



Rafael dos Santos Carvalho

**Estudo da influência do acoplamento spin-órbita sobre o
efeito de magnetorresistência orgânica em dispositivos
baseados em complexos de terras-raras**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro
maio de 2016



Rafael dos Santos Carvalho

**Estudo da influência do acoplamento spin-órbita
sobre o efeito de magnetorresistência orgânica
em dispositivos baseados em complexos
de terras-raras**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. Antonio Carlos Oliveira Bruno

Departamento de Física-PUC-Rio

Prof. Rodrigo Barbosa Capaz

UFRJ

Prof. Hermi Felinto Brito

USP

Prof. Rubem Luis Sommer

CBPF

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador(a) Setorial do Centro
Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 03 de maio de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Rafael dos Santos Carvalho

Graduou-se em Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio em 2008. Obteve título de Mestre em ciências físicas pela mesma universidade em 2011.

Ficha Catalográfica

Carvalho, Rafael dos Santos

Estudo da influência do acoplamento spin-órbita sobre o efeito de magnetorresistência orgânica em dispositivos baseados em complexos de terras-raras / Rafael dos Santos Carvalho; orientador: Marco Cremona. – 2016.

136 f.: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2016.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Eletrônica orgânica. 3. Magnetorresistência orgânica. 4. Acoplamento spin-órbita. 5. Terras-raras. 6. Sensor magnético. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Ao SENHOR, pois:

"As suas misericórdias são a causa de não sermos consumidos, porque as suas misericórdias não têm fim;"

Lamentações 3:22

Agradecimentos

Agradeço ao Criador e ao nosso Salvador pelo dom da vida. Agradeço a minha esposa Leila, minha outra metade, que sempre esteve do meu lado. Agradeço aos meus pais e a toda a minha família.

Agradeço também aos professores: Dr. Marco Cremona, Dr. Rodrigo B. Capaz, Dr. Hermi F. de Brito, Dr. Antonio Carlos O. Bruno e Dr. Carlos F. O. Graeff pelas inúmeras conversas nos corredores da universidade e também entre simpósios nos diferentes congressos que, sem dúvida, forneceram importantes contribuições a minha formação e ao meu trabalho de doutorado.

Fica aqui registrado o meu “muito obrigado” a todos os meus amigos e companheiros de trabalho por todas as conversas elucidativas, conselhos e apoio. Em especial para os incríveis amigos: André Tavares, Paula Galvão, Rafael Coutinho, Eric Cardona, Kelly Carvalho, Vanessa Luz, Sully Quintero, Harold Camargo, João Manoel, Tommaso del Rosso, Nuno Crokidakis, Rian Aderne, Emy Niyama, Tiago B. Paolini, Alexandre Camara, Rogerio Valaski, Welber Gianini, Cristiano Legnani e toda a galera do cavernão!

Não posso deixar de agradecer a todos os professores do departamento de física da PUC-Rio que ao longo destes anos completaram a minha formação. Agradeço também aos funcionários do departamento, em especial Giza, Márcia, Julinho, Sérgio, João, Wellington e Nilton que sempre foram muito solícitos e certamente contribuíram para minha formação. Não seria nenhuma novidade eu me esquecer de alguns nomes nesta lista de agradecimentos, por isso peço desculpas aos amigos que estão no meu coração, mas que por ventura esqueci-me de mencionar nominalmente. Muito obrigado a todos!

Por fim, agradeço a PUC-Rio, ao CNPq e ao INEO, pelas instalações e apoio financeiro oferecidos durante o meu trabalho.

Resumo

Carvalho, Rafael dos Santos; Cremona, Marco. **Estudo da influência do acoplamento spin-órbita sobre o efeito de magnetorresistência orgânica em dispositivos baseados em complexos de terras-raras.** Rio de Janeiro, 2016. 136p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho o efeito de magnetorresistência orgânica (OMAR) foi investigado em semicondutores orgânicos de baixo peso molecular e em complexos de íons de terras-raras. Este efeito foi recentemente descoberto em dispositivos utilizando materiais orgânicos e eletrodos não magnéticos e apresenta, a temperatura ambiente, variações de corrente em torno de 10% para campos magnéticos de cerca de 100mT. Este trabalho de doutorado consistiu no estudo da influência sobre o efeito OMAR de duas importantes interações presentes no processo de transporte de cargas nos semicondutores orgânicos: (i) as interações hiperfinas e (ii) as interações spin-órbita. A influência das interações hiperfinas sobre o OMAR foi investigada a partir de um estudo sistemático utilizando dispositivos, com a mesma estrutura, mas fabricados com diferentes compostos orgânicos usados como camadas específicas nos respectivos dispositivos. O estudo mostrou que, contrário ao que se acreditava, os núcleos de hidrogênio não são os únicos responsáveis pelas interações hiperfinas, mas existem também contribuições dos núcleos de nitrogênio. Por outro lado, a investigação da influência das interações spin-órbita sobre o OMAR foi realizada utilizando dispositivos baseados em complexos de íons de terras-raras que possuem intensidades de interação spin-órbita de acordo com seu número atômico. O estudo revelou de forma clara e contundente a dependência deste efeito com a interação spin-órbita. Para estes dispositivos a curva de magnetorresistência orgânica apresentou uma nova característica como função do número atômico do íon utilizado no dispositivo. Estes resultados experimentais podem ajudar no entendimento do papel das interações spin-órbita no processo de transporte de cargas nos semicondutores orgânicos. Como resultado adicional, o sistema de medição do OMAR, inicialmente desenvolvido no trabalho de mestrado, foi aprimorado de forma a ser possível realizar medições sobre qualquer semicondutor orgânico que possa ser depositado em forma de filme fino. A

pesquisa experimental conduzida durante o doutorado permitiu desenvolver, também, um protótipo de sensor magnético utilizando o efeito OMAR (Apêndice 1). O protótipo, mesmo em sua simplicidade, constitui a nosso ver uma ação concreta na busca de produtos essencialmente nacionais e fruto de pesquisas científicas fomentadas pelo país.

Palavras-chave

Eletrônica orgânica; Magnetorresistência orgânica; Acoplamento spin-órbita; Terras-raras; Sensor magnético

Abstract

Carvalho, Rafael dos Santos; Cremona, Marco (Advisor) **Investigation of organic magnetoresistance dependence on spin-orbit coupling using rare-earth based complexes.** Rio de Janeiro, 2016. 136p. PhD. Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this thesis the organic magnetoresistance effect (OMAR) of small molecules and rare-earth based complexes was investigated. This effect was recently discovered in organic devices with non-magnetic organic semiconductors and non-magnetic electrodes that present, at room temperature, changes in the current up to 10% in the few mT range of an applied magnetic field. The OMAR dependence on (i) hyperfine interactions and (ii) spin-orbit interactions, crucial mechanisms to the charge transport process in organic semiconductors, was carefully investigated here in two different studies. In order to observe the OMAR effect dependence on hyperfine interactions we performed a set of measures using three different organic devices each one with a different organic semiconductor layer (hole transporting layer). This study shows that, contrary to common belief in the literature, the molecular hyperfine fields are not only caused by hydrogen nuclei but also by nitrogen nuclei. The study of the spin-orbit interactions influence on OMAR effect was performed in organic devices using rare-earth ions based complexes which have the spin-orbit interaction strength varying as the atomic number of its rare-earth ion increases. This study reveals a dramatic change in the OMAR curves (visible as a new feature) due to the strong spin-orbit interactions, caused by the presence of the rare-earth ions, that scales with the atomic number of those rare-earth ions. This remarkable experimental evidence shows the importance of spin-orbit interactions on OMAR effects and might help in the understanding the charge carrier transport in organic semiconductors. As an additional result, the measuring system for the OMAR effect, developed initially in the master's work, has been enhanced in order to be able to perform measurements on any organic semiconductor material deposited in form of thin film. Finally, regarding the technological calling for organic magnetic field sensors inorganic electronics, we developed a magnetic sensor prototype based on OMAR effect. Finally, regarding the technological calling for organic magnetic field sensors inorganic electronics, we developed a magnetic sensor prototype based on

OMAR effect.

Keywords

Organic electronics; Organic magnetoresistance; Spin-orbit coupling; Rare-earth; Magnetic sensors

Sumário

1	Introdução	23
1.1.	A Eletrônica Orgânica	23
1.2.	Motivação	29
1.3.	A Magnetoresistência	29
1.3.1.	Efeito túnel magnético	30
1.3.2.	Magnetorresistência gigante	30
1.4.	Magnetorresistência orgânica	33
1.4.1.	Histórico	34
1.4.2.	O funcionamento dos OLEDs	36
1.4.3.	Injeção e transporte de cargas	39
1.4.4.	Recombinação e transferência de energia	42
1.4.4.1	Caso dos íons terras-raras	45
1.4.5.	Modelos para a magnetoresistência orgânica	47
1.5.	Justificativa	51
2	Materiais e procedimento experimental	52
2.1.	Materiais utilizados	52
2.2.	Preparação das amostras	54
2.2.1.	Litografia do ITO	54
2.2.2.	Limpeza dos substratos	55
2.3.	Deposição de filmes finos	56
2.3.1.	Deposição Térmica resistiva	56
2.3.2.	Técnica de <i>spin-coating</i>	58
2.3.3.	Calibração dos sistemas de deposição	59
2.3.4.	Encapsulamento	61
2.4.	Técnicas de caracterização dos filmes finos orgânicos	61
2.4.1.	Medidas de espessura e morfologia	61
2.4.2.	Absorção óptica e luminescência	62
2.4.3.	Análise Termogravimétrica	63

2.4.4. Voltametria Cíclica	64
2.5. Sistema de medição da magnetorresistência orgânica	65
3 Resultados e Discussão	76
3.1. Investigação do efeito OMAR utilizando diferentes camadas transportadoras de buracos	78
3.2. Influência do acoplamento spin-órbita sobre o efeito de magnetorresistência orgânica	88
3.2.1. Complexos tetrakis	89
3.2.2. Complexos tris	114
3.2.3. Medidas de OMAR a baixa temperatura	120
3.2.4. Protótipo de sensor de campo magnético	124
4 Considerações finais	125
4.1. Participação em congressos e conferências	129
4.2. Publicações	130
5 Referências bibliográficas	131
6 Apêndice 1	135

Lista de figuras

Figura 1.1 – (a) Estrutura metálica: Não existe gap. (b) Estrutura de um semiconductor orgânico. Devido à distorção Peierls o gap é originado e as distâncias entre os átomos alternam entre curtas e longas. Na figura é apresentado o exemplo do poliacetileno.	25
Figura 1.2– Exemplo das diferentes morfologias entre os SI e os SO. (a) imagem gerada por um STM (microscópio de varredura por tunelamento) da superfície de silício (111) - LNM, Madri. (b) imagem gerada por um AFM (microscópio de força atômica) da superfície do filme fino polimérico SP(PCO20). (c) imagem gerada por um STM da superfície do filme fino polimérico PEDOT:PSS.	25
Figura 1.3 – Mobilidade de elétrons e buracos de alguns polímeros em comparação com a mobilidade de silício amorfo.	26
Figura 1.4 – (a) Processo de <i>hopping</i> do portador de carga por entre uma densidade de estados gaussianos bem localizados com energia σ . (b) Representação de um pólaron.	27
Figura 1.5 - (a) Sensor magnético baseado em polímero impresso em superfície flexível. (b) Célula fotovoltaica orgânica. (c) Iluminação em OLED <i>Philips</i> .	27
Figura 1.6 - Representação esquemática do efeito de magnetoresistência gigante.	31
Figura 1.7 - Representação esquemática do transporte de elétrons em um dispositivo multicamadas para configuração de magnetização (a) paralela e (b) antiparalela, das sucessivas camadas de materiais ferromagnéticos.	32
Figura 1.8 – (a) Estrutura típica de um OLED multicamada. (b) Diagrama rígido de energia de um OLED multicamada.	36
Figura 1.9 - Esquerda: Mobilidade dos elétrons e dos buracos, em função da temperatura, para naftaleno ultra puro [1]. Direita: Mobilidade dos elétrons em função do campo elétrico aplicado, para o Alq ₃ .	37
Figura 1.10- Diagrama de energia simplificado de um OLED em funcionamento.	38

- Figura 1.11 – Diagrama de formação e dissociação de pólarons e éxcitons em semicondutores orgânicos. Onde d_{PPS} e d_{PPT} são as taxas de dissociação dos pares de pólarons singleto ou tripleto (PP_S e PP_T respectivamente). 39
- Figura 1.12 - (a) Injeção termiônica via impurezas ou defeitos estruturais no SO. (b) Injeção por emissão de campo numa barreira potencial fina do tipo triangular. 40
- Figura 1.13- Densidade de corrente em função da tensão aplicada para dois tipos de dispositivos: sextiofeno (6T) sobre ITO (eletrodo transparente: óxido de índio dopado com estanho) e 6T sobre tertiofeno (3T) previamente crescido sobre ITO. 42
- Figura 1.14- Ilustração da transferência de energia via Dexter. (a) condição de superposição dos níveis de energia do doador e do receptor. (b) esquema de cargas para a transferência de elétrons. (c) esquema de spins para a transferência dos elétrons. 43
- Figura 1.15 - Ilustração da transferência de energia via Förster. (a) esquema de cargas para a transferência de elétrons. (b) esquema de spins para a transferência dos elétrons. 44
- Figura 1.16 - Esquema da transferência de energia para um composto fosforescente que permite o aproveitamento de 100% dos ES e ET no processo de emissão. 45
- Figura 1.17- (a) Esquema de um complexo orgânico de íon terra-rara (CTR). (b) Ilustração do efeito antena. Modificado de []. 46
- Figura 1.18- Diagrama de energia para o complexo de Eu^{3+} mostrando os principais canais de transferência de energia intramolecular. 46
- Figura 1.19 – (a) Esquema dos processos de formação e dissociação do éxciton e esquema do canal de dissociação de um ET em ES liberando uma carga livre. (b) Esquema da aniquilação tripleto-tripletto. Dois éxcitons tripleto colidem e originam dois éxcitons singleto. 48
- Figura 1.20 – Esquema do diagrama de energia da formação e dissociação dos pares de pólarons. 49

Figura 1.21 – Exemplificação dos níveis de energia dos pólarons e bipólarons.	50
Figura 1.22 – Esquema de formação e dissociação de bipólarons no modelo de bipólarons.	51
Figura 2.1 - Esquema dos procedimentos de litografia e limpeza realizados no processo de preparação das amostras.	55
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.	57
Figura 2.3 – Foto do sistema completo de deposição para filmes orgânicos	57
Figura 2.4 - Esquema de deposição por “spin-coating”.	58
Figura 2.5 - Montagem experimental do sistema de medição da velocidade do <i>spin-coater</i> .	60
Figura 2.6 - Curva de calibração do equipamento <i>spin-coating</i> .	60
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;	61
Figura 2.8 - Espectro de absorção de um filme fino de Alq ₃ na vizinhança do comprimento de onda onde ocorre a absorção fundamental.	63
Figura 2.9 – Ilustração do aparato necessário para realização da voltametria cíclica.	64
Figura 2.10 – Exemplos de voltamograma do FC e do semicondutor DIPI(1,1'-dipireno) [89].	65
Figura 2.11 - Esquema do sistema de medição do efeito magnetorresistência orgânica.	66
Figura 2.12 - Eletroímã e sua fonte de corrente utilizados.	67
Figura 2.13 – Esquema e foto do par de Helmholtz construído.	68
Figura 2.14 - Configuração simplificada para medição de uma amostra utilizando o amplificador <i>Lock-in</i> .	69
Figura 2.15 - Foto do amplificador <i>Lock-in</i> utilizado.	70

Figura 2.16 - Sistema de medição do efeito de magnetoresistência nos dispositivos orgânicos: 1 - Eletroímã; 2 - Gerador de funções; 3 - Amplificador; 4 - Amplificador <i>Lock-in</i> ; 5 - Fonte de tensão contínua ; 6 - Fonte de corrente do eletroímã; 7 – Multímetro controlador do sensor hall;	71
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.	72
Figura 2.18 - Gráfico do efeito de OMAR medido em um dispositivo orgânico sem a utilização da TMCM.	73
Figura 2.19 - Efeito de OMAR medido com a utilização da TMCM.	73
Figura 2.20 - O efeito de OMAR em dispositivos orgânicos utilizando a técnica de modulação do campo magnético.	74
Figura 2.21 – Esquema do aparato montado para medições da OMAR em banho de nitrogênio líquido.	75
Figura 3.1 - Esquema do sistema de medições do efeito de magnetorresistência orgânica utilizando a técnica de modulação do campo magnético.	76
Figura 3.2- Gráfico dI/dB (derivada da curva de magnetorresistência) e $\Delta I/I_0$ (curva de magnetorresistência) em função de B .	77
Figura 3.3 – Esquema e diagrama rígido de energia dos dispositivos com diferentes camadas orgânicas: CTB = camada transportadora de buracos.	78
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.	79
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.	80
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).	81

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.	82
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.	83
Figura 3.9 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 4 cujo material MTCD foi utilizado como camada transportadora de buracos.	84
Figura 3.10 - Gráfico do efeito de magnetoresistência normalizado, correspondente à máxima variação de corrente no dispositivo, para os dispositivos 1 – 4.	85
Figura 3.11 - Diagrama rígido de energia dos dispositivos 5,6 e 7 da Família 1.	90
Figura 3.12 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 5: $\text{Li}[\text{Y}(\text{q})_4]$ como camada emissora.	90
Figura 3.13 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 6 com o complexo $\text{Li}[\text{La}(\text{q})_4]$ como camada emissora.	91
Figura 3.14 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 7 com o complexo $\text{Li}[\text{Lu}(\text{q})_4]$ como camada emissora.	91
Figura 3.15 – Comparação do efeito OMAR máximo dos dispositivos 1, 5, 6 e 7.	93
Figura 3.16 - Comparação das curvas dI/dB máximo dos dispositivos 1, 5, 6 e 7.	94
Figura 3.17 - Ajustes das as curvas do efeito OMAR para os dispositivos com Alq_3 e $\text{Li}[\text{Lu}(\text{q})_4]$.	97
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.	98
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.	98
Figura 3.20 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 10 ($\text{Na}[\text{La}(\text{q})_4]$).	100

Figura 3.21 - Gráfico do efeito de OMAR para o dispositivo 11 (Na[Lu(q) ₄]).	100
Figura 3.22 - Comparação do efeito OMAR máxima dos dispositivos 1, 10 e 11.	102
Figura 3.23 - Curvas derivadas do efeito OMAR dos dispositivos 1, 10 e 11.	103
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.	103
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.	104
Figura 3.26 - Gráfico do efeito OMAR para o dispositivo 12 (K[Y(q) ₄]).	105
Figura 3.27 - Gráfico do efeito de OMAR para o dispositivo 13 (K[La(q) ₄]).	105
Figura 3.28 - Gráfico do efeito de OMAR para o dispositivo 14 (Lu(q) ₄).	106
Figura 3.29 - Comparação do efeito OMAR máximo dos dispositivos 1, 12, 13 e 14.	107
Figura 3.30 - Comparação das curvas derivadas do efeito OMAR máximo dos dispositivos da família 3 com o dispositivos 1.	108
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.	109
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.	109
Figura 3.33 – Curvas termogravimétricas dos complexos da família 1 (Li[RE(q) ₄]).	111
Figura 3.34 – Momento magnético como função do número atômico dos terras-raras.	112
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.	113

Figura 3.36 - Gráfico do efeito do efeito OMAR para o dispositivo 15 ($Y(q)_3$).	114
Figura 3.37 - Gráfico do efeito do efeito OMAR para o dispositivo 16 ($La(q)_3$).	115
Figura 3.38 - Gráfico do efeito do efeito OMAR para o dispositivo 17 ($Lu(q)_3$).	115
Figura 3.39 – Comparação do efeito OMAR máxima dos dispositivos 1, 15, 16 e 17.	116
Figura 3.40 - Comparação das curvas derivadas do efeito OMAR máximo dos dispositivos da família 4 com o dispositivos 1.	117
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.	118
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.	118
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 .	121
Figura 3.44 - Curvas da OMAR para o dispositivo com $Li[Y(q)_4]$ como camada emissora a temperatura ambiente e a -80°C .	121
Figura 3.45 - Curvas derivadas 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 .	122
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 .	123
Figura 4.1- Roadmap para as aplicações em EO. Fonte: BNDES – “Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil.” Adaptado de (OE-A) (2013)	126
Figura 4.2 - Expectativa de crescimento do mercado de EO. Fonte: BNDES – “Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil.”	126

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Semicondutores orgânicos mais utilizados na produção dos dispositivos para a investigação do efeito de OMAR.	35
Tabela 2 - Semicondutores orgânicos utilizados e suas respectivas funções no dispositivo.	52
Tabela 3 - Níveis HOMO e LUMO e técnicas de deposição utilizadas na produção dos filmes finos dos diferentes materiais.	53
Tabela 4 - Principais parâmetros calculados para os dispositivos construídos no estudo da influência da CTB sobre o efeito OMAR	86
Tabela 5 - Principais valores dos campos hiperfinos para as moléculas Alq3, NPB e TPD.	87

Lista de Símbolos

OMAR = magnetoresistência orgânica

EO = eletrônica orgânica

SO = semicondutores orgânicos

SI = semicondutores inorgânicos

STM = microscópio de varredura por tunelamento

AFM = microscópio de força atômica

LUMO = orbital molecular mais baixo desocupado

HOMO = orbital molecular mais alto ocupado

OLED = diodo orgânico emissor de luz

CTE = camada transportadora de elétrons

CTB = camada transportadora de buracos

CE = camada emissora

CBE = camada bloqueadora de elétrons

CBB = camada bloqueadora de buracos

ES = éxciton singleto

ET = éxciton tripleto

S_0 = estado singleto fundamental

AMR = magnetoresistência anisotrópica

TMR = efeito túnel magnético

GMR = magnetoresistência gigante

ITO = óxido de estanho dopado com índio

LiF = fluoreto de lítio

Al = alumínio

Alq₃ = tris-(8-hidroxiquinolato) de alumínio

NPB = N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina

PEDOT:PSS = poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(stirenosulfonato)

TPD = N, N'-bis(1-naftil)-N, N'- difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina

MTCD = 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6-carboxialdeido-1,1'-difenilhidrazona

PC = bisfenol-A-policarbonato

PFO = poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)

RRP3HT = regio-regular poli(3-hexiltiofeno)

PPV = polifenileno vinileno

PVK = polivinilcarbazol

EA = efeito antena

Eu(bipy) = tris(4,4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanedione)-(2,2'-bipiridina) de europio

Eu(phen) = tris(dibenzoilmetano)fenantrolina de europio

CuPc = Ftalocianina de cobre

PVD = physical vapor deposition

TF = tooling factor

UPS = ultraviolet photoelectron spectra

TMCM = técnica de moludação do campo magnético

Δ/I_0 = variação percentual da corrente

Ninguém se engane a si mesmo.
e alguém dentre vós se tem por sábio neste mundo,
faça-se louco para ser sábio.
Porque a sabedoria deste mundo
é loucura diante de Deus;
pois está escrito:
Ele apanha os sábios na sua própria astúcia.
E outra vez:
O Senhor conhece os pensamentos dos sábios,
que são vãos.
Portanto, ninguém se glorie nos homens;
porque tudo é vosso;
Seja Paulo, seja Apolo, seja Cefas,
seja o mundo, seja a vida, seja a morte,
seja o presente, seja o futuro;
tudo é vosso,
E vós de Cristo,
e Cristo de Deus.

1ª Carta de Paulo aos Coríntios 3:18-22.