

3 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos da dependência do efeito da magnetoresistência com as interações hiperfinas e com o acoplamento spin-órbita. Os estudos foram realizados utilizando o sistema de medição apresentado anteriormente (figura 3.1).

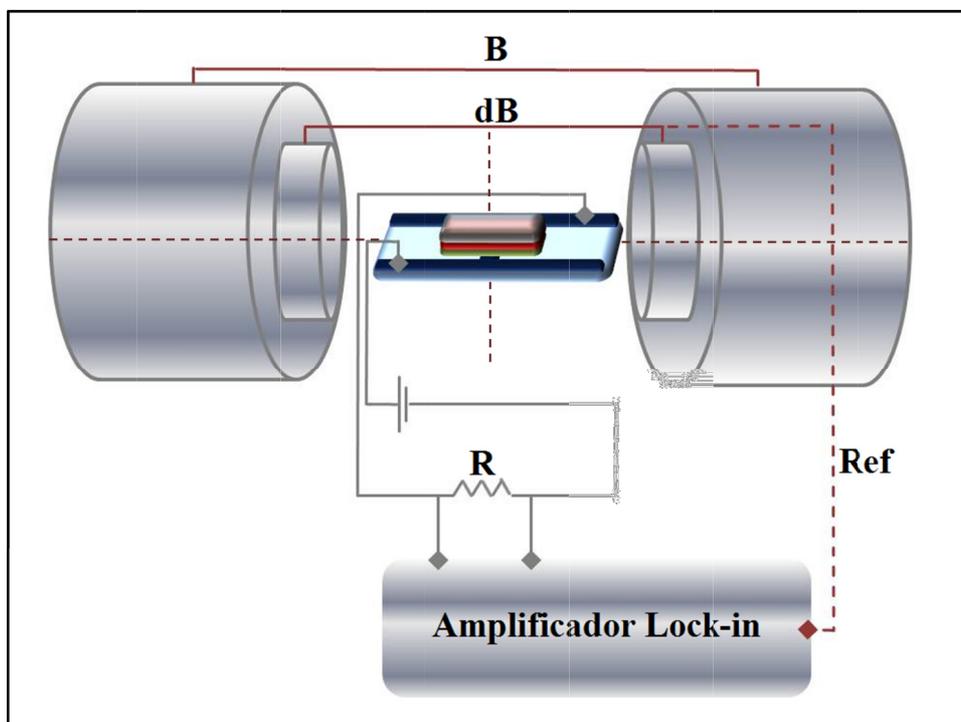


Figura 3.1 - Esquema do sistema de medições do efeito de magnetoresistência orgânica utilizando a técnica de modulação do campo magnético.

Sobre o dispositivo são aplicados um campo magnético contínuo (B) e um campo magnético alternado (dB) com uma frequência característica que está em fase com um amplificador Lock-in. Este amplificador coleta qualquer mudança nos valores de tensão (dV) em um resistor que está em série ao dispositivo. Esta mudança de tensão é devida a aplicação do campo B que produz o efeito de

magnetorresistência orgânica. Por isso, os dados coletados dV (ou dI) pelo amplificador são de fato a derivada da curva de magnetorresistência (figura 3.2).

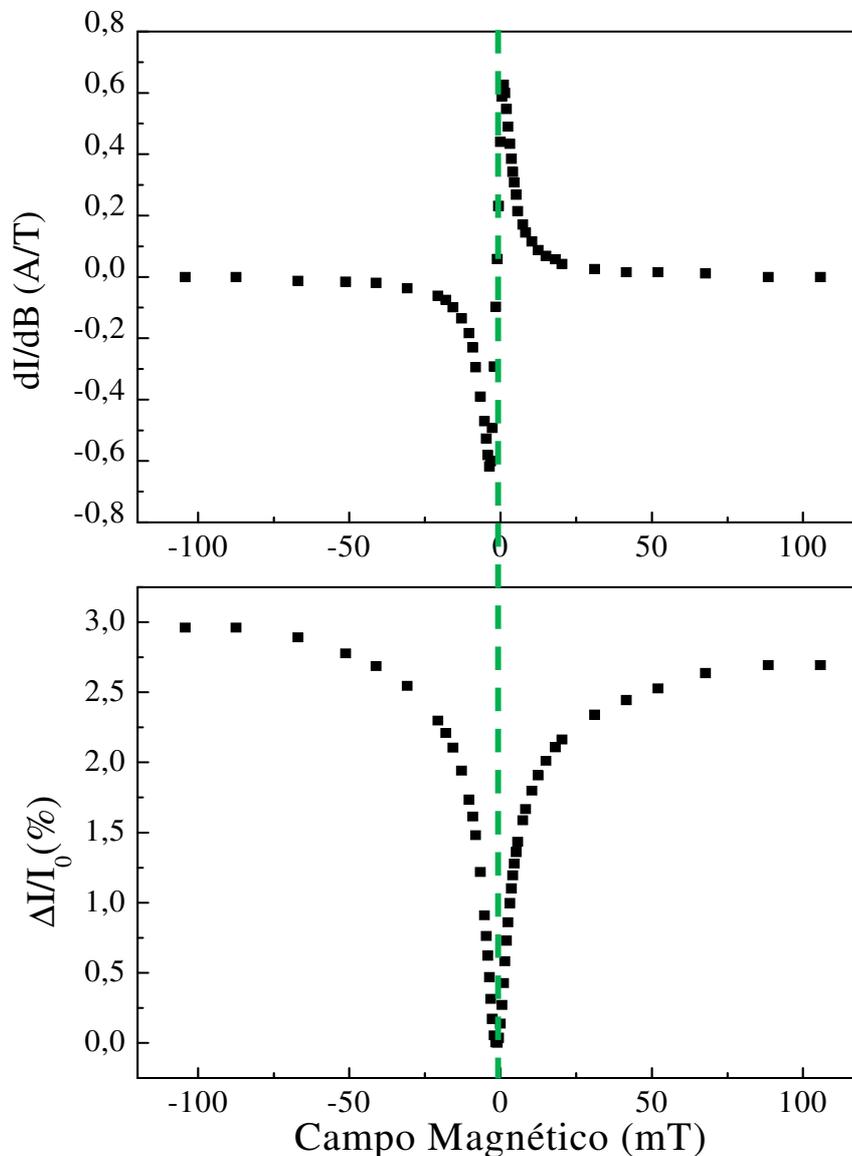


Figura 3.2- Gráfico dI/dB (derivada da curva de magnetorresistência) e $\Delta I/I_0$ (curva de magnetorresistência) em função de B .

Estes dados dV são divididos pelo valor da resistência em série com o dispositivo para obtermos dI como função de B . Em seguida estes dados são divididos pelo valor da amplitude máxima do campo alternado ($dB = 0,5\text{mT}$) para obtermos dI/dB como função de B . A integral da curva dI/dB , na variável B , fornece então os dados ΔI que são divididos pelo valor da corrente inicial I_0 para obtermos a curva do efeito OMAR.

3.1. Investigação do efeito OMAR utilizando diferentes camadas transportadoras de buracos

No início deste doutoramento não havia de fato o consenso de que o campo magnético aplicado pode influenciar as interações hiperfinas entre os portadores de cargas e os spins nucleares (em sua maioria de hidrogênio). Sendo, portanto, um dos principais mecanismos responsáveis pelo efeito de magnetorresistência.

Além disso, não se encontrava nenhum trabalho experimental com a realização de um estudo sistemático da influência da camada transportadora de buracos (CTB) sobre a magnetorresistência orgânica. Por isso, a realização deste estudo possibilitou a obtenção de novas informações sobre a influência das interações hiperfinas nesta camada sobre o efeito de magnetorresistência orgânica (*Organic Magnetoresistance* - OMAR). Para este estudo utilizamos quatro diferentes semicondutores orgânicos, na CTB, em quatro diferentes dispositivos: X = PEDOT:PSS, NPB, TPD e MTCD (figura 3.3) cuja arquitetura utilizada foi: ITO(150nm)/X(25nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

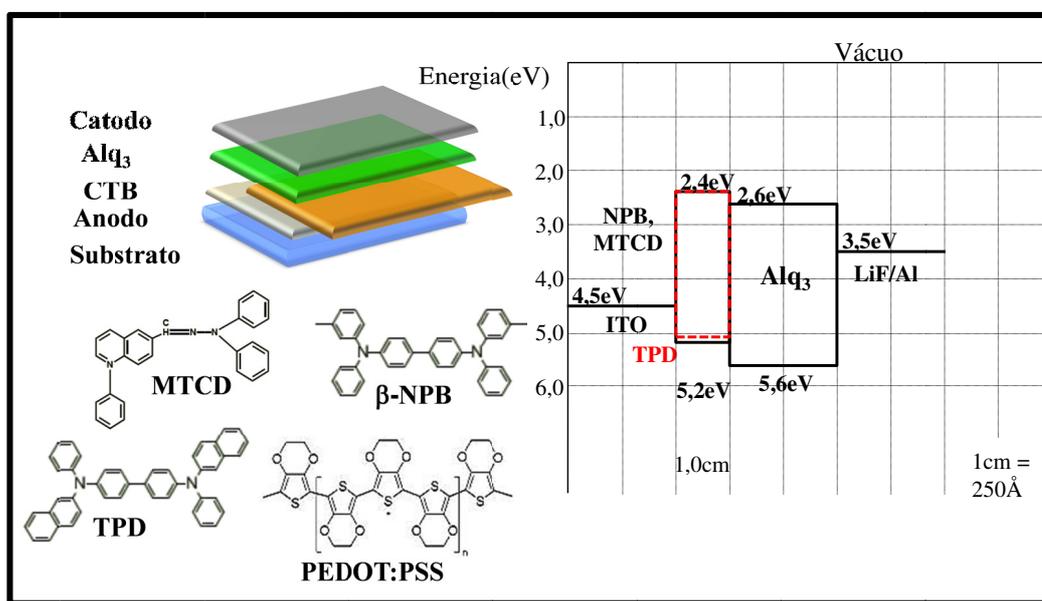


Figura 3.3 – Esquema e diagrama rígido de energia dos dispositivos com diferentes camadas orgânicas: CTB = camada transportadora de buracos.

Para assegurar que o sistema de medições utilizado não produz qualquer interferência sobre a curva de magnetorresistência coletada, produzimos um

dispositivo com estrutura típica reportada na literatura [95] utilizando PEDOT:PSS como CTB e Alq_3 como camada emissora (figura 3.4):

Dispositivo 1 - ITO/PEDOT:PSS(100nm)/ Alq_3 (100nm)/Ca(70nm)Al(120nm).

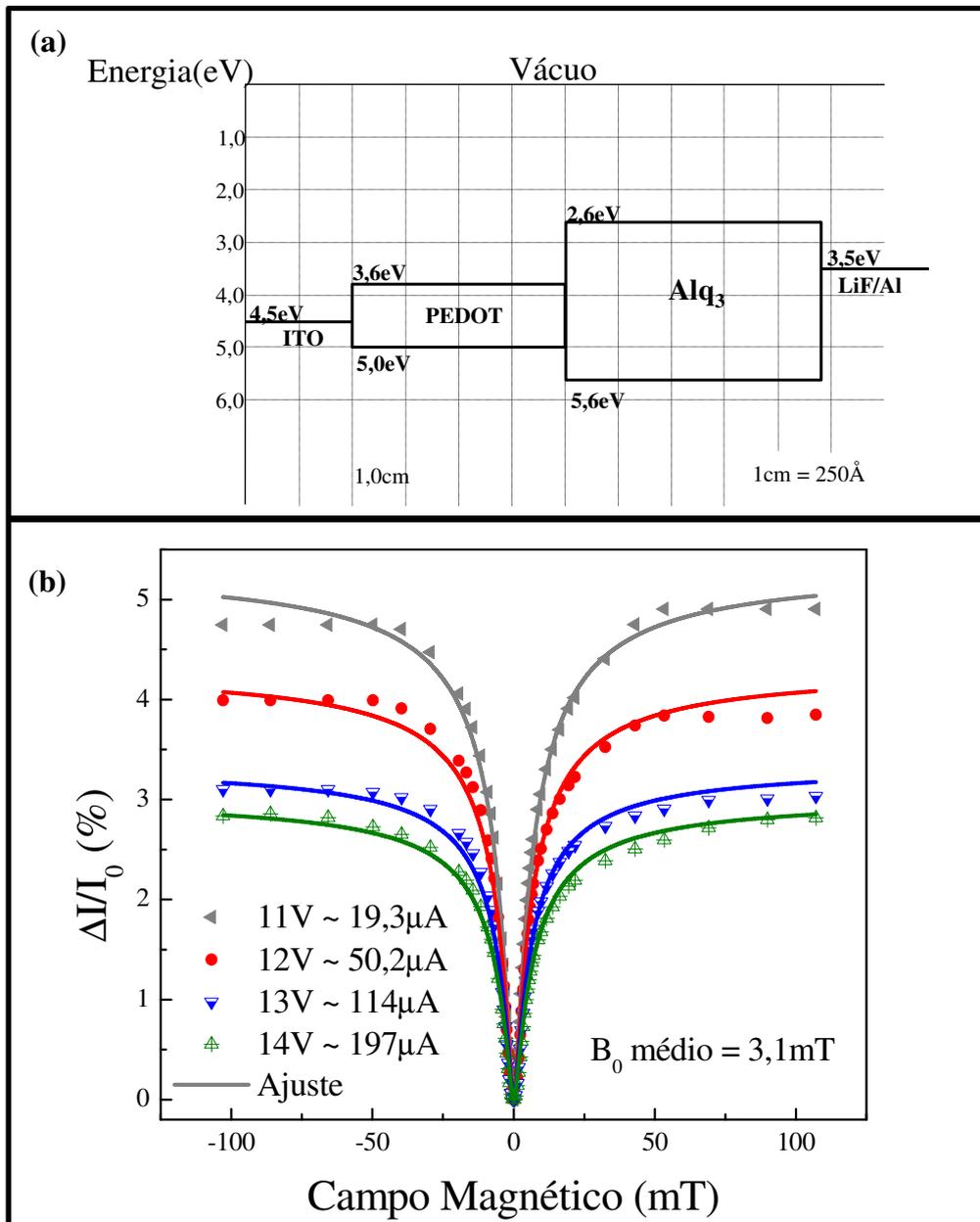


Figura 3.4 - (a) Diagrama rígido de energia dispositivo 1; (b) Curvas de magnetorresistência do dispositivo 1, a temperatura ambiente, para diferentes valores de tensão aplicada.

Uma breve comparação entre os dados coletados com nosso sistema de medições e os dados do trabalho presente na literatura mostra que nosso sistema, de fato, é bastante confiável e que nosso dispositivo reproduz como esperado o fenômeno de magnetorresistência orgânica a temperatura ambiente (figura 3.5).

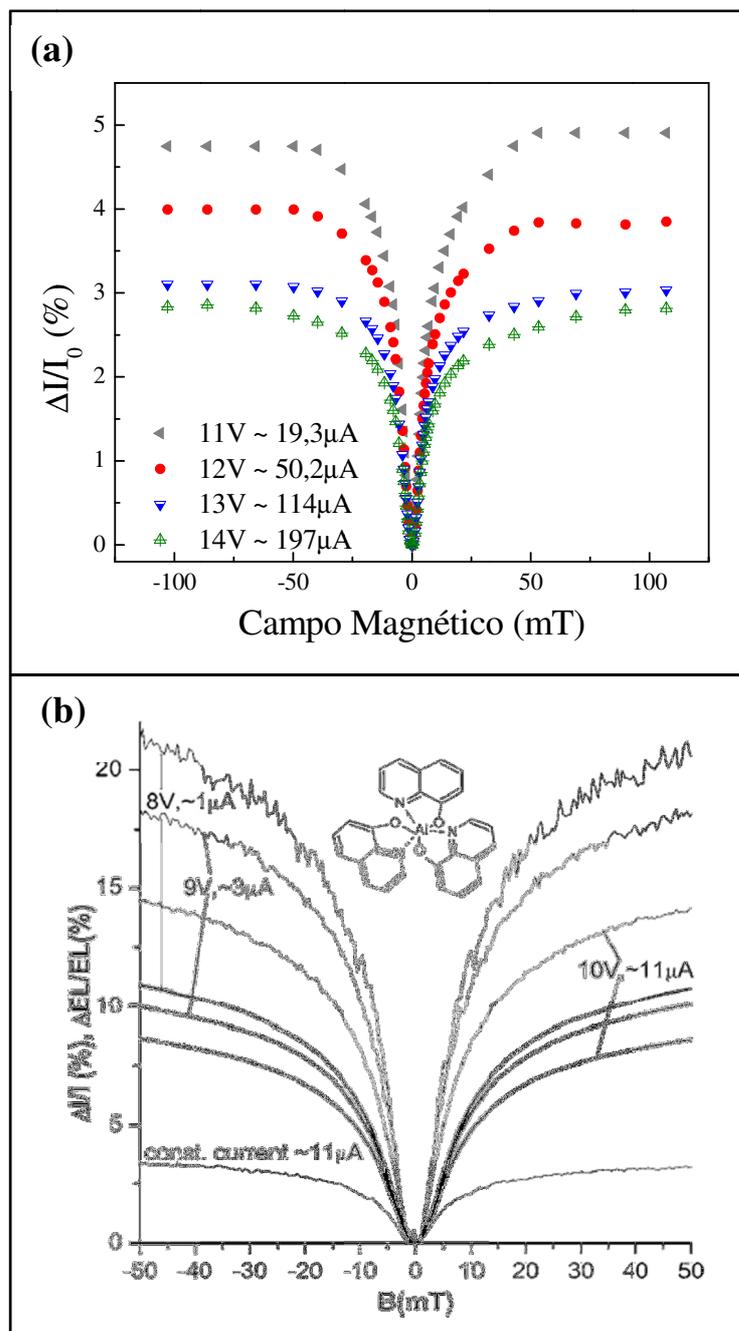


Figura 3.5 – Comparativo do efeito OMAR entre o dispositivo fabricado neste trabalho e o reportado na literatura [32]: (a) dados, medidos a temperatura ambiente, do dispositivo encapsulado fabricado neste trabalho e; (b) dados reportados na literatura: dispositivo isolado dentro de um criostato a temperatura ambiente.

O ajuste utilizado é a expressão não-lorentziana:

$$\Delta I/I_0 \propto B^2 / (|B| + B_0)^2 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde o parâmetro B_0 está diretamente relacionado com as interações hiperfinas e o campo magnético aplicado. Para o nosso caso este valor ficou em torno de 3mT enquanto que na literatura este valor está em torno de 5mT. Acreditamos que esta pequena diferença está ligada a questões como: a diferença de fabricantes dos semicondutores orgânicos, as condições de exposição do dispositivo ao ambiente e a sensibilidade de detecção da técnica de medição utilizada, considerando que medidos a derivada da curva do efeito OMAR, mais sensível as variações de corrente.

A partir disso, foram construídos três dispositivos:

Dispositivo 2 - ITO(150nm)/NPB(25nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

Dispositivo 3 - ITO(150nm)/TPD(25nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

Dispositivo 4 - ITO(150nm)/MTCD(25nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al(120nm).

A figura 3.6 mostra o diagrama de energia rígido destes três dispositivos.

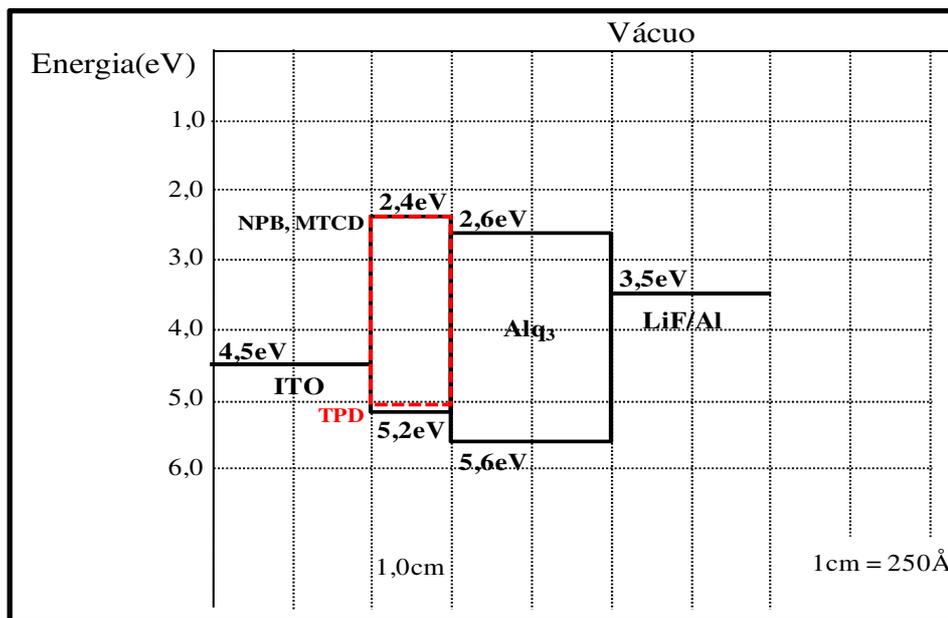


Figura 3.6 - Diagrama rígido de energia dos dispositivos 2, 3 e 4. Os níveis HOMO e LUMO do NPB e do MTCD são iguais, enquanto que estes níveis para o TPD são diferentes (vermelho).

Além dos dispositivos 2, 3 e 4 foram construídos outros três dispositivos cuja arquitetura é constituída somente da camada transportadora de buracos entre dois eletrodos. O objetivo era verificar se a CTB apresenta o efeito OMAR.

Como resultado, dentro dos limites de detecção do nosso sistema de medições, nenhuma variação de corrente nos dispositivos como função do campo magnético aplicado foi observada.

A figura 3.7 mostra o efeito OMAR para o dispositivo 2 (CTB = NPB).

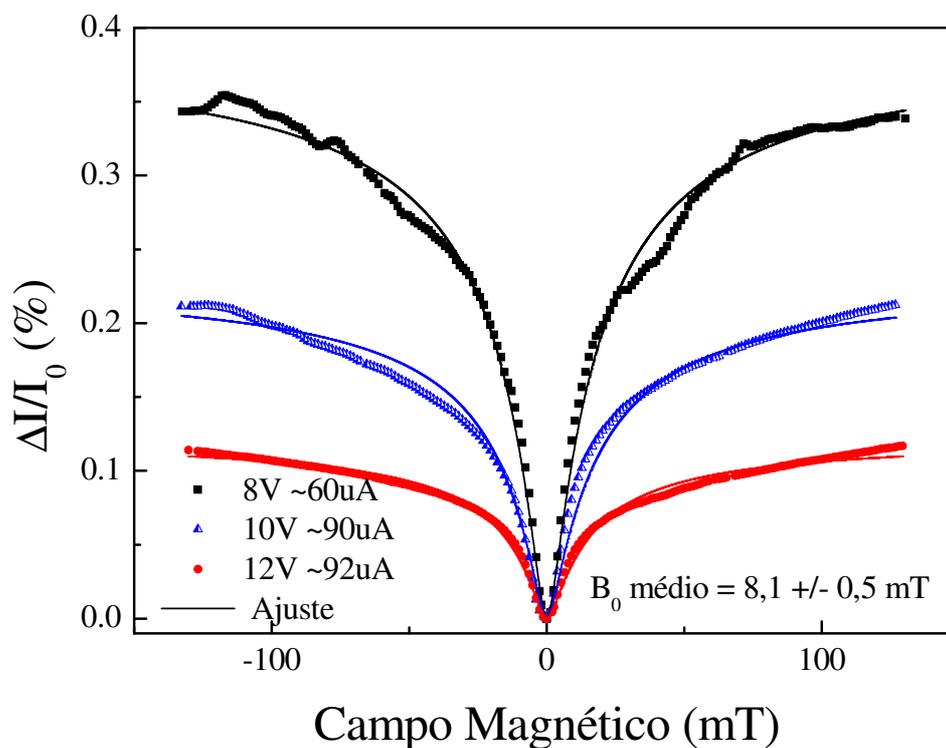


Figura 3.7 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 2 para diferentes valores de tensão aplicada. Juntamente estão indicados os valores de B_0 calculados a partir do ajuste lorentziano.

O comportamento da magnetorresistência neste dispositivo é bastante semelhante ao apresentado pelo dispositivo 1, bem como os valores de tensão e correntes aplicados para obtenção das curvas. Entretanto vemos que a magnitude do efeito é cerca de dez menor que no caso do dispositivo com PEDOT:PSS.

O ajuste utilizado é não-lonrentziano (eq. 3.1) contudo o valor de B_0 neste caso está torno de 8mT. Como a única diferença entre os dispositivos 1 e 2 é a CTB podemos atribuir este aumento no valor de B_0 a presença da camada de NPB no dispositivo. A seguir faremos uma breve discussão a respeito deste fato.

A figura 3.8 mostra o efeito OMAR para o dispositivo 3 (CTB = TPD).

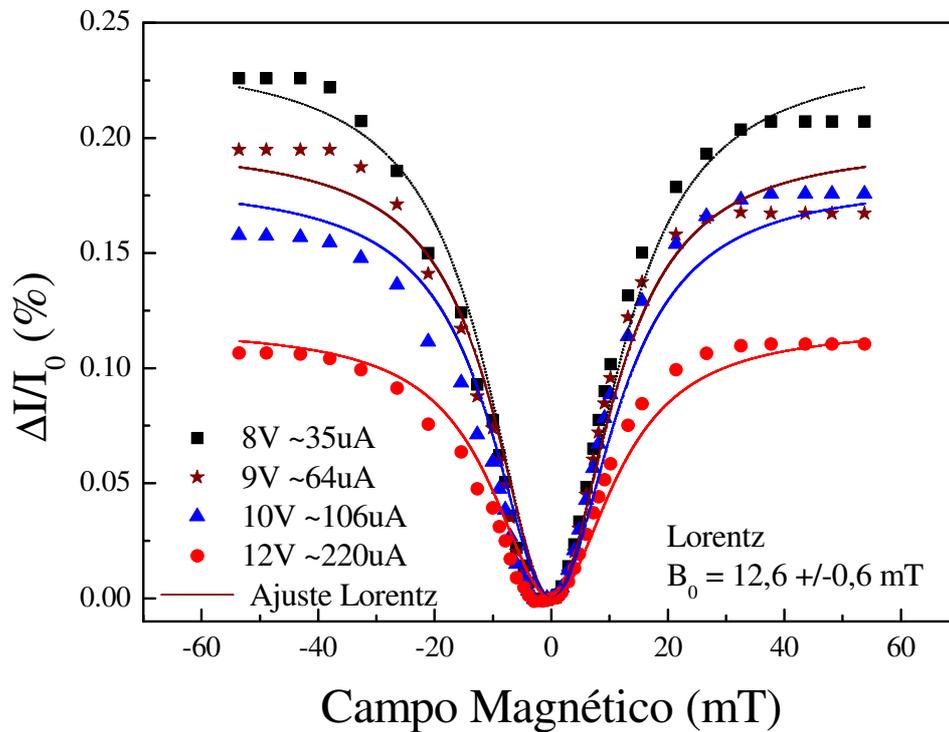


Figura 3.8 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 3 para diferentes valores de tensão aplicada. Também estão indicados os valores de B_0 calculados a partir dos ajustes.

Diferentemente dos dois últimos casos, é possível ver que o efeito OMAR para este dispositivo é menos sensível a aplicação do campo magnético.

Para baixos valores de campo magnético ($-5,0\text{mT} < B < +5,0\text{mT}$), o cone tem uma abertura maior quando comparado com os dois dispositivos anteriores (figura 3.10). Além disso, a intensidade do efeito é cerca de dez vezes menor que no dispositivo 1. Outra característica importante neste dispositivo é que a curva não-lorentziana não ajusta os dados como nos dois últimos casos e foi utilizado o ajuste chamado “Lorentz” reportado na literatura:

$$\Delta I/I_0 \propto B^2 / (B^2 + B_0^2) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde o parâmetro B_0 está diretamente relacionado com as interações hiperfinas e o campo magnético aplicado. Para este ajuste lorentziano B_0 está em torno de 13mT que é, de fato, cerca de 4 vezes maior que o observado neste

trabalho para o dispositivo 1. Este comportamento é bastante intrigante e parece estar ligado as características do material TPD.

A figura 3.9 mostra o efeito OMAR para o dispositivo 4 cuja camada transportadora de buracos é composta do semiconductor MTCD.

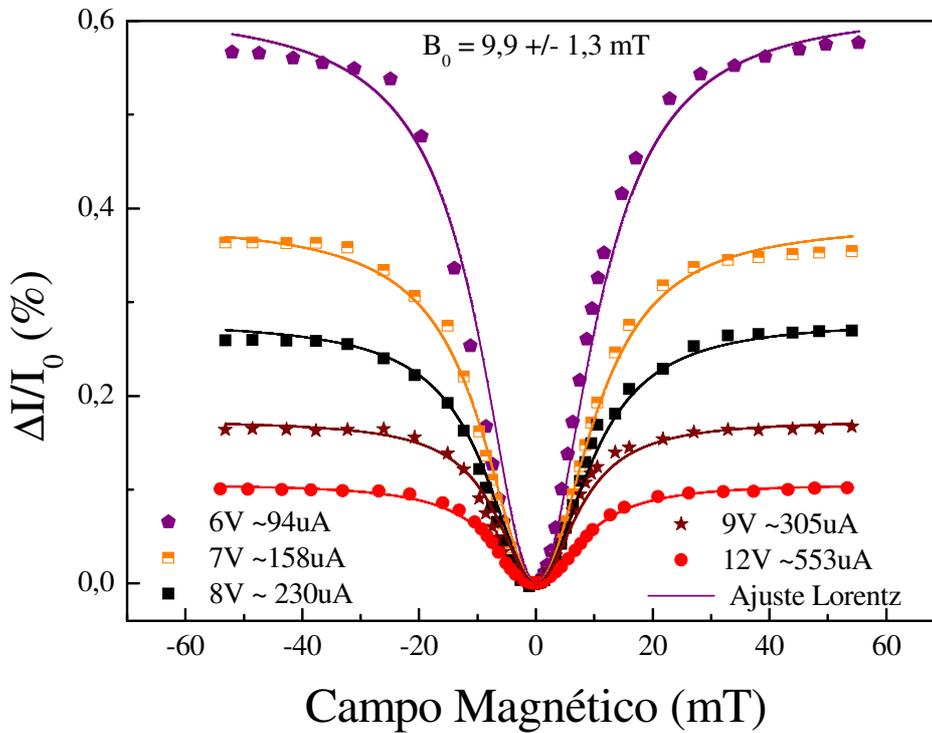


Figura 3.9 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 4 cujo material MTCD foi utilizado como camada transportadora de buracos.

Também para este dispositivo, para região de pequenos valores de campo magnético ($-5,0\text{mT} < B < +5,0\text{mT}$) o cone tem abertura maior do que o cone para o dispositivo 1 e magnitude do efeito é dez vezes menor. A curva do efeito OMAR deste dispositivo assemelha-se a curva do dispositivo 3 (CTB = TPD) com o melhor ajuste dado pela curva lorentziana. Neste caso B_0 tem um valor médio em torno de 10mT.

Acreditamos que as diferentes características do efeito OMAR observadas nos dispositivos 1, 2, 3 e 4 estão ligadas à mudança do material utilizado na CTB uma vez que nunca observamos qualquer tipo de variação na curva do efeito OMAR para o dispositivo 1. Este fato experimental nos leva crer na hipótese de que as interações hiperfinas responsáveis pela origem da magnetorresistência devem ocorrer também na camada transportadora de buracos. O fato de os ajustes

utilizados mudarem de dispositivo para dispositivo assim como os valores de B_0 obtidos para os dispositivos 2, 3 e 4 serem sempre maiores que o valor de B_0 obtido para o dispositivo 1 reforça nossa hipótese. De acordo com os dados experimentais, a consideração de que as interações hiperfinas na CTB não podem ser negligenciadas não foi feita até o presente momento deste estudo aqui apresentado.

A figura 3.10 apresenta as curvas normalizadas do máximo efeito OMAR apresentados pelos dispositivos 1, 2, 3 e 4 onde podemos fazer uma comparação qualitativa da influencia da CTB sobre a magnetorresistência orgânica.

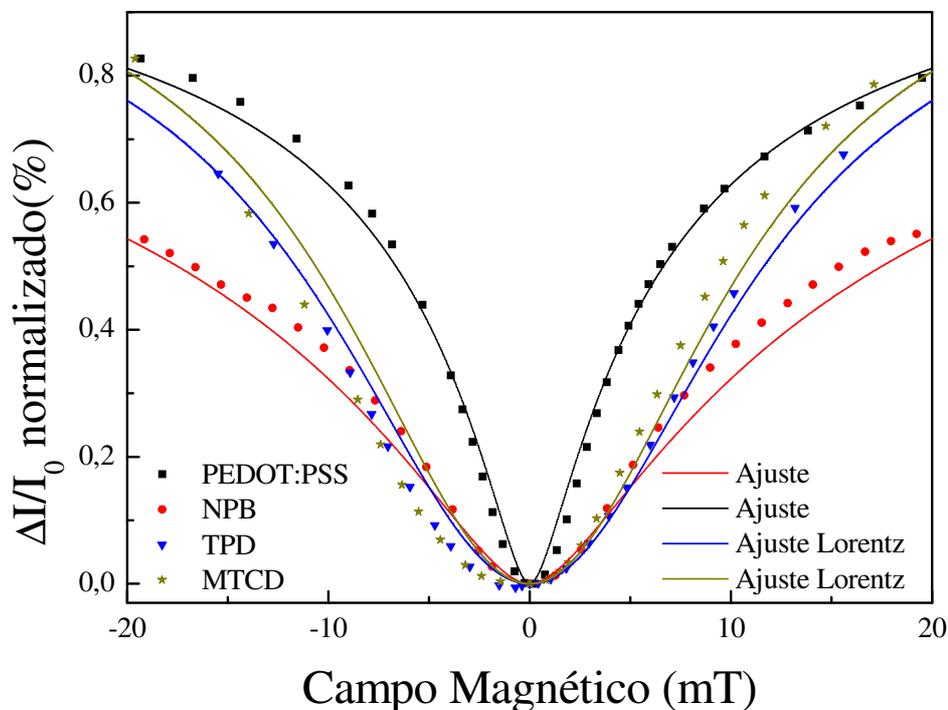


Figura 3.10 - Gráfico do efeito de magnetorresistência normalizado, correspondente à máxima variação de corrente no dispositivo, para os dispositivos 1 – 4.

Um das primeiras considerações obtidas ao analisar a figura 3.9 é que diferentemente do que foi observado na figura 3.6 o dispositivo com NPB como camada transportadora de buracos não apresenta efeito OMAR semelhante ao dispositivo com PEDOT:PSS. Entretanto o ajuste não-lorentziano (Eq. 3.1) desfaz esta impressão e reforça a conclusão anterior de que de fato o dispositivo 2 apresenta efeito OMAR de forma bastante similar ao dispositivo 1.

A evidente diferença entre estes dois dispositivos está na sensibilidade da magnetorresistência a aplicação do campo magnético. Por outro lado, a análise da figura 3.9 confirma as observações anteriores de que as curvas do efeito OMAR para os dispositivos 3 e 4 possuem características semelhantes entre si (ajuste lorentziano (Eq. 3.2)) e distintas dos sinais dos dispositivos 1 e 2. A tabela 4 resume os principais parâmetros relacionados com o efeito OMAR nos dispositivos 7, 8 e 9.

Tabela 4 - Principais parâmetros calculados para os dispositivos construídos no estudo da influência da CTB sobre o efeito OMAR

Dispositivo	CTB	Ajuste	B_0 (mT)	OMAR _{Max} (%)
1	PEDOT	Não-Lorentz	~ 3,1	~ 4,9
2	NPB	Não-Lorentz	~ 8,0	~ 0,35
3	TPD	Lorentz	~ 13	~ 0,23
4	MTCD	Lorentz	~ 10	~ 0,6

A análise dos resultados deste estudo mostra que é crucial a compreensão dos processos de interação do campo hiperfino das moléculas orgânicas utilizadas na produção destes dispositivos com os spins dos portadores de cargas.

Por isso, em colaboração com Prof. Dr. Rodrigo B. Capaz (Instituto de Física - UFRJ) e com o Dr. Ronaldo Giro (Pesquisador IBM do Brasil), foram calculados os valores para o campo hiperfino das moléculas Alq₃, NPB e TPD com o objetivo de compreender melhor o papel das interações hiperfinas nestas moléculas.

A tabela 5 apresenta os principais valores calculados. Os valores calculados dos campos hiperfinos B_{hf} para NPB e TPD como cátions (ou seja, na CTB) são semelhantes ao valor do B_{hf} para a molécula Alq₃ como ânion (ou seja, na camada transportadora de elétrons - CTE). Isso ocorre devido à contribuição dos átomos de nitrogênio nas moléculas NPB e TPD mais do que dos átomos de hidrogênio como no caso do Alq₃.

Estes resultados inéditos resultaram numa publicação [96]. A conclusão que pode ser tirada deste estudo é que as cargas, na presença do campo magnético, experimentam interações hiperfinas com um campo local efetivo resultante das interações hiperfinas das camadas CTB e CE.

Tabela 5 - Principais valores dos campos hiperfinos para as moléculas Alq₃, NPB e TPD.

Molécula	Cátion				Ânion			
	B _{hf}	B _{iso}	B _{dip}	B _{dip} ^{intra}	B _{hf}	B _{iso}	B _{dip}	B _{dip} ^{intra}
Alq₃								
hidrogênio	1,10	1,00	0,41	0,39	1,17	1,02	0,44	0,42
nitrogênio	0,09	0,08	0,03	0,03	0,62	0,49	0,49	0,49
alumínio	0,80	0,80	0,04	0,03	0,44	0,41	0,10	0,04
Total	1,32	1,25	0,42	0,39	1,39	1,18	0,66	0,64
NPB								
hidrogênio	0,48	0,42	0,22	0,18	0,63	0,58	0,27	0,22
nitrogênio	1,29	0,83	0,88	0,87	0,19	0,17	0,04	0,04
Total	1,39	0,94	0,91	0,89	0,65	0,61	0,27	0,23
TPD								
hidrogênio	0,47	0,40	0,23	0,19	0,55	0,52	0,26	0,22
nitrogênio	1,31	0,84	0,90	0,89	0,28	0,27	0,03	0,03
Total	1,40	0,93	0,93	0,91	0,61	0,58	0,26	0,23

Note que para a molécula Alq₃ (transportadora de elétrons - ânion) o campo hiperfino total B_{hf} tem maior contribuição do átomo de hidrogênio conforme reportado na literatura. Por outro lado para as moléculas NPB e TPD (transportadoras de buracos - cátions) o campo hiperfino total B_{hf} tem maior contribuição do átomo de nitrogênio. Para todos os casos o campo hiperfino total B_{hf} tem o mesmo valor. Além disso, os valores de B₀ para os dispositivos com NPB e TPD são cerca de 2,7 e 4,3 vezes maiores, respectivamente, que o valor de B₀ para o dispositivo com Alq₃. Estes dois fatos somados reforçam a idéia da existência de um campo hiperfino efetivo experimentado pelos portadores de cargas.

3.2. Influência do acoplamento spin-órbita sobre o efeito de magnetorresistência orgânica

Este estudo teve por principal objetivo aprimorar o conhecimento do papel das interações spin-órbita no mecanismo de transporte de cargas. Para tal, investigamos a influência da intensidade das interações spin-órbita ($H_{SO} \sim Z^4$) sobre o efeito OMAR em dispositivos baseados em complexos hidroxiquinolinatos de íons de terras-raras (TR). Foram utilizados quatro famílias de materiais com estruturas $C[TR(q)_4]$ e $TR(q)_3$, onde C^+ = contra cátion (Li, Na e K) e TR = íon terra-rara (Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+}). Estes complexos foram escolhidos por apresentar estrutura química e mecanismo de luminescência similar à molécula Alq_3 [97,98,99]. Os íons $Y^{3+}(4d^0)$, $La^{3+}(4f^0)$ possuem subníveis eletrônicos completamente vazios enquanto que o íon $Lu^{3+}(4f^{14})$ possui subníveis eletrônicos completos. Por isso os complexos baseados íons TR que não possuem elétrons opticamente ativos e a luminescência (fluorescência neste caso) destes materiais é devido exclusivamente ao ligante 8-hidroxiquinolona. Esta característica eletrônica de subníveis totalmente preenchidos ou vazios faz com que estes íons não possuam momento magnético.

Por outro lado, o íon $Gd^{3+}(4f^7)$ possui 7 elétrons desemparelhados e portanto um gap de energia (32000 cm^{-1}) entre seu estado fundamental ($^8S_{7/2}$) e seu primeiro estado excitado ($^6P_{7/2}$). No entanto, não há luminescência neste complexo porque não há transferência de energia ligante-terra-rara devido ao fato do ligante 8-hidroxiquinolona possuir nível de energia de seu estado excitado (20000 cm^{-1}) muito abaixo do nível de energia do estado excitado do íon Gd^{3+} . Além disso, esta configuração eletrônica ($4f^7$) de elétrons desemparelhados faz com que o íon Gd^{3+} tenha momento magnético não nulo ($\sim 8\mu_B$). Esta característica particular do íon Gd somada às características dos íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} são de grande valor estudar a dependência do efeito OMAR com as diferentes intensidades das interações spin-órbita apresentadas por estes íons.

Os dispositivos produzidos possuem a seguinte estrutura:

(i) Complexos tetrakis:

Família 1

Dispositivo 5 - ITO/PEDOT(100nm)/Li[Y(q)₄](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 6 - ITO/PEDOT(100nm)/ Li[La(q)₄] (50nm)/ Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 7 - ITO/PEDOT(100nm)/ Li[Lu(q)₄] (50nm)/ Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 8 - ITO/PEDOT(100nm)/ Li[Gd(q)₄] (50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 9 - ITO/PEDOT(100nm)/ Li[Sm(q)₄] (50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Família 2

Dispositivo 10 - ITO/PEDOT(100nm)/Na[La(q)₄](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 11 ITO/PEDOT(100nm)/Na[Lu(q)₄](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Família 3

Dispositivo 12 - ITO/PEDOT(100nm)/K[Y(q)₄](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 13 - ITO/PEDOT(100nm)/K[La(q)₄](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 14 - ITO/PEDOT(100nm)/K[Lu(q)₄](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

(ii) Complexos tris

Família 4

Dispositivo 15 ITO/PEDOT(100nm)/Y(q)₃](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 16 ITO/PEDOT(100nm)/La(q)₃](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

Dispositivo 17 ITO/PEDOT(100nm)/Lu(q)₃](50nm)/Ca(70nm)/Al(120nm)

3.2.1. Complexos tetrakis

A figura 3.12 mostra o diagrama rígido de energia dos dispositivos da família 1 semelhante as outras famílias.

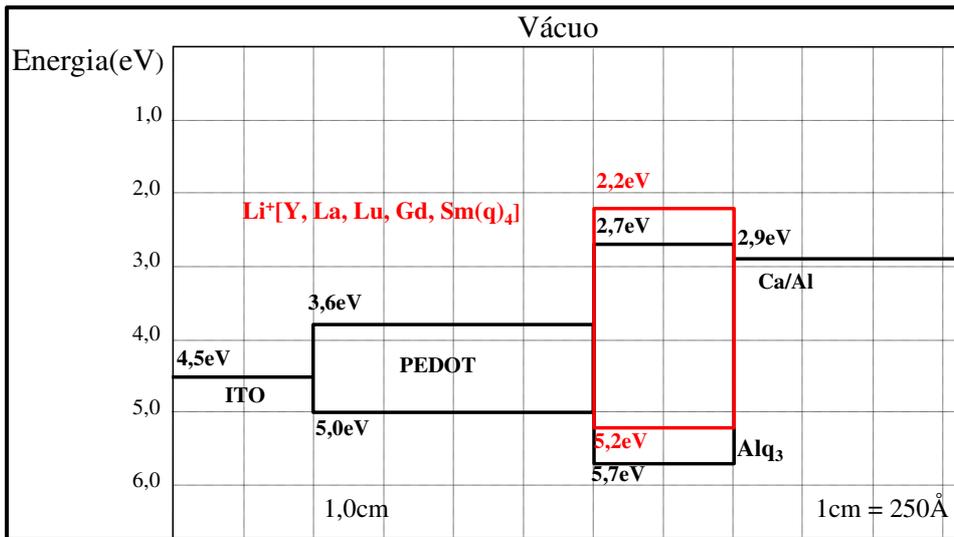


Figura 3.11 - Diagrama rígido de energia dos dispositivos 5,6 e 7 da Família 1.

As figuras 3.13, 3.14 e 3.15 apresentam o efeito OMAR nos dispositivos 5, 6, e 7. Por outro lado para os dispositivos 8 e 9 não foi detectada qualquer variação de corrente sob a aplicação do campo magnético externo.

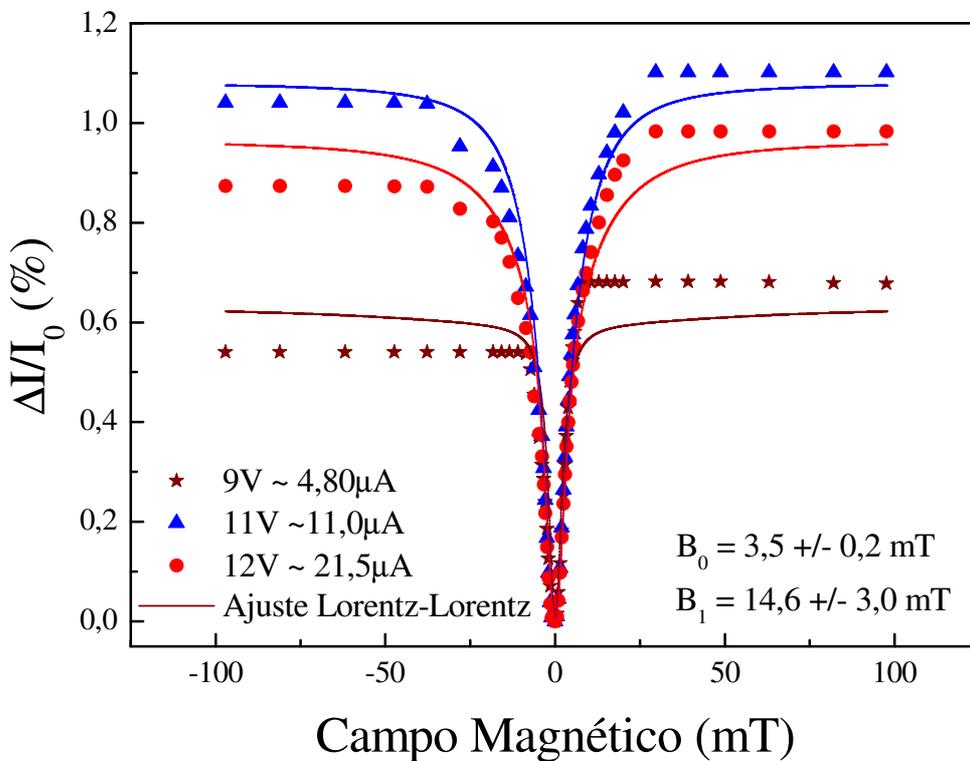


Figura 3.12 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 5: Li[Y(q)₄] como camada emissora.

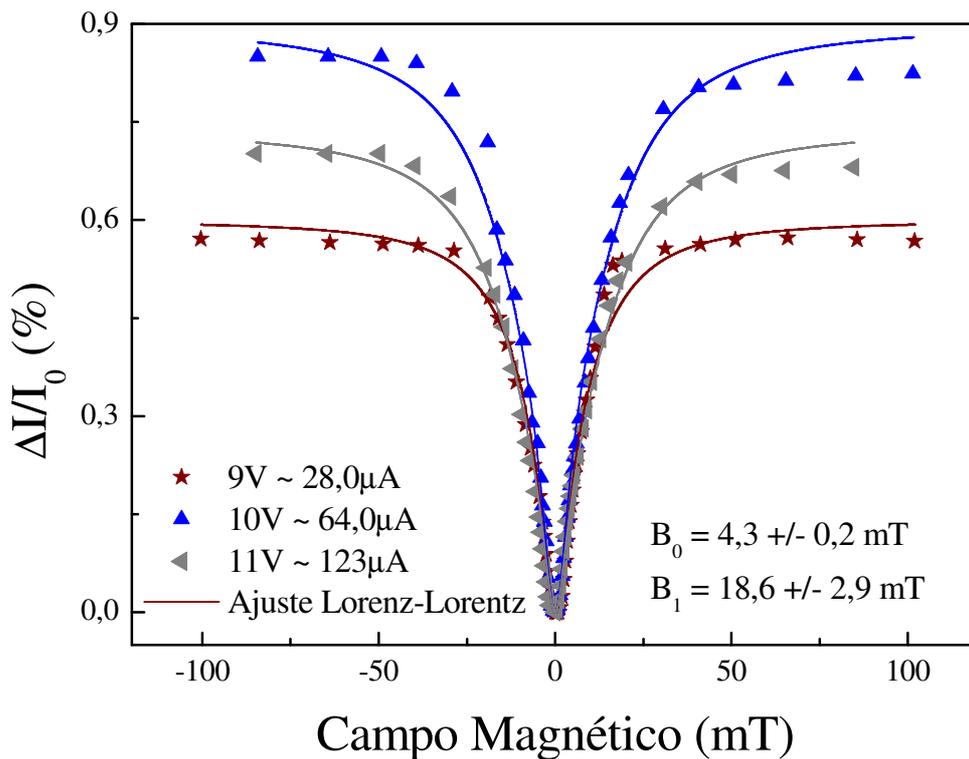


Figura 3.13 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 6 com o complexo Li[La(q)4] como camada emissora.

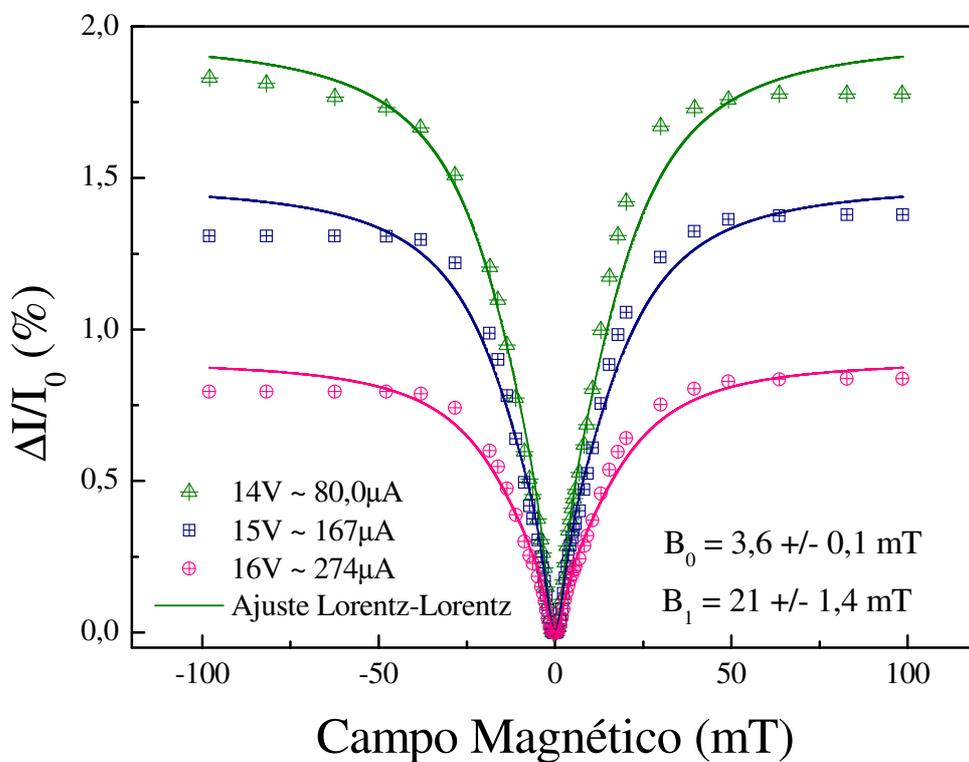


Figura 3.14 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 7 com o complexo Li[Lu(q)4] como camada emissora.

Vemos que a intensidade do efeito de magnetorresistência destes três dispositivos é da mesma ordem de grandeza do dispositivo 1 (com Alq_3). Exceto pelo dispositivo 6 ($\text{Li}[\text{La}(\text{q})_4]$), todos os dispositivos apresentam condutividade de forma semelhante ao Alq_3 . Note que para os dispositivos 5 ($\text{Li}[\text{Y}(\text{q})_4]$) e 6 a detecção do efeito OMAR ocorre com valores de tensão aplicada próximos aos valores obtidos para o dispositivo com Alq_3 . Outra característica importante é a sensibilidade da magnetorresistência ao campo elétrico (proporcional a tensão aplicada) ao qual as cargas estão sujeitas. Vemos para os dispositivos 1, 5, 6 e 7 que uma variação de cerca de (3-4)V da tensão aplicada sobre o dispositivo implica em uma redução de cerca de 50% do valor máximo do efeito OMAR. Descartando qualquer problema relacionado com o sistema de medições, estes fatos mencionados até aqui podem levar a questionamentos como: quais os respectivos regimes de transporte de cargas dos dispositivos e também de qual a dependência do efeito OMAR com a densidade de cargas no dispositivo.

Além disso, a sensibilidade do efeito OMAR ao campo magnético, que pode ser estimada pela abertura do cone da curva $\Delta I/I_0$, para os dispositivos 5, 6 e 7 decresce quando comparados com a sensibilidade do dispositivo 1. Para valores de campo magnético aplicado $-10\text{mT} < B < 10\text{mT}$ o cone das curvas de magnetorresistência orgânica para estes dispositivos tem maior abertura que no caso do dispositivo de Alq_3 . Voltaremos a esta questão a seguir.

Por outro lado, acreditamos que a não observação do efeito OMAR dos dispositivos utilizando os complexos $\text{Li}[\text{Gd}(\text{q})_4]$ e $\text{Li}[\text{Sm}(\text{q})_4]$ deve-se ao fato destes íons (Gd^{3+} , Sm^{3+}) possuírem momento magnético não nulo (para $\text{Gd} \sim 8,0\mu\text{B}$ e para $\text{Sm} \sim 1,5\mu\text{B}$) cerca de três ordens de grandeza maior que o campo hiperfino do núcleo de hidrogênio ($\sim 10^{-3}\mu\text{B}$). Note que estes íons possuem elétrons desemparelhados na camada subcamada 4f. A figura 3.16 apresenta as curvas do efeito OMAR para os dispositivos 1, 5, 6 e 7 onde vemos que o transporte de cargas na família 1 ocorre de forma distinta do transporte de cargas no dispositivo contendo o Alq_3 .

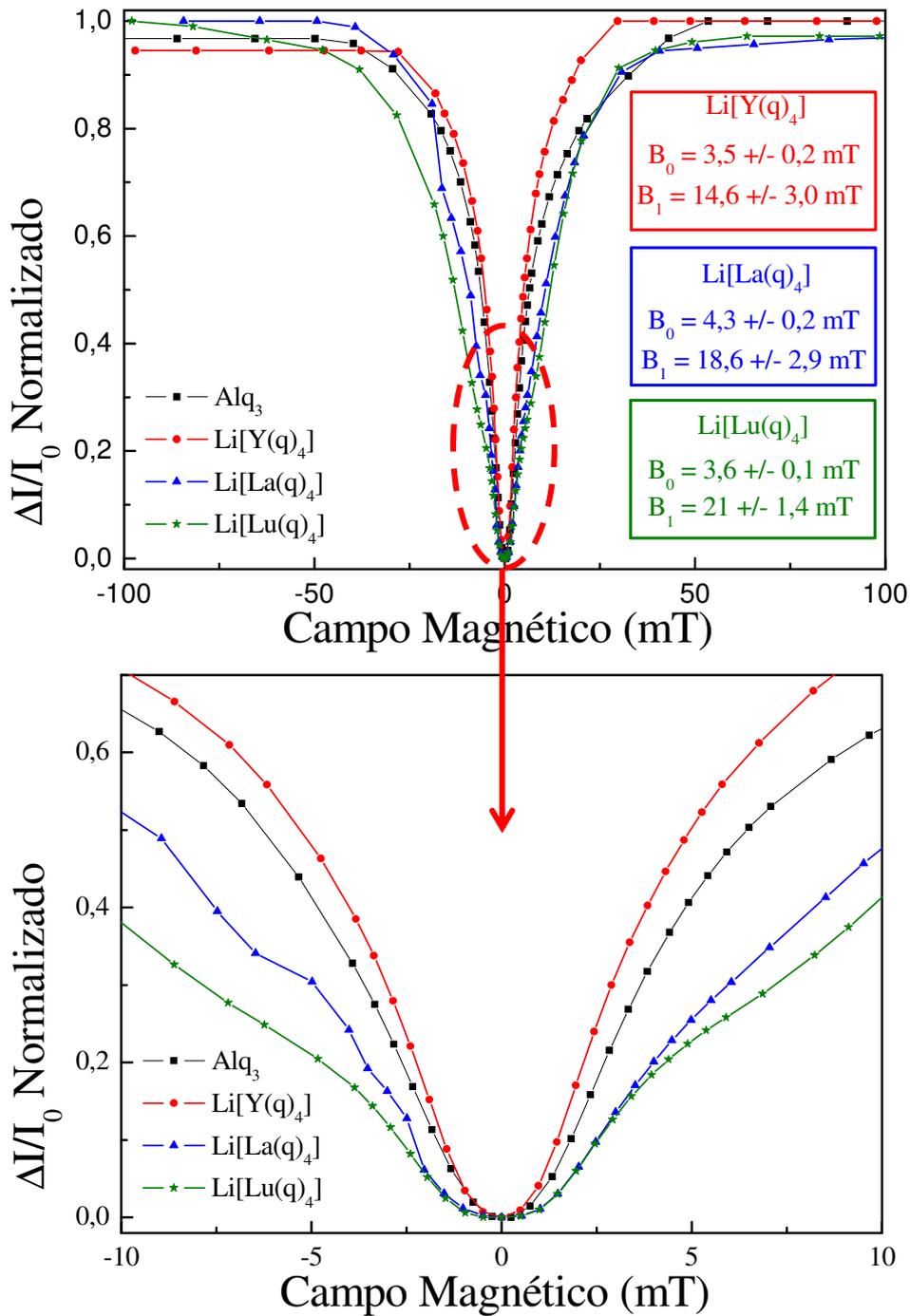


Figura 3.15 – Comparação do efeito OMAR máximo dos dispositivos 1, 5, 6 e 7.

A comparação das curvas do efeito OMAR dos dispositivos da família 1 com o dispositivo de Alq_3 deixa claro que tal efeito ocorre de forma diferente. Destacam-se duas características importantes:

- (i) a sensibilidade da magnetorresistência ao campo magnético aplicado é maior para o dispositivo com Alq_3 , exceto para o dispositivo 5 ($\text{Li}[\text{Y}(\text{q})_4]$), que acreditamos ser uma observação ocasional;
- (ii) existe uma mudança de inflexão nas curvas do efeito OMAR da família 1 que não ocorre no caso do Alq_3 .

Esta mudança de inflexão é observada de forma mais clara na derivada da curva do efeito OMAR. A figura 3.17 apresenta as curvas derivadas da magnetorresistência orgânica para os dispositivos 1, 5, 6 e 7 onde vemos o surgimento de um segundo pico, ausente na curva do dispositivo 1, que representa a mudança de inflexão nas curvas da família 1. Atribuímos a existência deste segundo pico à presença dos íons TR nos complexos que possuem altos valores de acoplamento spin-órbita em comparação com a molécula Alq_3 .

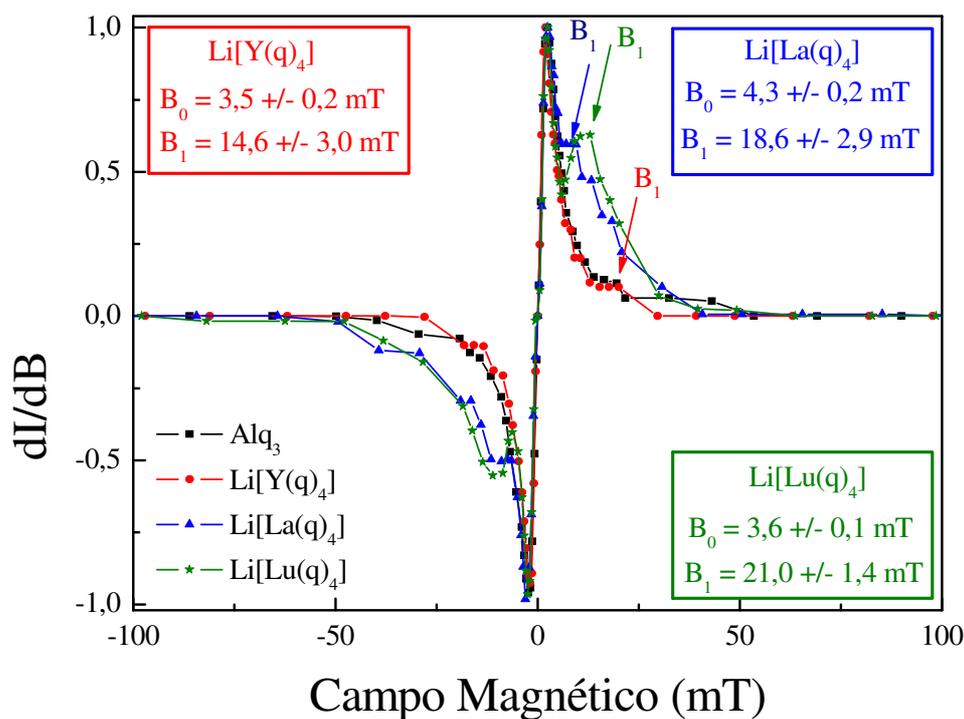


Figura 3.16 - Comparação das curvas dI/dB máximo dos dispositivos 1, 5, 6 e 7.

De fato encontram-se na literatura alguns trabalhos experimentais de investigação do efeito OMAR em moléculas com átomos pesados que apresentam alto valor de acoplamento spin-órbita [33-42]. Em particular, nos trabalhos [33] que utilizou a molécula $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ e [39] que utilizou a molécula Xq_3 (com $\text{X} = \text{Ga}$ e In) foram observados uma mudança de inflexão na curva do efeito OMAR

semelhante a observada nesta tese. Em ambos os trabalhos ([33] e [39]) esta mudança na inflexão foi atribuída às interações hiperfinas com os núcleos de hidrogênio e as fortes interações spin-órbita dos íons pesados capaz de misturar os estados singlete e tripleto das espécies envolvidas no processo de transporte. Para o trabalho reportado na referência [39], o ajuste das curvas do efeito OMAR foi realizado utilizando uma curva composta pela soma de duas curvas lorentzianas:

$$\Delta I/I_0 = A_0 B^2 / (B^2 + B_0^2) + A_1 B^2 / (B^2 + B_1^2) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Já no trabalho [33], obtiveram uma expressão para a média temporal do valor esperado da componente “z” do spin do elétron transportado (visto que a condução ocorre por meio das ligações tipo π) dado pela expressão (Eq. 3.3):

$$S_z = [(\omega_0 + b)^2 / (\omega_0 + b)^2 + 8b^2] - [(4/27) a^2 / (\omega_0^2 + (4/3)a^2)] \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde a é a constante de acoplamento hiperfino, b é a intensidade da interação SOC, $\omega_0 = 2\pi g_S \mu_B B / h$ ($g \approx 2$; $\mu_B =$ magneton de Bohr).

Note que os dois termos da expressão acima têm forma lorentziana (Eq. 3.2), que significa dizer que o valor médio esperado de S_z é composto de dois cones. Contudo, para este caso o ajuste das curvas do efeito OMAR foi realizado utilizando uma curva composta pela soma de uma curva lorentziana com uma curva não lorentziana (Eq. 3.1):

$$\Delta I/I_0 = A_0 B^2 / (B^2 + B_0^2) + A_1 B^2 / (|B| + B_1)^2 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

onde o parâmetro B_0 está relacionado com as interações hiperfinas e o parâmetro B_1 está relacionado com as interações spin-órbita.

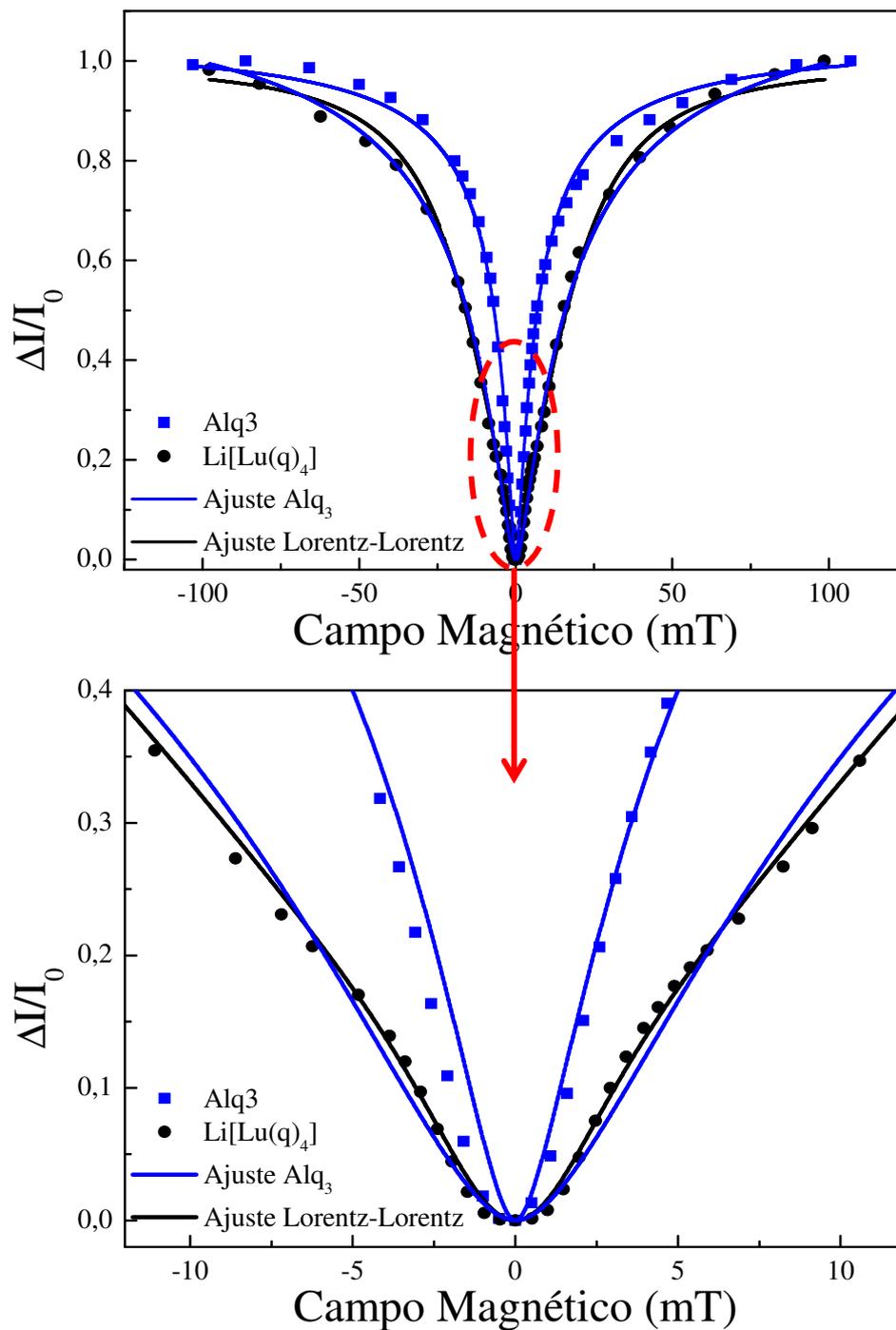
Além disso, na curva do efeito OMAR apresentada pelas moléculas mencionadas nestes dois trabalhos ([33] e [39]), no intervalo de -5mT a +5mT, foi observado que a abertura do primeiro cone é bastante similar à abertura do cone observado para a curva do efeito OMAR da molécula Alq₃ considerada referência na literatura. A molécula Alq₃ possui um valor desprezível de interação spin-órbita ($\sim Z^4$) e, portanto, as características da curva do efeito OMAR para esta molécula são determinadas pelas interações hiperfinas.

Utilizando as informações destes estudos anteriores mencionados, foram realizados alguns testes de ajuste para nossas curvas do efeito OMAR. Para os três dispositivos da família 1 concluímos que o melhor ajuste utilizado nos gráficos das figuras 3.13-3.16, chamado “Lorentz-Lorentz”, não é o mesmo utilizado para o dispositivo de Alq₃ e de fato possui dois termos do tipo lorentziano (Eq. 3.3) cuja derivada fica:

$$dI/dB = [AB^2_0B/(B^2+B^2_0)^2] + [CB^2_1B/(B^2+B^2_1)^2] \quad (\text{Eq.3.6})$$

A figura 3.18 mostra um comparativo das curvas do efeito OMAR normalizadas dos dispositivos 1 (Alq₃), referência na literatura, com o ajuste “Lorentz” (Eq. 2) e 7 (Li[Lu(q)₄]) com o ajuste “Lorentz-Lorentz” (Eq. 3.3). Neste caso o dispositivo 7 foi escolhido por apresentar maior mudança na inflexão na curva do efeito OMAR. Uma primeira análise superficial figura 3.18 pode levar a uma falsa conclusão de que tanto a Eq. 2 quanto a Eq. 3.3 ajustam muito bem os dados da magnetorresistência para o dispositivo com Li[Lu(q)₄]. Contudo para a faixa de valores de campo magnético no intervalo de -10mT < B < 10mT fica evidente que Eq. 2 não ajusta tão bem quanto a Eq. 3.3 os dados do efeito OMAR para este dispositivo.

Este fato foi observado para todos os dispositivos fabricados neste estudo, incluindo todas as famílias 2,3 e 4 que serão apresentadas em breve.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112922/CA

Figura 3.17 - Ajustes das as curvas do efeito OMAR para os dispositivos com Alq₃ e Li[Lu(q)₄].

As figuras 3.19 e 3.20 apresentam a dependência dos parâmetros B_0 e B_1 com o número atômico do íon de terra-rara utilizado nos complexos que compõem a família 1.

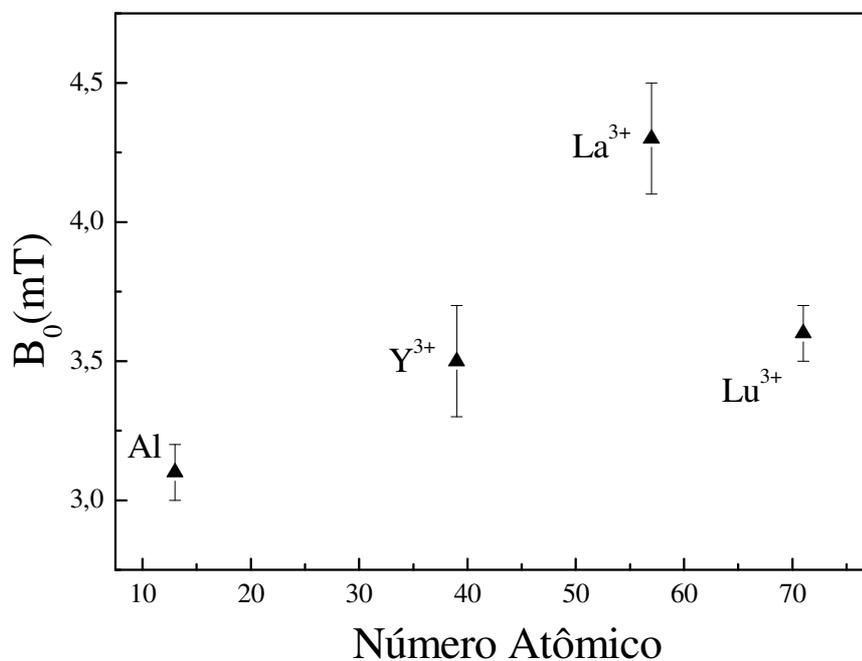


Figura 3.18 – Distribuição dos valores de B_0 obtidos com o ajuste da eq. 3.3 para as curvas do efeito OMAR da família 1 como função de Z do íon TR.

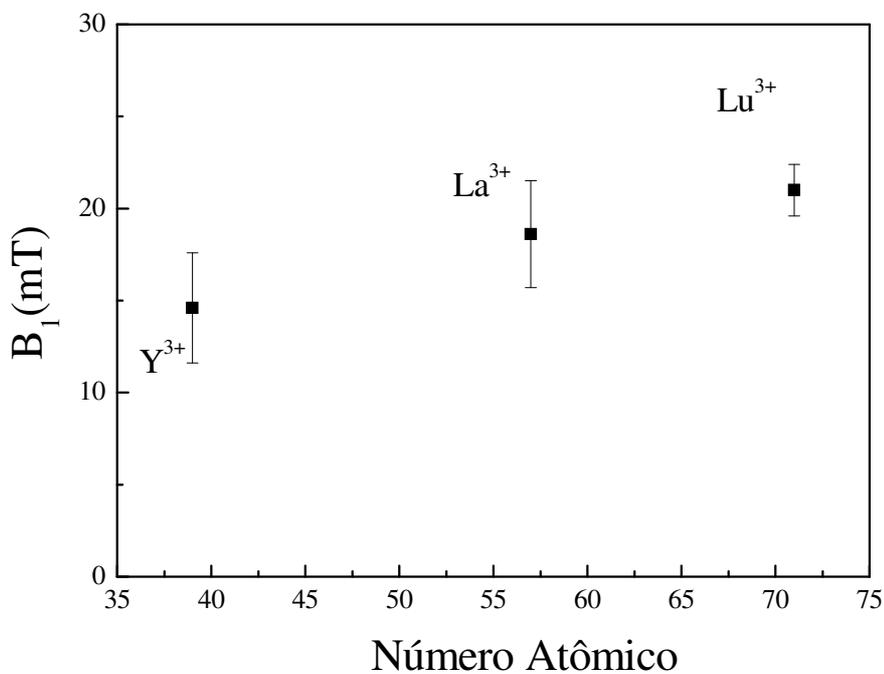


Figura 3.19 - Distribuição dos valores de B_1 obtidos com o ajuste da eq. 3.3 para as curvas do efeito OMAR da família 1 como função de Z do íon TR.

Na figura 3.19 o Al foi introduzido para fins de comparação. Vemos que a dispersão dos valores de B_0 é pequena e que somente para o complexo $\text{Li}[\text{La}(\text{q})_4]$ temos valores cerca de 14% maiores que os encontrados para Alq_3 (em torno de 3,1mT). Este resultado reforça a idéia de que as interações hiperfinas ocorrem no ligante (8-hidroxiquinolina) presente nos complexos assim como no caso do Alq_3 como demonstrado na literatura. Estas interações devem ser responsáveis pela magnetorresistência observada para baixos valores de campo onde vemos um primeiro cone nas curvas do efeito OMAR desta família (cujo valor de B_0 está relacionado). Uma análise mais cuidadosa da figura 3.16 (comparação do efeito OMAR máximo dos dispositivos 1, 5, 6 e 7) em face das informações apresentadas pela figura 3.20 mostra que:

(i) a abertura do segundo cone observado nas curvas do efeito OMAR para valores de $B < -3,5\text{mT}$ e $B > 3,5\text{mT}$ depende do número atômico do íon TR;

(ii) a sensibilidade do efeito OMAR ao campo magnético aplicado é reduzida com o aumento de Z do íon de TR. Este comportamento é observado de forma inversa pelos respectivos valores de B_1 como função de Z . De fato precisamos de mais pontos neste gráfico da figura 3.20 para poder afirmar que tipo de função analítica B_1 apresenta com Z , entretanto vemos uma dependência crescente com número atômico do íon TR.

As figuras 3.21 e 3.22 apresentam o efeito OMAR para os dispositivos 10, e 11 da família 2. A ausência de dados para o dispositivo com o íon $\text{Na}[\text{Y}(\text{q})_4]$ deve-se a escassez do material.

A intensidade do efeito de magnetorresistência destes dispositivos é uma ordem de grandeza menor que o efeito OMAR apresentado pelo dispositivo com Alq_3 . Este comportamento não deve, a priori, significar que os dispositivos com $\text{Na}[\text{Lu}(\text{q})_4]$ e $\text{Na}[\text{La}(\text{q})_4]$ de fato apresentam efeito OMAR menos sensível ao campo magnético quando comparado com o dispositivo 1 (Alq_3). Na verdade este comportamento pode ser esperado uma vez que todos os dispositivos possuem a mesma arquitetura. Ou seja, as condições de maximização do efeito OMAR não devem ser as mesmas para todos os dispositivos. Quanto à condutividade vemos esta família apresenta maiores valores de corrente para valores de tensão menores que os apresentados pelo dispositivo com Alq_3 o que significa dizer que estes dispositivos são mais condutores que o dispositivo 1.

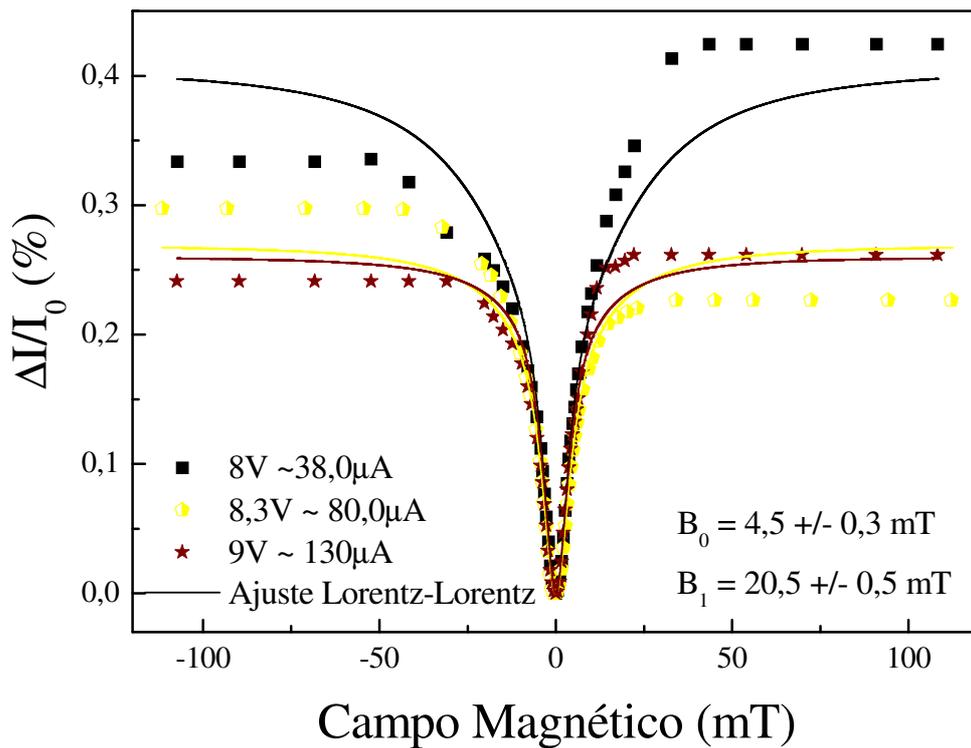


Figura 3.20 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 10 (Na[La(q)₄]).

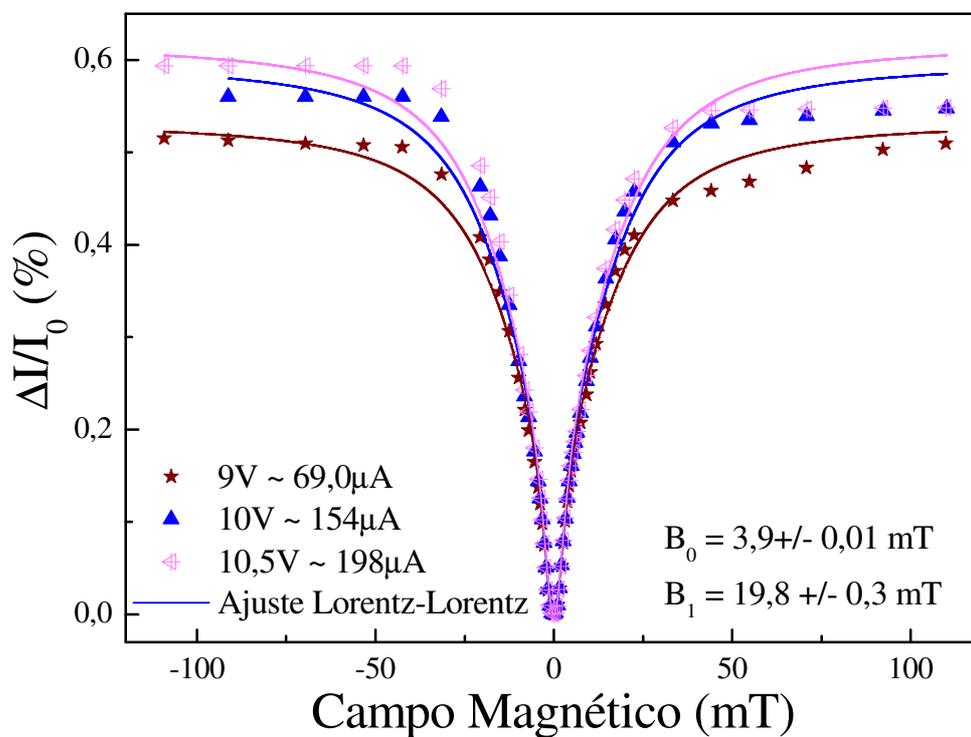


Figura 3.21 - Gráfico do efeito de OMAR para o dispositivo 11 (Na[Lu(q)₄]).

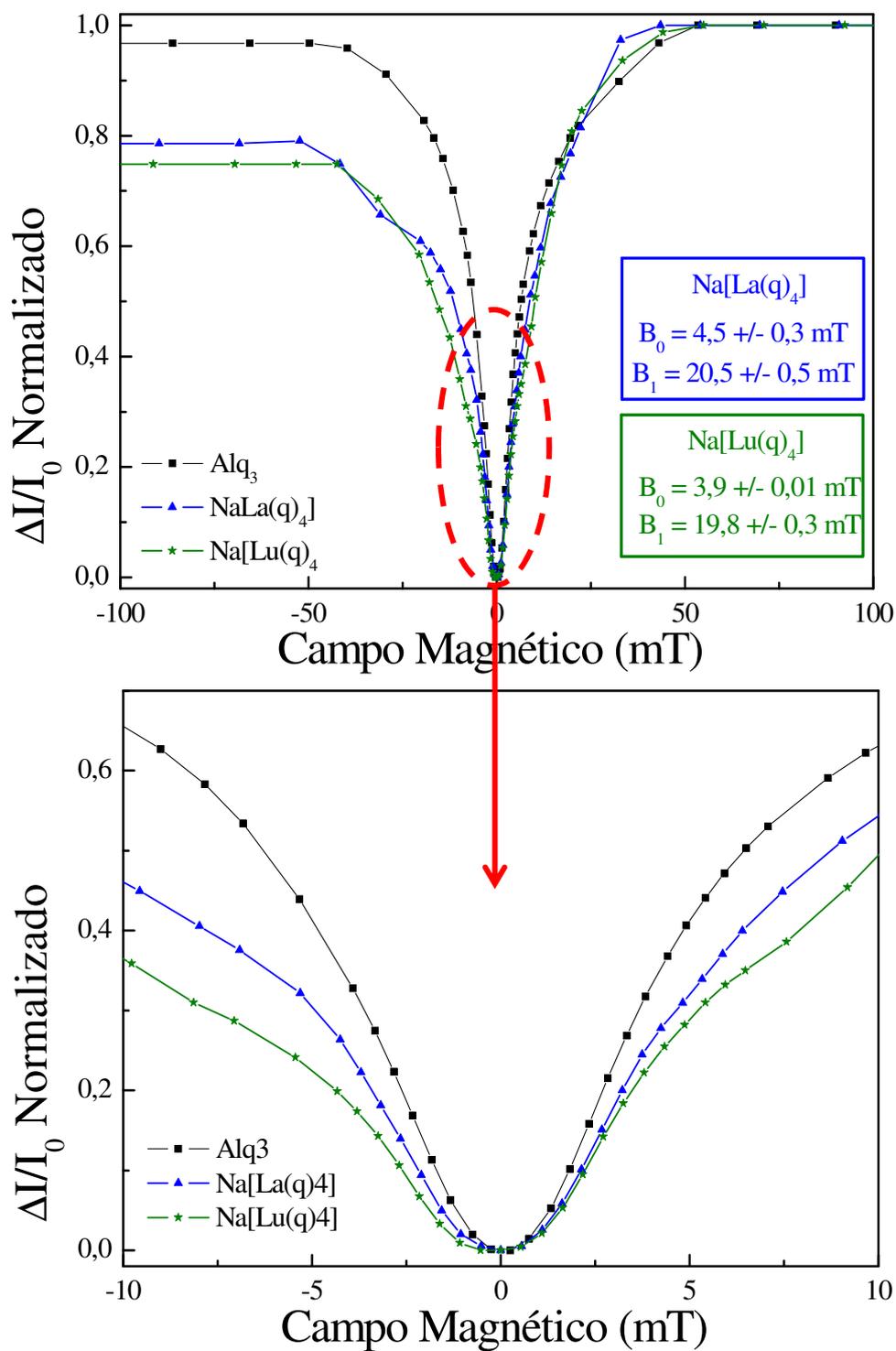
A faixa de tensão cujo efeito OMAR pode ser detectada nesta família está limitada a 1V a partir da tensão inicial, enquanto que para a família 1 e para o dispositivo 1 a faixa de aplicação da tensão está em torno de (3-4)V a partir da tensão inicial. Isso mostra que a magnetorresistência nesta família é pouco sensível ao regime de transporte de cargas. Além disso, vemos que a sensibilidade do efeito OMAR ao campo magnético aplicado, nestes dispositivos, também é reduzida com o aumento de Z (do íon TR presente nos complexos $\text{Na}[\text{Lu}(\text{q})_4]$ e $\text{Na}[\text{La}(\text{q})_4]$) assim como acontece na família 1. A figura 3.23 apresenta as curvas normalizadas do efeito OMAR para os dispositivos 1, 10 e 11 onde vemos que o transporte de cargas na família 2 ocorre de forma distinta ao dispositivo com Alq_3 . Vale mencionar que existe uma pequena assimetria nas curvas de OMAR que está presente em quase todas as curvas obtidas durante este trabalho de doutorado e é devido unicamente ao comportamento do efeito de magnetorresistência de cada dispositivo. Esta assimetria é também mencionada na literatura para outros materiais que apresentam efeito OMAR.

Novamente aqui, destacam-se duas características importantes:

(i) a sensibilidade do efeito OMAR ao campo magnético aplicado é maior para o dispositivo com Alq_3 ;

(ii) existe uma mudança de inflexão nas curvas do efeito OMAR da família 2 que não ocorre no caso do Alq_3 . Esta mudança de inflexão é observada de forma mais clara na derivada da curva do efeito OMAR. A figura 3.24 apresenta as curvas derivadas do efeito OMAR para os dispositivos 1, 10 e 11 onde vemos o aparecimento de um segundo pico que representa a mudança de inflexão nas curvas do efeito OMAR da família 2. Assim como para a família 1 atribuímos a existência deste segundo pico a presença dos íons TR nos complexos.

Os novos ajustes (Eq. 3.3 e 3.6) utilizados sobre as curvas do efeito OMAR e derivada do efeito OMAR, respectivamente, da família 1 também foram utilizados na família 2.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112922/CA

Figura 3.22 - Comparação do efeito OMAR máxima dos dispositivos 1, 10 e 11.

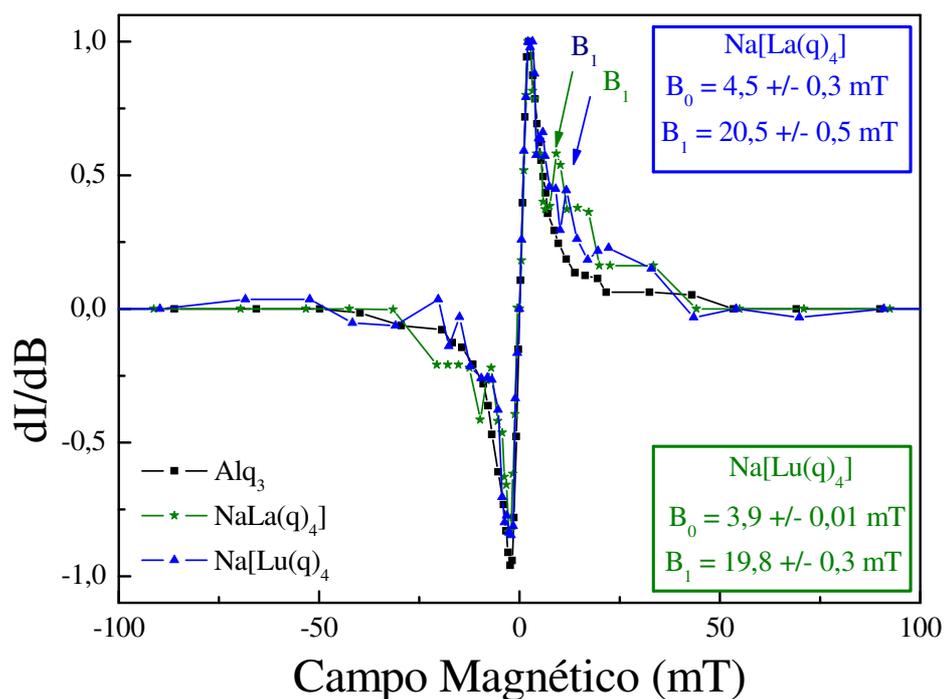


Figura 3.23 - Curvas derivadas do efeito OMAR dos dispositivos 1, 10 e 11.

As figuras 3.25 e 3.26 apresentam a dependência dos parâmetros B_0 (interações hiperfinas) e B_1 (acoplamento spin-órbita) com o número atômico do íon de terra-rara utilizado nos complexos que compõem a família 2.

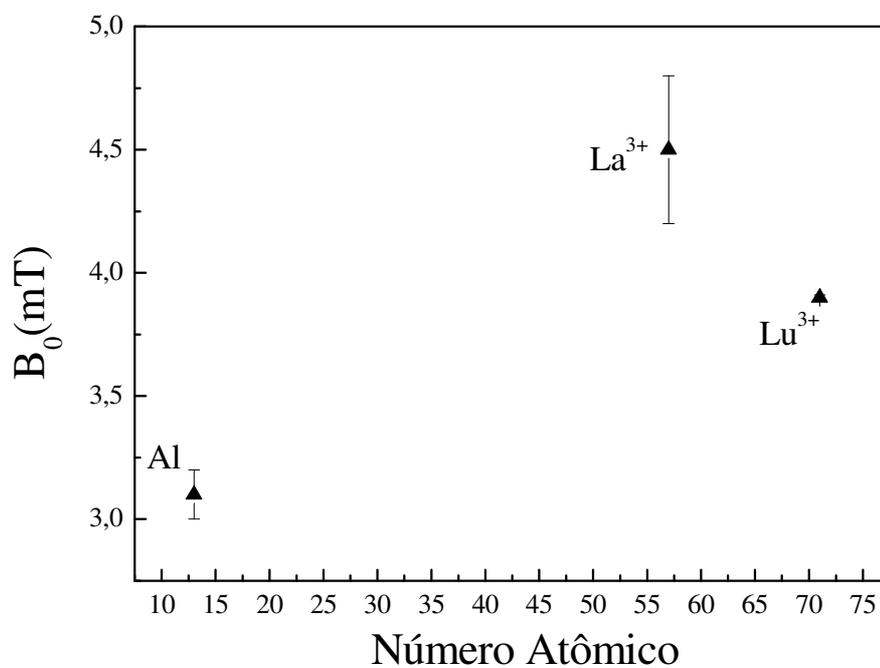


Figura 3.24 - Distribuição dos valores de B_0 obtidos com o ajuste eq. 3.3 para as curvas do efeito OMAR da família 2 como função de Z do íon TR.

Na figura 3.24 o Al foi introduzido para fins de comparação. Vemos que a dispersão dos valores de B_0 neste caso é um pouco maior que para a família 1, em especial para o dispositivo 11 ($\text{Na}[\text{La}(\text{q})_4]$) os valores de B_0 estão cerca de 30% maiores que os encontrados para Alq_3 (em torno de 3,1mT). Aqui também fica reforçada a idéia de que as interações hiperfinas ocorrem no ligante (8-hidroxiqulonila) presente nos complexos desta família, assim como na família 1, e no Alq_3 .

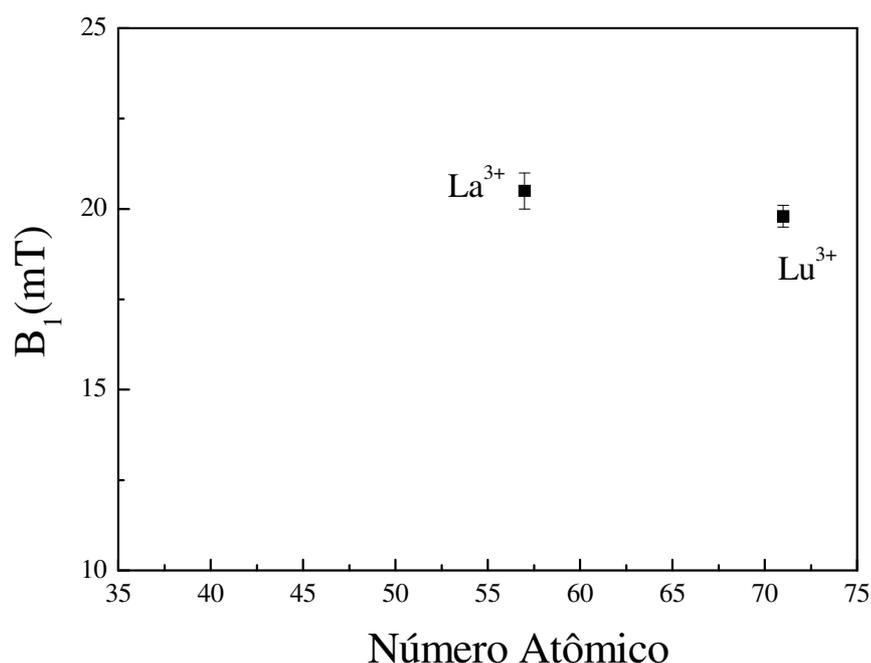


Figura 3.25 - Distribuição dos valores de B_1 obtidos com o ajuste da Eq. 3.3 para as curvas do efeito OMAR da família 2 como função de Z do íon TR.

Assim como na família 1 vemos, na figura 3.23, que:

(i) para valores de campo magnético $B < -3,5\text{mT}$ e $B > 3,5\text{mT}$ a abertura do segundo cone observado nas curvas de OMAR para valores depende do número atômico do íon TR;

(ii) a sensibilidade da OMAR ao campo magnético aplicado é reduzida com o aumento de Z do íon de TR³⁺. Neste caso este comportamento de forma inversa não é facilmente observado na figura 3.26 para os valores de B_1 dos complexos da família 2. É preciso mais dados experimentais neste gráfico para tentar compreender de que tipo de dependência e função analítica B_1 apresenta com Z .

As figuras 3.27, 3.28 e 3.29 apresentam o efeito OMAR para os dispositivos 12, 13 e 14 da família 3.

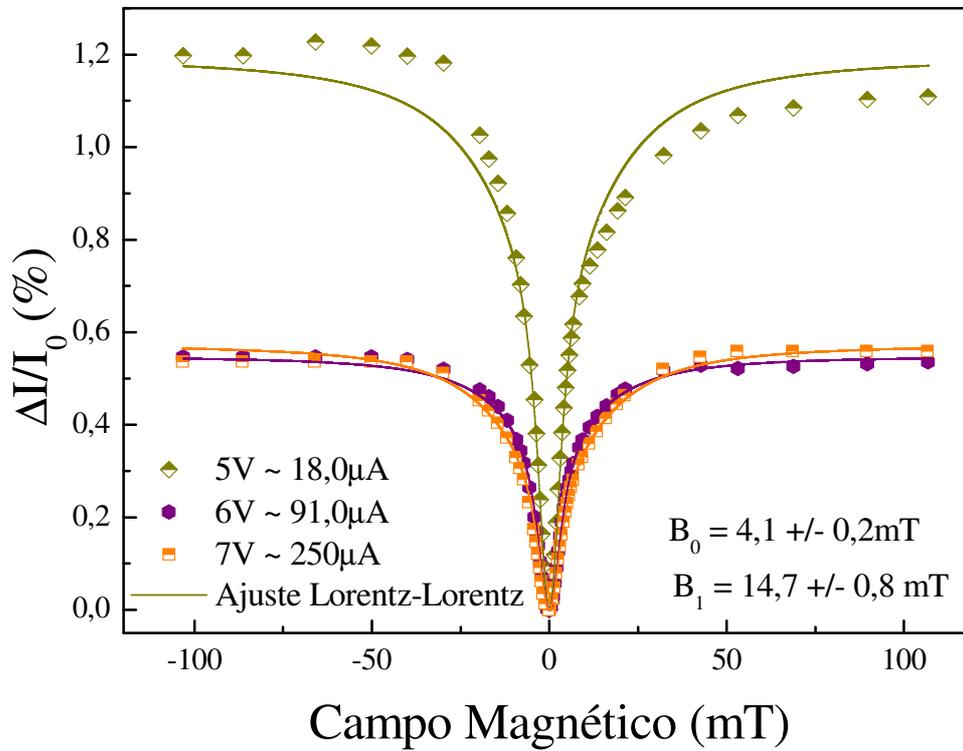


Figura 3.26 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 12 (K[Y(q)₄]).

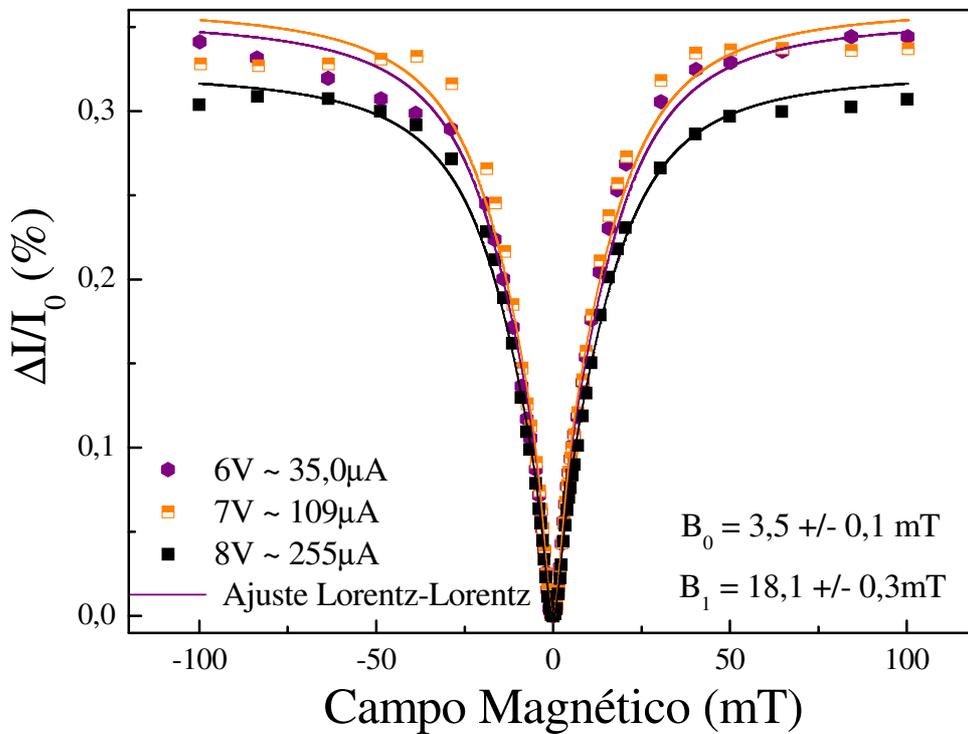


Figura 3.27 - Gráfico do efeito de OMAR para o dispositivo 13 (K[La(q)₄]).

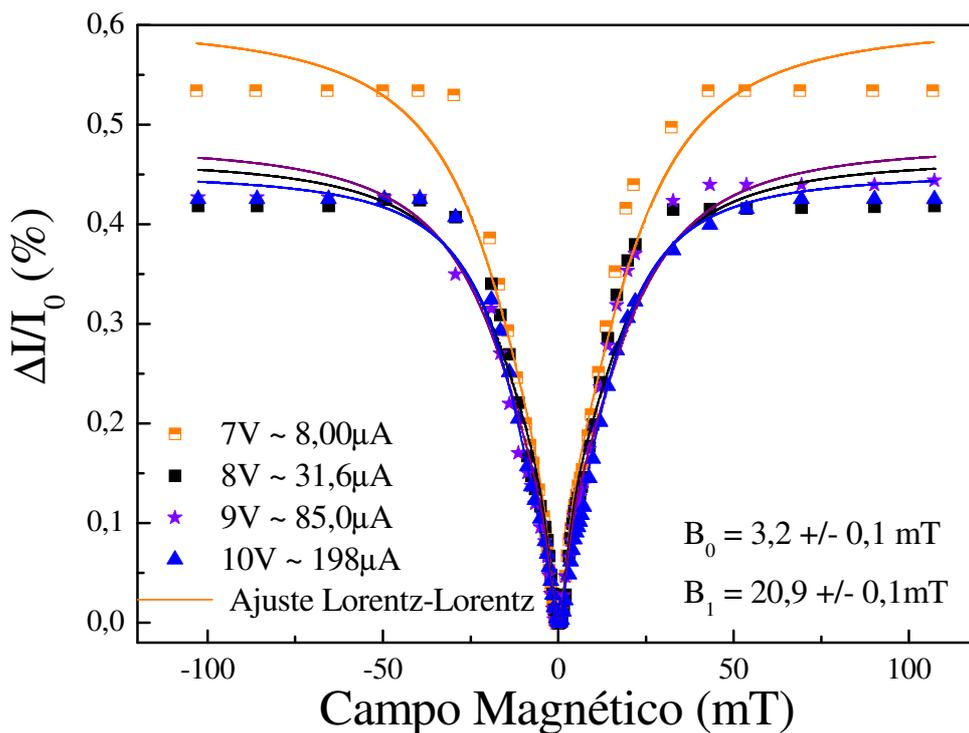
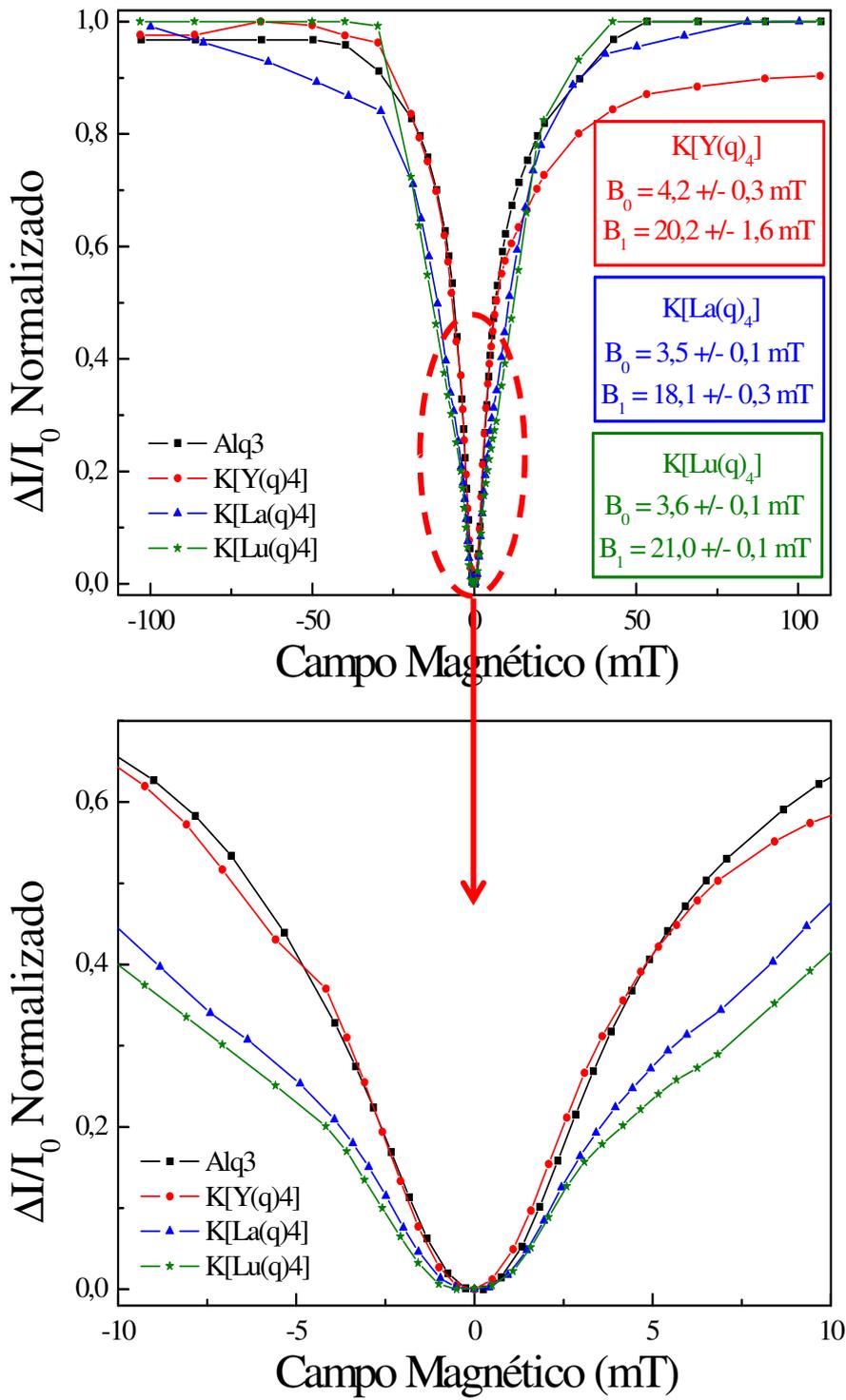


Figura 3.28 - Gráfico do efeito de OMAR para o dispositivo 14 ($\text{Lu}(\text{q})_4$).

Também para esta família a intensidade do efeito de magnetorresistência destes dispositivos é uma ordem de grandeza menor que a intensidade do efeito OMAR apresentado pelo dispositivo com Alq_3 . Os dispositivos 12, 13 e 14 possuem maiores valores de condutividade do que o dispositivo com Alq_3 e, assim como os dispositivos da família 2 apresentam efeito OMAR pouco sensível a variação da tensão aplicada. Além disso, também para esta família, a sensibilidade da magnetorresistência ao campo magnético aplicado decresce com o aumento de Z do íon TR presente no complexo.

Uma breve análise deste comportamento para as três famílias estudadas até aqui deixa claro que de fato a sensibilidade do efeito OMAR ao campo aplicado depende da presença do íon TR devido as interações spin-órbita enquanto que caso da molécula Alq_3 se torna desprezível devido ao baixo valor de Z para o átomo de Al.

A figura 3.30 apresenta as curvas normalizadas do efeito OMAR para os dispositivos 1, 12, 13 e 14. Aqui também a pequena assimetria existente nas curvas é devida unicamente ao comportamento do efeito de magnetorresistência de cada complexo.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112922/CA

Figura 3.29 - Comparação do efeito OMAR máximo dos dispositivos 1, 12, 13 e 14.

Novamente, destacam-se duas características importantes:

- (i) a sensibilidade do efeito OMAR ao campo magnético aplicado é maior para o dispositivo com Alq₃ do que na família 3;

(ii) existe uma mudança de inflexão nas curvas do efeito OMAR da família 3 que não ocorre no caso do Alq_3 . Esta mudança de inflexão é observada de forma mais clara na derivada da curva do efeito OMAR.

A figura 3.31 apresenta as curvas derivadas do efeito OMAR para os dispositivos 1, 12, 13 e 14 onde vemos o aparecimento de um segundo pico que representa a mudança de inflexão nas curvas do efeito OMAR da família 3. Assim como para as famílias 1 e 2 atribuímos a existência deste segundo pico a presença dos íons TR nos complexos.

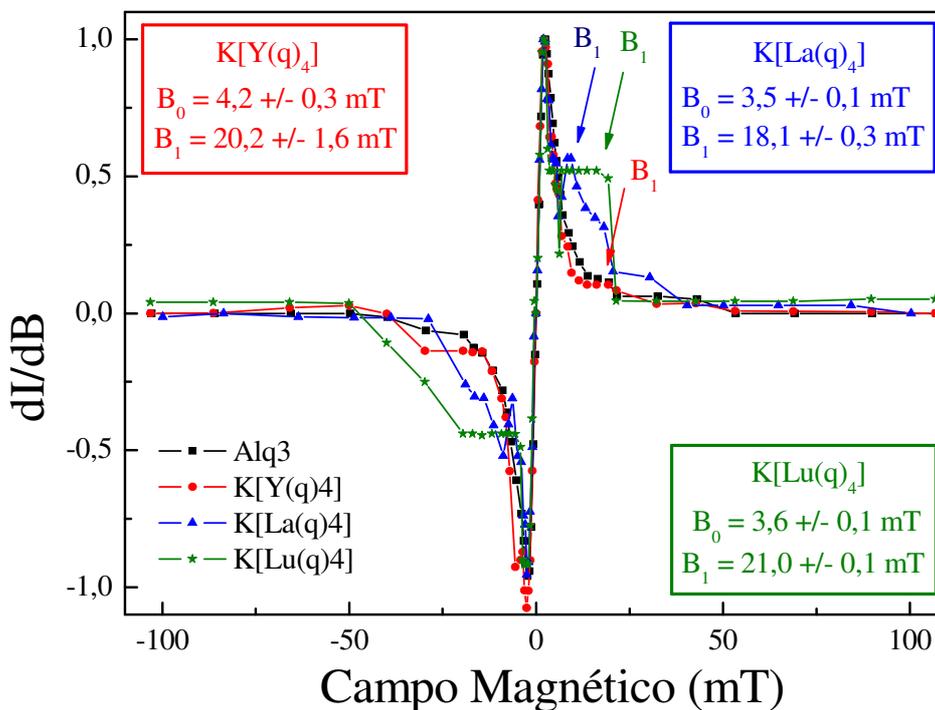


Figura 3.30 - Comparação das curvas derivadas do efeito OMAR máximo dos dispositivos da família 3 com o dispositivos 1.

Os novos ajustes (Eq. 3.3 e 3.6) utilizados sobre as curvas do efeito OMAR e derivada da OMAR, respectivamente, da família 1 também foram utilizados na família 3. As figuras 3.32 e 3.33 apresentam a dependência dos parâmetros B_0 e B_1 com o número atômico do íon de terra-rara utilizado nos complexos que compõem a família 3. Na figura 3.32 o Al foi introduzido para fins de comparação. Vemos que a dispersão dos valores de B_0 é pequena e que somente para o complexo $\text{Na}[\text{Y}(\text{q})_4]$ temos valores cerca de 15% maiores que os encontrados para Alq_3 (em torno de 3,1mT).

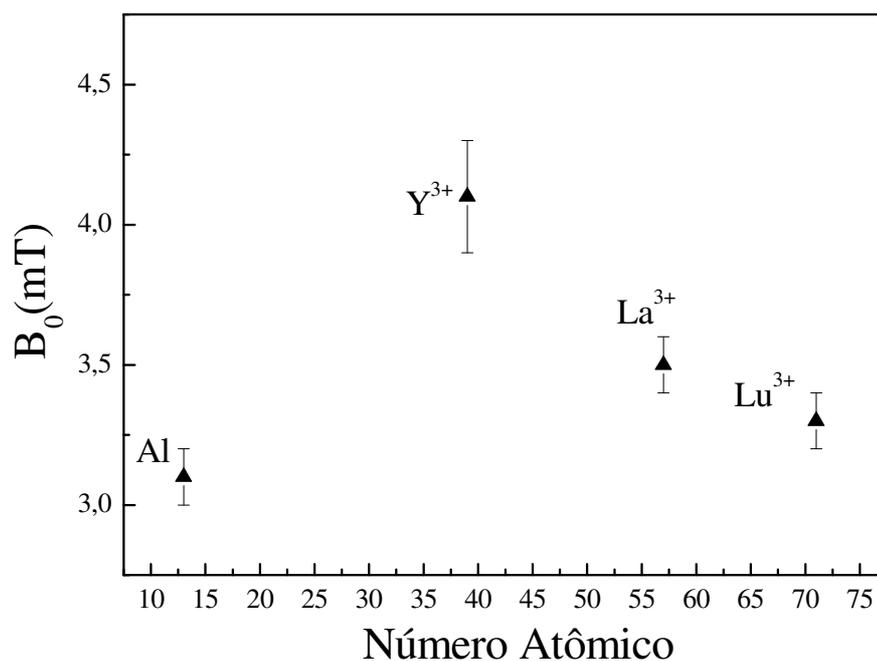


Figura 3.31 - Distribuição dos valores de B_0 obtidos com o ajuste analítico da eq. 3.3 para as curvas do efeito OMAR da família 3 como função de Z do íon TR.

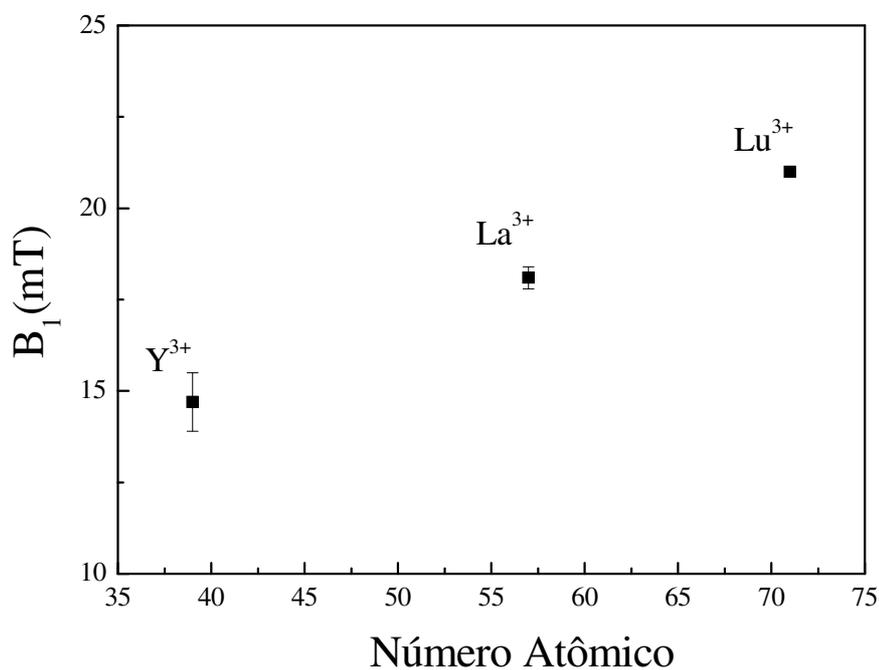


Figura 3.32 - Distribuição dos valores de B_1 obtidos com o ajuste analítico da eq. 3.3 para as curvas do efeito OMAR da família 3 como função de Z do íon TR.

Do mesmo modo que para as famílias 1 e 2, com esta família também fica reforçada a hipótese de que as interações hiperfinas ocorrem no ligante (8-

hidroxiquinolina) presente nos complexos e no Alq_3 . Estas interações devem ser responsáveis pela magnetorresistência observada para baixos valores de campo onde vemos um primeiro cone nas curvas do efeito OMAR desta família (cujo valor de B_0 está relacionado). Também para esta família vemos na figura 3.39, que para valores de campo magnético $B < -3,5\text{mT}$ e $B > 3,5\text{mT}$ a abertura do segundo cone observado nas curvas do efeito OMAR depende do número atômico do íon TR e esta influência tende a reduzir a sensibilidade do efeito OMAR ao campo magnético aplicado. Este comportamento também é observado na figura 3.32 onde temos os respectivos valores de B_1 das moléculas da família 2 como função de seus valores de Z. Cabe ressaltar mais uma vez que precisamos de mais pontos neste gráfico da figura 3.33 para poder afirmar que tipo de função analítica B_1 apresenta com Z.

Além de todas as discussões feitas até aqui, devemos considerar que cada família estudada possuem diferentes íons contra cátions: Li (família 1), Na (família 2) e K (família 3). E por isso uma análise global do conjunto de resultados apresentados das três famílias tetrakis poderia nos fornecer mais informações sobre transporte de cargas nos dispositivos sob aplicação de campo magnético externo.

Sabe-se da literatura que, em geral, complexos betadicionados com contra cátions metálicos são termicamente estáveis dentro da faixa de temperatura (em torno de 300°C) de deposição dos mesmos [100]. Além disso, a figura 3.34 apresenta as medidas TGA para a família 1 onde podemos ver que a degradação dos complexos desta família tem início em valores acima de 320°C .

Além disso, sabe-se também que existe um deslocamento para o vermelho do pico de emissão do espectro de fotoluminescência de complexos que utilizem o mesmo íon TR como função da mudança crescente do número atômico do contra cátion (Li^+ , Na^+ e K^+). Este comportamento é devido à mudança dos valores de gap do material causado pelos contra cátions.

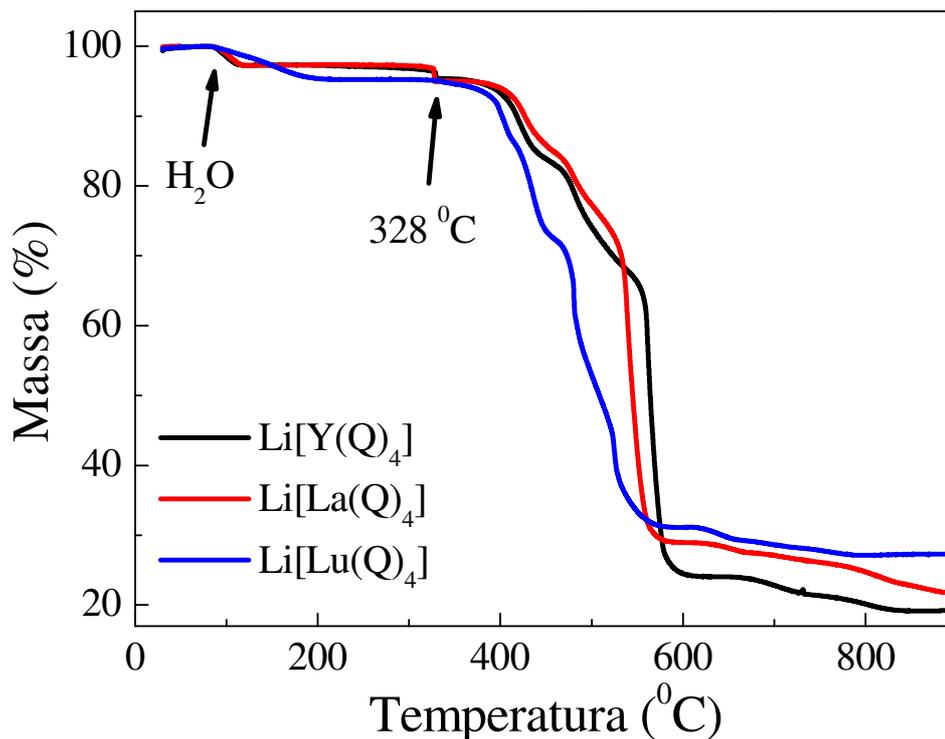


Figura 3.33 – Curvas termogravimétricas dos complexos da família 1 ($\text{Li}[\text{RE}(\text{q})_4]$).

Quanto ao efeito OMAR observado, não foi possível identificar qualquer dependência com a mudança do contra cátions e, portanto, não é possível afirmar que exista alguma correlação entre o transporte de cargas sob aplicação de campo magnético e a mudança do valor do gap do complexo tetrakis.

Por outro lado:

(i) a existência do segundo pico na derivada da curva de magnetorresistência;

(ii) a mudança de inflexão da curva OMAR, de todos os dispositivos apresentados para as famílias 1, 2 e 3;

São evidências experimentais da influência da interação spin-órbita no processo de transporte de cargas dos semicondutores orgânicos.

Dentro desta análise global, o fato experimental da não observação do efeito OMAR nos complexos com $\text{Li}[\text{Gd}(\text{q})_4]$ e $\text{Li}[\text{Sm}(\text{q})_4]$ considerando a observação do efeito OMAR nos complexos $\text{Li}[\text{Y}(\text{q})_4]$, $\text{Li}[\text{La}(\text{q})_4]$ e $\text{Li}[\text{Lu}(\text{q})_4]$ podem acrescentar importantes informações sobre o transporte de cargas nestes semicondutores.

A figura 3.34 apresenta os valores experimentais e teóricos dos momentos magnéticos das terras-raras [99].

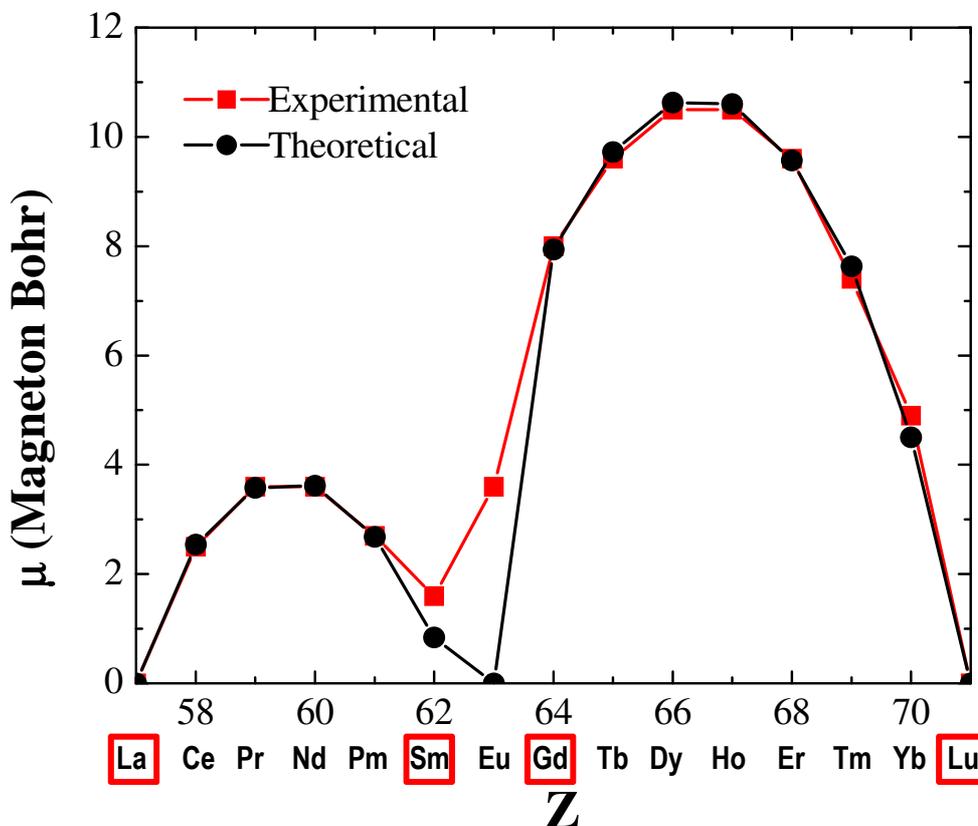


Figura 3.34 – Momento magnético como função do número atômico dos terras-raras.

Assim como para o íon Y^{3+} , que não se encontra na figura 3.34, os íons La^{3+} e Lu^{3+} possuem momento magnético nulo. Por outro lado, o íon Gd^{3+} possui momento magnético em torno de $8\mu_B$ enquanto que o íon Sm^{3+} possui momento magnético em torno de $1,5\mu_B$.

Sabe-se que o processo de transporte de cargas depende das interações hiperfinas e das interações spin-órbita. Para a molécula Alq_3 o campo efetivo B_0 associado às interações hiperfinas está em torno de (3-5)mT. Estas interações hiperfinas ocorrem majoritariamente com os núcleos de hidrogênio, cujo valor do momento magnético é da ordem de $1,5 \times 10^{-3} \mu_B$ [27].

Supondo que exista uma relação diretamente proporcional entre momento magnético e os campo efetivo produzido, para o caso dos íons Gd^{3+} e Sm^{3+} , presentes nos complexos da família 1, o campo efetivo deve ser da ordem de 26T

para o Gd^{3+} e 1,5T para o Sm^{3+} . Considerando ainda que para cada íon de Gd^{3+} ou Sm^{3+} existam 10 átomos de hidrogênio no complexo, o campo efetivo em torno do íon deve ser da ordem de 2,6T para o Gd^{3+} e de 150mT para o Sm^{3+} . Estes valores de campo efetivo são muito maiores que os campos efetivos hiperfinos ou campos efetivos devido às interações spin-órbita nestes complexos ($\sim 20mT$).

Com esta análise qualitativa fica justificada a não observação do efeito OMAR nos complexos da família 1 com os íons Gd^{3+} e Sm^{3+} .

Tendo em vista o desenvolvimento do trabalho [33], em colaboração com o Dr. Professor Rodrigo Capaz e a Dr. Deyse Gomes da Costa, foram calculados as médias temporais do valor esperado da componente “z” do spin do elétron ($\langle S_z \rangle$) transportado pelos complexos da família 1. A figura 3.35 apresenta a dependência de $\langle S_z \rangle$ com B_1 onde podemos ver também que $\langle S_z \rangle$ decresce com o aumento do número atômico do íon TR.

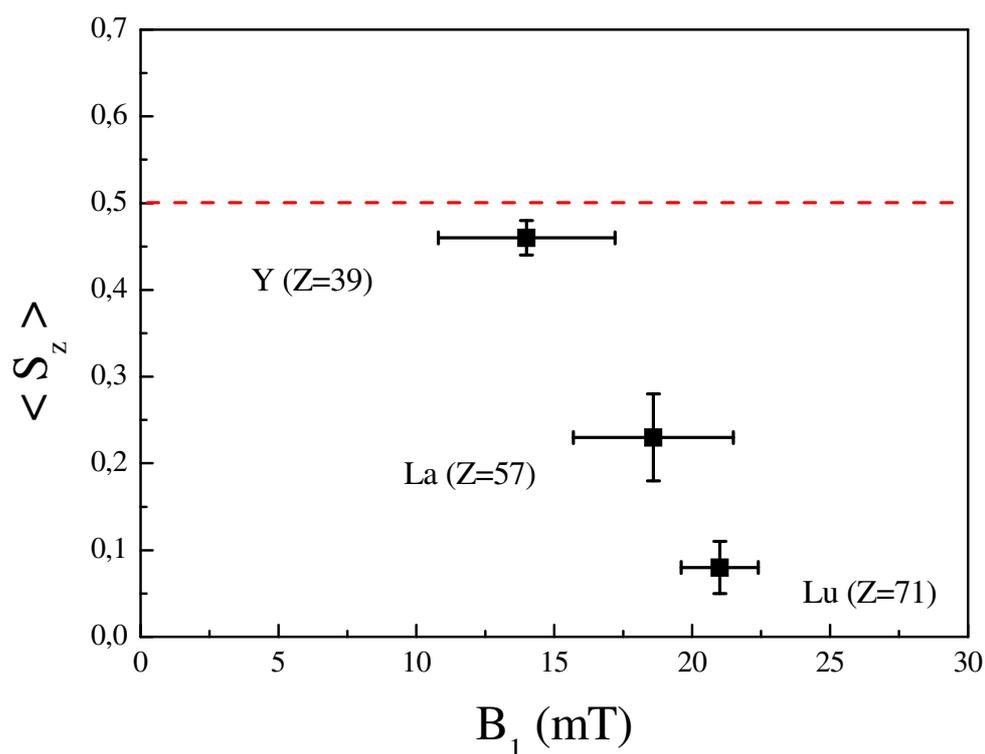


Figura 3.35 - B_1 obtido para cada íon terra-rara por meio do ajuste da eq. 3.3 em função do respectivo número atômico do íon RE.

Estes dois resultados estão em acordo com que foi observado para o comportamento do efeito OMAR como função do número atômico dos íons terras-raras. Estes resultados deram origem a um trabalho submetido na revista Applied Physics Letters [101].

3.2.2. Complexos tris

As figuras 3.36, 3.39 e 3.38 apresentam o efeito de OMAR para os dispositivos 15, 16 e 17 da família 4 que possui estrutura química bastante similar a molécula Alq_3 . Nestes complexos não há contra cátions, mas sim a presença da molécula de água (H_2O). Desta forma a curva do efeito OMAR obtida para estes dispositivos deve-se unicamente as interações hiperfinas na 8-hidroxiquinonila e as interações spin-órbita com os íons TR (Y, La e Lu).

A intensidade da magnetorresistência nestes dispositivos é da mesma ordem de grandeza que a magnetorresistência do dispositivo com Alq_3 . Além disso, os dispositivos desta família possuem condutividade menor e apresentam efeito OMAR com baixa sensibilidade a variação da tensão aplicada.

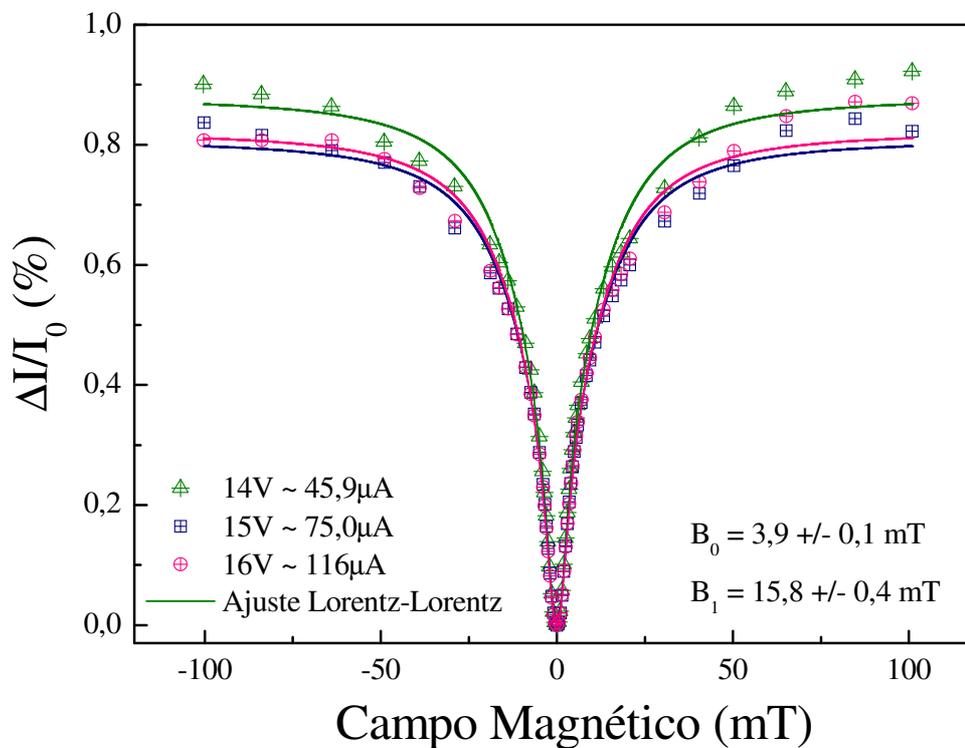


Figura 3.36 - Gráfico do efeito do efeito OMAR para o dispositivo 15 ($\text{Y}(\text{q})_3$).

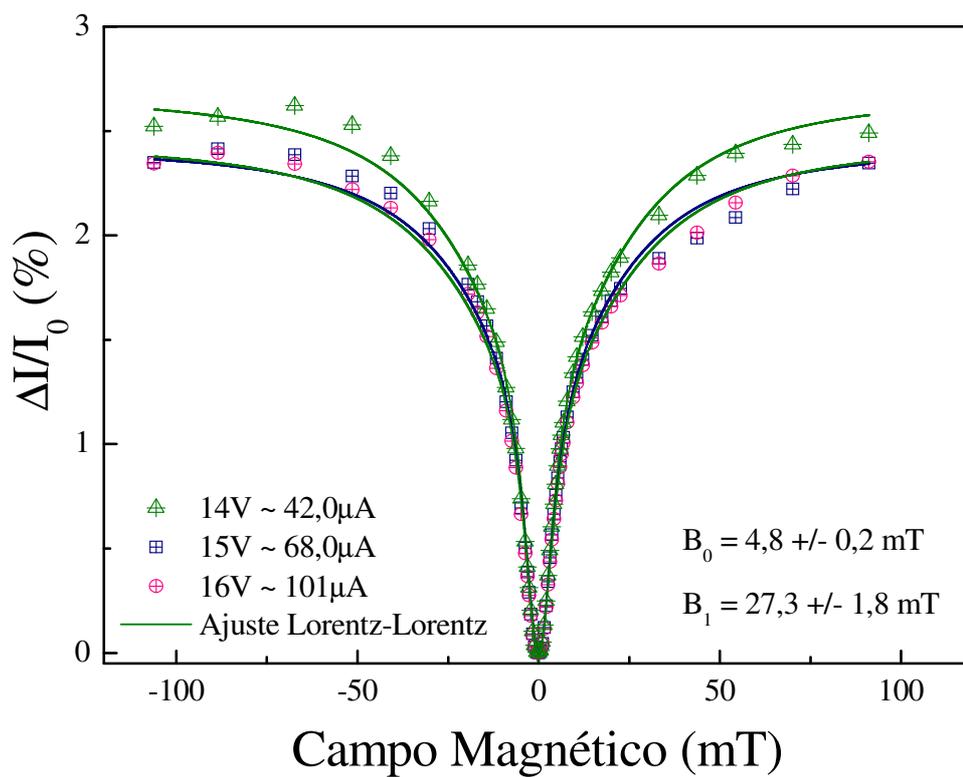


Figura 3.37 - Gráfico do efeito do efeito OMAR para o dispositivo 16 (La(q)₃).

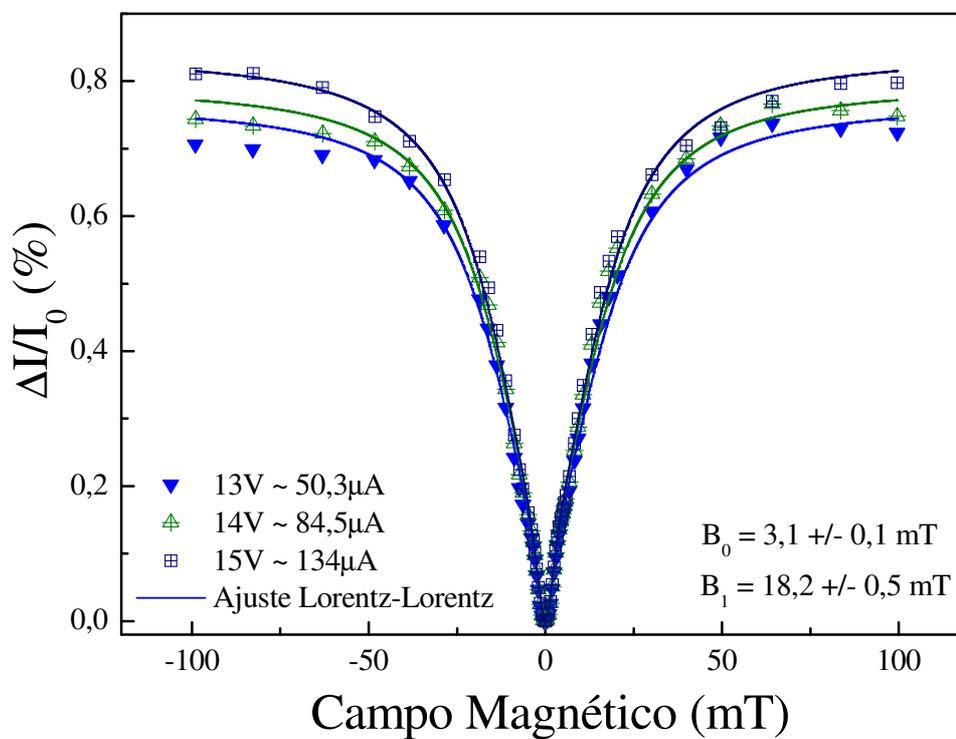


Figura 3.38 - Gráfico do efeito do efeito OMAR para o dispositivo 17 (Lu(q)₃).

A análise das figuras 3.36-38 não deixa claro como a sensibilidade da OMAR ao campo magnético depende da mudança do íon TR. Por isso a figura 3.39 apresenta a curva normalizada do efeito OMAR máxima para cada dispositivo desta família. A abertura do cone para baixos valores de campo magnético tende a crescer com o aumento do número atômico do íon TR assim como nos casos anteriores (famílias 1, 2 e 3). Neste caso a mudança de inflexão da curva do efeito OMAR para o dispositivo 16 ($\text{La}(\text{q})_3$) não é tão pronunciada quanto nas outras famílias e novamente aqui uma análise mais detalhada nas curvas da derivada da magnetorresistência destes dispositivos é necessária.

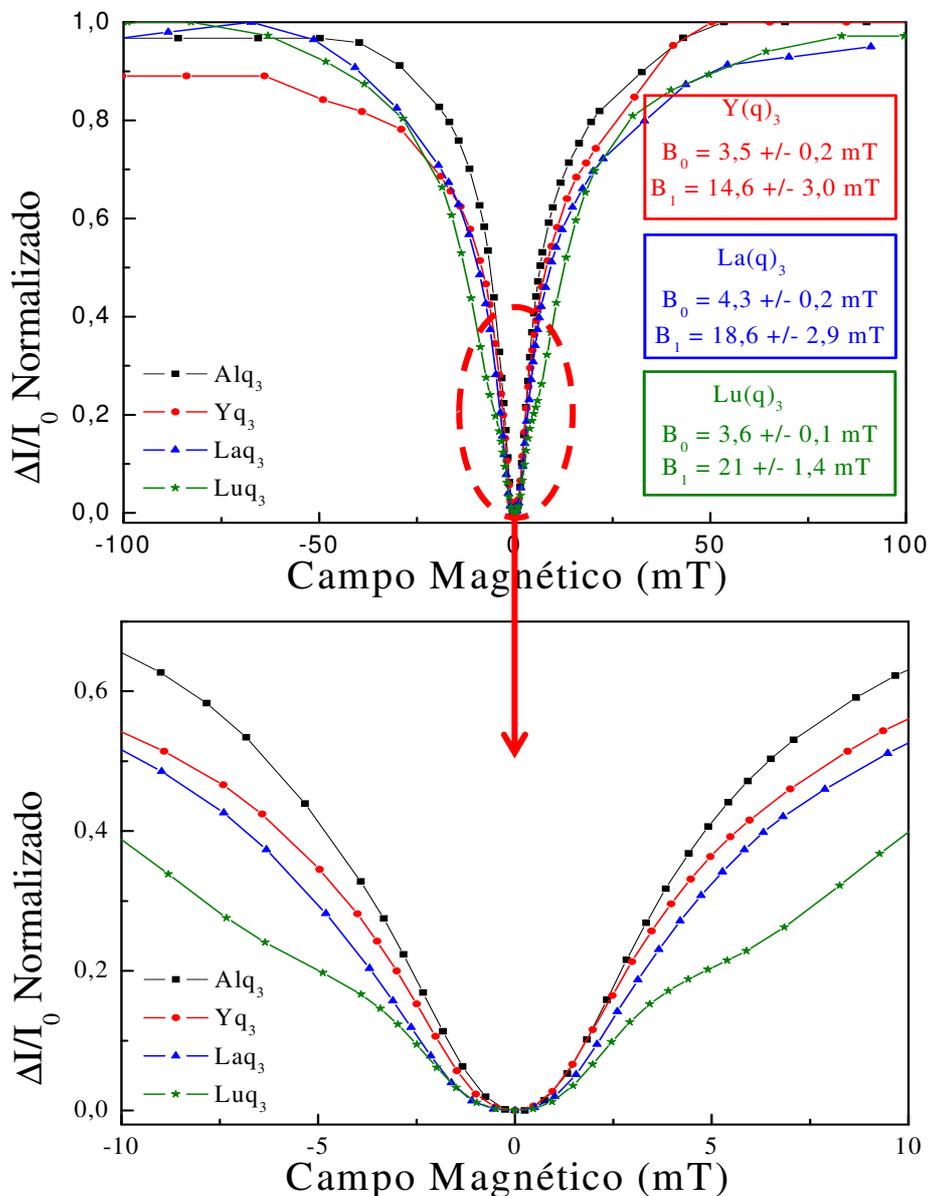


Figura 3.39 – Comparação do efeito OMAR máxima dos dispositivos 1, 15, 16 e 17.

Vemos na figura 3.40 que para a o dispositivo 16 a derivada do efeito OMAR não apresenta um segundo pico pronunciado como no caso do dispositivo 17 ($\text{Lu}(\text{q})_3$) e também nos casos anteriores das famílias Tetrakis. Este comportamento específico do efeito OMAR para complexo $\text{La}(\text{q})_3$ ainda precisa ser investigado afim de compreender quais outros possíveis mecanismos influenciam o transporte de cargas na presença do campo magnético.

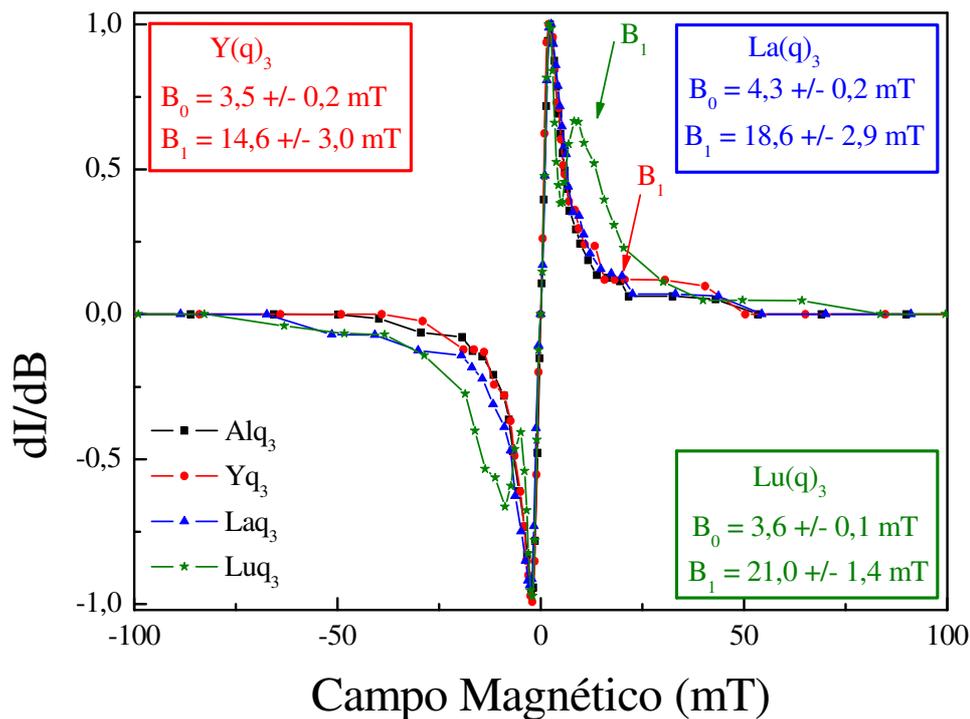


Figura 3.40 - Comparação das curvas derivadas do efeito OMAR máximo dos dispositivos da família 4 com os dispositivos 1.

Os resultados dos complexos tris são semelhantes aos resultados dos complexos tetrakis. Por isso, eliminam qualquer suspeita de que no processo de deposição dos complexos tetrakis possa ter ocorrido qualquer tipo de degradação capaz de gerar um novo tipo de espécie química que produza um efeito de OMAR semelhante ao observado até aqui. Apesar deste comportamento diferente do dispositivo 16 os novos ajustes (Eq. 3.3 e 3.6) utilizados sobre as curvas de OMAR e derivada da OMAR, respectivamente, da família 1 também se aplicam nesta família .

As figuras 3.41 e 3.42 apresentam a dependência dos parâmetros B_0 e com o número atômico do íon de terra-rara.

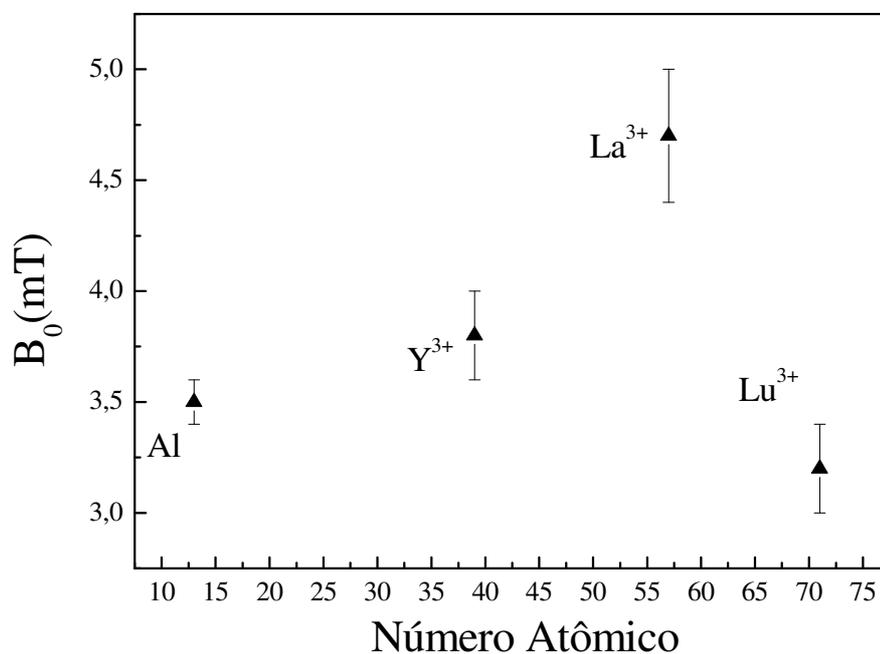


Figura 3.41 - Distribuição dos valores de B_0 obtidos com o ajuste analítico da eq. 3.3 para as curvas do efeito OMAR da família 4 como função de Z do íon TR.

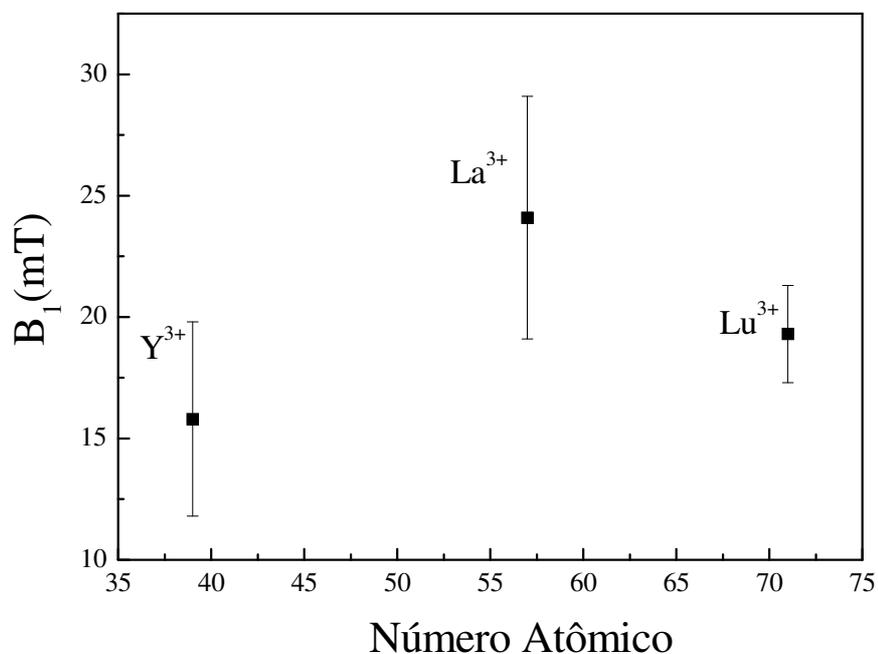


Figura 3.42 - Distribuição dos valores de B_1 obtidos com o ajuste analítico da eq. 3.3 para as curvas do efeito OMAR da família 4 como função de Z do íon TR.

Na figura 3.41 o Al foi introduzido para fins de comparação. A dispersão dos valores de B_0 neste caso é pequena exceto para o dispositivo com o complexo $\text{La}(\text{q})_3$ que apresenta valores cerca de 35% maiores que os encontrados para Alq_3 (em torno de 3,1mT). Também para esta família vale a idéia de que as interações hiperfinas ocorrem no ligante (8-hidroxiquinolina) presente nos complexos assim como no caso do Alq_3 . Na figura 3.39 vemos que para $B < -3,5\text{mT}$ e $B > 3,5\text{mT}$ a abertura do segundo cone observado nas curvas do efeito OMAR depende do número atômico do íon TR e esta influência tende a reduzir a sensibilidade do efeito OMAR ao campo magnético aplicado. Este comportamento também é observado na figura 3.42 onde temos os respectivos valores de B_1 das moléculas da família 4 como função de seus valores de Z. Assim como em todas as famílias tetrakis, precisamos de mais dados experimentais neste gráfico da figura 3.42 para determinar que tipo de função analítica B_1 apresenta como função de Z.

Uma análise global de todos os resultados apresentados neste segundo estudo permite chegar as seguintes considerações:

- O efeito OMAR foi observado em duas novas séries de complexos com íons terras raras. Este resultado era esperado tendo em vista que estes complexos possuem mesmo ligante (8-hydroxyquinolina) que a molécula Alq_3 .
- Foi possível realizar um estudo sistemático da dependência da magnetoresistência orgânica como função da intensidade das interações spin-orbita apresentadas pelos íons presentes nos complexos.
- Este estudo, inteiramente experimental, é inédito e de grande valor para aprimorar o conhecimento da comunidade científica a respeito do transporte de cargas nos semicondutores orgânicos. Foi possível observar a dependência tanto dos respectivos valores de B_1 para cada complexo como função do número atômico do íon TR presente no respectivo complexo. Além disso, análise teórica realizada pela colaboração forneceu informações do comportamento de $\langle S_z \rangle$, para cada complexo da família 1, como função do número atômico do íon TR. Apesar dos cálculos até o presente momento terem sido realizados somente para a família 1, acreditamos que o conjunto de informações obtidas neste estudo confirma que de fato as interações spin-órbita devem ser consideradas nos modelos que buscam explicar o efeito OMAR.

- No contexto do debate científico sobre a origem da magnetorresistência orgânica, acreditamos que os resultados desta tese de doutoramento podem fornecer informações importantes a respeito da influência das interações spin-órbita no processo de transporte de cargas nos semicondutores orgânicos. Considerando tais resultados e os atuais modelos em discussão, não é possível, a priori, fazer qualquer consideração exclusiva dos modelos em discussão. Tanto o modelo da conversão intersistema (ISC) quanto o da dinâmica de spin admitem processos existentes nos complexos utilizados para fabricar os dispositivos deste estudo.

3.2.3. Medidas de OMAR a baixa temperatura

Realizamos medidas com de nitrogênio líquido nos dispositivos 5 ($\text{Li}[\text{Y}(\text{q})_4]$) e 7 ($\text{Li}[\text{Lu}(\text{q})_4]$) com o objetivo de observar a mudança na curva da OMAR reportada na literatura e também estudar como o acoplamento spin-órbita é afeta a o transporte de cargas sob campo magnético a baixa temperatura.

Os resultados apresentados aqui são preliminares e foi utilizado o simples aparato experimental apresentado no capítulo anterior. As figura 3.43 e 3.44 apresentam as curvas derivadas da magnetorresistência e suas respectivas curvas de magnetorresistência para o dispositivo 5 a temperatura ambiente e a -80C . As condições experimentais não permitiram realizar medições da derivada da OMAR com valores mais baixos de temperatura para este dispositivo. Vemos na figura 3.43 que não há diferença relevante entre as curvas da derivada da OMAR para o dispositivo com $\text{Li}[\text{Y}(\text{q})_4]$ com a mudança de temperatura. Sabe-se da literatura que com a diminuição da temperatura deve haver uma pequena diminuição da intensidade da OMAR e claramente de sua derivada. Acreditamos que estão não dependência com a temperatura observada aqui deve-se ao fato de que não alcançamos nesta medição um valor de temperatura baixo o suficiente para observar o comportamento reportado. É importante destacar que os valores de tensão (e conseqüentemente de corrente) utilizados para medir a OMAR a temperatura de -80°C devem ser semelhantes aos valores utilizados para medir a OMAR a temperatura ambiente.

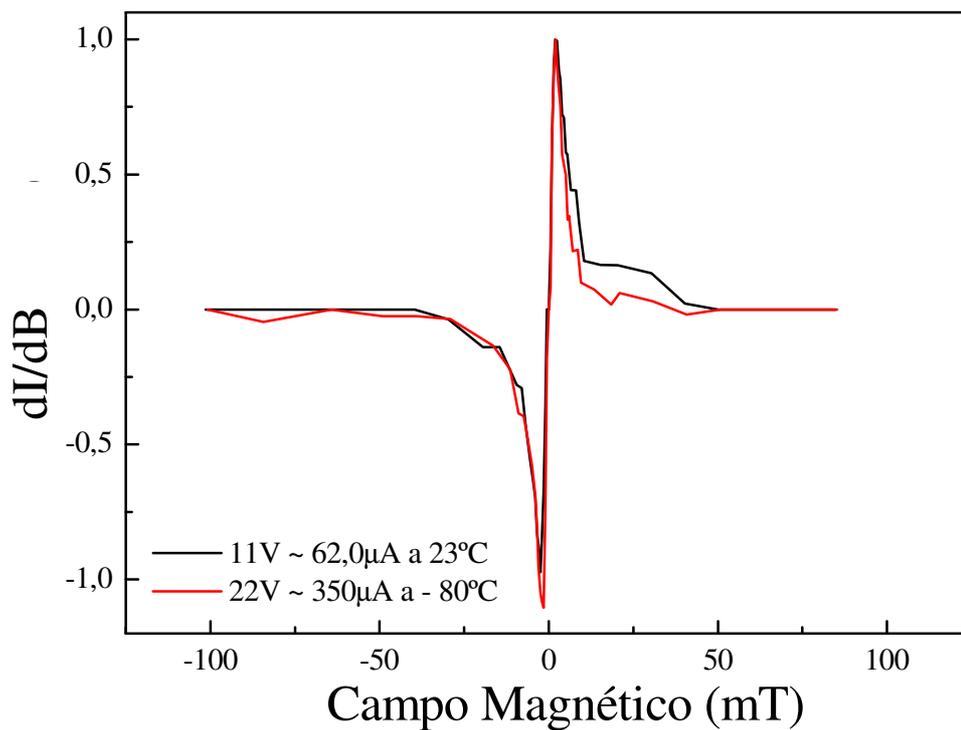


Figura 3.43 - Curvas derivadas da OMAR para o dispositivo com Li[Y(q)₄] como camada emissora a temperatura ambiente e a -80°C.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112922/CA

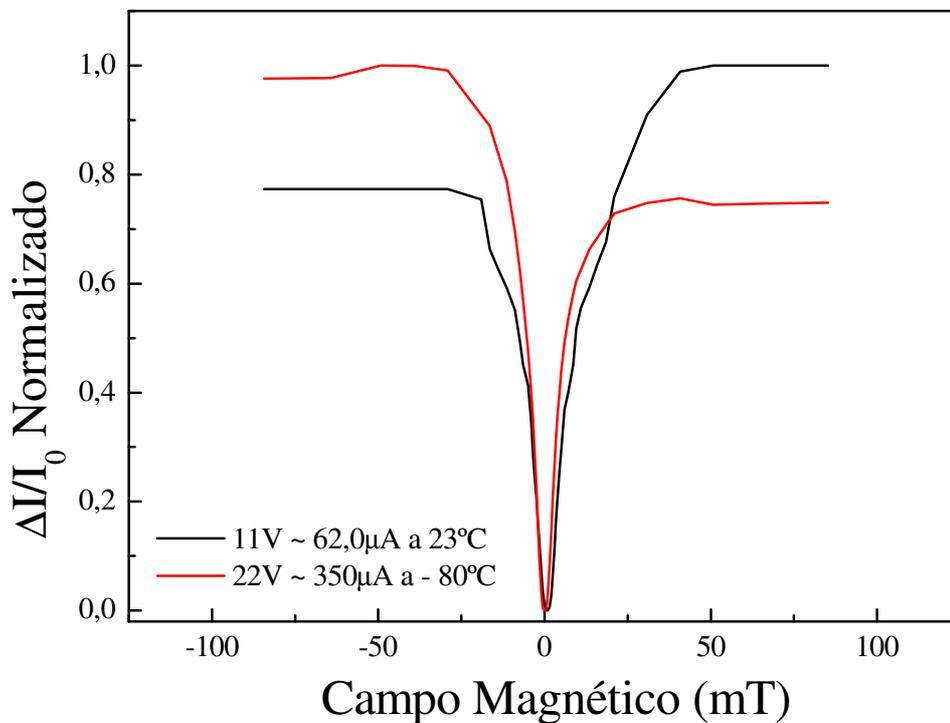


Figura 3.44 - Curvas da OMAR para o dispositivo com Li[Y(q)₄] como camada emissora a temperatura ambiente e a -80°C.

A análise da figura 3.44 leva a mesma conclusão que a figura anterior. O comportamento do transporte de cargas sob campo magnético do dispositivo com $\text{Li}[\text{Y}(\text{q})_4]$, em princípio, não apresenta dependência com a mudança de temperatura. A pequena diferença de valores de OMAR máxima observada aqui deve-se unicamente as condições de tensão e corrente do dispositivo e acreditamos que não há relação com a mudança de temperatura.

As figuras 3.45 e 3.46 apresentam as curvas derivadas do efeito OMAR e suas respectivas curvas do efeito OMAR para o dispositivo 7 a temperatura ambiente, a -143°C e a -196°C .

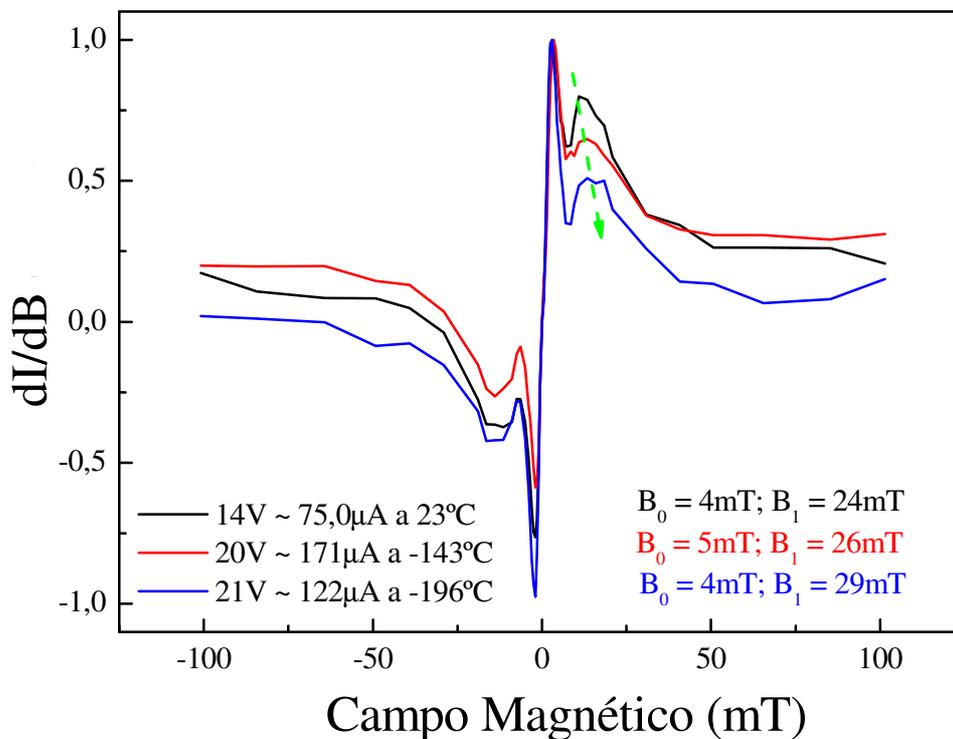


Figura 3.45 - Curvas derivadas da OMAR para o dispositivo com $\text{Li}[\text{Lu}(\text{q})_4]$ como camada emissora a temperatura ambiente, a temperatura de -143°C e a temperatura de -196°C .

Também neste caso não foi possível realizar as medições da OMAR (e sua derivada) com as mesmas condições de tensão aplicada e corrente para este dispositivo. Por outro lado fica evidente a redução da intensidade da OMAR, vista aqui na sua derivada, com a redução da temperatura conforme esperado. Outra observação de grande relevância para este estudo preliminar é que o segundo pico, dentro das nossas condições experimentais, não apresenta dependência com temperatura.

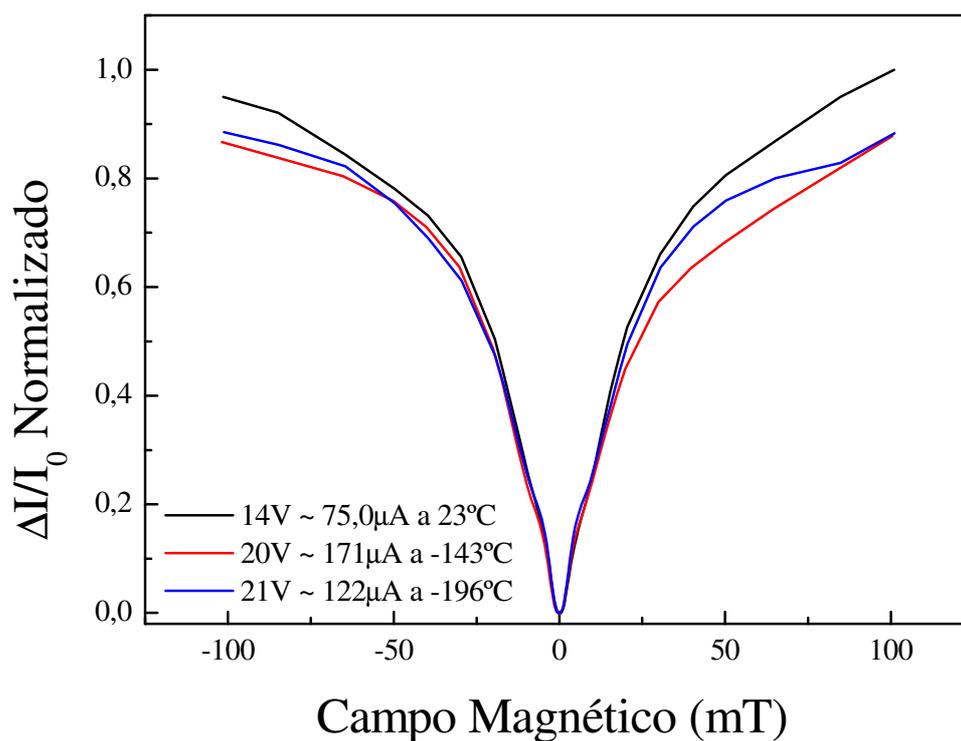


Figura 3.46 - Curvas da OMAR para o dispositivo com Li[Lu(q)₄] como camada emissora a temperatura ambiente, a temperatura de -143°C e a temperatura de -196°C.

Também aqui, por meio da análise das figuras 3.45 e 3.46, fica claro a não dependência da OMAR do dispositivo com Li[Y(q)₄] com a redução da temperatura dentro das condições de sensibilidade do nosso sistema de medições. Vale destacar aqui que este dispositivo apresenta maior intensidade de interação spin-órbita. Este fato leva a conclusão, preliminar, de que a mudança de temperatura não influencia o mecanismo de transporte de cargas sob campo magnético, gerado pelos íons TR estudados neste trabalho de doutoramento.

3.2.4. Protótipo de sensor de campo magnético

A pesquisa conduzida durante este doutorado permitiu desenvolver um protótipo de sensor magnético utilizando o efeito OMAR (Apêndice 1).

O protótipo consiste de um circuito analógico capaz de alimentar o dispositivo orgânico e coletar a variação da sua corrente na presença de campo magnético externo devido ao efeito magnetorresistência orgânica.

Mesmo em sua simplicidade, este protótipo constitui a nosso ver uma ação concreta na direção do desenvolvimento de produtos obtidos como fruto direto de pesquisas científicas fomentadas pelo país.

Considerando que o dispositivo orgânico utilizado pode ser fabricado sobre substratos flexíveis e transparentes, a utilização deste protótipo de sensor torna-se bastante versátil abrange diversos tipos de aplicação.