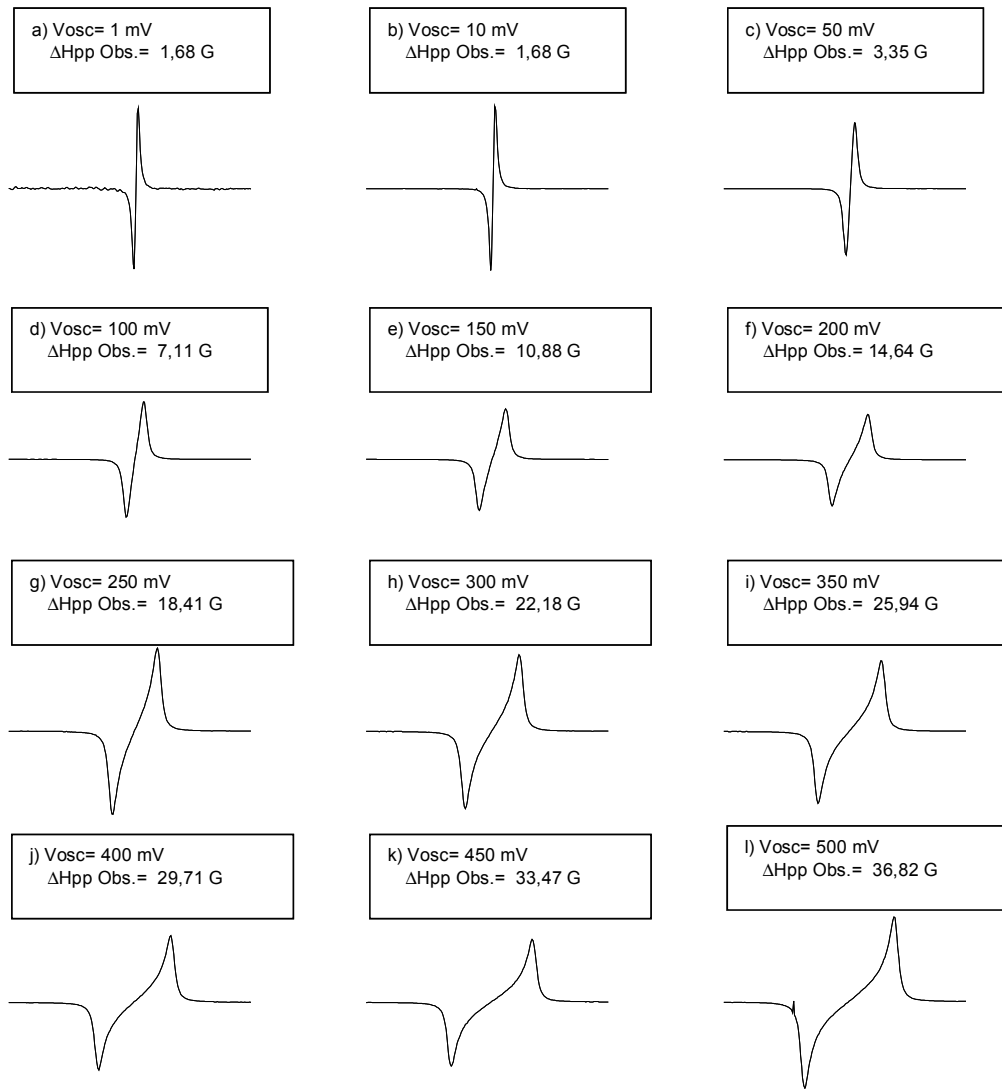


Figura A.2: Sinais de RPE de DPPH em função da amplitude de modulação (Voltagem do oscilador no amplificador lock-in). A frequência de modulação nominal foi de 13 Hz, e a taxa de varredura do campo magnético foi a mesma para cada medida. Na figura são apresentadas as distintas voltagens de oscilação V_{osc} utilizadas pelo lock-in e os respectivos valores de largura da linha observados

$\Delta H_{pp(obs)}$. Nos sinais a) e b) observam-se que a largura da linha intrínseca da amostra de DPPH é de 1,68 G.

Os espectros a) e b) da Figura A.2 mostram uma mesma largura da linha observada para distintas voltagens de oscilação aplicadas, o que indica que o valor de largura da linha intrínseca do DPPH medida pelo sistema é $\Delta H_{pp} = 1,68$ Gauss. Substituindo na equação (A.2) o valor de ΔH_{pp} e os valores de $\Delta H_{pp(obs)}$ observados nos sinais da Figura A.2, calculou-se o valor real das amplitudes de modulação H_M do campo magnético para cada valor de voltagem de oscilação V_{osc} utilizado. Desta forma, aplicando-se a equação (A.1) calcula-se o valor do fator de calibração, Figura A.3.

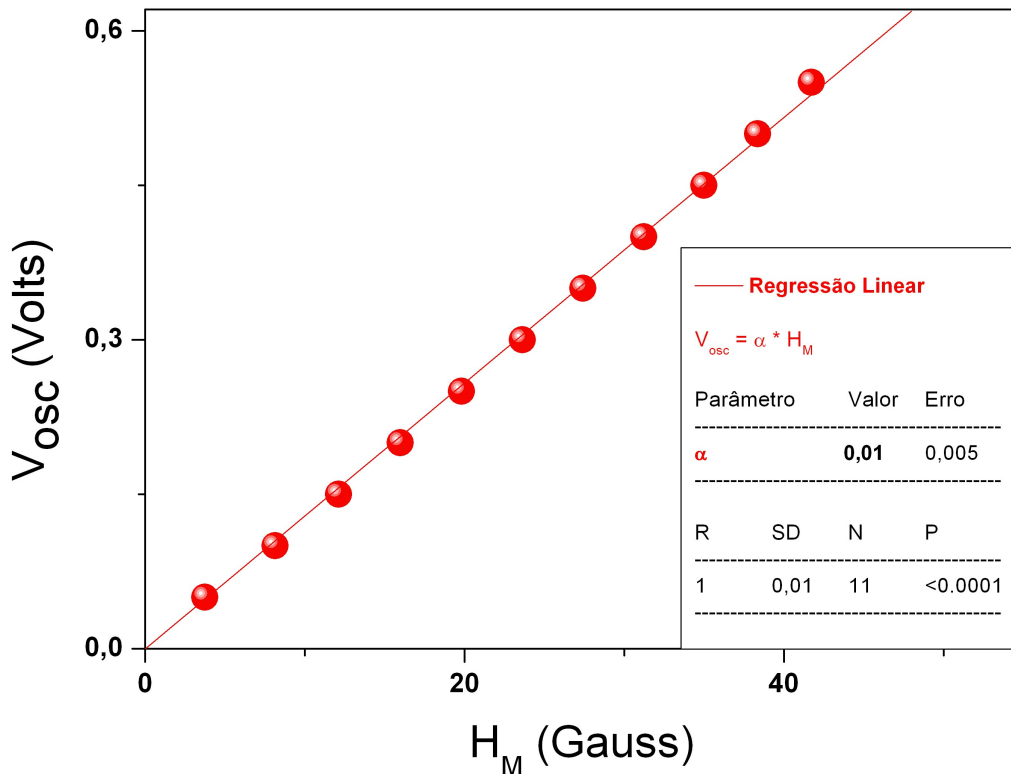


Figura A.3: Fator de Calibração da Amplitude de Modulação para Frequência de Modulação de 13 Hz.

O valor do fator de calibração encontrado é de $\alpha = 0,01 \pm 0,005$ (Volts/Gauss).

Na Figura A.3 pode-se observar que o valor do fator de calibração α para a

freqüência de modulação de 13 Hz é de $0,01 \pm 0,005$ (Volts/Gauss). Como no lock-in utilizado a voltagem de oscilação V_{osc} é introduzida em mV, o fator de calibração fica então definido por 10 (mV/Gauss).

Este procedimento foi aplicado para todas as freqüências de modulação nas quais o sistema foi calibrado. A Tabela 4.1 e a Figura A.4 apresentam os valores dos fatores de calibração encontrados.

Tabela A.1: *Fatores de Calibração para diferentes freqüências de modulação do campo magnético*

Freqüência de modulação	Fator de Calibração
(Hz)	(mV/Gauss)
13	$10 \pm 0,1$
133	$10 \pm 0,1$
333	$10 \pm 0,1$
1333	$10 \pm 0,1$
13333	$40 \pm 0,1$
53333	$320 \pm 0,1$
100000	$550 \pm 0,5$

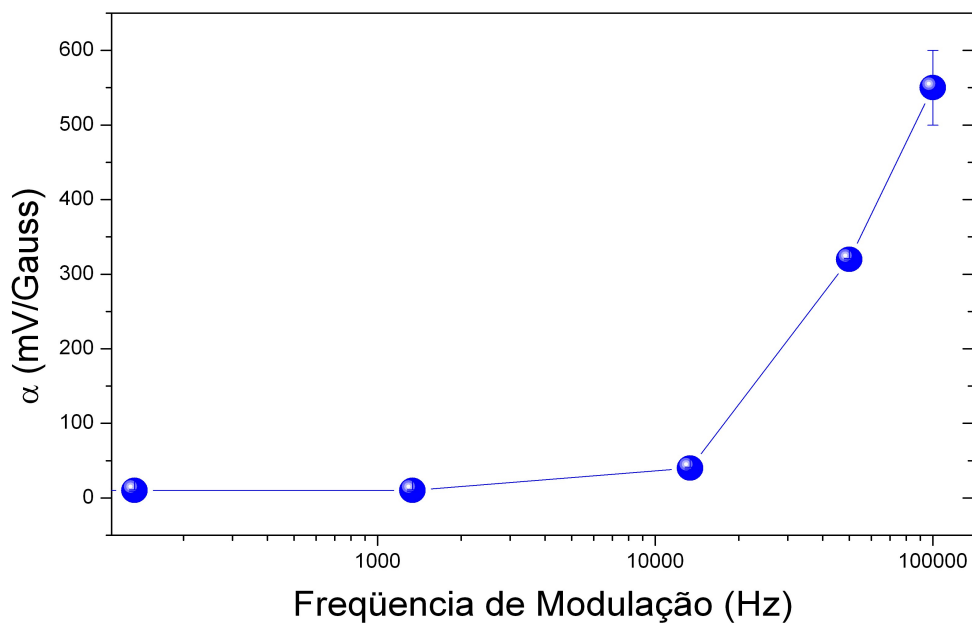


Figura A.4: Fatores de calibração do espectrômetro banda-K.

Referências

- [A.1] POOLE JR., C. P. *Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*. Wiley-Interscience, New York, Second Edition, 1983.
- [A.2] SENFUSS, S.; KONKIN, A.; ROTH, H. K.; AL-IBRAHIM, M.; ZHOKHAVETS, U.; GOBSCH, G.; KRINICHNYI, V. I.; NAZMUTDINOVA, G. A.; KLEMM, E. Optical and ESR studies on poly(3-alkylthiophene)/fullerene composites for solar cells. *Synthetic Metals*, v. 137, p. 1433, 2003.

Apêndice B – Trabalhos desenvolvidos além do projeto original de doutorado

Durante o trabalho deste doutorado foram desenvolvidas pesquisas que não estavam contempladas no projeto original do doutorado:

- i) Estudo de sinais de RPE de um novo complexo binuclear de óxido de vanádio (IV) (vanadyl) e curcubit[6]uril.
- ii) Estudo dos sinais de RPE de óxido nítrico no sangue utilizando o espectrômetro de banda-K.
- iii) Estudo de filmes finos auto-montados camada sobre camada (LbL – *layer by layer*) caracterizados eletricamente utilizando transistores de efeito de campo com *gate* estendido (EGFET).
- iv) Estudo de materiais dosimétricos para radiação ionizante baseados em soluções de polímeros conjugados.

O estudo i) encontra-se na etapa de redação do artigo científico. O estudo ii) lamentavelmente, não teve continuidade. Os estudos iii) e iv) continuam sendo desenvolvidos até a data de depósito desta tese. Na continuação apresenta-se o estudo i) que já encontra-se finalizado.

B.1 Estudo de sinais de RPE do complexo binuclear de óxido de vanádio (IV) (vanadyl) e curcubit[6]uril

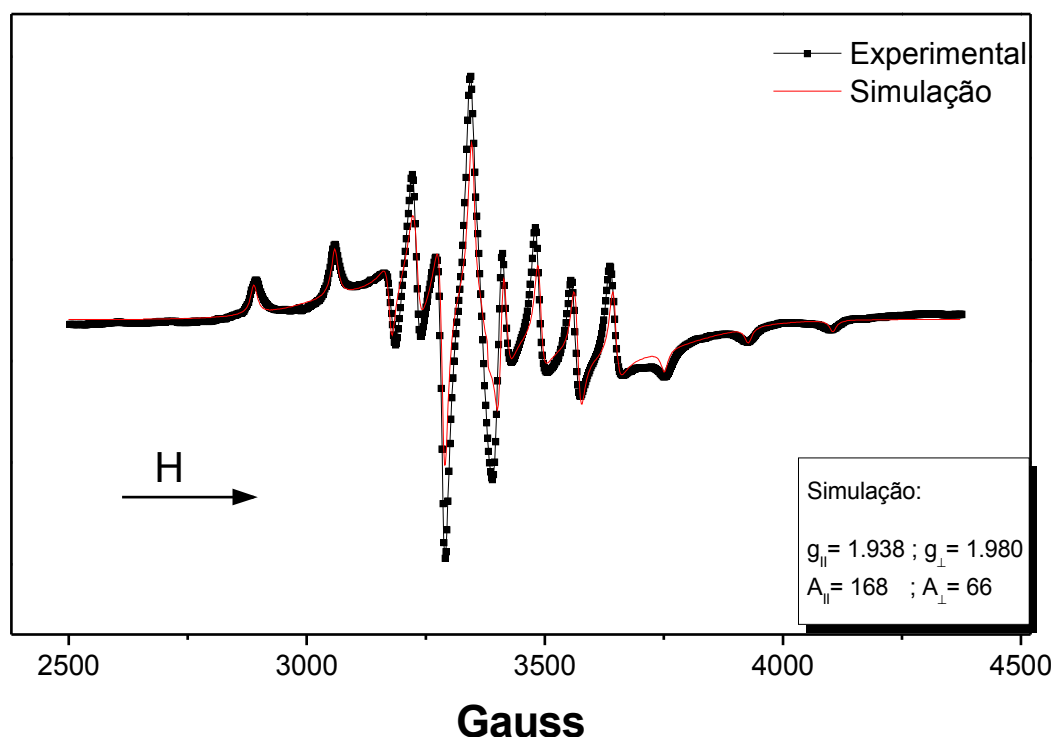


Figura C.1: Espectro experimental e simulado de RPE do complexo de Vanadyl $[(VO)_2(CH_3CH_2OH@CB[6])](SO_4)_2$. A simulação foi feita utilizando-se o programa EPR/NMR.

Este trabalho foi desenvolvido a partir de uma colaboração com o Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets do Departamento de Química da nossa Faculdade, que sintetizou pela primeira vez o complexo binuclear de óxido de vanádio (IV) (vanadyl) e curcubit[6]uril, obtido pela reação de íons VO^{2+} com o ligante CB[6] em solução aquosa. Este trabalho já se encontra em etapa de redação. A colaboração neste trabalho consistiu na realização das medidas experimentais do espectro de RPE para este complexo com o objetivo de obter

maiores informações da estrutura deste complexo binuclear. Assim, foi realizada a construção de um espectro simulado de RPE do complexo com o programa “EPR-NMR version 6.4” de Michael J. Mombourquette e John A. Weil (Département de Chimie, Université de Saskatchewan, Canada).

A Figura C.1 mostra o espectro de RPE experimental obtido para o complexo binuclear e a simulação realizada. Nesta figura pode-se observar como as posições relativas dos picos das linhas de ressonância coincidem satisfatoriamente¹⁰.

A Figura C.2 apresenta uma comparação entre as intensidades relativas (normalizadas) das linhas de ressonância do espectro experimental e simulado da Figura C.1. As diferenças observadas entre o espectro experimental e o simulado se devem às variadas linhas de ressonância com distintas larguras ΔH_{pp} do espectro experimental, que influem na seleção da amplitude de modulação do campo magnético com a qual as medidas são realizadas, provocando uma possível distorção do espectro de RPE. A distorção do espectro de RPE com o valor da amplitude é bem discutida por Pool [C.1.1]. O complexo analisado tem a fórmula molecular $[(VO)_2(CH_3CH_2OH@CB[6])](SO_4)_2$. O espectro de RPE, Figura C.1, mostra uma estrutura óctupla característica de uma interação hiperfina do núcleo ($I=7/2$) com um elétron do orbital d do vanádio (IV). O padrão de 16 linhas, com oito paralelas e oito linhas perpendiculares é típico de um elétron desemparelhado $3d^1$ do íon VO^{2+} associado com vanádio 51 (^{51}V) numa simetria cristalográfica axial, ou seja, com o fator g e a constante de acoplamento hiperfino A simétricos por natureza [C.1.2][C.1.3][C.1.4][C.1.5][C.1.6][C.1.7][C.1.8]. Os valores dos fatores- g e de A aplicados na simulação numérica

¹⁰ Realizou-se um extenso estudo com varias simulações utilizando-se diferentes valores dos fatores g e da constante A , mas a simulação mostrada na Figura C.1 teve a maior coincidência das posições dos picos das linhas de ressonância em relação às linhas do espectro experimental.

feita pelo programa EPR/NMR foram: $g_{\parallel} = 1,938$, $g_{\perp} = 1,98$, e de $A_{\parallel} = 16,8$ mT e $A_{\perp} = 6,6$ mT; resultando nos valores de $A_{\text{iso}} = 10,0$ mT e $g_{\text{iso}} = 1,966$.

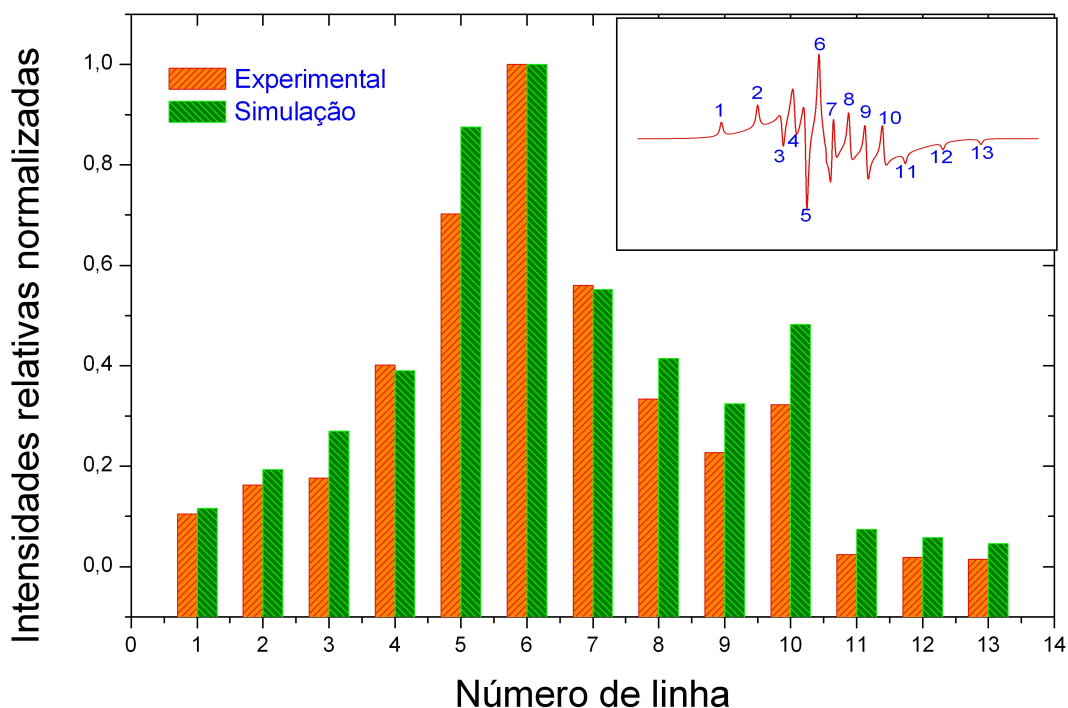


Figura C.2: Comparação entre as intensidades relativas (normalizadas) das linhas de ressonância do espectro experimental e do simulado da Figura C.1.

O íon VO^{2+} contém um elétron desemparelhado (sistema d^1) num nível não degenerado de estado base d_{xy} e espera-se que para este íon g_{\parallel} seja menor que g_{\perp} , o que está de acordo com o resultado da simulação. Utilizando a teoria de perturbações e assumindo orbitais d puros, pode-se relacionar os parâmetros do Hamiltoniano de spin com as energias de transição eletrônica ΔE_1 ($b_2 \rightarrow b_1^*$) e ΔE ($b_2 \rightarrow e^*$) pelas expressões dadas na referência [C.1.1]:

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta E_1} \quad ; \quad g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta E_2}, \quad (\text{C.1})$$

onde g_e é o fator g do elétron livre ($g_e=2,0023$), λ é a constante de acoplamento spin órbita, e ΔE_1 e ΔE_2 são os valores das bandas de absorção $e^* \leftarrow b_2(^2E \leftarrow ^2B_2; \text{band I})$, $b_1^* \leftarrow b_2(^2B_1 \leftarrow ^2B_2; \text{band II})$, respectivamente. O Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets obteve um espectro de absorção UV deste complexo, com valores de $\Delta E_1=18224 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta E_2=14700 \text{ cm}^{-1}$. Utilizando estes valores nas equação (C.1), temos um valor da constante de acoplamento spin-orbita de $\lambda= 153 \text{ cm}^{-1}$. Na literatura encontram-se valores experimentais de λ similares, definindo uma típica anisotropia de uma simetria C_{4v} para complexos de vanadyl [C.1.2][C.1.3]. Kivelson e Lee [C.1.5] predisseram teoricamente um valor de $\lambda= 170 \text{ cm}^{-1}$ para uma simetria C_{4v} .

Desprezando efeitos de segunda ordem e tomando valores negativos para A_{\parallel} e A_{\perp} , podemos utilizar as expressões dadas por Maki e McGarvey [C.1.9], para calcular o termo dipolar P relacionado à interação dipolo – dipolo do momento do elétron com o momento nuclear, e o termo de contato de Fermi K que representa a densidade de elétrons desemparelhados em relação aos núcleos de vanádio:

$$P = \frac{7(A_{\parallel} - A_{\perp})}{6 + (3/2)(\lambda / \Delta E_1)} \quad ; \quad K = -\frac{A_{iso}}{P} - (g_e - g_{iso}), \quad (\text{C.2})$$

Calculando estas expressões temos que $P= 11,9 \text{ mT}$ e $K= 0,87$. Para complexos de vanadyl, McGarvey calculou teoricamente um termo dipolar $P= 12,8 \text{ mT}$ [C.1.10], e em outros trabalhos experimentais [C.1.8], valores de P similares aos calculado podem ser encontrados. O valor calculado para K indica uma pobre contribuição do orbital $4s$ do vanádio à ligação vanadyl [C.1.3][C.1.11], o que está de acordo com a suposição feita

inicialmente no cálculo da constante de acoplamento spin órbita λ , equação (C.1).

O valor de ΔE_1 é dependente da força entre doadores σ e π dos ligantes no plano (*in-plane*), porém ΔE_2 reflete a diferença energética entre as forças neste plano (*in-plane*) e a ligação π ligada ao vanádio num complexo vanadyl [C.1.12]. A diferença entre os valores ΔE_1 e ΔE_2 são explicáveis em termos dos coeficientes das ligações dos orbitais moleculares α^2 e β^2 , onde α^2 é o coeficiente de covalência da ligação σ *in-plane*, e β^2 é o coeficiente de covalência da ligação π *in-plane*. Utilizando a análise de primeira ordem, feita por Ballhausen e Gray para os coeficientes pelo método LCAO—MO [C.1.13], pode-se encontrar uma expressão para β^2 e para α^2 [C.1.9]:

$$\beta^2 = (A_{\perp} - A_{\parallel}) \frac{7}{6P} - \frac{3}{4} g_e + \frac{7}{6} g_{\parallel} - \frac{5}{12} g_{\perp}, \quad (\text{C.3})$$

$$\alpha^2 = (g_e - g_{\parallel}) \frac{\Delta E_1}{8\lambda\beta^2}. \quad (\text{C.4})$$

Assim, calculamos $\beta^2 = 0,94$ e $\alpha^2 = 1,02$.

O resultado deste trabalho esta sendo incluído na elaboração do artigo: Synthesis, properties and spectroscopic features of a new bridged cucurbit[6]uril/oxovanadium (IV) complex , pelos autores: Silvânia Marilene de Lima, Greice de Souza Vertuan, Jorge Antonio Gómez, Carlos Frederico Oliveira Graeff e Grégoire Jean-François Demets.

Referências

[C.1.1] POOLE JR., C. P. *Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on*

Experimental Techniques. Wiley-Interscience, New York, Second Edition, 1983.

- [C.1.2] CORNMAN, C. R.; GEISER-BUSH, K.; ROWLEY, S.; BOYLE, P. Structural and Electron Paramagnetic Resonance Studies of the Square Pyramidal to Trigonal Bipyramidal Distortion of Vanadyl Complexes Containing Sterically Crowded Schiff Base Ligands. *Inorganic Chemistry*, v. 36, p. 6401, 1997.
- [C.1.3] RAVIKUMAR, R. V. S. S. N.; REDDY, V.; CHANDRASEKHAR, A.; REDDY, B.; REDDY, Y.; RAO, P. S. Tetragonal site of transition metal ions doped sodium phosphate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 337, p. 272, 2002.
- [C.1.4] DODWAD, S. S.; DHAMNASKAR, R.; PRABHU, P. Electron spin resonance spectral studies of vanadyl complexes with some schiff bases. *Polyhedron*, v. 8, p. 1748, 1989.
- [C.1.5] KIVELSON, D.; LEE, S. ESR Studies and the Electronic Structure of Vanadyl Ion Complexes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 41, p. 1896, 1964.
- [C.1.6] REUBEN, J.; FIAT, D. Ligand nuclear hyperfine coupling constants in the vanadyl(IV)-aquo complex. Evidence for metal-ligand π Bonding. *Inorg. Chem.*, v. 8, p. 1821, 1969.
- [C.1.7] RAMAN, N.; RAJA, Y.; KULANDAISAMY, A. Synthesis and characterisation of Cu(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) and VO(II) Schiff base complexes derived from o-phenylenediamine and acetoacetanilide. *Journal of Chemical Sciences*, v. 113, p. 183, 2001.
- [C.1.8] SALAGRAM, M. N.; RADHAKRISHNA, S. Semi-empirical evaluation of molecular-orbital parameters, and spin-orbit, dipolar and fermi-contact terms of VO^{2+} ion in

lattices. *Polyhedron*, v. 5, p. 1171, 1986.

- [C.1.9] MAKI, A. H.; MCGARVEY, B. R. Electron Spin Resonance in Transition Metal Chelates. I. Copper (II) Bis-Acetylacetonate. *J. Chem. Phys.*, v. 29, p. 31, 1958.
- [C.1.10] MCGARVEY, B. R. The isotropic hyperfine interaction. *J. Phys. Chem.*, v. 71, p. 51, 1967.
- [C.1.11] ARDELEAN, I.; COZAR, O.; VEDEANU, N.; RUSU, D.; ANDRONACHE, C. EPR study of V_2O_5 - P_2O_5 - Li_2O glass system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 18, p. 963, 2007.
- [C.1.12] L. J. BOUCHER. *Electron Spin Resonance of Metal Complexes*". Edited by T. F. Yen, p. 111. Plenum Press, New York, 1969.
- [C.1.13] BALLHAUSEN, C. J.; GRAY, H. B. The Electronic Structure of the Vanadyl Ion. *Inorganic Chemistry*, v.1, p. 111, 1962.

Apêndice C – Curriculum Resumido

Durante o período deste trabalho de doutorado participei de cinco conferências internacionais apresentando trabalhos na forma de poster ou de apresentação oral.

Durante este período foram publicados os seguintes artigos científicos:

1. MERUVIA, M. S. ; BENVENHO, A. R. V.;HÜMMELGEN, I. A. ; **GÓMEZ, J. A.**;
GRAEFF, C. F. O.; LI, R. W. C.; AGUIAR, L. H. J. M. C; GRUBER, J.
Magnetoresistive hybrid transistor in vertical achitecture. *Physica Status Solidi A, Applied Research*, v. 202, p. R158, 2005.
2. BLAND, S.; LEVEDEV, S. V.; CHITTENDEN, J.; AMPLEFORD, D.; BOTT, S.;
GÓMEZ, J. A.; HAINES, M. G.; HALL, G.; HAMMER, D.; MITCHELL, I. H.; PALMER,
J. B. A. Effect of Radial-Electric-Field Polarity on Wire-Array Z-pinch Dynamics.
Physical Review Letters, v. 95, p. 135001, 2005.
3. MITCHELL, I. H.; **GÓMEZ, J. A.**; SUZUKI, F. A.; ALIAGA-ROSSEL, R.; CHUAQUI,
H.; FAVRE, M.; WYNDHAM, E. X-ray emission from 125um diameter aluminium wire
x-pinches at currents of 400kA. *Plasma sources science & technology*, v. 14, p.
501, 2005.

Além disso, dois artigos encontram-se submetidos:

1. **GÓMEZ, J. A.**; CASTRO, F. A; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C. F. O. Dye
doping influence on spin dependent exciton formation by Electrically Detected
Magnetic Resonance. Submetido ao jornal *Brazilian Journal of Physics*.
2. MITCHELL, I. H.; **GOMEZ, J. A.**; BLAND, S; LEVEDEV, S. V.; CHITTENDEN, J.;
AMPLEFORD, D.; BOTT, S.; HAINES, M. G.; HALL, G.; HAMMER, D. Dynamics of

single and nested wire array discharges containing dielectric wires. Submetido ao jornal *Physics of Plasmas*.

E ainda, até a data de depósito desta tese os seguintes artigos estão sendo redigidos:

1. **GÓMEZ, J. A.**; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C. F. O. Detailed investigation of the vectorial electrically detected magnetic resonance signal as tool for the study of organic devices.
2. **GÓMEZ, J. A.**; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C. F. O. Magnetic field effects in the conductivity of Alq₃-based devices.
3. DE LIMA, S. M.; DE SOUZA VERTUAN, G.; **GÓMEZ, J. A.**; GRAEFF, C. F. O.; DEMETS, G. J. Synthesis, properties and spectroscopic features of a new bridged cucurbit[6]uril/oxovanadium (IV) complex.

Um curriculum detalhado pode ser encontrado na plataforma Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/9938719417497699>.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)