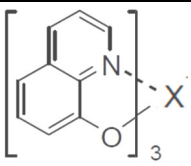
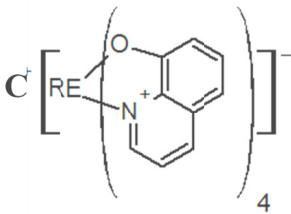
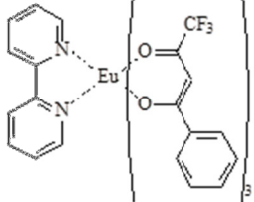
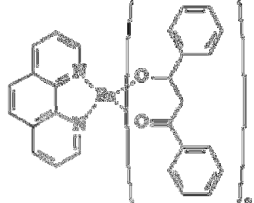


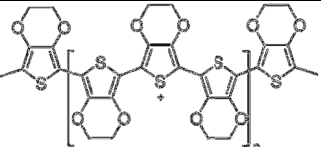
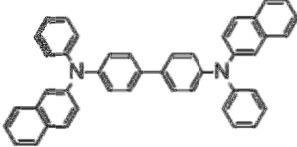
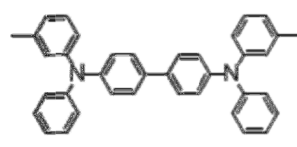
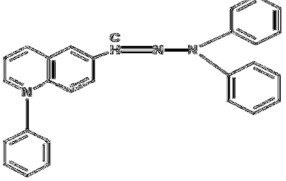
## 2 Materiais e procedimento experimental

### 2.1. Materiais utilizados

Para a fabricação dos dispositivos, foram utilizados diversos semicondutores orgânicos. A tabela 2 apresenta estes materiais com sua nomenclatura e estrutura química. A Tabela 3 apresenta os valores dos níveis HOMO e LUMO destas moléculas e a técnica de deposição utilizada na produção do filme fino. Os valores dos níveis orbitais apresentados abaixo foram obtidos em trabalhos anteriores do grupo LOEM, através de uma técnica de caracterização eletroquímica de descrita na seção 3.2.

Tabela 2 - Semicondutores orgânicos utilizados e suas respectivas funções no dispositivo.

Material	Nome	Estrutura
tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III)	Alq <sub>3</sub>	
tris(8-hidroxiquinolinato) de ítrio (III)	Yq <sub>3</sub>	
tris(8-hidroxiquinolinato) de lantânio (III)	Laq <sub>3</sub>	
tris(8-hidroxiquinolinato) de lutécio (III)	Luq <sub>3</sub>	
C tetrakis(8-hydroxyquinolinato) de ítrio (III); C = Lítio, Sódio ou Potásio	X[Y(q) <sub>4</sub> ]	
C tetrakis(8-hydroxyquinolinato) de lantânio (III) C = Lítio, Sódio ou Potásio	X[La(q) <sub>4</sub> ]	
C tetrakis(8-hydroxyquinolinato) de lutécio (III) C = Lítio, Sódio ou Potásio	X[Lu(q) <sub>4</sub> ]	
tris(4,4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanedione)-(2,2'-bipiridina) de europio	Eu(bipy)	
tris(dibenzoilmetano)fenantrolina de europio	Eu(phen)	

poli(3,4-etilenodioxítiofeno) poli(stirenosulfonato)	PEDOT:PSS	
N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4' diamina	NPB	
N, N'-bis(1-naftil)-N, N'- difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina	TPD	
1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahidroquinolina-6-carboxialdeido-1,1'-difenilhidrazona	MTCD	

O material PEDOT:PSS foi adquirido comercialmente [80]. Este semicondutor orgânico é um material polimérico e por isso, a técnica de deposição necessária para a produção dos filmes finos foi *spin-coating*. O material Eu(bipy) foi obtido por meio de colaboração com “Laboratório Associado de Nanodispositivos Fotônicos”, coordenado pelo professor Dr. Petrus Santa-Cruz que sintetizaram o mesmo.

Os complexos TR(q)<sub>3</sub> e X[TR(q)<sub>4</sub>] foram obtidos pela colaboração com professor Dr. Hermi Felinto de Brito, do Instituto de química da USP, que sintetizaram o mesmo. Todos os outros compostos orgânicos foram adquiridos comercialmente [81].

Tabela 3 - Níveis HOMO e LUMO e técnicas de deposição utilizadas na produção dos filmes finos dos diferentes materiais.

Material	HOMO	LUMO (eV)	Técnica de deposição	Ref.
PEDOT:PSS	5,3 - 5,0	3,4 - 2,2	<i>spin-coating</i>	[82]
Alq <sub>3</sub>	5,9 - 5,6	3,1 - 2,6	<i>térmica resistiva</i>	[83]
Eu(bipy)	5,6*	2,6*		-
Eu(phen)	6,3*	3,2*		-
(Y,La,Lu)q <sub>3</sub>	5,2 - 5,1	2,2		-
X[Y,La,Lu	5,2 - 5,1	2,2		-
NPB	5,4 - 5,2	2,4		[84]
TPD	5,5 - 5,3	2,5 - 2,2		[85]
MTCD	5,3 - 5,2	2,4 - 2,3		[86]

## 2.2. Preparação das amostras

Todos os dispositivos utilizados neste trabalho foram produzidos sobre substratos de vidro de 15mm x 15mm recobertos com filmes de óxido de estanho dopado com índio (ITO) [81] com espessura média de 150nm e resistividade média de  $10\Omega/\square$ . A área ativa do dispositivo foi de cerca de  $1,0\text{mm}^2$ , determinada pela área de ITO utilizada na construção do dispositivo orgânico. Para obter a geometria do circuito do filme de ITO desejada, foi utilizado o procedimento manual de litografia utilizando fita adesiva, descrito a seguir.

### 2.2.1. Litografia do ITO

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

- 1) Proteção da superfície de ITO necessária para a construção do circuito do dispositivo com fita adesiva do tipo isolante;
- 2) Recobrimento de toda superfície com uma pasta de zinco preparada com zinco em pó e água destilada;
- 3) Remoção da superfície de ITO, desprotegida com a fita adesiva, por meio de reação química entre ITO, zinco metálico e uma solução 7:3 de ácido clorídrico em água na qual o substrato é imerso. O ácido reage com o zinco formando cloreto de zinco que reage com o ITO desprotegido formando sais de estanho e índio que são solúveis em água [87];
- 4) Lavagem do substrato em água corrente e remoção da fita adesiva;

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

## 2.2.2. Limpeza dos substratos

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

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

- 1) Imersão do substrato litografado em solução de detergente e água destilada aquecida à temperatura de 100°C por 15 minutos.
- 2) Enxágue dos substratos com água destilada corrente.
- 3) Banho, até fervura, em água destilada.
- 4) Banho ultrasônico em solução de isopropanol ( $C_3H_8O$  - álcool isopropílico) por 10 minutos.

Após este procedimento os substratos são transferidos para uma nova solução de isopropanol onde são mantidos em um recipiente fechado até sua utilização (figura 2.1).

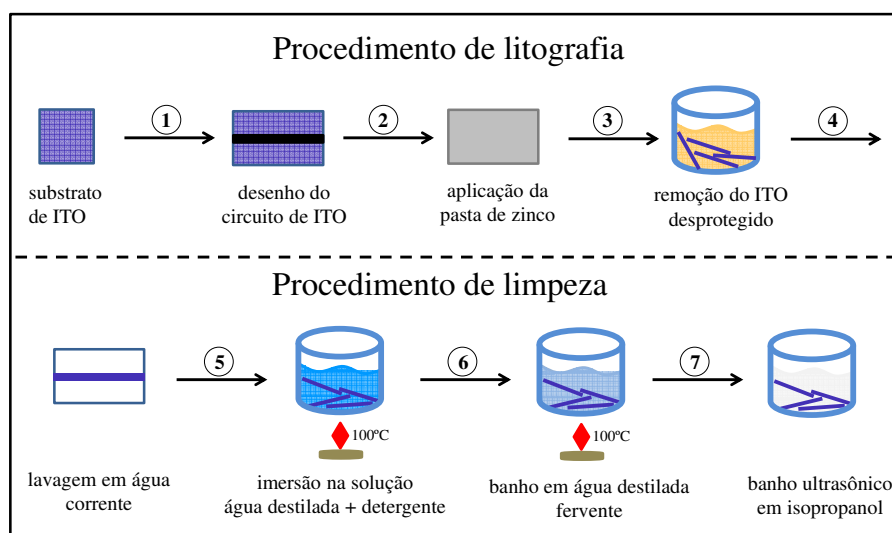


Figura 2.1 - Esquema dos procedimentos de litografia e limpeza realizados no processo de preparação das amostras.

## 2.3. Deposição de filmes finos

A seguir serão brevemente apresentadas as duas técnicas de deposição de filmes finos foram empregadas: *térmica resistiva* e *spin-coating*.

### 2.3.1. Deposição Térmica resistiva

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

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

Nesta técnica, o material cujo filme fino deseja ser depositado é aquecido a uma temperatura na qual sua pressão de vapor é alta o suficiente para que suas partículas possam difundir da fonte para o recipiente onde estão confinadas.

O material é inserido em uma fonte térmica, cadinhos fixados entre eletrodos, que através da passagem de corrente elétrica aquece (efeito Joule) e provoca sua a evaporação. Todo este processo é realizado em uma câmara de alto vácuo ( $10^{-3}$ Pa) por duas principais razões: (i) reduzir a pressão de vapor do material e conseqüentemente sua temperatura de evaporação; (ii) minimizar os riscos de contaminação do filme. Desta forma, durante a evaporação, existirá um fluxo das partículas do material da fonte para o substrato. Ao encontrar o substrato a uma temperatura mais baixa, as partículas adsorvem, condensam e formam o filme. O controle da espessura dos filmes depositados é feito utilizando um controlador de deposição que utiliza um cristal de quartzo de alta frequência.

O sistema de deposição térmico resistivo utilizado neste trabalho consiste de uma câmara de alto vácuo *Leybold Univex 300*, dois medidores de pressão *BOC Edwards* e *Leybold Thermovac*, um controlador de deposição *Inficon Cygnus*, seis eletrodos (para aquecimento dos cadinhos) e um conjunto de peças mecânicas (figura 2.2).

Todo este sistema está inserido em uma glove box *MBraun* fabricada sob medida de forma a manter os dispositivos, fabricados na câmara de evaporação, diretamente em atmosfera de nitrogênio (figura 2.3).

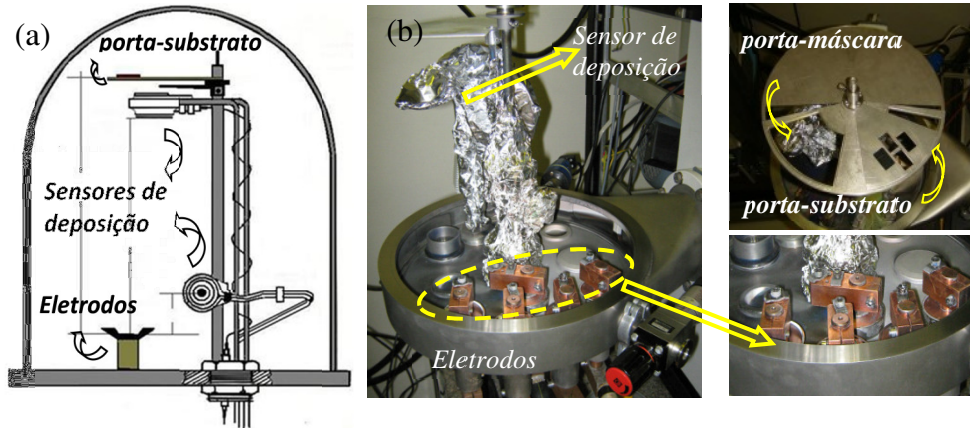


Figura 2.2 - Sistema de deposição para filmes orgânicos. (a): esquema do sistema; (b): foto da câmara de deposição, em detalhe o porta-máscara, o porta-substrato e os eletrodos utilizados na produção dos dispositivos com diferentes arquiteturas.

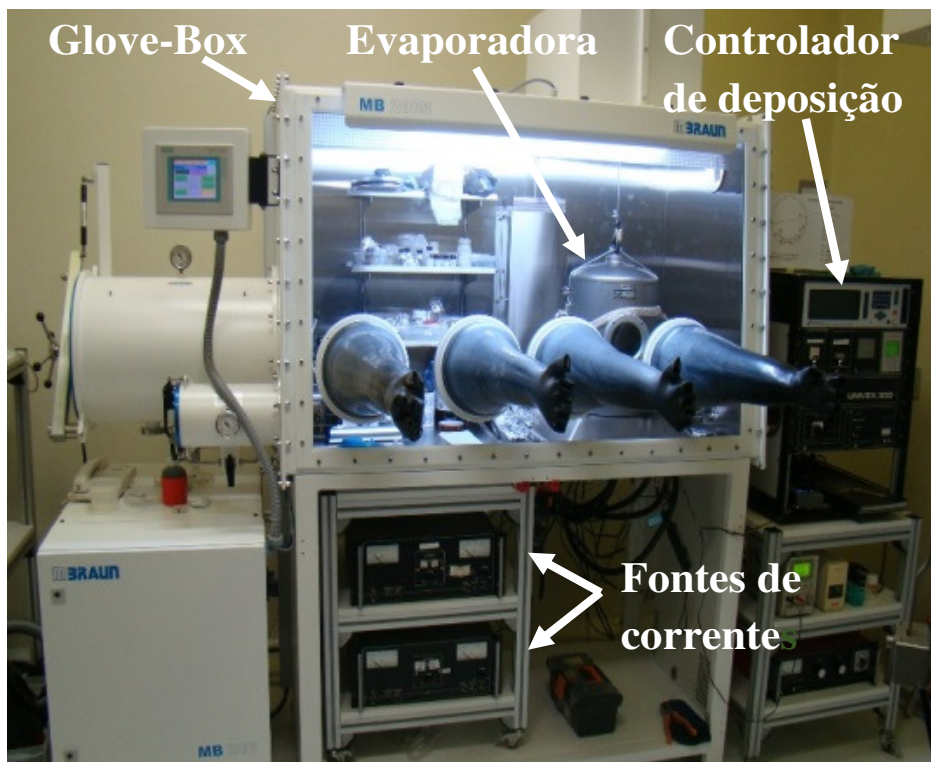


Figura 2.3 – Foto do sistema completo de deposição para filmes orgânicos

### 2.3.2. Técnica de *spin-coating*

Na técnica de deposição por *spin-coating* o filme fino é crescido a partir da rotação controlada do substrato sobre o qual foi depositada uma solução do composto orgânico desejado. O solvente utilizado na solução depende do tipo de composto orgânico assim como a espessura do filme fino depende da concentração da solução, do tempo de rotação e da velocidade de rotação do substrato. Em geral o processo de deposição de filmes finos por *spin-coating* pode ser descrito em quatro etapas:

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

Para obter um filme de boa qualidade com esta técnica as etapas (ii) e (iv) devem ser executadas com extrema acuidade e precisão no controle. A física de interfaces entre semicondutores orgânicos é bastante complexa e na maioria dos casos exige inúmeros estudos experimentais e simulações para tentar esclarecer os fenômenos responsáveis por processos como por exemplo adesão, molhabilidade e transferência de energia. Por isso, as etapas destacadas tornam-se cruciais para a obtenção de filmes finos homogêneos com boas propriedades elétricas (alta condutividade e baixa resistividade, no nosso caso). A deposição da solução sob o substrato pode ser exemplificada em três fases como mostrado na figura 2.4. A solução é depositada (em geral gotejada) e em seguida o substrato é rotacionado com velocidade e tempo controlados com diferentes regimes de pares velocidade/tempo a fim de obter um filme fino visivelmente homogêneo e uniforme.

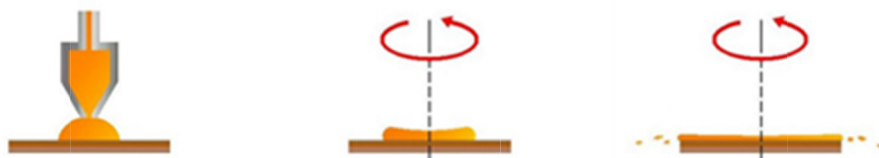


Figura 2.4 - Esquema de deposição por “spin-coating”.

Com esta técnica utilizando a solução de PEDOT:PSS (Clevios<sup>TM</sup> P Jet) obtida comercialmente foram fabricados filmes finos de 100nm de espessura com

rotação de 4000rpm por 40s. Nestas condições a solução obtida comercialmente necessita ser aquecida a 60°C por cerca de 10h para ter sua viscosidade elevada para cerca de 12 mPas.

### 2.3.3. Calibração dos sistemas de deposição

Para assegurar que espessura desejada foi obtida, é necessário realizar a calibração dos dois sistemas de deposição descritos acima. No caso do sistema de deposição térmico resistivo, a deposição de um material é feita utilizando um controlador de deposição. Este equipamento exige a sua pré-configuração com valores de alguns parâmetros como, por exemplo, a taxa de deposição, a espessura final do filme, a densidade do material e um parâmetro chamado “Tooling Factor” (TF) que está ligado à geometria da câmara de deposição. Este parâmetro correlaciona a espessura nominal do filme depositado, medida com um sensor de quartzo mencionado anteriormente, com a espessura real do filme depositado, medida posteriormente em um perfilômetro (instrumento que percorre a superfície do filme fino com uma agulha com força e distâncias controlados). Desta forma ao fim do crescimento do filme fino o controlador de deposição fornecerá um valor nominal de espessura do filme que poderá ser diferente do seu valor real de espessura. A calibração neste sistema consiste então na correção experimental do valor do TF utilizando a seguinte relação (Eq. 2.1):

$$TF(\%) = TF_i \cdot \frac{d_R}{d_N} \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde  $TF_i$  é o valor do “Tooling Factor” inicial,  $d_R$  é o valor da espessura real do filme e  $d_N$  é o valor da espessura nominal (fornecida pelo controlador de deposição). Os valores dos parâmetros mencionados mudam de acordo com o material a ser depositado. Para todos os materiais utilizados neste trabalho foi necessária a realização desta calibração.

No caso do sistema de deposição por *spin-coating* a calibração realizada consistiu em verificar se a velocidade (em rpm) indicada no leitor do equipamento é de fato a velocidade de rotação do substrato. Para isso, foi montado o aparato experimental de medição da velocidade de rotação do eixo do equipamento que consiste de um laser Coherent Auburn Group, uma fotocélula e um osciloscópio



Lecroy Waveace 222 (figura 2.5). A medição das velocidades de rotação do eixo do *spin-coating* foi realizada a partir do registro no osciloscópio do sinal referente ao feixe de luz laser refletido no suporte (falso substrato) instalado sobre este eixo.

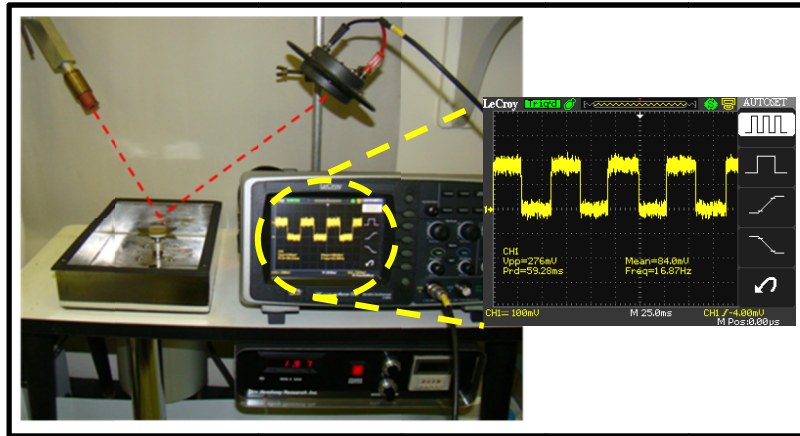


Figura 2.5 - Montagem experimental do sistema de medição da velocidade do *spin-coater*.

A partir dos resultados obtidos, foi construída a curva de calibração do equipamento *spin-coating* (figura 2.6) utilizada neste trabalho na produção dos filmes finos poliméricos. Nota-se que o ajuste linear intercepta muito bem todos os pontos no gráfico e portanto o sistema de deposição de filmes utilizado funciona de forma satisfatória.

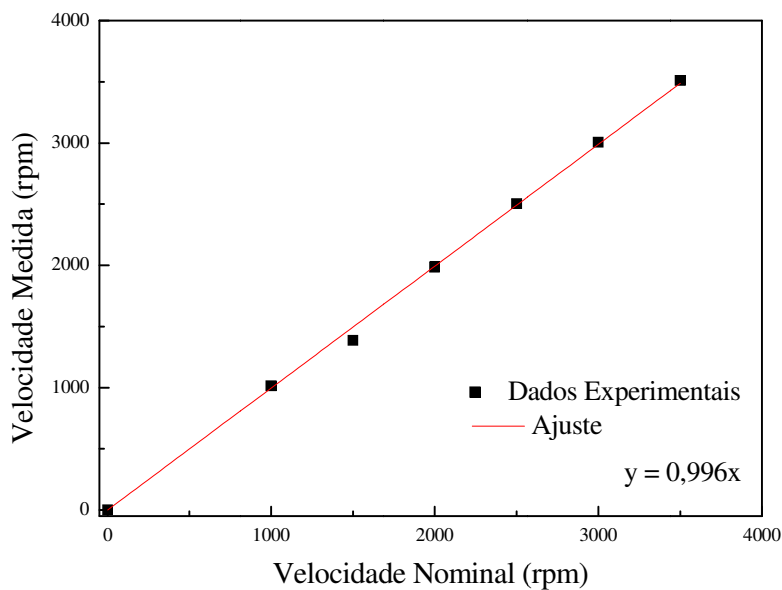


Figura 2.6 - Curva de calibração do equipamento *spin-coating*.

### 2.3.4. Encapsulamento

O encapsulamento, em geral, consiste no isolamento do dispositivo sob lâmina de vidro com adesivo (material isolante) [81] conforme ilustrado na figura 2.7. E apesar de todos os dispositivos fabricados estarem inseridos em atmosfera de nitrogênio dentro da glove box, o sistema de medições do efeito de magnetorresistência orgânica é utilizado em temperatura e atmosfera ambiente. Por isso, para atenuar efeitos de degradação por exposição atmosférica todos os dispositivos orgânicos produzidos foram encapsulados após retirada da câmara de deposição.

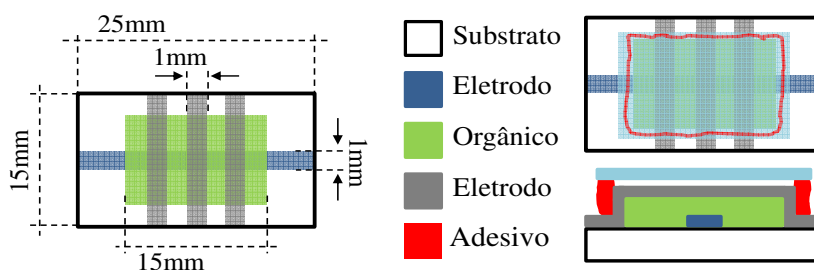


Figura 2.7 - Ilustração do dispositivo encapsulado. O dispositivo é isolado através da selagem da borda da tampa de vidro com o substrato de ITO. (a) vista superior; (b) vista lateral;

## 2.4. Técnicas de caracterização dos filmes finos orgânicos

As técnicas de caracterização de filmes finos orgânicos que foram utilizadas neste trabalho: perfilometria, microscopia óptica com uso do perfilômetro, absorção óptica, fotoluminescência. Além disso, a voltametria cíclica e a espectroscopia de fotoemissão ultravioleta (*ultraviolet photoelectron spectra* - UPS) que são técnicas utilizadas para a obtenção dos níveis HOMO dos compostos foram necessárias. Contudo, estas técnicas não foram utilizadas neste trabalho e os valores dos níveis HOMO apresentados na tabela 3 foram obtidos de outros trabalhos do grupo LOEM.

### 2.4.1. Medidas de espessura e morfologia

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

uma análise morfológica através de microscopia óptica. Neste trabalho todas as medições de espessura e análises morfológicas foram realizadas utilizando o perfilômetro Veeco Dektak 150.

#### 2.4.2. Absorção óptica e luminescência

Todas as medições de absorção ópticas na região do UV-Vis foram realizadas por transmitância, utilizando um espectrofotômetro da Hewlett Packard modelo 8452<sup>a</sup>. As medições de fotoluminescência e eletroluminescência foram realizadas utilizando um fluorímetro da Photon Technology International modelo QUANTAMASTER 30. A medição dos espectros de absorção óptica é de grande importância para obtenção do gap óptico da molécula. A partir do valor do comprimento de onda no qual ocorre a absorção fundamental  $\lambda_0$  [88], podemos calcular o valor da energia do gap (Eq. 2.2):

$$E_{\text{gap}} = \frac{h.c}{\lambda_0} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

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

A figura 2.8 apresenta como exemplo um espectro de absorção de um filme fino da molécula de Alq<sub>3</sub>. O comprimento de onda  $\lambda_0$  pode ser obtido a partir da derivada da curva do espectro. Neste caso específico  $\lambda_0 = 426\text{nm}$ . Utilizando a eq. 2.2, o valor de gap óptico calculado para a molécula de Alq<sub>3</sub> é de 3,0eV. O valor em energia do gap óptico do material é igual à diferença entre os valores dos seus níveis LUMO e HOMO. Utilizando as técnicas de voltametria cíclica ou espectroscopia de fotoemissão ultravioleta (UPS - *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), é possível obter o nível HOMO. Desta forma, o nível LUMO é calculado através da subtração entre os valores do nível HOMO e o gap. É importante destacar que o gap óptico não é igual ao gap eletrônico e que a técnica UPS é capaz de fornecer tal valor. Desta forma, os valores reportados aqui, de fato, devem ser considerados como boas aproximações.

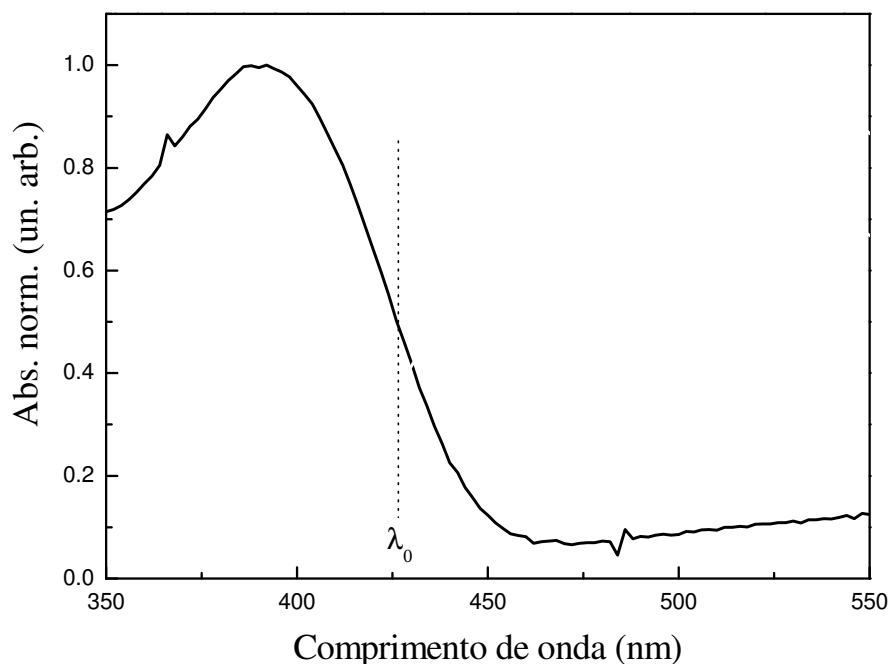


Figura 2.8 - Espectro de absorção de um filme fino de Alq<sub>3</sub> na vizinhança do comprimento de onda onde ocorre a absorção fundamental.

### 2.4.3. Análise Termogravimétrica

Considerando que todos os filmes finos dos materiais apresentados na tabela 2, exceto PEDOT:PSS, foram crescidos por evaporação térmica. É de fundamental importância assegurar, por exemplo por meio da análise termogravimétrica, que neste processo não ocorre qualquer tipo de degradação da molécula ou complexo que possa comprometer sua integridade físico-química.

De forma simplificada a análise termogravimétrica consiste no monitoramento da mudança percentual de massa do composto estudado como função do aumento gradativo da temperatura do mesmo. A caracterização dos materiais utilizados neste doutoramento foi realizada em outros trabalhos no grupo e sabe-se que nenhum dos complexos ou moléculas cuja magnetorresistência orgânica foi estudada sofre degradação térmica.

#### 2.4.4. Voltametria Cíclica

Com esta técnica eletroquímica podemos obter o valor experimental do nível HOMO do semiconductor desejado a partir de seu potencial de ionização. Usualmente a voltametria cíclica é realizada em solução (figura 2.9). Onde são necessários três eletrodos inseridos dentro de uma célula eletroquímica:

- (i) eletrodo de trabalho
- (ii) eletrodo de referência
- (iii) contra eletrodo

A solução deve ser condutora, em geral salina, contendo o semiconductor desejado. Um fluxo de nitrogênio é estabelecido dentro da célula para evitar qualquer interferência externa.

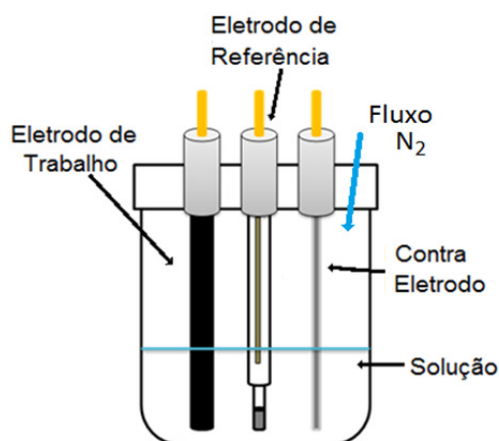


Figura 2.9 – Ilustração do aparato necessário para realização da voltametria cíclica.

A voltametria cíclica consiste na obtenção de curvas (voltamograma) da corrente do circuito composto pelos três eletrodos (e solução) como função do potencial elétrico aplicado. Uma varredura em tensão é aplicada neste circuito com o objetivo de reduzir o eletrodo de trabalho e obter o potencial de oxidação do semiconductor presente na solução. Com este valor de potencial podemos obter o valor do nível HOMO utilizando as equações da literatura [89]. Para calibrar o sistema de medição, é realizada a voltametria cíclica sobre ferroceno cujo potencial de oxidação é bem conhecido (figura 2.10).

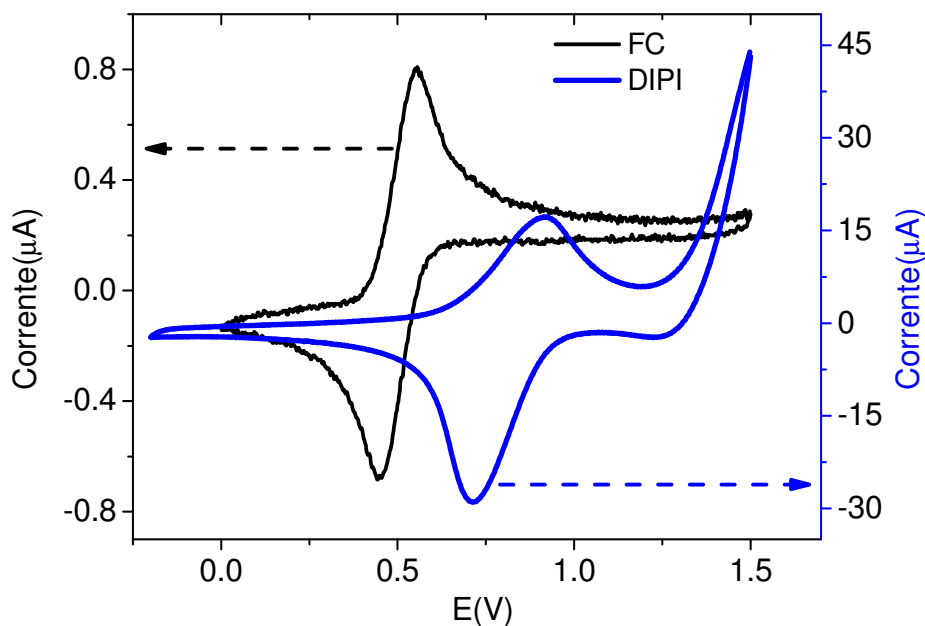


Figura 2.10 – Exemplos de voltamograma do FC e do semiconductor DIPI(1,1'-dipireno) [89].

## 2.5. Sistema de medição da magnetorresistência orgânica

O sistema de medição do efeito de magnetorresistência nos semicondutores orgânicos consiste dos seguintes equipamentos: um eletroímã GMW Magnetic Systems modelo 3470 alimentado por uma fonte de corrente Kepco Bipolar modelo BOP 50-8M, um par de bobinas de corrente alternada (CA), um amplificador *Lock-in* Stanford Research Systems modelo SR850, um amplificador MXR modelo S500, um gerador de funções Agilent modelo 3210A e uma fonte de tensão contínua Keithley modelo 2400. Neste sistema, o gerador de funções fornece um sinal senoidal que passa pelo amplificador MXR antes de chegar à bobina cuja função é modular o sinal de OMAR. A referência do gerador é conectada ao amplificador *Lock-in*. O *Lock-in* mede um sinal de tensão, gerado pelo efeito OMAR, sobre um resistor em série com o dispositivo orgânico.

Este tipo de configuração é chamado de técnica de modulação do campo magnético - TCM [90, 91, 92]. Esta técnica é muito eficaz para medição de sinais em sistemas cuja amostra estudada é sensível ao campo magnético e o sinal originado na medição está sobreposto a ruídos ou interferências indesejadas (figura 2.11).

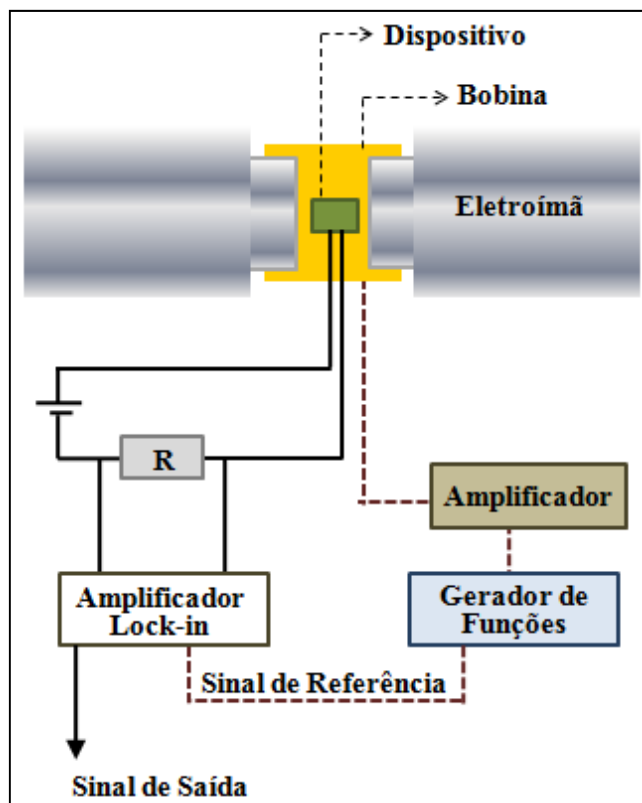


Figura 2.11 - Esquema do sistema de medição do efeito magnetorresistência orgânica.

No caso da medição da magnetorresistência orgânica a utilização desta técnica é fundamental devido à presença de um ruído originado na deriva da corrente elétrica dos dispositivos orgânicos quando submetidos a uma tensão constante. Esta deriva consiste na redução gradualmente do valor da corrente no dispositivo em função do tempo. Este comportamento chamado de deriva na corrente (*drift*) em geral é causado por degradação dos filmes orgânicos devido à exposição ao ambiente atmosférico, exposição à luz e também devido ao aquecimento causado pela própria passagem de corrente do dispositivo. Voltaremos a discutir de forma mais aprofundada a TCM utilizada neste trabalho.

O eletroímã utilizado neste trabalho (figura 2.12) possui polos cujos diâmetros das faces são 20mm e 40mm. Este equipamento é capaz de gerar um campo magnético contínuo ( $B_{cont}$ ) bastante uniforme de até dois teslas quando utilizadas as duas faces de 20mm, com uma separação entre polos de 5mm e um sistema de refrigeração. No nosso caso, foram utilizadas as faces de 20mm com

esta separação entre os polos de 45mm onde é possível variar o campo magnético aplicado na região onde o dispositivo é inserido, desde -180mT até 180mT com uma precisão de 5mT (Figura 2.12). Este equipamento é alimentado por uma fonte de corrente, que é controlada remotamente por uma rotina do software Labview. Para realizar a medição do efeito de OMAR, o dispositivo é centralizado entre os polos do eletroímã e o campo magnético é medido em tempo real por um sensor tipo hall MLX90215 (*Microelectronics Integrated Systems*) com calibração de 12mV/mT.

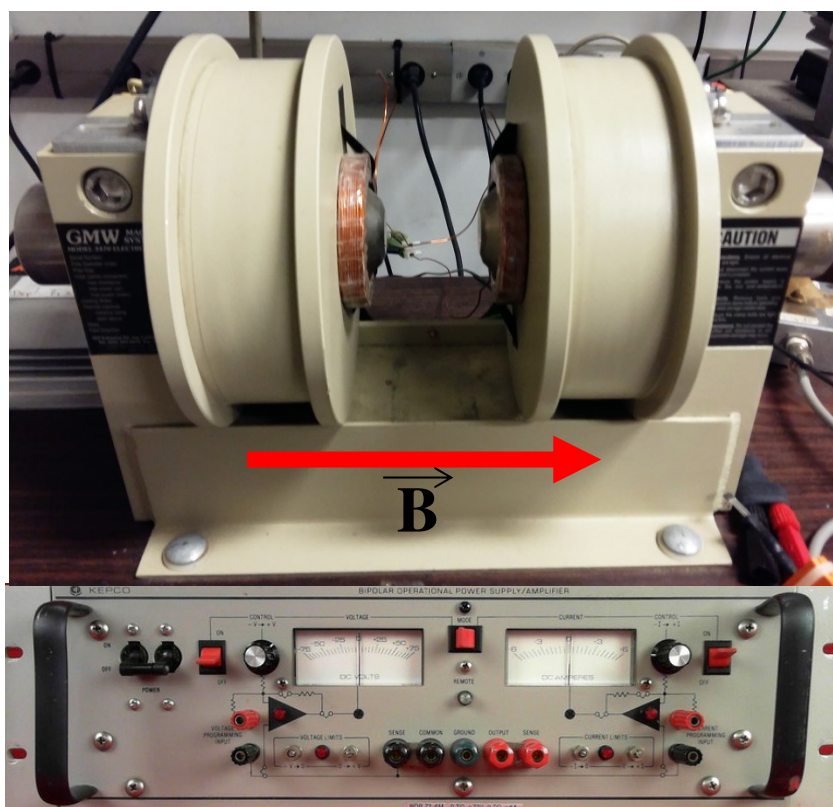


Figura 2.12 - Eletroímã e sua fonte de corrente utilizados.

Neste trabalho, foi projetado e construído um par de Helmholtz para gerar um campo magnético alternado ( $B_{alt}$ ) com amplitude de 0,5mT com o auxílio dos polos do eletroímã. Este valor foi escolhido de acordo com outros trabalhos de investigação da magnetorresistência orgânica reportados na literatura.

Além disso, todas as medições de campo magnético foram realizadas utilizando um gaussímetro portátil F.W.BELL modelo 5080. O par de Helmholtz foi construído utilizando a eq. 2.3 que considera duas bobinas separadas entre si



da distância seus raios com o objetivo de gerar um campo magnético uniforme na região onde o dispositivo:

$$B_{\text{bob}} = \frac{\mu_0 8Ni}{\sqrt{125R}} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $N$  é o número de espiras igual a 170,  $R$  é o raio das bobinas e  $i$  é a corrente utilizada igual a 0,26 A (figura 2.13).

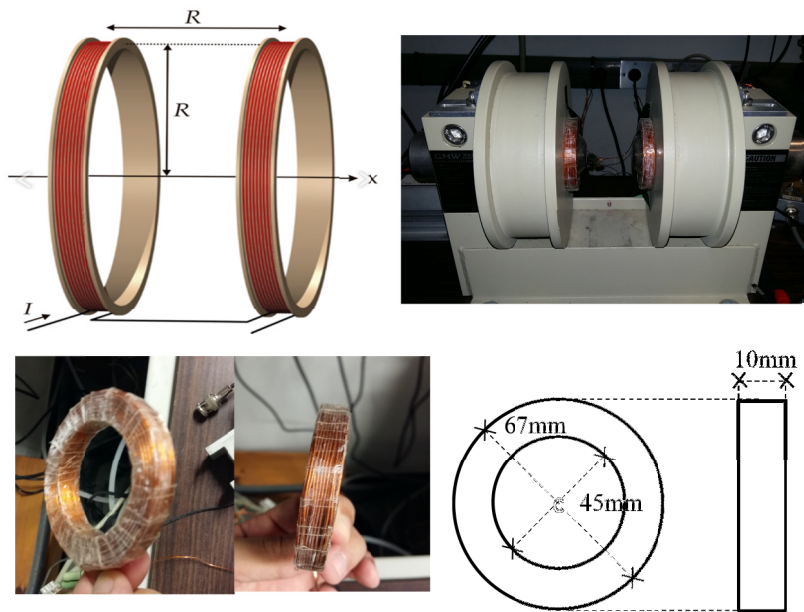


Figura 2.13 – Esquema e foto do par de Helmholtz construído.

A indutância do par de bobinas foi medida com um multímetro Minipa ET-2080C e vale cerca de 2mH. A frequência de oscilação do campo utilizada é de 43Hz que produz uma reatância indutiva de cerca de 0,54 Ohms. Para anular tal reatância e criar a condição de ressonância do circuito (corrente máxima) foi introduzido um conjunto de capacitores em série com capacitância equivalente de 6,8mF. Por outro lado, vale destacar que a força eletromotriz auto induzida pelo par de bobinas deve gerar uma corrente do tipo ruído no circuito do dispositivo. E este sinal espúrio foi eliminado de todas as curvas de OMAR coletadas de forma manual.

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

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

A figura 2.14 mostra o diagrama de blocos simplificado de um amplificador *Lock-in*. Neste esquema, o equipamento irá amplificar somente o sinal desejado (em fase) apesar a existência de outros sinais (fora de fase). Além disso, outros componentes são utilizados a fim de aprimorar a qualidade dos sinais envolvidos como, por exemplo, um pré-amplificador na entrada do amplificador *Lock-in*, filtros do tipo rejeita-banda, passa-baixa, etc.

Neste trabalho, foi utilizado o amplificador *Lock-in* Stanford Research Systems modelo SR850 (figura 2.15). A aquisição de dados foi realizada utilizando o software em Labview desenvolvido ao longo deste trabalho.

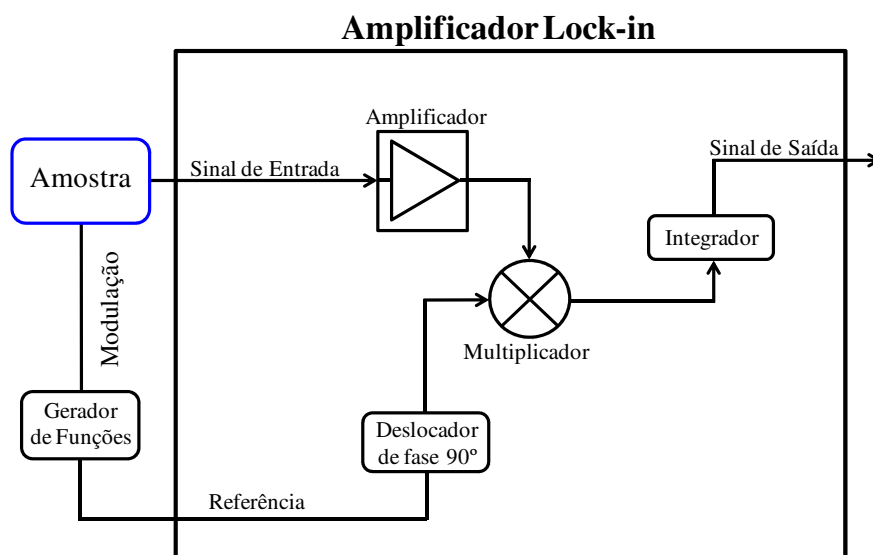


Figura 2.14 - Configuração simplificada para medição de uma amostra utilizando o amplificador *Lock-in*. Modificado de [93].



Figura 2.15 - Foto do amplificador *Lock-in* utilizado.

O sistema de medição do efeito de magnetoresistência nos dispositivos orgânicos utilizado neste trabalho é apresentado na figura 2.16 que reproduz o esquema da figura 2.11. O dispositivo é colocado entre os polos do eletroímã (1). O sinal de saída do gerador de funções (2) é amplificado (3) antes de chegar ao par de bobinas de campo alternado. A referência do gerador é conectada à referência do amplificador *Lock-in* (4).

Simultaneamente:

- (i) é aplicado um valor de tensão constante sobre o dispositivo (5).
- (ii) é aplicado o campo magnético contínuo sobre o dispositivo (6).

Este valor de campo é monitorado em tempo real com o sensor hall utilizando um multímetro (7).

Para cada valor de tensão aplicada, é medida a variação da resistência do dispositivo como função do campo magnético contínuo aplicado (figura 2.17).

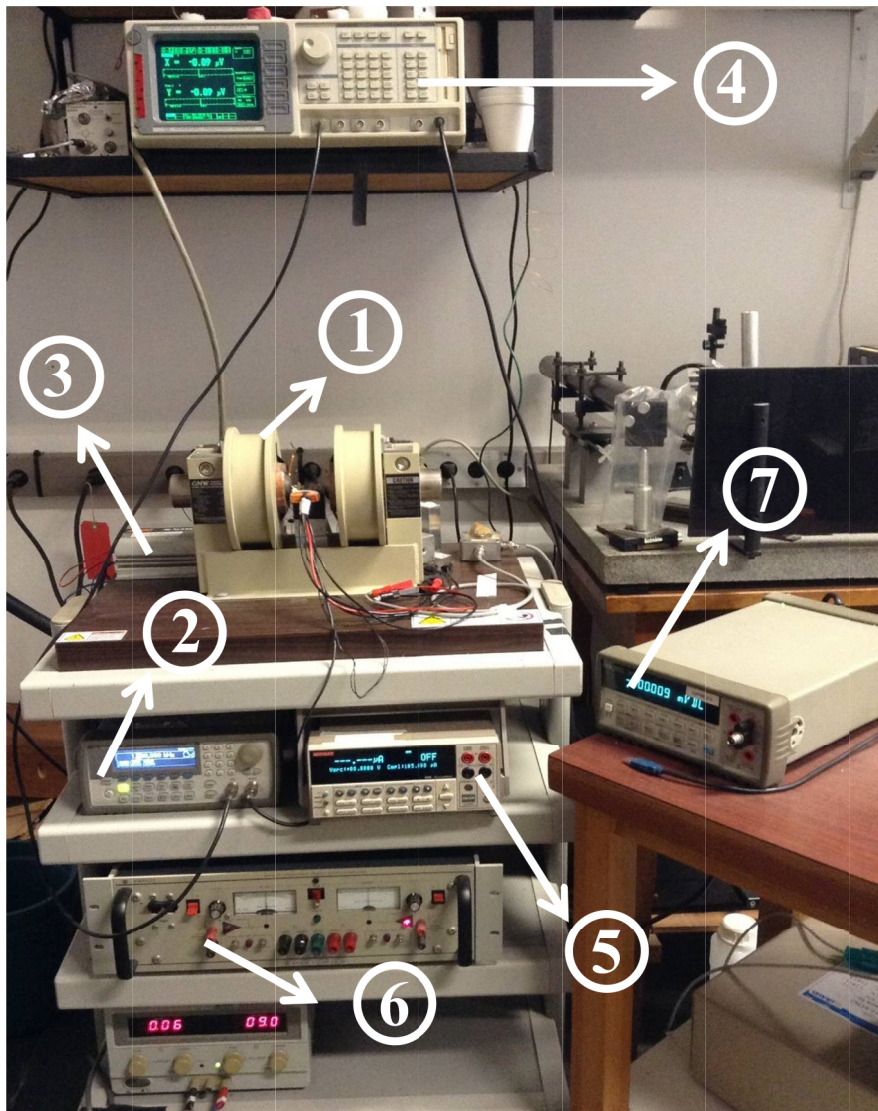


Figura 2.16 - Sistema de medição do efeito de magnetoresistência nos dispositivos orgânicos: 1 - Eletroímã; 2 - Gerador de funções; 3 - Amplificador; 4 - Amplificador *Lock-in*; 5 - Fonte de tensão contínua ; 6 - Fonte de corrente do eletroímã; 7 – Multímetro controlador do sensor hall;

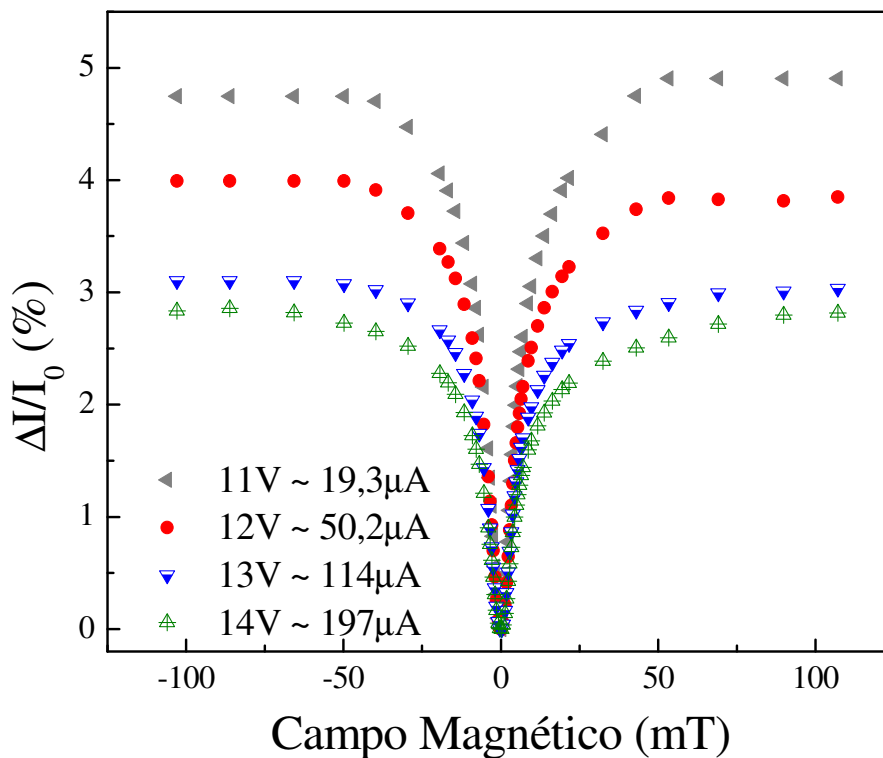


Figura 2.17 - Efeito de OMAR apresentado por dispositivo produzido neste trabalho. As curvas são obtidas para diferentes valores de tensão aplicada sobre o dispositivo.

Neste caso, o dispositivo é do tipo bicamada: o polímero PEDOT:PSS foi utilizado como camada transportadora de buracos (CTB) enquanto que o composto  $Alq_3$  foi utilizado como camada emissora (CE) e camada transportadora de elétrons (CTE).

A utilização da técnica TMCM descrita acima é crucial para a medição do efeito OMAR uma vez que a corrente de deriva do dispositivo impossibilita a medição deste efeito com precisão. No exemplo da figura 2.18, podemos observar a variação percentual da corrente no dispositivo devido ao efeito OMAR onde simultaneamente há uma diminuição contínua no valor da corrente no dispositivo em função do tempo. Esta superposição de efeitos de variação na corrente é indesejada, sobretudo para o caso no qual a variação  $\Delta I/I_0$  é pequena, e se torna um ruído no sistema que interfere na medição da magnetorresistência orgânica.

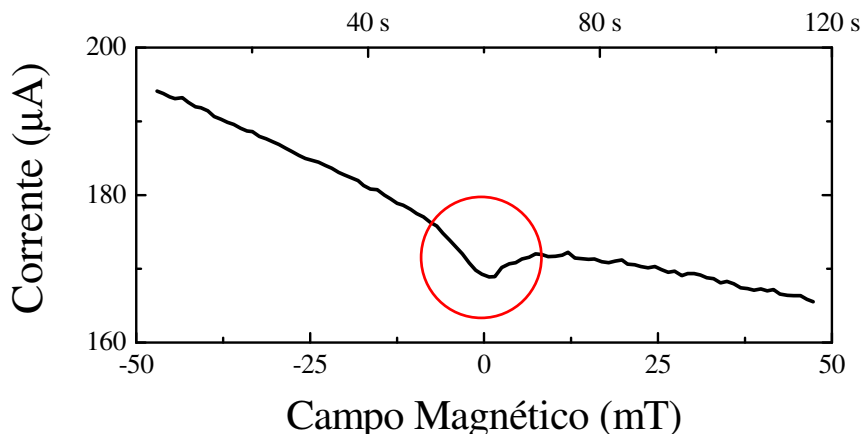


Figura 2.18 - Gráfico do efeito de OMAR medido em um dispositivo orgânico sem a utilização da TCMC.

Com a utilização da técnica de modulação do campo magnético (figura 2.11) este problema é resolvido. Com a aplicação do campo magnético alternado (dB) sobreposto ao campo magnético contínuo (B) é possível detectar o sinal do efeito OMAR (dI) de forma direta na frequência específica do par de bobinas (figura 2.19). Vale destacar que a frequência do campo dB utilizada é de 43Hz enquanto que a frequência de interação dos spins das cargas no processo de *hopping* é da ordem de  $10^8$  Hz [78]. Portanto, não existe qualquer tipo de interferência do campo magnético alternado no mecanismo responsável pelo efeito de magnetorresistência orgânica.

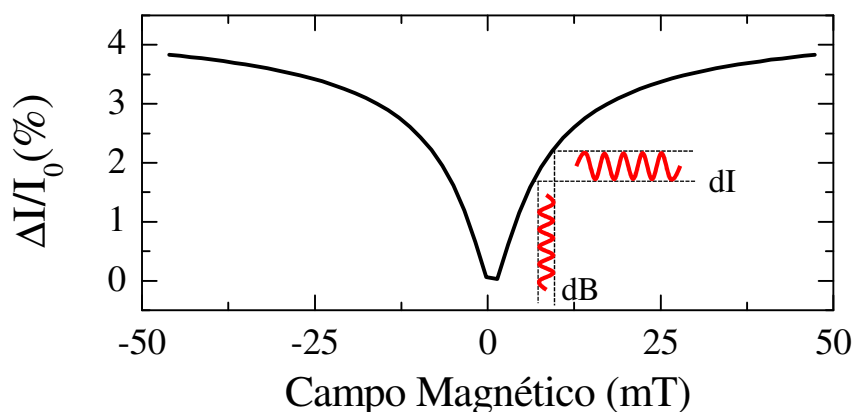


Figura 2.19 - Efeito de OMAR medido com a utilização da TCMC.

De fato o conjunto de dados coletados ( $dI$  como função de  $B$  contínuo) é a derivada da curva do efeito OMAR (figura 2.20).

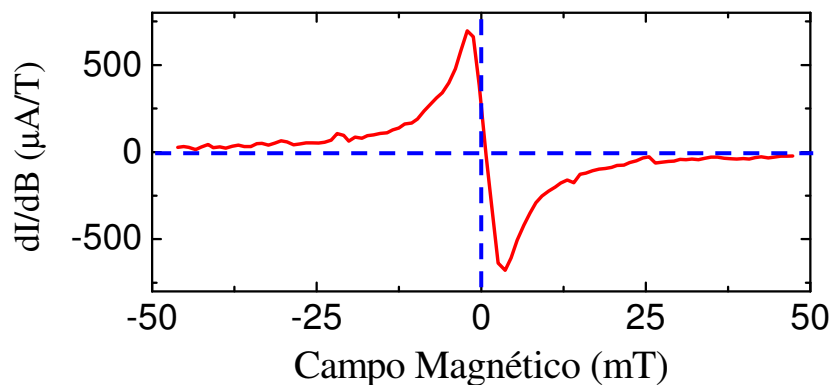


Figura 2.20 - O efeito de OMAR em dispositivos orgânicos utilizando a técnica de modulação do campo magnético.

Neste exemplo há uma simetria com respeito ao valor zero de campo magnético contínuo aplicado. Este comportamento, em geral, não é observado e a assimetria da curva  $dI/dB$  implica em uma assimetria na curva da OMAR.

Para o nosso caso, em particular o ruído causado pela força eletromotriz induzida do par de bobinas, faz com que as curvas  $dI/dB$  como função de  $B$  sejam mais assimétricas. Por isso todos dados passam por um tratamento manual de eliminação deste ruído. Além disso, dependendo da intensidade do efeito OMAR a assimetria na curva  $dI/dB$  é perceptível e não pode ser eliminada por ser intrínseca ao dispositivo orgânico [94].

### 2.5.1.1. Medição da magnetorresistência orgânica a baixa temperatura

Para realizar as medições preliminares da OMAR com o dispositivo em banho de nitrogênio líquido utilizamos o aparato apresentado na figura 2.21. Após o seu do dispositivo encapsulamento, aos contatos foram colados os fios necessários para a aplicação da tensão sobre o mesmo. Em seguida o dispositivo foi inserido em um recipiente de plástico com tampa (recipiente 1) em atmosfera de nitrogênio gasoso (dentro da glove box). A seguir este conjunto foi retirado da glove box e inserido no recipiente 2 com nitrogênio líquido, em temperatura e atmosfera ambientes, e todo aparato foi colocado entre os polos do eletroímã.



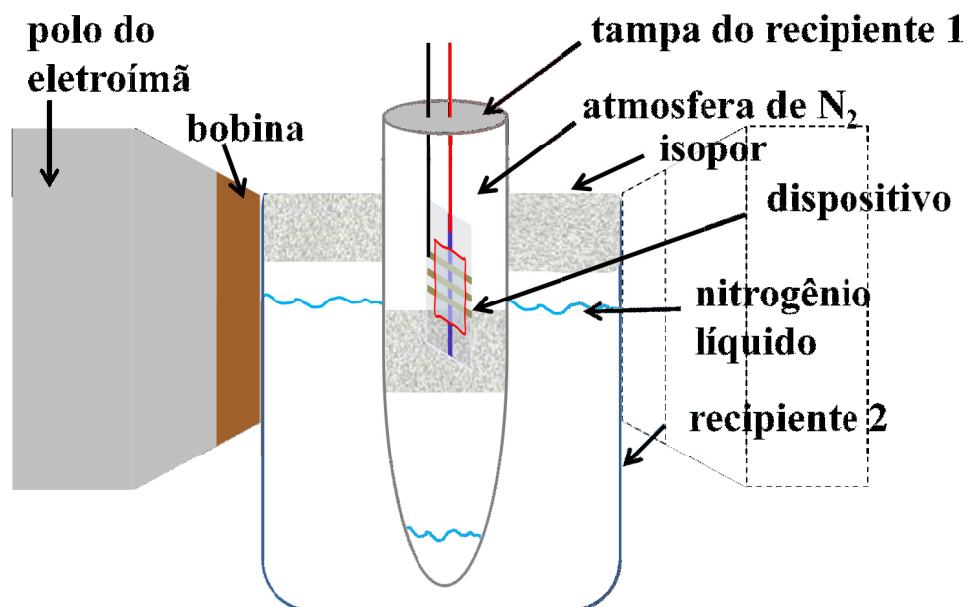


Figura 2.21 – Esquema do aparato montado para medições da OMAR em banho de nitrogênio líquido.