

## 4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos sobre o efeito da magnetoresistência (MR) em dispositivos orgânicos, realizados neste trabalho de mestrado, utilizando o aparato experimental cujo esquema é apresentado na figura 4.1.

No primeiro foi estudada a influência dos parâmetros do sistema de medição implementado sobre o efeito de MR nos dispositivos. Os parâmetros investigados foram:

- (i) A amplitude do campo magnético alternado.
- (ii) O ângulo entre o plano do substrato e a direção do campo magnético contínuo ( $\theta$ ).
- (iii) O valor da frequência de oscilação do campo magnético alternado.

No segundo estudo foi investigada a influência da utilização de diferentes materiais na construção dos dispositivos.

Finalmente, no terceiro foi estudada a influência da degradação dos dispositivos.

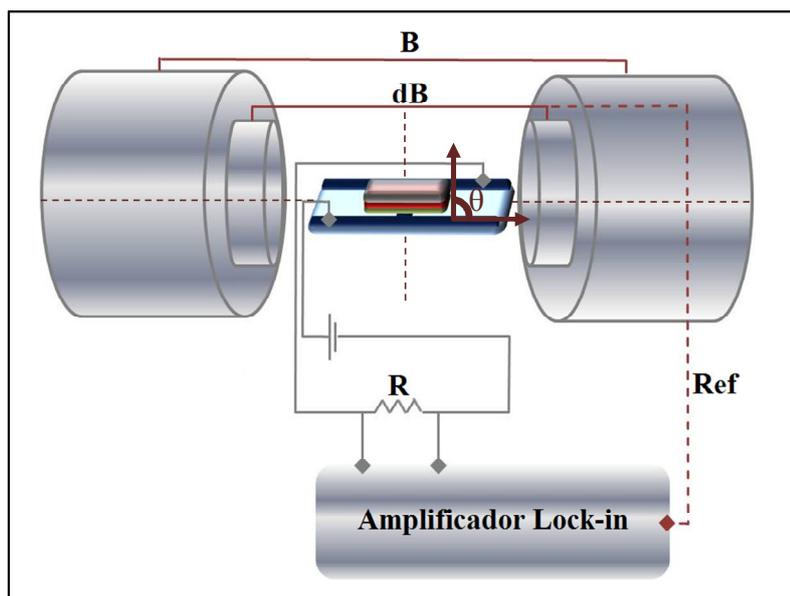


Figura 4.1 - Esquema do sistema de medições do efeito de MR nos dispositivos orgânicos.

#### 4.1. Teste do sistema de medição do efeito de MR à temperatura e pressão ambientes

Diferentemente dos trabalhos reportados na literatura, todas as medições do efeito de MR deste trabalho foram realizadas à temperatura e pressão ambientes. Além disso, todos os dispositivos sofreram exposição à atmosfera devido a limitações existentes no sistema de produção dos dispositivos.

Após a implementação do sistema, foi realizada a medição do efeito de MR em um dispositivo com estrutura semelhante ao reportado na literatura [**Erro! Indicador não definido.**] a fim de testar o seu bom funcionamento.

Para esta medição, a arquitetura do dispositivo e os parâmetros do sistema utilizados foram:

Dispositivo 1 - ITO(150nm)/PEDOT(60nm)/Alq<sub>3</sub>(120nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

Tensão ( $V_0$ ) aplicada sobre o dispositivo = 10V.

$\theta = 0^\circ$ .

Frequência de oscilação do campo magnético alternado ( $f$ ) = 125Hz.

Amplitude do campo magnético alternado (dB) = 6mT.

A figura 4.2 mostra o diagrama rígido de energia do dispositivo 1, que permite avaliar se processo de injeção de cargas no dispositivo promove a formação de éxcitons na camada emissora (CE).

Veja que para ocorrer a injeção de buracos no orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) da camada de Alq<sub>3</sub> é necessário superar as barreiras de potencial de valores 0,5eV para a interface ITO/PEDOT e 0,6eV para a interface PEDOT/Alq<sub>3</sub>. Por outro lado, os valores das barreiras de potencial que a serem superadas para a injeção de elétrons no orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) da camada de Alq<sub>3</sub> são de 0,9eV na interface ITO/PEDOT e de 1eV na interface PEDOT/Alq<sub>3</sub>. Estes valores são mais altos e por isso, este processo é altamente improvável. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para a injeção de elétrons no nível LUMO da camada de Alq<sub>3</sub> através da camada de fluoreto de lítio/alumínio.

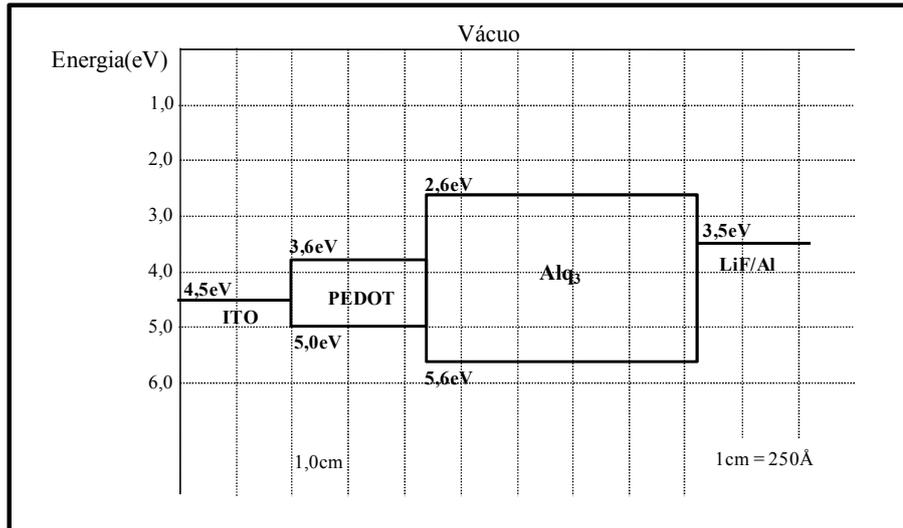


Figura 4.2 - Diagrama rígido de energia do dispositivo 1.

A figura 4.3 mostra o gráfico  $dI/dB$  ( $\mu A/T$ ) em função do campo magnético contínuo (B) aplicado para o dispositivo acima. Os dados obtidos no *Lock-in* (dV) são convertidos em corrente (dI) e divididos pelo valor da amplitude do campo magnético alternado (em Tesla).

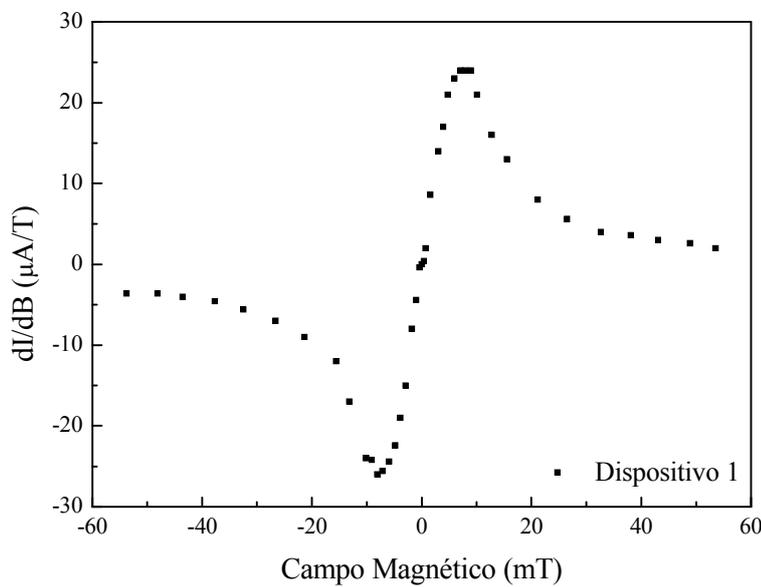


Figura 4.3 - Gráfico  $dI/dB$  em função do campo magnético contínuo aplicado para o dispositivo 1.

É evidente que o efeito de MR neste dispositivo apresenta simetria em torno do valor zero de campo magnético. Além disso, para altos valores de campo magnético a corrente  $\Delta I$  no circuito não é zero. Este comportamento foi observado nos outros dispositivos produzidos e suas causas serão discutidas adiante.

A partir da integral analítica do gráfico da figura 4.3, obtida através de uma rotina em MatLab descrita no apêndice, é possível obter o gráfico da variação percentual da corrente no dispositivo,  $\Delta I/I_0(\%)$ , em função do campo magnético contínuo aplicado (figura 4.4). A curva  $\Delta I/I_0(\%)$  em função de  $B$  pode ser ajustada pela seguinte lei:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = A \cdot \frac{B^2}{(|B| + B_0)^2} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde  $A$  e  $B_0$  são constantes.

O parâmetro  $B_0$  é de grande valor para a compreensão do efeito de MR nos dispositivos orgânicos, visto que está diretamente relacionado com o cálculo do campo hiperfino da molécula orgânica. De fato, alguns trabalhos reportam na literatura que a magnitude de  $B_0$  é cerca de duas vezes o valor do campo hiperfino [36, 37]. Neste trabalho de mestrado, foram calculados os valores de  $B_0$  para as curvas  $\Delta I/I_0$  em função de  $B$  nos estudos desenvolvidos, que serão apresentados neste capítulo.

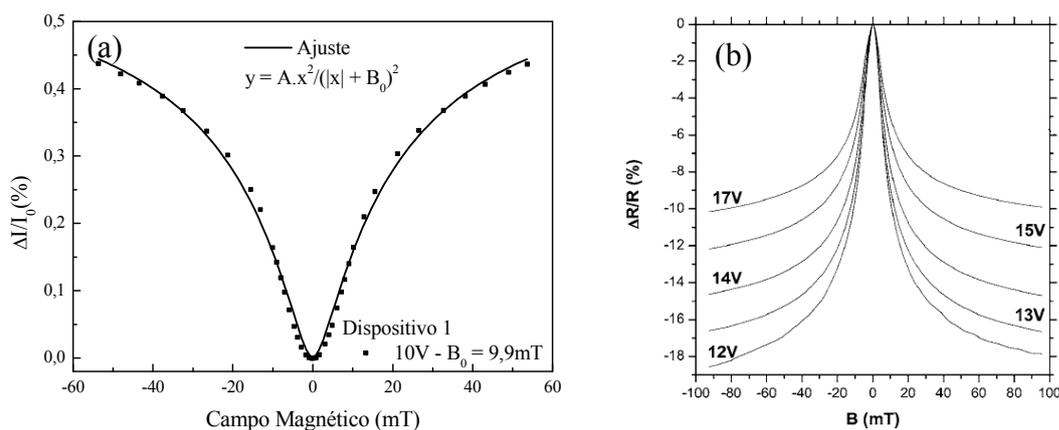


Figura 4.4 – (a) Gráfico do efeito de MR no dispositivo 1. (b) Gráfico da MR para o dispositivo reportado na literatura. Modificado de [35].

A partir da comparação dos resultados obtidos com os dados reportados na literatura (figura 4.4), é possível concluir que o sistema de medições de MR implementado funciona. No entanto, os valores de  $\Delta I/I_0$  encontrados para este dispositivo são uma ordem de grandeza menores que os reportados na literatura. Uma possível explicação para este fato seria a influência da exposição atmosférica sofrida pelos dispositivos produzidos que poderia diminuir consideravelmente a magnitude do efeito de magnetoresistência. Por outro lado, vemos que o valor do parâmetro  $B_0 = 9,9\text{mT}$  obtido no ajuste da figura 4.4 está em acordo com os valores reportados na literatura, que fica entre  $5\text{mT}$  e  $10\text{mT}$  [36, 54].

#### **4.1.1. Investigação da relação sinal-ruído no sistema de medição do efeito de MR nos dispositivos orgânicos**

Para realizar a medição do efeito de magnetoresistência é necessário eliminar todo tipo de sinal indesejado sobrepostos ao sistema. Acreditamos que existem duas fontes de sinal espúrio no sistema implementado que podem apresentar interferência de forma a prejudicar a medição da MR:

- (i) ruídos da rede elétrica.
- (ii) corrente induzida no circuito do dispositivo (fios, resistor e dispositivo) devido à bobina.

##### **4.1.1.1. Ruídos da rede elétrica**

Para identificar a fonte responsável pelo sinal espúrio sobreposto ao sinal de medida ( $dI$ ) é preciso lembrar que o sinal medido pelo amplificador *Lock-in* é alternado e possui a mesma frequência de referência do gerador de funções. Como mencionado na seção 3.3, neste trabalho escolhemos trabalhar com frequências na faixa das centenas de Hertz. Sendo assim, medimos o espectro do ruído no laboratório em diferentes configurações do sistema a fim de escolher o valor de frequência de trabalho mais adequado.

Na figura 4.6, a linha em preto é o espectro do ruído medido com todos os equipamentos do sistema conectados, porém desligados. Já a linha em vermelho é o espectro de tensão da rede com todos os equipamentos do sistema ligados. Na figura estão indicadas algumas regiões convenientes para a escolha da frequência de trabalho visto que não há grandes picos da rede. Após diversos testes realizados, dentro dos possíveis valores de frequência escolhemos trabalhar com: 43Hz, 125Hz, 177Hz, 265Hz e 715Hz.

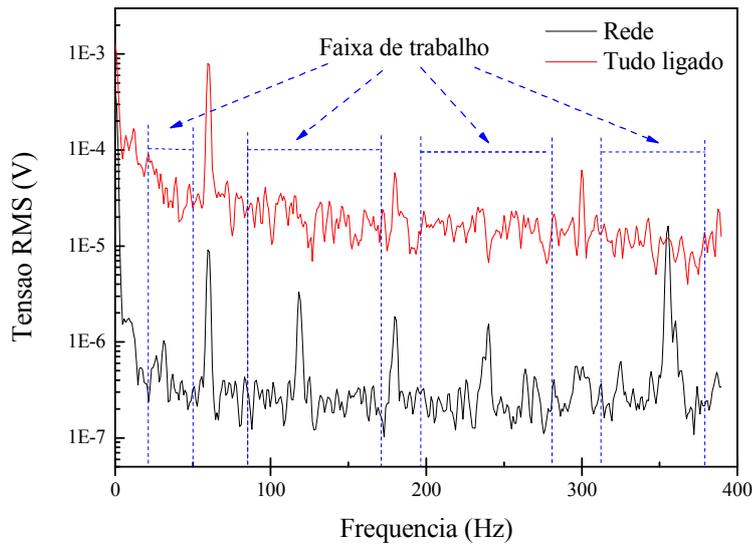


Figura 4.5 - Espectro do ruído, no laboratório, utilizado para diferentes configurações de funcionamento do sistema de medição.

#### 4.1.1.2. Corrente induzida pela bobina de campo alternado

A outra possível fonte de sinal espúrio no sistema é a indução de uma corrente no circuito do dispositivo devido à bobina porta-amostra

. A partir das equações de indução de Faraday-Lenz e de fluxo magnético, é fácil verificar que para a faixa de frequência de trabalho escolhida, o valor deste sinal é da ordem de  $300\mu\text{V}$ :

$$\varepsilon = -\frac{d\phi_{\text{mag}}}{dt} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

onde  $\varepsilon$  é a força eletromotriz induzida e  $\phi_{\text{mag}}$  é o fluxo magnético gerado pelo campo magnético da bobina ( $B_{\text{bob}}$ ).

Para a bobina 1 apresentada na figura 3.11 da seção 3.3.2. O campo magnético é dado por:  $B_{\text{bob}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{sen}(\omega t)$  (T, s). Portanto, o fluxo magnético calculado que atravessa o interior da bobina é  $\varphi_{\text{mag}} = 1 \times 10^{-6} \text{sen}(\omega t)$  (T, m<sup>2</sup>). Utilizando um valor da frequência de oscilação do campo magnético na bobina igual a 265Hz, o valor de pico da força eletromotriz induzida alternada será de 266μV.

Para assegurar que o sinal medido é de fato devido à corrente induzida pela bobina e não devido a outros efeitos causados pelo próprio dispositivo, o circuito do dispositivo orgânico foi substituído por um novo circuito do tipo RC. Visto que a estrutura dos OLEDs produzidos é formada por uma sobreposição de diferentes camadas orgânicas entre dois eletrodos, podemos fazer a descrição de seu comportamento elétrico através do comportamento elétrico de um capacitor de placas paralelas preenchido com um material orgânico com constante dielétrica efetiva  $\epsilon_{\text{ef}}$  (figura 4.7).

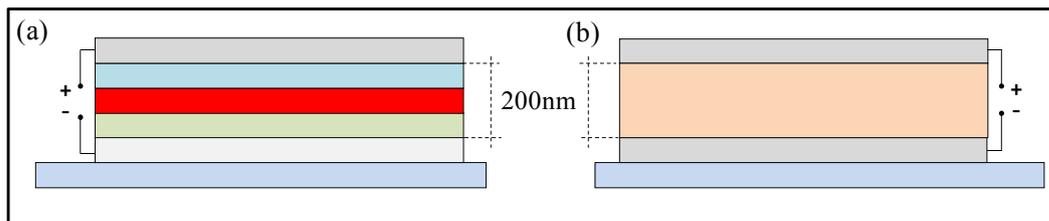


Figura 4.6 - (a) Dispositivo orgânico com três camadas orgânicas. (b) Capacitor de placas paralelas com uma única camada orgânica com constante dielétrica é  $\epsilon_{\text{ef}}$ .

A capacitância de um capacitor de placas paralelas é dada por:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_{\text{ef}} \frac{A}{d} \quad (\text{Eq.4.3})$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo, A é a área ativa do dispositivo e d é a espessura média das camadas orgânicas.

A constante dielétrica efetiva  $\epsilon_{\text{ef}}$  pode ser obtida a partir da sua relação com o índice de refração:

$$n = \sqrt{\epsilon_{\text{ef}} \cdot \mu_{\text{ef}}} \quad (\text{Eq.4.4})$$

onde  $\mu_{\text{ef}}$  é a permeabilidade magnética efetiva da camada orgânica.

Visto que os materiais utilizados são considerados não magnéticos, vamos assumir que  $\mu_{ef} = 1$ . Além disso, o valor típico do índice de refração para os materiais orgânicos utilizados neste trabalho está em torno de  $n = 2$ . Logo, o valor da constante dielétrica efetiva da camada orgânica calculado foi  $\epsilon_{ef} = 4$ .

Assumindo que a área ativa dos dispositivos é de  $1,5\text{mm}^2$  e que sua espessura típica é de  $200\text{nm}$ , para o novo circuito construído utilizamos um capacitor de capacitância  $C = 100\text{nF}$ . Com este circuito foi medido um sinal em tensão devido à corrente induzida no circuito para diferentes valores de frequência do campo magnético alternado (Tabela 7).

Tabela 5 - Intensidade do sinal (em volt) induzido pela bobina em função da frequência do campo magnético alternado.

Frequência (Hz)	Intensidade do sinal (Vp)
27	$1,5 \cdot 10^{-6}$
43	$2,2 \cdot 10^{-6}$
107	$6,0 \cdot 10^{-6}$
265	$4,8 \cdot 10^{-5}$
375	$1,3 \cdot 10^{-5}$
473	$1,3 \cdot 10^{-4}$
535	$1,8 \cdot 10^{-4}$
715	$3,5 \cdot 10^{-4}$

É evidente que a intensidade do sinal cresce com o aumento do valor da frequência na bobina. Por isso a influência causada por este sinal sobre a medição do efeito de MR se torna crítica para o caso em que a magnitude do efeito de MR é da ordem de microvolts. Já para o caso em que a intensidade do sinal de MR é maior ou igual que unidades de milivolts, este sinal se torna desprezível e não afeta a medição da MR nos dispositivos orgânicos.

#### 4.1.2. Estudo da reprodutibilidade do efeito de MR nos dispositivos utilizados

Durante este trabalho mestrado, diversos dispositivos orgânicos foram produzidos com o objetivo de investigar o efeito de magnetoresistência. Sendo assim, o grau de reprodutibilidade deste efeito, para um mesmo tipo de dispositivo, é um parâmetro de grande importância para validar qualquer estudo realizado. Um fator determinante para obtenção de um alto grau de reprodutibilidade é a arquitetura do dispositivo. De fato os dispositivos produzidos com os materiais PEDOT e CuPc como camada transportadora de buracos (CTB) não apresentaram grande reprodutibilidade. Por outro lado, os dispositivos produzidos com os materiais NPB, TPD e MTCD como CTB apresentaram maior reprodutibilidade. O problema de reprodutibilidade mencionado está relacionado com os processos de fabricação dos dispositivos. Como ilustração qualitativa deste fato, a figura 4.8 mostra o efeito de MR para dois dispositivos iguais, produzidos com uma diferença de seis meses.

A arquitetura do dispositivo e os parâmetros do sistema utilizados foram:

Dispositivo 2 - ITO(150nm)/NPB(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

$V_0 = 10V$ .

$\theta = 0^\circ$ .

$f = 265Hz$ .

$dB = 6mT$ .

É importante destacar que os resultados apresentados não estão na ordem cronológica deste trabalho de mestrado e por isso algumas vezes a arquitetura do dispositivo e os valores dos parâmetros do sistema são diferentes. A figura 4.9 mostra o diagrama rígido de energia do dispositivo 2, cujo o material utilizado como camada transportadora de buracos foi o NPB. Este dispositivo apresenta maior estabilidade elétrica, e sua reprodutibilidade é maior quando comparada com a produção do dispositivo 1. É fácil ver que para este dispositivo a formação do éxciton também ocorre majoritariamente na camada de Alq<sub>3</sub>.

A figura 4.9 mostra o efeito de MR medido para dois dispositivos de mesma arquitetura construídos em diferentes momentos.

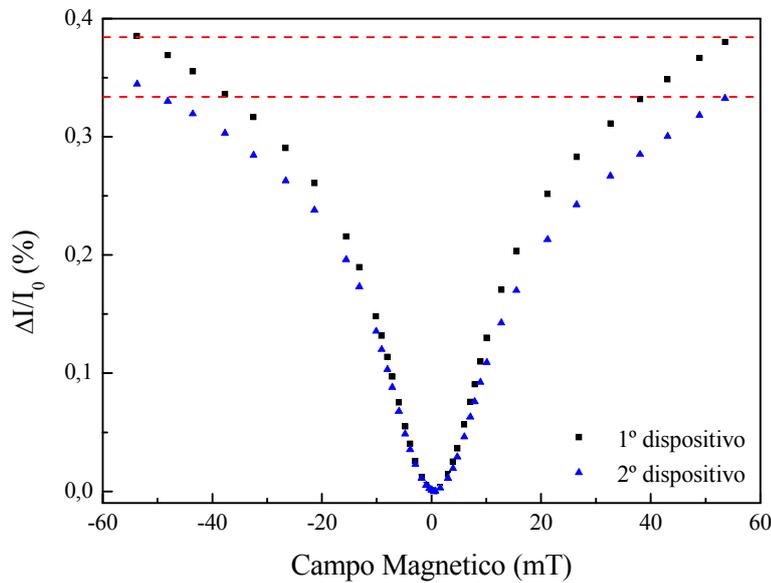


Figura 4.7 - Gráfico do efeito de MR medido em dois dispositivos com a mesma arquitetura construídos com intervalo de seis meses.

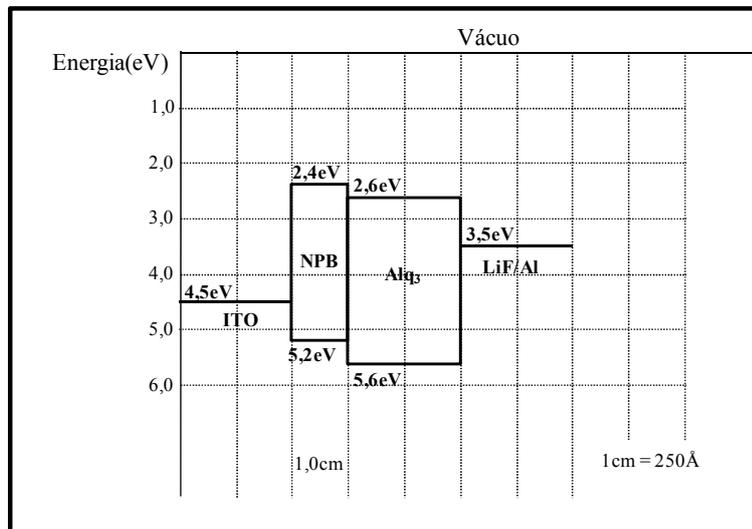


Figura 4.8 - Diagrama rígido de energia do dispositivo 2.

É possível ver no gráfico da figura 4.8 que a diferença entre os valores de máxima variação percentual da corrente para os dois dispositivos é de aproximadamente 0,05%. De fato, mesmo para diferentes tipos de dispositivos produzidos neste trabalho de mestrado, o valor desta diferença não muda de forma significativa.

## 4.2. Investigação da influência da amplitude do campo magnético alternado sobre o efeito de MR nos dispositivos orgânicos

Como discutido no capítulo anterior, com a técnica de modulação do campo magnético (TMCM) podemos detectar o efeito de magnetoresistência em um dispositivo orgânico através da varredura do campo magnético contínuo utilizando um campo magnético alternado sobreposto. Portanto, a escolha da amplitude deste campo alternado é um parâmetro relevante para esta medição.

A partir da análise da figura 3.22 (seção 3.3.5), é fácil compreender que se a amplitude do campo magnético alternado for grande, a varredura sobre o campo magnético contínuo será para uma grande faixa e a medição do efeito de MR terá uma resolução baixa. Por outro lado, se a amplitude do campo magnético alternado for pequena, a varredura sobre o campo magnético contínuo será pequena e a medição terá alta resolução. Por isso, neste estudo foram construídas curvas  $\Delta I/I_0$  em função de B para diferentes valores de dB (figura 4.11). Para esta medição a arquitetura do dispositivo e os parâmetros do sistema utilizados foram:

Dispositivo 3 - ITO(150nm)/PEDOT(100nm)/Alq<sub>3</sub>(120nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

$V_0 = 15V$ .

$\theta = 0^\circ$ .

$f = 125Hz$ .

A figura 4.10 mostra o diagrama rígido de energia do dispositivo 3, cujo o material utilizado como camada transportadora de buracos foi o PEDOT.

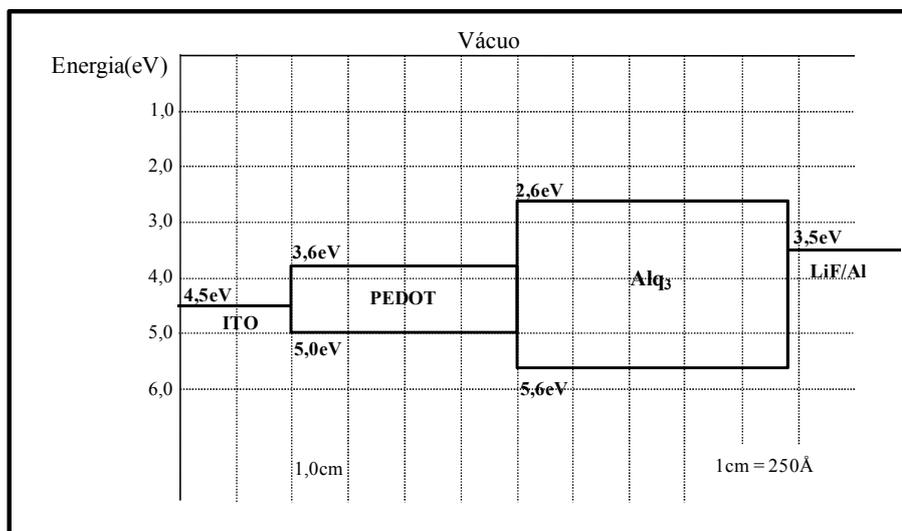


Figura 4.9 - Diagrama rígido de energia do dispositivo 3.

O gráfico da figura 4.11 apresenta o comportamento do efeito de magnetoresistência nos dispositivos orgânicos produzidos como função do valor da amplitude do campo magnético alternado. De uma forma geral, a inclinação da curva  $\Delta I/I_0$  em função de B para a faixa de campo magnético contínuo de -10mT até +10mT é diretamente proporcional ao valor de dB. Quando a amplitude do campo alternado é igual a 1mT, a sensibilidade do dispositivo ao campo magnético contínuo é grande e a inclinação da curva é menor que para o caso em que amplitude do campo alternado é igual 10mT, por exemplo.

No entanto, para a faixa de valores de campo magnético contínuo maiores que  $\pm 20$ mT este comportamento muda e a curva  $\Delta I/I_0$  em função de B para dB = 10mT possui maior inclinação e sensibilidade.

Este comportamento da MR observado para altos valores de B é interessante e novos estudos devem ser realizados a fim de entender melhor a dependência da MR nos dispositivos produzidos com a amplitude do campo alternado.

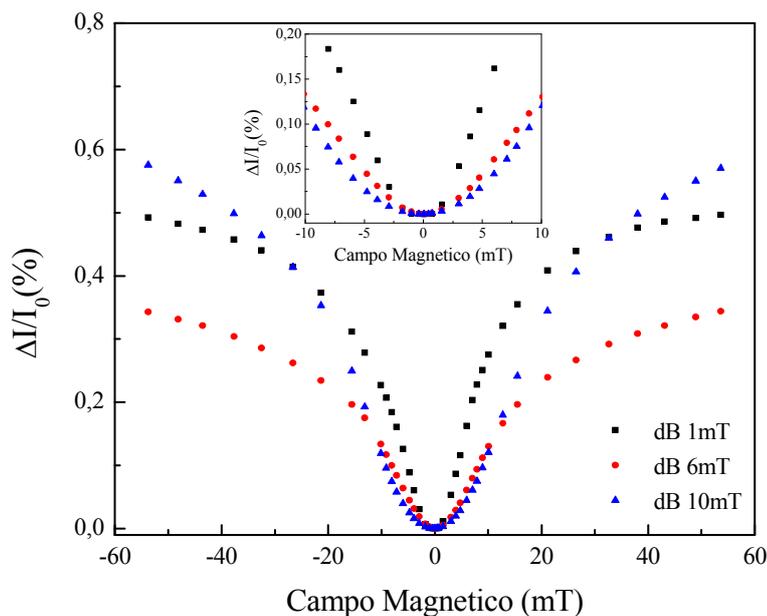


Figura 4.10 - Gráfico da influência do valor de dB sobre a MR nos dispositivos orgânicos.

### 4.3. Influência do ângulo $\theta$ sobre o efeito de magnetoresistência nos dispositivos orgânicos

Muitos dos trabalhos reportam que a MR nos SO não depende do ângulo entre o plano do substrato onde o dispositivo foi construído e a direção do campo magnético contínuo. Contudo, em nenhum trabalho publicado, um estudo mais completo é apresentado. Por isso, pensamos em realizar este estudo com dois objetivos principais:

- (i) Assegurar que o sistema implementado não introduz nenhum tipo de dependência angular sobre a medição do efeito de MR.
- (ii) Tentar compreender totalmente esta não dependência angular nos dispositivos orgânicos para o sistema construído.

Neste estudo foram construídas curvas  $\Delta I/I_0$  em função de B para diferentes valores do ângulo  $\theta$ , de acordo com duas configurações (figura 4.13). A arquitetura do dispositivo e os parâmetros do sistema utilizados foram:

Dispositivo 4 - ITO(150nm)/NPB(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

$V_0 = 10V$ .

$f = 43Hz$ .

$dB = 6mT$ .

O valor de frequência  $f = 43Hz$  escolhido minimiza os efeitos de interferência na medição da magnetoresistência. A figura 4.12 mostra o diagrama rígido de energia do dispositivo 4, cuja arquitetura é idêntica ao dispositivo 2.

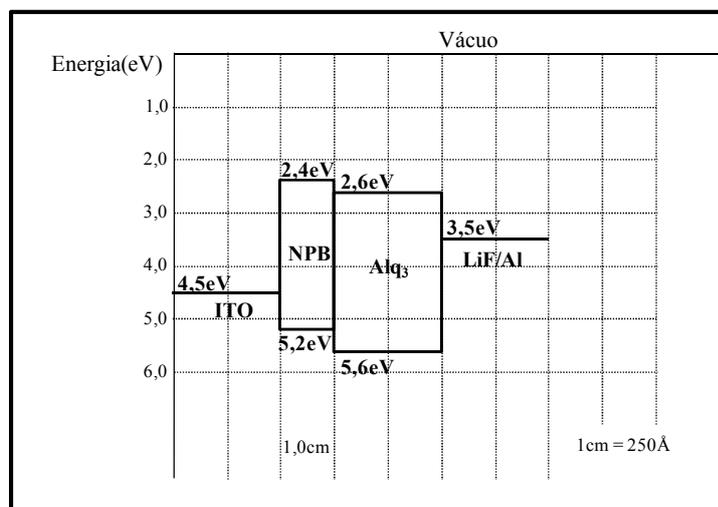


Figura 4.11 - Diagrama rígido de energia do dispositivo 4.

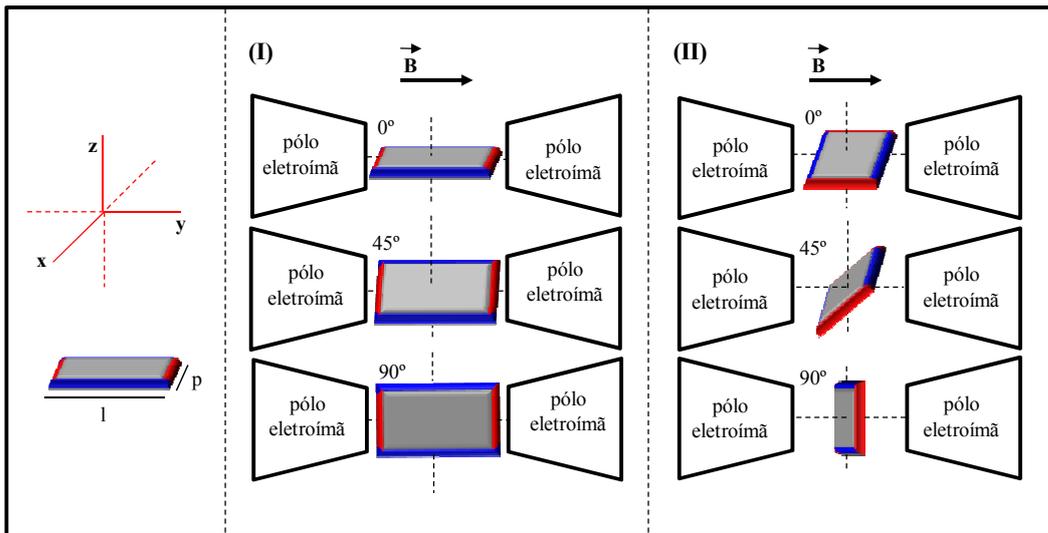


Figura 4.12 - Esquema das duas configurações utilizadas para o estudo da influência do ângulo entre o plano do dispositivo e o campo magnético contínuo aplicado.

A partir da análise dos gráficos das figuras 4.14 e 4.15 é fácil ver que não existe dependência angular no processo de medição da MR dentro dos limites de detecção do sistema implementado.

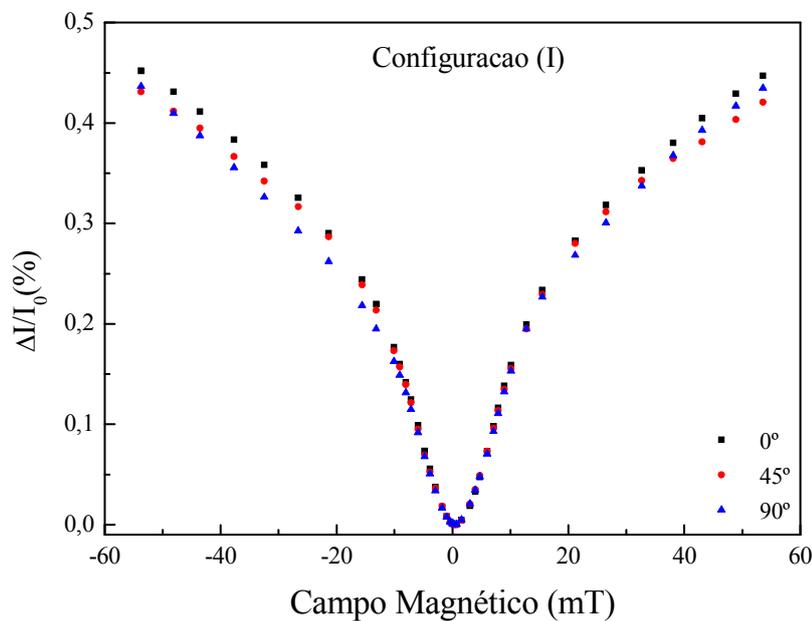


Figura 4.13 - Gráfico da dependência do efeito de MR sobre o ângulo  $\theta$  para a configuração (I).

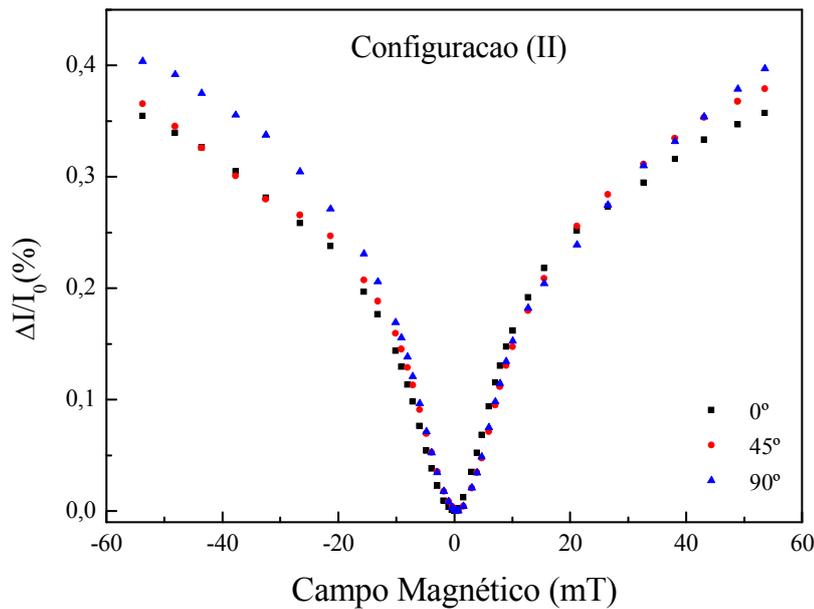


Figura 4.14 - Gráfico da dependência do efeito de MR sobre o ângulo  $\theta$  para a configuração (II).

Os gráficos das figuras 4.14 e 4.15 mostram que existe uma diferença entre os valores de  $\Delta I/I_0$  para as curvas de  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $90^\circ$ , nas configurações (I) e (II). Esta diferença é devida à degradação dos dispositivos causada pela passagem de corrente e pode ser desprezada. Para assegurar esta hipótese, um novo dispositivo foi construído e o efeito de MR foi medido. A figura 4.16 apresenta cinco curvas  $\Delta I/I_0$  em função de  $B$  medidas para consecutivamente, totalizando um intervalo de tempo de medição de 60min desde a primeira até a última medição. A arquitetura do dispositivo construído e os parâmetros do sistema utilizados foram:

Dispositivo 5 - ITO(150nm)/NPB(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

$V_0 = 10V$ .

$f = 265Hz$ .

$dB = 6mT$ .

O diagrama rígido de energia do dispositivo 5 é similar ao apresentado para o dispositivo 4.

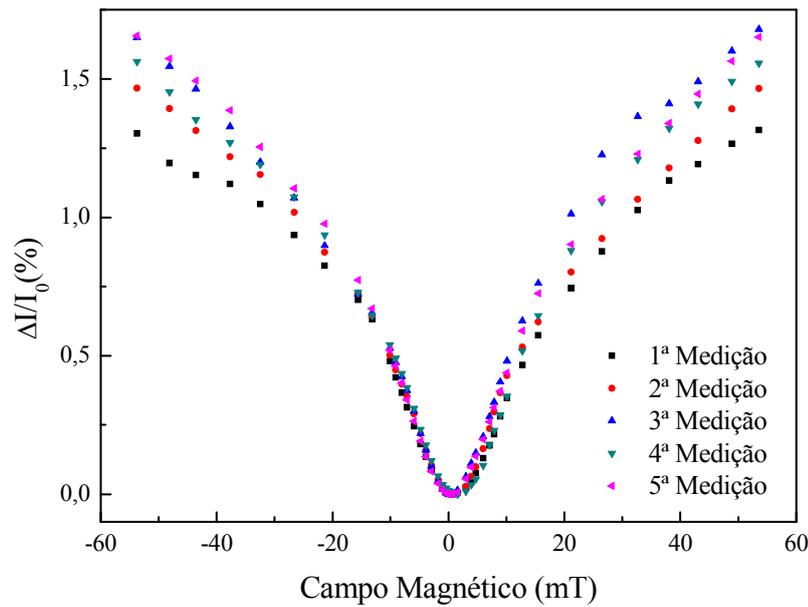


Figura 4.15 - Efeito da MR medido cinco vezes consecutivas para o dispositivo 5.

No gráfico da figura 4.16 vemos que a diferença máxima entre os valores da MR da primeira medição e da quinta medição é de aproximadamente 0,3%. Este comportamento do efeito de MR no dispositivo construído reforça a afirmativa de que a diferença existente entre os valores de  $\Delta I/I_0$  nos gráficos das figuras 4.14 e 4.15 para as curvas de  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $90^\circ$  nas duas configurações apresentadas é causada por uma degradação das camadas orgânicas por passagem de corrente no dispositivo e pode ser desprezada.

#### 4.4. Investigação da influência da frequência de oscilação do campo magnético alternado sobre o efeito de MR nos dispositivos orgânicos

Como discutido na seção 3.5, a faixa de frequências do campo magnético alternado utilizado (centenas de Hz) é muito menor que a ordem de grandeza da frequência das interações responsáveis pelo efeito de magnetoresistência (GHz). Entretanto, com o objetivo de compreender a dependência da MR com a frequência de oscilação do campo magnético alternado da bobina, foram construídas curvas  $\Delta I/I_0$  em função de B para diferentes valores de frequência. Para esta medição, a arquitetura do dispositivo construído e os parâmetros do sistema utilizados foram:

Dispositivo 6 - ITO(150nm)/NPB(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

$V_0 = 10V$ .

$\theta = 0^\circ$ .

$\delta B = 6mT$ .

O diagrama rígido de energia do dispositivo 6 é similar ao apresentado para o dispositivo 4.

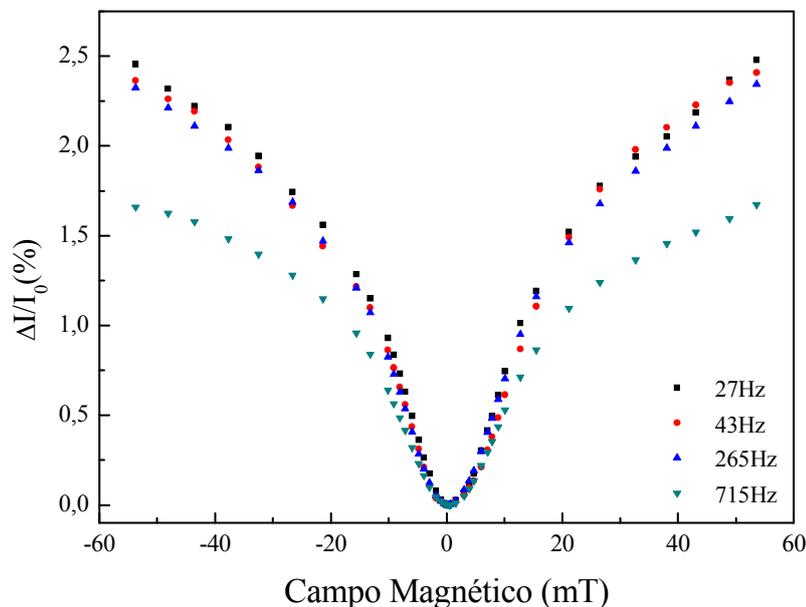


Figura 4.16 - Gráfico de  $\Delta I/I_0$  em função de B para diferentes valores de frequência com  $\delta B = 6mT$  e tensão aplicada de 10V.

O gráfico da figura 4.17 mostra que para valores acima de 300Hz, ocorre uma diminuição na magnitude da MR chegando a uma redução de até 0,1% para a frequência de 715Hz. Para a faixa de frequências de 20Hz até 300Hz, é possível realizar a medição da MR nos dispositivos produzidos sem a interferência de sinais espúrios. No entanto, o gráfico da figura 4.16 mostra que a variação máxima da magnitude da MR nos dispositivos produzidos é de 0,3%. Isso implica que o resultado obtido no estudo apresentado aqui pode não ter origem na influência da frequência de oscilação do campo alternado da bobina, mas sim na degradação por passagem de corrente no dispositivo. De fato um estudo mais completo e sistemático deve ser realizado para validar a afirmativa de que o efeito de magnetoresistência apresenta dependência com a frequência de oscilação da bobina, para o sistema de medições implementado.

Por outro lado, vale ressaltar que e os resultados apresentados no gráfico da figura 4.17 estão coerentes com os resultados publicados na literatura pelo grupo de B. Koopmans [52].

#### 4.5. Investigação do efeito de MR em função de diferentes camadas orgânicas

Diversos trabalhos na literatura reportam que a origem do efeito de MR nos dispositivos orgânicos é devido a interações na camada emissora (CE). Tendo em vista esta afirmação, neste estudo foram realizadas medições do efeito de MR em dispositivos com diferentes arquiteturas com o propósito verificar esta dependência com a camada emissora. Dentre todos os dispositivos estudados destacam-se duas principais arquiteturas:

- (i) Uma estrutura na qual foram utilizados diferentes materiais como camada transportadora de buracos (CTB) e o material  $\text{Alq}_3$  foi utilizado como camada emissora e como camada transportadora de elétrons (CTE).
- (ii) Outra na qual o material PEDOT foi utilizado como CTB e dois diferentes complexos de terra rara foram utilizados como CE/CTE.

##### 4.5.1. Influência da camada transportadora de buracos

Como mencionado anteriormente, em todos os modelos propostos para explicar o efeito de MR nos SO, o ponto chave é a interação hiperfina das moléculas do material da CE com o campo magnético externo aplicado. No entanto, em nenhum trabalho é relatada a realização de um estudo sistemático da influência da CTB neste processo. De fato acreditamos que o estudo desta influência pode ser de grande importância para a compreensão do efeito de MR nos SO. Em geral, as estruturas moleculares dos materiais orgânicos utilizados na produção de uma heterojunção são semelhantes. Sendo assim, é natural se perguntar por que o processo de interação hiperfina das moléculas dos materiais da CTB não é relevante para originar o efeito de MR nos SO. Neste estudo foi investigada esta dependência.

Nossa suposição foi que a semelhança estrutural dos materiais orgânicos utilizados deveria ser refletida numa dependência do efeito de MR também com os materiais da CTB.

Para este estudo, a arquitetura do dispositivo construído e os parâmetros do sistema utilizados foram:

ITO(150nm)/X(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

$\theta = 0^\circ$ .

$f = 265\text{Hz}$ .

$\text{dB} = 6\text{mT}$ .

Para a camada transportadora de buracos os materiais **X** utilizados foram: NPB, TPD e MTCD. Estes materiais foram escolhidos devido à experiência de pesquisa em produção e desenvolvimento de OLEDs do nosso grupo. Vale destacar que o material MTCD foi obtido a partir de uma colaboração com o grupo do prof Sung Hoon Kim do *Department of Dyeing and Fishing, Kyungpook National University, Taegu, Korea*.

A partir disso, foram então construídos três dispositivos:

Dispositivo 7 - ITO(150nm)/NPB(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

Dispositivo 8 - ITO(150nm)/TPD(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

Dispositivo 9 - ITO(150nm)/MTCD(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

A figura 4.18 mostra o diagrama de energia rígido destes três dispositivos.

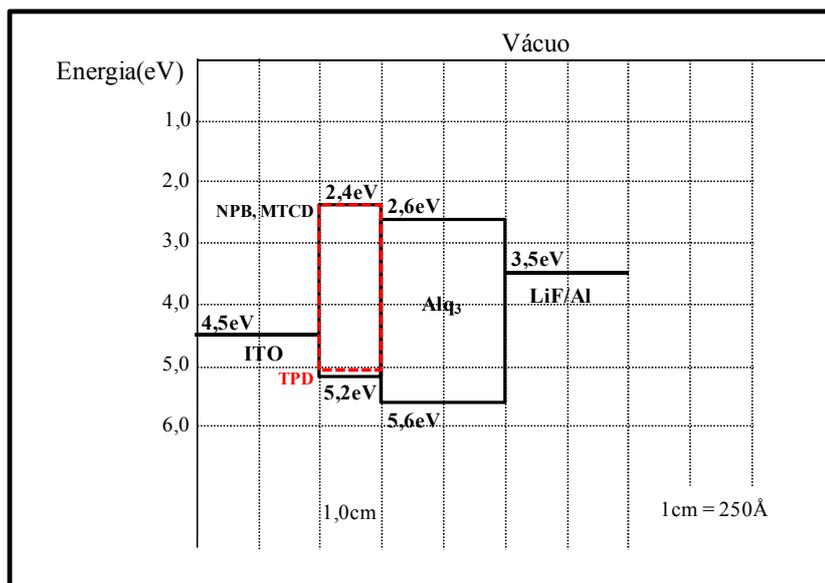


Figura 4.17 - Diagrama rígido de energia dos dispositivos 7, 8 e 9.

Para cada dispositivo foram construídas curvas  $\Delta I/I_0$  em função de B para diferentes valores de tensão aplicada. Além dos dispositivos 7,8 e 9, foram construídos outros três dispositivos cuja arquitetura é constituída somente da camada transportadora de buracos entre dois eletrodos. O objetivo era verificar se existe alguma contribuição para o efeito de MR devido ao material transportador de buracos. Como resultado, dentro dos limites de detecção do sistema implementado, o efeito de MR não foi observado.

A figura 4.19 mostra o efeito de MR, com seu respectivo ajuste, para o dispositivo 7 (CTB = NPB).

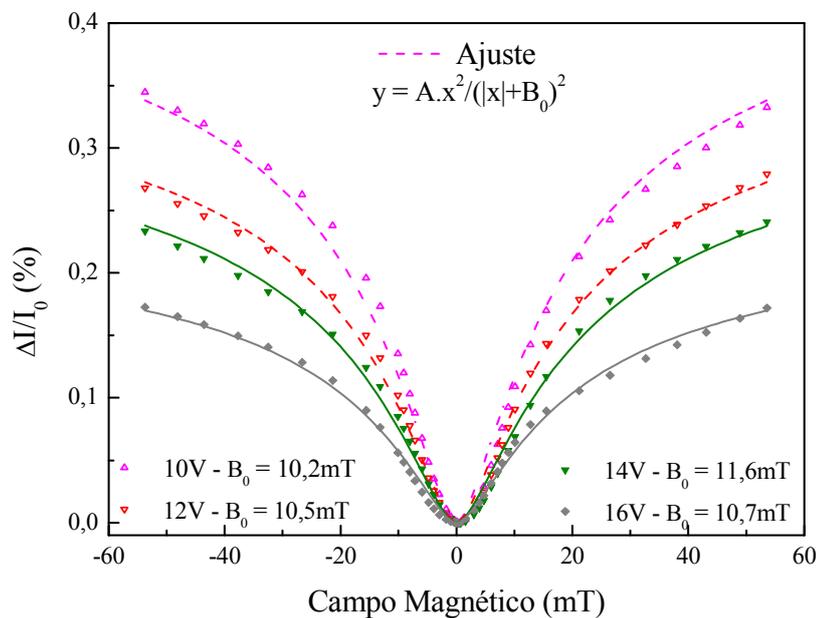


Figura 4.18 - Gráfico do efeito de MR para o dispositivo 7 para diferentes valores de tensão aplicada. Juntamente estão indicados os valores de  $B_0$  calculados a partir do ajuste lorentziano.

O comportamento da MR para este dispositivo é bastante semelhante às curvas apresentadas para o dispositivo 1 e para o dispositivo da figura 4.5 (dispositivo reportado na literatura). Note que há uma dependência do efeito de MR com a tensão aplicada sobre o dispositivo. Este comportamento foi observado em todos os dispositivos produzidos, por isso definimos um parâmetro  $\eta$  que mostra a sensibilidade do dispositivo à variação de tensão aplicada dada pela seguinte relação:

$$\eta = \frac{\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{V_2} - \left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{V_1}}{\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_{V_2}} \cdot \left(\frac{1}{V_2 - V_1}\right) \quad (\text{Eq.4.5})$$

onde  $(\Delta I/I_0)_{V_1}$  é a magnitude da MR a uma tensão  $V_1$  e  $(\Delta I/I_0)_{V_2}$  é a magnitude da MR a uma tensão  $V_2$ .

Para este dispositivo 7, uma variação máxima de tensão aplicada de 6V implica em uma mudança na magnitude da MR de 0,2% e o parâmetro sensibilidade à variação de tensão tem valor máximo de  $\eta_{\max} = 0,09 \text{ V}^{-1}$ .

É possível ver também que o efeito de MR neste dispositivo é inversamente proporcional à tensão aplicada. Este comportamento foi observado para a maioria dos dispositivos produzidos e sua origem ainda não compreendemos. De fato em alguns trabalhos na literatura é reportado este tipo de comportamento e sua explicação está intimamente relacionada à explicação do efeito da MR. Além disso, o ajuste empírico fornece um valor médio de  $B_0$  em torno de 15mT que é semelhante ao valor médio de  $B_0$  calculado para o dispositivo 1.

A figura 4.20 mostra o efeito de MR com seu ajuste para o dispositivo 8 (CTB = TPD).

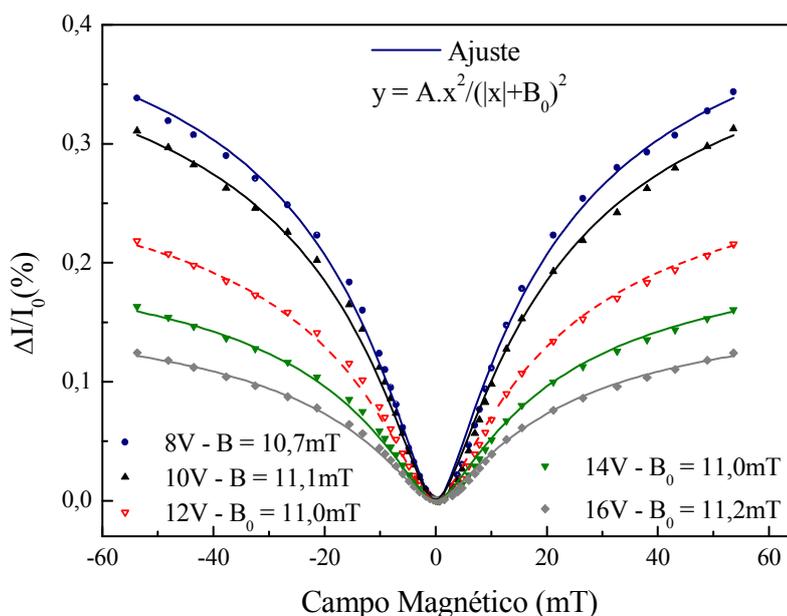


Figura 4.19 - Gráfico do efeito de MR para o dispositivo 8 para diferentes valores de tensão aplicada. Também estão indicados os valores de  $B_0$  calculados a partir do ajuste lorentziano.

Da mesma forma que no caso anterior, é possível ver que o comportamento da MR para este dispositivo é bastante semelhante às curvas apresentadas para o dispositivo 1 e para o dispositivo da figura 4.5. Também para este dispositivo, existe uma dependência entre o efeito de MR e a tensão aplicada.

Para uma variação máxima de tensão de 8V, o efeito de MR sofre uma variação de 0,2% e o parâmetro sensibilidade à variação de tensão tem valor máximo de  $\eta_{\max} = 0,07 \text{ V}^{-1}$ . Além disso, o ajuste lorentziano fornece um valor médio de  $B_0$  em torno de 15mT que é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para os dispositivos 1 e 7.

A figura 4.21 mostra o efeito de MR e o ajuste empírico para diferentes curvas  $\Delta I/I_0$  em função de  $B$  para o dispositivo 9 (CTB = MTCD).

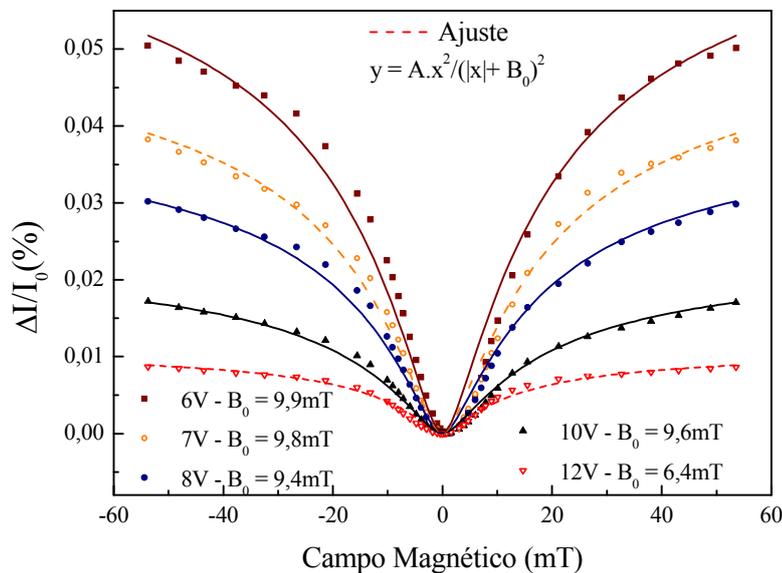


Figura 4.20 - Gráfico do efeito de MR para o dispositivo cujo material MTCD foi utilizado como camada transportadora de buracos.

Apesar do efeito de MR neste dispositivo apresentar um comportamento semelhante aos dispositivos anteriores, é evidente que sua magnitude é uma ordem de grandeza menor. Por outro lado, para este dispositivo existe uma forte dependência entre a MR e a tensão aplicada. Veja que para uma variação máxima de tensão de 6V, o efeito de MR sofre uma mudança de intensidade de 0,04% e o parâmetro sensibilidade à variação de tensão tem valor máximo de  $\eta_{\max} = 0,13 \text{ V}^{-1}$ . Quanto ao ajuste lorentziano, o valor médio de  $B_0$  calculado está em torno de 13mT. Este resultado é bastante interessante porque mostra que apesar de a

magnitude do efeito de MR neste dispositivo ser uma ordem de grandeza menor do que nos outros dispositivos apresentados o valor obtido para  $B_0$  é semelhante aos valores calculados nos casos anteriores. Isso mostra que o comportamento deste efeito depende de um processo físico comum a todos os dispositivos e não está relacionado com a intensidade.

A partir da análise dos gráficos dos três dispositivos apresentados acima, vemos que o efeito de MR não parece depender fortemente do material utilizado como camada transportadora de buracos. Acreditamos que a diferença existente nos valores das intensidades do efeito para cada dispositivo é devida a arquitetura utilizada, visto que esta não é otimizada para os vários dispositivos produzidos. No entanto vemos que o dispositivo 9 apresenta uma forte dependência do efeito de MR com a tensão aplicada e que o valor do parâmetro  $B_0$  calculado a partir do ajuste lorentziano é da mesma ordem de grandeza dos valores de  $B_0$  calculados para os dispositivos 7 e 8.

Com o objetivo de possibilitar uma comparação qualitativa do efeito de MR obtidos nos três dispositivos apresentados acima, a figura 4.22 mostra as curvas normalizadas de  $\Delta I/I_0$  em função de  $B$ , correspondentes à máxima variação de corrente, para estes dispositivos e a curva normalizada  $\Delta I/I_0$  em função de  $B$  para o dispositivo 1.

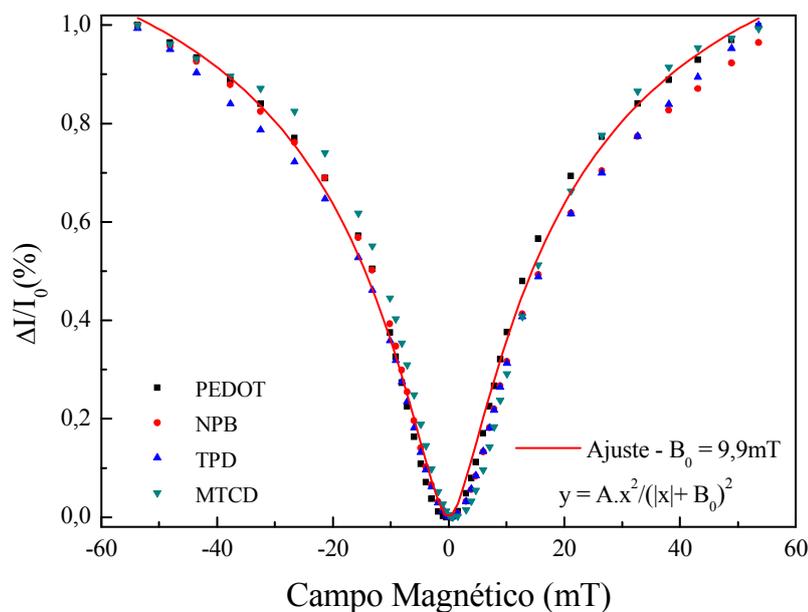


Figura 4.21 - Gráfico do efeito de magnetoresistência normalizado, correspondente à máxima variação de corrente no dispositivo, para quatro os dispositivos apresentados acima.

O gráfico da figura 4.22 mostra que a forma da curva  $\Delta I/I_0$  em função de B para os três dispositivos apresentados neste estudo é bastante semelhante à curva  $\Delta I/I_0$  em função de B para o dispositivo cujo material utilizado na CTB foi o PEDOT. Este resultado qualitativo reafirma que o efeito de MR não depende fortemente do material utilizado como CTB, e o ajuste empírico sobre todas as curvas fornece um valor médio de  $B_0$  de 14mT.

A Tabela 8 resume os principais parâmetros relacionados com o efeito de MR nos dispositivos 7, 8 e 9.

Tabela 6 - Principais parâmetros calculados para os dispositivos construídos no estudo da influência da CTB sobre o efeito de MR

Dispositivo	CTB	$\eta_{\max}$ ( $V^{-1}$ )	$B_0$ (mT)	$MR_{\max}$ (%)
1	PEDOT	-	9,9	0,44
7	NPB	0,09	11	0,35
8	TPD	0,07	11	0,34
9	MTCD	0,13	9	0,05

A análise dos resultados obtidos neste estudo mostra que é crucial a compreensão dos processos de interação do campo hiperfino das moléculas orgânicas utilizadas na produção destes dispositivos. Por isso, é necessária a realização de mais estudos a fim de obter novos resultados que ajudem a esclarecer quais os principais processos físicos responsáveis pela origem da MR nos dispositivos orgânicos produzidos.

Vale destacar que os resultados obtidos neste estudo são inéditos e por isso um artigo está em desenvolvimento, em colaboração com o professor Rodrigo Barbosa Capaz que está realizando experimentos de simulação para obter os valores de alguns parâmetros que são considerados cruciais para origem da MR.

#### 4.5.2. Influência da camada emissora / camada transportadora de elétrons

Visto a experiência do grupo LOEM de pesquisa e desenvolvimento de dispositivos baseados em complexos de terra rara, foi realizado um estudo preliminar de investigação do efeito de MR sobre estes dispositivos. Como discutido mais detalhadamente na seção 2.3, os dispositivos orgânicos baseados em complexos de terra rara, devido ao efeito antena, são capazes de utilizar os éxcitons tripleto no processo de emissão. Acreditamos que esta característica peculiar destes complexos pode ser utilizada como uma nova ferramenta de investigação da MR nos dispositivos orgânicos.

Neste estudo foram produzidos dispositivos cuja camada transportadora de buracos foi construída utilizando o material PEDOT e a camada emissora/camada transportadora de elétrons (CE/CTE) foi construída utilizando os complexos de terras-raras, Eu(bipy) e Eu(phen), apresentados na tabela 3, da seção 3.1.3.

A arquitetura dos dispositivos construídos e os parâmetros do sistema utilizados foram:

Dispositivo 10 - ITO(150nm)/PEDOT(80nm)/Eu(bipy)(80nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

$\theta = 0^\circ$ .

$f = 177\text{Hz}$ .

$\text{dB} = 6\text{mT}$ .

Dispositivo 11 - ITO(150nm)/PEDOT(25nm)/Eu(phen)(40nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

$\theta = 0^\circ$ .

$f = 265\text{Hz}$ .

$\text{dB} = 6\text{mT}$ .

A figura 4.23 mostra o diagrama de energia rígido destes dois dispositivos. Veja que para o dispositivo 11, apesar da injeção de elétrons do eletrodo LiF/Al ser altamente eficiente com uma barreira de potencial de 0,3eV, é evidente que a injeção de buracos é pouco eficiente devido a existência de uma barreira de potencial de 1,6eV.

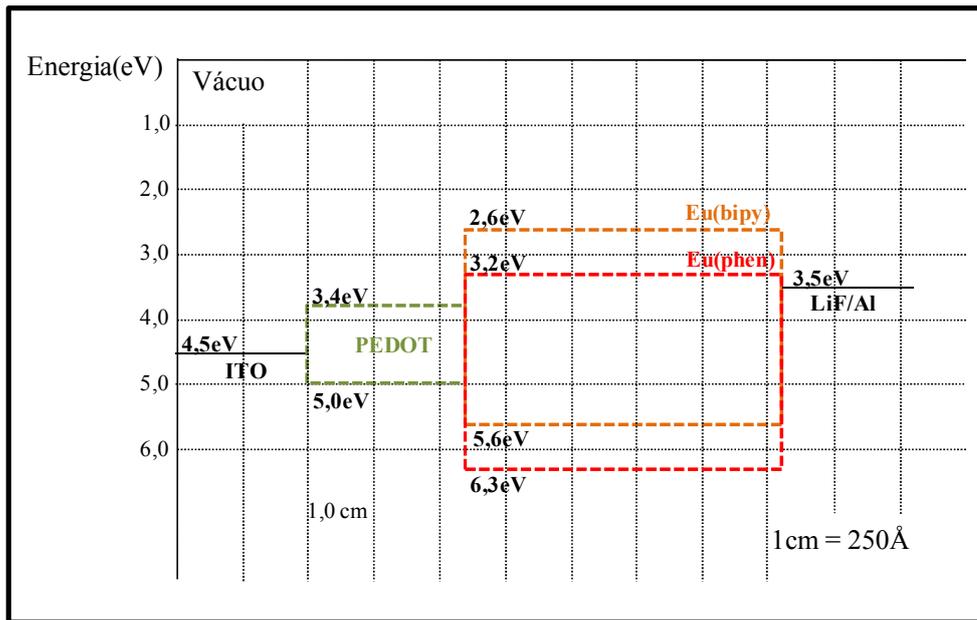


Figura 4.22 – Diagrama rígido de energia dos dispositivos 10 e 11.

A figura 4.24 mostra a MR com seu respectivo ajuste medida para o dispositivo 10. É fácil ver que o comportamento deste efeito para este dispositivo difere bastante das curvas  $\Delta I/I_0$  em função de  $B$  apresentadas para os dispositivos anteriores, inclusive para a curva reportada na literatura (apresentada na figura 4.5). Além disso, note que mesmo sendo a magnitude da MR neste dispositivo da mesma ordem de grandeza das curvas apresentadas para os dispositivos anteriores, a sensibilidade deste dispositivo à mudança de campo magnético é a menor observada. Isso pode ser facilmente averiguado a partir da comparação da inclinação da curva da MR neste dispositivo com a inclinação da curva da MR para os dispositivo 1 (figura 4.25). Um possível explicação é que esta diferença está diretamente relacionada com o fenômeno de interação spin-órbita (proporcional à  $Z^4$ ) que interfere no processo de interação do campo hiperfino com o campo magnético externo aplicado. Nosso argumento é reforçado pelo fato de que a faixa de campo magnético utilizada é duas vezes maior que nos casos anteriores.

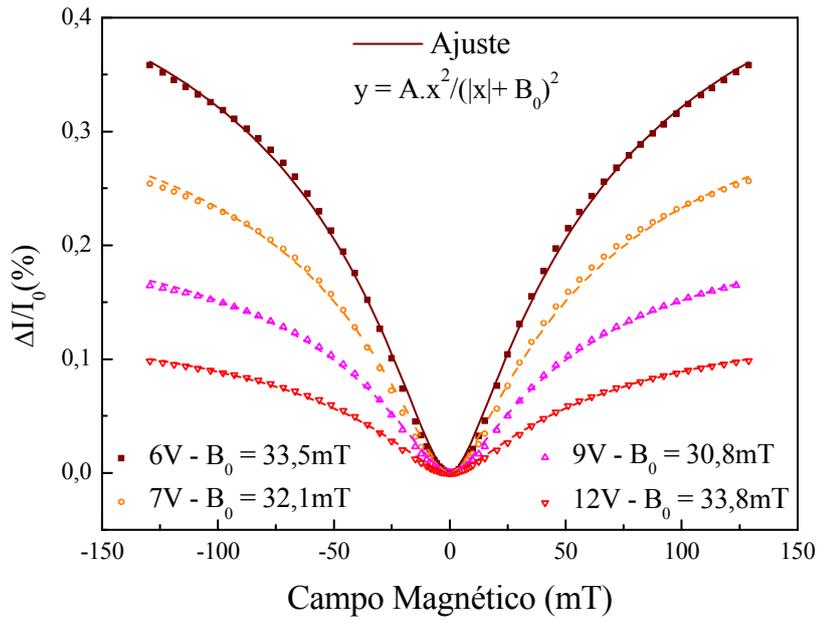


Figura 4.23 - Gráfico do efeito de MR do dispositivo 10 para diferentes valores de tensão aplicada.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 0912572/CA

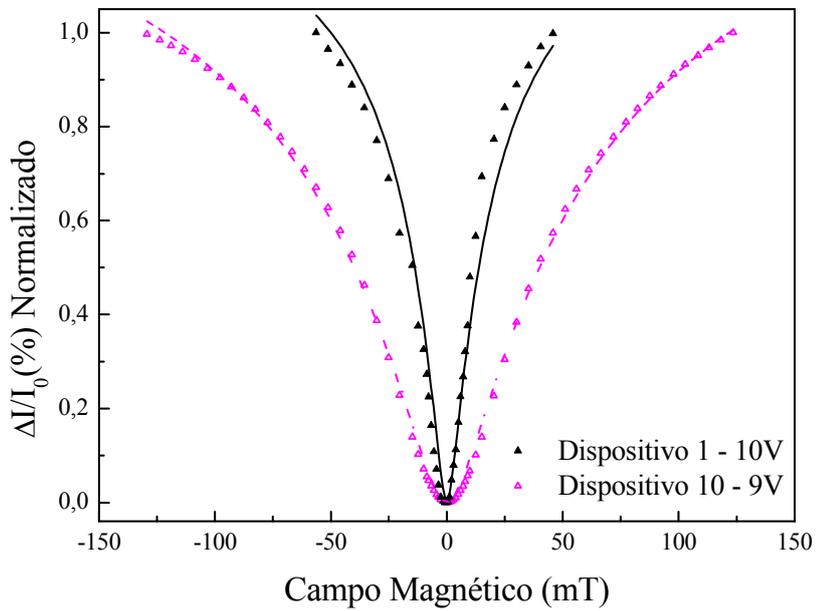


Figura 4.24 - Gráfico do efeito de MR normalizado para os dispositivos 1 e 10.

Note ainda na figura 4.24 que também para o dispositivo 10 existe uma forte dependência da MR com o valor de tensão aplicada. Para uma variação máxima de tensão de 6V, o efeito de MR sofre uma variação de 0,27% e o parâmetro sensibilidade à variação de tensão tem valor máximo de  $\eta_{\max} = 0,13 \text{ V}^{-1}$ .

Assim como nos casos anteriores, a dependência da MR neste dispositivo com a tensão aplicada é inversamente proporcional. Entretanto, este comportamento não pode ser considerado típico devido à pequena quantidade de dispositivos produzidos.

O parâmetro  $B_0$  calculado pelo ajuste lorentziano para as curvas  $\Delta I/I_0$  em função de B, neste dispositivo, apresenta o valor médio torno de 44,0mT. Este resultado é muito interessante e pode ser valioso para a compreensão da magnetoresistência. Como já discutido anteriormente, este parâmetro  $B_0$  está diretamente relacionado com a origem deste efeito através da interação do campo hiperfino, neste caso, do complexo de terra-rara com o campo externo aplicado.

Devido ao pouco número de dispositivos produzidos, será necessária a realização de mais estudos a fim de obter resultados que ajudem a esclarecer um pouco mais da MR nestes dispositivos.

Vale ressaltar que os resultados obtidos com este dispositivo 10, apesar de preliminares, são inéditos visto que o complexo de európio (Eu(bipy)) utilizado na produção deste dispositivo, foi obtido através de uma colaboração com o grupo coordenado pelo professor Dr. Petrus Santa-Cruz da UFPE.

A figura 4.26 mostra o efeito de MR e o ajuste empírico para diferentes curvas  $\Delta I/I_0$  em função de B para o dispositivo 11. Neste caso, o comportamento da MR é melhor ao dispositivo 1 e o valor de  $B_0$  obtido através do seu ajuste lorentziano está torno de 15 mT.

Devido à pequena quantidade de dispositivos produzidos, não é possível obter conclusões significativas a respeito do comportamento da MR e do valor obtido para o parâmetro  $B_0$ . No entanto, vale destacar que o valor do parâmetro  $B_0$  para esse dispositivo 11 é semelhante ao apresentado para os dispositivos 1 e dispositivo 10.

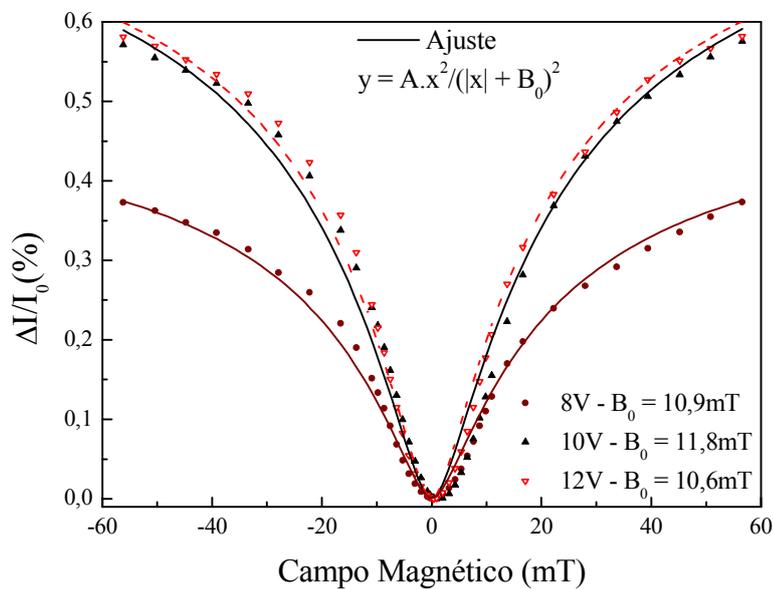


Figura 4.25 - Gráfico do efeito de MR para um dispositivo 11 para diferentes valores de tensão aplicada.

### 4.5.3. Sensibilidade dos dispositivos orgânicos produzidos

Apesar das diferenças existentes entre todos os dispositivos apresentados até aqui, é possível realizar uma comparação qualitativa da sensibilidade do efeito de MR para cada dispositivo na faixa de campo magnético para onde o efeito possui um comportamento linear. É importante destacar que o valor de sensibilidade é função da tensão aplicada sobre o dispositivo, visto que o seu comportamento elétrico de diodo faz com que o valor da sua resistência intrínseca diminua com o aumento da tensão.

Devido à simetria do efeito, a comparação entre os valores de sensibilidade de cada dispositivo fabricado foi realizada somente na faixa positiva do campo magnético. A figura 4.27 mostra a faixa de campo magnético escolhida.

A Tabela 9 mostra alguns parâmetros relevantes para realizar esta comparação.

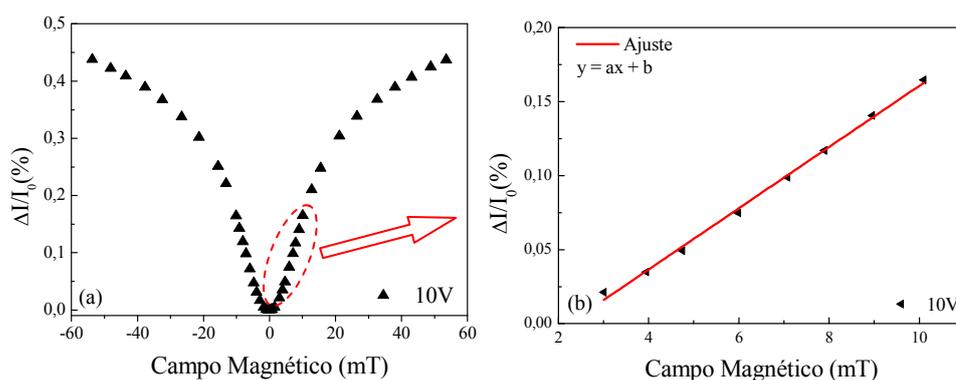


Figura 4.26 - Ilustração da obtenção do ajuste linear do efeito de MR para o dispositivo apresentada na figura 4.2. (a) em destaque, a região de comportamento linear do efeito. (b) ajuste linear na faixa de campo magnético adequada.

Tabela 7 - Tabela dos valores de sensibilidade dos dispositivos orgânicos produzidos neste trabalho.

	Arquitetura do dispositivo	Tensão aplicada	Faixa de campo magnético	Sensibilidade (%/mT)
1	PEDOT(100nm)/Alq <sub>3</sub> (120nm)	10V	2mT - 10mT	0,021
7	NPB(25nm)/Alq <sub>3</sub> (50nm)	10V		0,014
8	TPD(25nm)/Alq <sub>3</sub> (50nm)	8V		0,014
9	MTCd(25nm)/Alq <sub>3</sub> (50nm)	6V		0,002
10	PEDOT(80nm)/Eu(bipy)(80nm)	6V	12mT - 45mT	0,005
11	PEDOT(70nm)/Eu(phen)(40nm)	12V	4mT - 13mT	0,025

Na tabela 9, a os valores de sensibilidade calculados estão associados a diferentes valores de tensão aplicada devido as características elétricas de cada dispositivos. O comportamento elétrico destes dispositivos está diretamente associado a sua arquitetura e aos valores de mobilidade das moléculas que compõem as camadas orgânicas.

Apesar disso, para todos os dispositivos produzidos o ajuste linear é realizado para a faixa de baixos valores de campo magnético, dentre os quais cinco dispositivos apresentam comportamento linear para o efeito de MR na faixa de 2mT até 15mT,. Nesta faixa, destaca-se o dispositivo 1 que possui sensibilidade de 0,021%/mT. Para a faixa de campo magnético de 12mT até 45mT, o dispositivo 10 apresenta comportamento linear para a MR com sensibilidade de 0,005%/mT.

A sensibilidade obtida para o dispositivo 1 pode ser convertida para o valor de 35,7nA/mT. Com uma tensão aplicada de 10V a corrente medida é de 170µA. Sendo a sensibilidade igual a 0,21%/mT, podemos obter  $\Delta I$ :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{0,021\%}{\text{mT}} \Rightarrow \Delta I = \frac{0,00021}{\text{mT}} \cdot I_0 = \frac{35,7 \text{ nA}}{\text{mT}}$$

Sendo o valor médio do espectro do ruído no laboratório (figura 4.5) de 15µV, a resistência no circuito do 10kΩ e a sensibilidade deste dispositivo 35,7nA/mT, podemos calcular sua resolução em campo magnético mínima igual a 42µT. Vale destacar que, apesar das limitações existentes no trabalho, dispositivo apresenta uma resolução comparável à apresentada pelo sensor comercial FW Bell 9550 que para a faixa de 0mT até 30mT é de 0,1 µT.

É evidente que não podemos esquecer que outros parâmetros como a resposta à mudança de temperatura e o tempo de vida útil do dispositivo, devem ser considerados antes de validar completamente os dispositivos produzidos neste trabalho como bons sensores de campo magnético. No entanto, estes resultados preliminares são bastante expressivos e mostram a potencialidade comercial dos OLEDs como sensores de campo magnético tendo em vista a grande diferença de custo de fabricação entre estes dois sensores apresentados.

#### 4.6. Influência da degradação dos dispositivos orgânicos por exposição atmosférica sobre o efeito de MR

O tempo de vida útil dos dispositivos orgânicos é um parâmetro determinante para a fabricação de um sensor de campo magnético. A exposição atmosférica sofrida por estes dispositivos é responsável pela degradação das suas camadas orgânicas que compromete o seu funcionamento.

Neste estudo foram investigados:

- (i) A eficiência do encapsulamento, descrita na seção 3.1.6, dos dispositivos orgânicos utilizando três resinas diferentes.
- (ii) A influência da exposição atmosférica sobre a magnitude da MR a partir da sua comparação com um dispositivo encapsulado.

##### 4.6.1. Eficiência do encapsulamento

Para determinar qual resina realiza o encapsulamento mais eficiente, foram construídos quatro dispositivos OLEDs com a seguinte estrutura:

Dispositivo 12 - ITO(150nm)/NPB(25nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

A arquitetura escolhida é bastante utilizada em trabalhos do nosso grupo e apresenta um comportamento elétrico estável. Este comportamento é importante para assegurar que qualquer mudança no desempenho do dispositivo é devida, sobretudo à degradação.

Neste estudo, três dispositivos foram encapsulados e um dispositivo não foi encapsulado para que fosse possível realizar uma comparação qualitativa do grau de eficiência dos diferentes encapsulamentos a partir do monitoramento visual e do cálculo do percentual de área ativa dos dispositivos. A seguir é apresentado a nomenclatura utilizada.

Dispositivo 12a - não encapsulado.

Dispositivo 12b - encapsulado com resina epóxi (*Araldite*).

Dispositivo 12c - encapsulado com resina sensível à luz UV (*Pizzani*).

Dispositivo 12d - encapsulado com resina microhíbrida (*Opallis*).

As figuras 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31 mostram o processo de degradação, em função do tempo, sofrido pelos quatro dispositivos sob tensão de 9V.

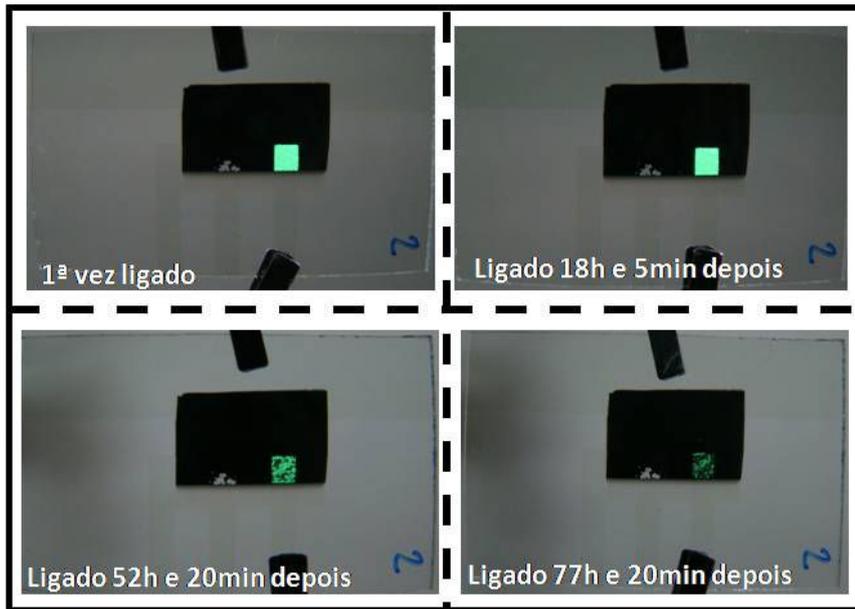


Figura 4.27 - Degradação do dispositivo 12a em função do tempo.

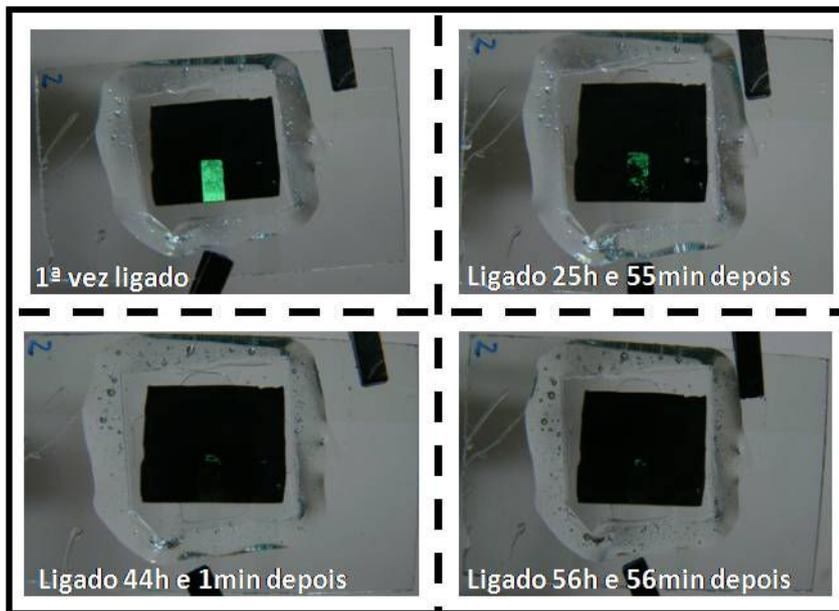


Figura 4.28 - Degradação do dispositivo 12b em função do tempo.

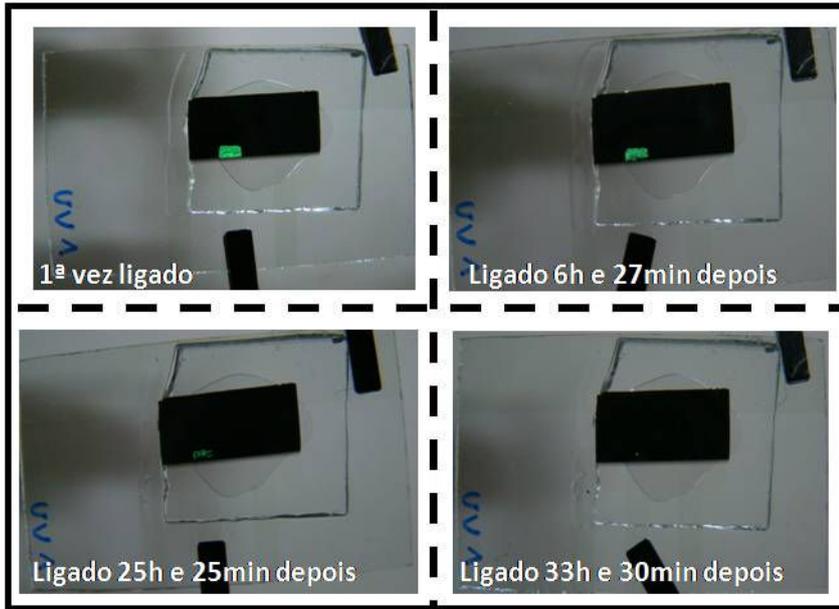


Figura 4.29 - Degradação do dispositivo 12c em função do tempo.

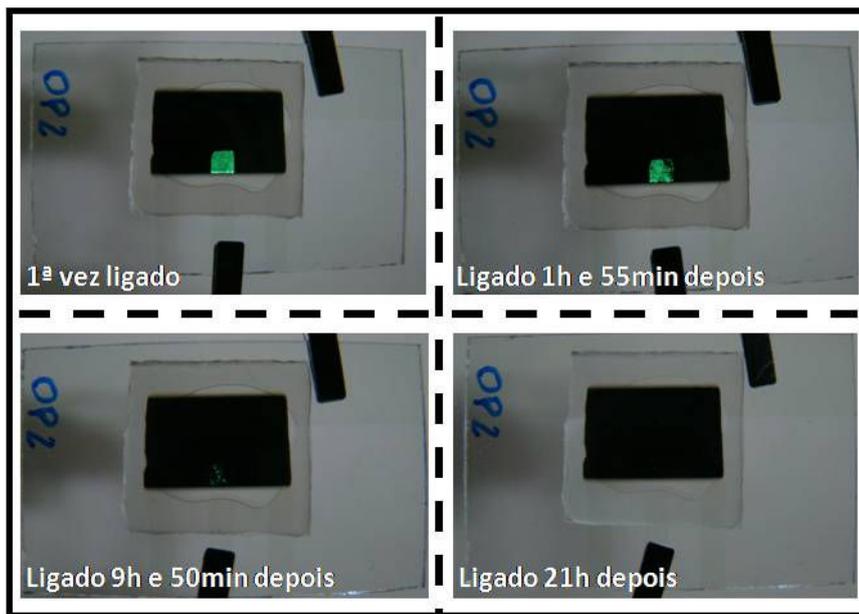


Figura 4.30 - Degradação do dispositivo 12d em função do tempo.

A figura 3.32 mostra a evolução do processo de degradação sofrido pelos quatro dispositivos sob tensão aplicada de 9V, através do cálculo das áreas ativas (área luminescente), como função do tempo.

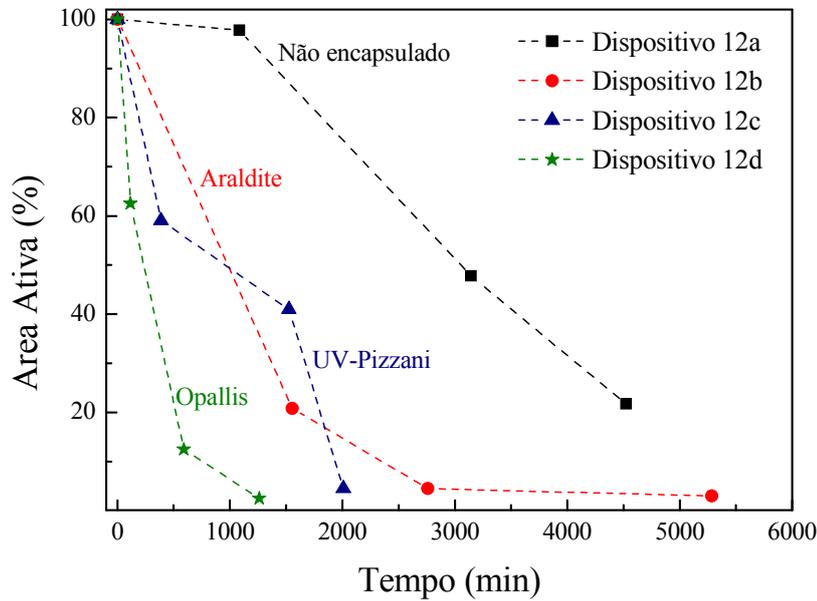


Figura 4.31 - Gráfico do percentual de área ativa dos dispositivos encapsulados com diferentes resinas.

A partir da análise das imagens registradas do processo de degradação destes dispositivos (figuras 4.28 - 4.31), é fácil ver que o encapsulamento realizado com a resina *Araldite* foi o mais eficiente. Devido ao isolamento proporcionado por esta resina, o dispositivo permanece mais tempo em condições de funcionamento. O gráfico da figura 4.32 reafirma esta conclusão e mostra que o isolamento realizado pelas resinas *Pizzani* e *Opallis* não são suficientes para estender a vida útil dos dispositivos por um período igual ao dispositivo exposta à atmosfera. Acreditamos que este comportamento pode ser explicado por uma possível reação química entre o solvente liberado pelas resinas e as moléculas das camadas orgânicas ou ainda por uma degradação direta das camadas orgânicas causada pela irradiação emitida sobre as resinas no seu processo de secagem.

Em resumo, através de um estudo qualitativo chegamos à conclusão de que o encapsulamento realizado com a resina *Araldite* prolonga o tempo de vida útil do dispositivo orgânico em cerca de 12 horas.

#### 4.6.2. Influência da exposição atmosférica sobre a MR dos dispositivos orgânicos

Neste caso foi estudada influência da exposição atmosférica sofrida pelo dispositivo 1. Este dispositivo foi encapsulado com a técnica descrita na seção 3.1.6 e foram realizadas diversas medições do efeito de MR, ao longo do tempo, até que a magnitude deste efeito se reduzir de aproximadamente 30% do seu valor inicial. Os parâmetros do sistema utilizados foram:

$$V_0 = 15V.$$

$$\theta = 0^\circ.$$

$$f = 177\text{Hz}.$$

$$dB = 6\text{mT}.$$

A figura 4.33 mostra a dependência do efeito de MR com a degradação sofrida pelo dispositivo. É possível ver que, após três meses de exposição, para baixos valores de campo magnético o efeito de MR não sofre grande influência dos efeitos de degradação por exposição atmosférica, enquanto que para valores de campo a partir de 15mT, o efeito de degradação se torna evidente.

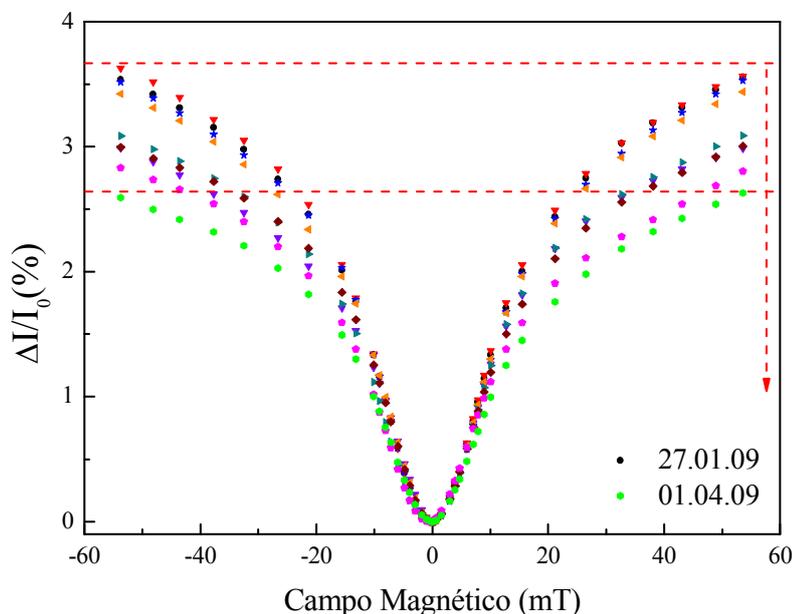


Figura 4.32 - Gráfico da influência da degradação por exposição atmosférica sobre o efeito de MR no dispositivo apresentado na seção 4.1 Estão indicados somente a primeira e a última medição.