

1 Introdução

1.1. Os semicondutores orgânicos e a eletrônica orgânica

O grande avanço obtido nos últimos anos em Nanociência e em Nanotecnologia permitiu o surgimento de novas áreas de pesquisa em diferentes campos da Física, Química e Biologia. Em particular, o impressionante progresso em síntese de compostos orgânicos e manipulação de novas moléculas orgânicas possibilitaram o surgimento de uma nova e promissora área de pesquisa conhecida como Eletrônica Orgânica (EO).

A EO destaca-se por apresentar pesquisa na produção e desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados em semicondutores orgânicos (SO). Como resultado direto desta pesquisa, novas tecnologias surgiram, possibilitando o desenvolvimento de diversos dispositivos eletrônicos orgânicos com baixo custo de fabricação, de fácil produção e mecanicamente flexíveis. Além disso, grandes avanços foram obtidos em outras áreas de pesquisa, como por exemplo, na Optoeletrônica [1], na Neurociência [2] e na Dermatologia [3].

Os semicondutores orgânicos surgiram no final da década de 90, e seu descobrimento levou à premiação do Nobel de Química a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa em 2000 [4]. Em geral, os SO, são constituídos de moléculas orgânicas conjugadas formadas principalmente de cadeias de carbono e suas propriedades elétricas são diferentes das propriedades dos semicondutores inorgânicos (SI) (Figura 1.1). Podem ser classificados em duas categorias: (a) *polímeros*, que são macromoléculas formadas por estruturas moleculares orgânicas (monômeros) conjugadas repetidamente e existem na forma natural ou sintetizadas; (b) *moléculas pequenas*, que são compostos orgânicos de baixo peso molecular quando comparadas aos polímeros, que em geral são conjugados com ligações do tipo π .

Os SO são materiais quimicamente manipuláveis que apresentam propriedades elétricas e ópticas extremamente interessantes do ponto de vista científico e tecnológico.

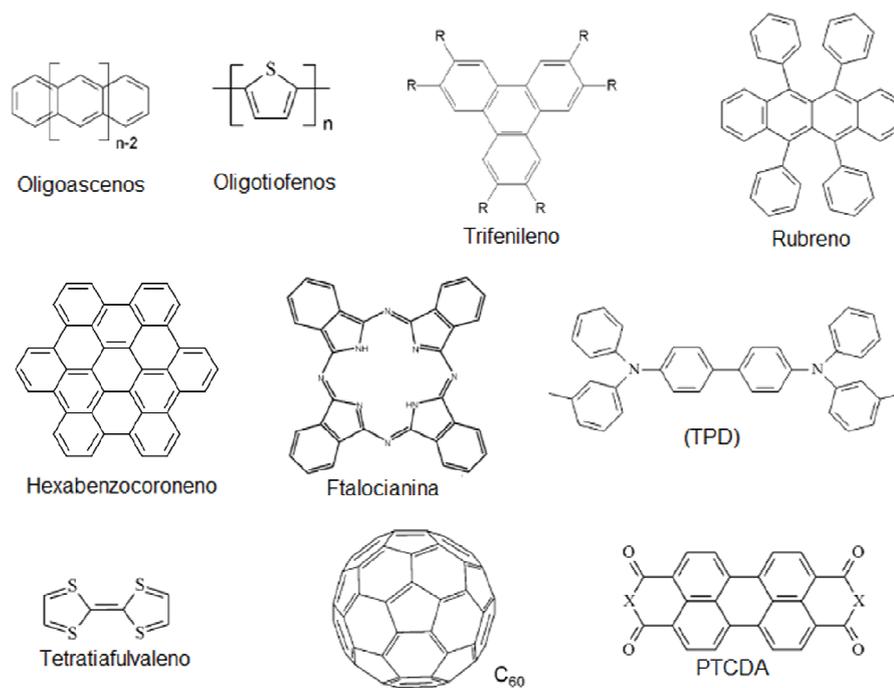


Figura 1.1 - Estrutura química de algumas moléculas orgânicas semicondutoras [5].

Da mesma forma que nos semicondutores inorgânicos, os SO podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (semicondutor tipo-n) ou transportadores majoritários de buracos (semicondutor tipo-p). No entanto, os filmes de semicondutores orgânicos não possuem uma rede cristalina, ou mesmo uma estrutura bem organizada para a maioria dos casos (figura 1.2). Em geral, os SO possuem um grande número de defeitos (armadilhas em energia) em sua estrutura química originados no processo de síntese do material, ou devido a processos de degradação térmica (que podem gerar ruptura das ligações químicas, por exemplo) e até mesmo devido a efeitos de origem mecânica, como por exemplo, torção ou compressão (estiramento) das cadeias orgânicas.

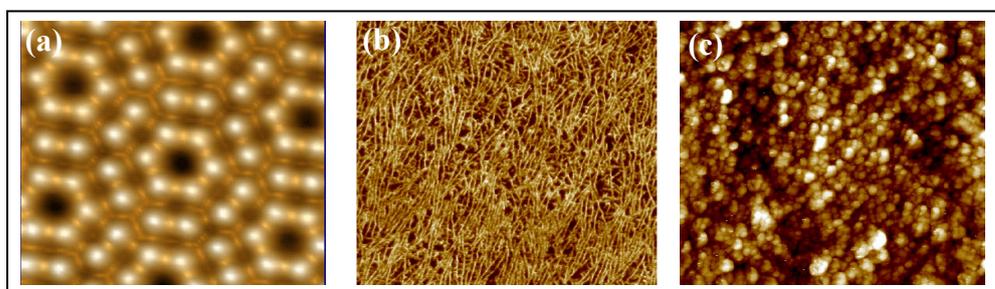


Figura 1.2 - Exemplificação da diferença morfológicas entre os SI e os SO. (a) imagem gerada por um STM (microscópio de varredura por tunelamento) da superfície de silício (111) - LNM, Madri. (b) imagem gerada por um AFM (microscópio de força atômica) da superfície do filme fino polimérico SP(PCO20) [6]. (c) imagem gerada por um STM da superfície do filme fino polimérico PEDOT[7].

Como consequência desta grande distribuição de defeitos nos compostos orgânicos, o transporte de cargas é limitado por estados de energia localizados que o torna lento e bastante incoerente. Por isso, o transporte ocorre através de um mecanismo conhecido como *hopping* [8] no qual o portador de carga se desloca (*saltando*) pelos estados de energia bem definidos. Estes estados de energia bem definidos, presentes nos SO, constituem o que chamamos de orbitais moleculares de energia: os semicondutores orgânicos apresentam uma equivalente banda de valência chamada LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) - orbital molecular mais baixo desocupado e uma banda de condução HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) - orbital molecular mais alto ocupado. Os buracos, cargas positivas, são transportados pelo HOMO e os elétrons, cargas negativas, pelo LUMO e sua diferença em energia também é chamada gap. No entanto, os cálculos dos níveis de energia destes materiais são bastante complexos, e exigem grande esforço computacional e compreensão dos processos físicos relacionados com as ligações químicas e transferência de energia. Por isso, a localização espacial dos orbitais LUMO e HOMO das moléculas orgânicas nem sempre são precisamente conhecidas na maioria dos casos [9].

A mobilidade destes materiais pode variar desde 10^{-8} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ a 10^{-2} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e depende fortemente do campo elétrico aplicado, da temperatura, da espessura e da geometria do filme. A figura 1.3 apresenta, como exemplo, a dependência da mobilidade com a temperatura e com o campo elétrico aplicado.

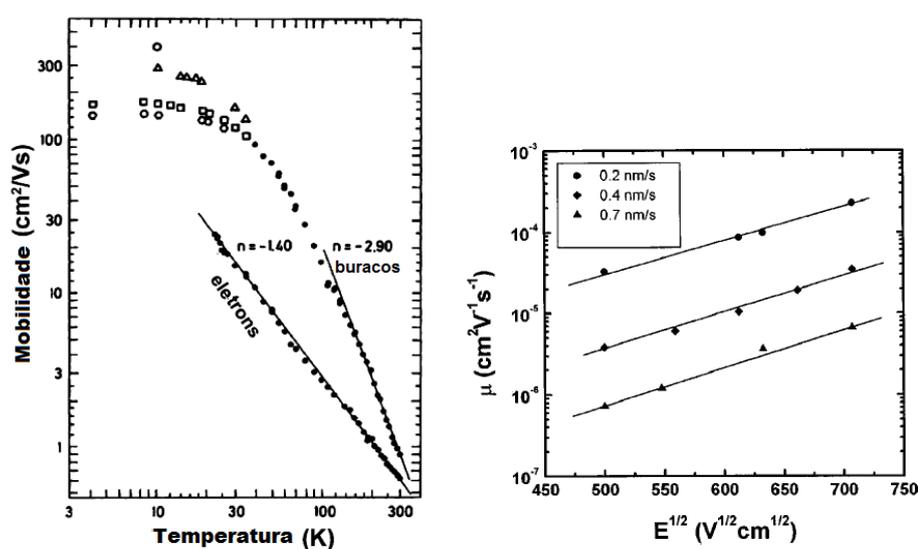


Figura 1.3 - Esquerda: Gráfico da mobilidade dos elétrons e dos buracos, em função da temperatura, para naftaleno ultra puro, [5]. Direita: Gráfico da mobilidade dos elétrons em função do campo elétrico aplicado, para uma molécula conhecida como Alq₃ [10].

Atualmente é muito grande a diversidade de moléculas orgânicas com diferentes funções e características elétricas. Esta diversidade é consequência da constante busca pela miniaturização dos dispositivos eletrônicos, fundamentada, sobretudo na necessidade de desenvolver novos dispositivos eletrônicos mais eficientes e promover a renovação das tecnologias atuais.

A eletrônica orgânica se apresenta como possível substituta para a eletrônica convencional para determinadas aplicações, proporcionando o desenvolvimento de dispositivos cada vez menores, fisicamente resistentes e flexíveis [11]. De fato, destacam-se os avanços expressivos obtidos nas últimas décadas com a produção de dispositivos eletrônicos para aplicação na área de displays (telas) e iluminação. Estes dispositivos são: os diodos orgânicos emissores de luz (*Organic light-emitting diodes* - OLEDs) [12], as células fotovoltaicas [13] e os transistores de efeito de campo (*Organic field-effect transistors* - OFETs) [14].

1.2. Dispositivos orgânicos emissores de luz – OLEDs

A pesquisa e o desenvolvimento de OLEDs nas últimas décadas ganharam impressionante força devido ao surgimento de novos materiais orgânicos com funções específicas que aperfeiçoam seu funcionamento. Como consequência, atualmente, os OLEDs são utilizados em displays e telas, com possibilidade real de substituição da atual tecnologia de iluminação urbana (lâmpadas, decoração e semáforos, por exemplo) [15]. Destacam-se nos OLEDs suas vantagens comerciais quando comparados com as tecnologias atuais, visto que eles possuem menor custo de produção, baixo consumo de energia, maior pureza de cor, menor tempo de resposta, maior ângulo de visão, etc.

Os OLEDs são heterojunções constituídas por diferentes camadas de filmes finos de SO com funções específicas, sobrepostas entre dois eletrodos sobre um substrato (rígido ou flexível). De acordo com as propriedades elétricas das moléculas orgânicas utilizadas, um OLED pode conter desde duas camadas até multicamadas de SO a fim de obter maior eficiência de funcionamento. A figura 1.4 apresenta a arquitetura tipicamente utilizada para construir um OLED do tipo multicamadas, onde CTE é a camada transportadora de elétrons, CBE é a camada bloqueadora de elétrons, CE é a camada emissora, CBB é a camada bloqueadora de buracos e CTB é a camada transportadora de buracos.

As espessuras das camadas dos semicondutores orgânicos e dos eletrodos variam, principalmente, de acordo com a função eletrônica do material orgânico utilizado com o objetivo de obter maior eficiência. Neste trabalho de mestrado, todos os dispositivos produzidos foram do tipo multicamada.

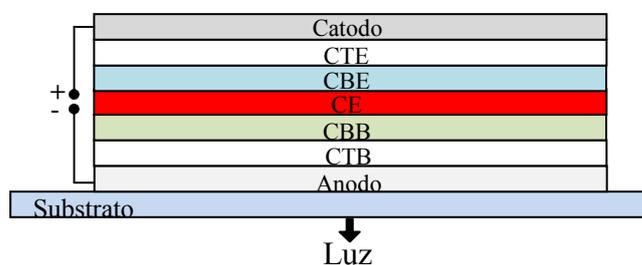


Figura 1.4 - Estrutura típica de um OLED multicamada.

É importante ressaltar que nos semicondutores orgânicos a magnitude da mobilidade de cargas é da ordem de $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V.s}$, enquanto os semicondutores convencionais apresentam mobilidade de cargas de até $10^2 \text{cm}^2/\text{V.s}$. Além disso,

para os SO, a mobilidade dos buracos na CTB é muito maior que a mobilidade dos elétrons na CTE (cerca de 2 ordens de grandeza maior), que faz com que esta camada muitas vezes seja utilizada também como CE.

O funcionamento de um dispositivo OLED pode ser dividido em quatro processos: (i) injeção de cargas, (ii) transporte de cargas, (iii) recombinação de cargas e (iv) emissão de luz, que serão discutidos detalhadamente no próximo capítulo. No entanto, de uma forma simplificada, pode-se compreender a dinâmica de funcionamento de um dispositivo OLED a partir da compreensão da distribuição dos níveis de energia de uma heterojunção sobre a aplicação de um campo elétrico. A figura 1.5 mostra uma heterojunção, com três camadas de semicondutores orgânicos, sobre tensão constante.

Com a aplicação do campo elétrico externo, os buracos são injetados através do anodo enquanto que os elétrons são injetados através do catodo. Em seguida, os buracos são transportados através do HOMO da CTB e os elétrons são transportados pelo LUMO da CTE até atingirem a CE. Nesta camada, os buracos e elétrons se recombinam formando um estado ligado neutro (quase partícula) conhecido como éxciton. E a energia de excitação do éxciton é transferida para os estados moleculares excitados singleto (Éxciton Singleto - ES) e tripleto (Éxciton Tripleto - ET) da molécula da camada emissora. A emissão de luz ocorre na faixa do visível, devido à relaxação destes estados moleculares excitados. É evidente que a cor de emissão de um dispositivo OLED depende do gap da molécula da CE.

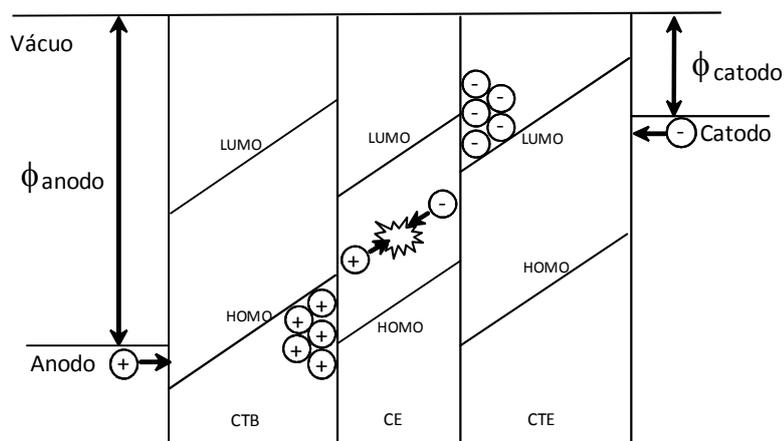


Figura 1.5 - Diagrama de energia simplificado de um OLED em funcionamento. Φ é a função trabalho de eletrodo. Quando um buraco e um elétron se encontram na CE um éxciton é formado, transferindo energia para estados excitados de energia da molécula orgânica que, por sua vez emite luz. [16].

Devido às regras da mecânica quântica, a probabilidade de formação de éxcitons singleto é de 25%, enquanto que a probabilidade de formação de éxcitons de tripleto é de 75%. E, para a maioria dos materiais poliméricos e de pequenas moléculas, o decaimento do estado excitado tripleto é não radiativo, o que limita o dispositivo OLED a uma eficiência máxima de 25%. Por isso, atualmente existe intensa pesquisa na síntese e produção de semicondutores orgânicos que apresentem mecanismos de emissão (radiativa) que permitam o aproveitamento da energia proveniente dos ET.

Dentre os diversos trabalhos encontrados na literatura, destaca-se a pesquisa no desenvolvimento dos chamados complexos orgânicos de íons terras-raras [17]. Estes complexos possuem em sua estrutura química moléculas capazes de absorver a energia proveniente do éxciton formado na CE e transferi-la para um íon terra-rara complexado. Os mecanismos de absorção e transferência de energia serão discutidos no capítulo seguinte.

É importante destacar que o grupo LOEM é um dos líderes em pesquisa e desenvolvimento de OLEDs baseados em complexos de íons terras-raras (CTR), devido a colaborações existentes com outros grupos no país que realizam a síntese destes materiais.

Neste trabalho de mestrado foram produzidos diversos dispositivos, do tipo tricamada e multicamadas, utilizando polímeros, moléculas pequenas e complexos de íons terras-raras.

1.3. A Magnetoresistência

O efeito de magnetoresistência (MR) consiste na mudança da resistência elétrica de um material em função de um campo magnético externo aplicado. Foi observado pela primeira vez por William Thomson (Lord Kelvin) em 1856 [18], que realizou experimentos com barras de ferro e níquel no qual aplicou um campo magnético e observou o aumento no valor da resistência elétrica do material.

O efeito de MR descoberto por William Thomson é conhecido como magnetoresistência anisotrópica (Anisotropic Magnetoresistance - AMR) e é ordens de grandeza menor que um por cento para valores de campos magnéticos da ordem de 1 Tesla. Desde então, com o avanço das tecnologias de deposição de filmes finos, o estudo do efeito de MR em dispositivos baseados em materiais ferromagnéticos, não-magnéticos e semicondutores orgânicos vem crescendo cada vez mais. Como consequência, diferentes tipos de efeito de MR foram observados dentre os quais se destacam o Efeito Túnel Magnético (*Tunneling Magnetoresistance* - TMR) [19], a Magnetoresistência Gigante (*Giant Magnetoresistance* - GMR) [20] e a Magnetoresistência em semicondutores orgânicos [21].

Considerando o principal objetivo deste trabalho de mestrado, nesta seção será apresentada uma breve introdução da MR utilizando materiais ferromagnéticos e não-magnéticos e no capítulo seguinte será dado enfoque à MR em dispositivos baseados em SO.

Em geral, os dispositivos baseados em materiais magnéticos que apresentam MR são do tipo multicamada, construídos a partir da sobreposição alternada de filmes finos de diferentes materiais (ferromagnéticos e isolantes), com diferentes configurações a fim de maximizar o efeito.

O efeito túnel magnético foi proposto por M. Jullière em 1975 [22] que desenvolveu um dispositivo de três camadas com um filme fino de germânio (camada isolante) entre os filmes finos de ferro e cobalto (eletrodos).

De uma forma simplificada, o TMR consiste na mudança de resistência elétrica do dispositivo devido ao tunelamento, através da camada isolante, da corrente elétrica no dispositivo. Este tunelamento é controlado pela configuração das magnetizações dos eletrodos que é gerada por um campo magnético aplicado. Este princípio de funcionamento é semelhante para o caso do efeito de GMR.

A magnetoresistência gigante foi descoberta entre os anos de 1988 e 1989 por grupos de pesquisa distintos: o grupo de A. Fert [19] e o grupo de P. Grünberg [23], que produziram dispositivos multicamada a partir de filmes finos de ferro e cobre alternados e obtiveram valores de variação de resistência muito maiores que 1% e por isso nomearam de *magnetoresistência gigante*. O grupo de A. Fert obteve valores de variações da resistência elétrica de 80% para baixa temperatura e de 20% para temperatura ambiente, enquanto que o grupo de P. Grünberg obteve variações de 10% à temperatura ambiente. Apesar do segundo grupo não ter obtido valores grandes para as variações de resistência elétrica, compreenderam o enorme potencial tecnológico relacionado a estes tipos de dispositivos e criaram uma patente pela descoberta. Devido a estes trabalhos P. Grünberg e A. Fert em 2007 receberam o prêmio Nobel pelo descobrimento da Magnetoresistência Gigante [24]. Vale destacar que o pesquisador Mario N. Baibich (atual professor do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul) contribuiu para este trabalho como membro do grupo de pesquisa de A. Fert.

O efeito de GMR é um fenômeno quântico originado a partir da interação dos spins dos elétrons da corrente elétrica com a magnetização das camadas do material ferromagnético. De forma qualitativa, o efeito de GMR pode ser entendido a partir da seguinte explicação: quando a corrente de elétrons com spins polarizados passa por um material ferromagnético, alguns elétrons com configuração de spin antiparalela à magnetização do material serão “espalhados”, aumentando a resistência elétrica deste dispositivo.

Uma estrutura simplificada de um dispositivo que apresenta GMR pode ser construída a partir de três camadas de filmes sobrepostas: um material ferromagnético, um material não-magnético (isolante) e um material ferromagnético com configuração de magnetização antiparalela à primeira camada. A mudança na resistência do dispositivo ocorre com a aplicação de um campo magnético capaz de alinhar os momentos magnéticos das camadas de material ferromagnético, como ilustrado esquematicamente na figura 1.6 [25].

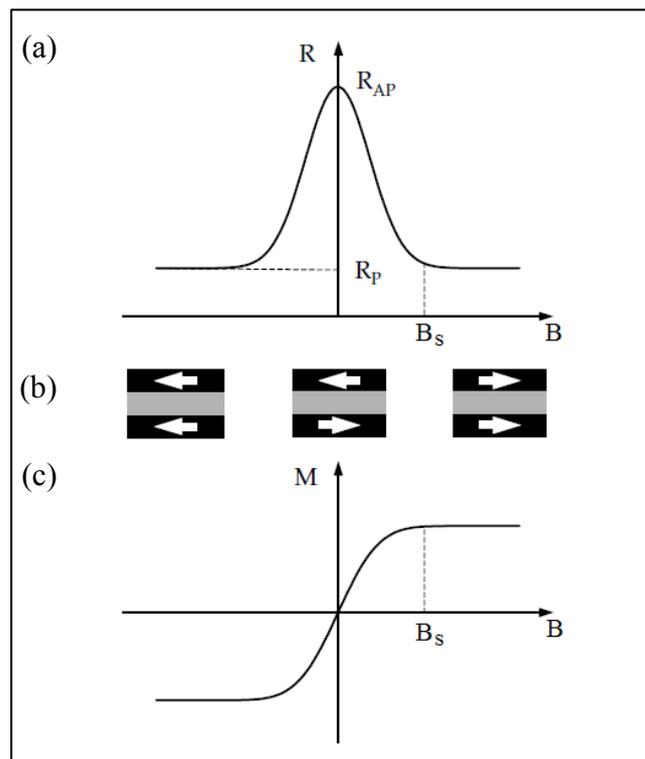


Figura 1.6 - Representação esquemática do efeito de magnetoresistência gigante.

Na figura acima, R_{AP} é a resistência máxima equivalente à configuração de magnetização antiparalela; R_P é a resistência mínima equivalente à configuração de magnetização paralela; (a) apresenta a mudança da resistência elétrica do dispositivo em função do campo magnético aplicado; (b) representa a configuração das magnetizações das camadas ferromagnéticas para diferentes valores de campo magnético. Com campo magnético zero a configuração de magnetização é antiparalela, quando o valor do campo magnético B é maior que o valor do campo de saturação B_s , a configuração de magnetização é paralela; (c) curva de magnetização para este dispositivo.

Considerando o efeito de espalhamento dos elétrons nas camadas ferromagnéticas, podemos também representar o funcionamento de um dispositivo GMR a partir de um esquema de resistores, como ilustra a figura 1.7, no qual os canais de spin dos elétrons da corrente são representados por dois circuitos em paralelo cujas resistências estão associadas ao espalhamento dos elétrons [26].

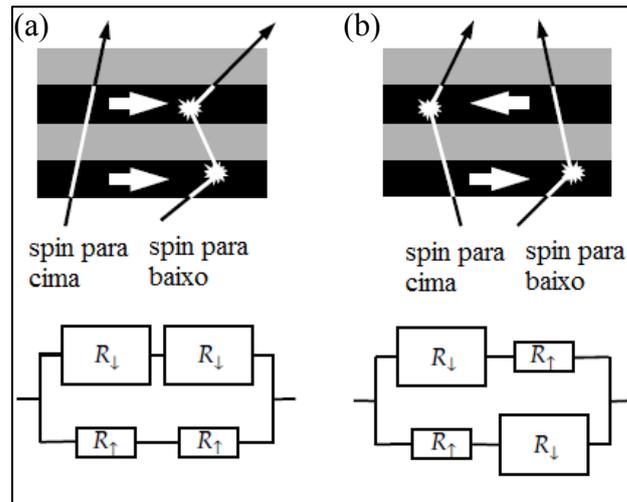


Figura 1.7 - Representação esquemática do transporte de elétrons em um dispositivo multicamadas para configuração de magnetização (a) paralela e (b) antiparalela, das sucessivas camadas de materiais ferromagnéticos.

Na figura acima a direção da magnetização está indicada por setas na horizontal, as linhas sólidas são as trajetórias de elétrons individuais com dois canais de spins (para cima e para baixo) e duas hipóteses são assumidas: (i) o livre caminho médio do elétron é muito maior do que a espessura das camadas; (ii) a corrente elétrica está no plano das camadas dos materiais.

Para a configuração de magnetização paralela (a) os elétrons com spin para cima sofrem um espalhamento devido às multicamadas ferromagnéticas muito baixo enquanto que os elétrons com spin para baixo sofrem grande espalhamento. Considerando que a condução ocorre em paralelo para os dois canais de spins, a resistência elétrica total (equivalente) é baixa. No entanto, para a configuração de magnetização antiparalela (b) tanto os elétrons com spin para cima, como os elétrons com spin para baixo sofrem grande espalhamento por parte das multicamadas ferromagnéticas, resultando numa resistência elétrica alta se comparada com a configuração anterior.

Atualmente existem diversos grupos de pesquisa ligados à MR, sobretudo por seu grande potencial tecnológico que possibilitou o desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar informações, tais como: memórias magnetorresistivas de acesso aleatório (*Magnetoresistive Random Access Memory - MRAM*), discos rígidos (*Hard-disk read-heads - HD*), chips de memória magnética, dispositivos válvula de spin (*spin-valve*) [27,28] e os sensores de campo magnético.

1.4. Motivação

A pesquisa em eletrônica orgânica no Brasil vem crescendo nos últimos anos, sobretudo pelo apoio das agências fomentadoras de pesquisa do país. Dentre todas as linhas de pesquisas desta área, destaca-se o desenvolvimento dos dispositivos OLEDs. Na verdade, o desenvolvimento de dispositivos orgânicos no nosso país é estratégico, devido à possibilidade de contribuição científica e também do desenvolvimento futuro de dispositivos orgânicos utilizando tecnologia nacional.

Assim como no cenário internacional, existem diversos grupos de pesquisa em eletrônica orgânica, no entanto ainda é pequena a parcela pesquisadores que desenvolvem trabalhos de investigação de fenômenos físicos relacionados com efeitos magnéticos nos semicondutores orgânicos.

Dentro deste breve contexto, o Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) da PUC-Rio, sob coordenação do professor Dr. Marco Cremona, possui expressiva atuação sendo um dos líderes nacionais em pesquisa e desenvolvimento de OLEDs baseados em pequenas moléculas.

Tendo em vista esta experiência do grupo LOEM, neste trabalho de mestrado foi implementado um sistema de medição do efeito de magnetoresistência em SO, que após a recente descoberta despertou o interesse científico de diversos grupos pelo mundo e resultou em um grande número de trabalhos publicados.

O efeito de magnetoresistência nos SO desperta o interesse científico devido ao fato de que estes materiais são classificados como não-magnéticos. E apesar dos diversos trabalhos publicados a explicação dos processos físicos responsáveis por este novo efeito ainda está em debate. Além disso, existe um grande interesse tecnológico ligado ao desenvolvimento de novos dispositivos orgânicos com propriedades magnéticas.

No capítulo seguinte será apresentada uma revisão dos principais modelos de explicação deste efeito, assim como os principais trabalhos de investigação deste efeito publicados na literatura.