

1 Introdução

1.1. A Eletrônica Orgânica

A Eletrônica Orgânica (EO) desde o final da década de 1980 vem se consolidando como uma nova área de pesquisa capaz de produzir tecnologia sustentável e economicamente viável. Seu produto é ecologicamente correto com baixo impacto ao meio ambiente e o processo de síntese não exige utilização de produtos nocivos à natureza. A eletrônica orgânica ainda permanece em expansão por ser muito atrativa cientificamente com grande interdisciplinaridade. Envolve áreas de pesquisas em ciências químicas, físicas e biológicas dentre outras. Um bom exemplo disso é que no ano 2000 o prêmio Nobel de química foi dado a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa pela síntese dos semicondutores orgânicos. A EO está fundamentada na utilização dos semicondutores orgânicos (SO) que cujas principais características serão apresentadas a seguir. Os semicondutores orgânicos podem ser classificados em duas categorias: (a) polímeros ou moléculas pequenas [1]. São moléculas formadas basicamente por cadeias de carbono ligadas a átomos de hidrogênios e outros radicais. Os carbonos são hibridizados (sp^2) com orbitais perpendiculares (pz). Estas cadeias de carbonos sp^2 são construídas por dois dos três Sp^2 orbitais formando ligação do tipo σ com os carbonos vizinhos enquanto a terceira ligação é feita com o hidrogênio ou radical. O orbital pz pode se superpor aos outros orbitais pz da vizinhança ao longo da cadeia por meio de ligação π (figura 1.0). O elétron presente no orbital pz está deslocalizado ao longo de toda a extensão da molécula com por meio da ligação π . E esta deslocalização que dá origem às propriedades de condução aos semicondutores orgânicos.

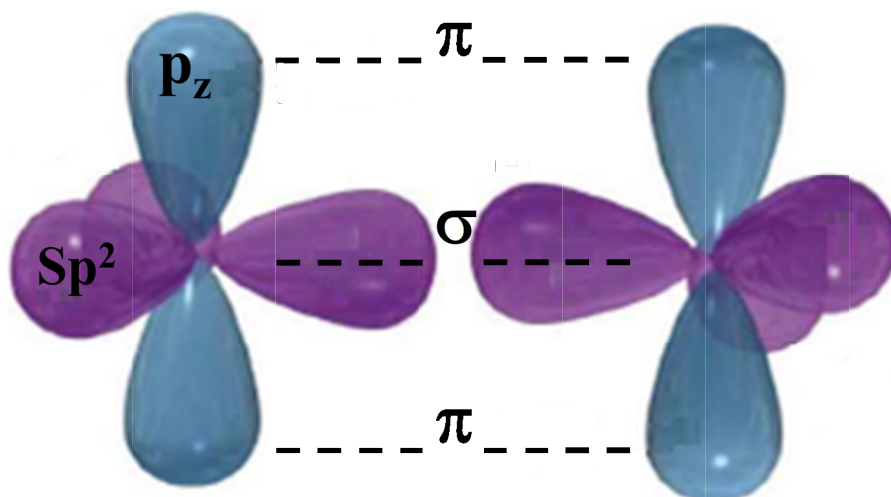


Figura 1.0 – Ligação entre carbonos hibridizados Sp^2 mostrando a formação das ligações tipo σ e tipo π .

Contudo, este raciocínio nos leva a idéia de que os semicondutores orgânicos apresentariam caráter metálico de condução de cargas de acordo com a teoria de Bloch [2] considerando ligações π equidistantes, o que na verdade é uma idéia equivocada. Diversos experimentos mostraram que as ligações π nos semicondutores orgânicos, são alternadas entre longas e curtas devido a uma distorção natural na molécula necessária a sua estabilização conhecida como distorção Peierls [3,4,5,6] (figura 1.1). Esta forma alternada de ligações dá então origem ao gap (separação em energia variando tipicamente entre 2eV e 3eV [7] entre o nível de valência e de condução) da molécula semicondutora. Assim, são formados os níveis HOMO (*highest occupied molecular orbital* - orbital molecular mais alto ocupado) e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital* - orbital molecular mais baixo desocupado) dando origem às propriedades semicondutoras as estes tipo de moléculas.

Da mesma forma que nos semicondutores inorgânicos (SI), os SO podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (semicondutor tipo-n) ou transportadores majoritários de buracos (semicondutor tipo-p). No entanto, os filmes finos de semicondutores orgânicos, amplamente utilizados na eletrônica orgânica, não possuem uma rede cristalina ou mesmo uma estrutura bem organizada para a maioria dos casos (figura 1.2).

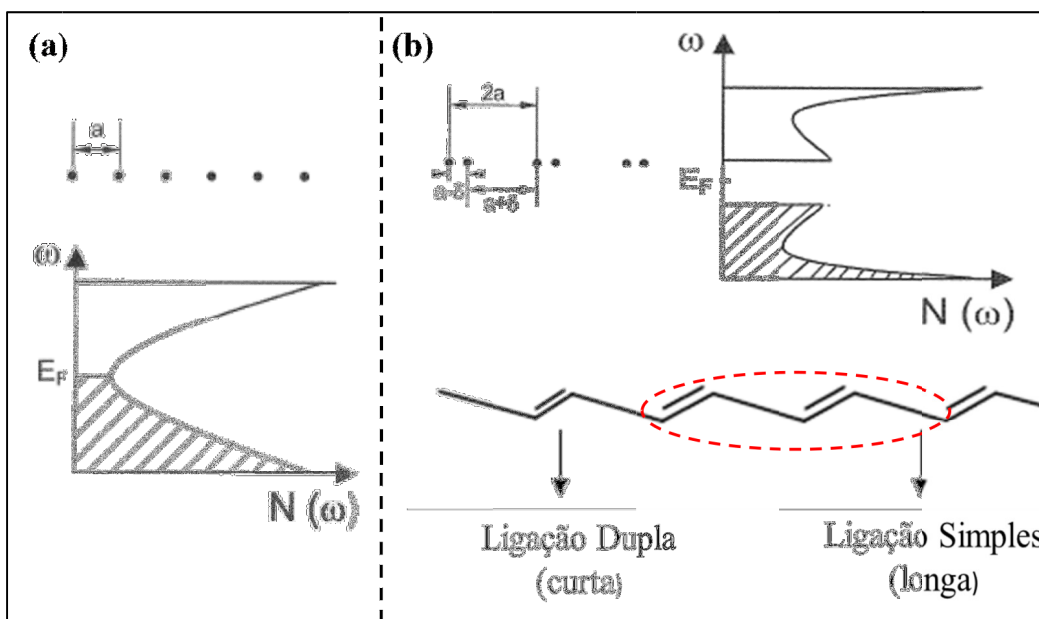


Figura 1.1 – (a) Estrutura metálica: Não existe gap. (b) Estrutura de um semiconductor orgânico. Devido à distorção Peierls o gap é originado e as distâncias entre os átomos alternam entre curtas e longas. Na figura é apresentado o exemplo do poliacetileno.

Em geral, os SO possuem um grande número de defeitos (armadilhas em energia) em sua estrutura química originados no processo de síntese do material, ou devido a processos de degradação térmica (que podem gerar ruptura das ligações químicas, por exemplo) e até mesmo devido a efeitos de origem mecânica, como por exemplo, torção ou compressão (estiramento) das cadeias orgânicas.

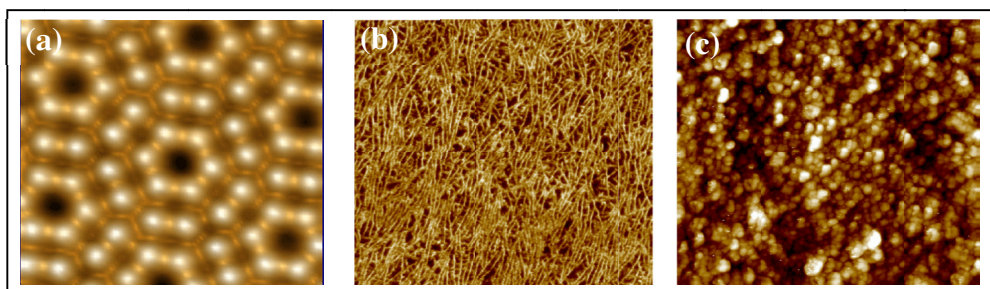


Figura 1.2– Exemplo das diferentes morfologias entre os SI e os SO. (a) imagem gerada por um STM (microscópio de varredura por tunelamento) da superfície de silício (111) - LNM, Madri. (b) imagem gerada por um AFM (microscópio de força atômica) da superfície do filme fino polimérico SP(PCO20) [8]. (c) imagem gerada por um STM da superfície do filme fino polimérico PEDOT:PSS[9].

Como consequência desta grande distribuição de defeitos nos compostos orgânicos, o transporte de cargas é limitado por estados de energia localizados. Por isso o transporte se torna lento e bastante incoerente o que exige, em muitos casos, processos de dopagem ou também diferentes técnicas de deposição dos filmes finos destes materiais (figura 1.3). Em todos os semicondutores orgânicos o transporte tanto de elétrons como de buracos é realizado por meio de um mecanismo conhecido como *hopping* [10] no qual o portador de carga se desloca (saltando) pelos estados de energia bem definidos que constituem os níveis HOMO e LUMO segundo uma distribuição do tipo gaussiana. Os buracos são transportados pelo HOMO e os elétrons pelo LUMO. Os buracos e os elétrons devido a interações coulombianas com a vizinhança local do filme fino causam uma distorção mecânica na mesma. Esta distorção mecânica carregada positivamente (para buracos) ou negativamente (para elétrons) é chamada de pólaron (positivo ou negativo respectivamente) [11] (figura 1.4).

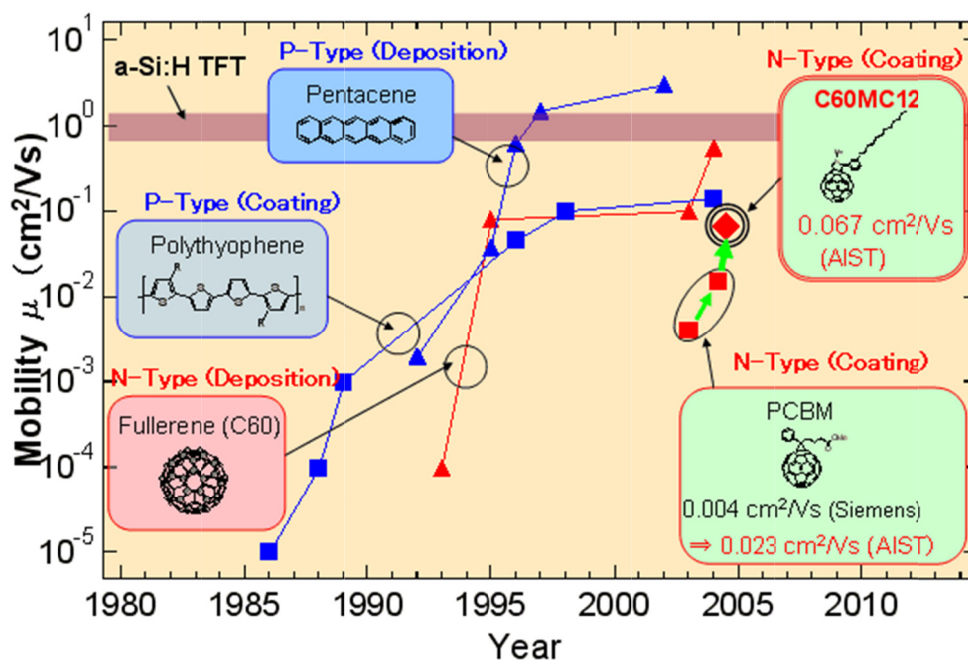


Figura 1.3 – Mobilidade de elétrons e buracos de alguns polímeros em comparação com a mobilidade de silício amorfo [12].

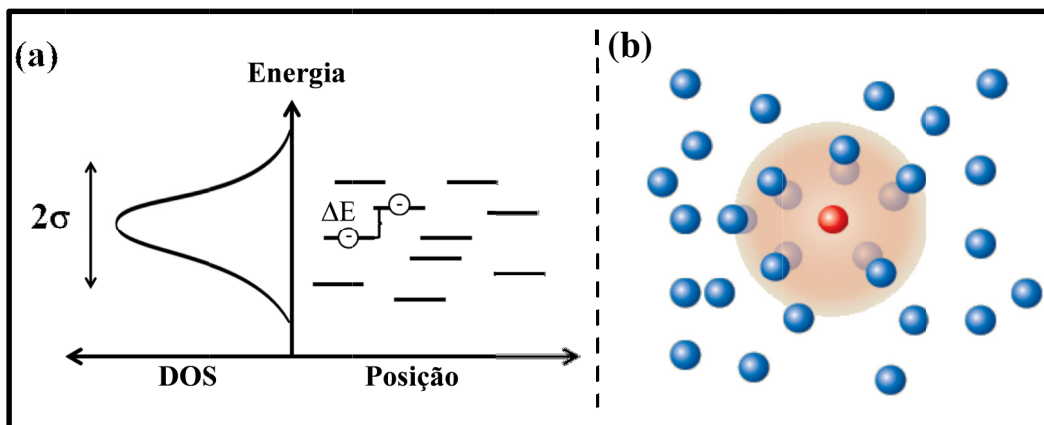


Figura 1.4 – (a) Processo de *hopping* do portador de carga por entre uma densidade de estados gaussianos bem localizados com energia σ . (b) Representação de um pólaron.

Atualmente, no cenário internacional, existem diversos centros de pesquisa e desenvolvimento de dispositivos orgânicos. Principalmente para aplicação em eletrônica, renovação de energia, sensoriamento e indústria de materiais. Grande parte do produto gerado pela eletrônica orgânica nos últimos dez anos está diretamente vinculado à produção de moléculas orgânicas com baixo custo de síntese e a técnicas de fabricação de dispositivos em grandes escalas (*roll-to-roll* e *printing*). Recentes pesquisas de mercado apontam uma previsão de mais de \$79 bilhões de movimentação financeira ligada à produção de dispositivos orgânicos até 2020. A maior fatia ligada a comercialização de displays (ou telas) de OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*), seguindo células fotovoltaicas [13] (figura 1.5). Com a eletrônica orgânica é possível produzir em grandes áreas: sensores, biosensores, células fotovoltaicas, displays e iluminação, eletrônica plástica, circuitos eletrônicos em geral e célula combustível.

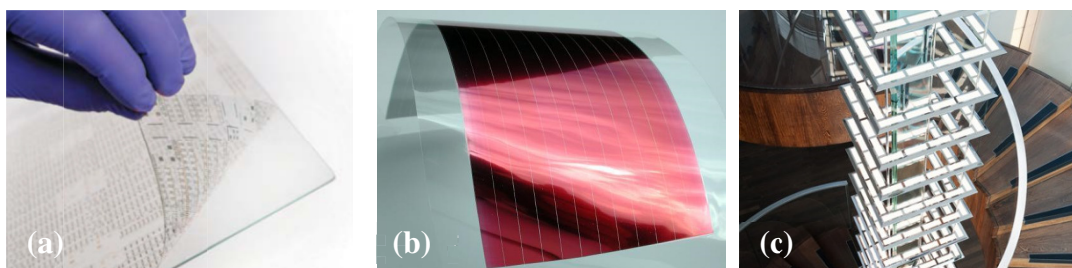


Figura 1.5 - (a) Sensor magnético baseado em polímero impresso em superfície flexível. (b) Célula fotovoltaica orgânica. (c) Iluminação em OLED Philips.

No cenário nacional, a pesquisa em eletrônica orgânica vem crescendo nos últimos anos, sobretudo pelo apoio das agências fomentadoras de pesquisa do país. Dentre todas as linhas de pesquisas desta área, destaca-se o desenvolvimento dos dispositivos OLEDs, dos transistores orgânicos, das células fotovoltaicas e de biosensores. O desenvolvimento destes dispositivos orgânicos para o nosso país é estratégico, devido à possibilidade de contribuição científica e futura produção de dispositivos orgânicos utilizando tecnologia nacional.

De uma forma global, duas importantes áreas ligadas as principais pesquisas na EO se destacam:

- (i) a bioeletrônica que busca produzir e desenvolver dispositivos de sensoriamento em processos biológicos e de aplicação médica.
- (ii) a spintrônica que busca produzir e desenvolver dispositivos de armazenamento de informações a partir da manipulação do spin;

Nesta última vale lembrar que em 2007 P. Grünberg e A. Fert em 2007 receberam o prêmio Nobel pelo descobrimento do efeito de Magnetoresistência Gigante (GMR – *Giant Magnetoresistance*) que hoje é amplamente utilizado em cabeças de leitura de informação armazenada em dispositivos do tipo *hard-disk* [14,15,16]. Além disso, em 2013 foi observado pela primeira vez que o transporte de cargas em dispositivos OLEDs pode ser manipulado com a presença de campo magnético. Este efeito atualmente é conhecido como Magnetoresistência Orgânica (OMAR – *Organic Magnetoresistance*) [17]. Diferentemente da GMR os mecanismos que geram o efeito OMAR ainda não estão completamente esclarecidos. E de fato é pequena a parcela de pesquisadores que desenvolvem trabalhos de estudos e investigação de efeitos magnéticos sobre os processos físicos nos semicondutores orgânicos. Na próxima seção o efeito de magnetorresistência e suas diferentes características e classificações serão apresentados e discutidos.

1.2. Motivação

Dentro deste breve contexto, o efeito OMAR se configura como um importante fenômeno ligado ao transporte de cargas nos SO. Sua completa compreensão pode contribuir para o desenvolvimento tecnológico de diversos dispositivos orgânicos. Por um lado temos a demanda por uma maior compreensão teórica e experimental dos mecanismos que geram efeito OMAR em dispositivos orgânicos. Por outro lado um número pequeno de pesquisadores que trabalham com os SO e investigam suas características de transporte dependentes de campo magnético. Decidimos utilizar a experiência do grupo LOEM da PUC-Rio (Laboratório de Optoeletrônica Molecular) para realizar estudos de algumas características da magnetoresistência orgânica que ainda se apresentam controversa na literatura. Isto junto a um suporte teórico pode levar uma contribuição consistente para a comunidade científica dentro da área de EO sobre o transporte de cargas nos semicondutores orgânicos. O grupo LOEM possui expressiva atuação em pesquisa e desenvolvimento de dispositivos orgânicos baseados em pequenas moléculas e complexos de íons de terra-rara sendo também referência nacional.

1.3. A Magnetoresistência

O efeito de magnetoresistência (MR) consiste na mudança da resistência elétrica de um material em função de um campo magnético externo aplicado. Foi observado pela primeira vez por William Thomson (Lord Kelvin) em 1856 [18], que realizou experimentos com barras de ferro e níquel. O efeito de MR descoberto por William Thomson é conhecido como magnetoresistência anisotrópica (Anisotropic Magnetoresistance - AMR). Atualmente são conhecidos diferentes tipos de efeito de magnetoresistência de acordo com material utilizado (ferromagnéticos, não-magnéticos ou semicondutores orgânicos) e com o tipo de dispositivo. Destacam-se o Efeito Túnel Magnético (*Tunneling Magnetoresistance* - TMR) [19], a Magnetoresistência Gigante (*Giant Magnetoresistance* - GMR) [14] e a Magnetoresistência em semicondutores orgânicos (OMAR – *Organic Magnetoresistance*) [17]. Em geral, os dispositivos baseados em materiais magnéticos que apresentam MR são do tipo multicamada, construídos a partir da

sobreposição alternada de filmes finos de diferentes materiais (ferromagnéticos e isolantes), com diferentes configurações a fim de maximizar o efeito. No caso do efeito OMAR existe esta configuração multicamada (em particular do tipo OLED), contudo nenhum dos materiais utilizados (camadas orgânicas intermediárias e eletrodos) possui qualquer característica magnética. Uma discussão mais aprofundada sobre o efeito OMAR será apresentada na próxima subseção.

1.3.1. Efeito túnel magnético

O efeito túnel magnético foi proposto por M. Jullière em 1975 [20] que desenvolveu um dispositivo de três camadas com um filme fino de germânio (camada isolante) entre filmes finos de ferro e cobalto (eletrodos). De uma forma simplificada, o TMR consiste na mudança de resistência elétrica do dispositivo devido ao tunelamento da corrente elétrica no mesmo através da sua camada isolante. Este tunelamento é controlado pela configuração das magnetizações dos eletrodos que são geradas por um campo magnético aplicado. Este princípio de funcionamento é semelhante para o caso do efeito de GMR.

1.3.2. Magnetoresistência gigante

A magnetoresistência gigante foi descoberta entre os anos de 1988 e 1989 por grupos de pesquisa distintos: o grupo de A. Fert [14] e o grupo de P. Grünberg [21]. Este último produziu dispositivos com multicamadas a partir de filmes finos de ferro e cobre alternados e obtiveram variações de 10% à temperatura ambiente e por isso nomearam de “Magnetoresistência Gigante”. O grupo de A. Fert obteve valores de variações da resistência elétrica de 80% para baixa temperatura e de 20% para temperatura ambiente. Apesar do grupo de P. Grünberg não ter obtido valores grandes para as variações de resistência elétrica, compreenderam o enorme potencial tecnológico relacionado a estes tipos de dispositivos e criaram uma patente pela descoberta.

O efeito de GMR é um fenômeno quântico originado a partir da interação dos spins dos elétrons da corrente elétrica com a magnetização das camadas do material ferromagnético. De forma qualitativa, o efeito de GMR pode ser

entendido a partir da seguinte explicação: quando a corrente de elétrons com spins polarizados passa por um material ferromagnético, alguns elétrons com configuração de spin antiparalela à magnetização do material serão “espalhados”, aumentando a resistência elétrica deste dispositivo.

Uma estrutura simplificada de um dispositivo que apresenta GMR pode ser construída a partir de três camadas de filmes sobrepostas: um material ferromagnético, um material não-magnético (isolante) e um material ferromagnético com configuração de magnetização antiparalela à primeira camada. A mudança na resistência do dispositivo ocorre com a aplicação de um campo magnético capaz de alinhar os momentos magnéticos das camadas de material ferromagnético, como ilustrado esquematicamente na figura 1.6 [22].

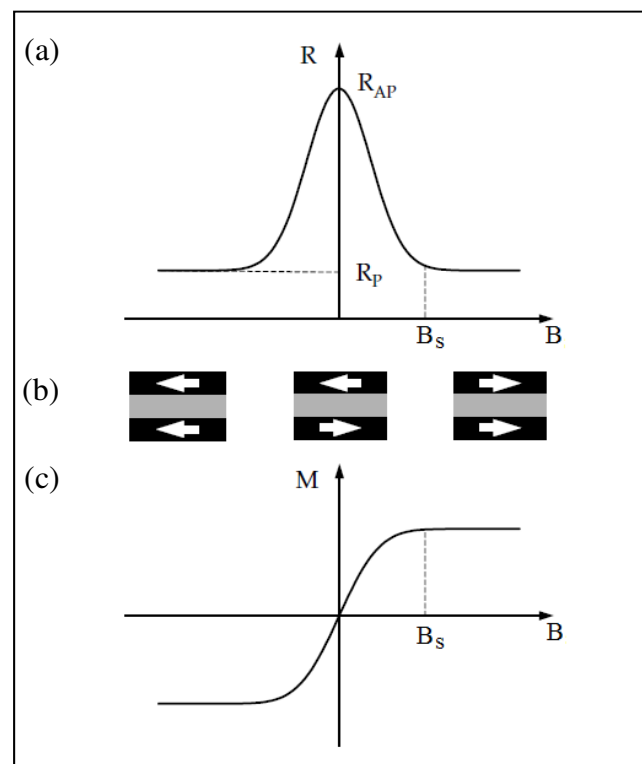


Figura 1.6 - Representação esquemática do efeito de magnetoresistência gigante.

Na figura acima, R_{AP} é a resistência máxima equivalente à configuração de magnetização antiparalela; R_P é a resistência mínima equivalente à configuração de magnetização paralela;

(a) apresenta a mudança da resistência elétrica do dispositivo em função do campo magnético aplicado;

(b) representa a configuração das magnetizações das camadas ferromagnéticas como função do campo magnético. Com campo magnético zero a configuração de magnetização é antiparalela, quando o valor do campo magnético B é maior que o valor do campo de saturação B_s , a configuração de magnetização é paralela;

(c) curva de magnetização simplificada para este dispositivo.

Considerando o efeito de espalhamento dos elétrons nas camadas ferromagnéticas, podemos também representar o funcionamento de um dispositivo GMR a partir de um esquema de resistores, como ilustra a figura 1.7, no qual os canais de spin dos elétrons da corrente são representados por dois circuitos em paralelo cujas resistências estão associadas ao espalhamento dos elétrons [23].

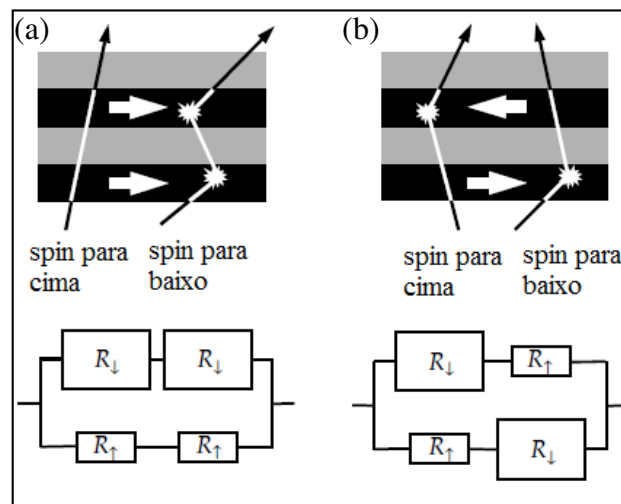


Figura 1.7 - Representação esquemática do transporte de elétrons em um dispositivo multicamadas para configuração de magnetização (a) paralela e (b) antiparalela, das sucessivas camadas de materiais ferromagnéticos.

Na figura 1.7 a direção da magnetização está indicada por setas na horizontal, as linhas sólidas são as trajetórias de elétrons individuais com dois canais de spins (para cima e para baixo) e duas hipóteses são assumidas:

- (i) o livre caminho médio do elétron é muito maior do que a espessura das camadas;
- (ii) a corrente elétrica está no plano das camadas dos materiais.

Para a configuração de magnetização paralela (a) os elétrons com spin para cima sofrem pouco espalhamento devido às multicamadas ferromagnéticas

enquanto que os elétrons com spin para baixo sofrem grande espalhamento. Considerando que a condução ocorre em paralelo para os dois canais de spins, a resistência elétrica total (equivalente) é baixa. No entanto, para a configuração de magnetização antiparalela (b) tanto os elétrons com spin para cima, como os elétrons com spin para baixo sofrem grande espalhamento por parte das multicamadas ferromagnéticas, resultando numa resistência elétrica alta se comparada com a configuração anterior. Atualmente existem inúmeros grupos e centros de pesquisa ligados estudos e desenvolvimento de tecnologias a partir da MR. São produtos comerciais: memórias magnetorresistivas de acesso aleatório (*Magnetoresistive Random Access Memory - MRAM*), discos rígidos (*Hard-disk read-heads - HD*), chips de memória magnética, dispositivos válvula de spin (*spin-valve*) [24,25] e sensores de campo magnético.

1.4. Magnetorresistência orgânica

O efeito de magnetorresistência orgânica desperta o interesse científico não somente por ser um dos mais recentes fenômenos observados na EO, mas também devido ao fato destes materiais serem classificados como não-magnéticos. Em geral, este efeito é observado em dispositivo tipo OLEDs cujo funcionamento será discutido a seguir. A variação de resistência observada com a aplicação do campo magnético devido ao efeito OMAR pode chegar até 15% do seu valor a temperatura ambiente [26]. Pode ser observada tanto em polímeros quanto em SO de baixo peso molecular (moléculas pequenas). Estes valores de variação da corrente nos dispositivos orgânicos são equiparáveis às variações observadas, por exemplo, no efeito GMR. No entanto, as faixas de resistência (de 100Ω até 10MΩ) e de corrente (de μA até mA) apresentadas pelos dispositivos OLEDs permitem que o efeito OMAR seja mais facilmente detectado. Além disso, o efeito OMAR pode ser positivo ou negativo de acordo com o tipo de material e também de acordo com a estrutura do dispositivo. O principal mecanismo responsável pela variação da corrente do dispositivo como função do campo magnético é a interação hiperfina [27] entre os portadores de cargas e os spins nucleares dos sítios permitidos no processo de *hopping*. Por outro lado a interação spin-órbita presente em materiais com átomos pesados, pode influenciar a magnetorresistência orgânica em geral reduzindo sua magnitude. Nos primeiros

trabalhos que reportam este efeito foram descartadas quaisquer explicações ligadas a magnetorresistência já conhecida e mencionada aqui anteriormente [28]. Além disso, os dispositivos OLEDs possuem a característica de sofrer degradação devido ao contato com umidade, atmosfera ambiente e também devido a elevação de temperatura durante o processo de passagem de corrente. Estes fatores fazem com que o efeito OMAR seja em alguns casos, de acordo com o sistema de medição e tipo de material utilizado, complicado de ser obtido. Por isso, apesar dos diversos trabalhos experimentais e teóricos encontrados na literatura que buscam elucidar as características físicas deste fenômeno, uma explicação completa e consistente do efeito de magnetorresistência orgânica ainda está em debate.

1.4.1. Histórico

A investigação da influência de um campo magnético externo sobre as propriedades elétricas dos semicondutores orgânicos data de 1965 [29] do trabalho do grupo de E. Frankevich e E. Balabanov. Eles descobriram um aumento na fotocorrente de dispositivos de antraceno, depositado entre alumínio e prata, da ordem de 4%, em alto vácuo, para campo magnético da ordem de 400mT. Em 1972 o grupo de R. P. Groff encontrou variações de 60% na fluorescência de cristais de antraceno para campo magnético aplicado da ordem de 10mT [30]. No ano de 1992 mais uma vez o grupo de E. Frankevich detectou um aumento na fotocondutividade de filmes de um polímero da ordem de 3% para um campo magnético aplicado da ordem de 10mT. Importante contribuição foi dada também por A. H. David e K. Bussmann, que no início de 2003 desenvolveram OLEDs híbridos, com um dos eletrodos ferromagnético, a fim de modular a eletroluminescência do dispositivo a partir do campo magnético externo aplicado [31]. Na literatura a origem da magnetoresistência em SO encontra-se no trabalho do grupo de J. Kalinowski, que em 2003 utilizando dispositivos OLEDs, baseados em polímeros e moléculas pequenas, obteve variações nos valores da luminescência e da corrente elétrica da ordem de 5% e 3%, respectivamente, para um campo magnético aplicado da ordem de 300mT [17]. Já no ano de 2004, o grupo de O. Mermer anunciou a descoberta de um grande efeito de magnetoresistência em um OLED baseado em um polímero, da ordem de 15%

para campo magnético aplicado da ordem de 100mT [26]. Além disso, eles desenvolveram a patente deste dispositivo como sensor de campo magnético para aplicação em displays de OLEDs. Desde então, diversos trabalhos foram publicados com o objetivo de apresentar e discutir possíveis explicações para o efeito da OMAR nestes materiais (Tabela 1).

Atualmente, sabemos que:

(i) pequenos valores de campo magnético (~100mT) são capazes de modificar a interação de spin do portador de cargas com o spin local do sítio permitido para *hopping*, via interação hiperfina, a temperatura ambiente;

(ii) forte interação spin-orbita (*Spin-Orbit Coupling* - SOC) entre o spin do portador de cargas e o spin nuclear molecular causa supressão do efeito OMAR [32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42];

(iii) A curva característica do efeito OMAR pode ser ajustada por duas leis empíricas dependendo do semiconductor orgânico e da estrutura do dispositivo: não-lorentziana: $I(B)/I \propto B^2/(|B|+B_0)^2$ ou lorentziana: $I(B)/I \propto B^2/(B^2 + B_0^2)$ [43].

Tabela 1 - Semicondutores orgânicos mais utilizados na produção dos dispositivos para a investigação do efeito de OMAR.

Nome	Material
ITO	óxido de estanho dopado com índio
Alq ₃	tris-(8-hidroxiquinolinato) de alumínio
NPB	N,N'-difetil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(stirenosulfonato)
PC	bisfenol-A-policarbonato
PFO	poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)
RRP3HT	regio-regular poli(3-hexiltiofeno)
PPV	polifenileno vinileno
PVK	polivinilcarbazol
TPD	N, N'-bis(1-naftil)-N, N'- difetil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina
Ir(ppy) ₃	tris[2-phenilpiridinato-C ² ,N]irídio(III)
Gaq ₃	tris-(8-hidroxiquinolinato) de gálio
Inq ₃	tris-(8-hidroxiquinolinato) de índio
Biq ₃	tris-(8-hidroxiquinolinato) de bismuto
MEH-PPV	poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno]
Ir(PPQ) ₂ (acac)	bis(2,4-difenilquinolinato-N,C(20))irídio (acetilacetonato)

1.4.2. O funcionamento dos OLEDs

A pesquisa e o desenvolvimento de OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*) nas últimas décadas ganharam impressionante força devido ao surgimento de novos materiais orgânicos com funções específicas que aperfeiçoam seu funcionamento. Como consequência atualmente os OLEDs são os únicos produtos comerciais da Eletrônica Orgânica. São utilizados em displays e há possibilidade real de substituição da atual tecnologia de iluminação urbana (lâmpadas, decoração e semáforos) [44,45]. Destacam-se nos OLEDs suas vantagens comerciais quando comparados com as tecnologias atuais, visto que eles possuem menor custo de produção, baixo consumo de energia, maior pureza de cor, menor tempo de resposta, maior ângulo de visão. Os OLEDs são heterojunções constituídas por diferentes (duas ou mais) camadas de filmes finos de semicondutores orgânicos com funções específicas, sobrepostas entre dois eletrodos sobre um substrato (rígido ou flexível).

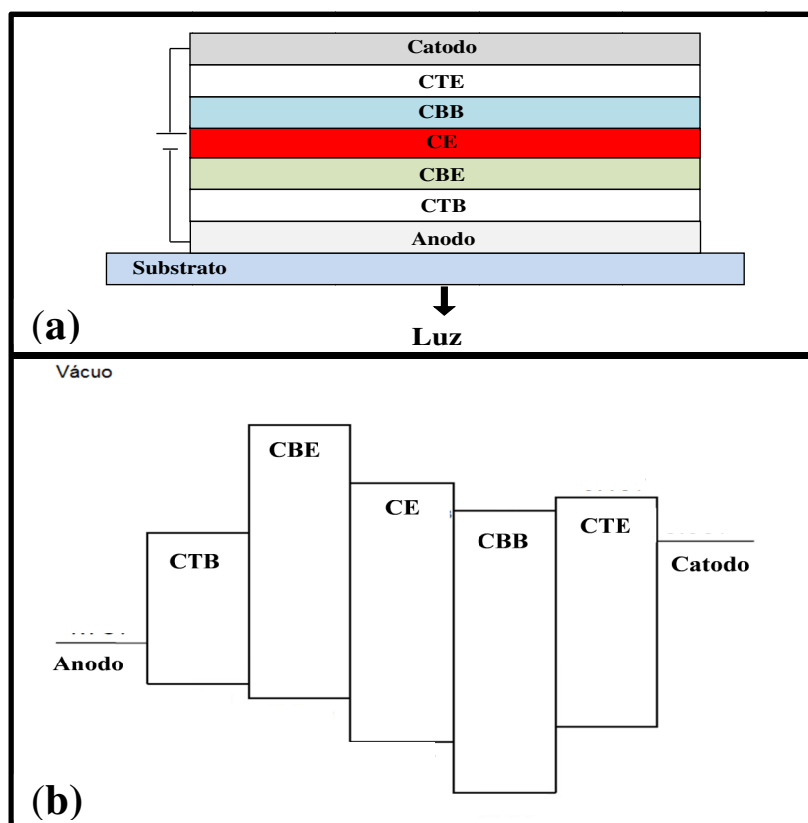


Figura 1.8 – (a) Estrutura típica de um OLED multicamada. (b) Diagrama rígido de energia de um OLED multicamada.

A figura 1.8 apresenta, a título de exemplo, a arquitetura tipicamente utilizada para construir um OLED do tipo multicamadas com seu diagrama rígido de energia. Onde CTE é a camada transportadora de elétrons, CBE é a camada bloqueadora de elétrons, CE é a camada emissora, CBB é a camada bloqueadora de buracos e CTB é a camada transportadora de buracos. As espessuras das camadas dos semicondutores orgânicos e dos eletrodos variam principalmente de acordo com a função eletrônica do material orgânico utilizado com o objetivo de obter maior eficiência. Outra característica dos dispositivos OLEDs diz respeito à mobilidade dos portadores de cargas. Sabemos que dos buracos na CTB possuem mobilidade muito maior que os elétrons na CTE (cerca de 2 ordens de grandeza maior devido a sua maior mobilidade no nível HOMO), que faz com que esta camada muitas vezes seja utilizada também como CE (figura 1.9). Desta forma vemos que esta estrutura multicamada apresentada aqui é muito complexa, pois exige que a camada de SO utilizada seja feita tal que os valores de seus níveis LUMO e HOMO satisfaçam a função desejada.

Portanto vale destacar que, com objetivo de simplificar o estudo do efeito OMAR, os dispositivos OLED produzidos neste trabalho foram somente do tipo bicamadas (CTB + CE).

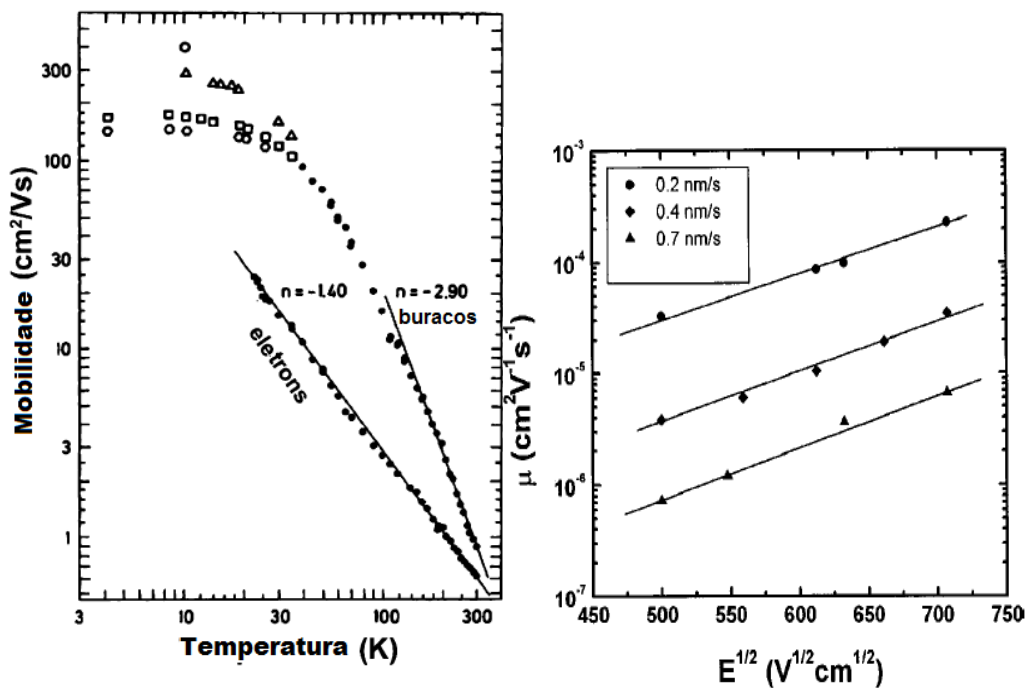


Figura 1.9 - Esquerda: Mobilidade dos elétrons e dos buracos, em função da temperatura, para naftaleno ultra puro [1]. Direita: Mobilidade dos elétrons em função do campo elétrico aplicado, para o Alq₃ [46].

O funcionamento de um dispositivo OLED pode ser dividido em quatro processos (figura 1.10):

- (i) injeção de cargas.
- (ii) transporte de cargas.
- (iii) formação do éxciton.
- (iv) emissão de luz

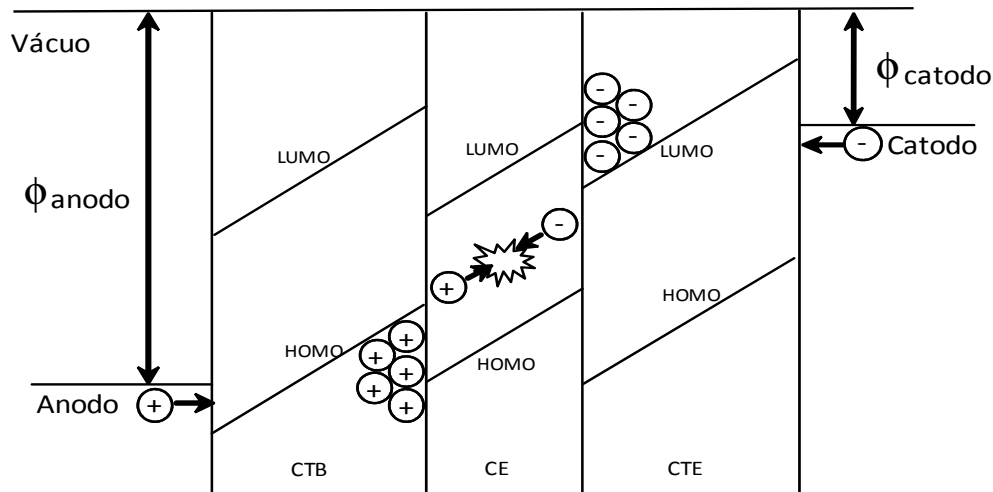


Figura 1.10- Diagrama de energia simplificado de um OLED em funcionamento. [47].

Com a aplicação do campo elétrico externo, os buracos e os elétrons (ou pólarons) são injetados através do anodo e do catodo respectivamente. Em seguida, são transportados no HOMO da CTB e no LUMO da CTE até atingirem a CE.

Nesta camada podem:

(a) atraídos por interação coulombiana formar pares de pólarons, com cargas opostas e configuração de spin singleto ou tripleto.

(b) se recombinar formando um estado ligado excitado e neutro conhecido como éxciton também com configuração de spin singleto ou tripleto (figura 1.11).

A energia de excitação do éxciton é transferida para os estados moleculares excitados singleto (Éxciton Singleto - ES) e tripleto (Éxciton Tripleto - ET) da molécula da camada emissora. Tipicamente para os OLEDs, a emissão de luz ocorre na faixa do visível, devido à relaxação destes estados moleculares excitados. Em geral os ET não são emissivos e por isso a eficiência dos OLEDs fica limitada a emissão dos ES que representam cerca de 25% dos éxcitons existentes.

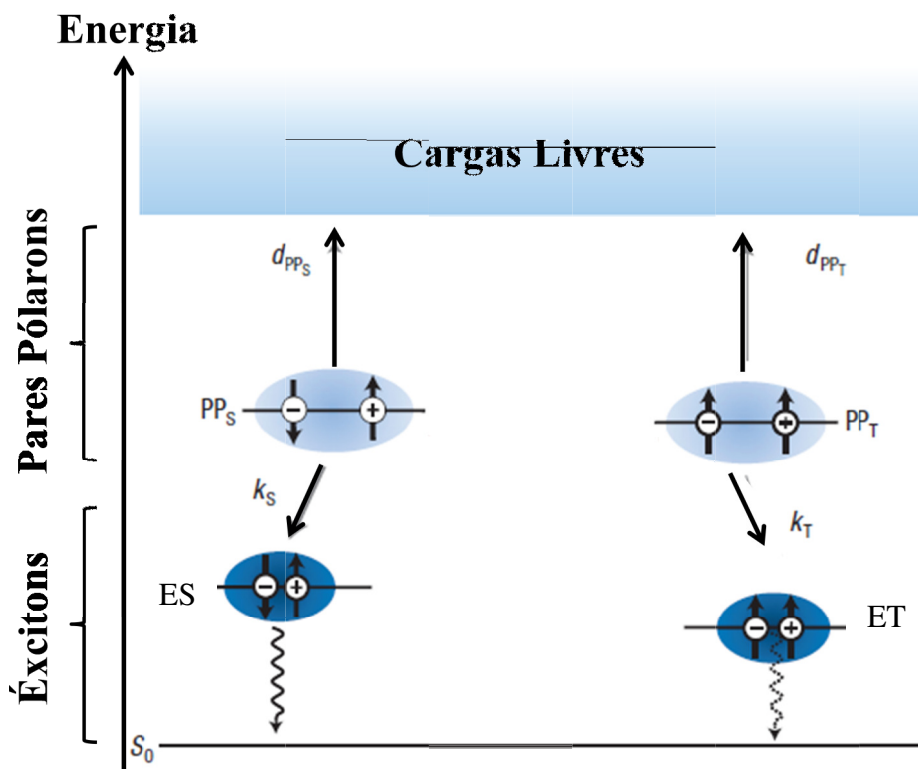


Figura 1.11 – Diagrama de formação e dissociação de pólarons e éxcitons em semicondutores orgânicos. Onde d_{PP_S} e d_{PP_T} são as taxas de dissociação dos pares de pólarons singlete ou tripleto (PP_S e PP_T respectivamente). Modificado de [48]

Um OLED com 100% de eficiência pode ser obtido de duas formas: (i) com a utilização de um semicondutor orgânico fosforescente ou (ii) com a utilização de um semicondutor orgânico baseado em íons de terras-raras. Em ambos os casos a emissão dos ET é aproveitada de forma a obter máxima eficiência [49]. No entanto, considerando o escopo desta tese, maiores detalhes destes mecanismos não serão discutidos aqui. É evidente que a cor de emissão de um dispositivo OLED depende do gap da molécula da CE. Vale destacar que o grupo LOEM é um dos líderes em pesquisa e desenvolvimento de OLEDs baseados em complexos de íons terras-raras (CTR), devido a colaborações existentes com outros grupos no país que realizam a síntese destes materiais [50,51].

1.4.3. Injeção e transporte de cargas

Como mencionado anteriormente, uma heterojunção é constituída de duas ou mais camadas de semicondutores orgânicos entre dois eletrodos. Em geral,

para um eletrodo eficiente, a altura em energia da barreira de potencial na interface entre um eletrodo e um semicondutor orgânico é da ordem de 1eV. Este valor é muito alto para possibilitar altas densidades de corrente necessárias para funcionamento destes dispositivos. Sendo assim, os mecanismos de injeção de cargas nos semicondutores orgânicos usualmente utilizados são:

(i) injeção por tunelamento de Fowler-Nordheim.

(ii) injeção termiônica [52,53] (figura 1.12). Contudo estes modelos não levam em conta, por exemplo, a existência dos defeitos e torções mecânicas gerados no processo de síntese da molécula o que os tornam aproximações pobres [54].

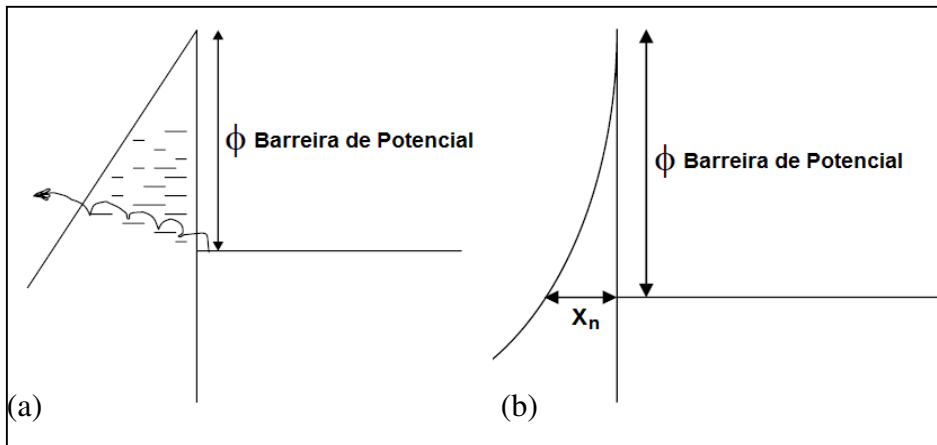


Figura 1.12 - (a) Injeção termiônica via impurezas ou defeitos estruturais no SO. (b) Injeção por emissão de campo numa barreira potencial fina do tipo triangular.

Uma vez o portador de carga injetado, a densidade de corrente existente será originada por meio de dois tipos de processos complementares: (i) a corrente de deriva devido a aplicação do campo elétrico externo e (ii) a corrente de difusão devido ao gradiente de concentração de cargas no filme fino:

$$J_c = J_{Deriva} + J_{Difusão} = q\mu_c nF + eD \frac{dn}{dx} \quad (\text{Eq. 1.0})$$

onde μ_c é a mobilidade do portador de carga, F é o campo elétrico aplicado, D é o coeficiente de difusão do meio, x é a posição e n é a concentração do portador de carga. Para um campo elétrico aplicado sobre uma heterojunção

orgânica de magnitude menor que cerca de 10^4 V/cm a densidade de cargas injetada é menor do que a densidade de cargas intrinsecamente presente no semiconductor e, portanto, a corrente é governada pela lei de Ohm na Eq. 1.1:

$$J = q\mu_p n_0 \frac{V}{d} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

onde μ_p é a mobilidade da carga, n_0 é a densidade de carga livre gerada pela injeção, V é a tensão aplicada e d é a espessura da camada orgânica.

Com o aumento do valor do campo elétrico aplicado, a densidade de carga injetada no SO torna-se maior do que sua densidade intrínseca e, devido à baixa mobilidade, ocorre um acúmulo de cargas na interface eletrodo/SO que faz com que o campo elétrico local aumente. Algumas destas cargas poderão penetrar na camada orgânica e sofrer condução até atingir uma interface agora do tipo SO/SO, onde ocorrerá novamente um acúmulo de cargas de modo que a no dispositivo é governada pelo regime SCLC (*Space Charge Limited Current*), Eq. (1.2):

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \sqrt{\frac{2\pi\mu_e\mu_b}{\mu_r} (\mu_e + \mu_b)} \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

onde ε é a constante dielétrica do vácuo, μ_e é a mobilidade de elétrons, μ_b é a mobilidade de buracos, μ_r é a mobilidade de recombinação, d é a espessura da camada orgânica e V é a tensão aplicada [55].

Um novo incremento do campo elétrico aplicado sobre a heterojunção fará o valor do quase-nível de Fermi do semiconductor orgânico se aproximar do nível LUMO. Desta forma, todas as armadilhas com energia abaixo deste nível serão preenchidas. Como consequência, a mobilidade efetiva das cargas aumentará e o regime de transporte de cargas será governado por uma forte dependência exponencial da corrente com a tensão aplicada. Este regime de condução é conhecido como TCLC (*Trapped Charge Limited Current*), Eq. 1.3:

$$J \approx \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

onde T_t é a temperatura característica da distribuição das armadilhas ($T_t = E_t/k$, onde E_t é a energia da armadilha) e $m = T_t/T$, V é a tensão aplicada e d é a espessura do filme.

Neste regime é necessário fazer uma distinção mais precisa sobre os tipos de armadilhas presentes na camada orgânica (rasas ou profundas em energia) que não será discutido neste trabalho.

Em geral, as equações apresentadas acima descrevem bem os processos de injeção e transporte de cargas nestes dispositivos. Contudo, todas estas equações são obtidas a partir de aproximações da descrição do comportamento elétrico (injeção e transporte de cargas) em semicondutores inorgânicos. A figura 1.13 mostra o comportamento da corrente que flui em uma heterojunção orgânica em função do campo elétrico aplicado.

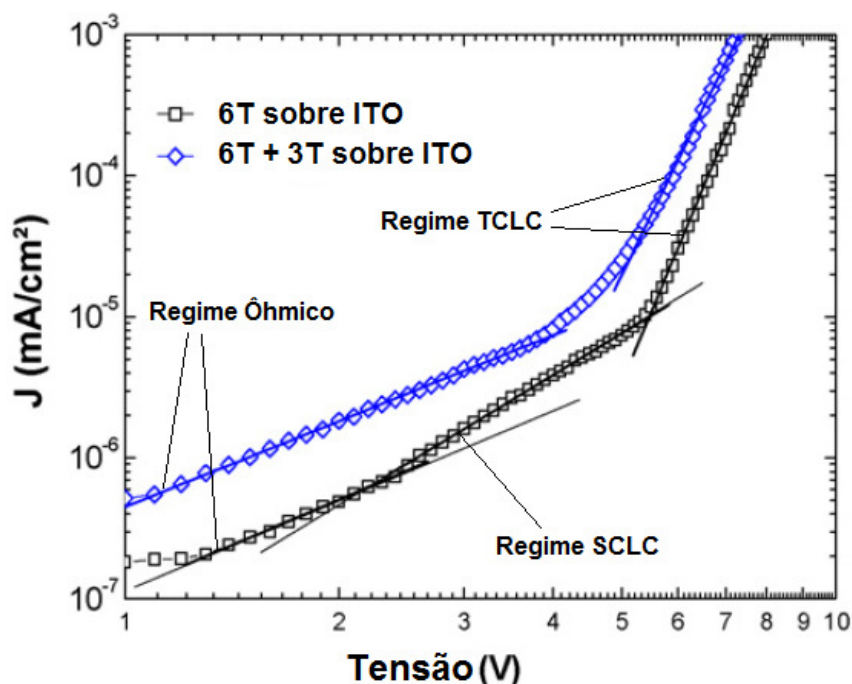


Figura 1.13- Densidade de corrente em função da tensão aplicada para dois tipos de dispositivos: sextiofeno (6T) sobre ITO (eletrodo transparente: óxido de índio dopado com estanho) e 6T sobre tertiofeno (3T) previamente crescido sobre ITO. Modificado de [56].

1.4.4. Recombinação e transferência de energia

Considerando um dispositivo OLED com arquitetura multicamada, os elétrons e os buracos (ou pólarons se consideramos a distorção mecânica local do filme) são injetados e transportados até formar: (i) um par precursor que consiste

de um par de pólarons com cargas opostas ou (ii) um estado ligado (éxciton) com configuração de spin singlete ou tripleto. A formação majoritária de éxcitons na camada ativa depende fortemente da disposição energética dos níveis HOMO e LUMO das multicamadas que compõem o dispositivo e do valor do campo elétrico aplicado. Após a formação do éxciton na camada emissora do dispositivo, ocorre a transferência de sua energia para os níveis de energia excitados da molécula que compõe a CE. Esta transferência ocorre através da troca de elétrons via interações de dipolos elétricos e magnéticos (e de ordens superiores), descritos por D. L. Dexter em seu trabalho de 1952 [57].

Quando há uma superposição dos níveis de energia do éxciton e dos níveis excitados da molécula receptora ocorre transferência de cargas, ou seja, transferência de energia (figura 1.14).

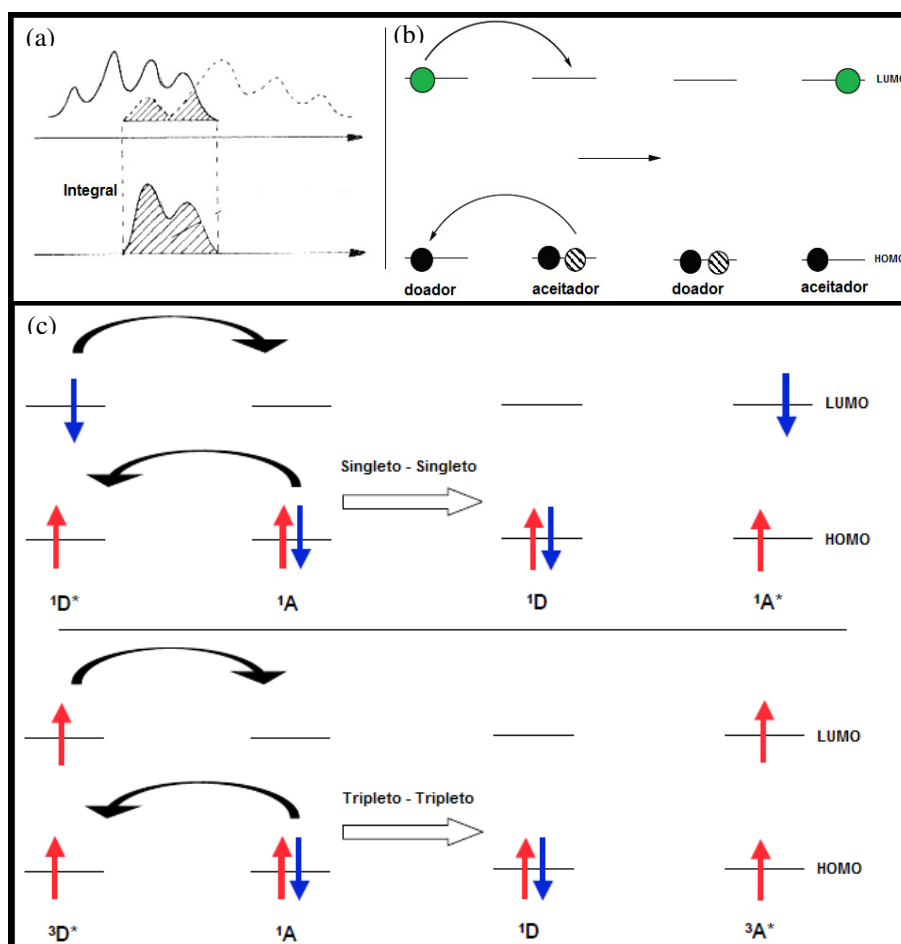


Figura 1.14- Ilustração da transferência de energia via Dexter. (a) condição de superposição dos níveis de energia do doador e do receptor. (b) esquema de cargas para a transferência de elétrons. (c) esquema de spins para a transferência dos elétrons.

No entanto, esta descrição do processo de transferência de energia dada por Dexter, apesar de bem sucedida, não descreve completamente a transferência de energia excitônica no caso de materiais que apresentam distâncias intermoleculares maiores que 10\AA . Nestes casos o mecanismo de transferência de energia descrito por T. Förster em seu trabalho de 1959 [58] deve ser utilizado para compreender o processo de transferência de energia nos dispositivos OLEDs.

Nesta descrição, a transferência de energia ocorre a partir da condição de superposição entre os níveis de energia do doador e do aceitador e pode ser entendido a partir de interações do tipo dipolo-dipolo, na qual não há transferência de elétrons. Por isso, algumas vezes este processo descrito por Förster é considerado um processo *Coulombiano*, visto que o campo elétrico existente em torno do éxciton pode ser descrito como um campo elétrico produzido por um dipolo elétrico que transfere sua energia para sistemas eletrônicos ao seu redor através da excitação energética. Em geral, este processo é mais provável para transferência de energia entre níveis singletos (figura 1.15).

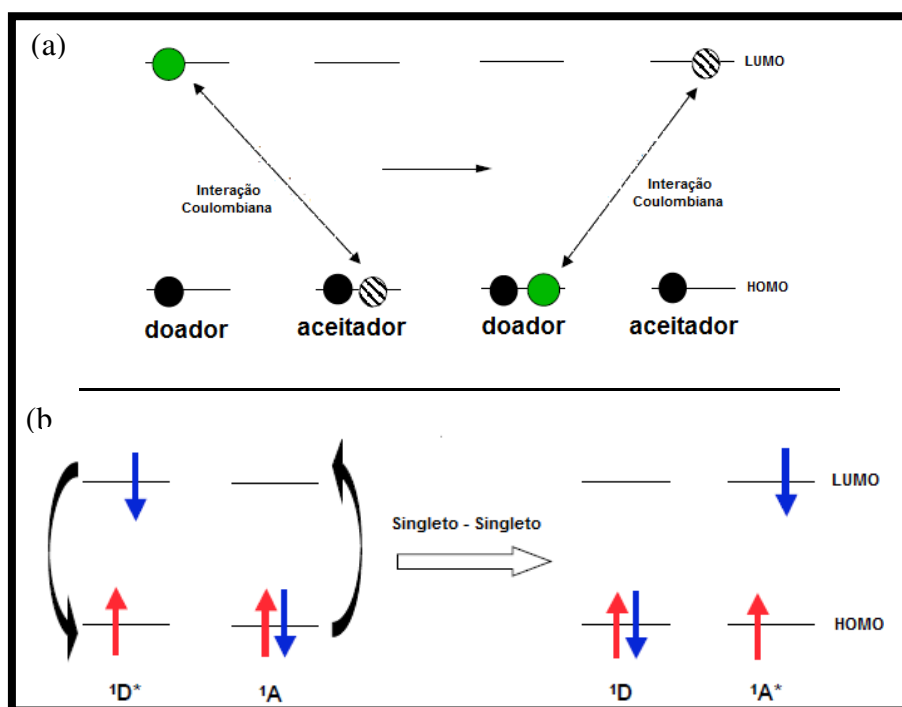


Figura 1.15 - Ilustração da transferência de energia via Förster. (a) esquema de cargas para a transferência de elétrons. (b) esquema de spins para a transferência dos elétrons.

Em resumo, na descrição de Dexter é permitida a transferência de energia do éxciton para os estados excitados singlete e tripleto da molécula.

Por outro lado, na descrição de Förster somente é permitida a transferência de energia do éxciton para o estado excitado singlete. Portanto, de acordo com a molécula orgânica utilizada como CE, é possível obter emissão dos estados tripleto em um dispositivo OLED devido ao processo de transferência de energia via Dexter. Evidentemente a utilização dos estados excitados tripleto no processo de emissão caracteriza este tipo de dispositivo como mais eficiente. A figura 1.16 apresenta como exemplo, o esquema de transferência de energia de um dispositivo OLED baseado em um composto orgânico cuja emissão dos estados excitados tripletos é permitida.

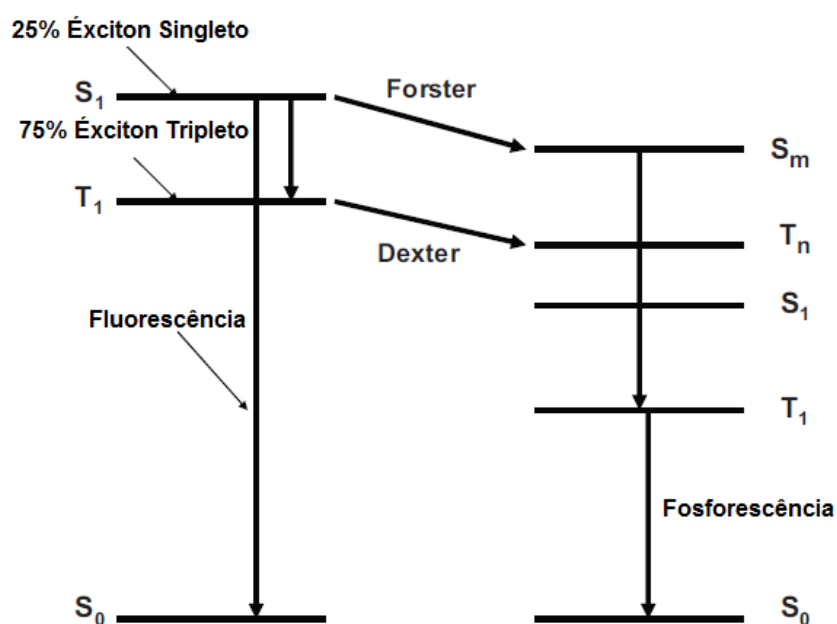


Figura 1.16 - Esquema da transferência de energia para um composto fosforescente que permite o aproveitamento de 100% dos ES e ET no processo de emissão.

1.4.4.1 Caso dos íons terras-raras

Além dos processos de transferência de energia descritos até aqui, para caso específico dos complexos baseados em íons terras-raras, existe um terceiro mecanismo conhecido como Efeito Antena (EA) (figura 1.17). Devido a baixa absortividade molar dos íons terras-raras normalmente estes são complexados com moléculas ligantes com altos coeficientes de absorção óptica. Por isso o efeito antena proporciona a emissão de luz por parte do íon terra rara presente no complexo orgânico por meio da transferência de energia utilizando os estados excitados singlete e tripleto.

De uma forma simplificada, este efeito consiste na absorção da energia fornecida pelo éxciton (ou fóton) por parte da molécula ligante, que em seguida transfere esta energia através de processos intramoleculares para o íon terra rara.

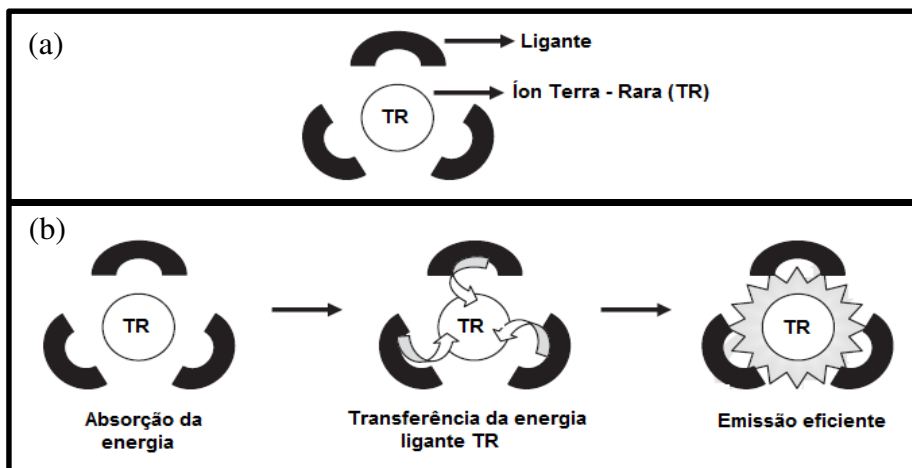


Figura 1.17- (a) Esquema de um complexo orgânico de íon terra-rara (CTR). (b) Ilustração do efeito antena. Modificado de [59].

O ligante é sintetizado de forma a possuir um alto coeficiente de absorção de energia. E uma condição necessária para o efeito antena é que os níveis de energia dos estados excitados da molécula ligante estejam próximos e acima dos níveis de energia dos estados excitados do íon terra rara em questão (figura 1.18).

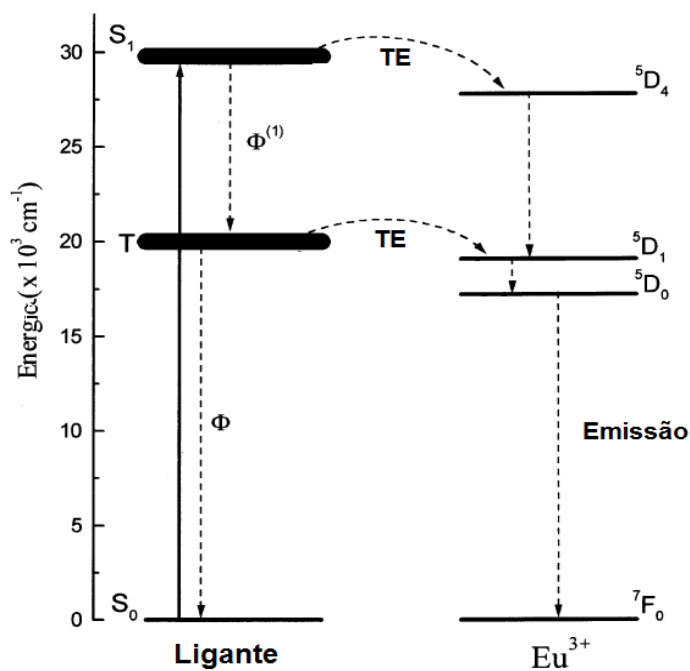


Figura 1.18- Diagrama de energia para o complexo de Eu^{3+} mostrando os principais canais de transferência de energia intramolecular. Modificado de [60].

1.4.5. Modelos para a magnetoresistência orgânica

Os primeiros trabalhos experimentais e teóricos cogitaram mecanismos para explicar a origem do efeito OMAR:

(a) deflexão por força de Lorentz.

(b) magnetorresistência clássica e extraordinária [61].

(c) diamagnetismo quântico associado com níveis de Landau ou magnetorresistência por *hopping* [62].

(d) dinâmica de spin, dentre outros [63].

Os mecanismos de (a)-(c) forma rapidamente excluídos como possíveis explicações devido à magnitude do sinal produzido [28].

Até o presente momento, existe um consenso de que:

(i) a interação hiperfina (*hyperfine interaction* – HI) entre o spin do portador de carga e o spin nuclear do átomo.

(ii) a conversão intersistema (*intersystem crossing* - ISC), responsável pela mistura de estados de spin singlete e tripleto de pares de pólarons e de éxcitons são causadores diretos do efeito OMAR [64,27].

De uma forma simplificada podemos dizer que as interações hiperfinas são um mecanismo, dependente de campo magnético, capaz de interferir no processo de *hopping* das cargas no semicondutor orgânico. A densidade de estados disponíveis depende também das interações hiperfinas entre as cargas livre e o próximo sítio disponível. Por outro lado, a ISC é capaz principalmente por meio da mudança dos éxcitons tripleto, que possuem maior tempo de vida (μs) [65], alterar a densidade de cargas livre que realizam *hopping*. Até o presente momento três modelos que explicam os mecanismos que originam tal efeito estão em processo de discussão [66,67,68,69]:

(i) modelo excitônico que considera a dissociação de éxcitons devido a colisões com portadores de cargas (ou pólarons).

(ii) modelo de pares de pólarons que considera as taxas de dissociação e recombinação destes pares no processo de condução das cargas.

(iii) modelo de bipólarons que considera processos relacionados à mobilidade das cargas.

O modelo excitônico está fundamentado no processo de dissociação do éxciton tripleto cujo tempo de vida (muitos artigos falam em comprimento de difusão) é superior ao do éxciton singlete. Vale destacar que não há distinção entre éxcitons intramoleculares ou intermoleculares neste modelo.

Um das proposições apresentadas, chamada reação éxciton-pólaron, é que o campo magnético pode alterar a taxa de formação de ES via eventual colisão de um pólaron com um ET. Esta colisão depende do processo de *hopping* do pólaron. Por isso, neste caso, o campo magnético aplicado deve ser capaz de influenciar as interações hiperfinas entre o pólaron e os sítios disponíveis. Como consequência, as taxas de formação e dissociação dos ES e ET devem ser alteradas por meio de colisões entre estas espécies pólaron e éxcitons.

Outra proposição considera a chamada aniquilação tripleto-triplete (*triplet-triplet annihilation* - TTA). Consiste na idéia de que dois éxcitons tripleto podem sofrer colisão mutuamente e se aniquilarem gerando um éxciton singlete que deve decair liberando uma carga livre na corrente. Neste caso, a aplicação do campo magnético é capaz de alterar a taxa de aniquilação tripleto-triplete (figura 1.19) [17,70,71].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112922/CA

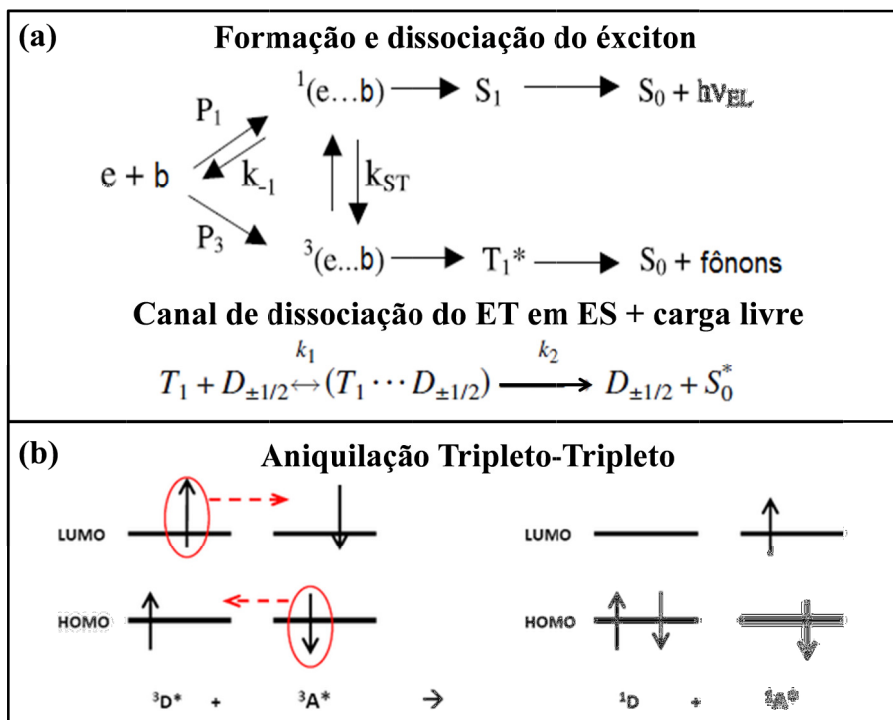


Figura 1.19 – (a) Esquema dos processos de formação e dissociação do éxciton e esquema do canal de dissociação de um ET em ES liberando uma carga livre. (b) Esquema da aniquilação tripleto-triplete. Dois éxcitons tripleto colidem e originam dois éxcitons singlete.

O modelo de pares de pólarons pressupõe a injeção bipolar de cargas (elétrons e buracos) que podem formar éxcitons e pares de pólarons intramoleculares. Vale destacar aqui que existem alguns trabalhos que observaram o efeito OMAR em dispositivos unipolares (somente há injeção de um tipo de portador de carga) ou chamados quase unipolar [72,73]. Contudo, mesmo nestes casos o transporte minoritário de cargas existe e valida o modelo de pares de pólarons. Este modelo considera que a mobilidade das cargas depende diretamente das densidades de pares de pólarons com estados de spin singleto e tripleto. A formação e dissociação destes pares dependem:

- (i) das configurações de spin dos pólarons.
- (ii) das interações hiperfinas entre os pólarons e os sítios disponíveis.
- (iii) da mistura dos estados singleto e tripleto destes pares (ISC).

A proposição aqui é que a aplicação do campo magnético é capaz de influenciar as interações hiperfinas e a conversão intersistema alterando assim as densidades de pares de pólarons (figura 1.20) [74,75].

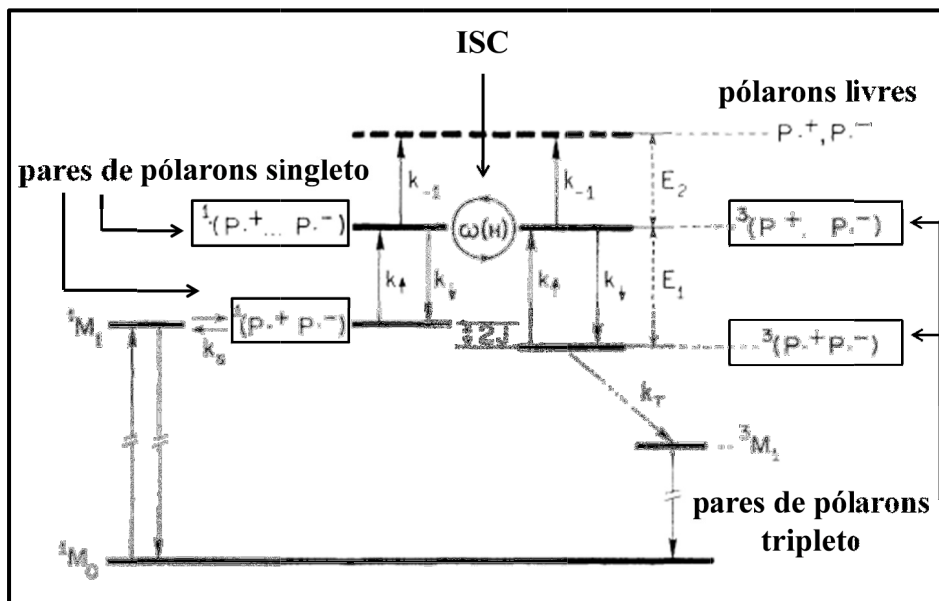


Figura 1.20 – Esquema do diagrama de energia da formação e dissociação dos pares de pólarons. Modificado de [74].

O modelo de bipólarons supõe a existência de quase partículas (não estáveis), com spin total nulo, chamadas bipólarons formadas por dois pólarons de mesma carga (figura 1.21). Outra suposição, que gera bastante discussão é que o dispositivo deve ser majoritariamente unipolar [67].

Além disso, devido ao princípio de exclusão de Pauli os bipólarons devem existir somente na configuração de spin do tipo singlete [76,77].

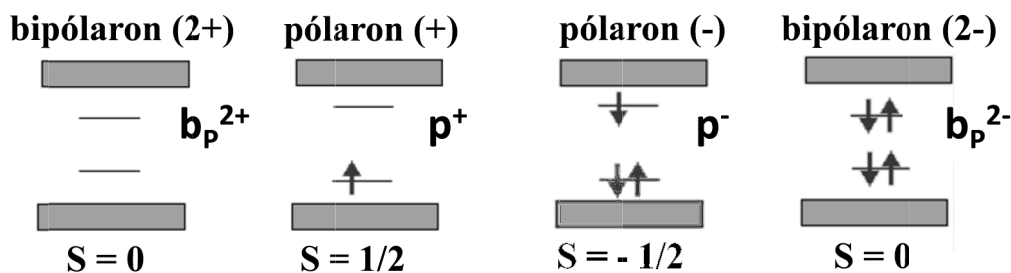


Figura 1.21 – Exemplificação dos níveis de energia dos pólarons e bipólarons.

Neste modelo o efeito de magnetorresistência orgânica pode ser obtido a partir da contribuição relativa da influência do campo magnético aplicado sobre:

- (i) a mobilidade dos bipólarons (OMAR negativo).
- (ii) a densidade de corrente no dispositivo orgânico (OMAR positivo)

relacionada com o mecanismo de formação e dissociação dos bipólarons.

Sem a aplicação do campo magnético, o processo de *hopping* é dependente da interação hiperfina entre o spin do portador de carga e os spins nucleares, aleatórios, dos sítios disponíveis. Sendo assim, o spin do portador de carga está sujeito a mudança (para cima ou para baixo) de acordo com a configuração de spin do próximo sítio disponível para o salto (*hop*). Ao passo que as probabilidades de formação de bipólarons e pares de pólarons, segundo esta argumentação, devem ser conhecidas. Dentro desta configuração a mobilidade dos portadores de cargas deve ser reduzida, devido a formação dos bipólarons, quando comparada com uma configuração sem a formação de bipólarons [78].

Com a aplicação do campo magnético externo, a uma tensão constante, a densidade de bipólarons é reduzida e a densidade de portadores de cargas livre aumenta e conseqüentemente ocorre um aumento na densidade de corrente do dispositivo (OMAR negativo).

Ao mesmo tempo, a presença do campo magnético proíbe o próximo salto (*hop*) do portador de carga livre para um sítio já ocupado (redução da densidade de bipólarons). Este mecanismo (chamado *spin-blocking*) reduz a densidade de corrente no dispositivo originando o efeito OMAR positivo (figura 1.22) [78,67,79].

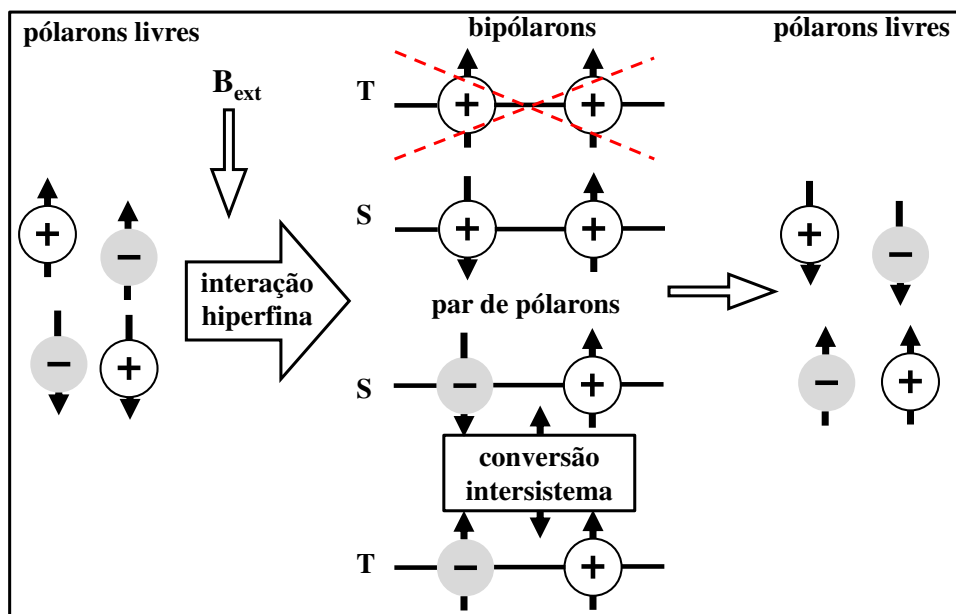


Figura 1.22 – Esquema de formação e dissociação de bipólarons no modelo de bipólarons.

1.5. Justificativa

Como apresentado acima, o debate sobre os diversos processos que contribuem para a origem do efeito de magnetoresistência em compostos orgânicos permanece. Até o presente momento sabemos que a conversão intersistema é um dos parâmetros chave no processo de geração da magnetoresistência orgânica. Contudo, ainda é pequeno o número de trabalhos experimentais explorando a influência da mistura de estados singleto/triplete no processo de condução de cargas nos semicondutores. De fato esta é a justificativa da escolha do tema do trabalho de doutoramento que consiste no desenvolvimento de OLEDs utilizando compostos orgânicos de baixo peso molecular e complexos orgânicos baseados íons terras-raras para a investigação do efeito OMAR.