

### 3 Experimental

#### 3.1. Preparação das amostras

Todos os dispositivos utilizados neste trabalho de mestrado foram produzidos sobre substratos de vidro de 25mm x 15mm recobertos com filmes de óxido de estanho dopado com índio (ITO), produzidos pela Luminescence Technology Corp., com espessura média de 150nm e resistividade média de  $10\Omega/\square$ . A área ativa do dispositivo foi de  $1,5\text{mm}^2$ , determinada pela área de ITO utilizada na construção do dispositivo orgânico. Para obter a geometria do circuito do filme de ITO desejada, foi utilizado o procedimento manual de litografia utilizando fita adesiva, descrito a seguir.

##### 3.1.1. Litografia do ITO

Com esta técnica é possível remover o filme de ITO das regiões indesejadas na fabricação do circuito necessário para o funcionamento dos dispositivos. Inicialmente, os substratos estão cobertos completamente com o filme fino de ITO. A partir disso, o seguinte procedimento é realizado:

- 1) Proteção da superfície de ITO necessária para a construção do circuito do dispositivo com fita adesiva do tipo isolante;
- 2) Recobrimento de toda superfície com uma pasta de zinco preparada com zinco em pó e água destilada;
- 3) Remoção da superfície de ITO, desprotegida com a fita adesiva, através de um processo de corrosão. Neste processo, o substrato é imerso em uma solução 7:3 de ácido clorídrico em água, que reage com a pasta de zinco formando cloreto de zinco que reage com o ITO desprotegido formando sais de estanho e índio que são solúveis em água [42];
- 4) Lavagem do substrato em água corrente e remoção da fita adesiva;

Com este procedimento é possível realizar a construção de simples circuitos de ITO já que todo procedimento descrito é realizado manualmente.

### 3.1.2. Limpeza dos substratos

Um dos parâmetros mais importantes na produção de um dispositivo orgânico é a limpeza da superfície de ITO, visto que a qualidade do filme fino depositado depende fortemente das interações que ocorrem no processo de formação do filme na interface ITO/filme orgânico.

Após a litografia, é realizada a limpeza do substrato a partir do seguinte procedimento:

- 1) Preparação de uma solução 4:2:1 de água destilada, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$  - água oxigenada) e hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ).
- 2) Imersão do substrato litografado nesta solução e aquecimento à temperatura de  $80^\circ C$  por 10 minutos.
- 3) Enxágue dos substratos com água destilada corrente.
- 4) Banho, até fervura, em água destilada.
- 5) Banho ultrasônico em solução de isopropanol ( $C_3H_8O$  - álcool isopropílico) por 10 minutos.

Após este procedimento os substratos são transferidos para uma nova solução de isopropanol onde são mantidos em um recipiente fechado até sua utilização.

Os procedimentos de litografia e de limpeza são ilustrados na figura 3.1 enquanto que a figura 3.2 apresenta a geometria do circuito de ITO utilizada na produção dos dispositivos orgânicos.

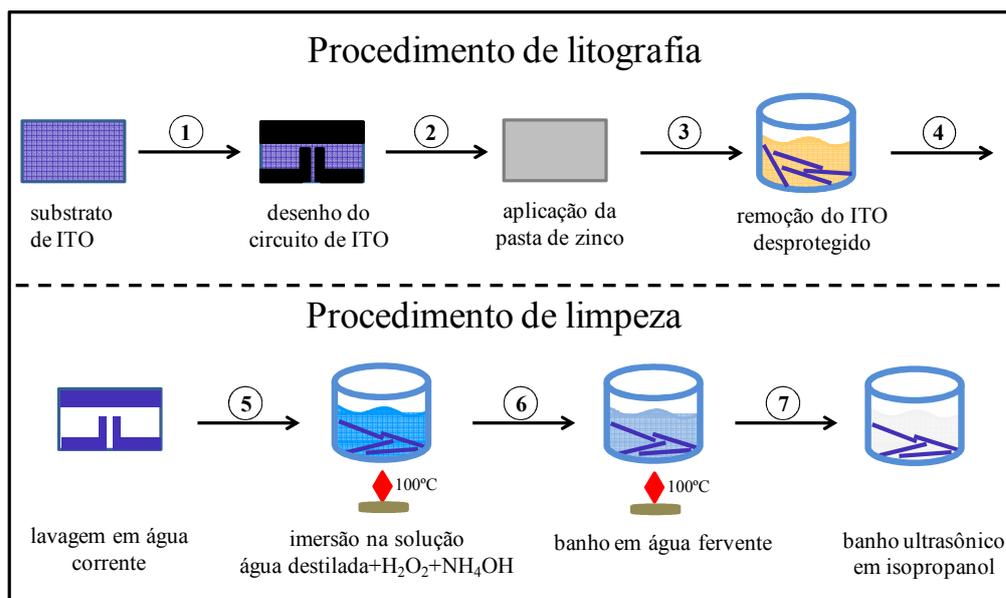


Figura 3.1 - Esquema dos procedimentos de litografia e limpeza realizados no processo de preparação das amostras.

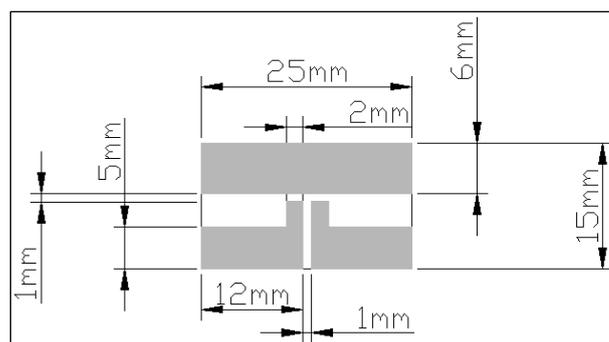


Figura 3.2 - Desenho, fora de escala, do circuito de ITO utilizado na produção dos dispositivos orgânicos.

### 3.1.3. Materiais

Neste trabalho, para a construção dos dispositivos, foram utilizados diversos semicondutores orgânicos. A Tabela 3 apresenta estes materiais com sua nomenclatura e sua função no dispositivo. A Tabela 4 apresenta os valores dos níveis HOMO e LUMO destas moléculas e a técnica de deposição utilizada na produção do filme fino. É importante destacar que os valores dos níveis orbitais apresentados abaixo foram obtidos em trabalhos anteriores do grupo LOEM, através de uma técnica de caracterização eletroquímica de descrita na seção 3.2.

Tabela 1 - Semicondutores orgânicos utilizados neste trabalho de mestrado e suas respectivas funções no dispositivo.

<b>Material</b>	<b>Nome</b>	<b>Função</b>
tris-(8-hidroxiquinolato) de alumínio	Alq <sub>3</sub>	Emissor e transportador de elétrons
tris(4,4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanedione)-(2,2'-bipiridina) de europio	Eu(bipy)	
tris(dibenzoilmetano)fenantrolina de europio	Eu(phen)	
N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina	NPB	Transportador de buracos
poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(stirenosulfonato)	PEDOT:PSS	
N, N'-bis(1-naftil)-N, N'- difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina	TPD	
1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6-carboxialdeido-1,1'-difenilhidrazona	MTCD	
Ftalocianina de cobre	CuPc*	

\* Este material é comumente utilizado como injetor de buracos.

Tabela 2 - Níveis HOMO e LUMO e técnicas de deposição utilizadas na produção dos filmes finos dos diferentes materiais.

<b>Material</b>	<b>HOMO</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b>Técnica de deposição</b>	<b>Ref.</b>
PEDOT:PSS	5,3 - 5,0	3,4 - 2,2	<i>spin-coating</i>	[43]
Alq <sub>3</sub>	5,9 - 5,6	3,1 - 2,6	<i>térmica resistiva</i>	[44]
Eu(bipy)	5,6*	2,6*		-
Eu(phen)	6,3*	3,2*		-
NPB	5,4 - 5,2	2,4		[45]
TPD	5,5 - 5,3	2,5 - 2,2		[46]
MTCD	5,3 - 5,2	2,4 - 2,3		[47]
CuPc	5,3 - 4,8	3,6 - 3,5		[48]

\* Valores medidos em outro trabalhos do nosso grupo.

O material PEDOT:PSS foi obtido através de uma colaboração do nosso grupo com o grupo de dispositivos nanoestruturados da UFPR coordenado pela professora Dra. Lucimara Stolz Roman. Este semicondutor orgânico é um material polimérico e por isso, a técnica de deposição necessária para a produção dos filmes finos foi *spin-coating*. O material Eu(bipy) foi obtido através de colaboração com laboratório associado de nanodispositivos fotônicos, coordenado pelo professor Dr. Petrus Santa-Cruz que sintetizaram o mesmo. Todos os outros compostos orgânicos foram adquiridos comercialmente com a empresa *Luminescence Technology Corp.*

### 3.1.4. Deposição de filmes finos

Como discutido na seção anterior, neste trabalho de mestrado diversos compostos orgânicos de baixo peso molecular e o polímero PEDOT:PPS foram utilizados na construção dos dispositivos OLEDs. Para isso, duas técnicas de deposição de filmes finos foram empregadas: a *térmica resistiva* e a de *spin-coating*.

#### 3.1.4.1. Deposição Térmica resistiva

A técnica de deposição térmica resistiva faz parte dos processos de deposição física de filmes finos por fase de vapor (*Physical Vapor Deposition - PVD*), que essencialmente consiste de quatro etapas:

- (i) Emissão de partículas de uma fonte.
- (ii) Transporte dessas partículas até o substrato.
- (iii) Condensação no substrato.
- (iv) Processos de superfície ativados termicamente.

Nesta técnica, o material a ser depositado é aquecido a uma temperatura na qual sua pressão de vapor é alta o suficiente para que suas partículas possam difundir da fonte para o recipiente onde estão confinadas. Neste caso, as fontes são cadinhos fixados entre eletrodos que, através da passagem de uma corrente elétrica aquecem (efeito Joule) e permitem a evaporação do material neles contido. Todo este processo é realizado em uma câmara onde é realizado alto vácuo ( $10^{-3}$ Pa). A existência de alto vácuo na câmara, além de reduzir os riscos de contaminação do filme produzido, abaixa a temperatura de evaporação do material visto que a sua pressão de vapor diminui com a redução da pressão na câmara. Desta forma, durante a evaporação, existirá um fluxo das partículas do material da fonte para o substrato. Ao encontrar o substrato a uma temperatura mais baixa, as partículas adsorvem (ao colidirem com o substrato), condensam e formam o filme. O controle da espessura dos filmes depositados é feito utilizando um controlador de deposição que será descrito a seguir.

O sistema de deposição térmico resistivo utilizado neste trabalho consiste de uma câmara de alto vácuo *Leybold Univex 300*, dois medidores de pressão *BOC Edwards* e *Leybold Thermovac*, um controlador de deposição *Inficon Cygnus*, seis eletrodos (para aquecimento dos cadinhos) e um conjunto de peças mecânicas (figura 3.1).

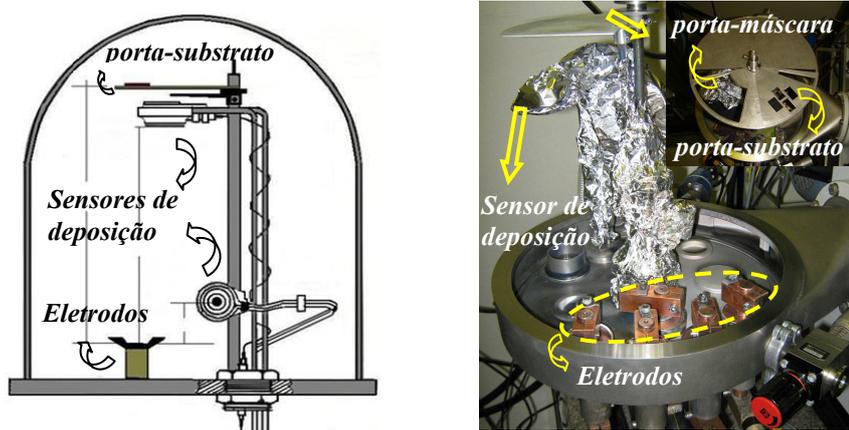


Figura 3.3 - Sistema de deposição para filmes orgânicos. Esquerda: esquema do sistema; Direita: foto da câmara de deposição, em detalhe o porta-máscara e o porta-substrato utilizados na produção dos dispositivos com diferentes arquiteturas.

#### 3.1.4.2. Técnica de *spin-coating*

Na técnica de deposição por *spin-coating* o filme fino é crescido a partir da deposição de uma solução do composto orgânico desejado sobre um substrato seguida de rotação. O solvente utilizado na solução depende do tipo de composto orgânico assim como a espessura do filme fino depende da concentração da solução, do tempo de rotação do substrato e da velocidade de rotação do substrato, parâmetros que serão discutidos a seguir.

Em geral o processo de deposição de filmes finos por *spin-coating* pode ser descrito em quatro etapas:

- (i) Preparação da solução do composto orgânico.
- (ii) Preparação e limpeza do substrato.
- (iii) Deposição da solução no substrato.
- (iv) Tratamento térmico da amostra.

Para obter um filme de boa qualidade com esta técnica, muita atenção e cuidado deve ser dada as amostras nas etapas (ii) e (iv) deste processo.

A física de interfaces entre semicondutores orgânicos é bastante complexa e na maioria dos casos exige inúmeros estudos experimentais e simulações para tentar esclarecer os fenômenos responsáveis por processos como adesão, molhabilidade e transferência de energia, por exemplo. Por isso, as etapas de preparação e de limpeza do substrato tornam-se cruciais para a obtenção de filmes finos homogêneos com boas propriedades elétricas (alta condutividade e baixa resistividade, por exemplo). O mesmo vale para a etapa de tratamento térmico da amostra, que normalmente é realizado para remover o solvente. Se o tempo de aquecimento do substrato for prolongado, o filme depositado sofrerá degradação térmica. Por outro lado, se o tempo de aquecimento for muito curto certamente permanecerá solvente no filme que compromete as propriedades elétricas do filme. Em geral, é necessário um estudo cauteloso da dependência das características morfológicas e elétricas em função do tempo de tratamento térmico. Em muitos casos o tratamento térmico é realizado em vácuo para acelerar o processo de remoção do solvente.

A deposição da solução sob o substrato pode ser exemplificada em três fases como mostrado na figura 3.2. A solução é depositada (em geral gotejada) e em seguida o substrato é rotacionado com velocidade e tempo controlados com diferentes regimes de pares velocidade/tempo a fim de obter um filme fino visivelmente homogêneo e uniforme.

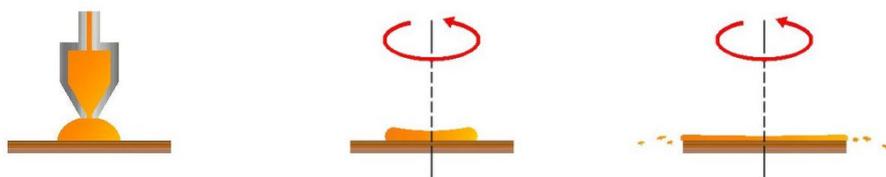


Figura 3.4 - Esquema de deposição por “spin-coating”.

### 3.1.5. Calibração dos sistemas de deposição

Com objetivo de assegurar o controle da espessura desejada, foi realizada a calibração dos dois sistemas de deposição descritos acima.

Para o sistema de deposição térmico resistivo, a calibração consiste na correção experimental do valor de um parâmetro do controlador de deposição chamado “Tooling Factor” (TF), que está ligado à geometria da câmara de deposição. Este parâmetro correlaciona a espessura nominal do filme depositado, medida com um sensor presente no interior da câmara de deposição, com a espessura efetiva do filme depositado, medida posteriormente com outra técnica.

Para realizar a deposição de um material, é necessário configurar o controlador de deposição com alguns parâmetros, como por exemplo, a taxa de deposição, a espessura final do filme, a densidade do material e o próprio “Tooling Factor”. Utilizando estes parâmetros, o controlador de deposição fornecerá um valor de espessura nominal que poderá ser diferente do valor de espessura real do filme depositado. A partir da medição realizada posteriormente da espessura real, é possível recalcular o valor do parâmetro TF utilizando a seguinte relação:

$$TF(\%) = TF_i \cdot \frac{d_R}{d_N}$$

onde  $TF_i$  é o valor do “Tooling Factor” inicial,  $d_R$  é o valor da espessura real do filme (medida utilizando um perfilômetro) e  $d_N$  é o valor da espessura nominal (fornecida pelo controlador de deposição).

Os valores dos parâmetros mencionados mudam de acordo com o material a ser depositado. Para todos os materiais utilizados neste trabalho foi necessária a realização desta calibração. Para o sistema de deposição por *spin-coating* a calibração realizada consistiu em verificar se a velocidade (em rpm) indicada no leitor do equipamento é de fato a velocidade de rotação do substrato. Para isso, foi montado o aparato experimental de medição da velocidade de rotação do eixo do equipamento (figura 3.5). Este sistema consiste de um laser Coherent Auburn Group, uma fotocélula e um osciloscópio Lecroy Waveace 222.

A medição das velocidades de rotação do eixo do *spin-coating* foi realizada a partir do registro no osciloscópio do sinal referente ao feixe de luz laser refletido no suporte instalado sobre este eixo.

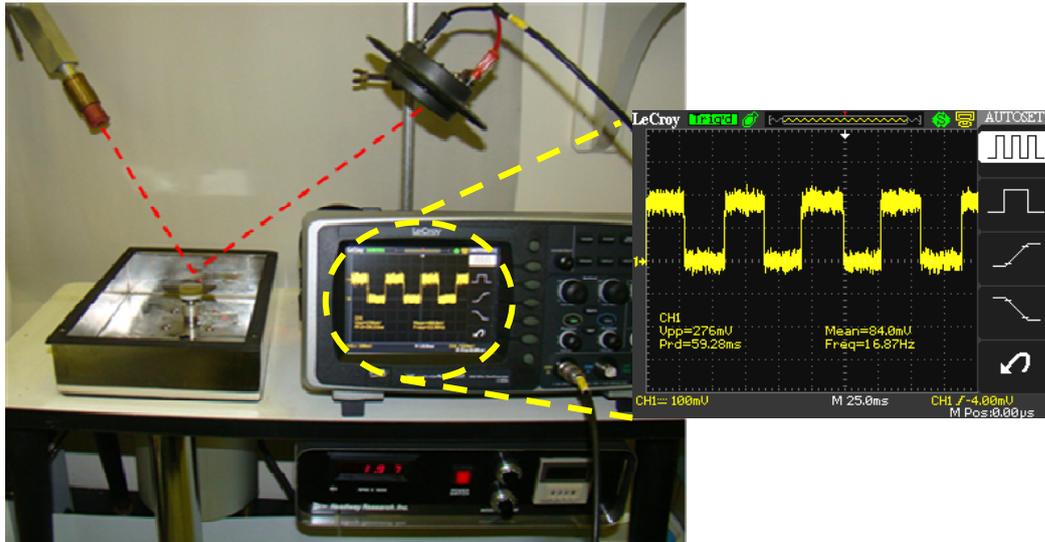


Figura 3.5 - Montagem experimental de um aparato de medição da velocidade do equipamento *spin-coating*.

A partir dos resultados obtidos, foi construída a curva de calibração do equipamento *spin-coating* (figura 3.5) utilizada neste trabalho na produção dos filmes finos poliméricos.

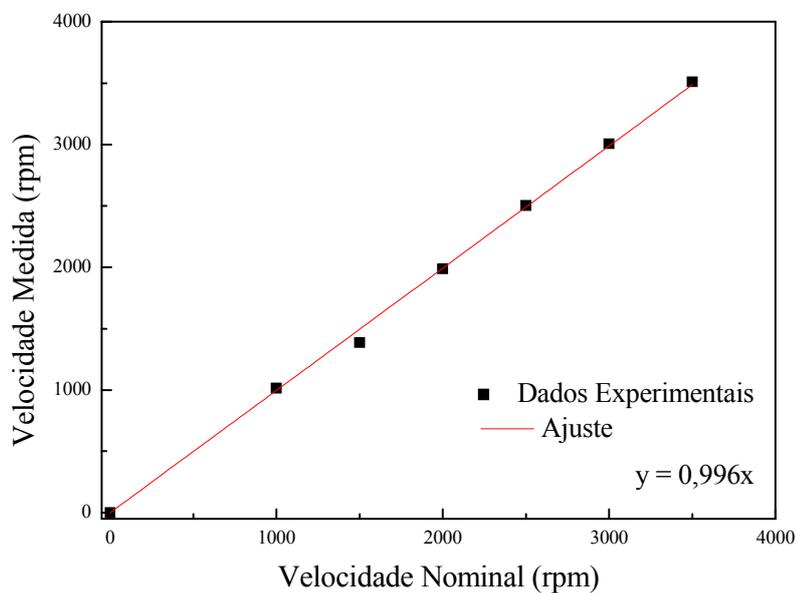


Figura 3.6 - Curva de calibração do equipamento *spin-coating*.

Note que o ajuste linear intercepta muito bem todos os pontos no gráfico exceto para a velocidade nominal de 1500rpm.

### 3.1.6. Encapsulamento

O sistema de deposição de filmes finos orgânicos utilizado neste trabalho não é interligado à glove box existente no nosso laboratório. Por isso, todos os dispositivos orgânicos produzidos sofreram exposição atmosférica até o seu encapsulamento. Esta exposição é a principal responsável pela degradação dos semicondutores orgânicos, principalmente, por contato com oxigênio e umidade. Como consequência, as características elétricas, ópticas e morfológicas dos filmes são comprometidas e o desempenho do dispositivo é prejudicado.

Com o objetivo de atenuar tais efeitos, foi desenvolvido um método manual de encapsulamento dos dispositivos. Após a sua produção na câmara de vácuo, os dispositivos são rapidamente removidos da câmara e encapsulados dentro da glove box. O encapsulamento consiste no isolamento do dispositivo sob lâmina de vidro com adesivo (figura 3.7). A área de deposição dos filmes finos produzidos é de  $10\text{mm}^2$  e a área ativa (área de luminescência) do dispositivo é de  $1,5\text{mm}^2$ .

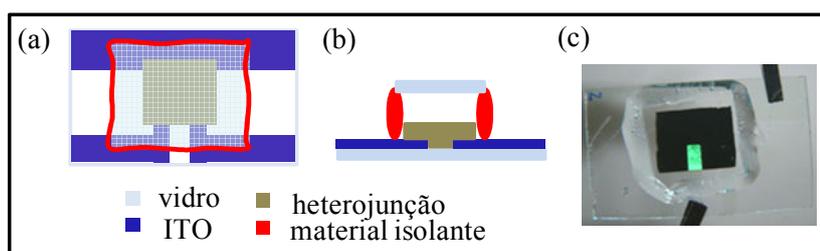


Figura 3.7 - Ilustração do dispositivo encapsulado. O dispositivo é isolado através da selagem da borda da tampa de vidro com o substrato de ITO. (a) vista superior; (b) vista lateral; (c) foto.

Neste método de encapsulamento, foram utilizados três diferentes materiais selantes: (i) resina epóxi (marca *araldite* 10min), (ii) adesivo à base de metacrilatos, com cura por exposição ultravioleta (marca *Pizzani* UV-1201) e (iii) resina composta microhíbrida utilizada em restaurações dentárias, com polimerização por exposição à faixa de comprimento de onda de 400 a 500nm (marca *Opallis Flow*). Uma comparação qualitativa do grau de eficiência dos diferentes encapsulamentos foi realizada a partir do monitoramento visual (fotografia do dispositivo em funcionamento). Este parâmetro fornece uma indicação da quantidade de oxigênio e umidade que penetram pela resina e reagem com as moléculas das diferentes camadas orgânicas. Os resultados deste estudo serão apresentados no capítulo seguinte.

### 3.2. Técnicas de caracterização dos filmes finos orgânicos

Após a produção dos filmes de semicondutores orgânicos, é necessário realizar a sua caracterização a fim de assegurar a sua qualidade e obter suas propriedades optoeletrônicas. As técnicas de caracterização de filmes finos orgânicos que foram utilizadas neste trabalho de mestrado são: perfilometria, microscopia óptica com uso do perfilômetro, absorção óptica, fotoluminescência.

Além disso, outras duas técnicas são utilizadas para a obtenção dos níveis HOMO dos compostos: voltametria cíclica e espectroscopia de fotoemissão ultravioleta (*ultraviolet photoelectron spectra* - UPS). Contudo, estas técnicas não foram utilizadas neste trabalho e os valores dos níveis HOMO apresentados na tabela 4 foram obtidos de outros trabalhos do grupo LOEM.

#### 3.2.1. Medidas de espessura e morfologia

O controle da espessura e da morfologia do filme fino depositado é de crucial importância para o bom funcionamento do dispositivo. Utilizando um perfilômetro, é possível controlar posteriormente a espessura dos filmes e realizar uma análise morfológica através de microscopia óptica.

Neste trabalho de mestrado todas as medições de espessura e análises morfológicas foram realizadas utilizando o perfilômetro Veeco Dektak 150. Vale destacar que para a produção dos filmes finos de PEDOT este equipamento é essencial. Foram necessárias inúmeras medições de espessura, em diversos filmes produzidos sob diferentes condições experimentais, a fim de obter um procedimento de produção que fornece um filme fino de PEDOT reproduzível e uniforme.

#### 3.2.2. Absorção óptica e luminescência

Todas as medições de absorção ópticas na região do UV-Vis foram realizadas por transmitância, utilizando um espectrofotômetro da Hewlett Packard modelo 8452A. As medições de fotoluminescência e eletroluminescência foram realizadas utilizando um fluorímetro da Photon Technology International modelo QUANTAMASTER 30.

A medição dos espectros de absorção óptica é de grande importância para obtenção do gap óptico da molécula. A partir do valor do comprimento de onda no qual ocorre a absorção fundamental  $\lambda_0$  [49], podemos calcular o valor da energia do gap (Eq. 3.1):

$$E_{\text{gap}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_0} \quad (3.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz.

A figura 3.8 apresenta como exemplo um espectro de absorção de um filme fino da molécula de Alq<sub>3</sub>. O comprimento de onda  $\lambda_0$  pode ser obtido a partir da derivada da curva do espectro.

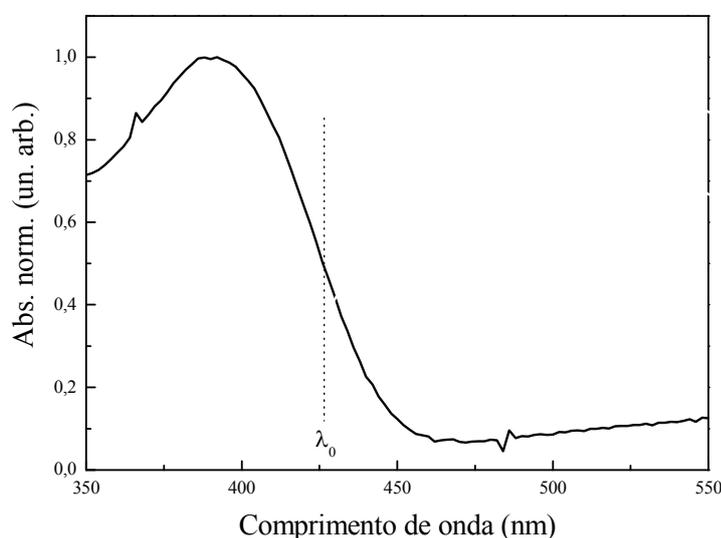


Figura 3.8 - Espectro de absorção de um filme fino de Alq<sub>3</sub> na vizinhança do comprimento de onda onde ocorre a absorção fundamental.

Neste caso específico  $\lambda_0 = 426\text{nm}$ . Utilizando a Eq. 3.1, o valor de gap óptico calculado para a molécula de Alq<sub>3</sub> é de 3,0eV. O valor em energia do gap óptico do material é igual à diferença entre os valores dos seus níveis LUMO e HOMO. Utilizando as técnicas de voltametria cíclica ou espectroscopia de fotoemissão ultravioleta, é possível obter o nível HOMO. Desta forma, o nível LUMO é calculado através da subtração entre os valores do nível HOMO e o gap. Como discutido na seção 2.3.2, para obter um dispositivo orgânico eficiente (alta taxa de recombinação) é preciso projetar adequadamente a arquitetura do dispositivo segundo os níveis de energia HOMO e LUMO das camadas orgânicas.

### 3.3. Montagem do sistema de medição do efeito MR nos SO

Para a montagem do sistema de medição do efeito de magnetoresistência nos semicondutores orgânicos foram utilizados os seguintes equipamentos: um eletroímã GMW Magnetic Systems modelo 3470 alimentado por uma fonte de corrente Kepco Bipolar modelo BOP 50-8M, uma bobina de corrente alternada (CA), um amplificador *Lock-in* EG&G Princeton Applied Research modelo 5210, um amplificador MXR modelo S500, um gerador de funções Agilent modelo 3210A e uma fonte de tensão contínua Keithley modelo 2400. Neste sistema, o gerador de funções fornece um sinal senoidal que passa pelo amplificador MXR antes de chegar à bobina cuja função é modular o sinal de MR obtido na amostra. A referência do gerador é conectada ao amplificador *Lock-in* que mede um sinal de tensão sobre um resistor devido às variações da corrente no circuito do dispositivo (Figura 3.9). Este tipo de configuração é chamada de “Técnica de modulação do campo magnético” (TMCM).

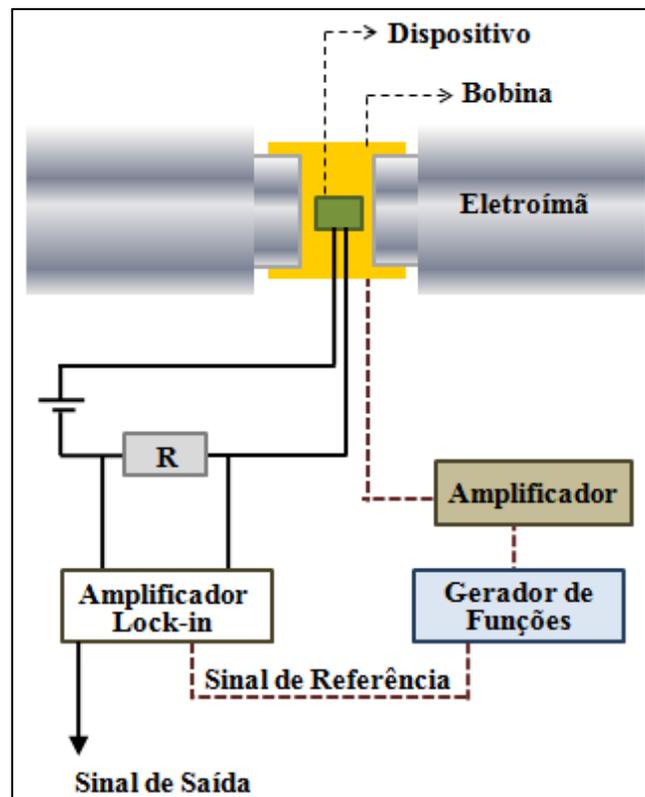


Figura 3.9 - Esquema do sistema de medição do efeito magnetoresistância em SO.



### 3.3.2. Porta-amostras

Neste trabalho, foram projetadas e construídas duas bobinas para gerar um campo magnético alternado ( $B_{alt}$ ) com amplitude de 6mT. Este valor foi escolhido de acordo com outros trabalhos de investigação da MR em SO reportados na literatura. Além disso, todas as medições de campo magnético foram realizadas utilizando um gaussímetro portátil F.W.BELL modelo 5080. As bobinas foram construídas utilizando dois porta-amostras (indicados nas figuras 3.11 e 3.12) e um fio de cobre de 1mm diâmetro que foi enrolado em torno do porta amostra.

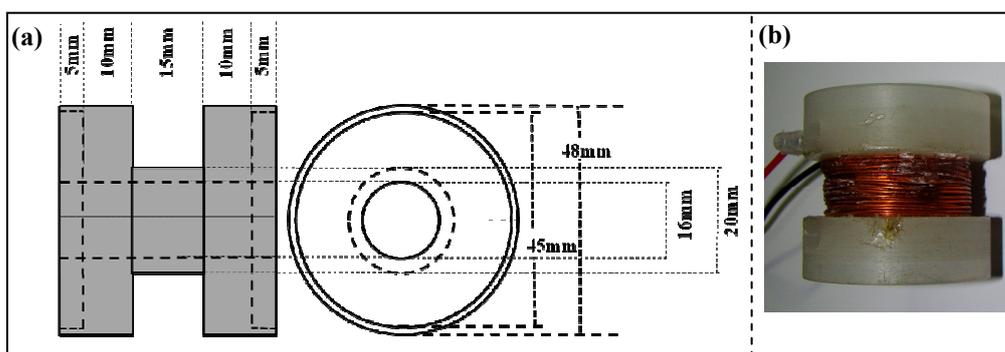


Figura 3.11 - (a) porta-amostra 1 (carretel). (b) Bobina 1 utilizada para a maioria das medições do efeito de MR nos dispositivos orgânicos.

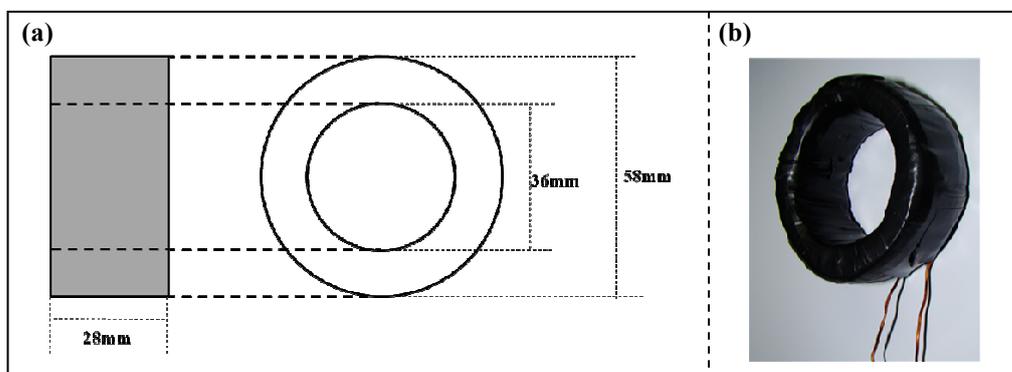


Figura 3.12 - Bobina 2 utilizada no estudo da influência da variação do ângulo  $\theta$  no efeito de MR.

A faixa de frequência de oscilação do campo magnético utilizada foi das centenas de Hertz e no capítulo de resultados serão apresentados e discutidos dois estudos da influência do valor da amplitude e do valor da frequência de oscilação do campo magnético alternado sobre o efeito de MR nos SO.

Para o cálculo do campo  $B_{alt}$  no interior da bobina, foi utilizada a seguinte relação:

$$B_{alt} = \frac{\mu\mu_0 Ni}{\ell} \cos(\alpha)$$

$$(3.2)$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética do ar que pode ser considerada igual a um e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $N$  é o número de espiras igual a 200,  $\ell$  é o comprimento do solenóide,  $i$  é a corrente que atravessa o solenóide e  $\alpha$  é o ângulo formado entre o seu eixo maior e a reta que une o seu centro a sua extremidade. Para o nosso caso,  $\cos(\alpha) = 0,68$  e com uma corrente de 0,5A temos  $B_{alt} \cong 6mT$ .

Contudo, é preciso considerar que o valor do campo magnético  $B$  é função do valor da frequência de oscilação da corrente  $i$ . De fato, devido a efeitos reativos do circuito da bobina, o valor de  $i$  depende da frequência ( $\omega$ ) de oscilação do sinal em tensão produzida no gerador de funções que alimenta a bobina. Desprezando os efeitos capacitivos, definindo  $R$  como a resistência equivalente do circuito, definindo  $L$  como a indutância da bobina e utilizando a equação da corrente máxima  $I_{max}$  em um circuito RL chega-se a uma relação direta entre a corrente máxima na bobina e a frequência de oscilação do campo  $B_{alt}$ . O circuito equivalente e a dependência de  $I_{max}$  com  $\omega$  são apresentados na figura 3.13.

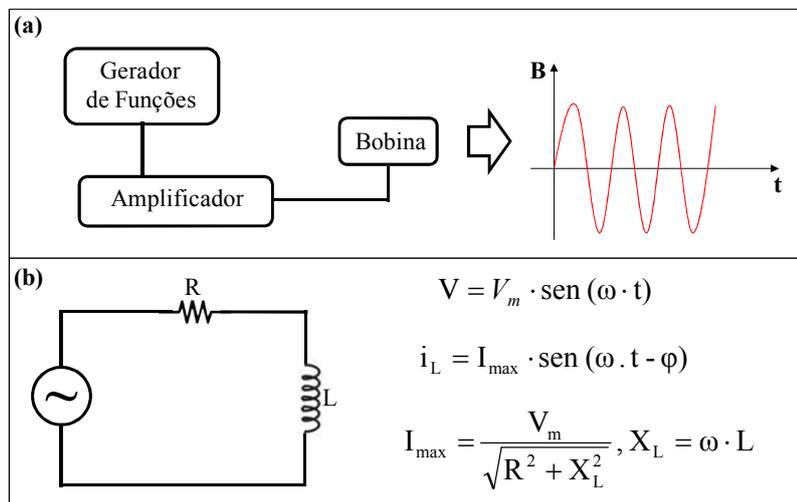


Figura 3.13 - (a) Esquema da geração de campo magnético alternado. (b) Circuito equivalente de CA utilizado para descrever o sistema de geração do campo alternado.  $V$  é a tensão de saída do gerador,  $i_L$  é a corrente no indutor,  $\omega$  é a frequência de oscilação,  $L$  é a indutância,  $R$  é a resistência do sistema.

Utilizando a expressão do campo magnético no interior do solenóide (Eq. 3.2), a expressão do fluxo magnético que atravessa o solenóide (Eq. 3.3) e a

expressão da indutância de uma bobina (Eq. 3.4), podemos calcular o valor das indutâncias da bobina 1, dado por  $L_1 = 0,7\text{mH}$  e da bobina 2, dado por  $L_2 = 1,8\text{mH}$ .

$$\varphi_m = BA = \mu_0 \frac{NA}{\ell} i \quad (3.3)$$

Onde  $\varphi_m$  é o fluxo magnético que atravessa uma espira,  $B$  é o campo magnético que atravessa o solenóide,  $A$  é a área da seção do solenóide,  $N$  é o número de espiras,  $i$  é a corrente no solenóide  $\ell$  é o comprimento do solenóide.

$$\mathbf{L} = \frac{\mu_0 N^2 A}{l} \quad (3.4)$$

Na equação 3.4,  $L$  é a indutância da bobina,  $N = 200$  espiras,  $\varphi_m$  é o fluxo magnético que atravessa o solenóide e  $i$  é a corrente no solenóide.

A equação da corrente  $I_{\max}$  apresentada na figura 3.13 mostra que o aumento no valor da frequência  $\omega$  implica em uma redução no valor de  $I_{\max}$ . Visto que a fonte de alimentação deste circuito é o gerador de funções, fica evidente que a obtenção de valor arbitrário de  $B_{\text{alt}}$  está limitada pela potência deste gerador.

O valor de frequência de oscilação do campo da bobina utilizado na TMCM para medir a MR não é reportado na literatura, por isso foi necessário construir uma tabela de correlação entre a tensão aplicada no gerador de funções e a frequência de oscilação desta tensão aplicada sobre a bobina para valor médio de campo magnético alternado desejado.

A Tabela 5 mostra que para a faixa de frequência de 27Hz até 5,7kHz é possível obter o valor de campo  $B_{\text{alt}}$ , no interior da bobina, em torno de 6mT. No entanto, para valores maiores que 5,7kHz o valor da reatância indutiva ( $X_L = \omega L$ ) do sistema torna-se grande de forma que não é possível obter o valor de campo magnético desejado com o gerador utilizado.

Tabela 3 - Tabela de correlação entre a frequência de oscilação do campo magnético na bobina 1 e a tensão de saída do gerador.

Frequência (Hz)	Tensão de saída do gerador de funções (Volt)	Campo Magnético (mT)
27	$710 \cdot 10^{-3}$	5,1
43	$580 \cdot 10^{-3}$	5,1
107	$440 \cdot 10^{-3}$	5,1
265	$420 \cdot 10^{-3}$	5,1
375	$450 \cdot 10^{-3}$	5,1
473	$490 \cdot 10^{-3}$	5,1
535	$520 \cdot 10^{-3}$	5,1
715	$620 \cdot 10^{-3}$	5,1
1170	$890 \cdot 10^{-3}$	5,1
5730	10	5,0
7350	10	4,0
13700	10	2,1
15700	10	1,8
21300	10	1,1

O mesmo comportamento é observado para o circuito com a bobina 2, e a faixa de obtenção do valor médio do campo alternado desejado é de 27Hz até 715Hz (Tabela 6).

Tabela 4 - Tabela de correlação entre a frequência de oscilação do campo magnético na bobina 2 e a tensão de saída do gerador.

Frequência (Hz)	Tensão de saída do gerador de funções (Volt)	Campo Magnético (mT)
27	1,3	43,5
43	1,4	43,2
107	1,2	42,1
265	6,3	51,0
375	4,9	51,0
473	4,9	50,8
535	5,2	50,9
715	6,1	51,1
1170	10	45,2
5730	10	9,5

### 3.3.3. Campo magnético contínuo

O eletroímã utilizado neste trabalho (figura 3.14) possui pólos cujos diâmetros das faces são 20mm e 40mm. Este equipamento é capaz de gerar um campo magnético contínuo ( $B_{cont}$ ) bastante uniforme de até dois Teslas quando

utilizadas as duas faces de 20mm, com uma separação entre pólos de 5mm e um sistema de refrigeração. Para o nosso caso, o comprimento das duas bobinas utilizadas é de 45mm. Com esta separação entre os pólos do eletroímã e utilizando as faces de 40mm, é possível variar o campo magnético aplicado na região onde o dispositivo é inserido, desde -180mT até 180mT com uma precisão de 5mT. Este equipamento é alimentado por uma fonte de corrente, que é controlada remotamente por uma rotina do software Labview. Mais informações sobre as rotinas em Labview utilizadas no controle dos equipamentos são fornecidas no apêndice.



Figura 3.14 - Eletroímã e sua fonte de corrente utilizados.

Para realizar a medição do efeito de MR, o dispositivo é centralizado no interior da bobina CA, que é fixada entre os pólos do eletroímã. Com o objetivo de determinar a precisão na variação do campo magnético contínuo e os limites espaciais de uniformidade deste campo, foi realizada uma calibração ao longo do eixo dos pólos nos pontos A, B e C, espaçados de 3mm, percorrendo uma distância total de 6mm (figura 3.15).

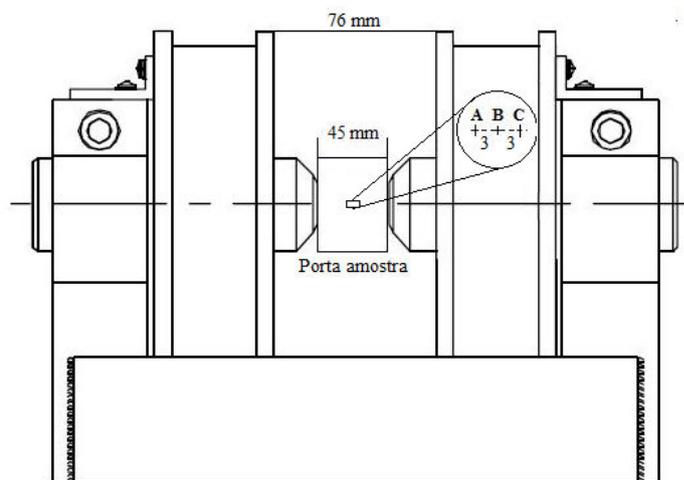


Figura 3.15 - Esquema da região espacial onde foi realizada a calibração do campo magnético gerado pelo eletroímã utilizado.

A figura 3.16 apresenta a curva de calibração do campo magnético, como função da corrente fornecida pela fonte de corrente, para os três pontos descritos. Note que o espaçamento entre os valores de corrente utilizada na varredura do campo magnético não é homogêneo. Esta distribuição para os valores de corrente foi escolhida com dois objetivos:

- (i) Estudar com maior precisão o comportamento do efeito de MR para baixos valores de campo magnético.
- (ii) Durante a medição da MR, reduzir o tempo de aplicação de tensão sobre o dispositivo para minimizar a sua degradação térmica.

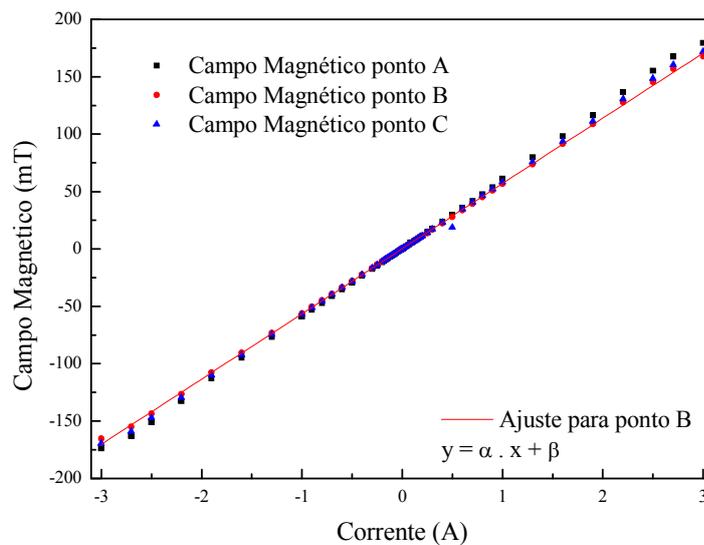


Figura 3.16 - Curva de calibração do campo magnético contínuo para os pontos A, B e C.

### 3.3.4. O amplificador *Lock-in*

O amplificador *Lock-in* foi inventado pelo físico Robert. H. Dicke que fundou a companhia Princeton Applied Research. Em geral este tipo de amplificador é usado em sistemas de obtenção de sinais na presença de ruídos, como medidor de fase e como analisador de espectro.

Todo amplificador do tipo *Lock-in* tem como princípio de funcionamento a detecção sensível de fase (*Phase-sensitive Detector* - PSD). A PSD é obtida a partir da detecção da diferença de fase entre dois sinais: um sinal de referência interno ou externo e um sinal de entrada (originado na amostra estudada). O sinal de entrada no amplificador *Lock-in* está modulado com a frequência do sinal de referência, no entanto, o sinal de saída do amplificador *Lock-in* é contínuo. Este resultado é obtido a partir da integração, no tempo, do produto dos sinais de onda de entrada e referência que fornece como resultado um valor médio de saída igual a zero para o caso de uma defasagem de  $90^\circ$  entre os sinais de entrada e referência e um valor médio máximo para o caso de uma defasagem de  $0^\circ$  (em fase) entre os sinais de entrada e referência.

A figura 3.17 mostra o diagrama de blocos simplificado de um amplificador *Lock-in*. Neste esquema, o equipamento irá amplificar somente o sinal desejado (em fase) apesar a existência de outros sinais (fora de fase). Além disso, outros componentes são utilizados a fim de aprimorar a qualidade dos sinais envolvidos como, por exemplo, um pré-amplificador na entrada do amplificador *Lock-in*, filtros do tipo rejeita-banda, passa-baixa, etc.

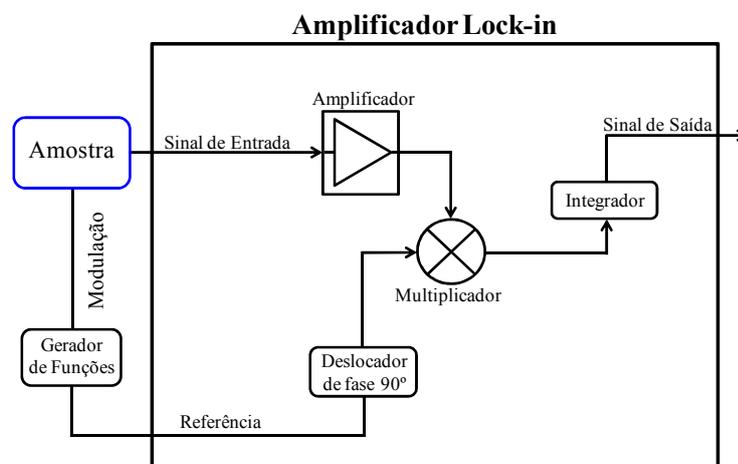


Figura 3.17 - Configuração simplificada para medição de uma amostra utilizando o amplificador *Lock-in*. Modificado de [53].

Neste trabalho, foi utilizado o amplificador *Lock-in* EG&G Princeton Applied Research modelo 5210 (figura 3.18). A aquisição de dados foi realizada utilizando o software disponibilizado pela Signal Recovery.



Figura 3.18 - Foto do amplificador *Lock-in* utilizado.

### 3.3.5. Medição do efeito de MR nos dispositivos orgânicos

O sistema implementado neste trabalho, para a medição do efeito de magnetoresistência nos dispositivos orgânicos, é apresentado na figura 3.19. O dispositivo é colocado no interior da bobina CA (3) que é fixada entre os pólos do eletroímã (1). O sinal de saída do gerador de funções (5) é amplificado (3) antes de chegar à bobina CA e a referência do gerador é conectada à referência do amplificador *Lock-in* (4). Simultaneamente, é aplicada uma tensão constante (6) e um campo magnético contínuo (2) sobre o dispositivo.

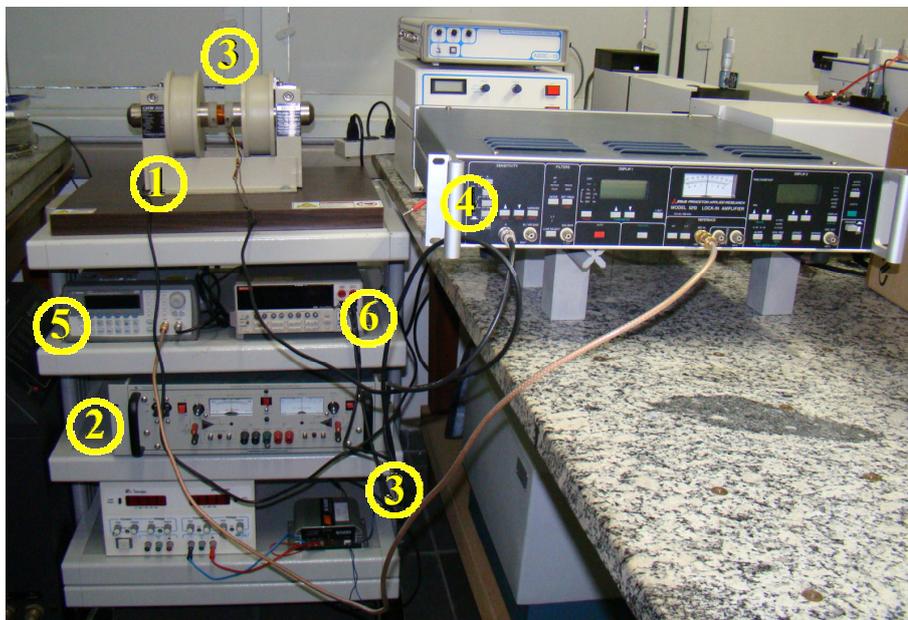


Figura 3.19 - Sistema de medição do efeito de magnetoresistência nos dispositivos orgânicos: 1 - Eletroímã; 2 - Fonte de corrente; 3 - Amplificador e bobina de campo magnético alternado; 4 - Amplificador *Lock-in*; 5 - Gerador de funções; 6 - Fonte de tensão contínua;

Para cada valor de tensão aplicada, é medida a variação da resistência do dispositivo como função do campo magnético contínuo aplicado.

A figura 3.20 mostra um exemplo do gráfico da variação percentual da corrente ( $\Delta I/I_0$ ) no dispositivo como função do campo magnético contínuo aplicado, num dispositivo orgânico produzido neste trabalho, para diferentes valores de tensão constante aplicada. Para este caso, o dispositivo é do tipo tricamada e o composto NPB foi utilizado como camada transportadora de buracos (CTB) enquanto que o composto  $Alq_3$  foi utilizado como camada emissora (CE) e camada transportadora de elétrons (CTE).

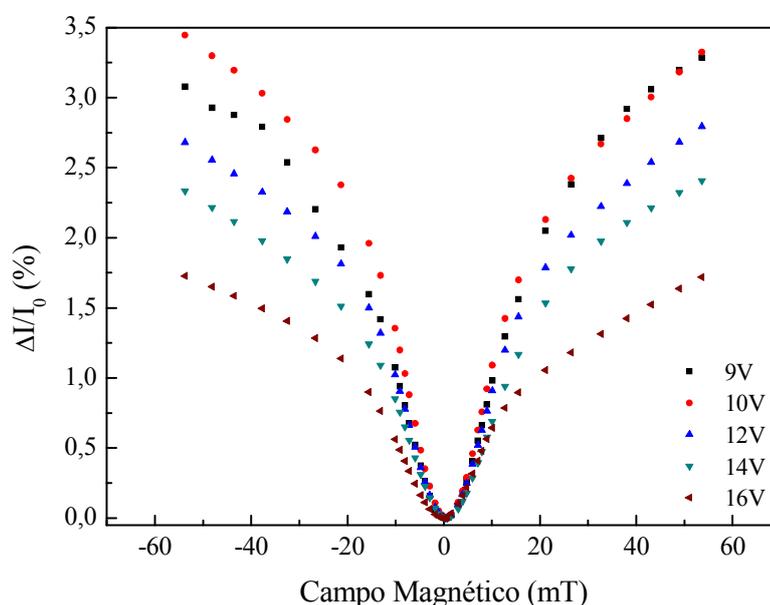


Figura 3.20 - Efeito de MR em um dispositivo orgânico produzido neste trabalho de mestrado. As curvas são obtidas para diferentes valores de tensão aplicada sobre o dispositivo.

A utilização da técnica TMCM descrita acima é crucial para a medição do efeito de MR nos dispositivos orgânicos, visto que a corrente de deriva neles impossibilita a medição de  $\Delta I/I_0$  com precisão, sobretudo em um sistema exposto à atmosfera. Com o objetivo de exemplificar o importante papel da TMCM, na medição da MR, a figura 3.21 mostra um gráfico da variação percentual da corrente no circuito em função do campo magnético contínuo aplicado, devido ao efeito de MR, para um valor fixo de tensão aplicada em um dispositivo orgânico. Em destaque pode-se observar a variação percentual da corrente no circuito devido ao efeito de MR. Todavia, é fácil ver que simultaneamente a esta variação existe uma diminuição contínua no valor da corrente em função do tempo devido

à deriva no dispositivo. Esta superposição de efeitos de variação na corrente é indesejada, sobretudo para o caso no qual a variação  $\Delta I/I_0$  é pequena, de forma que a diminuição da corrente devido à deriva se torna um ruído no sistema que interfere na medição do efeito de MR.

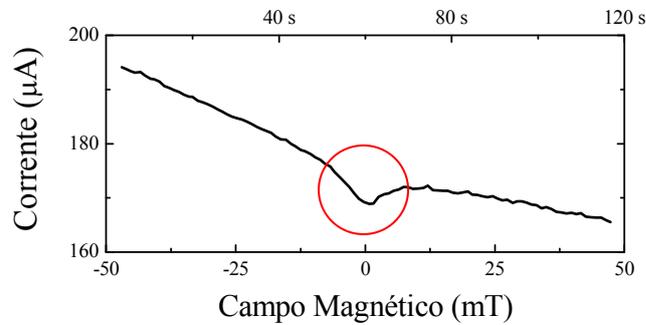


Figura 3.21 - Gráfico do efeito de MR medido em um dispositivo orgânico sem a utilização da TCM.

Com a utilização da técnica de modulação do campo magnético este problema é resolvido (figura 3.22), visto que com a aplicação do campo magnético alternado sobreposto ao campo magnético contínuo é possível detectar o sinal de MR que se encontra em uma frequência específica (frequência de oscilação do campo alternado). Como já discutido no capítulo anterior, o ponto central dos modelos de explicação do efeito de MR nos SO é a interação do campo magnético contínuo aplicado com spin da carga elétrica e o campo hiperfino das moléculas da camada ativa do dispositivo. Do ponto de vista de escala de tempo, é reportado na literatura que a frequência de interação dos spins das cargas com o campo hiperfino é da ordem de  $10^8$  Hz [37].

Este valor é muito maior que a frequência de oscilação do campo alternado aplicado (centenas de Hz). Portanto, em princípio podemos afirmar que não existe qualquer tipo de interferência do campo magnético alternado aplicado no mecanismo responsável do efeito de MR nos SO.

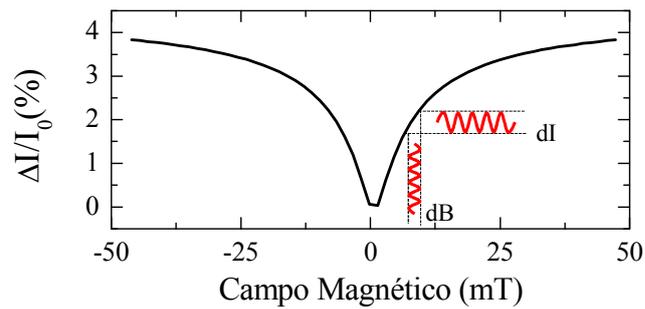


Figura 3.22 - Gráfico do efeito de MR medido em um dispositivo orgânico com a utilização da TMCM; dB é a amplitude do campo magnético alternado e dI é amplitude da variação de corrente no dispositivo medida no amplificador *Lock-in*.

A figura 3.23 apresenta o gráfico de dI/dB em função de B aplicado. Este gráfico é construído a partir da medição do efeito de MR com a técnica de modulação do campo magnético onde o valor de dI é o sinal de saída do amplificador *Lock-in* e dB é a amplitude do campo magnético alternado. O gráfico  $\Delta I/I_0$  em função de B é obtido a partir da integral da curva deste gráfico .

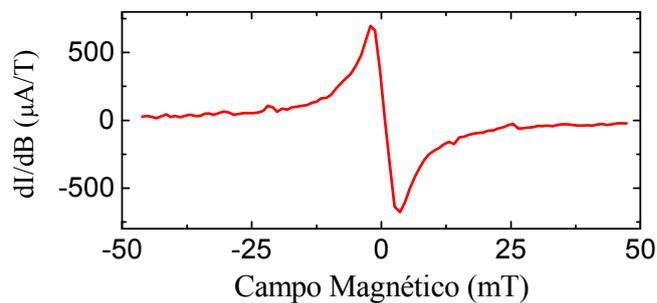


Figura 3.23 - O efeito de MR em dispositivos orgânicos utilizando a técnica de modulação do campo magnético.

Note que no gráfico da figura 3.23 a existência de uma simetria com respeito ao valor zero de campo magnético contínuo aplicado. Além disso, na ausência deste campo não há variação de corrente no dispositivo. É importante destacar que a faixa de campo magnético para o qual o efeito de MR apresenta seu valor máximo (baixo valor de campo) é a região de melhor resposta do dispositivo, onde é possível ver que uma pequena mudança no valor de campo magnético produz uma grande mudança no valor da amplitude da variação da corrente no dispositivo.