



Faculdade de Ciências/Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

OSWALDO NUNES NETO

Técnicas Avançadas para Caracterização de Processos de Transporte Dependente do Spin

Bauru – SP

2012

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Técnicas Avançadas para Caracterização de Processos de Transporte Dependente do Spin

OSWALDO NUNES NETO

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós – Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Frederico de
Oliveira Graeff

Bauru –SP

2012

Nunes Neto, Oswaldo.

Técnicas Avançadas para Caracterização de Processos de Transporte Dependente do Spin / Oswaldo Nunes Neto, 2012

131 f.

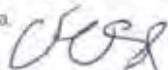
Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Espectroscopia de Impedância Elétrica. 2. Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (RMDE). 3. Efeitos de Campo Magnético. 4. Diodo Emissor de Luz. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE OSWALDO NUNES NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de março do ano de 2012, às 08:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. IVO ALEXANDRE HÜMMELGEN do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder à arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de OSWALDO NUNES NETO, intitulado "TÉCNICAS AVANÇADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE TRANSPORTE DEPENDENTE DO SPIN". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF



Prof. Dr. IVO ALEXANDRE HÜMMELGEN



Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Dedicatória

*À Deus, princípio do eterno e do infinito,
cuja sabedoria é meu amparo;
meus pais Alan e Ana; familiares e grandes amigos.*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por me guiar e dar forças para seguir sempre em frente.

Ao Prof. Dr. Carlos F. O. Graeff, orientador deste trabalho, pelas oportunidades apresentadas, ensinamentos e, principalmente, pela amizade e confiança em mim depositadas. Seus maiores exemplos se firmaram na convivência do dia-a-dia, através de seu compromisso com o trabalho e de sua inquietação por fazer as “coisas” acontecerem.

Ao Prof. Dr. Alexys Bruno Alfonso, orientador de minha iniciação científica, pelos sábios ensinamentos, pela prazerosa convivência e pela grande amizade firmada.

A todos os professores do Departamento de Física e do POSMAT, da Faculdade de Ciências – UNESP/ Bauru-SP, pelos inestimáveis ensinamentos que muito contribuíram e contribuem para minha formação profissional e pessoal.

Aos amigos do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD) Alejandra, Andrei, Augusto, Bruna, Érika, David, Douglas, Gustavo, João, Juliana, Marcus, Marina, Pedro e Wagner, pelo excelente ambiente de trabalho, pelos momentos de descontração no “cafezinho de cada dia” e pela amizade que prezarei cultivar em minha vida. Aos amigos Andrei, Augusto, Douglas e Wagner um agradecimento especial por sua paciência durante as discussões oportunas a este trabalho.

Aos meus pais, Alan C. Nunes e Ana C. B. Nunes, familiares e amigos que sempre incentivaram e não mediram esforços para mais esta conquista.

À FAPESP, pelo suporte financeiro.

De maneira geral, a todos que direta e indiretamente me ajudaram na execução deste trabalho,

meu Muito Obrigado!

Não se assinala o caminho apontando-o com o dedo, mas sim caminhando à frente.

Provérbio Macua – Moçambique.

Nunca rezes suplicando cargas mais leves, e sim ombros mais fortes.

Philips Brook

*Só aqueles que têm paciência para fazer coisas simples com perfeição é que irão adquirir
habilidade para fazer coisas difíceis com facilidade.*

Johann Christoph Von Schiller

Nunes Neto O. **Técnicas Avançadas para Caracterização de Processos de Transporte Dependente do Spin** 2012. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

Resumo

Efeitos de Campo Magnético em materiais e dispositivos orgânicos não-magnéticos vêm sendo foco de grande destaque na comunidade científica. De maneira a melhor compreender tais fenômenos, este trabalho propôs-se à implementação das técnicas de Espectroscopia de Impedância Elétrica em Corrente Alternada (EIE-AC) na Presença de Campo Magnético e de Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (RMDE). Para a montagem dessas técnicas foram utilizados instrumentos convencionais disponíveis no laboratório e as suas arquiteturas foram planejadas para permitir a utilização desses instrumentos em outros sistemas de medidas. Programas na plataforma Agilent Vee Pro 9.2 foram desenvolvidos para o controle e aquisição dos dados das medições. A validação do sistema de EIE-AC na Presença de Campo Magnético foi efetuada a partir de medidas em circuitos elétricos básicos e num diodo orgânico emissor de luz (OLED) à base da molécula de Alq₃, o qual era sabido que este apresentava o efeito de magnetoresistência. A influência do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias do OLED de medida só foi percebida significativamente a partir da aplicação de tensões contínuas acima de 4 V, as quais condicionavam o OLED em seu estado emissivo. O fenômeno de Magneto-Impedância foi verificado nessa amostra, sendo que os efeitos mais expressivos ocorreram nas impedâncias imaginárias e para a frequência em torno de 20 Hz. Um segundo efeito de campo magnético de longo prazo de ação sobre o comportamento da impedância da amostra também foi verificado e discutido. Dentre os mecanismos físicos que podem

explicar os efeitos observados no OLED, destacam-se os processos de recombinação de carga, o aprisionamento de cargas em defeitos e a ocorrência de polarização magnética das moléculas constituintes do OLED.

Palavras chave: Espectroscopia de Impedância Elétrica, Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (RMDE), Efeitos de Campo Magnético, Diodo Emissor de luz.

Nunes Neto O. **Advanced Techniques for Spin Dependent Transport Processes Characterization** 2012. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2012.

Abstract:

Magnetic Field Effects on non-magnetic organic materials and devices have attracted the attention of the scientific community. In order to elucidate those phenomena, this work proposes the implantation of two advanced characterization techniques: Electrical Impedance Spectroscopy in Alternating Current (EIS-AC) in the presence of Magnetic Field; and Electrically Detected Magnetic Resonance (EDMR). Both techniques were implemented using conventional laboratory instruments. Computational routines were developed with Agilent Vee Pro 9.2 in order to control and acquire data from the measuring instruments. The validation of EIS-AC system was performed by using basic electrical circuits and an Organic Light Emitting Diode (OLED) based in Alq3 molecule, which has the magnetoresistance effect. The magnetic field effects over impedances were only detected when the applied continuous voltage was above 4 V, from which the OLED is in its emitting state. The Magneto-Impedance phenomenon was evidenced in this sample mainly in the imaginary impedances and for frequencies around 20 Hz. A second magnetic field effect, with long time term action over the impedance behaviour, was also verified and discussed. Among the possible physical mechanisms behind the magnetic effects, charge recombination processes, charge trapping by defects, and the magnetic polarization of the OLED active molecules are discussed.

Key words: Electrical Impedance Spectroscopy, Electrically Detected Magnetic Resonance (EDMR), Magnetic Field Effects (MFEs), Organic Light-Emitting Diode (OLED).

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AC	Alternating Current
Alq3	Tris-8(hidroxiquinolinolato) de Alumínio
B	Intensidade de Campo Magnético
C	Capacitância
DC	Direct Current
ddp	Diferença de potencial elétrico
EIE	Espectroscopia de Impedância Elétrica
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ETL	Electron Transport Layer
g	Fator espectroscópico
h	Constante de Planck
ITO	Indium Tin Oxide
HTL	Hole Transport Layer
L	Indutância
OLED	Organic Light-Emitting Diode
R	Resistência
RMDE	Ressonância Magnética Detectada Eletricamente
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
α-NPD	N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)-1,1'bifenil-4,4diamina
μ_B	Magneton de Bohr
ν	Frequência de oscilação da onda eletromagnética

Lista de Figuras

Figura 1.1-1: Representação da Impedância Elétrica no plano complexo.	5
Figura 1.1-2: Diagrama de Impedâncias.	8
Figura 1.1-3: Impedância Total: A) configuração em série, B) configuração em paralelo...	9
Figura 1.1-4: A) Representação de um circuito <i>RC</i> em paralelo. B) Impedância real e imaginária vs. frequência angular para o referido circuito.	9
Figura 1.1-5: Curva $Z'' \times Z'$ para um circuito <i>RC</i> paralelo.	11
Figura 1.1-6: A) Circuito Equivalente em espectroscopia de impedância. B) Curva $Z'' \times Z'$ para este circuito".	12
Figura 2.1-1: Configuração física do instrumental da técnica de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.	20
Figura 2.1-2: Representação do circuito de medida ideal do sistema de EIE-AC.	22
Figura 2.1-3: Diagrama Fasorial e representação complexa dos sinais de V_M e V_T obtidos experimentalmente.	24
Figura 2.1-4: Modelo para descrever o circuito de medida real do instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.	26
Figura 2.1-5: Circuito 1 (<i>RC</i> paralelo: $R=10 \text{ k}\Omega$ e $C=100 \text{ nF}$), utilizado para a validação do sistema de medida.	29
Figura 2.1-6: Circuito 2 (<i>RC</i> paralelo: $R=9,7 \text{ M}\Omega$ e $C=1 \text{ nF}$), utilizado para a validação do sistema de medida.	29
Figura 2.1-7: Circuito 3 (<i>RC</i> paralelo: $R=1 \text{ M}\Omega$ e $C=0,33 \text{ nF}$), utilizado para a validação do sistema de medida.	30
Figura 2.1-8: Circuito 4 (<i>RC</i> paralelo: $R=97 \text{ M}\Omega$ e $C=2,4 \text{ pF}$), utilizado para a validação do sistema de medida.	30
Figura 2.1-9: Circuito 5 ($R=2 \text{ M}\Omega$), utilizado para a validação do sistema de medida.	31
Figura 2.1-10: A) Estrutura química das moléculas de Alq_3 e $\alpha\text{-NPD}$ que constituem o OLED de medida. B) Configuração física do OLED de medida.	33
Figura 2.1-11: Estrutura e níveis de energia do OLED à base da molécula de Alq_3 [2]. ...	33
Figura 2.1-12: Curva “Corrente versus Voltagem” do OLED de medida.	35
Figura 2.1-13: Curva “Potência Luminosa versus Voltagem” de um OLED idêntico ao utilizado neste trabalho, obtida por C.F.O. Graeff et al [32].	36
Figura 2.2-1: Configuração física do instrumental da técnica de RMDE.	39
Figura 2.2-2: A) Foto do sistema original de micro-ondas do espectrômetro de EPR. B) Esquema da implantação do sistema de modulação do sinal de micro-ondas do espectrômetro de EPR.	46
Figura 3.1-1: A) Curvas de EIE-AC referentes às $\text{Re}[Z^*]$ em função do tempo. B) Impedância Real Relativa (Δ) em função do tempo para as frequências de 19,952 Hz, 3981 Hz e 19952 Hz.	51
Figura 3.1-2: A) Curvas de EIE-AC referentes às $\text{Im}[Z^*]$ em função do tempo. B) Impedância Imaginária Relativa (Δ) em função do tempo para as frequências de 19,952 Hz, 3981 Hz e 19952 Hz.	51
Figura 3.1-3: Curva de ajuste para os pontos de impedância real (medida (1)), supondo-se que o comportamento elétrico da amostra seja representado por um circuito equivalente <i>RC</i>	

paralelo. A região em destaque evidencia a faixa de frequência onde a curva de ajuste não representa o comportamento da curva experimental.	52
Figura 3.1-4: Curva de ajuste para os pontos de impedância imaginária (medida (1)), supondo-se que o comportamento elétrico da amostra seja representado por um circuito equivalente <i>RC</i> paralelo. A região em destaque evidencia a faixa de frequência onde a curva de ajuste não representa o comportamento da curva experimental.	53
Figura 3.1-5: Comportamento da capacitância em função da frequência para diferentes valores de tensão DC. Em destaque, encontram-se tais comportamentos referentes aos valores de tensão de 2 V, 3 V e 4 V, para a faixa de frequência compreendida entre 10 Hz e 80 Hz.	55
Figura 3.1-6: Valores de Resistência Equivalente obtidos em função do tempo e suas respectivas variações relativas (Δ), tendo-se como referência o valor de resistência equivalente obtido do primeiro espectro de impedância medido.	57
Figura 3.1-7: Valores de Capacitância Equivalente obtidos em função do tempo e suas respectivas variações relativas (Δ), tendo-se como referência o valor de capacitância equivalente obtido do primeiro espectro de impedância medido.	58
Figura 3.1-8: Comportamento da Impedância Real sob a influência do tempo e do campo magnético para a frequência de 19,95 Hz. A região em destaque mostra a variação $\Delta \text{Re}[Z]$ resultante da ação do campo magnético para um dado instante da medida. Os valores de $\Delta \text{Re}[Z]$ são obtidos utilizando-se uma interpolação e são empregados no cálculo da magneto-impedância real.	62
Figura 3.1-9: Comportamento da Impedância Imaginária sob a influência do tempo e do campo magnético para a frequência de 19,95 Hz. A região em destaque mostra a variação $\Delta \text{Im}[Z]$ resultante da ação do campo magnético para um dado instante da medida. Os valores de $\Delta \text{Im}[Z]$ são obtidos utilizando-se uma interpolação e são empregados no cálculo da magneto-impedância imaginária.	63
Figura 3.1-10: Variação da Impedância Real devido ao tempo e aos diferentes valores de Campo Magnético aplicados sobre a amostra para a frequência de 19,95 Hz.	64
Figura 3.1-11: Variação da Impedância Imaginária devido ao tempo e aos diferentes valores de Campo Magnético aplicados sobre a amostra para a frequência de 19,95 Hz. ...	65
Figura 3.1-12: A) Magneto-Impedância Real em função da frequência e para diferentes valores de campo magnético. B) Magneto-Impedância Imaginária em função da frequência e para diferentes valores de campo magnético.	66
Figura 3.1-13: (A) Impedância Real. (B) Impedância Imaginária. Obtidas a partir do “Método da Frequência Fixa” para uma frequência de 19,95 Hz e na presença de campos magnéticos.	68
Figura 3.1-14: (A) Impedância Real. (B) Impedância Imaginária. Obtidas a partir do “Método da Frequência Fixa” para uma frequência de 3,981 kHz e na presença de campos magnéticos.	68
Figura 3.1-15: Curva “ Δ Capacitância x Frequência”. Análise da variação da capacitância do OLED de medida devido a influência do campo magnético de 4500 G obtida no domínio da frequência.	71
Figura 3.1-16: Tendências mantidas pela ação do campo magnético no comportamento das impedâncias. As regiões demarcadas, referentes às etapas 1 e 4, evidenciam a sistemática do comportamento das impedâncias devido a presença de um campo de 4500 G, mesmo tendo como intermediário as etapas 2 e 3.	72

Figura 3.1-17: Comparação do efeito da intensidade do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias da amostra. Os índices (a) e (b) discriminam medições distintas. A medição referenciada pelo índice (a) foi realizada apenas sob a ação dos campos de 55 G e 4500 G.....	74
Figura 3.1-18: Comportamento da Impedância Real para a frequência de 19,952 kHz: A) quando a amostra não se encontra sob a ação de um campo magnético. B) quando a amostra se encontra sob a ação dos campos de 55 G e 4500 G, aplicados alternadamente. Os índices (a) e (b) discriminam medições distintas.....	75
Figura 3.1-19: Comportamento da Impedância Imaginária para a frequência de 19,952 kHz: A) quando a amostra não se encontra sob a ação de um campo magnético. B) quando a amostra se encontra sob a ação dos campos de 55 G e 4500 G, aplicados alternadamente. Os índices (a) e (b) discriminam medições distintas.....	76
Figura 3.1-20: Comportamento da Impedância Imaginária para a frequência de 19,95 Hz: A) quando a amostra não se encontra sob a ação de um campo magnético. B) quando a amostra se encontra sob a ação dos campos de 55 G e 4500 G, aplicados alternadamente. Os índices (a) e (b) discriminam medições distintas.....	77
Figura 3.1-21: Resistência equivalente e respectiva variação relativa determinadas em função do tempo; referentes aos dez espectros de impedância obtidos na presença do campo de 4500 G da etapa (1) da medição “B”.....	78
Figura 3.1-22: Capacitância equivalente e respectiva variação relativa determinadas em função do tempo; referentes aos dez espectros de impedância obtidos na presença do campo de 4500 G da etapa (1) da medição “B”.....	78
Figura 3.1-23: Resistência equivalente e respectiva variação relativa determinadas em função do tempo; referentes aos 28 espectros de impedância obtidos na presença do campo de 55 G da etapa (2) da medição “B”.....	79
Figura 3.1-24: Capacitância equivalente e respectiva variação relativa determinadas em função do tempo; referentes aos 28 espectros de impedância obtidos na presença do campo de 55 G da etapa (2) da medição “B”.....	79
Figura 3.1-25: Análise da influência do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias, real (A) e imaginária (B), quando a amostra foi alimentada por uma tensão contínua de 2 V. Dados obtidos para a frequência de 19,95 Hz.....	82
Figura 3.1-26: Análise da influência do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias, real (A) e imaginária (B), quando a amostra foi alimentada por uma tensão contínua de 2 V. Dados obtidos para a frequência de 3,981 kHz.....	82
Figura 3.2-1: Teste 1 – utilizado para a validação da Rotina de Monitoramento das Varreduras de Campo Magnético do espectrômetro de EPR.....	86
Figura 3.2-2: Teste 2 – utilizado para a validação da Rotina de Monitoramento das Varreduras de Campo Magnético do espectrômetro de EPR.....	86
 Figura A 1: Principais componentes e princípio de funcionamento do amplificador lock-in.	99

Figura B 1: Fluxograma principal do programa para o instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.....	101
Figura B 2: Painel “Parâmetros de Entrada” do programa do instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.....	102
Figura B 3: Fluxograma da etapa “Coleta de Dados” referentes ao processo de Calibração de Fase.	107
Figura B 4: Fluxograma da etapa “Coleta de Dados pelo Canal A”.....	113
Figura C 1: Fluxograma principal do programa do instrumental da RMDE.	117
Figura C 2: Painel “Parâmetros de Entrada” do programa do instrumental da RMDE. ...	118
Figura C 3: Fluxograma da etapa “Coleta/Ordenamento de Dados” do programa do instrumental da RMDE.....	122
Figura C 4: Fluxograma da etapa “Processamento de Dados” do programa do instrumental da RMDE.....	126

Lista de Tabelas

Tabela 3.1-1: Valores de Magneto-Impedância Real e Imaginária do OLED de medida....	66
Tabela 3.1-2: Magneto – Impedância. Comparação dos Métodos de Medida.	69

Sumário:

Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvi
1 Introdução	1
1.1 <i>Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético</i>	3
1.2 <i>Ressonância Magnética Detectada Eletricamente</i>	13
2 Métodos	17
2.1 <i>Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético</i>	18
2.1.1 Instrumentos Constituintes do Sistema de Medida da EIE-AC na Presença de Campo Magnético.....	18
2.1.2 Configuração Física do Instrumental da EIE-AC na Presença de Campo Magnético Externo.....	19
2.1.3 Descrição do Circuito Elétrico e do Cálculo para a Obtenção da Impedância Elétrica da Amostra de Estudo	22
2.1.4 Determinação do “Circuito de Medida Real” para o Sistema de Medida.....	25
2.1.5 Validação do Sistema de Medida.....	28
2.1.6 Descrição da Amostra de Estudo	32
2.2 <i>Ressonância Magnética Detectada Eletricamente</i>	37
2.2.1 Instrumentos Constituintes do Sistema de Medida da RMDE	37
2.2.2 Configuração Física do Instrumental da RMDE.....	39
2.2.3 Rotina de Monitoramento da Varredura do Campo Magnético do Espectrômetro de EPR	42
2.2.4 Modulação do Sinal de Micro-ondas	44
3 Resultados e Discussão	49
3.1 <i>Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético</i>	49
3.1.1 Medidas de EIE-AC em Função do Tempo e Sem a Presença de Campo Magnético	49
3.1.2 Fenômeno de Magneto-Impedância.....	59
3.1.3 Influência do Campo Magnético sobre a Capacitância da Amostra de Estudo	70
3.1.4 Influência do Campo Magnético sobre as Curvas de Impedância da Amostra de Estudo	72
3.1.5 Influência do Campo Magnético sobre o Comportamento das Impedâncias quando a Amostra se encontra Alimentada por Diferentes Valores de Tensão Contínua.....	80
3.2 <i>Ressonância Magnética Detectada Eletricamente</i>	85
3.2.1 Monitoramento das Varreduras de Campo Magnético do Espectrômetro de EPR....	85
4 Conclusões	88
Referências	91
APÊNDICE A – Princípio de Funcionamento do Amplificador Lock-in	96

APÊNDICE B – Programa Computacional da EIE-AC na Presença de Campo Magnético	100
APÊNDICE C –Programa Computacional da RMDE	116

1 Introdução

Efeitos de Campo Magnético em materiais e dispositivos orgânicos não-magnéticos vêm sendo foco de grande destaque na comunidade científica [1], uma vez da observação que pequenos campos magnéticos são capazes de mudar substancialmente a eletroluminescência, a fotoluminescência, a foto-corrente e processos elétricos de transporte de carga desses materiais.

A atenção sobre tais fenômenos é imprescindível tanto para o âmbito científico, no sentido de poder compreender cada vez mais os processos dependentes de spin, assim como, para a aplicação tecnológica, onde se objetivam novos dispositivos orgânicos multifuncionais onde as propriedades eletrônicas, magnéticas e óticas estejam integradas.

Um dos Efeitos de Campo Magnético bastante interessante e que vem sendo reportado na literatura trata-se da Magnetoresistência [2-15], que consiste na mudança da resistência elétrica de um material quando este se encontra sob a ação de um campo magnético. Embora haja diversos modelos [1,16-19] para a sua explicação, sendo os três principais, (i) *Modelo do Par Elétron-Buraco*, (ii) *Modelo da Interação Carga – Éxciton* e (iii) *Modelo do Bipolaron*; tais fenômenos ainda se encontram distantes de uma total compreensão.

O avanço no entendimento desses fenômenos requer uma abordagem diversificada no que se refere às técnicas de caracterizações utilizadas. Além da necessidade de integrar diferentes tipos de técnicas, como por exemplo, as voltadas para medidas de

eletroluminescência, medidas de espectroscopia de ressonância magnética, medidas fotovoltaicas e medidas de transporte elétrico sob a ação do campo magnético; há um grande interesse em técnicas que possibilitem: (i) grande sensibilidade de medição; (ii) discriminação dos diferentes processos de transporte, como por exemplo, o de portadores majoritários e minoritários; (iii) caracterização dos processos de transporte dependente de spin, (iv) obtenção de informações dos dispositivos quando estes se encontram em funcionamento, etc.

Nesse sentido, o presente trabalho se propôs à implementação de instrumentais para as técnicas de Espectroscopia de Impedância Elétrica em Corrente Alternada (EIE-AC) na Presença de Campo Magnético e de Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (RMDE).

Além de tratarem-se de técnicas avançadas, suas arquiteturas foram projetadas de modo a possibilitar a integração de uma com a outra, a qual, resultará na técnica de Ressonância Magnética Detectada Eletricamente em Corrente Alternada. Essa, será uma técnica inédita para o estudo de processos de transporte limitados por regras de seleção de spin e pela resposta no domínio da frequência devido a presença de um campo elétrico alternado. Planeja-se que em breve a referida técnica venha a ser implementada em nosso laboratório por nosso grupo de pesquisa.

1.1 Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético

Dentre várias técnicas de caracterização elétrica de dispositivos, a Espectroscopia de Impedância Elétrica em Corrente Alternada (EIE - AC) vem sendo amplamente utilizada nos estudos de propriedades elétricas de materiais [20-25].

Trata-se de uma técnica muito sofisticada que fornece informações a respeito de fenômenos microscópicos envolvidos nos processos de condução, como por exemplo, processos de: injeção de cargas do eletrodo para o material; transporte de cargas através do volume (considerando as diferentes características de cada camada de transporte); transferência de cargas nas interfaces (entre diferentes camadas ou entre uma camada e um eletrodo); assim como, o aprisionamento de cargas em defeitos (estados localizados) do material. Estes processos acabam por determinar parâmetros como: condutividade; constante dielétrica; mobilidade de cargas; capacitância interfacial; etc, do material a ser estudado.

Por se tratar de uma técnica que opera no domínio da frequência, ela é capaz de discriminar os processos em estudo, correlacionando a resposta de frequência do dispositivo com a sua estrutura interna. Por exemplo, considerando-se as diferentes mobilidades de carga referentes a cada camada do material, pode-se separar os processos que ocorrem nas interfaces eletrodo/material dos processos que ocorrem no volume do material.

A medida de EIE - AC baseia-se em medir a resposta elétrica de um dado material que se encontra sob a ação de um campo elétrico oscilante no tempo, para cada valor de frequência de oscilação. De um modo geral, quando uma voltagem alternada é aplicada em um dielétrico, o deslocamento elétrico resultante responde na mesma frequência de oscilação, mas com uma certa defasagem em relação ao sinal de voltagem.

Desta forma, a impedância elétrica [26,27] de um dado material é descrita pela razão de seu sinal de tensão pelo seu sinal de corrente, sendo que, como estes sinais são periódicos no tempo, eles devem ser trabalhados sob a álgebra fasorial ou sob a álgebra dos números complexos, de modo a “carregarem” consigo informações de intensidade e fase.

Matematicamente a impedância complexa é descrita como:

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} = \frac{|V|(\cos \theta_1 + i \operatorname{sen} \theta_1)}{|I|(\cos \theta_2 + i \operatorname{sen} \theta_2)}, \quad \text{Eq. 1.1-1}$$

onde: $|V|$ e $|I|$ são as intensidades dos sinais de voltagem e corrente, respectivamente; e, os ângulos θ_1 e θ_2 são os respectivos ângulos de fase de cada sinal.

Considerando-se a impedância elétrica em sua forma complexa, $Z^* = Z' + iZ''$, a sua representação no plano complexo tanto em coordenadas retangulares quanto em coordenadas polares pode ser dada como segue na **Figura 1.1-1**.

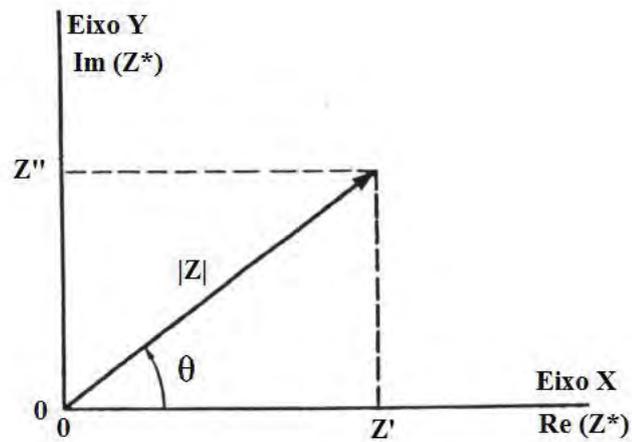


Figura 1.1-1: Representação da Impedância Elétrica no plano complexo.

Analisando-se a **Figura 1.1-1**, tem-se que a parte real (Z') e a parte imaginária (Z'') da impedância complexa podem ser descritas como:

$$\text{Re}(Z^*) \equiv Z' = |Z^*| \cos(\theta) \text{ e } \text{Im}(Z^*) \equiv Z'' = |Z^*| \text{sen}(\theta), \quad \text{Eq. 1.1-2}$$

onde, a fase (θ) do vetor impedância é dada por:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right), \quad \text{Eq. 1.1-3}$$

e o seu módulo como:

$$|Z^*| = (\sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}) . \quad \text{Eq. 1.1-4}$$

É interessante descrever a impedância elétrica de elementos básicos de circuitos elétricos, uma vez que, através da associação destes é possível gerar circuitos equivalentes que representam o comportamento elétrico de materiais complexos. Estes elementos de circuito são: o resistor, o capacitor e o indutor.

De maneira bem simplificada, a impedância (Z_R) de um elemento resistivo é descrita em notação fasorial¹ e em notação complexa, como:

$$Z_R = R \angle 0^\circ = R + i0 . \quad \text{Eq. 1.1-5}$$

Percebe-se que a impedância de um elemento resistivo é o módulo de sua resistência (R) e um ângulo de fase igual a zero; isto deriva do fato de que um resistor ideal não defasa o sinal de corrente em relação ao sinal de voltagem.

Para um elemento capacitivo, a sua impedância (Z_C) é dada por:

$$Z_C = X_C \angle -90^\circ = 0 - iX_C . \quad \text{Eq. 1.1-6}$$

¹ É comum a representação da impedância na notação fasorial, uma vez que esta facilita os cálculos que envolvem estas grandezas. Porém, cabe salientar que a impedância não se trata de um fasor, pois, esta não é uma grandeza dependente do tempo.

Sendo que, $X_c = \frac{1}{2\pi fC}$ é a reatância capacitiva que é uma função da frequência f e da capacitância C do elemento capacitivo. A impedância de um capacitor puro possui um valor em módulo igual a X_c e um ângulo de fase igual a -90° , que resulta do fato de que a corrente num capacitor está adiantada em 90° em relação ao sinal de voltagem.

A impedância Z_L de um elemento indutivo é descrita por:

$$Z_L = X_L \angle 90^\circ = 0 + iX_L \quad \text{Eq. 1.1-7}$$

Em que, $X_L = 2\pi fL$ é a reatância indutiva e é uma função da frequência f e da indutância L . A impedância de um indutor puro possui módulo igual a X_L e um ângulo de fase de 90° , decorrente do fato de que o seu sinal de corrente está atrasado 90° em relação ao seu sinal de voltagem.

Conhecidas as impedâncias dos elementos básicos de circuitos elétricos é comum a representação do diagrama de impedâncias, mostrado na **Figura 1.1-2**.

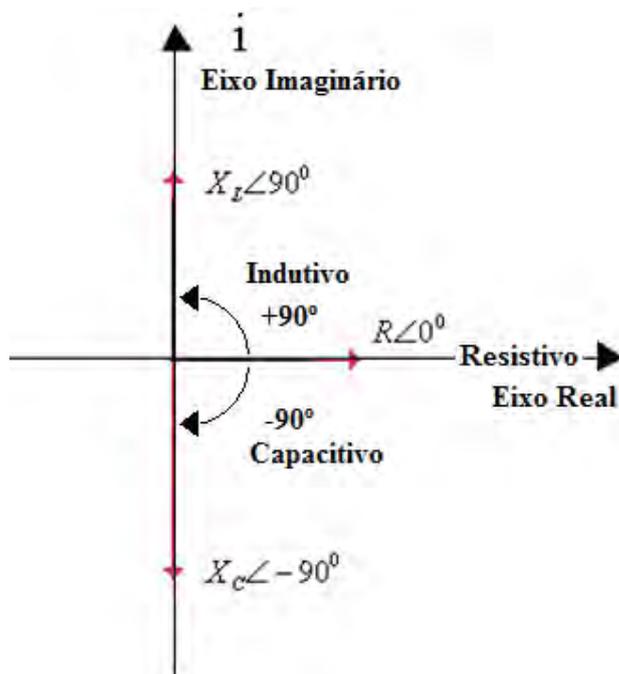


Figura 1.1-2: Diagrama de Impedâncias.

Através do diagrama de impedâncias (**Figura 1.1-2**), pode-se notar que para qualquer circuito elétrico, a sua impedância total possuirá um ângulo de fase que estará compreendido entre -90° e $+90^\circ$. Sendo que, se o ângulo de fase for igual a 0° , então se trata de um circuito puramente resistivo; se o ângulo de fase for positivo, então se trata de um circuito indutivo e, para um ângulo de fase negativo, trata-se de um circuito capacitivo.

Para a determinação da impedância total de um circuito constituído por mais de um elemento, é necessário além de conhecer a impedância de cada elemento, saber como estes estão associados, ou seja, se eles constituem configurações em série, paralelo ou ambas.

Para um circuito cujos elementos estão associados em série, a sua impedância total é igual à soma das impedâncias individuais de todos os elementos e, para um circuito em que os elementos se associam em paralelo, então o inverso da impedância total é igual à soma

dos inversos das impedâncias individuais. A **Figura 1.1-3** exemplifica a determinação da impedância equivalente para as configurações série e paralelo.

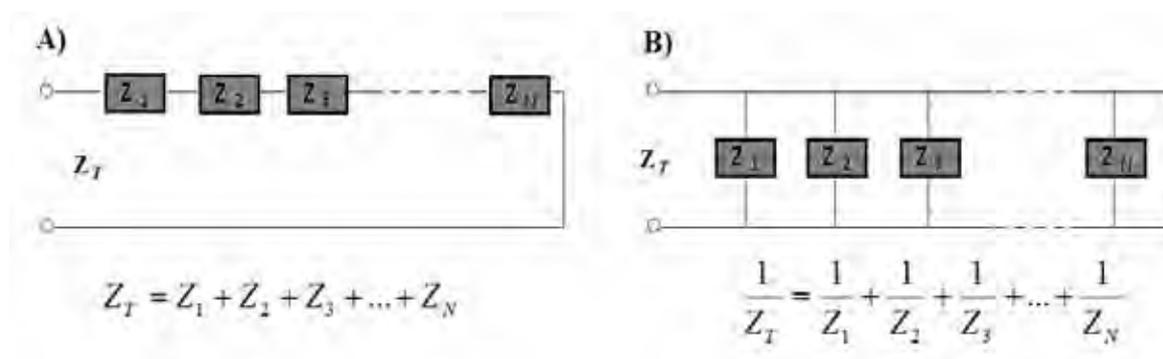


Figura 1.1-3: Impedância Total: **A)** configuração em série, **B)** configuração em paralelo.

Como foi comentado, é comum a representação do comportamento elétrico de materiais e sistemas complexos através de circuitos equivalentes constituídos a partir da associação dos elementos básicos: resistor, capacitor e indutor. Um desses circuitos bastante empregado na descrição de interfaces eletrodo/material de diferentes materiais, é o circuito *RC* na configuração paralelo, como mostrado na **Figura 1.1-4(A)**.

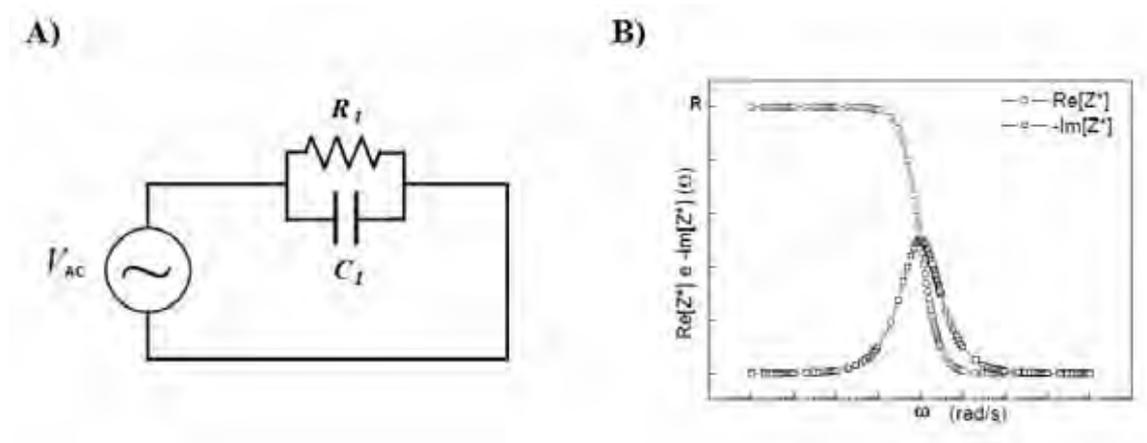


Figura 1.1-4: **A)** Representação de um circuito *RC* em paralelo. **B)** Impedância real e imaginária vs. frequência angular para o referido circuito.

As expressões que descrevem as impedâncias complexa ($Z_{paralelo}^*$), real ($Z_{paralelo}'$) e imaginária ($Z_{paralelo}''$) para o circuito RC paralelo são:

$$Z_{paralelo}^* = \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1}, \quad \text{Eq. 1.1-8}$$

$$Z_{paralelo}' = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}, \quad \text{Eq. 1.1-9}$$

$$Z_{paralelo}'' = \frac{-\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2}, \quad \text{Eq. 1.1-10}$$

onde, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular.

A partir das expressões das impedâncias (Eq. 1.1-9 e Eq. 1.1-10) e da **Figura 1.1-4(B)**, percebe-se que este circuito apresenta apenas uma frequência característica (ω_c), a qual é determinada quando ($|Z'(\omega_c)| = |Z''(\omega_c)|$). Analiticamente ω_c é descrita por:

$$\omega_c = \frac{1}{R_1 C_1} = \frac{1}{\tau_c}, \quad \text{Eq. 1.1-11}$$

onde τ_c é definido como *tempo característico* do sistema.

Também é possível parametrizar as expressões das impedâncias (Eq. 1.1-9 e Eq. 1.1-10) em termos da frequência e assim, escrever a impedância imaginária (Z'') em

função da impedância real (Z'), a qual é uma das formas padrão de se representar graficamente uma medida de EIE-AC. A **Figura 1.1-5** exemplifica este caso para o circuito RC paralelo.

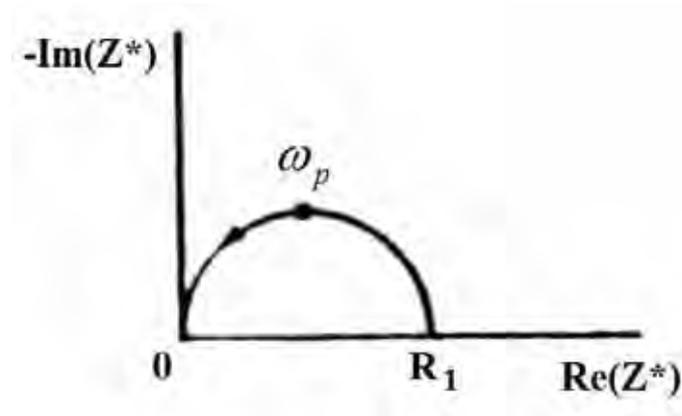


Figura 1.1-5: Curva $Z'' \times Z'$ para um circuito RC paralelo.

A grandeza ω_p , apresentada na **Figura 1.1-5**, é denominada de *frequência de pico*; através dessa grandeza obtêm-se a seguinte relação ($\omega_p \tau_c = 1$). Para muitos sistemas o tempo característico é muito pequeno ($\tau_c < 10^{-7} s$), tal que, para se conseguir visualizar um semicírculo completo, como o da **Figura 1.1-5**, é necessário varrer altas frequências, tal que ($\omega_{\max} \tau_c \gg 1$), onde ω_{\max} é o maior valor de frequência do espectro de medida.

Outro circuito equivalente bastante frequente em espectroscopia de impedância está representado juntamente com suas curvas de impedância na **Figura 1.1-6**.

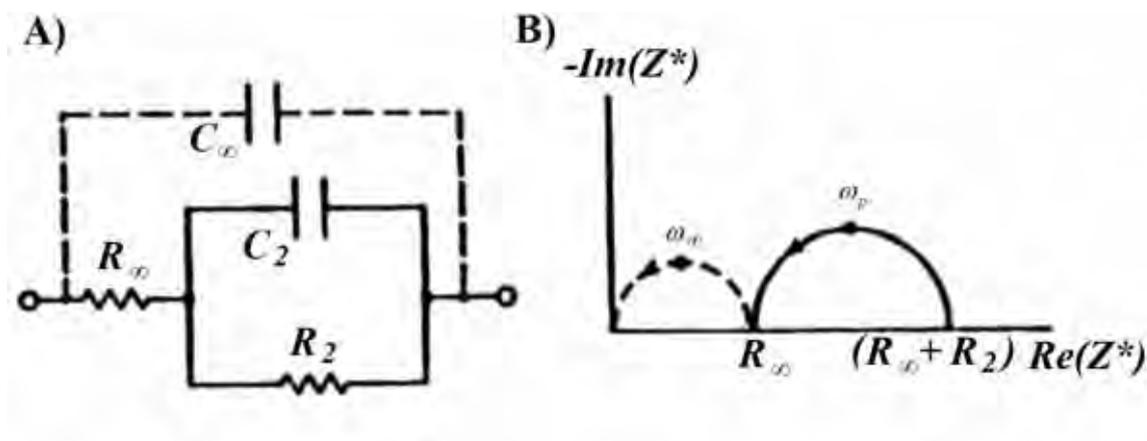


Figura 1.1-6: A) Circuito Equivalente em espectroscopia de impedância. B) Curva $Z'' \times Z'$ para este circuito.

Este circuito (**Figura 1.1-6(A)**) descreve um sistema no qual o comportamento elétrico é determinado tanto por processos característicos da interface eletrodo/material quanto por processos que ocorrem na região de seu volume.

O interessante de se observar é que sua curva $Z'' \times Z'$ (**Figura 1.1-6(B)**) apresenta dois semicírculos, sendo que cada um desses geralmente está fortemente correlacionado a um dos processos elétricos do material, e que tais processos são dependentes da frequência de oscilação do campo de excitação, onde, dependendo da faixa de frequência de trabalho consegue-se selecionar o processo elétrico dominante. Tal característica é uma das que tornam bem vista a técnica de EIE-AC para a caracterização elétrica de materiais.

Tendo ciência da ferramenta poderosa que se trata a técnica de EIE-AC para o estudo dos processos elétricos, é que se desejou realizar a implantação de um instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético, de modo a poder analisar os efeitos de campo magnético sobre as impedâncias real e imaginária da amostra de estudo.

1.2 Ressonância Magnética Detectada Eletricamente

A técnica de Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (RMDE) consiste em detectar a variação da condutividade elétrica da amostra de estudo quando esta se encontra na condição de ressonância magnética eletrônica. Dessa forma, apenas as partículas paramagnéticas que sofreram transição de spin devido à ressonância e que participavam ou passaram a participar do processo de condução elétrica são as responsáveis pelo sinal de RMDE.

Assim, diz-se que a medida de RMDE sempre envolve um mecanismo de transporte de carga dependente de regras de seleção de spin. A primeira consequência desta técnica é um aumento da sensibilidade de medida, visto que agora a detecção do sinal se dá através de medidas elétricas.

Experimentalmente já se conseguiu medir menos de 100 spins [28] através da RMDE, o que demonstra um grande aumento de sensibilidade em comparação com a medida convencional de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE, ou do inglês: EPR - Electron Paramagnetic Resonance) na qual os sinais típicos consistem de 10^{12} spins.

A alta sensibilidade de detecção torna a técnica de RMDE interessante para a caracterização de processos de transporte dependentes do spin em materiais e dispositivos de baixa dimensionalidade, o que pode vir a configurar uma das técnicas de caracterização ideais para o recente campo das nanotecnologias.

Uma grande vantagem da técnica de RMDE em comparação com as técnicas convencionais de espectroscopia de ressonância magnética é que qualquer material que possa se encontrar num estado de condução elétrica apresentará um sinal de RMDE. Tal fato é decorrente, pois, na medida de RMDE a amostra se encontra alimentada por um sinal de tensão contínua (DC) que a condiciona a se encontrar num regime de condução elétrica; conseqüentemente, esta amostra conterá entidades paramagnéticas desemparelhadas as quais são passíveis ao fenômeno de ressonância magnética.

Outra característica importante desta técnica refere-se ao fato de se tratar de uma medida direta da amostra de estudo, onde, todo o sinal obtido resulta-se apenas dos processos decorrentes da amostra; em outras palavras, todo o substrato ou qualquer material que acompanha a amostra não interfere no sinal da mesma. Já nas técnicas convencionais de ressonância magnética tem-se o cuidado para que qualquer material que entre junto com a amostra na cavidade ressonante do espectrômetro não venha a ser ativo à RPE.

Diante destas características, a RMDE se revela uma das poucas técnicas capazes de fornecer informações sobre processos dependentes do spin de materiais e dispositivos reais sob condições de funcionamento normais [29-42].

Modelos gerais para a descrição da RMDE vêm sendo propostos na literatura [43-49], no entanto, este é um campo aberto para a pesquisa, visto que, além de tratar-se de fenômenos complexos, são muitas as variáveis do processo de medição que necessitam ser melhor estudadas.

Quanto ao processo de medição, pode-se dizer que o aparato instrumental da RMDE consiste basicamente de duas partes: uma dessas compete à geração da condição de

ressonância magnética e a outra é a responsável pela medida da condutividade elétrica da amostra.

A parte referente à geração da condição de ressonância magnética sobre a amostra em estudo é obtida através de uma fonte de micro-ondas que emite uma radiação ($h\nu$) constante no tempo, enquanto se realiza uma varredura de campo magnético (B), o qual é o responsável pelo Desdobramento Zeeman dos níveis de energia da amostra.

Quando se obtém o valor de campo magnético B que satisfaz a condição de ressonância magnética [50-55] dada pela equação:

$$h\nu = \Delta E = E_{\alpha} - E_{\beta} = g|\mu_b|B, \quad \text{Eq. 1.2-1}$$

onde μ_b é o magneton de Bohr; ΔE é a diferença de energia entre os estados α e β ocasionada pelo Desdobramento Zeeman e g é o fator espectroscópico da amostra; as partículas paramagnéticas transicionam os seus spins entre os estados β e α , e vice versa, constituindo-se os fenômenos de absorção e emissão estimuladas, respectivamente.

No instrumental de RMDE desenvolvido neste trabalho, a condição de ressonância magnética é obtida através de um espectrômetro de EPR convencional.

Na parte que se destina à medida da condutividade elétrica, deve-se haver a presença de uma fonte DC, a qual fornecerá um sinal de tensão contínua à amostra, proporcionando a energia necessária para o estado de condução da mesma.

Sobre a amostra existem contatos elétricos que estabelecem a sua ligação com o circuito externo de medida da RMDE. Esse circuito externo consiste de um resistor de medida associado em série com a amostra.

Quando a amostra entrar na condição de ressonância magnética, ocorrerá uma mudança em sua condutividade elétrica, a qual, conseqüentemente induzirá uma mudança no potencial do resistor de medida. Essa variação é muito pequena para ser detectada diretamente por instrumentos DC. Portanto, para tais medidas é necessário modular o sinal de micro-ondas (ou o campo magnético), o que induzirá uma modulação no sinal elétrico a ser detectado. Este sinal modulado pode ser então medido pelo amplificador lock-in que se deve encontrar sincronizado na frequência de modulação do sinal de micro-ondas (ou do campo magnético).

O amplificador lock-in é utilizado na referida medição, pois, além desse conseguir medir variações na tensão elétrica da ordem de grandeza do sinal de RMDE, o seu processo de medida consiste numa detecção em fase com um sinal de referência, permitindo-se selecionar o sinal de interesse frente a interferências indesejadas (ruídos) (vide **Apêndice A**).

Um maior esclarecimento dos processos envolvidos numa medição da técnica de RMDE encontra-se descrito em seções seguintes.

2 Métodos

Nesta seção encontram-se descritas as principais etapas envolvidas na implementação das técnicas de EIE-AC na Presença de Campo Magnético e de RMDE.

As etapas referentes ao desenvolvimento dos programas computacionais de ambas as técnicas consistiram umas das mais complexas, uma vez que essas englobam quase que todas as outras. Porém, por se tratar de uma linguagem mais técnica, optou-se por apresentá-las como apêndices (**Apêndice B** e **Apêndice C**), mas cabe salientar que um maior detalhamento dos processos e rotinas envolvidos nas montagens e nos processos de medição das técnicas mencionadas se encontra descrito nestes apêndices.

2.1 Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético

2.1.1 Instrumentos Constituintes do Sistema de Medida da EIE-AC na Presença de Campo Magnético

Abaixo encontram-se descritos os instrumentos constituintes e as suas funções desempenhadas no sistema de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.

- **Gerador de Onda (Agilent 33220A):** responsável pela geração do sinal de alimentação da amostra e também pelo sinal de referência para o sistema de Detecção Sensível à Fase;
- **Amplificador Lock-in (Signal Recovery 7265):** responsável pela medida dos sinais de voltagem utilizados na obtenção da impedância elétrica da amostra;
- **“Caixinha de Seleção”** com dupla funcionalidade. Esta foi arquitetada para possibilitar a seleção da forma de alimentação da amostra mais o circuito de medida, e também, para a seleção de resistores de medida, os quais fazem parte do sistema de detecção da impedância da amostra. Em tal montagem há a possibilidade de três formas de alimentação do sistema: somente aplicação de um sinal de voltagem DC; somente aplicação de um sinal de

voltagem AC; e aplicação de um sinal AC acoplado em série com um sinal DC. Na parte responsável pela seleção dos resistores, há a possibilidade de 12 escolhas de resistências com estas variando-se desde 1Ω até $1 G\Omega$, e também há a possibilidade de uma ligação direta com um condutor (sem resistência). Cada resistor após ser selecionado estará em série com a amostra e o restante do circuito de medida.

- **Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR MiniScope MS 300):** responsável pela geração do campo magnético externo. Os valores de campo podem variar de 50 a 4500 G.
- **Computador:** responsável pela interface remota entre os equipamentos constituintes. Neste sentido, foi desenvolvido um programa na plataforma Agilent VEE Pro 9.2, com o qual se controla a configuração dos parâmetros de medição de cada equipamento, a coleta dos dados de medição, o respectivo tratamento matemático, visualização da medida em tela e geração de arquivos texto com os dados da medida.

2.1.2 Configuração Física do Instrumental da EIE-AC na Presença de Campo Magnético Externo.

Descritos os instrumentos constituintes da referida montagem, a **Figura 2.1-1** ilustra a sua configuração física.

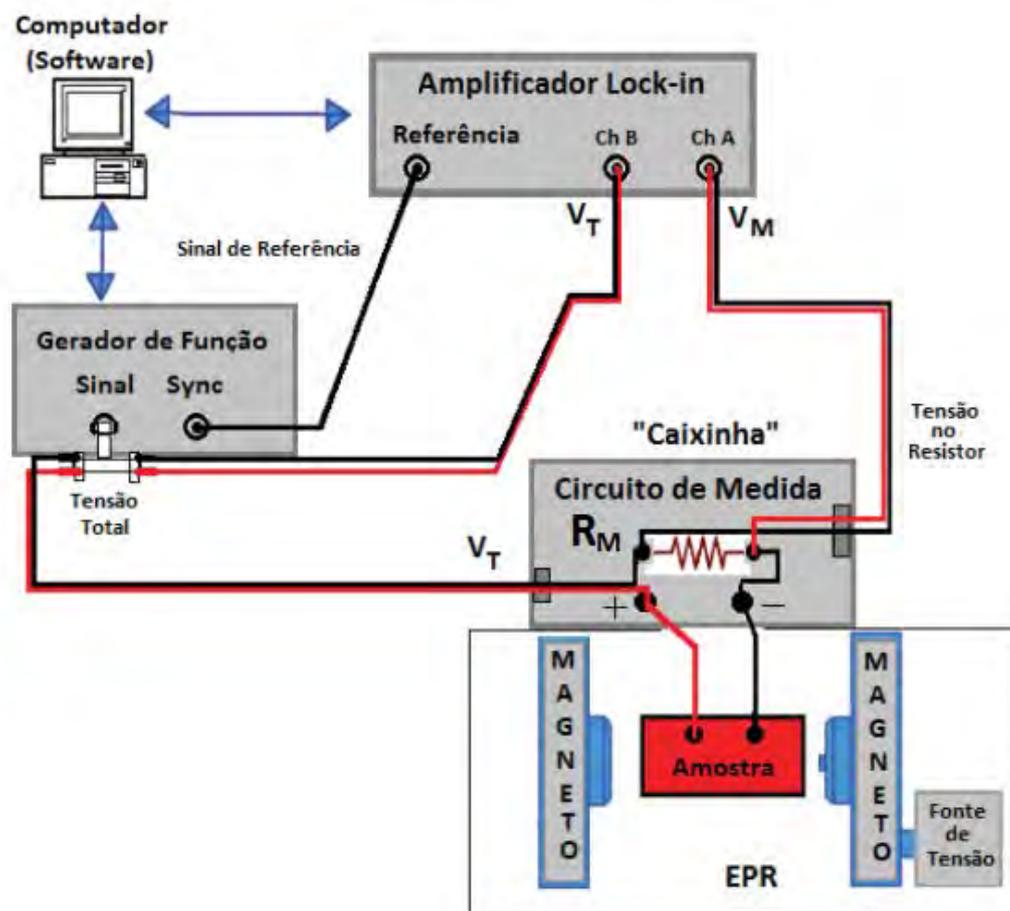


Figura 2.1-1: Configuração física do instrumental da técnica de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.

Em tal configuração o gerador de onda fornece dois sinais de voltagem, um desses sinais é utilizado para alimentar todo o circuito de medida e o outro é utilizado para a referência do amplificador lock-in.

O sinal para a alimentação do sistema provém do canal de saída do gerador de onda. Neste canal de saída foi conectado um adaptador “T” possibilitando que o mesmo sinal de voltagem esteja disponível tanto à entrada da caixinha seletora destinada à fonte de alimentação quanto ao canal -B do amplificador lock-in. O sinal de alimentação possui uma forma senoidal e pode-se optar por adicionar a ele um sinal DC (offset). Como se trata do

sinal de alimentação de todo o sistema de medida, este é o responsável pela voltagem total (V_T) do mesmo.

O segundo sinal de voltagem fornecido pelo gerador de onda provém de seu canal Sync. Este sinal encontra-se no padrão TTL e possui a mesma frequência e fase do sinal proveniente do canal de saída do gerador de onda. Em nossa montagem, o canal Sync se conecta ao canal de referência do amplificador lock-in, o qual utilizará este sinal em seu processo de chaveamento para a Detecção Sensível à Fase. O amplificador lock-in é o responsável pela medição dos sinais de voltagem pelos quais se determina a impedância elétrica da amostra, a sua função em tal montagem é imprescindível não somente por sua alta sensibilidade de medição, mas também por este atuar como um filtro para sinais de interferências. Devido à sua significância e para melhor compreensão da obtenção da impedância elétrica através desta montagem, uma breve descrição sobre o princípio de funcionamento do amplificador lock-in é apresentada no **Apêndice A**.

A amostra de estudo estará conectada aos terminais positivo e negativo da caixa seletora, estando em série com o resistor de medida (R_M). Em paralelo a este resistor de medida encontra-se conectado o canal A do amplificador lock-in, de modo que este possa medir a voltagem de queda (V_M) do referido. Há a possibilidade de escolher entre 12 resistores, cujos valores de resistência variam de 1Ω a $1\text{ G}\Omega$. A finalidade de se poder escolher um resistor para o processo de medição é a de propiciar uma melhor sensibilidade na detecção do sinal de tensão pelo canal A do lock-in.

O campo magnético externo é fornecido ao aparato instrumental pelo Espectrômetro de EPR; de tal forma que a amostra de estudo precisa estar inserida dentro de sua câmara de

ressonância, o que limita o tamanho da amostra para dimensões a cerca de 0,5 cm de diâmetro. As intensidades de campo magnético podem variar de 50 a 4500 Gauss.

É importante também esclarecer que o sistema de medida encontra-se aterrado ao terra do gerador de onda e o amplificador lock-in encontra-se no modo float, garantindo-se que não haja flutuações de voltagem (ddp) no sistema.

2.1.3 Descrição do Circuito Elétrico e do Cálculo para a Obtenção da Impedância Elétrica da Amostra de Estudo

Conforme a descrição da configuração física exposta anteriormente, a representação do circuito de medida ideal seria como o exemplificado na **Figura 2.1-2** a seguir.

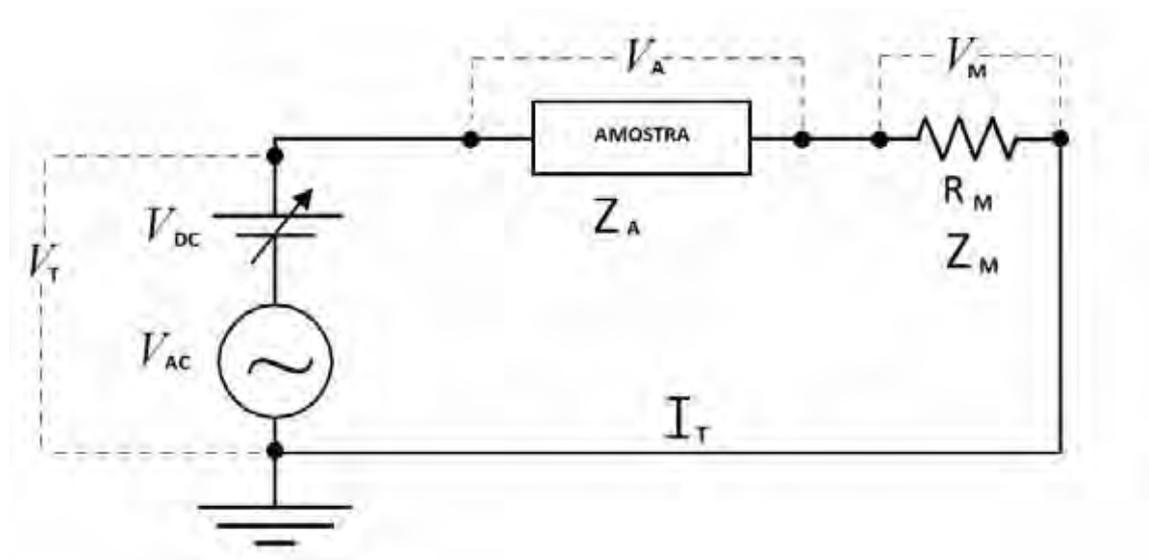


Figura 2.1-2: Representação do circuito de medida ideal do sistema de EIE-AC.

Dos parâmetros indicados na **Figura 2.1-2**, os valores dos sinais de voltagem AC (V_{AC}), voltagem DC (V_{DC}) e o valor da resistência de medida (R_M) são informados na medição e, portanto, são conhecidos. Os únicos parâmetros que são medidos experimentalmente são: a voltagem total do circuito (V_T) e a voltagem de queda na resistência de medida (V_M). Os valores de V_M e V_T são medidos, respectivamente, pelos canais A e -B do amplificador lock-in. É interessante salientar que pelo princípio de funcionamento do amplificador lock-in (vide **Apêndice A**), todos os sinais de voltagem medidos através de seus canais correspondem apenas às componentes alternadas de cada sinal e que se encontram na mesma frequência de oscilação que o sinal de referência.

O amplificador lock-in fornecerá para cada sinal medido, a sua componente que se encontra em fase com o sinal de referência (canal X) e a componente que se encontra em fase com o sinal de referência em quadratura (canal Y). A **Figura 2.1-3** apresenta o diagrama fasorial para os sinais de V_M e V_T . Determinado as componentes de cada fasor, então se obtêm o valor complexo de cada sinal de voltagem, conforme está indicado nas expressões da **Figura 2.1-3**.

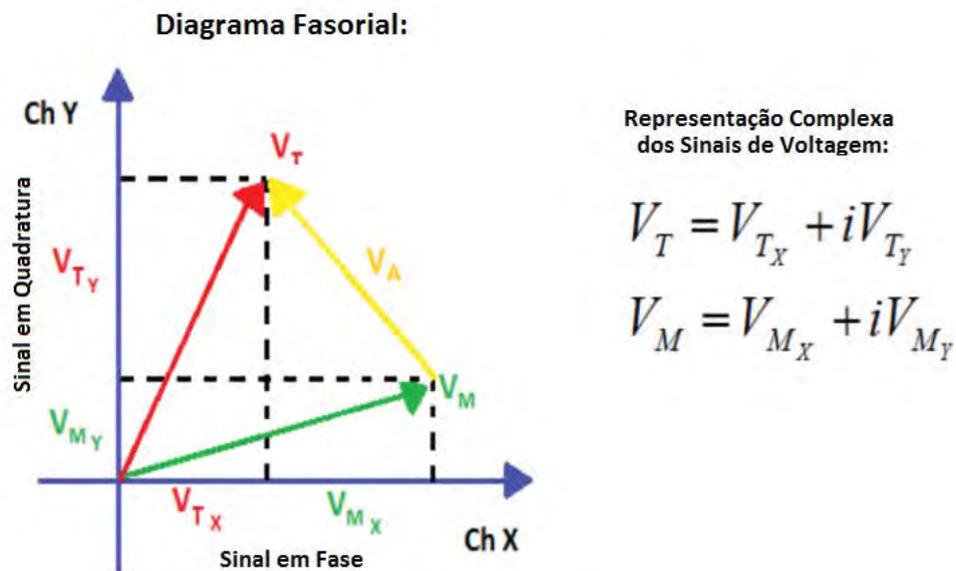


Figura 2.1-3: Diagrama Fasorial e representação complexa dos sinais de V_M e V_T obtidos experimentalmente.

Conhecendo-se os valores complexos de V_M e V_T , determina-se o valor complexo da tensão de queda da amostra de estudo (V_A) por:

$$V_A = (V_{T_X} - V_{M_X}) + i(V_{T_Y} - V_{M_Y}). \quad \text{Eq. 2.1-1}$$

O valor complexo da corrente total do circuito (I_T) também pode ser determinado, uma vez que, como todos os componentes do circuito de medida se encontram em série, então o valor da corrente sobre cada um desses é o mesmo. Desta forma, a corrente elétrica sobre a amostra de estudo é descrita por:

$$I_A = I_T = \frac{V_M}{R_M}. \quad \text{Eq. 2.1-2}$$

Depois de conhecidos os valores de V_A e I_A , a impedância complexa da amostra (Z_A) é obtida a partir da expressão de sua definição:

$$Z_A = \frac{V_A}{I_A}. \quad \text{Eq. 2.1-3}$$

Assim, a curva experimental da medida de Espectroscopia de Impedância Elétrica constitui-se dos valores de impedância elétrica da amostra calculados para cada valor de frequência de oscilação.

2.1.4 Determinação do “Circuito de Medida Real” para o Sistema de Medida

O circuito de medida exemplificado na **Figura 2.1-2** representa a situação ideal da montagem do sistema de medida. Na prática, outras impedâncias elétricas estão presentes neste sistema, oriundas dos contatos, cabos, conexões, equipamentos e dos componentes elétricos como resistores e chaves de seleção; desta forma, é essencial que se consiga representá-las ao máximo, para que se possa obter um valor de impedância elétrica da amostra de estudo o mais próximo do real.

Neste sentido, o circuito de medida ilustrado na **Figura 2.1-4** foi proposto para representar o circuito de medida real.

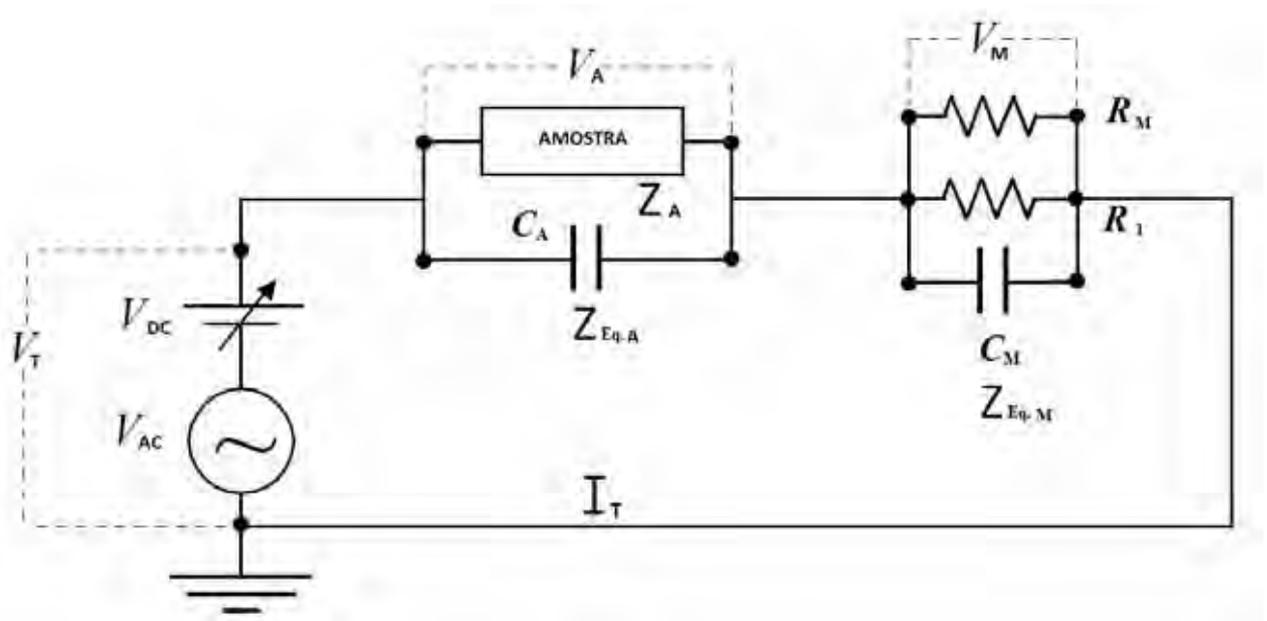


Figura 2.1-4: Modelo para descrever o circuito de medida real do instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.

Através das expressões teóricas das impedâncias de um resistor e de um capacitor (**Eq. 1.1-5** e **Eq. 1.1-6**) e, sabendo-se que para a configuração em paralelo, o inverso da impedância total é igual à soma dos inversos das impedâncias individuais, então, a expressão para a impedância equivalente $Z_{Eq.M}$ do circuito da **Figura 2.1-4** pode ser descrita como:

$$Z_{Eq.M} = \frac{R_M R_1}{R_M + R_1 + i\omega C_M R_M R_1}. \quad \text{Eq. 2.1-4}$$

A impedância equivalente $Z_{Eq,A}$ deste mesmo circuito pode ser descrita por uma expressão que envolve os dados experimentais medidos (V_A e V_M) e o termo $Z_{Eq,M}$ que contém os parâmetros R_1 e C_M a serem determinados. Sua expressão é dada por:

$$Z_{Eq,A} = \frac{V_A}{I_T} = \frac{V_A}{V_M} Z_{Eq,M} . \quad \text{Eq. 2.1-5}$$

Utilizando-se da regra para a determinação da impedância total de uma configuração em paralelo, como a citada anteriormente, obtêm-se então a expressão para a impedância da amostra (Z_A), dada por:

$$Z_A = \frac{Z_{Eq,A} Z_{C_A}}{Z_{C_A} - Z_{Eq,A}} . \quad \text{Eq. 2.1-6}$$

Note que a equação **Eq. 2.1-6** envolve os três parâmetros (C_A , C_M e R_1) que devem ser determinados para poder descrever o circuito de medida da **Figura 2.1-4**.

Para o procedimento de ajuste, medidas de impedância elétrica foram realizadas no espectrômetro convencional (Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer - 40 Hz to 110 MHz) junto ao Prof. Dr. Fenelon Martinho de Lima Pontes em circuitos elétricos RC em paralelo e em série. Estas medidas foram utilizadas como referência no processo de calibração de nosso instrumental.

A partir das curvas obtidas pelo espectrômetro convencional e da **Eq. 2.1-6**, foi criada uma rotina computacional onde os parâmetros de ajuste são variados até resultar num conjunto de valores o qual proporciona um melhor casamento entre as curvas de referência e as curvas obtidas por nossa montagem. O ajuste dos três parâmetros é determinado de forma a casar simultaneamente quatro diferentes curvas, obtidas com diferentes circuitos de medida e diferentes valores de resistência de medida. Os melhores valores encontrados para tais parâmetros foram:

$$C_A = 0,48 \times 10^{-11} \text{ F}, C_M = 1,75 \times 10^{-10} \text{ F e } R_1 = 10 \text{ M}\Omega.$$

Um maior entendimento sobre a montagem e os processos envolvidos numa medição da técnica de EIE-AC na Presença de Campo Magnético encontra-se no **Apêndice B**, referente à descrição do programa computacional para esse instrumental.

2.1.5 Validação do Sistema de Medida

Nas figuras (**Figura 2.1-5** a **Figura 2.1-9**) estão representadas as curvas de impedância obtidas de circuitos elétricos simples, de maneira a poder validar o nosso sistema de medida. Para tais medições, a configuração do sistema de medida foi a descrita na **seção 2.1.4**. As curvas que estão representadas por uma linha referem-se às medidas oriundas do espectrômetro convencional e as curvas representadas por pontos provêm de nossa montagem.

Circuito 1: RC paralelo. Componentes: $R=10\text{ k}\Omega$ e $C=100\text{ nF}$. Resistor de Medida: $R_M=100\ \Omega$.

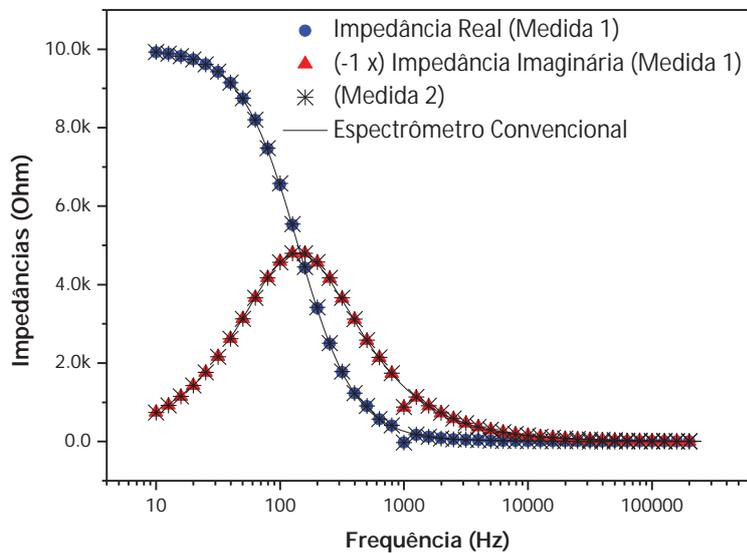


Figura 2.1-5: Circuito 1 (RC paralelo: $R=10\text{ k}\Omega$ e $C=100\text{ nF}$), utilizado para a validação do sistema de medida.

Circuito 2: RC paralelo. Componentes: $R=9,7\text{ M}\Omega$ e $C=1\text{ nF}$. Resistor de medida: $R_M=100\text{ k}\Omega$.

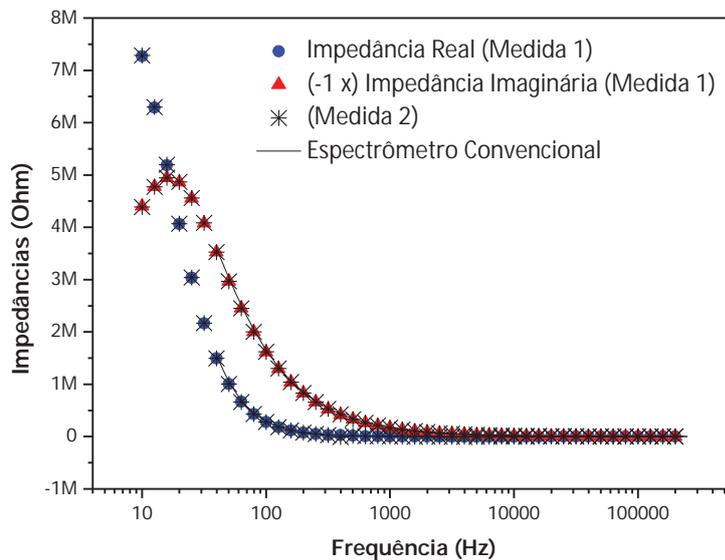


Figura 2.1-6: Circuito 2 (RC paralelo: $R=9,7\text{ M}\Omega$ e $C=1\text{ nF}$), utilizado para a validação do sistema de medida.

Circuito 3: *RC* paralelo. Componentes: $R=1\text{ M}\Omega$ e $C=0,33\text{ nF}$. Resistor de Medida: $R_M=10\text{ k}\Omega$.

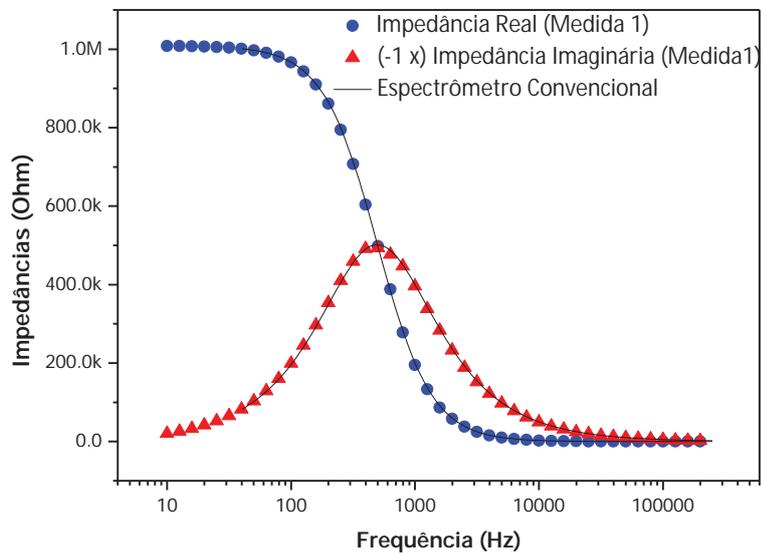


Figura 2.1-7: Circuito 3 (*RC* paralelo: $R=1\text{ M}\Omega$ e $C=0,33\text{ nF}$), utilizado para a validação do sistema de medida.

Circuito 4: *RC* paralelo. Componentes: $R=97\text{ M}\Omega$ e $C=2,4\text{ pF}$. Resistor de Medida: $R_M=2\text{ M}\Omega$.

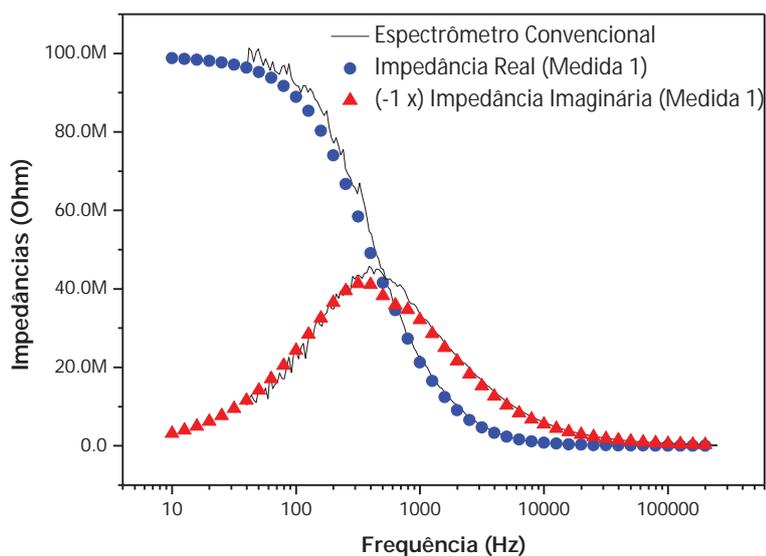


Figura 2.1-8: Circuito 4 (*RC* paralelo: $R=97\text{ M}\Omega$ e $C=2,4\text{ pF}$), utilizado para a validação do sistema de medida.

Circuito 5: Resistor. Componente: $R=2\text{ M}\Omega$. Resistor de medida: $R_M=10\text{ k}\Omega$.

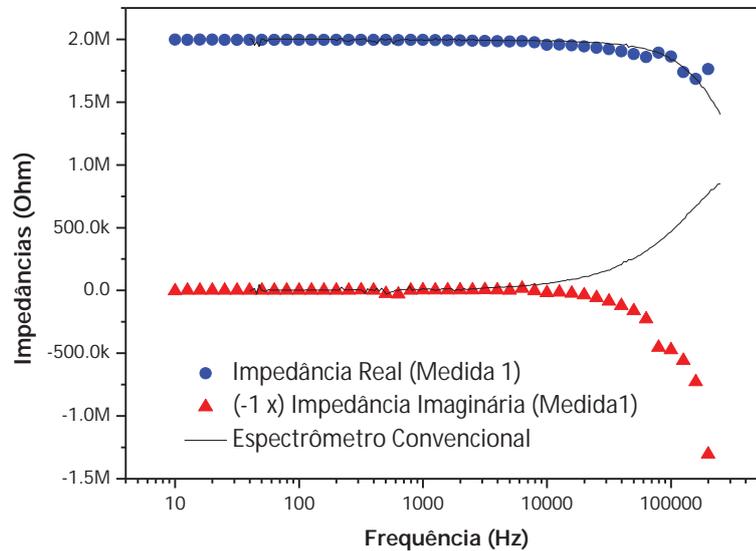


Figura 2.1-9: Circuito 5 ($R=2\text{ M}\Omega$), utilizado para a validação do sistema de medida.

Pelas medidas apresentadas, verifica-se que o nosso instrumental quando empregado para medir sistemas que respondem como um circuito RC paralelo, cuja capacitância possui um valor maior ou igual a $0,4\text{ nF}$, apresentará resultados muito bons. Isto está explicitado através das medidas referentes aos Circuitos 1, 2 e 3 (**Figura 2.1-5**, **Figura 2.1-6** e **Figura 2.1-7**).

Para sistemas RC em paralelo, cuja capacitância seja menor que $0,4\text{ nF}$ e sistemas que respondem como RC em série ou mesmo próximo a somente um resistor, o nosso sistema de medida já não apresenta resultados tão satisfatórios. Isto está evidente nas medidas dos Circuitos 4 e 5 (**Figura 2.1-8** e **Figura 2.1-9**). Tais resultados sugerem que o sistema de medida precisa ser representado por um circuito mais complexo.

Como as amostras que serão estudadas em nosso grupo de pesquisa tratam-se de diodos emissores de luz que respondem basicamente como um circuito RC em paralelo, cuja resistência é da ordem de $25\text{ k}\Omega$ e a capacitância é da ordem de $1,5\text{ nF}$ (quando alimentadas por uma tensão da ordem de $DC= 5,5\text{ V}$), suas medidas de impedância elétrica pelo nosso sistema devem ser confiáveis.

A **Figura 2.1-5** e a **Figura 2.1-6**, também evidenciam que a nossa montagem instrumental é altamente satisfatória quanto à questão da reprodutibilidade das medidas. Essa reprodutibilidade está evidente através das curvas (Medida 1 e Medida 2) presentes nas figuras mencionadas, uma vez que estas foram realizadas em diferentes momentos.

2.1.6 Descrição da Amostra de Estudo

Com a finalidade de validar o sistema de EIE-AC na Presença de Campo Magnético quanto a ação de um campo magnético, utilizou-se um diodo orgânico emissor de luz (OLED) à base da molécula de Alq3 (tris-8(hidroxiquinolinolato) de alumínio) como amostra de estudo, uma vez sabido que este dispositivo apresentava o efeito de magnetoresistência em regime DC [2].

Os semicondutores orgânicos baseados na molécula de Alq3 são amplamente utilizados para dispositivos emissores de luz e também são os mais referenciados quanto à exibição do efeito de magnetoresistência [56-59].

Esse OLED de medida foi gentilmente sedido pelo Prof. Dr. L. Zuppiroli².

A **Figura 2.1-10** exemplifica a estrutura química das moléculas constituintes desse dispositivo de medida, juntamente com um esquema de sua configuração física.

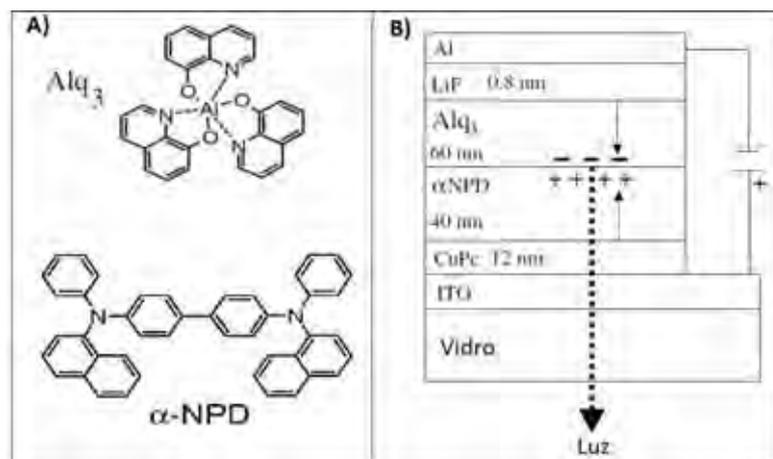


Figura 2.1-10: A) Estrutura química das moléculas de Alq₃ e α-NPD que constituem o OLED de medida. B) Configuração física do OLED de medida.

A **Figura 2.1-11** apresenta a estrutura e os níveis de energia do referido OLED de medida, os quais foram determinados num trabalho passado em parceria com o professor C.F.O. Graeff [2].

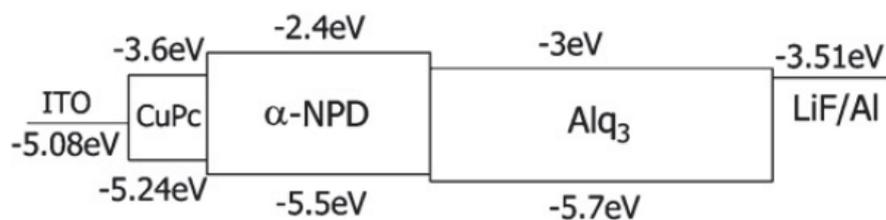


Figura 2.1-11: Estrutura e níveis de energia do OLED à base da molécula de Alq₃ [2].

² Prof. Dr. L. Zuppiroli. Laboratoire d'optoelectronique des matériaux moléculaire, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Lausanne – Switzerland.

Através da **Figura 2.1-10** e da **Figura 2.1-11**, tem-se que a configuração física desse OLED é dada por: [cátodo / camada transportadora de elétrons (ETL) / camada transportadora de buracos (HTL) / ânodo]; onde, o cátodo é composto pelo substrato de ITO (Óxido de Estanho e Índio) coberto por uma fina camada (12 nm) de Ftalocianina de Cobre (CuPc); o ânodo é composto por uma fina camada (0,8 nm) de Fluorureto de Lítio (LiF) com um contato elétrico de Alumínio; uma camada (40 nm) de α -NPD (N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)-1,1'-bifenil-4,4-diamina) é utilizada como HTL e uma camada de Alq3 (60 nm) como ETL e camada emissora de luz.

Este dispositivo encontra-se encapsulado a vácuo dentro de um tubo de medida utilizado em espectrômetros de EPR e o contato elétrico com o meio externo é realizado por intermédio de fios muito finos.

Como característica elétrica dos diodos, as suas curvas de *Corrente versus Tensão* ($I \times V$) são parábolas, resultantes do comportamento da corrente limitada por carga espacial (SCLC). De maneira a poder verificar o comportamento elétrico do OLED de medida, esta medição foi realizada com o equipamento SourceMeter (Keithley 2400C).

Para manter o mesmo padrão das medidas de EIE-AC na Presença de Campo Magnético (apresentadas na **seção 3.1**), a medida de $I \times V$ foi realizada com o OLED estando-se associado em série com uma resistência de 100 Ω . Essa medida consistiu com o sinal de tensão variando-se de 0 V até 6 V, numa taxa de 10 mV/s.

A **Figura 2.1-12** apresenta a referida curva $I \times V$ do OLED de medida.

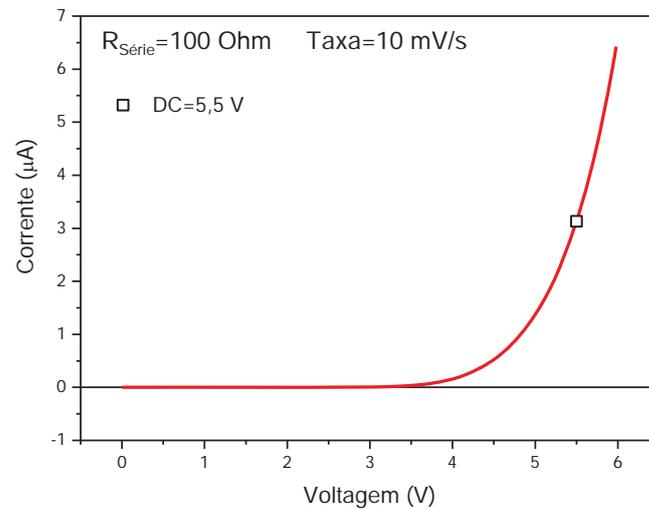


Figura 2.1-12: Curva “Corrente versus Voltagem” do OLED de medida.

Como se percebe, os valores de corrente elétrica entram num regime de ascensão em aproximadamente 4 V, justamente onde se verifica visualmente que esse dispositivo começa a emitir uma luz verde. Nesta figura, também encontra-se representado o ponto correspondente à tensão de 5,5 V, o qual foi o valor de tensão de referência para as medidas de EIE-AC na Presença de Campo Magnético realizadas com este dispositivo. Como é observado, esta tensão de 5,5 V implica num valor de corrente expressivo e também, é onde se constata visualmente uma intensidade luminosa significativa, os quais garantiram que este dispositivo se encontrasse em condições normais de funcionamento, o que era desejado para as medições do mesmo.

A **Figura 2.1-13** trata-se da curva de *Potência Luminosa versus Tensão* de um OLED idêntico ao utilizado neste trabalho. Esta curva foi obtida num trabalho passado coordenado pelo professor C.F.O. Graeff [32] e encontra-se adaptada.

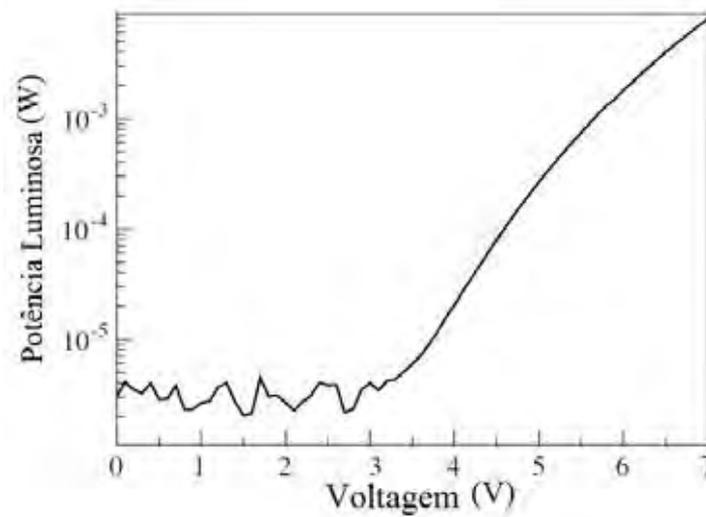


Figura 2.1-13: Curva “Potência Luminosa versus Voltagem” de um OLED idêntico ao utilizado neste trabalho, obtida por C.F.O. Graeff et al [32].

A **Figura 2.1-13** acaba por confirmar as proposições anteriores referentes ao regime de funcionamento do OLED de medida, uma vez que, verifica-se que para tensões acima de 3,5 V a potência da luz emitida por esse dispositivo começa a ter um aumento expressivo e para a tensão de 5,5 V (tensão utilizada na maioria das medições deste dispositivo) essa potência é de aproximadamente 1 mW, o que é coerente com a boa percepção visual observada durante as medições.

2.2 Ressonância Magnética Detectada Eletricamente

2.2.1 Instrumentos Constituintes do Sistema de Medida da RMDE

Abaixo encontram-se descritos os instrumentos constituintes e as suas funções diante do sistema de RMDE.

- **SourceMeter (Keithley 2400C):** responsável pela geração do sinal de voltagem DC destinado à alimentação da amostra mais o circuito de medida. Também realiza medições da corrente DC do sistema e registra os instantes de tempo dos pontos de medida através de seu cronômetro.
- **Gerador de Onda (Agilent 33220A):** destinado à geração de um sinal periódico no tempo, o qual é utilizado no processo de modulação do sinal de micro-ondas e no processo de Detecção Sensível à Fase para a obtenção do sinal de RMDE;
- **Amplificador Lock-in (Signal Recovery 7265):** responsável pela leitura do sinal de voltagem no resistor de medida, o qual traduz o sinal de RMDE e também pela leitura dos sinais de voltagem constantes (DC) utilizados na rotina de monitoramento da varredura do campo magnético do espectrômetro de EPR.

- **“Caixinha de Seleção”** com dupla funcionalidade. Trata-se da mesma caixinha de seleção integrante do instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético descrita na **seção 2.1.1**. A sua função no instrumental de RMDE é de promover a seleção da fonte de alimentação DC para o sistema de medida e também de propiciar a escolha do resistor de medida. Há a possibilidade de 12 escolhas de resistências com estas variando-se desde 1Ω até $1 G\Omega$, e também há a possibilidade de uma ligação direta com um condutor (sem resistência). Cada resistor após ser selecionado estará em série com a amostra e o restante do circuito de medida. A finalidade de se poder escolher um resistor para o processo de medição é a de propiciar uma melhor sensibilidade na detecção do sinal de tensão pelo amplificador lock-in.
- **Frequencímetro (Agilent 53181A)**: empregado na realização da leitura dos valores de frequência do sinal de micro-ondas. Tal monitoramento se mostra necessário para a obtenção de um valor preciso do fator espectroscópico g da amostra de estudo.
- **Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR MiniScope MS 300)**: responsável pela geração da condição de ressonância magnética da amostra de estudo.
- **Computador**: responsável pela interface remota entre os equipamentos constituintes. Neste sentido, foi desenvolvido um programa na plataforma Agilent VEE Pro 9.2, com o qual se controlam todas as etapas de uma medição e sua respectiva geração de dados.

2.2.2 Configuração Física do Instrumental da RMDE

Conhecidos os instrumentos constituintes do aparato da RMDE e as suas funções desempenhadas no mesmo, a **Figura 2.2-1** ilustra a configuração física desse instrumental.

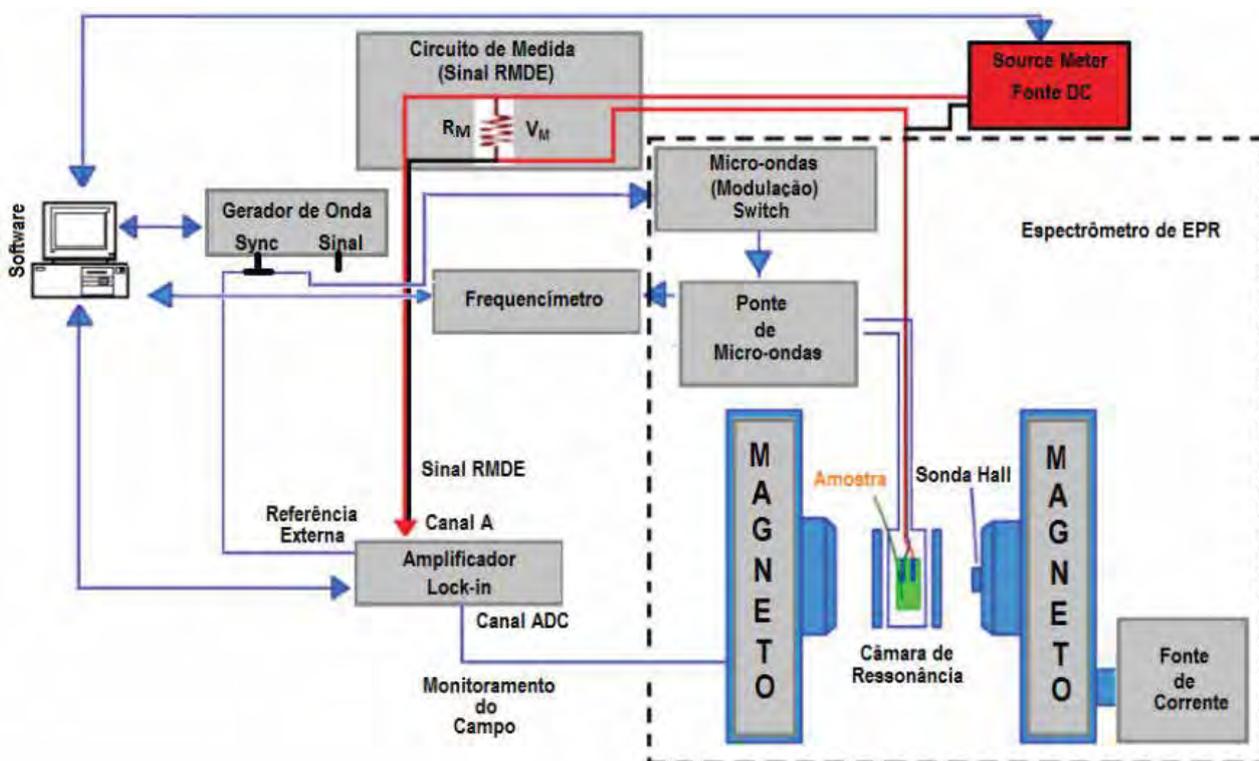


Figura 2.2-1: Configuração física do instrumental da técnica de RMDE.

Em tal configuração, percebe-se que a amostra é alocada dentro da câmara de ressonância do espectrômetro de EPR. Como já comentado, o espectrômetro de EPR é o responsável pela geração da condição de ressonância magnética da amostra de estudo. Neste instrumento encontram-se os eletroímãs (magnetos), os quais propiciam o Desdobramento Zeeman dos níveis de energia da amostra. Quando em operação, esses

magnetos realizam uma varredura de campo magnético, sendo que, na referida montagem, esta varredura é monitorada através da leitura do sinal de tensão sobre o canal ADC do amplificador lock-in, tal operação será descrita em detalhes na **seção 2.2.3**.

A outra parte responsável pela geração da condição de ressonância magnética se dá através do sistema de micro-ondas do espectrômetro de EPR. Esse sistema é o responsável por fornecer um sinal de micro-ondas à amostra de estudo, ofertando-se assim, a energia para que ocorram as transições dos spins entre os seus estados down e up (e vice-versa), consistindo-se os fenômenos de absorção e emissão estimuladas.

Na referida montagem, o sinal de micro-ondas será modulado através de um switch de absorção, o qual formatará o mesmo a uma onda quadrada. Tal processo de modulação é necessário, uma vez que, o sinal de RMDE é obtido a partir da Detecção Sensível à Fase, de modo que se consiga através desse método eliminar todos os sinais de interferências frente ao sinal de interesse.

O monitoramento do sinal de micro-ondas é obtido através do equipamento Freqüencímetro. Este equipamento realiza a leitura da frequência do sinal de micro-ondas antes e após a execução de uma medição, de modo a obter um valor mais preciso para a mesma, o qual determinará a obtenção do fator espectroscópico g da amostra de estudo através da equação **Eq. 1.2-1**.

Conectado à amostra encontram-se o equipamento SourceMeter (fonte DC) e o resistor de medida (R_M), sendo que todos esses elementos estão associados em série (vide **Figura 2.2-1**).

Nesta montagem, o equipamento SourceMeter fornecerá um sinal de tensão contínua (DC) à amostra mais o circuito de medida. Esse sinal de tensão é o responsável por estabelecer o estado de condução elétrica da amostra e, conseqüentemente, por determinar que a mesma se encontre num estado paramagnético quando na presença de um campo magnético externo.

O Gerador de Onda possui a função de gerar um sinal de tensão periódico no tempo. Nesta montagem, este sinal se encontra no padrão TTL é obtido através de seu canal Sync. Conectado a este canal se encontra um adaptador “T”, o qual oferta este mesmo sinal de tensão tanto à entrada de controle do switch de absorção presente no sistema de modulação do sinal de micro-ondas, quanto para o canal de referência do amplificador lock-in. Desta forma, o sinal de micro-ondas estará modulado com a mesma frequência e fase que se encontra o sinal de referência do amplificador lock-in.

O amplificador lock-in é o responsável pela medida do sinal de RMDE. Uma vez que o sinal de RMDE trata-se da variação da condutividade elétrica da amostra quando esta se encontra sob a condição de ressonância magnética, esta mesma variação é refletida na tensão de queda (V_M) do resistor de medida, pois este se encontra em série com a amostra. Esta tensão V_M é então lida através do canal A do amplificador lock-in, sendo que, a medida deste sinal é obtida pelo método de Detecção Sensível à Fase.

Neste método de detecção do sinal, o lock-in determinará a magnitude e a fase do sinal de interesse (o qual se encontra modulado devido à modulação da potência do sinal de micro-ondas) em relação ao sinal de referência oferecido em seu respectivo canal (vide **Apêndice A**).

Todos estes equipamentos e os processos envolvidos em uma medição da técnica de RMDE são controlados através de um programa escrito na plataforma Agilent VEE Pro 9.2 (vide **Apêndice C**).

2.2.3 Rotina de Monitoramento da Varredura do Campo Magnético do Espectrômetro de EPR

A RMDE é uma técnica espectroscópica onde a variável independente é a intensidade do campo magnético. Desta maneira, é inerente ao seu processo de medição o controle da varredura desse campo magnético.

Devido à política de privacidade de informação da empresa fabricante de nosso espectrômetro de EPR, não foi possível realizar o controle total do processo de varredura do campo magnético deste equipamento, uma vez que não se teve acesso aos comandos de operação remota do mesmo.

Como solução a este impasse, foi sugerida ao fabricante a possibilidade da instalação de uma placa de circuito, a qual informaria quando o processo de varredura do campo magnético se encontrasse operante ou não. É importante esclarecer que desta forma seria possível apenas o monitoramento indireto deste processo de varredura do campo magnético, uma vez que o mesmo seria controlado independentemente através da execução do programa original do espectrômetro de EPR.

Tal proposta foi acatada e a rotina de monitoramento do campo magnético se consiste da seguinte maneira:

A referida placa de circuito deve emitir continuamente um sinal de tensão contínua (DC) da ordem de cinco volts quando o processo de varredura do campo magnético não se encontra operante. Quando este processo de varredura se torna operante, então a mesma placa deixa de emitir o referido sinal de tensão contínua.

Estes sinais de tensão são então monitorados através do canal ADC do amplificador lock-in, o qual realiza tais leituras de maneira intermitente no tempo (vide **Figura 2.2-1**).

Através do registro desses sinais de tensão ao longo do tempo, é possível determinar o tempo inicial (t_i) e final (t_f) de cada varredura de campo magnético. Conhecendo-se estes tempos e os valores dos campos magnéticos inicial (B_i) e final (B_f), os quais são informados no programa do espectrômetro de EPR, é possível assim, não somente ter o monitoramento de cada varredura de campo magnético, mas também realizar a conversão de tempo em campo magnético.

Tendo que na referida montagem o campo magnético varia de forma linear com o tempo de execução de cada varredura, então o processo de conversão de tempo em campo magnético pode ser descrito através da função **Eq. 2.2-1**:

$$B(t) = \left(\frac{\Delta B}{\Delta t} \right) (t - t_i) + B_i. \quad \text{Eq. 2.2-1}$$

Sendo que, $\Delta B = B_f - B_i$, corresponde à diferença entre o valores de campo final (B_f) e inicial (B_i). De maneira idêntica se define a diferença Δt com relação à variável temporal (t).

Uma descrição mais detalhada sobre esta rotina de monitoramento da varredura do campo magnético e do processo de conversão de tempo em campo se encontra no **Apêndice C** sobre a descrição do programa do instrumental de RMDE.

2.2.4 Modulação do Sinal de Micro-ondas

Como foi comentado, o sinal de RMDE refere-se à variação relativa $\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)$ da condutividade elétrica (σ) da amostra quando esta se encontra sob a condição de ressonância magnética, sendo que esta variação é muito pequena $\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx 10^{-6}\right)$. Desta maneira, a sua detecção exige uma medida de alta sensibilidade e que seja capaz de seleccionar o referido sinal frente aos sinais de interferências, os quais são muitos, visto que o regime de condução é o de corrente contínua (DC).

Desta forma, o método de Detecção Sensível à Fase realizado pelo amplificador lock-in (vide **Apêndice A**) se mostra conveniente a tais propósitos. Para tanto, é necessário que a resposta do sistema (o sinal de RMDE) se encontre na mesma frequência que se encontra o sinal de referência utilizado para o referido processo de detecção síncrona do sinal.

Há duas possibilidades de se perturbar o sinal de RMDE, uma se dá através da modulação do campo magnético e a outra se dá através da modulação do sinal de micro-ondas; uma vez que, são somente estes os parâmetros determinantes da condição de ressonância magnética da amostra.

Inicialmente optou-se pela realização da modulação do campo magnético, haja vista que tal processo era o mais simples de ser realizado e que já era do conhecimento de nosso grupo de pesquisa. No entanto, quando da sua implantação no espectrômetro de EPR, deparou-se com uma limitação espacial à qual implicava que as espiras de modulação devessem se encontrar muito próximas aos eletroímãs. Tal fato invalidou a referida implantação, pois esses eletroímãs possuem um núcleo de ferro onde os seus dipolos magnéticos respondem justamente na faixa de frequência em que tais espiras iriam operar (em torno de 100 Hz).

Como consequência, foi necessária a realização da modulação do sinal de micro-ondas. Para isso, foi projetado um sistema que possibilitasse uma modulação perceptível do sinal de RMDE e que estivesse dentro dos parâmetros de funcionamento do espectrômetro de EPR.

A **Figura 2.2-2** ilustra tanto a configuração original do sistema de micro-ondas do espectrômetro de EPR quanto o esquema da adaptação do mesmo para a implantação do sistema de modulação do sinal de micro-ondas.

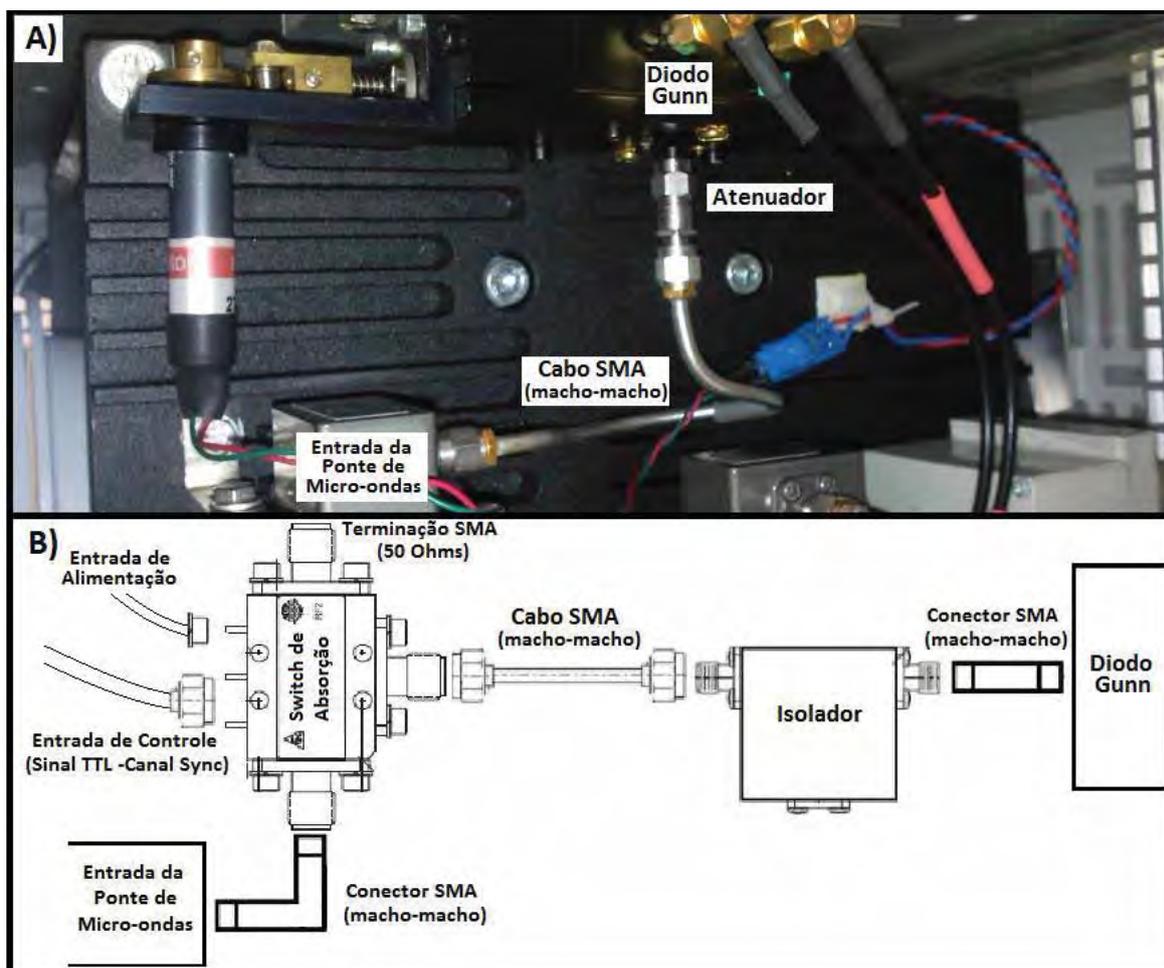


Figura 2.2-2: A) Foto do sistema original de micro-ondas do espectrômetro de EPR. B) Esquema da implantação do sistema de modulação do sinal de micro-ondas do espectrômetro de EPR.

Através da **Figura 2.2-2(A)**, percebe-se que na configuração original do espectrômetro de EPR o sinal de micro-ondas é originado a partir de um diodo Gunn. Este diodo oferta um sinal de micro-ondas cuja potência é dada por 23 dBm. Após a saída do diodo Gunn encontra-se conectado um atenuador de 3 dB. O sinal de micro-ondas resultante é direcionado à entrada da ponte de micro-ondas a partir de uma cabo específico com terminações SMA. Desconsiderando-se a perda de potência devido a este cabo, tem-se que a potência do sinal de micro-ondas na entrada da ponte de micro-ondas é dada por 20 dBm.

Na **Figura 2.2-2(B)**, referente à adaptação do sistema de micro-ondas para a implantação do sistema de modulação deste sinal, verifica-se que esta se dará pela retirada do atenuador de 3 dB e pela adição de um isolador e de um switch de absorção.

A função do isolador em tal sistema é de garantir que nenhum sinal refletido possa incidir sobre o diodo Gunn, evitando-se que este se danifique. Nesta adaptação, o referido isolador apresenta uma isolação de 22 dB caso haja algum sinal refletido.

O switch de absorção é o responsável pela modulação do sinal de micro-ondas; uma vez que este ora deixará passar o sinal em sua potência total ora deixará passar o sinal atenuado. Como resultado tem-se uma modulação da potência do sinal de micro-ondas na forma de uma onda quadrada.

Este switch de absorção pode trabalhar na faixa de frequência de DC até 20 GHz. Para a faixa de frequência situada em 9,5 GHz, a qual se refere ao sinal de micro-ondas de nosso espectrômetro de EPR, este componente consegue gerar uma isolação da ordem de 40 dB do sinal de entrada, o que é mais que suficiente para se ter um sinal modulado de RMDE perceptível.

Para a referida faixa de frequência de trabalho, os componentes switch e isolador apresentam uma perda de potência do sinal de 2,0 dB e 0,35 dB, respectivamente. Desta forma, desconsiderando-se as perdas de potência oriundas dos cabos e conectores, tem-se que a potência do sinal resultante na entrada da ponte de micro-ondas é dada por 20,65 dBm. Esse sinal possui um excesso de 0,65 dBm se comparado com a potência do respectivo sinal na configuração original do EPR. Consultado o fabricante a respeito desse excesso de potência na entrada da ponte de micro-ondas, o mesmo garantiu-se que este não era danoso ao sistema.

Em tal adaptação também era necessário que a especificação da potência do sinal de entrada no switch fosse respeitada. Esta não se mostrou problemática uma vez que a potência máxima admissível era dada por 27 dBm, sendo que a potência do sinal de micro-ondas da referida adaptação era dada por 22,65 dBm.

Para encontrar em funcionamento, o switch de absorção necessita ser alimentado por uma tensão de cinco volts. Esta tensão é fornecida através de um ponto de tensão interno do espectrômetro de EPR.

Quanto ao processo de chaveamento desse switch, este deve ser controlado através de um sinal de tensão que se encontre no padrão TTL. Na referida montagem este sinal é ofertado através do canal Sync do gerador de onda, o qual também oferecerá este mesmo sinal ao canal de referência do amplificador lock-in (vide **Figura 2.2-1**), de tal forma a possibilitar a realização da Detecção Sensível à Fase do sinal de RMDE.

3 Resultados e Discussão

3.1 Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético

3.1.1 Medidas de EIE-AC em Função do Tempo e Sem a Presença de Campo Magnético

As primeiras medidas realizadas no OLED à base da molécula de Alq₃, descrito na **seção 2.1.6**, trataram de medidas de espectroscopia de impedância elétrica sem o mesmo se encontrar sob a ação de um campo magnético externo. O objetivo neste momento era conhecer o comportamento de tais curvas quando o dispositivo de medida se encontrasse em condições normais de funcionamento e também analisar se tais curvas apresentavam uma dependência com o tempo de operação.

Esta primeira medição consistiu na medida de quatorze espectros de impedância elétrica realizadas consecutivamente. Em todas as medidas realizadas neste trabalho, cada espectro de impedância contemplou uma faixa de frequência de 10 Hz a 250 kHz. O sistema de medida (amostra mais o circuito de medida – **Figura 2.1-4**) foi submetido a um sinal de tensão constante de 5,5 V (DC=5,5 V) adicionado de um sinal de tensão alternada de 1 V_{pp} (AC=1V_{pp}); o resistor de medida utilizado possuía uma resistência de 100 Ω. Cabe comentar que a magnitude do sinal AC utilizado nas medições (AC=1 V_{pp}) não é tão satisfatória com a regra geral em que essa magnitude deve ser muito menor em comparação

à magnitude do sinal DC, no entanto, estamos seguros que o mesmo não é capaz de alterar significativamente os resultados obtidos.

Também é importante destacar que do primeiro até o último espectro medido, o sinal de tensão DC não foi interrompido. Tal procedimento ocorreu para todas as medições realizadas neste trabalho, quando estas consistiram da medida de vários espectros de impedância. Este fato, como foi comentado, é para assegurar que a amostra se encontrasse num mesmo estado de condução elétrica.

A **Figura 3.1-1(A)** e a **Figura 3.1-2(A)** apresentam, respectivamente, as curvas de impedância real e imaginária para quatro dos quatorze espectros medidos em função do tempo.

Para se ter uma análise das variações das impedâncias em função do tempo, calculou-se o que denominaremos de impedância relativa (ΔZ). Esta foi definida como

$$\Delta Z(t) = \frac{I(t)}{I_0}, \text{ onde } I(t) \text{ é o valor da impedância no instante de tempo } (t), \text{ o qual refere-se}$$

a uma dada medida de espectroscopia, e I_0 é o valor da impedância em $t = 0s$, referente ao primeiro espectro de impedância medido. A **Figura 3.1-1(B)** e a **Figura 3.1-2(B)** apresentam estas impedâncias relativas (real e imaginária) em função do tempo e para as frequências de 19,952 Hz, 3981 Hz e 19952 Hz.

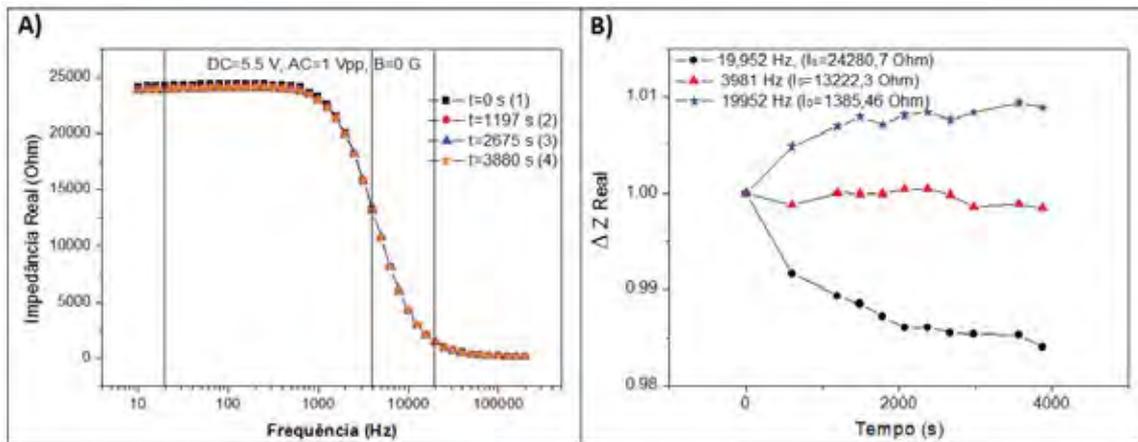


Figura 3.1-1: A) Curvas de EIE-AC referentes às $Re[Z^*]$ em função do tempo. B) Impedância Real Relativa (Δ) em função do tempo para as frequências de 19,952 Hz, 3981 Hz e 19952 Hz.

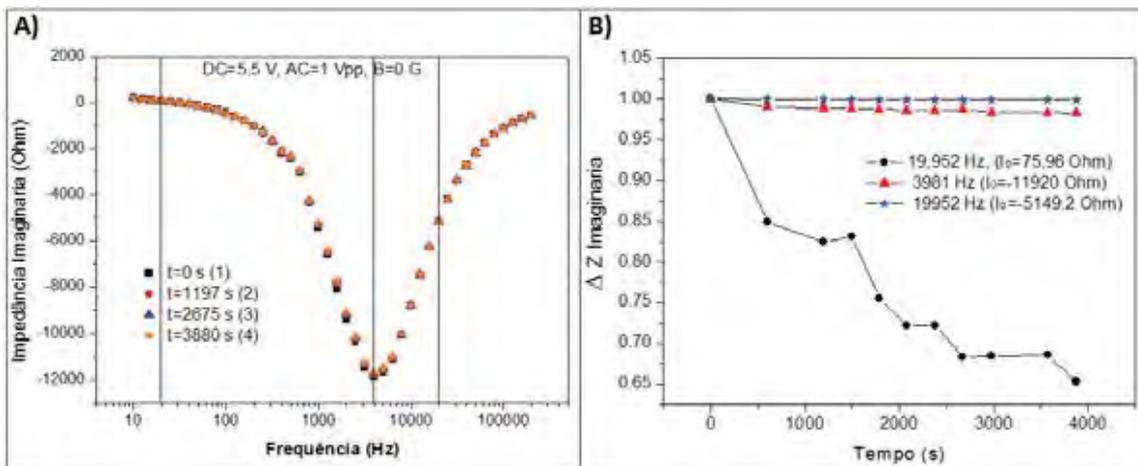


Figura 3.1-2: A) Curvas de EIE-AC referentes às $Im[Z^*]$ em função do tempo. B) Impedância Imaginária Relativa (Δ) em função do tempo para as frequências de 19,952 Hz, 3981 Hz e 19952 Hz.

Através destas figuras verificou-se que há variações das impedâncias em função do tempo e que estas variações são diferentes para cada frequência. Apesar destas variações serem pequenas, estas devem ser consideradas quando no caso do estudo das variações das impedâncias devido à presença de um campo magnético.

De maneira a analisar o comportamento das curvas de impedância da amostra, pensou-se em representar o comportamento elétrico da mesma através de um circuito equivalente. De acordo com os formatos de curvas observados na **Figura 3.1-1(A)** e na **Figura 3.1-2(A)**, primeiramente optou-se por fazer o ajuste considerando-se que a amostra respondesse como um circuito equivalente RC em paralelo. Para isso, utilizou-se das equações teóricas **Eq. 1.1-9** e **Eq. 1.1-10** para a rotina de ajuste, com a qual determinou-se a resistência e a capacitância de cada circuito equivalente referente a cada espectro de impedância medido. A intenção era verificar como que tais grandezas, resistência e capacitância, poderiam estar variando em função do tempo.

A **Figura 3.1-3** e a **Figura 3.1-4** ilustram, respectivamente, as curvas de impedâncias real e imaginária juntamente com a respectiva curva de ajuste para a medida (1) obtida em $t = 0s$.

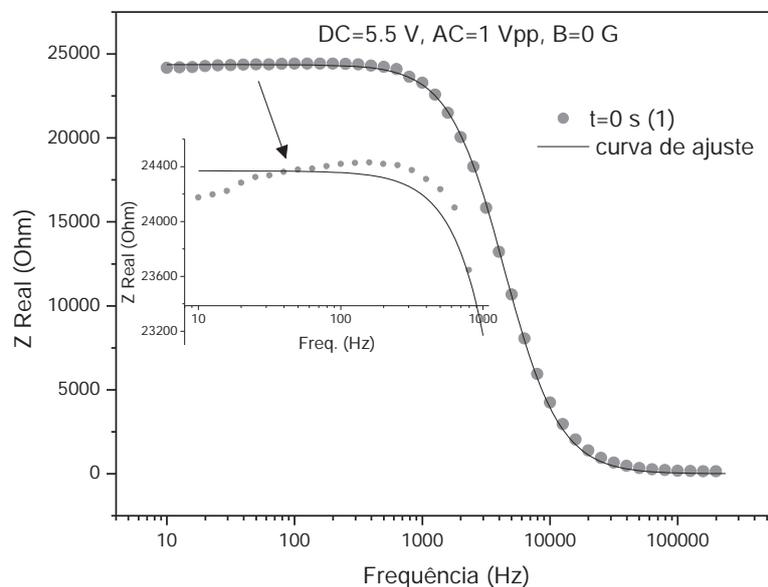


Figura 3.1-3: Curva de ajuste para os pontos de impedância real (medida (1)), supondo-se que o comportamento elétrico da amostra seja representado por um circuito equivalente RC paralelo. A região em destaque evidencia a faixa de frequência onde a curva de ajuste não representa o comportamento da curva experimental.

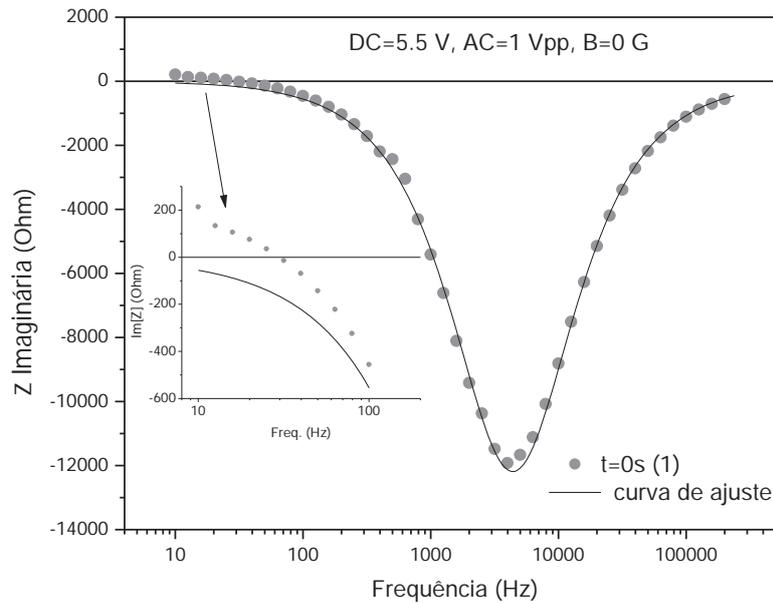


Figura 3.1-4: Curva de ajuste para os pontos de impedância imaginária (medida (1)), supondo-se que o comportamento elétrico da amostra seja representado por um circuito equivalente *RC* paralelo. A região em destaque evidencia a faixa de frequência onde a curva de ajuste não representa o comportamento da curva experimental.

Pode-se notar que a representação do comportamento elétrico da amostra através de um circuito equivalente *RC* paralelo mostrou-se satisfatória.

As curvas de ajuste não só foram importantes por nos mostrar que a amostra pode ser representada através de um circuito *RC* paralelo, mas também porque nos evidenciou que em baixas frequências, entre 10 Hz e 100 Hz, a amostra possui um comportamento diferente. Tais disparidades ocorrem em ambas as curvas de impedância e estão ilustradas em destaque na **Figura 3.1-3** e na **Figura 3.1-4**.

O fato da curva de impedância imaginária apresentar valores positivos despertou maior inquietação, uma vez que tal característica é uma resposta elétrica de caráter indutivo (ver **Figura 1.1-2**) pelo sistema.

Contudo, tal comportamento já foi reportado na literatura para dispositivos iguais e semelhantes a este, onde se constatou que a capacitância assume valores negativos numa dada faixa de frequência, o que ficou conhecido por fenômeno de capacitância negativa [60-65].

De modo a comprovar a ocorrência do fenômeno de capacitância negativa em nossas medidas, os espectros de impedância elétrica foram convertidos em espectros de admitância.

A admitância (Y) é definida como o inverso da impedância (Z). Desta forma, como a nossa amostra responde como um circuito RC paralelo, onde $\left(\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}\right)$, tem-se que a admitância será dada por: $(Y = G + iB)$, onde, $G = 1/R$ é a condutância e $B = 2\pi fC$ é a susceptância. A partir da susceptância pode-se determinar a capacitância (C) como uma função da frequência (f).

A **Figura 3.1-5** apresenta o comportamento da capacitância como uma função da frequência e da tensão DC de alimentação. Cada curva desta figura resulta da medida de um espectro de impedância elétrica com a nossa amostra submetida a um valor de tensão DC. Tais medidas foram realizadas sob a presença de um campo magnético de 55 G.

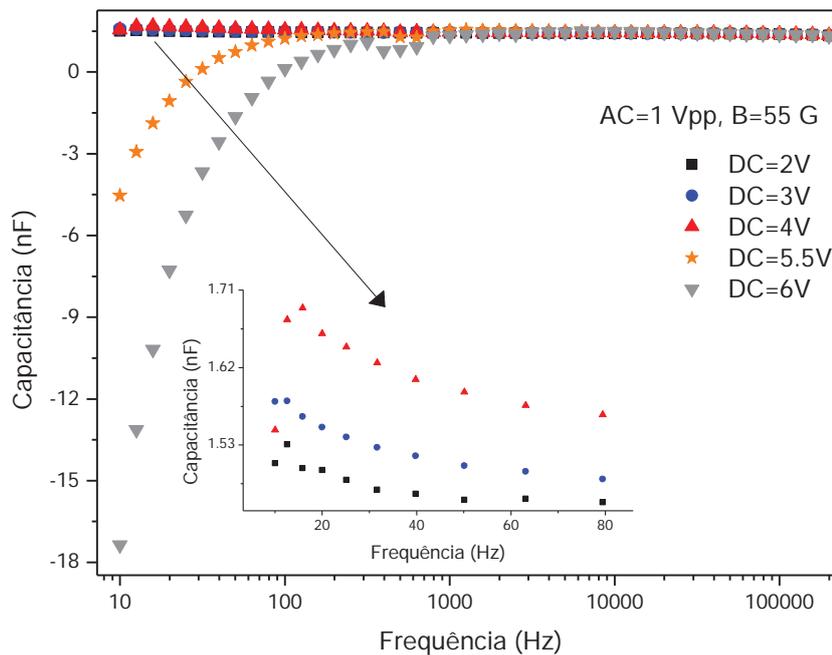


Figura 3.1-5: Comportamento da capacitância em função da frequência para diferentes valores de tensão DC. Em destaque, encontram-se tais comportamentos referentes aos valores de tensão de 2 V, 3 V e 4 V, para a faixa de frequência compreendida entre 10 Hz e 80 Hz.

A **Figura 3.1-5** nos evidencia que para as tensões de 5,5 V e 6 V a capacitância assume valores negativos e expressivos na faixa de frequência estabelecida entre 10 Hz e 100 Hz. Esta faixa de frequência corresponde justamente à região onde as curvas de impedância mostradas na **Figura 3.1-3** e na **Figura 3.1-4** apresentam um comportamento anômalo.

Outro fato a ressaltar é que tal fenômeno de capacitância negativa foi observado para os valores de tensão contínua de 5,5 V e 6 V, os quais determinaram a amostra se encontrar em seu estado emissivo.

De acordo com a literatura citada anteriormente, o fenômeno de capacitância negativa parece ocorrer somente quando há a injeção de dois portadores e está associado com processos de recombinação.

Embasado na literatura e referindo-se à nossa amostra, uma explicação para este fenômeno é que: em resposta a um campo elétrico aplicado, os buracos atravessam a camada de α -NPD acumulando-se na interface α -NPD /Alq3. Uma vez que a mobilidade dos buracos na camada de α -NPD é maior que a dos elétrons na camada de Alq3, tem-se um tempo para que ambos portadores se recombinem. Após a recombinação há uma alteração na distribuição de cargas nesta região causando uma defasagem na corrente, em relação ao sinal AC, resultando-se num comportamento indutivo da amostra.

Depois de encontrada uma explicação fundamentada para o fenômeno descrito anteriormente, deu-se continuidade na avaliação do comportamento das curvas de impedância elétrica em função do tempo de operação. Constatado que o circuito RC paralelo descreve o comportamento elétrico da amostra de maneira satisfatória, então o passo seguinte foi a determinação dos valores de resistência e capacitância equivalentes para cada um dos quatorze espectros medidos em tempos diferentes, sem a amostra estar na presença de campo magnético.

A **Figura 3.1-6** e a **Figura 3.1-7** apresentam, respectivamente, a resistência e a capacitância do circuito equivalente para cada espectro de medida obtido num determinado instante de tempo. Juntamente com esses dados estão apresentadas as suas respectivas variações relativas $\Delta(F_1(t=0), F_i(t))$. Este parâmetro foi definido matematicamente por:

$$\Delta(F_1(t=0), F_i(t))(\%) = \frac{(F_i(t) - F_1(t=0)) * 100}{F_1(t=0)}, \quad \text{Eq. 3.1-1}$$

onde: $F(t)$ é o valor de um parâmetro dependente do tempo t (neste caso são as resistências e capacitâncias equivalentes); o sub-índice (1) remete-se ao primeiro espectro de medida obtido em $t=0s$ e o sub-índice (i) remete-se aos demais espectros obtidos consecutivamente.

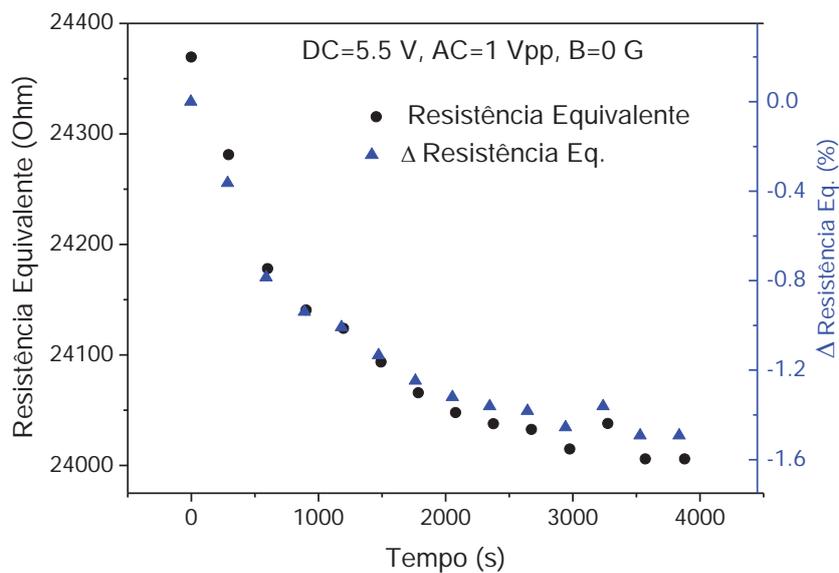


Figura 3.1-6: Valores de Resistência Equivalente obtidos em função do tempo e suas respectivas variações relativas (Δ), tendo-se como referência o valor de resistência equivalente obtido do primeiro espectro de impedância medido.

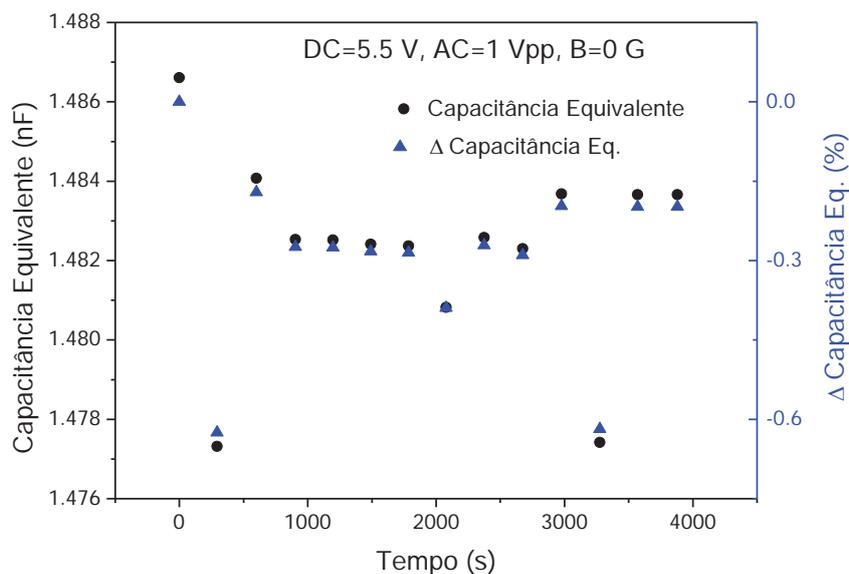


Figura 3.1-7: Valores de Capacitância Equivalente obtidos em função do tempo e suas respectivas variações relativas (Δ), tendo-se como referência o valor de capacitância equivalente obtido do primeiro espectro de impedância medido.

Comparando a **Figura 3.1-6** com a **Figura 3.1-7**, percebe-se que uma maior variação ocorre para os valores de resistência equivalente devido ao efeito temporal, apesar destas variações serem pequenas. Além disso, a variação dos valores de resistência equivalente parece seguir uma tendência natural de caráter exponencial. Com relação aos valores de capacitância, além desses apresentarem ínfimas variações relativas, não há nenhuma dependência dos mesmos com o tempo, apenas se verifica uma dispersão em seus valores.

3.1.2 Fenômeno de Magneto-Impedância

De maneira a analisar a influência do campo magnético no comportamento elétrico da amostra, medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas na presença de campos magnéticos com intensidades de 500 G, 1000 G e 4500 G.

Assim como está exemplificado no **Apêndice B** sobre a descrição do programa computacional desta técnica, para cada escolha de campo magnético a ser aplicado sobre a amostra os espectros de impedância real e impedância imaginária são determinados por inteiros sob a influência deste campo.

Uma questão a ser considerada na realização de tais medidas é o fato que a amostra apresenta variações em suas impedâncias decorrentes do tempo de operação à qual esta é submetida. Estas variações estarão intrinsecamente adicionadas aos efeitos que um campo magnético pode causar no comportamento elétrico da mesma. Assim, para avaliar com maior clareza apenas o efeito que o campo magnético pode causar em tais impedâncias é necessário ter o monitoramento de como estas evoluem unicamente devido ao tempo para poder levá-la em consideração.

A alternativa encontrada para esta questão foi a realização de medidas efetuadas sob a presença de um determinado valor de campo intercaladas com medidas sem a presença de campo magnético [2]. Este procedimento propiciará dois “históricos” de medidas: um, o qual conterà o registro das variações das impedâncias devido ao tempo e, o outro, o qual conterà o registro das variações das impedâncias devido ao tempo e à ação do campo magnético. Desta forma, calculando-se a “diferença” pode-se olhar apenas para os efeitos do campo sobre o comportamento elétrico da amostra.

A **Figura 3.1-8** e a **Figura 3.1-9** evidenciam, respectivamente, a variação da impedância real e a variação da impedância imaginária devido a apenas a ação do tempo e devido à ação do tempo mais a ação do campo magnético.

Em relação a estas figuras, cada ponto representado por um triângulo refere-se à medida de um espectro de impedância realizada sem a presença de um campo magnético. No entanto, como o nosso espectrômetro de EPR após estar ligado sempre manterá um valor de campo magnético, este foi mantido para o seu menor valor ($B=55$ G), o qual será o campo de referência para todas as demais medidas. Estes pontos (os triângulos) “trazem” consigo o registro das variações das impedâncias (real ou imaginária, conforme for o caso) devido somente a ação do tempo.

Do outro lado, cada ponto representado por uma “bolinha” refere-se à medida de um espectro de impedância realizada sob a ação de um dado valor de campo magnético. Estes pontos (as bolinhas) registram as variações das impedâncias devido ao efeito do tempo e do campo magnético.

Desta forma, ajustando-se uma função (ou uma interpolação) que contenha os pontos representados pelas bolinhas (os quais carregam o efeito do tempo mais o efeito do campo) e uma outra função (ou interpolação) que descreva os pontos representados pelos triângulos (os quais carregam o efeito do tempo) pode-se determinar a diferença entre estas curvas sob um mesmo valor de abscissa, que neste caso refere-se a um dado instante da medida. Isto é essencial, uma vez que encontrando-se no mesmo instante de medida, o efeito do tempo será o mesmo sobre o ponto representado pelo triângulo e o ponto representado pela bolinha.

Pode-se perceber que foi descrito que cada ponto refere-se à medida de um espectro de impedância, desta forma, se olharmos para a diferença entre estes espectros como um todo, seria muito trabalhoso. Neste sentido, em nossas medidas escolheram-se pontos específicos desses espectros para se observar os efeitos de campo magnético. Estes pontos específicos foram principalmente as frequências de 19,952 Hz; 3,981 kHz e 19,952 kHz.

Tais valores de frequências, conforme está exemplificado na **Figura 3.1-1(A)** e na **Figura 3.1-2(A)**, correspondem respectivamente às regiões onde se tem aproximadamente o valor máximo da impedância real, o valor máximo da impedância imaginária (em módulo) e onde os valores da impedância real e imaginária (em módulo) são próximos e pequenos.

Na literatura vem se tornando bastante frequente a reportagem de fenômenos referentes a Magneto-Resistência (MR), a qual se trata da variação da resistência elétrica de uma dada amostra sob a influência de um campo magnético, sendo que a referida amostra encontra-se alimentada por um sinal elétrico contínuo (DC). Neste mesmo sentido, mas tratando-se de campos alternados (AC), nós designamos a Magneto-Impedância Real (MI-Real) e a Magneto-Impedância Imaginária (MI-Imaginária) como sendo:

$$MI_{(Real/Imaginária)}(\%) = \frac{100 * (I_{(Real/Imaginária)}(B) - I_{(Real/Imaginária)}(B = 0))}{I_{(Real/Imaginária)}(B = 0)}. \quad \text{Eq. 3.1-2}$$

No entanto, como já mencionado, em nossas medições o campo magnético de referência foi de 55 G.

Em nossas medidas, como as ilustradas pela **Figura 3.1-8** e pela **Figura 3.1-9**, para cada ponto bolinha (que representa a ação do tempo mais a do campo magnético) foi calculado o respectivo valor de magneto-impedância. Para este procedimento, realizou-se a interpolação dos pontos triângulos (que representam a ausência do efeito de campo magnético) de modo a obter a diferença Δ entre ambos os comportamentos num mesmo instante de medida. Dessa forma, o valor de magneto-impedância (real/imaginária) resultante para uma dada frequência, consistiu do valor médio dos valores de magneto-impedância calculados em cada instante de tempo.

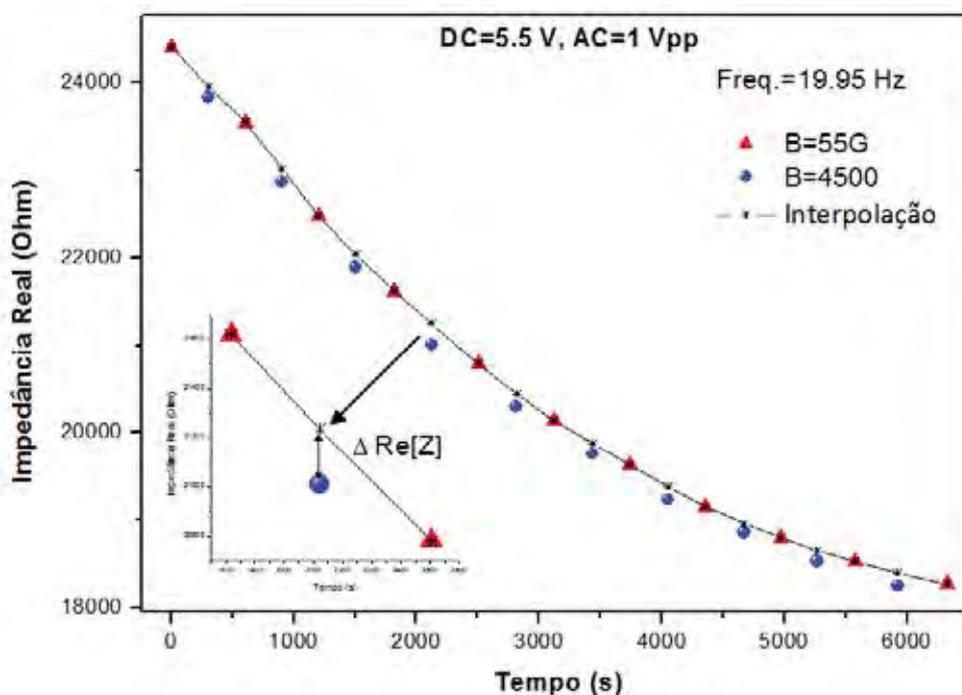


Figura 3.1-8: Comportamento da Impedância Real sob a influência do tempo e do campo magnético para a frequência de 19,95 Hz. A região em destaque mostra a variação $\Delta \text{Re}[Z]$ resultante da ação do campo magnético para um dado instante da medida. Os valores de $\Delta \text{Re}[Z]$ são obtidos utilizando-se uma interpolação e são empregados no cálculo da magneto-impedância real.

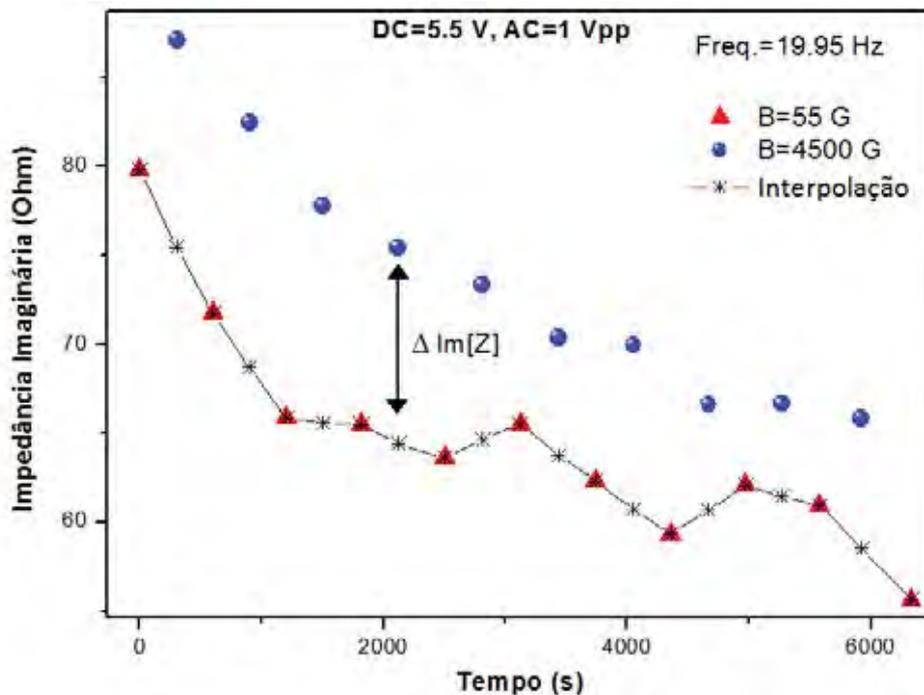


Figura 3.1-9: Comportamento da Impedância Imaginária sob a influência do tempo e do campo magnético para a frequência de 19,95 Hz. A região em destaque mostra a variação $\Delta \text{Im}[Z]$ resultante da ação do campo magnético para um dado instante da medida. Os valores de $\Delta \text{Im}[Z]$ são obtidos utilizando-se uma interpolação e são empregados no cálculo da magneto-impedância imaginária.

Para o estudo da influência do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias de nossa amostra, realizou-se uma medição onde primeiramente se desejou analisar a influência do campo de 4500 G. Nesta primeira etapa, foram realizadas dez medidas de espectroscopia de impedância na presença deste campo intercaladas com medidas de espectroscopia sob o campo de referência de 55 G.

Dando sequência a esta medição, a segunda e terceira etapas foram semelhantes à primeira, com a diferença que o campo aplicado na segunda etapa foi de 1000 G e o da terceira etapa foi de 500 G. Na quarta etapa da medição, a qual foi a última, retornou-se o campo de 4500 G, no entanto, realizaram-se cinco medidas na presença deste campo intercaladas com as medidas com o campo de referência.

Toda a medição descrita anteriormente sucedeu-se sem interrupções e o sinal de tensão DC sempre se manteve atuante.

Uma exemplificação de tal medição é dada pela **Figura 3.1-10** e pela **Figura 3.1-11**. Estas descrevem respectivamente, a variação que as impedâncias real e imaginária sofrem devido ao tempo e aos diferentes valores de campo magnético aplicados sobre a amostra. Neste caso, tais parâmetros foram observados para a frequência de 19,95 Hz.

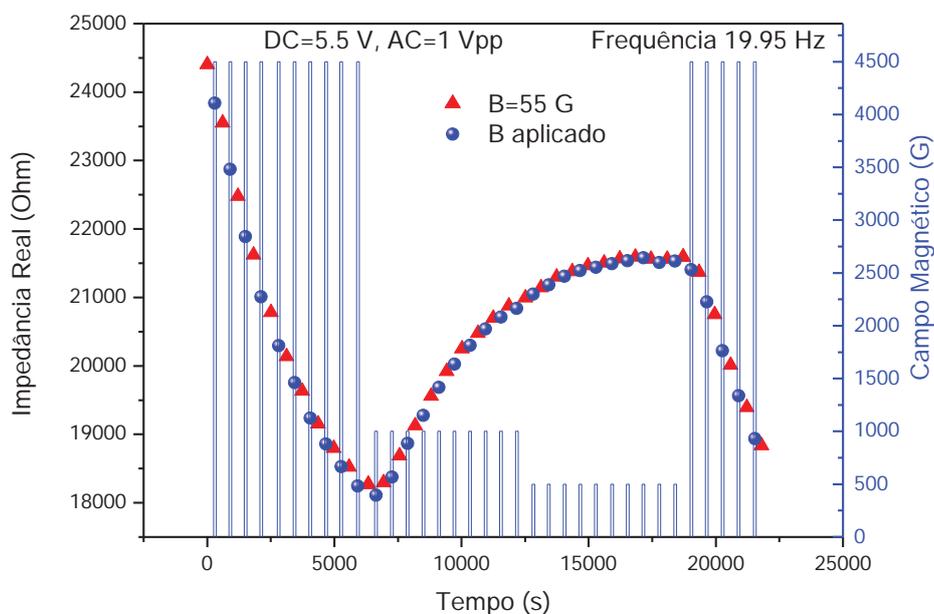


Figura 3.1-10: Variação da Impedância Real devido ao tempo e aos diferentes valores de Campo Magnético aplicados sobre a amostra para a frequência de 19,95 Hz.

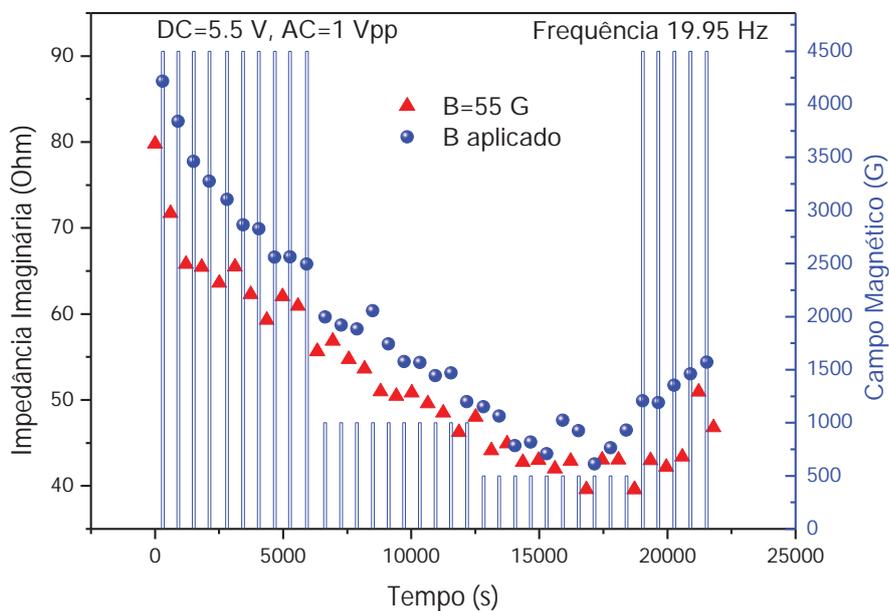


Figura 3.1-11: Variação da Impedância Imaginária devido ao tempo e aos diferentes valores de Campo Magnético aplicados sobre a amostra para a frequência de 19,95 Hz.

A partir da medição realizada, calcularam-se então as magneto-impedâncias para os campos de 500 G, 1000 G e 4500 G, nas frequências de 12,59 Hz; 19,95 Hz; 100 Hz; 3,981 kHz e 19,952 kHz conforme exposto na **Tabela 3.1-1**.

A **Figura 3.1-12** exemplifica os valores de magneto-impedâncias obtidos para os parâmetros descritos acima.

Tabela 3.1-1: Valores de Magneto-Impedância Real e Imaginária do OLED de medida.

Frequência (Hz)	Magneto – Impedância Real (%)			Magneto – Impedância Imaginária (%)		
	Campo Magnético (G)			Campo Magnético (G)		
	500 (10 pts)	1000 (10 pts)	4500 (15 pts)	500 (10 pts)	1000 (10 pts)	4500 (15 pts)
12,59	-----	-----	$-0,78 \pm 0,05$	-----	-----	10 ± 1
19,95	$-0,17 \pm 0,02$	$-0,39 \pm 0,04$	$-0,73 \pm 0,03$	7 ± 1	8 ± 1	14 ± 1
100,00	$-0,18 \pm 0,03$	$-0,39 \pm 0,05$	$-0,57 \pm 0,04$	1 ± 2	1 ± 2	-2 ± 2
3981,00	$-0,09 \pm 0,05$	$-0,0 \pm 0,1$	$-0,15 \pm 0,05$	$-0,09 \pm 0,09$	$-0,6 \pm 0,2$	$-0,58 \pm 0,08$
19952,00	$0,14 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,08$	$0,4 \pm 0,1$	$-0,01 \pm 0,01$	$-0,04 \pm 0,03$	$-0,07 \pm 0,04$

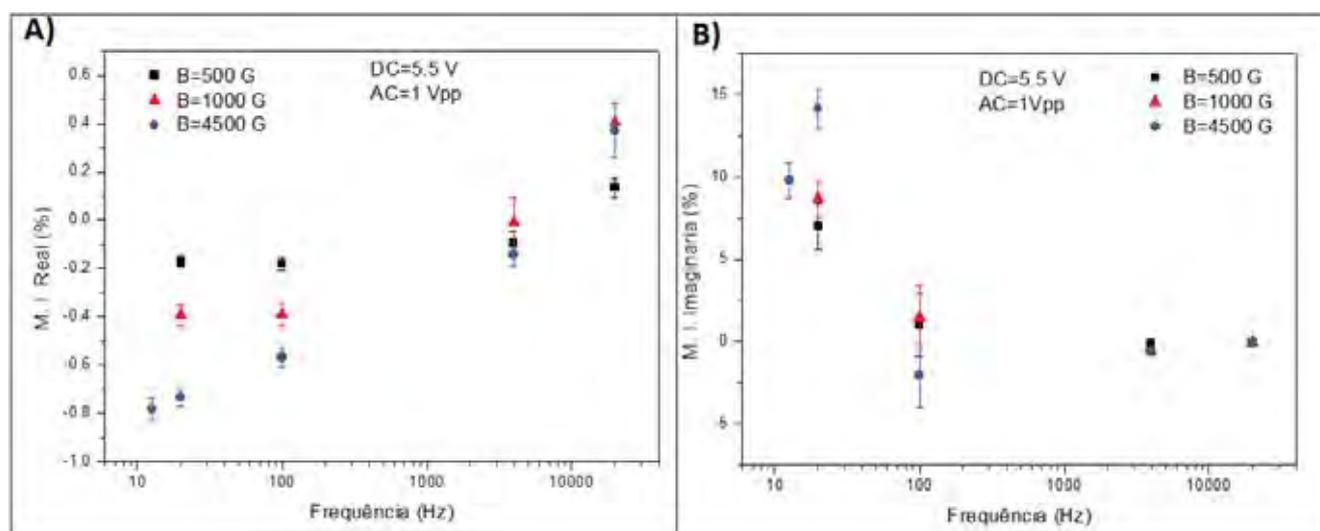


Figura 3.1-12: A) Magneto-Impedância Real em função da frequência e para diferentes valores de campo magnético. B) Magneto-Impedância Imaginária em função da frequência e para diferentes valores de campo magnético.

Através dos valores apresentados na Tabela 3.1-1 e da observação da Figura 3.1-12, pode-se notar que os valores mais expressivos de magneto-impedância ocorreram

referentes às impedâncias imaginárias e para baixas frequências, a qual observou-se um valor de 14% para a frequência de 20 Hz e para um campo de 4500 G. A **Figura 3.1-9** também é bastante esclarecedora quanto ao efeito de magneto-impedância, uma vez que se percebe o comportamento de aumento e diminuição da impedância imaginária alternadamente, relacionado com a presença ou não do campo magnético sobre a amostra.

Apesar de nosso método de medida apresentar um procedimento para desconsiderar possíveis variações do comportamento das impedâncias devido somente a atuação do tempo, não se tinha certeza de como estes comportamentos pudessem estar variando durante o tempo de coleta de cada espectro (da ordem de cinco minutos) e, então, um possível efeito associado à presença ou não de um campo magnético poderia ser devido apenas à ação deste pequeno intervalo de tempo.

De maneira a analisar as variações das impedâncias em curto prazo de tempo, realizaram-se três medições, onde, em cada uma dessas a frequência de oscilação do sinal elétrico AC foi mantida fixa num dado valor (Método da Frequência Fixa).

A rotina de aplicação do campo magnético para essas medições foi semelhante à apresentada na **Figura 3.1-8**, onde se aplicou por dez vezes um campo magnético de 4500 G intercalando-se com campos magnéticos de 55 G; a diferença consistiu na realização de medidas sem a presença de campo magnético anteriormente a essas etapas.

Para cada intervalo de atuação de um dado campo magnético (da ordem de cinco minutos), pontos de medida foram coletados a cada três segundos, resultando numa quantidade de aproximadamente 95 pontos para cada intervalo. Durante as mudanças de campo

magnético não se realizou a coleta de dados, uma vez que era necessário um intervalo de tempo da ordem de quarenta segundos para que o mesmo se estabilizasse em seu novo valor.

A **Figura 3.1-13** e a **Figura 3.1-14** exemplificam tais medições obtidas para as frequências de 19,95 Hz e 3,981 kHz, respectivamente.

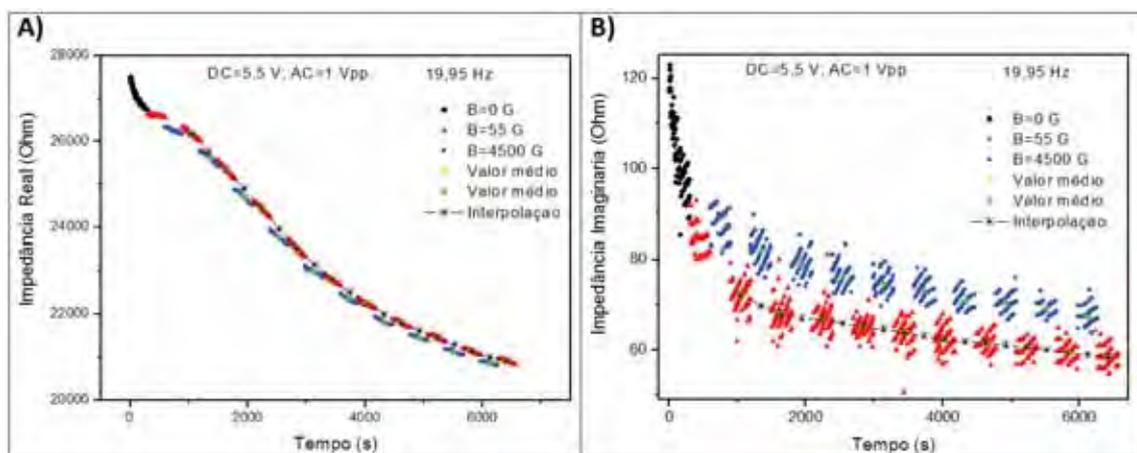


Figura 3.1-13: (A) Impedância Real. (B) Impedância Imaginária. Obtidas a partir do “Método da Frequência Fixa” para uma frequência de 19,95 Hz e na presença de campos magnéticos.

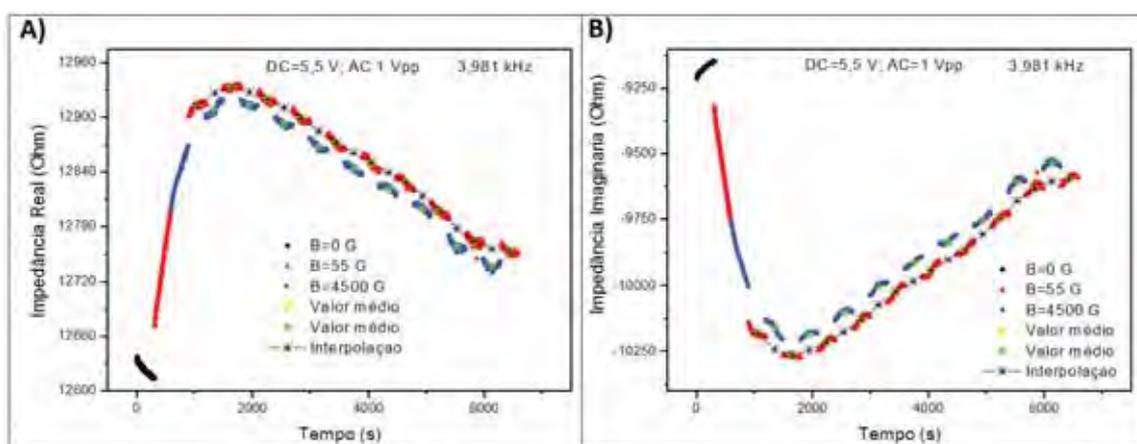


Figura 3.1-14: (A) Impedância Real. (B) Impedância Imaginária. Obtidas a partir do “Método da Frequência Fixa” para uma frequência de 3,981 kHz e na presença de campos magnéticos.

Através destas figuras se percebe que o OLED de medida possui uma rápida resposta frente à ação de um campo magnético. Tal fato é observado através dos deslocamentos em degraus ocorridos nas medidas de impedância. Assim, tal medição foi esclarecedora quanto à verificação do efeito de campo magnético sobre as impedâncias em curto prazo de tempo, o que denominamos de magneto-impedância.

Com a determinação dos valores médios de impedância referentes a cada intervalo de medida e a realização de interpolações (evidenciados na **Figura 3.1-13** e na **Figura 3.1-14**), calculou-se as respectivas magneto-impedâncias de acordo com o procedimento utilizado anteriormente.

A **Tabela 3.1-2** apresenta tais valores de magneto-impedâncias calculados para as frequências de 19,95 Hz; 3,981 kHz e 19,952 kHz juntamente com os respectivos valores de magneto-impedâncias obtidos através das medidas dos espectros de impedâncias (**Figura 3.1-10** e **Figura 3.1-11**) para o campo de 4500 G.

Tabela 3.1-2: Magneto – Impedância. Comparação dos Métodos de Medida.

Método de Medida	Magneto – Impedância Real (%) (B=4500 G)			Magneto – Impedância Imaginária (%) (B=4500 G)		
	Frequência (Hz)			Frequência (Hz)		
	19,95	3981,00	19952,00	19,95	3981,00	19952,00
Espectros (15 pts)	$-0,73 \pm 0,03$	$-0,14 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,1$	14 ± 1	$-0,58 \pm 0,08$	$-0,07 \pm 0,04$
Frequência Fixa (10 pts)	$-0,72 \pm 0,03$	$-0,135 \pm 0,005$	$0,40 \pm 0,03$	$15,8 \pm 0,3$	$-0,67 \pm 0,02$	$-0,097 \pm 0,006$

Através dos dados apresentados na **Tabela 3.1-2**, verificou-se que o método de obtenção da magneto-impedância através das medidas de espectros é satisfatório, uma vez que os valores de magneto-impedância calculados por este método se mostraram dentro da faixa dos respectivos valores determinados a partir do “Método da Frequência Fixa”.

3.1.3 Influência do Campo Magnético sobre a Capacitância da Amostra de Estudo

Com a verificação que o efeito de magneto-impedância é mais expressivo para a impedância imaginária e para baixas frequências, inicialmente imaginou-se que o mesmo pudesse resultar significativamente de um ou mais processos os quais são determinantes para o fenômeno de capacitância negativa.

No intuito de uma melhor compreensão para essa hipótese, determinou-se as curvas de “Capacitância versus Frequência” (obtidas a partir da susceptância) para cada um dos 21 espectros de impedância referentes à medição exemplificada pelas figuras **Figura 3.1-10** e **Figura 3.1-11**. Destes 21 espectros, dez foram obtidos com a amostra na presença de um campo magnético de 4500 G e os outros onze espectros com a amostra na presença de um campo magnético de 55 G.

De posse dessas curvas e de maneira similar aos cálculos de magneto-impedâncias realizados anteriormente, onde tomou-se todo o cuidado para desconsiderar a influência do tempo sobre o comportamento das impedâncias, calculou-se as diferenças ($C_{f_i}(t)[B = 4500G] - C_{f_i}(t)[B = 55G]$) entre as capacitâncias determinadas numa dada

frequência (f_i) e obtidas em diferentes instantes de tempo (t), com as quais se determinou o seu valor médio ($\Delta\text{Capacitância}_{(f_i)}$) para esta frequência.

A **Figura 3.1-15** exemplifica a variação da capacitância devido a influência do campo magnético de 4500 G em função da frequência. Neste gráfico, cada valor de $\Delta\text{Capacitância}_{(f_i)}$ corresponde ao valor médio de 21 diferenças obtidas em 21 instantes de tempo diferentes.

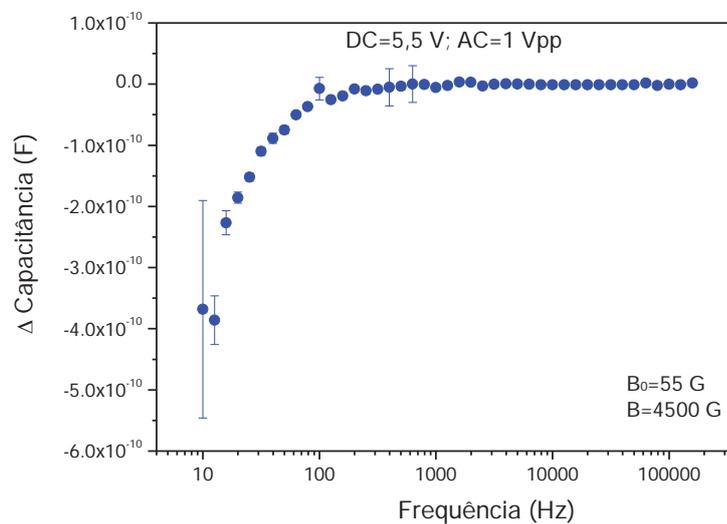


Figura 3.1-15: Curva “ $\Delta\text{Capacitância} \times \text{Frequência}$ ”. Análise da variação da capacitância do OLED de medida devido a influência do campo magnético de 4500 G obtida no domínio da frequência.

O resultado evidenciado na **Figura 3.1-15** mostra que quando a amostra se encontra na presença do campo magnético de 4500 G, a sua capacitância sofre uma diminuição de valor, sendo que tais variações só são percebidas em baixas frequências. A faixa de frequência onde tais variações são expressivas coincide justamente com a faixa de frequência onde o fenômeno de capacitância negativa é percebido (vide **Figura 3.1-5**). Tal

verificação reforça a hipótese que tais fenômenos podem estar associados através de processo(s) em comum(s).

3.1.4 Influência do Campo Magnético sobre as Curvas de Impedância da Amostra de Estudo

Através da observação da **Figura 3.1-10**, da **Figura 3.1-11** e de suas semelhantes obtidas para as demais frequências, deparou-se com um segundo efeito que o campo magnético exerce sobre o comportamento das impedâncias de nossa amostra.

Utilizando-se a **Figura 3.1-16** para exemplificação, percebe-se que para cada intensidade de campo magnético (representada por uma etapa da medição), as impedâncias da amostra se comportam segundo uma tendência característica relacionada a este valor de campo. Tal fato é reforçado quando o campo de 4500 G torna a ser aplicado depois de as etapas 2 e 3 serem executadas e as tendências no comportamento das impedâncias observadas na etapa 1 voltam a se repetir na etapa 4.

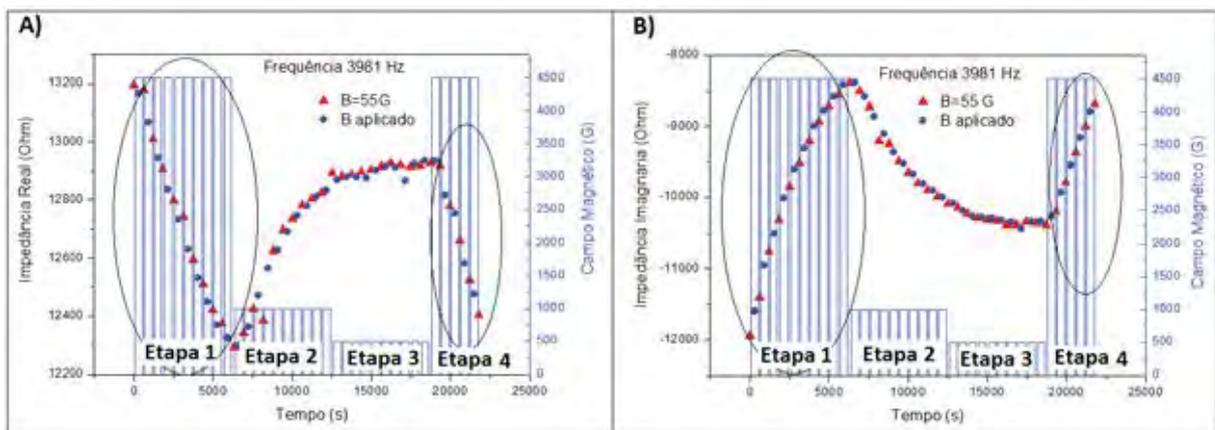


Figura 3.1-16: Tendências mantidas pela ação do campo magnético no comportamento das impedâncias. As regiões demarcadas, referentes às etapas 1 e 4, evidenciam a sistemática do comportamento das impedâncias devido a presença de um campo de 4500 G, mesmo tendo como intermediário as etapas 2 e 3.

Assim, tal observação levantou duas suposições:

- 1) Cada valor de campo magnético estaria determinando uma tendência característica no comportamento das impedâncias da amostra.
- 2) O campo magnético de 4500 G influencia uma tendência significativa no comportamento das impedâncias da amostra que quando este é alterado para intensidades menores, a amostra tende a voltar ao seu comportamento natural (etapas 2 e 3). Melhor dizendo, tais tendências nos comportamentos das impedâncias são mais expressivas quanto mais intenso for o campo magnético.

Em busca de um melhor entendimento sobre tais efeitos, realizou-se uma nova medição (medição “B”), a qual consistiu de três etapas. A primeira e terceira etapas foram respectivamente iguais à Etapa (1) e à Etapa(4) da medição anterior. A Etapa (2) ao invés de conter os campos magnéticos de 1000 G e 500 G, foi aplicado somente o campo de referência (55 G) durante a execução de 28 espectros de impedância.

A **Figura 3.1-17** consiste na exposição dos resultados das duas últimas medições descritas, uma vez que a finalidade desta é poder comparar se os campos de 500 G e 1000 G também determinam um comportamento específico e expressivo sobre as impedâncias das amostras. Nesta figura, os pontos indexados por (a) referem-se à primeira medição e os pontos indexados por (b) referem-se à última medição. Em ambas medições manteve-se os mesmos valores de DC=5,5 V, AC=1 Vpp e a resistência de medida foi de 100 Ω .

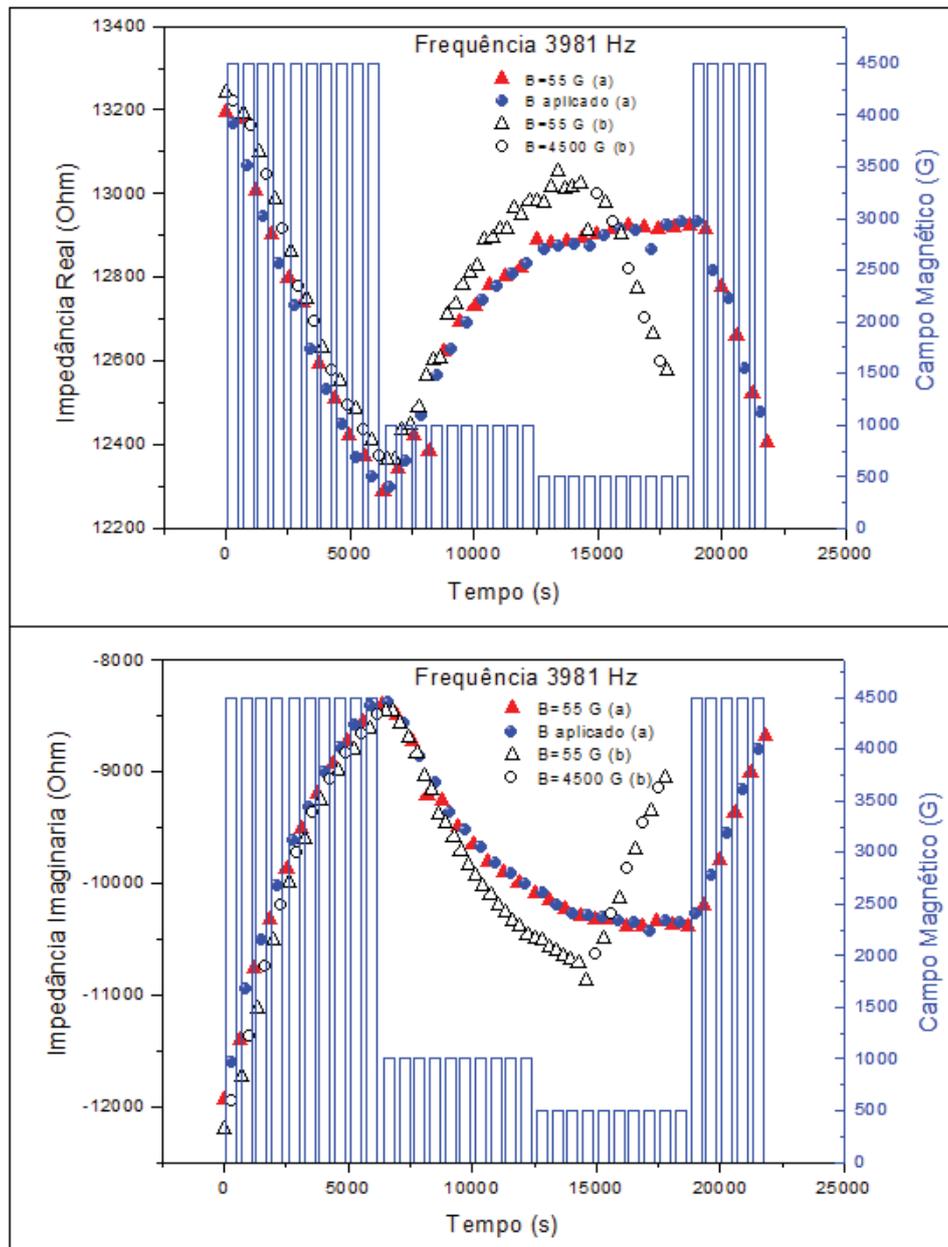


Figura 3.1-17: Comparação do efeito da intensidade do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias da amostra. Os índices (a) e (b) discriminam medições distintas. A medição referenciada pelo índice (b) foi realizada apenas sob a ação dos campos de 55 G e 4500 G.

Percebe-se através da **Figura 3.1-17** que os campos de 500 G e 1000 G não exercem influência significativa sobre o comportamento das impedâncias da amostra, uma

vez que uma tendência parecida é obtida quando a amostra se encontra constantemente sob a ação do campo de referência ($B=55$ G). Assim, concluiu-se que os comportamentos observados durante a presença da amostra sob a ação dos campos de 1000 G (Etapa 2) e de 500 G (Etapa 3) não são específicos a estes e parecem resultar principalmente de um processo de restituição ao comportamento natural pela amostra depois de sua exposição ao campo de 4500 G.

Para se ter idéia da influência do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias, a **Figura 3.1-18** e a **Figura 3.1-19** comparam, respectivamente, os comportamentos que as impedâncias real e imaginária apresentam quando a amostra não está na presença de um campo magnético (**Figura 3.1-18(A)** e **Figura 3.1-19(A)**) para quando a mesma se encontra sob a ação do campo de 4500 G intercalado com o de 55 G (**Figura 3.1-18(B)** e **Figura 3.1-19(B)**). Os dados apresentados na parte (A) dessas figuras, também se encontram representados na parte (B) das mesmas, de modo a poder comparar ambas as situações.

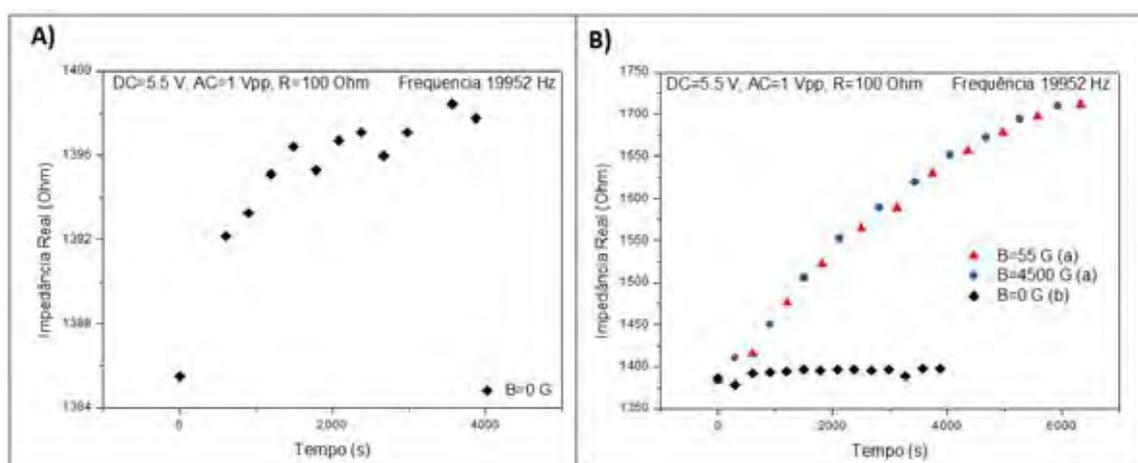


Figura 3.1-18: Comportamento da Impedância Real para a frequência de 19,952 kHz: **A)** quando a amostra não se encontra sob a ação de um campo magnético. **B)** quando a amostra se encontra sob a ação dos campos de 55 G e 4500 G, aplicados alternadamente. Os índices (a) e (b) discriminam medições distintas.

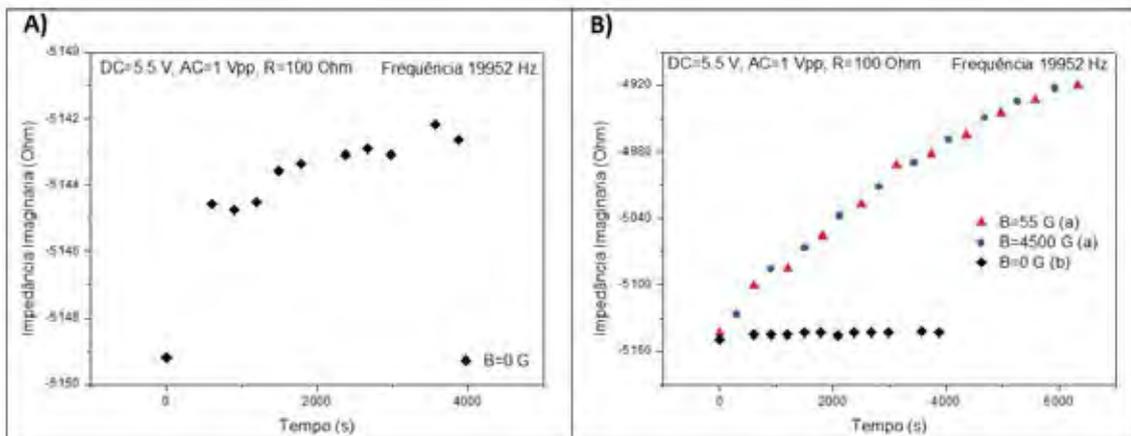


Figura 3.1-19: Comportamento da Impedância Imaginária para a frequência de 19,952 kHz: **A)** quando a amostra não se encontra sob a ação de um campo magnético. **B)** quando a amostra se encontra sob a ação dos campos de 55 G e 4500 G, aplicados alternadamente. Os índices (a) e (b) discriminam medições distintas.

Para todas as frequências analisadas (12,59 Hz; 19,95 Hz; 100,00 Hz; 3,981 kHz e 19,952 kHz) verificou-se que a presença do campo magnético de 4500 G influencia significativamente no comportamento da impedância real da amostra. Com relação à impedância imaginária, verificou-se que suas variações expressivas decorrentes da presença do campo magnético de 4500 G só começam a ser percebidas para frequências maiores que 20 Hz. Para frequências abaixo de 20 Hz, a presença do campo magnético não imprime grandes variações com relação ao do comportamento sem campo magnético; a **Figura 3.1-20** exemplifica esta situação ocorrida para a frequência de 19,95 Hz.

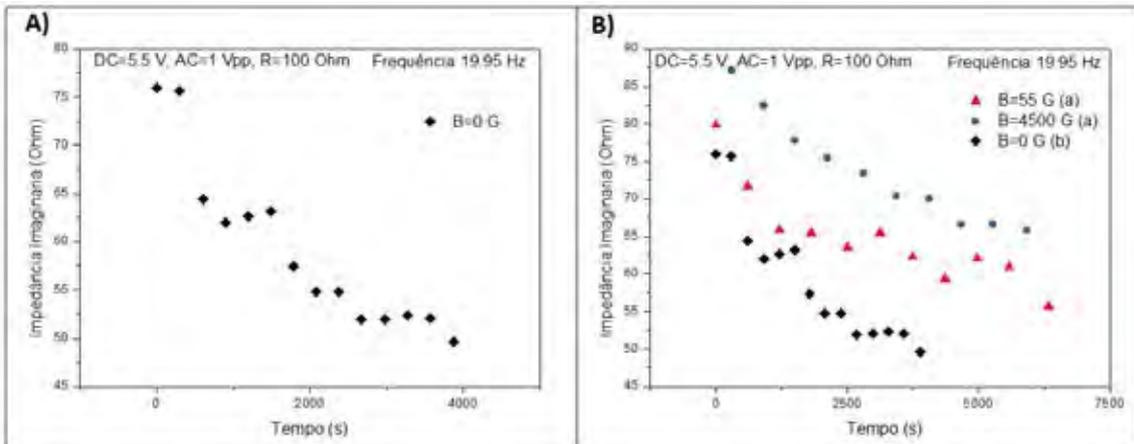


Figura 3.1-20: Comportamento da Impedância Imaginária para a frequência de 19,95 Hz: **A)** quando a amostra não se encontra sob a ação de um campo magnético. **B)** quando a amostra se encontra sob a ação dos campos de 55 G e 4500 G, aplicados alternadamente. Os índices (a) e (b) discriminam medições distintas.

Para uma melhor compreensão da variação temporal do comportamento elétrico da amostra quando esta se encontra sob a ação do campo magnético, realizaram-se as rotinas de ajuste supondo-se novamente que a amostra respondesse como um circuito RC paralelo. Tais ajustes ocorreram para os dez pontos representantes da presença do campo de 4500 G (Etapa 1) e para os 28 pontos representantes do campo de 55 G (Etapa 2) referentes à medição “B”. Esta medição é a que se encontra referenciada pelo índice (b) na **Figura 3.1-17**. Através desses ajustes determinaram-se as resistências e as capacitâncias equivalentes, e assim, pôde-se analisar como que essas variam com o tempo.

As figuras **Figura 3.1-21**, **Figura 3.1-22**, **Figura 3.1-23** e **Figura 3.1-24** exprimem tais situações.

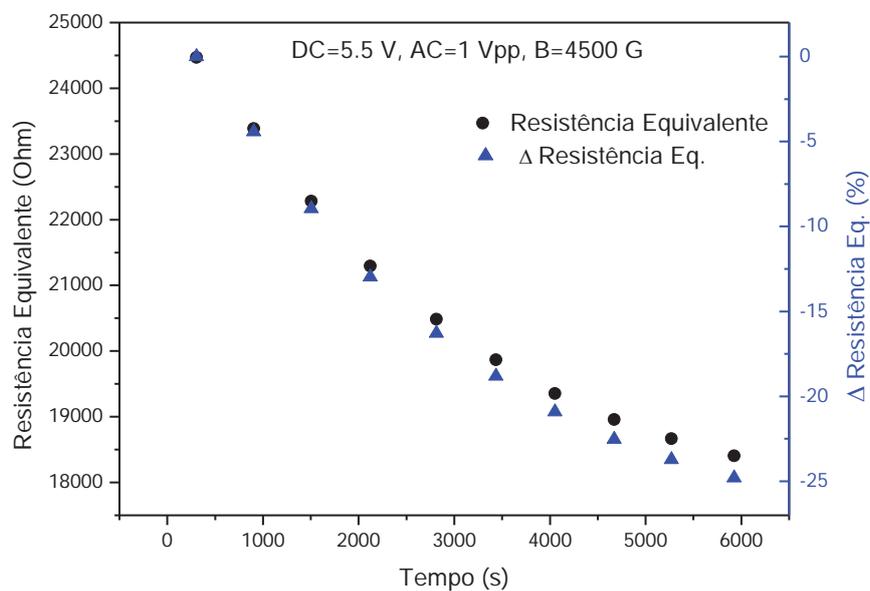


Figura 3.1-21: Resistência equivalente e respectiva variação relativa determinadas em função do tempo; referentes aos dez espectros de impedância obtidos na presença do campo de 4500 G da etapa (1) da medição “B”.

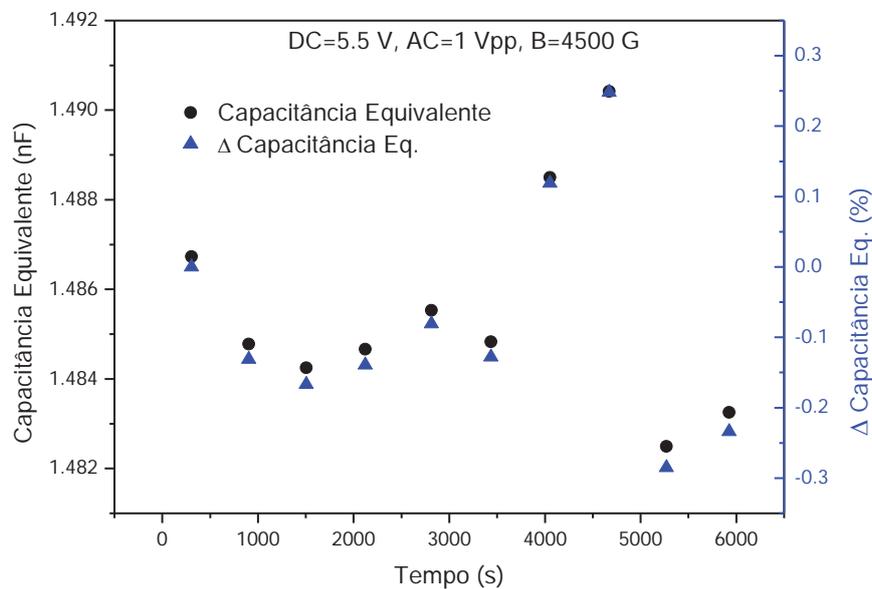


Figura 3.1-22: Capacitância equivalente e respectiva variação relativa determinadas em função do tempo; referentes aos dez espectros de impedância obtidos na presença do campo de 4500 G da etapa (1) da medição “B”.

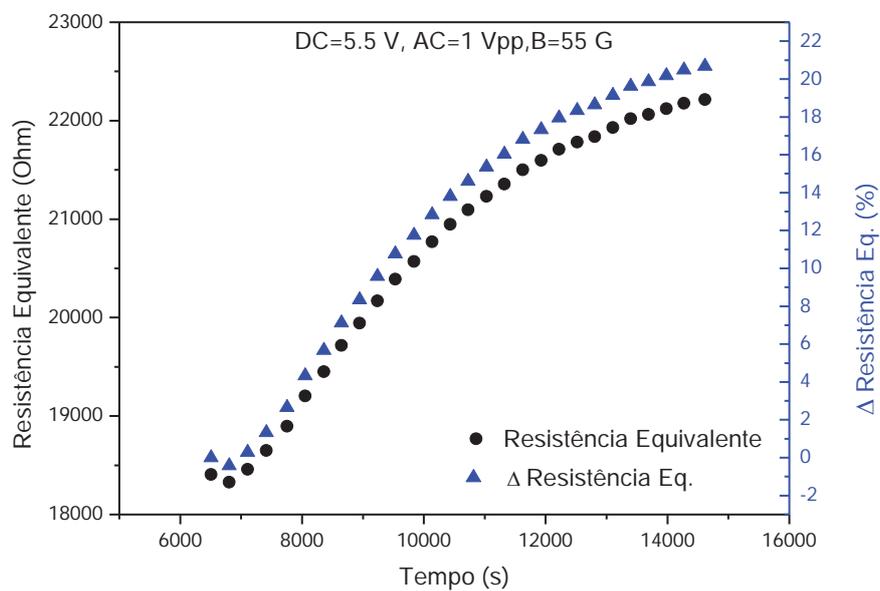


Figura 3.1-23: Resistência equivalente e respectiva variação relativa determinadas em função do tempo; referentes aos 28 espectros de impedância obtidos na presença do campo de 55 G da etapa (2) da medição “B”.

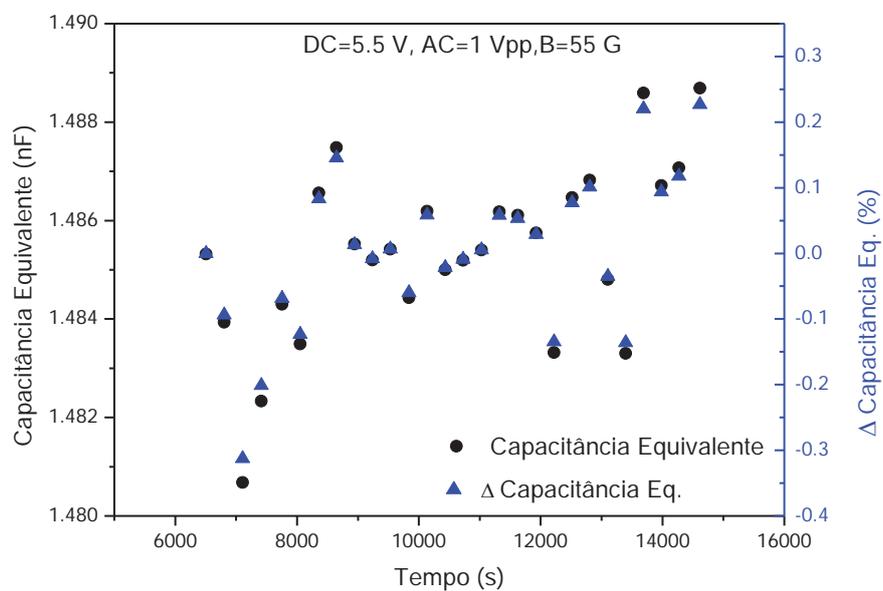


Figura 3.1-24: Capacitância equivalente e respectiva variação relativa determinadas em função do tempo; referentes aos 28 espectros de impedância obtidos na presença do campo de 55 G da etapa (2) da medição “B”.

Através das figuras **Figura 3.1-21**, **Figura 3.1-22**, **Figura 3.1-23** e **Figura 3.1-24**, percebe-se que a resistência equivalente é quem predominantemente varia em função do tempo, tanto na etapa em que a amostra encontra-se sob a presença do campo de 4500 G, quanto, na etapa em que esta se encontra sob um campo de 55 G. É possível notar que os processos que resultaram nestas variações são reversíveis, uma vez que primeiramente a amostra constatou uma diminuição de sua impedância (na presença de $B=4500$ G) e, na fase seguinte (na presença de $B=55$ G) esta praticamente retornou aos seus valores iniciais.

Em relação à capacitância equivalente não se observou nenhuma variação sistemática com o tempo, apenas houve uma pequena dispersão de seus valores.

Tais resultados em comparação com os resultados da **seção 3.1.1**, referentes aos comportamentos da resistência e da capacitância equivalentes no tempo (para $B=0$ G), levaram a pensar que a presença do campo magnético de 4500 G “acelera” as tendências normais (sem a presença de campo) dos comportamentos das impedâncias.

3.1.5 Influência do Campo Magnético sobre o Comportamento das Impedâncias quando a Amostra se encontra Alimentada por Diferentes Valores de Tensão Contínua.

De modo a avaliar a influência do campo magnético no comportamento das impedâncias da amostra de estudo para quando esta se encontra alimentada por diferentes

valores de tensão contínua (DC), foram realizadas cinco medições, cada qual correspondendo a um dos seguintes valores de tensão contínua: 2 V; 3 V; 4 V; 5,5 V e 6 V.

Cada medição consistiu da medida de dez espectros de impedância sob a ação do campo magnético de 4500 G intercaladas com medidas de espectros com a amostra sob um campo magnético de 55,7 G. Para exemplificação, as configurações destas medições correspondem à configuração da “Etapa 1” da medição apresentada na **Figura 3.1-16**.

Para as medições realizadas com os valores de tensão de 4 V; 5,5 V e 6 V, os comportamentos das impedâncias foram semelhantes aos discutidos até agora, como por exemplo, ao apresentado na **Figura 3.1-16** onde a amostra foi alimentada por um valor de tensão contínua de 5,5 V. Porém, para as medições realizadas com os valores de tensão de 2 V e 3 V, observou-se que não há “tendências” nos comportamentos das impedâncias, apenas os seus valores estavam dispersos.

De maneira a analisar com maiores detalhes se a presença do campo magnético não influencia o comportamento das impedâncias quando a amostra se encontra alimentada por tensões baixas, realizou-se uma nova medição onde o sinal de tensão utilizado foi de 2 V.

Esta medição compreendeu quatro etapas: a “Etapa 1” consistiu da medida de seis espectros de impedância sob um campo magnético de 4500 G intercaladas com medidas de espectros sob o campo de 55,7 G; na “Etapa 2” foram realizadas nove medidas de espectros sob o campo de 55,7 G; a “Etapa 3” foi idêntica à “Etapa 1”, e por fim, a “Etapa 4” consistiu da medida de nove espectros de impedância obtidos na ausência de campo magnético ($B=0$ G).

A **Figura 3.1-25** e a **Figura 3.1-26** apresentam, respectivamente, os resultados dessa medição obtidos para as frequências de 19,95 Hz e 3,981 kHz.

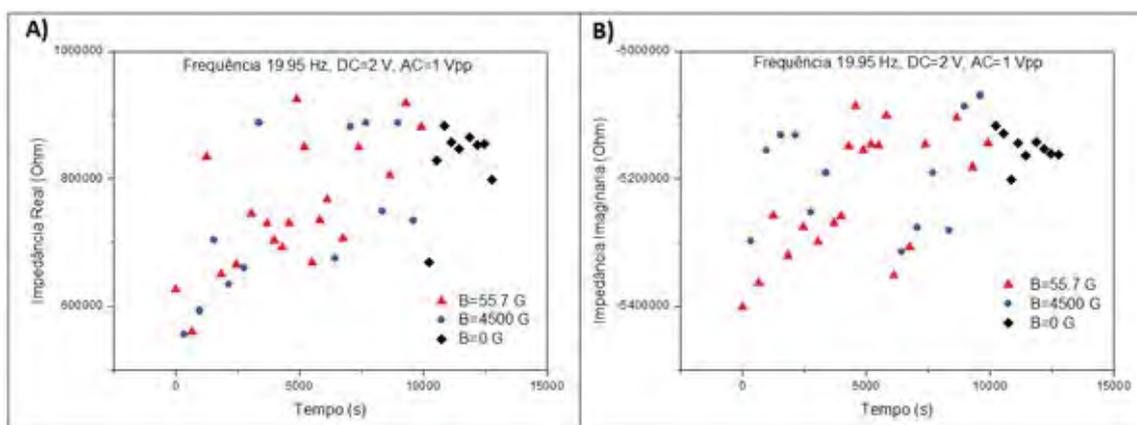


Figura 3.1-25: Análise da influência do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias, real (A) e imaginária (B), quando a amostra foi alimentada por uma tensão contínua de 2 V. Dados obtidos para a frequência de 19,95 Hz.

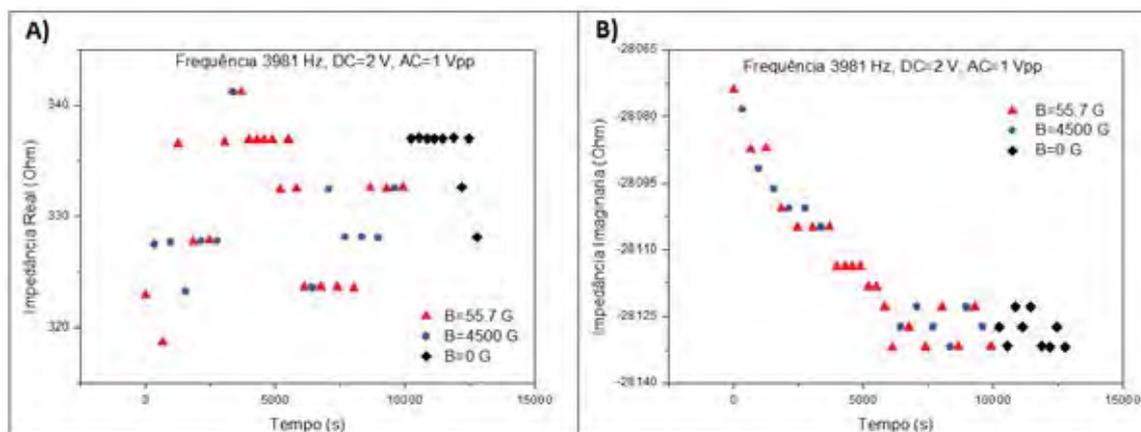


Figura 3.1-26: Análise da influência do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias, real (A) e imaginária (B), quando a amostra foi alimentada por uma tensão contínua de 2 V. Dados obtidos para a frequência de 3,981 kHz.

Através dessas figuras se percebe que o campo magnético não implica qualquer efeito característico sobre os comportamentos das impedâncias, uma vez que não se verifica

“tendências” específicas das mesmas relacionadas a cada etapa da medição, a qual se refere à ação de um determinado valor de campo magnético.

Até o momento não foi possível realizar uma interpretação mais bem fundamentada dos dados obtidos, no entanto, algumas suposições foram levantadas:

- 1) A ação do campo magnético influenciaria sobre os processos de recombinação de cargas de nossa amostra, por isso que tais efeitos são claramente observados para as tensões de 5,5 V e 6 V, uma vez que para estes valores a amostra se encontra em seu estado emissivo; e os processos de recombinação de cargas por sua vez influenciariam no comportamento das impedâncias da amostra.
- 2) Em baixas tensões, o “aprisionamento” de portadores de carga por defeitos estruturais do material não seria expressivo, assim, o estado magnético fundamental desse material, quando na presença de um campo externo, não sofreria alterações e não implicaria em mudanças das impedâncias da amostra.
- 3) Em baixas tensões, a quantidade de moléculas polarizadas magneticamente devido a presença do campo magnético se mostraria pequena, o que acabaria por não interferir de maneira significativa no comportamento natural das impedâncias.

Referindo-se à suposição (2) e embasados na literatura [57, 66], imaginou-se que alguns dos portadores injetados pudessem ser aprisionados por defeitos do material com níveis de energia profundos e que na presença do campo magnético estes portadores seriam orientados de tal forma que alterariam o estado magnético fundamental do mesmo. Este novo “ambiente magnético” acabaria por determinar uma dinâmica diferente para os portadores de carga (spin) e refletiriam as mudanças das impedâncias.

Os dados apresentados, por exemplo, pela **Figura 3.1-16** e pela **Figura 3.1-17**, mostram que quando da retirada do campo magnético de 4500 G os comportamentos das impedâncias tendem a se restituir aparentemente aos seus estados normais e as fazem segundo um período de tempo. Partindo-se do que foi exposto, poder-se -ia associar que as espécies paramagnéticas aprisionadas possuíssem um “tempo de relaxação” longo e à medida que estas fossem se rearranjando termodinamicamente sob as condições normais (campo magnético nulo ou insignificante) as impedâncias também tenderiam aos seus valores normais.

Quanto à suposição (3), esta foi conjecturada através da observação da ocorrência de longos “tempos de relaxação” do comportamento das impedâncias da amostra após a retirada do campo magnético. Estes “tempos de relaxação” longos não seriam comuns de processos puramente eletrônicos, o que culminou a pensar que se tratassem de processos relacionados a mudanças estruturais da amostra.

É conhecido que materiais orgânicos apresentam forte acoplamento elétron-fônon [67,68], de modo que mudanças nas propriedades eletrônicas, as quais em nosso caso ocorrem devido a amostra se encontrar em regime de condução elétrica, pudessem induzir alterações conformacionais na amostra, resultantes das polarizações magnéticas de suas

moléculas carregadas constituintes, quando estas estão sob a ação de um campo magnético. Consequentemente, tais mudanças estruturais implicariam nas alterações dos comportamentos das impedâncias do OLED de medida.

Uma direcionalidade sobre as suposições expostas acima, ou mesmo, outras explicações para os efeitos observados, vêm a convir com a realização de novas medidas, no entanto, estas são tidas para trabalhos futuros.

3.2 Ressonância Magnética Detectada Eletricamente

3.2.1 Monitoramento das Varreduras de Campo Magnético do Espectrômetro de EPR

Para validar a rotina de monitoramento das varreduras de campo magnético do espectrômetro de EPR (descrita na **seção 2.2.3**), foram realizadas duas medições onde se utilizou como amostra um resistor. Aqui, a importância era unicamente de poder acompanhar os processos de varreduras do campo magnético. Tais medições encontram-se representadas pela **Figura 3.2-1** e pela **Figura 3.2-2**.

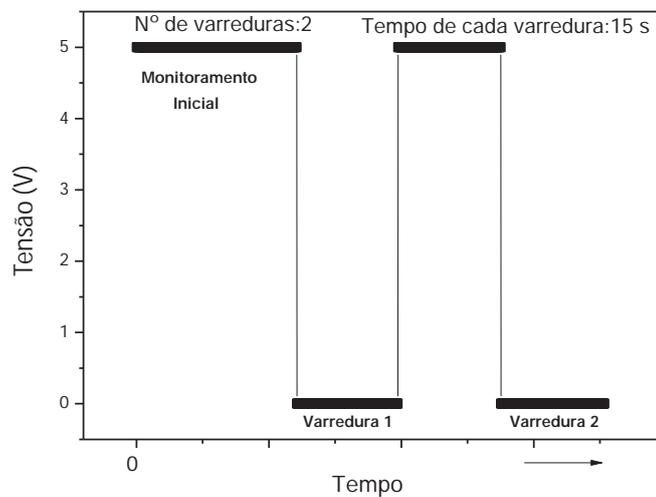


Figura 3.2-1: Teste 1 – utilizado para a validação da Rotina de Monitoramento das Varreduras de Campo Magnético do espectrômetro de EPR.

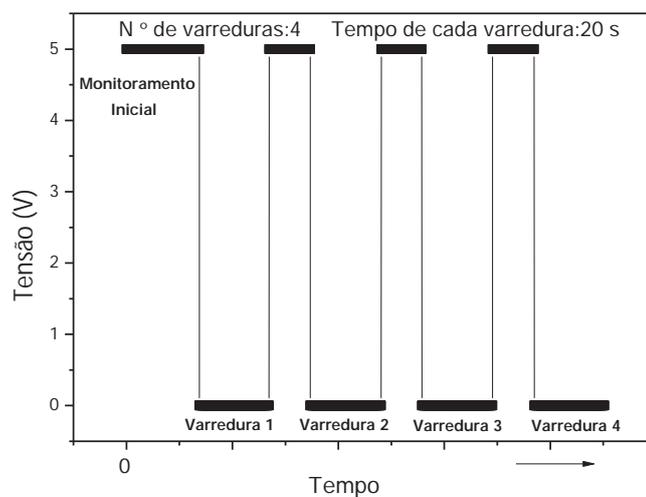


Figura 3.2-2: Teste 2 – utilizado para a validação da Rotina de Monitoramento das Varreduras de Campo Magnético do espectrômetro de EPR.

A **Figura 3.2-1** descreve uma medição que constituiu de duas varreduras de campo magnético, sendo que cada varredura foi estabelecida para ser executada num intervalo de

tempo de 15 segundos. Este intervalo de tempo corresponde ao de menor valor que se pode realizar uma varredura e, por isso, é o que condiciona um menor intervalo de tempo entre uma varredura e outra, ou seja, o intervalo de tempo onde o campo magnético não se encontra operante.

Como comentado, pode-se verificar em tais figuras que quando o campo magnético encontra-se operante, o sinal de tensão gerado pela placa de circuito é de 0 V e quando o campo não se encontra operante, este sinal é de 5 V.

Também através da **Figura 3.2-1** pode-se notar que a rotina de monitoramento de campo é capaz de se processar num intervalo de tempo muito menor do que o intervalo entre varreduras consecutivas, conseguindo-se desta forma, acompanhar todo o processo de uma varredura.

A **Figura 3.2-2** refere-se à segunda medição; nesta, como é observado, foram realizadas 4 varreduras consecutivas, cujo tempo de execução de cada uma foi de 20 segundos.

Através destas observações, verifica-se que a referida rotina de monitoramento de campo magnético foi estabelecida com sucesso.

4 Conclusões

Em parte deste trabalho, foi desenvolvido todo um projeto para a implementação da técnica de Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (RMDE). Como etapas principais da montagem desse sistema estão: (i) a rotina de monitoramento da varredura do campo magnético do espectrômetro de EPR, a qual foi implantada com sucesso; (ii) a implantação de um sistema de modulação do sinal de micro-ondas do espectrômetro de EPR e (iii) o desenvolvimento de um programa computacional com o qual se controla todos os processos de uma medição, assim como, o processamento matemático dos dados coletados e a escrita desses em arquivos textos. No entanto, para o processo de validação desse instrumental é aguardado a presença de alguns componentes constituintes do sistema de modulação do sinal de micro-ondas, os quais, necessitaram ser importados.

A implementação do instrumental de Espectroscopia de Impedância Elétrica em Corrente Alternada (EIE-AC) na Presença de Campo Magnético proposta neste trabalho foi realizada de maneira satisfatória. Os testes de validação deste sistema foram realizados em circuitos elétricos elementares. Os resultados mostraram que para os circuitos onde os valores de capacitância em paralelo sejam maiores que 0,4 nF, as curvas obtidas estão em plena concordância com as mesmas obtidas por um sistema comercial.

Medidas de EIE-AC na Presença de Campo Magnético foram realizadas num diodo orgânico emissor de luz (OLED) à base da molécula de Alq3 (tris-8(hidroxiquinolinolato) de alumínio), uma vez sabido que este dispositivo apresentava o efeito de magnetoresistência em regime DC.

Tais medidas na presença ou ausência de campo magnético evidenciaram que o comportamento elétrico do OLED pode ser representado satisfatoriamente por um circuito equivalente RC paralelo. Foi observado que em baixas frequências (10 Hz a 80 Hz), as curvas de impedâncias experimentais desse dispositivo apresentaram maior disparidade em relação às curvas teóricas, uma vez que o seu comportamento elétrico nessa região era de caráter indutivo. Tal fato foi verificado na literatura para dispositivos semelhantes e é referido como fenômeno de capacitância negativa.

Através de análises da capacitância em função da frequência pôde-se comprovar a ocorrência de valores negativos para a mesma na faixa de frequência de 10 Hz a 150 Hz e quando o OLED se encontrava alimentado pelas tensões contínuas de 5,5 V e 6 V, as quais condicionavam o mesmo no estado emissivo.

A influência do campo magnético sobre o comportamento das impedâncias só foi percebida significativamente a partir da aplicação de tensões contínuas acima de 4 V, ou seja, quando o OLED se encontra no regime de emissão.

As medidas de EIE-AC na Presença de Campo Magnético evidenciaram o fenômeno de Magneto-Impedância no OLED de medida, sendo que tais efeitos eram mais expressivos nas impedâncias imaginárias e para a frequência em torno de 20 Hz.

Foi verificado que a capacitância elétrica desse dispositivo apresentava uma diminuição em seu valor quando o mesmo era imposto sob a ação do campo magnético de 4500 G, sendo que tais efeitos ocorreram exclusivamente na faixa de frequência de 10 a 150 Hz. Estes fatos sugerem que o fenômeno de Magneto-Impedância esteja significativamente relacionado ao fenômeno de capacitância negativa através de processos comuns a ambos.

Um segundo efeito de campo magnético sobre o comportamento da impedância do OLED foi verificado. Neste caso, enquanto o campo magnético está atuando sobre a amostra, parece ocorrer uma “aceleração” na tendência natural do comportamento da impedância da mesma, e quando da sua retirada, um comportamento de “restituição” ao comportamento natural é observado, sendo essa restituição uma função do tempo.

Dentre os mecanismos físicos que podem explicar os efeitos observados no OLED de medida, destacam-se os processos de recombinação de carga, o aprisionamento de cargas em defeitos e a ocorrência de polarização magnética das moléculas constituintes do OLED.

Referências

- (1) VARDENY, Z. V. Organic spintronics. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2010.
- (2) GÓMEZ, J. A.; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, C. F. O. Magnetic field effects on the conductivity of organic bipolar and unipolar devices at room temperature. *Synthetic Metals*, v. 160, n. 3-4, p. 317–319, fev 2010.
- (3) MARTIN, J. L.; BERGESON, J. D.; PRIGODIN, V. N.; EPSTEIN, A. J. Magnetoresistance for organic semiconductors: Small molecule, oligomer, conjugated polymer, and non-conjugated polymer. *Synthetic Metals*, v. 160, n. 3-4, p. 291–296, fev 2010.
- (4) YUSOFF, A. R. B. M.; SILVA, W. J. DA; SERBENA, J. P. M.; MERUVIA, M. S.; HÜMMELGEN, I. A. Very high magnetocurrent in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based bipolar charge injection devices. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 25, p. 253305, 2009.
- (5) LI, F.; XIN, L.; LIU, S.; HU, B. Direct measurement of the magnetic field effects on carrier mobilities and recombination in tri-(8-hydroxyquinoline)-aluminum based light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 7, p. 073301, 2010.
- (6) FRANCIS, T. L.; MERMER, Ö; VEERARAGHAVAN, G.; WOHLGENANT, M. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New Journal of Physics*, v. 6, p. 185–185, 1 dez 2004.
- (7) WANG, F.; BÄSSLER, H.; VALY VARDENY, Z. Magnetic Field Effects in π -Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Evidence for Multiple Components. *Physical Review Letters*, v. 101, n. 23, dez 2008.
- (8) SCHMIDT, T. D.; BUCHSCHUSTER, A.; HOLM, M. *et al.* Degradation effect on the magnetoresistance in organic light emitting diodes. *Synthetic Metals*, v. 161, n. 7-8, p. 637–641, abr 2011.
- (9) SONG, J.; STINGELIN, N.; DREW, A.; KREOUZIS, T.; GILLIN, W. Effect of excited states and applied magnetic fields on the measured hole mobility in an organic semiconductor. *Physical Review B*, v. 82, n. 8, ago 2010.
- (10) ROLFE, N.; DESAI, P.; SHAKYA, P.; KREOUZIS, T.; GILLIN, W. P. Separating the roles of electrons and holes in the organic magnetoresistance of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 8, p. 083703, 2008.
- (11) LI, B.; KAO, C.-Y.; YOO, J.-W.; PRIGODIN, VLADIMIR N.; EPSTEIN, ARTHUR J. Magnetoresistance in an All-Organic-Based Spin Valve. *Advanced Materials*, v. 23, n. 30, p. 3382–3386, 9 ago 2011.
- (12) BLOOM, F. L.; WAGEMANS, W.; KOOPMANS, B. Temperature dependent sign change of the organic magnetoresistance effect. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07F320, 2008.
- (13) WU, Y.; XU, Z.; HU, B.; HOWE, J. Tuning magnetoresistance and magnetic-field-dependent electroluminescence through mixing a strong-spin-orbital-coupling molecule and a weak-spin-orbital-coupling polymer. *Physical Review B*, v. 75, n. 3, jan 2007.

- (14) GILLIN, W.; ZHANG, S.; ROLFE, N. *et al.* Determining the influence of excited states on current transport in organic light emitting diodes using magnetic field perturbation. *Physical Review B*, v. 82, n. 19, nov 2010.
- (15) YUSOFF, A. R. B. M.; HÜMMELGEN, I. A. Hybrid vertical architecture transistor with magnetic-field-dependent current amplification as organic magnetocurrent investigation tool. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 7, p. 074505, 2009.
- (16) WAGEMANS, WIEBE; KOOPMANS, BERT. Spin transport and magnetoresistance in organic semiconductors. *physica status solidi (b)*, v. 248, n. 5, p. 1029–1041, maio 2011.
- (17) SCHELLEKENS, A.; WAGEMANS, W.; KERSTEN, S.; BOBBERT, P.; KOOPMANS, B. Microscopic modeling of magnetic-field effects on charge transport in organic semiconductors. *Physical Review B*, v. 84, n. 7, ago 2011.
- (18) HU, B.; YAN, L.; SHAO, M. Magnetic-Field Effects in Organic Semiconducting Materials and Devices. *Advanced Materials*, v. 21, n. 14-15, p. 1500–1516, 20 abr 2009.
- (19) BOBBERT, P. A.; NGUYEN, T. D.; WAGEMANS, W. *et al.* Spin relaxation and magnetoresistance in disordered organic semiconductors. *Synthetic Metals*, v. 160, n. 3-4, p. 223–229, fev 2010.
- (20) AHN, J.; LEE, J.; KIM, T. Impedance characteristics of ITO/Alq3/Al organic light-emitting diodes depending on temperature☆. *Current Applied Physics*, v. 7, n. 5, p. 509–512, jul 2007.
- (21) AHN, J. H.; LEE, H. S.; SEO, D.-S. *et al.* Dielectric properties depending on frequency in organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 9, p. 2626–2629, mar 2008.
- (22) CHUNG, D. Frequency-dependent response in ITO/Alq3/Al organic light-emitting diodes*1. *Current Applied Physics*, v. 4, n. 5, p. 543–546, ago 2004.
- (23) NAM, E.; PARK, H.; PARK, K. *et al.* Electroluminescence and impedance analyses of organic light emitting diodes using anhydride materials as cathode interfacial layers. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 14, p. 4131–4134, maio 2009.
- (24) PETTY, M. .; PEARSON, C.; MONKMAN, A. . *et al.* Application of impedance spectroscopy to the study of organic multilayer devices. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 171, n. 1-3, p. 159–166, out 2000.
- (25) KIM, S. H.; JANG, J. W.; LEE, K. W.; LEE, C. E.; KIM, S. W. Impedance spectroscopy of a poly(p-phenylenevinylene)-based light-emitting diode device. *Solid State Communications*, v. 128, n. 4, p. 143–146, out 2003.
- (26) BRETT, C. M.; BRETT, A. M. *Electrochemistry principles, methods, and applications*. Oxford [u.a.: Oxford Univ. Press, 1994.
- (27) BOYLESTAD, R. L. *Introdução à análise de circuitos*. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2004.
- (28) MCCAMEY, D. R.; HUEBL, H.; BRANDT, M. S. *et al.* Electrically detected magnetic resonance in ion-implanted Si:P nanostructures. *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 182115, 2006.
- (29) C. F. O. GRAEFF. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers - H.S. Nalwa. , 2004
- (30) MCCAMEY, D.; MORLEY, G.; SEIPEL, H. *et al.* Spin-dependent processes at the crystalline Si-SiO₂ interface at high magnetic fields. *Physical Review B*, v. 78, jul 2008.

- (31) HONIG, A. Neutral-Impurity Scattering and Impurity Zeeman Spectroscopy in Semiconductors Using Highly Spin-Polarized Carriers. *Physical Review Letters*, v. 17, n. 4, p. 186–188, jul 1966.
- (32) GRAEFF, C. F. O.; SILVA, G. B.; NÜESCH, F.; ZUPPIROLI, L. Transport and recombination in organic light-emitting diodes studied by electrically detected magnetic resonance. *The European Physical Journal E*, v. 18, p. 21–28, 20 set 2005.
- (33) GRAEFF, C.; BRANDT, M.; STUTZMANN, M. *et al.* Electrically detected magnetic resonance of two-dimensional electron gases in Si/SiGe heterostructures. *Physical Review B*, v. 59, p. 13242–13250, maio 1999.
- (34) SATO, T.; YOKOYAMA, H.; OHYA, H. Non-destructive observation of electrically detected magnetic resonance in bulk material using AC bias. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 175, p. 73–78, jul 2005.
- (35) SATO, T.; YOKOYAMA, H.; OHYA, H.; KAMADA, H. Imaging of Electrically Detected Magnetic Resonance of a Silicon Wafer. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 153, p. 113–116, nov 2001.
- (36) GRAEFF, C. F. O.; BRANDT, M. S.; FARIA, R. M.; LEISING, G. Electrically Detected Magnetic Resonance in Undoped Polyacetylene and Polyaniline. *physica status solidi (a)*, v. 162, p. 713–721, ago 1997.
- (37) GRAEFF, C. F. .; BRUNELLO, C. . Thermal annealing effects on polyaniline studied by electrically detected magnetic resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 273, n. 1-3, p. 289–293, ago 2000.
- (38) HIROMITSU, I.; KAIMORI, Y.; ITO, T. Photovoltaic effect and electrically detected electron spin resonance of a H₂-phthalocyanine/C₆₀ heterojunction. *Solid State Communications*, v. 104, n. 9, p. 511–515, dez 1997.
- (39) HIROMITSU, ICHIRO; KAIMORI, YOSHIKI; KITANO, M.; ITO, TAKASHI. Spin-dependent recombination of photoinduced carriers in phthalocyanine/C₆₀ heterojunctions. *Physical Review B*, v. 59, p. 2151–2163, jan 1999.
- (40) EICKELKAMP, T. Electrically detected magnetic resonance in photoexcited fullerenes. *Molecular Physics*, v. 95, n. 5, p. 967–972, 1 dez 1998.
- (41) CASTRO, F. A.; SILVA, GEORGE B.; NÜESCH, FRANK; ZUPPIROLI, L.; GRAEFF, CARLOS F.O. Influence of doping on spin-dependent exciton formation in Alq₃ based OLEDs. *Organic Electronics*, v. 8, p. 249–255, abr 2007.
- (42) CASTRO, F. A.; GRAEFF, CARLOS F. O. Electrically detected and conventional magnetic resonance investigation of surface and bulk states in polyaniline thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 101, p. 083903, 2007.
- (43) BOEHME, C.; LIPS, K. Theory of time-domain measurement of spin-dependent recombination with pulsed electrically detected magnetic resonance. *Physical Review B*, v. 68, dez 2003.
- (44) LEPINE, D. Spin-Dependent Recombination on Silicon Surface. *Physical Review B*, v. 6, n. 2, p. 436–441, jul 1972.
- (45) KAPLAN, D.; SOLOMON, I.; MOTT, N. F. Explanation of large spin-dependent recombination effect in semiconductors. *Journal de Physique Lettres*, v. 39, p. 51, 1978.
- (46) LVOV, V.; MIMA, L.; TRETIAK, O. Investigation of spin-dependent recombination in semiconductors. *Zhurnal Eksperimentalnoi Teor. Fiz.*, v. 83, p. 1557, 1982.
- (47) O'RAIFEARTAIGH, C.; BRADLEY, L.; BARKLIE, R. C.; HODGE, A. M.; RICHMOND, E. D. Spin-dependent photoconductivity in CVD- and MBE-grown silicon-on-sapphire. *Semiconductor Science and Technology*, v. 10, p. 1595–1603, 1 dez 1995.

- (48) MOVAGHAR, B.; RIES, B.; SCHWEITZER, L. Theory of the resonant and non-resonant luminescence changes in amorphous silicon. *Philosophical Magazine Part B*, v. 41, p. 141–157, 1 fev 1980.
- (49) BARABANOV, A. V.; LVOV, V. A.; TRETYAK, O. V. About the Mechanisms of Spin-Dependent Recombination in Semiconductors. *physica status solidi (b)*, v. 207, n. 2, p. 419–427, jun 1998.
- (50) BRUSTOLON, M. Principles and applications of electron paramagnetic spectroscopy. Oxford: Wiley-Blackwell, 2009.
- (51) GORDY, W. Theory and applications of electron spin resonance. New York: Wiley, 1980.
- (52) WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. Electron paramagnetic resonance : elementary, theory and practical applications. Hoboken (New Jersey): Wiley-Interscience : A John Wiley & Sons, 2007.
- (53) POOLE, C. P. Electron spin resonance. New York: Wiley, 1983.
- (54) POOLE, CHARLES P. Electron spin resonance : a comprehensive treatise on experimental techniques. New York: Dover Publ., 1996.
- (55) SCHUMACHER, R. S. Introduction to magnetic resonance : principles and applications. New York: Benjamin, 1970.
- (56) NGUYEN, T.; SHENG, Y.; RYBICKI, J.; WOHLGENANNT, M. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices. *Physical Review B*, v. 77, n. 23, jun 2008.
- (57) MERUVIA, M. S.; FREIRE, J. A.; HÜMMELGEN, I. A.; GRUBER, J.; GRAEFF, CARLOS F.O. Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s. *Organic Electronics*, v. 8, n. 6, p. 695–701, dez 2007.
- (58) PRIGODIN, V.N.; BERGESON, J. D.; LINCOLN, D. M.; EPSTEIN, A.J. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, v. 156, n. 9-10, p. 757–761, maio 2006.
- (59) BLOOM, F.; WAGEMANS, W.; KEMERINK, M.; KOOPMANS, B. Separating Positive and Negative Magnetoresistance in Organic Semiconductor Devices. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 25, dez 2007.
- (60) PINGREE, L. S. C.; SCOTT, B. J.; RUSSELL, M. T.; MARKS, T. J.; HERSAM, M. C. Negative capacitance in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 7, p. 073509, 2005.
- (61) LI, N.; GAO, X.-D.; XIE, Z.-T. *et al.* Negative capacitance in doped bi-layer organic light-emitting devices. *Chinese Physics B*, v. 20, n. 2, p. 027306, fev 2011.
- (62) WAGEMANS, W.; JANSSEN, P.; HEIJDEN, E. H. M. VAN DER; KEMERINK, M.; KOOPMANS, B. Frequency dependence of organic magnetoresistance. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 12, p. 123301, 2010.
- (63) JANSSEN, P.; WAGEMANS, W.; VERHOEVEN, W. *et al.* On the role of minority carriers in the frequency dependence of organic magnetoresistance. *Synthetic Metals*, v. 161, n. 7-8, p. 617–621, abr 2011.
- (64) CASTRO, F. A.; BUENO, P. R.; GRAEFF, C. F. O. *et al.* Crossover from capacitive to pseudoinductive charge-relaxation in organic/polymeric light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 1, p. 013505, 2005.
- (65) GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J.; BUENO, PAULO R.; GRAEFF, C.F.O. Impedance of carrier injection at the metal–organic interface mediated by surface states in

electron-only tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq₃) thin layers. *Chemical Physics Letters*, v. 455, n. 4-6, p. 242–248, abr 2008.

(66) MAJUMDAR, S.; MAJUMDAR, H. S.; AARNIO, H.; ÖSTERBACKA, R. Hysteretic magnetoresistance in polymeric diodes. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, v. 3, n. 7-8, p. 242–244, out 2009.

(67) SÁNCHEZ-CARRERA, R. S.; PARAMONOV, P.; DAY, G. M.; COROPCEANU, V.; BRÉDAS, J.-L. Interaction of Charge Carriers with Lattice Vibrations in Oligoacene Crystals from Naphthalene to Pentacene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 41, p. 14437–14446, 20 out 2010.

(68) FU, J. Y.; LIU, D. S.; XIE, S. J. Polarons and bipolarons in polythiophene in the presence of magnetic field. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 40, n. 4, p. 915–919, fev 2008.

(69) GÓMEZ, J. A. Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos a base de semicondutores orgânicos utilizando a Ressonância Magnética Detectada Eletricamente. Ribeirão Preto/SP: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP, 2009.

APÊNDICE A – Princípio de Funcionamento do Amplificador Lock-in

O amplificador lock-in em nossas montagens atua como um voltímetro, medindo a magnitude e a fase dos sinais de interesses em relação a um sinal de referência fornecido em seu canal de referência. Esse amplificador além de possuir uma alta sensibilidade de detecção e amplificação do sinal de interesse, possui o diferencial de poder filtrar interferências indesejadas frente ao mesmo.

A unidade de funcionamento principal do lock-in é o módulo de Detecção Sensível à Fase (PSD), é a partir deste e juntamente com um conjunto de filtros Passa Baixo que todos os sinais de interferência são eliminados. Em tal unidade, o lock-in trabalha sob o princípio de “chaveamento”, onde, operações com fundamentação matemática são realizadas entre o sinal do canal de entrada (sinal de interesse + interferências) e o sinal proveniente do canal de referência (sinal de referência). Para a operação de “chaveamento” ou demodulação, o sinal de interesse deve possuir a mesma frequência de oscilação que o sinal de referência e a fase do sinal de interesse passa a ser medida em relação à fase do sinal de referência. Em termos matemáticos, os sinais de referência em fase e em quadratura formam uma base para a decomposição dos sinais de medida.

Matematicamente imaginemos que o sinal de entrada ($V_{entrada}$) possa ser representado por:

$$V_{entrada} = A \cos(\omega t + \theta) + \sum_i B_i \cos(\omega_i t + \beta_i) + C_i, \quad \text{Eq. A-1}$$

onde; o primeiro termo corresponde ao sinal de interesse, tendo esse uma amplitude A , uma frequência angular ω e um ângulo de fase θ . O segundo termo da expressão acima descreve as interferências, as quais podem ser tanto sinais periódicos no tempo (sinais AC) como sinais constantes no tempo (sinais DC).

O sinal de referência (V_{ref}) pode ser descrito como:

$$V_{ref} = D \cos(\omega t + \alpha). \quad \text{Eq. A-2}$$

O lock-in em sua unidade PSD gera um outro sinal a partir de uma defasagem em 90° do sinal de referência, este sinal é designado de sinal de referência em quadratura (V_{ref90°) e é descrito por:

$$V_{ref90^\circ} = D \sin(\omega t + \alpha). \quad \text{Eq. A-3}$$

Assim como foi dito, é interessante observar nas expressões acima que a frequência de oscilação do sinal de interesse é a mesma que a dos sinais de referência (fase e quadratura).

A unidade PSD além de gerar o sinal de referência em quadratura também realiza outras duas operações fundamentais, a multiplicação e a integração. De maneira simplificada, o lock-in realiza a multiplicação do sinal de entrada pelo sinal de referência em fase, após esta multiplicação, o sinal resultante é integrado no tempo resultando num

valor constante U_1 , o qual é representado no canal X do lock-in. De maneira idêntica são efetuadas estas operações (multiplicação e integração) entre o sinal de entrada e o sinal de referência em quadratura, resultando num valor constante U_2 , o qual é representado no canal Y do lock-in.

Idealmente é tido que após estas operações todas as interferências sejam anuladas. Na prática isso geralmente acontece, mas, mesmo se o tempo de integração não seja o suficiente de modo que em seu resultado ainda se encontre um sinal alternado, este acaba sendo filtrado por um filtro passa baixo. A magnitude $|V_{in}|$ e a fase Φ do sinal de interesse podem ser obtidas por:

$$|V_{in}| = \sqrt{U_1^2 + U_2^2} \quad \text{e} \quad \text{Eq. A-4}$$

$$\Phi = \text{tg}^{-1}\left(\frac{U_2}{U_1}\right). \quad \text{Eq. A-5}$$

A **Figura A 1** esquematiza os principais componentes e o princípio de funcionamento do amplificador lock-in:

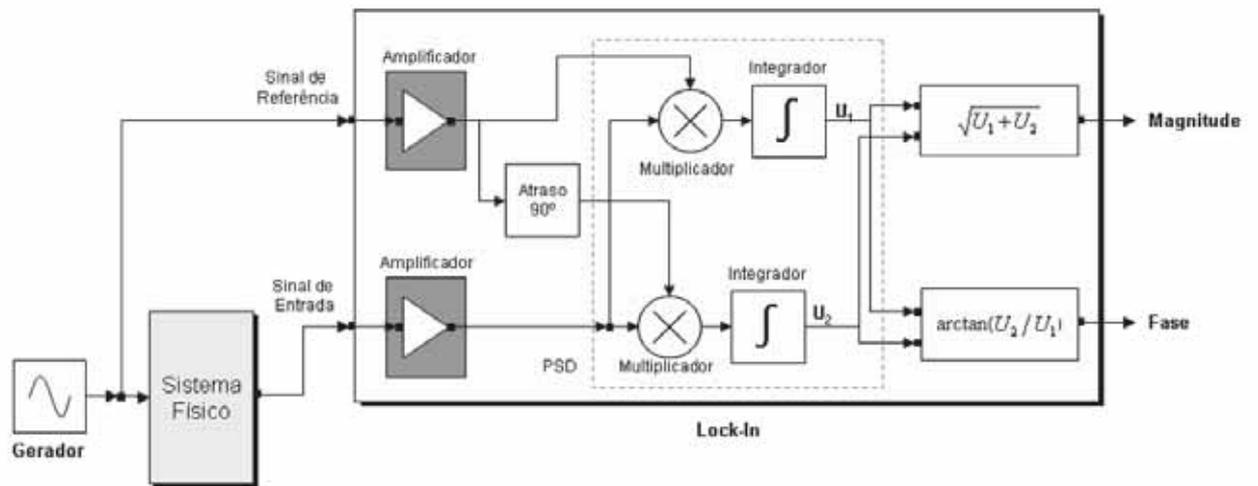


Figura A 1: Principais componentes e princípio de funcionamento do amplificador lock-in.

APÊNDICE B – Programa Computacional da EIE-AC na Presença de Campo Magnético

O desenvolvimento de um programa com o qual se controla todas as etapas de uma medição é imprescindível em tal instrumentação, haja visto que como se trata de uma técnica espectroscópica, onde a coleta de dados ocorre para vários valores de frequência e o fato de que muitas amostras possuem um tempo de operação determinante em seu processo de medida, tais procedimentos realizados de forma manual se justificam inviáveis.

Esta etapa de elaboração do programa consistiu a mais demorada, uma vez que ela remete às demais etapas e a todos os conhecimentos envolvidos em tal montagem, percorrendo desde o conhecimento teórico sobre impedância elétrica, até como fazer para obtê-la através dos instrumentos de medida, assim como, o conhecimento do princípio de operação de cada equipamento e obviamente o conhecimento da linguagem computacional com a qual tal programa foi escrito.

Para a realização de tal interface, todos os equipamentos juntamente com o computador foram interconectados através de cabos GPIB. O programa foi desenvolvido na plataforma Agilent VEE Pro 9.2, o qual possui como característica um ambiente de desenvolvimento gráfico e todos os processos de operação de um programa seguem uma sequência de ordenamento e cronológica determinada por linhas de fluxo estabelecidas entre os objetos pertencentes desse programa. Estes objetos são bloquinhos que realizam funções específicas sobre os dados (informações) que passam através deles.

Para a referida montagem de EIE-AC na Presença de Campo Magnético mais de um programa foi escrito, no entanto, a seguir será dada uma descrição do programa com o qual as medidas experimentais apresentadas neste texto foram realizadas. Toda a estrutura desse programa foi elaborada de modo a atender às especificidades de medição da amostra de estudo.

A **Figura B 1** ilustra o fluxograma principal desse programa desenvolvido.

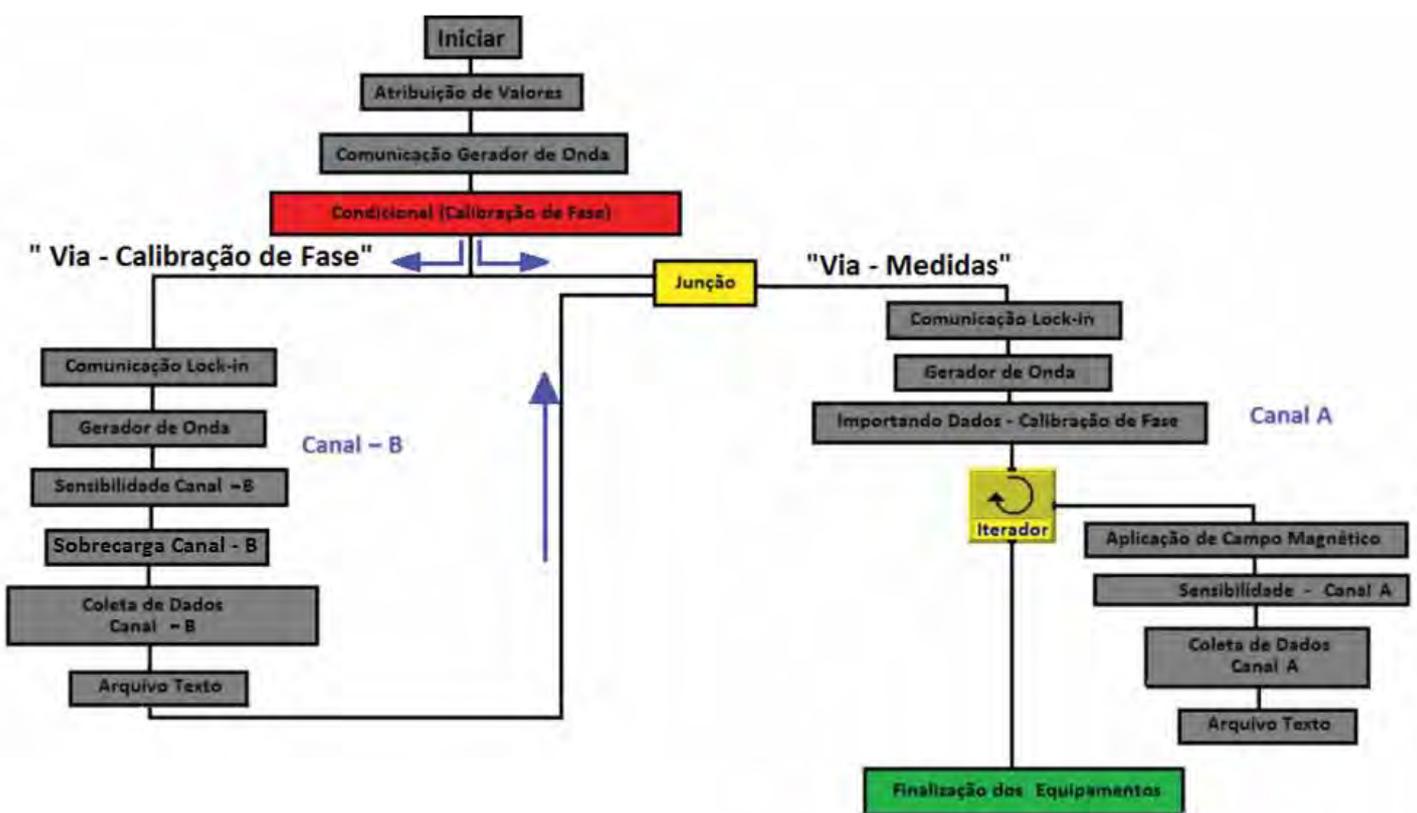


Figura B 1: Fluxograma principal do programa para o instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.

A primeira etapa deste programa após o seu início é a atribuição de valores. Nesta fase devem-se especificar os valores para os parâmetros de medida e determinar se certos processos devem ou não ser executados durante a medição. A **Figura B 2** apresenta o painel “Parâmetros de Entrada” referente a esta etapa.

Parâmetros de Entrada

Tensão Pico - Pico (0 a 2 Vpp)	Frequência Inicial (1 Hz a 250 KHz)	Resistência de Medida (Ohms)
1 <input type="text"/> <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/> Enviado: <input type="text"/>	10 <input type="text"/> <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/> Enviado: <input type="text"/>	1 <input type="text"/> <input type="button" value="OK"/>
		10 <input type="text"/> <input type="button" value="OK"/>
DC Offset (-6.5 a 6.5 V)	Frequência Final (1 Hz a 250 KHz)	100 <input type="text"/> <input type="button" value="Voltar"/>
2 <input type="text"/> <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/> Enviado: <input type="text"/>	250k <input type="text"/> <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/> Enviado: <input type="text"/>	1k <input type="text"/> <input type="button" value="Voltar"/>
		10k <input type="text"/> <input type="button" value="Voltar"/>
Tempo Estabilização Condutividade (s)	Pontos por Década (Gráfico)	100k <input type="text"/> <input type="button" value="Enviado"/>
20 <input type="text"/> <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/> Enviado: <input type="text"/>	10 <input type="text"/> <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/>	2M <input type="text"/>
		10M <input type="text"/>
Atualizar Calibração de Fase?	Usar Filtro de Linha a partir de 200 Hz?	100M <input type="text"/>
<input checked="" type="checkbox"/> Ativar Calibração de Fase <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/>	<input checked="" type="checkbox"/> Ativar Filtro de Linha (60 e 120 Hz) <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/>	1G <input type="text"/>
		Apenas "check" a caixa após ter ocorrido algum erro!
		<input type="checkbox"/> Erro ocorrido na medida!(check) <input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Voltar"/>
		Próximo Passo:
		CONTINUE
		ATENÇÃO!
		CONTINUE

Figura B 2: Painel “Parâmetros de Entrada” do programa do instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético.

Dos parâmetros de entrada a serem informados ao programa (**Figura B 2**), os valores de: “Tensão Pico – Pico” do sinal elétrico alternado; “Tensão Contínua (DC)”;

frequência, com esta variando-se da “Frequência Inicial” até a “Frequência Final” com um certo número de “Pontos por Década”, são assimilados pelo gerador de onda responsável pela geração dos sinais elétricos do sistema de medida.

O parâmetro “Tempo de Estabilização da Condutividade” implica num tempo de atuação do sinal elétrico na amostra antes de iniciarem as medidas em si, este procedimento é necessário quando se deseja que tais medidas sejam realizadas após a amostra se encontrar num estado de condução estável.

O parâmetro “Resistência de Medida” deve ser especificado referente à escolha de resistor feita manualmente na Caixinha de Seleção.

Como processos a serem determinados na medição encontram-se a “Ativação da Calibração de Fase” e a “Ativação do Filtro de Linha”:

- O processo de calibração de fase do sistema realiza a medida do sinal de tensão total (V_T) do sistema. É esperado que a magnitude de V_T não se altere no tempo, contudo, este sinal “carrega” consigo um ângulo de fase o qual representa a defasagem que os cabos que levam o sinal do gerador de onda até à Caixinha de Seleção e, principalmente, até o amplificador lock-in, apresentam para cada valor de frequência do campo elétrico alternado. Neste sentido, os sinais medidos de V_T também serão referenciados no texto como dados de calibração de fase.
- A escolha pela utilização do Filtro de Linha implicará na filtragem dos sinais (60 Hz e 120 Hz) da rede elétrica que possam estar interferindo no sinal de medida lido pelo amplificador lock-in. Esta filtragem foi determinada para ocorrer quando o sinal de medida possuir uma frequência acima de 200 Hz; isto porque, para frequências menores a esta a ação do Filtro de Linha também irá atenuar o sinal de medida.

O próximo passo do programa é a “Comunicação com o Gerador de Onda”. Nesta etapa ocorre a identificação deste equipamento pelo programa e posteriormente são executados comandos de limpeza de status e de configuração de parâmetros padrão desse equipamento.

Depois de estabelecida a comunicação com o gerador de onda, a próxima etapa trata-se de um condicional o qual determina a realização ou não do processo de calibração de fase do sistema. Este condicional traduz a escolha feita pelo operador na fase de atribuição dos parâmetros de medida referente a este processo. Desta forma, há a possibilidade do fluxo do programa tomar dois rumos distintos: “Via – Calibração de Fase” e “Via – Medidas”. Quando escolhido pelo processo de calibração de fase, após terminada esta etapa o fluxo do programa naturalmente seguirá para o ramo “Via – Medidas” onde ocorrem os processos de medida da amostra.

No processo de calibração de fase, todos os dados coletados são escritos em arquivos texto e estes são exportados para um diretório fixo que está especificado internamente no programa. Quando da necessidade da utilização desses dados para a determinação da impedância da amostra, então estes são importados pelo programa e utilizados nas respectivas rotinas de cálculo. Desta forma percebe-se que os dados de calibração de fase são inerentes ao processo de medição.

Quando não se opta pela realização da calibração de fase durante a execução do programa, este irá utilizar em seu processo de medição os dados de calibração salvos da última vez em que tal rotina foi realizada. Na verdade, tal procedimento mostra-se vantajoso quando da realização de várias medidas onde todos os parâmetros de medida se

mantêm constantes, de tal forma que seja necessário realizar o processo de calibração de fase uma única vez.

Prosseguindo-se à descrição do fluxograma, primeiramente vamos detalhar as etapas que ocorrem no ramo “Via – Calibração de Fase”.

A primeira dessas etapas é a “Comunicação com o Amplificador Lock-in”, onde se estabelece a sua identificação e definem-se parâmetros padrão para o seu funcionamento. Alguns dos principais parâmetros encontram-se especificados abaixo:

- O amplificador encontra-se flutuante (modo Float) em relação ao terra do gerador de onda.
- O amplificador irá medir em seu modo de voltagem. Isto porque ele estará medindo a voltagem total (V_T) do sistema de medida através de seu canal (-B) (ver **Figura 2.1-1**).
- Como o amplificador estará atuando como um voltímetro, a sua impedância de entrada foi ajustada para ser alta (FET – 10 M Ω), de modo que este não possa interferir no circuito de medida.
- Como as medidas realizadas seriam para sinais com frequências maiores que 10 Hz, foi estabelecido o modo de acoplamento AC.
- O ganho de amplificação do sinal foi estabelecido para ser automático.
- O modo de referência foi estabelecido para ser externo, uma vez que o sinal de referência é proveniente do canal Sync do gerador de onda (ver **Figura 2.1-1**).

- A sensibilidade do canal de medida foi ajustada inicialmente para a menor (1 V), de modo a evitar que o sistema receba uma sobre carga.

O próximo passo do programa consiste na recomunicação com o gerador de onda; nesta fase este estará liberando os sinais de voltagem DC e AC, sendo que este último terá a sua frequência de oscilação fixada em 5 Hz. É importante esclarecer que após ter liberado o sinal de voltagem DC, este só será desligado depois que todo o processo de medição esteja terminado. Tal medida resulta-se do fato que a amostra quando sujeitada a cortes em sua alimentação poder-se-á encontrar em diferentes estados de condução. O sistema de medida então permanecerá sob estas condições até que se conclua o “Tempo de Estabilização da Condutividade” informado pelo operador no início do programa.

Concluída a etapa de estabilização da condutividade, o gerador de onda implicará que o sinal AC tenha a sua frequência alterada para o valor de frequência inicial informada no programa. Feito isso, a próxima etapa é a determinação da faixa de “Sensibilidade do Sinal de Medida”.

Na etapa da determinação da faixa de sensibilidade do sinal, o programa irá pegar o valor de tensão AC atribuído pelo operador e encontrar em qual faixa de sensibilidade do amplificador lock-in este valor se encontra. O amplificador lock-in possui 27 faixas de sensibilidade, as quais variam de 2 nV até 1 V.

Tendo determinado a faixa de sensibilidade do sinal e informado ao amplificador lock-in, a próxima etapa do programa resulta-se na rotina de “Sobrecarga no Lock-in”. Essa rotina consiste fundamentalmente num comando de resposta do amplificador o qual informa se o mesmo está ou não recebendo um valor de tensão acima do suportado para a determinada faixa de sensibilidade selecionada. Caso este comando acuse uma

“sobrecarga” no sistema, então se inicia automaticamente uma rotina para a determinação de uma nova faixa de sensibilidade à qual esteja de acordo com o sinal recebido pelo amplificador lock-in. Todos esses processos são informados em tempo real para o operador do programa.

Uma vez determinada a situação de medida ideal, tais processos de determinação de faixa de sensibilidade e teste de sobrecarga do amplificador não serão recorrentes nesta fase do programa, haja visto que o sinal de voltagem ao qual o canal (-B) do amplificador está submetido não deve variar no tempo, pois este é o sinal de voltagem total (V_T) do sistema de medida.

A próxima etapa do programa é a “Coleta de Dados” referente ao processo de calibração de fase do sistema. Para uma melhor compreensão desta etapa, a **Figura B 3** apresenta o seu fluxograma.

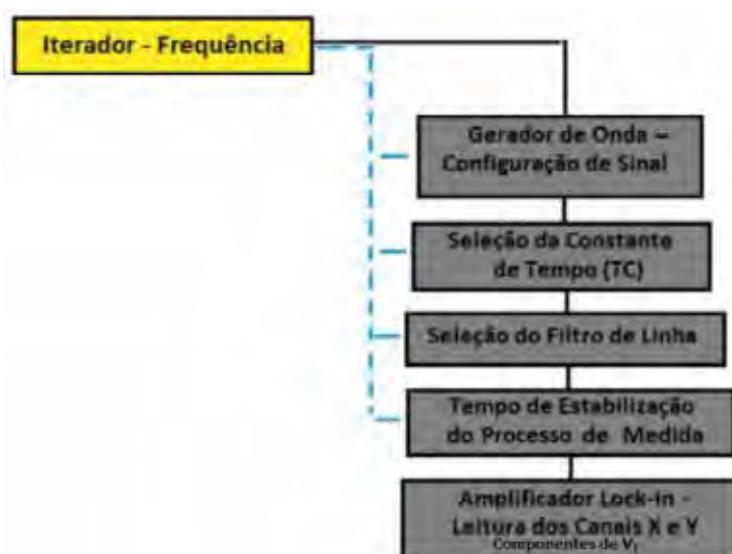


Figura B 3: Fluxograma da etapa “Coleta de Dados” referentes ao processo de Calibração de Fase.

Conforme nota-se na **Figura B 3** esta etapa constitui-se de uma rotina iterativa onde o parâmetro que varia é a frequência de oscilação do sinal AC. Esta frequência varia desde o valor de “Frequência Inicial” até o valor de “Frequência Final” em passos conforme informados no início do programa. Dentro desta rotina há parâmetros que se determinam em função dos valores de frequência.

Para cada passo de iteração, o qual refere-se a um valor de frequência, as ações realizadas pelo programa seguem a seguinte ordem:

- Primeiramente este valor de frequência é repassado para o gerador de onda e este então disponibiliza um sinal AC com a referida frequência de oscilação para todo o sistema de medida e para o canal (-B) do amplificador lock-in.
- A segunda ação compete à seleção do parâmetro denominado de Constante de Tempo (TC), utilizado pelo amplificador lock-in em seu processo de obtenção do sinal de medida. Como via de regra este valor deve corresponder a um tempo de aproximadamente quatro períodos de onda, no entanto, conseguiu-se melhor resultado verificando tais valores experimentalmente. Como para cada faixa de frequência implica um respectivo valor de TC, então, fez-se necessária a criação de uma rotina para a sua seleção. Determinado o valor de TC para a dada frequência, este é informado para o amplificador lock-in.
- O terceiro processo consiste de uma rotina que informa o amplificador lock-in quando este deve ativar o seu Filtro de Linha. A ativação deste filtro acontecerá quando o valor de frequência for igual ou maior que 200 Hz.

- A quarta ação dentro de uma iteração é a seleção do “Tempo de Estabilização do Processo de Medida”, o qual consiste de um tempo de espera antes de realizar o processo de medida pelo amplificador lock-in. Estes tempos também foram determinados experimentalmente e são específicos para cada faixa de frequência, o que implica em uma rotina para a sua seleção.
- A quinta ação dentro de uma iteração contempla as medidas dos canais X e Y (componentes de V_T) referente ao sinal no canal (-B) do amplificador lock-in, seguido do envio dos valores medidos para o coletor de dados.

Terminada a etapa de coleta de dados, então segue-se à última etapa do processo de calibração de fase. Esta etapa corresponde à geração dos arquivos texto e a sua exportação para o diretório especificado no programa.

Completadas todas as etapas referentes ao processo de calibração de fase, a linha de fluxo do programa dará continuidade através do ramo “Via – Medidas”, conforme exemplificado na **Figura B 1**. Assim como já foi comentado, este ramo do programa poderia ter sido percorrido sem necessariamente ter realizado o processo de calibração de fase.

A primeira etapa desta fase do programa consiste da “Comunicação com o Amplificador Lock-in”. As funções executadas nesta etapa são as mesmas que as descritas para a respectiva etapa detalhada anteriormente. A única alteração a ser repassada ao amplificador é que a partir deste momento ele estará medindo o sinal V_M através de seu

canal A. O sinal V_M corresponde à tensão medida em cima do resistor de medida, conforme está exemplificado na **Figura 2.1-1**.

A etapa seguinte, denominada “Gerador de Onda”, também é semelhante à respectiva etapa presente no processo de calibração de fase e que já foi detalhada anteriormente. A diferença consiste no fato que se o processo de calibração de fase foi realizado na presente execução do programa, então a etapa referente ao “Tempo de Estabilização da Condutividade” não será ativada, do contrário, ela ocorrerá conforme já mencionado.

É também importante lembrar que o sinal elétrico contínuo (DC) não sofre alteração durante esta etapa, caso este já tenha sido configurado durante o processo de calibração de fase.

Acompanhando o fluxograma da **Figura B 1**, vê-se que a etapa sucessora corresponde à “Importação dos Dados de Calibração de Fase”. Durante esta etapa, os dois arquivos texto, um referente aos dados do canal X e o outro referente aos dados do canal Y, são importados e salvos distintamente como arranjos. Nesta configuração, cada elemento constituinte de um arranjo pode ser indexado. Nesse caso, cada elemento de um arranjo corresponde a um dado de medida lido numa dada frequência de oscilação do campo elétrico e este pode ser chamado durante a execução do programa.

A próxima etapa configura-se um processo iterativo. A característica desse objeto de iteração é que não há a necessidade de uma variável iterativa como é comum em programas por linhas de comando. Este objeto apenas fornece pulsos de sequência os quais desencadeiam os processos que se encontram sob o domínio da iteração. Em seu processo

de funcionamento, as iterações vão ocorrendo sucessivamente até que se informe o término do mesmo.

Para cada iteração, as ações a serem realizadas acontecerão na seguinte ordem de execução:

- A primeira ação, denominada por “Aplicação de Campo Magnético”, trata-se de uma informação direcionada ao operador do programa para que este aplique um valor de campo magnético sobre a sua amostra de estudo. A aplicação de tal campo é feita através do programa original do espectrômetro de EPR, uma vez que a empresa fabricante deste equipamento não disponibiliza os comandos de operação do mesmo. Após a aplicação ou não de um campo magnético, a sequência de ações terá prosseguimento após o operador clicar sobre o botão “Continuar Medida”.
- A ação seguinte refere-se à determinação de uma faixa de sensibilidade à qual o sinal de medida (V_M) deve se encontrar. Esta etapa é idêntica à que ocorre no processo de calibração de fase e que já foi comentada nesse texto. A diferença é que agora o parâmetro tido como “chute inicial” é o valor de tensão alternada (informada no início do programa) multiplicado por um fator (10^{-4}). Tal magnitude se revela pequena uma vez que o valor de V_M corresponde ao valor de voltagem em cima do resistor de medida, sendo que este resistor encontra-se em série com a amostra de estudo, a qual geralmente possui alta impedância.

- A ação sucessora denomina-se “Coleta de Dados pelo Canal A”. Esta consiste de uma rotina iterativa, onde se chamam os dados referentes ao processo de calibração de fase; realiza-se a medida das componentes de V_M pelos canais X e Y do lock-in; efetua-se o cálculo para a obtenção da impedância elétrica da amostra; gera-se a visualização das curvas experimentais ponto a ponto e armazena-se tais dados num coletor de dados. Como se trata de uma etapa mais complexa, esta será mais bem detalhada a seguir.
- A última ação de uma iteração corresponde à geração de arquivos texto, os quais, referem-se à última medida de espectroscopia realizada na ação antecedente. Estes arquivos são salvos com um nome e diretório escolhidos pelo operador do programa.

Terminada esta iteração outras lhe sucederão até que se informe o término desse processo iterativo, o que fica a cargo do operador do programa. Acontecido isto, a próxima etapa do programa, a qual é a última, consiste na finalização dos equipamentos de medição.

Para uma melhor compreensão das ações envolvidas na etapa “Coleta de Dados pelo Canal A”, a **Figura B 4** apresenta o seu fluxograma.

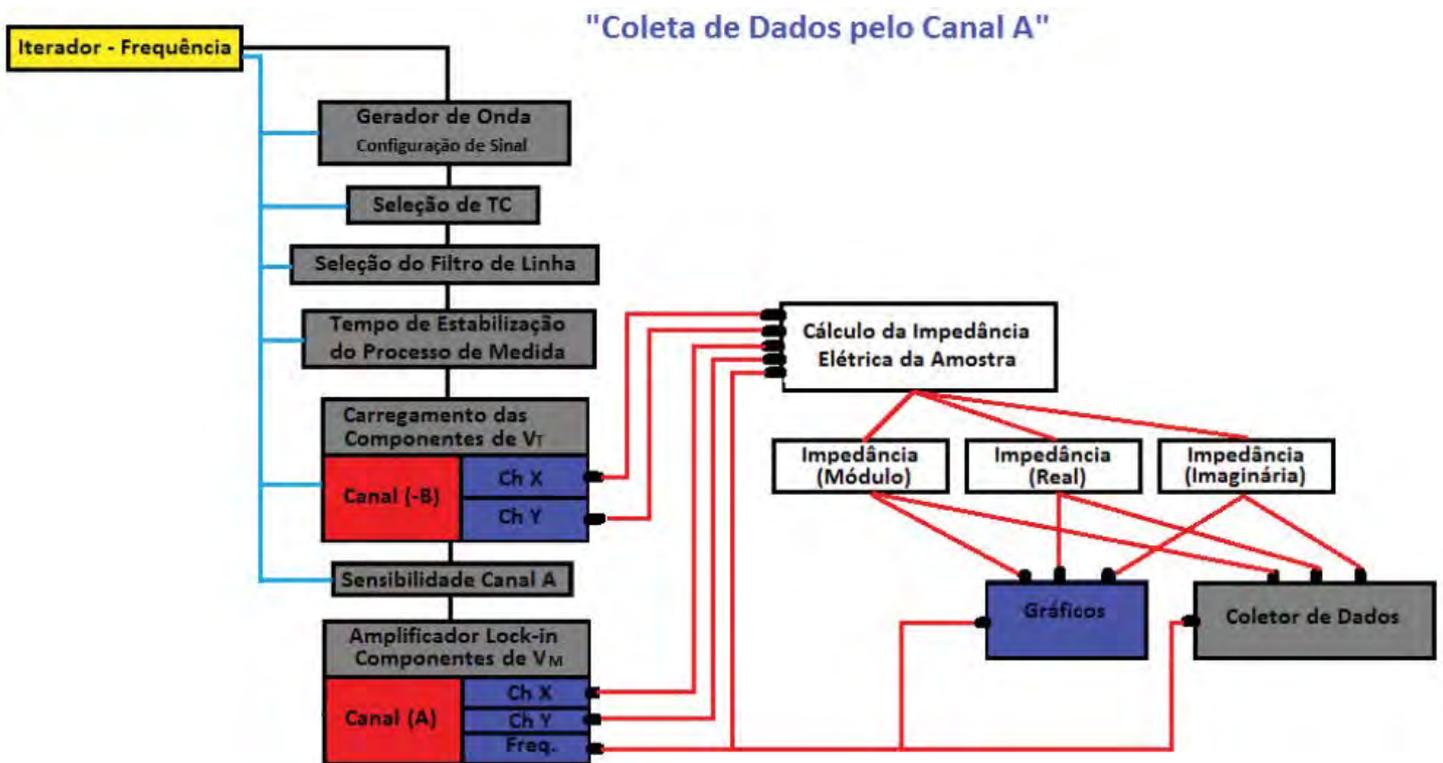


Figura B 4: Fluxograma da etapa “Coleta de Dados pelo Canal A”.

Através da **Figura B 4** vemos que tal etapa do programa consiste em mais uma rotina iterativa, sendo que o objeto de iteração dessa rotina é igual ao objeto presente na rotina “Coleta de Dados do Canal (-B)” descrita anteriormente. Tal fato se deve para que se possa ter uma relação entre o valor de sinal V_T medido numa dada frequência e um valor de V_M medido nesta mesma frequência.

Para cada iteração, a qual corresponde um valor de frequência, sete ações são desencadeadas ordenadamente. As quatro primeiras ações denominadas por “Gerador de Onda”, “Seleção de TC”, “Seleção do Filtro de Linha” e “Tempo de Estabilização do Processo de Medida” são as mesmas ações presentes na respectiva etapa de coleta de dados do processo de calibração de fase e, portanto, já foram descritas.

A etapa “Carregamento das Componentes de V_T ” irá carregar os valores das componentes desse sinal referentes ao valor de frequência desta iteração. Estes valores serão encaminhados para os objetos que realizam o cálculo da impedância da amostra.

A etapa “Sensibilidade do Canal A” determina a seleção da faixa de sensibilidade à qual o valor de tensão medido pelo canal A do lock-in melhor se enquadra. Esta etapa é a mesma que a presente na rotina de calibração de fase; a diferença é que agora a sensibilidade do canal A é ajustada para cada valor de frequência, uma vez que a impedância do sistema varia em função desta e conseqüentemente a tensão medida V_M reflete esta variação.

A última ação a ser realizada numa iteração consiste na leitura dos canais X e Y e da frequência pelo amplificador lock-in. Estes valores correspondem às componentes de V_M para a respectiva frequência de oscilação. Após serem coletados, estes valores são encaminhados para os objetos que calculam a impedância da amostra.

Note que para cada iteração, a qual refere-se um valor de frequência, são determinadas as componentes dos sinais V_T e V_M . Através de objetos que realizam operações matemáticas, estes sinais são representados em notação complexa, conforme exemplificado na **Figura 2.1-3**. Encontrando-se em notação complexa, estes sinais são encaminhados para o objeto “Cálculo da Impedância Elétrica da Amostra”. Neste objeto encontram-se escritas as expressões (**Eq. 2.1-1** e **Eq. 2.1-6**) a partir das quais se determina a impedância complexa da amostra. Em mãos da impedância complexa se determinam o seu módulo, a parte real e a parte imaginária. Posteriormente, estes valores são

representados ponto a ponto num gráfico e também são armazenados num objeto coletor de dados.

Ocorridos todos os passos dessa etapa de iteração, obtêm-se um espectro de impedância elétrica que foi totalmente realizado sob a ação ou não (opção do operador do programa) de um campo magnético externo.

APÊNDICE C – Programa Computacional da RMDE

Para a automatização da medição da técnica de RMDE foi desenvolvido um programa na plataforma Agilent VEE Pro 9.2. Como se trata da mesma linguagem com a qual se escreveu o programa do instrumental de EIE-AC na Presença de Campo Magnético e também que ambas montagens possuem vários equipamentos em comum, é aconselhável a leitura do **Apêndice B** referente à descrição desse programa para um melhor embasamento.

Antes de descrever a estrutura do programa do instrumental de RMDE, é importante informar que para o processo de medição desta técnica um segundo programa totalmente independente deve ser executado simultaneamente com o programa do instrumental de RMDE. Este segundo programa é o que controla as operações do espectrômetro de EPR. Tal procedimento se fez necessário uma vez que a política de privacidade de propriedade do fabricante de nosso espectrômetro de EPR não permitiu a disponibilização dos comandos de operação desse equipamento. Como consequência, uma parte do programa do instrumental de RMDE se destina ao monitoramento do processo de varredura do campo magnético do espectrômetro de EPR.

A seguir está descrito o princípio de funcionamento do programa para o instrumental de RMDE, a começar pela **Figura C 1** que ilustra o fluxograma principal do mesmo.

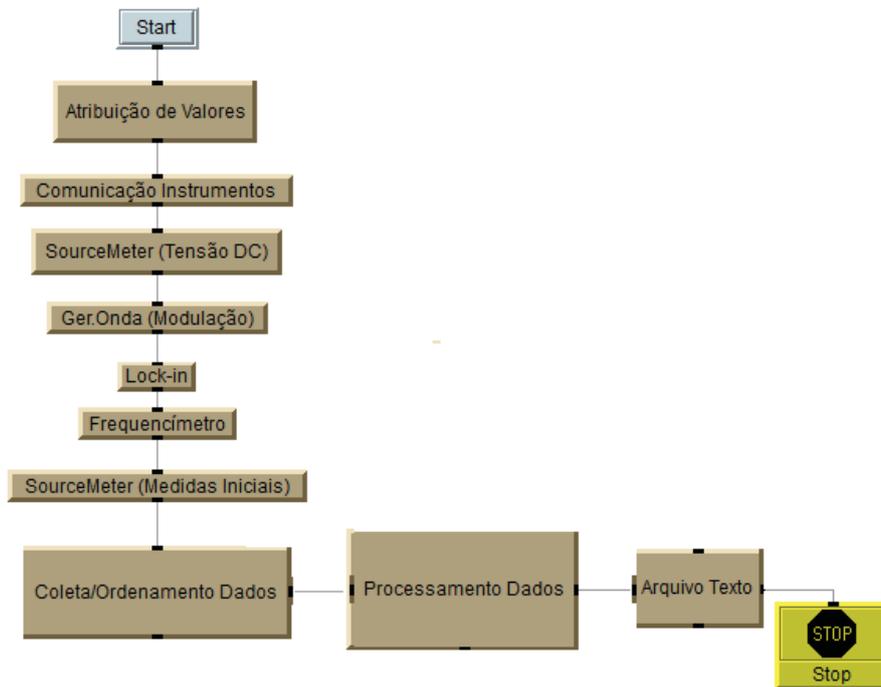


Figura C 1: Fluxograma principal do programa do instrumental da RMDE.

Através do fluxograma observa-se que a primeira etapa a ser executada corresponde à atribuição de valores. Nesta fase o operador deve entrar com os valores dos parâmetros de medida e determinar se certos processos devem ou não ser executados durante a medição. A **Figura C 2** apresenta o painel “Parâmetros de Entrada” referente a esta etapa.

Figura C 2: Painel “Parâmetros de Entrada” do programa do instrumental da RMDE.

Nesse painel, encontra-se a seção “Dados Prog. EPR”, à qual se devem atribuir os valores dos parâmetros de medida que foram informados no programa do EPR, estes valores serão utilizados pelo programa de RMDE durante a etapa de processamento dos dados coletados. Para esclarecimento, “B₀-field” refere-se ao valor de campo magnético central ao qual o espectrômetro foi ajustado; “Sweep” corresponde ao tamanho do intervalo no qual o campo magnético será varrido $\left(B_0 - \frac{Sweep}{2} \leq \text{intervalo} \leq B_0 + \frac{Sweep}{2} \right)$; “Sweep time” é o tempo de duração de uma varredura (um espectro de medida) e “Number (pass)” refere-se ao número de varreduras que se deseja realizar numa medição.

Na seção “Gerador de Onda”, deve-se atribuir um valor de frequência o qual será assimilado por este equipamento. Este valor será a frequência na qual o sinal de micro-ondas estará modulado.

Na seção “Lock-in”, os parâmetros, “Harmônico” e “Fase de referência”, remetem-se a características do sinal de referência e suas dependências frente ao sinal de RMDE ainda são foco de estudo [69]. O parâmetro “Sensibilidade” deve-se à escolha da faixa de sensibilidade à qual se deve compreender a magnitude do sinal lido pelo canal A do lock-in. O parâmetro “Cte. de Tempo (TC)” é um valor de tempo geralmente da ordem de quatro períodos de onda e é utilizado no processo de cálculo do sinal pelo lock-in. A opção “Usar Filtro de Linha” também é um parâmetro a ser assimilado por este amplificador, o qual especifica a filtragem, ou não, dos sinais da rede elétrica (60 Hz e ou 120 Hz).

Na seção “SourceMeter” deve-se informar o valor da tensão (DC) e o valor da corrente de proteção à fonte da Keithley. Este sinal de tensão contínua é o responsável pela alimentação da amostra mais o sistema de medida.

Por último, a seção “Resistência de Medida” é onde se deve especificar o valor de resistência que estará em série com a amostra de estudo. A determinação desta resistência se dá pela seleção do resistor de medida na “Caixinha de Seleção”.

Prosseguindo-se com a descrição do fluxograma da **Figura C 1**, a próxima etapa a ser executada pelo programa é a denominada por “Comunicação com os Instrumentos”. Nesta etapa realiza-se a identificação e o envio de comandos para limpeza de status e de configuração para parâmetros padrão dos seguintes equipamentos: amplificador lock-in, gerador de onda, fonte – medidor (Keithley) e frequencímetro.

Para o amplificador lock-in, além desses comandos, outros são fixados de modo a configurá-lo às especificidades da medição. Alguns desses comandos implicam em:

- O amplificador encontrar-se flutuante (modo Float) em relação ao terra do gerador de onda.
- O amplificador irá medir em seu modo de tensão. Isto porque ele estará medindo a tensão V_M do resistor de medida através de seu canal A.
- Como o amplificador irá atuar como um voltímetro, a sua impedância de entrada é ajustada para ser alta (FET – 10 M Ω), de modo que este não possa interferir no circuito de medida.
- Como as medidas a serem realizadas correspondem a sinais com frequências maiores que 10 Hz, determinou-se o modo de acoplamento AC.
- O ganho de amplificação do sinal foi estabelecido para ser automático.
- O modo de referência foi especificado para ser externo, uma vez que o sinal de referência é proveniente do canal Sync do gerador de onda.
- A sensibilidade do canal de medida foi ajustada inicialmente para a menor (1 V), de modo a evitar que o sistema receba uma sobrecarga.

A etapa seguinte, denominada por “SourceMeter (Tensão DC)”, é a responsável pela liberação do sinal de tensão contínua para a amostra mais o sistema de medida. Após ser aplicado, este sinal se manterá atuante até o término de uma medição.

A etapa “Ger. Onda (Modulação)” corresponde à liberação de um sinal alternado (no padrão TTL) pelo gerador de onda, cuja frequência foi informada no painel “Parâmetros de Entrada”. Este sinal será ofertado tanto à entrada de controle do switch do

sistema de micro-ondas, quanto para o canal de referência do amplificador lock-in (vide **Figura 2.2-1**).

Dando sequência, a próxima etapa referenciada por “Lock-in” consiste na assimilação dos parâmetros predefinidos na seção “Atribuição de Valores” referentes a este equipamento.

Na etapa “Frequencímetro” são realizadas quatro medidas consecutivas da frequência do sinal de micro-ondas. Após a coleta destas medidas, os seus valores são armazenados num objeto coletor de dados para seu posterior uso no processamento dos dados da medição.

A etapa sucessora, denominada por “SourceMeter (Medidas Iniciais)”, implica na realização de quatro medidas consecutivas da corrente elétrica de todo o sistema de medida. Estes valores, assim como na etapa precedente, são armazenados num coletor de dados.

Depois de estabelecido as condições ideais de uma medição, onde todo o sistema se encontra alimentado através de um sinal de tensão contínua e o sistema de detecção sensível à fase esteja funcionando, dá-se início à etapa “Coleta/Ordenamento Dados”. Como o próprio nome lhe sugere, nesta etapa ocorrerá a coleta dos dados do sinal de RMDE seguido de um ordenamento dos mesmos, cuja finalidade é de otimizar as rotinas seguintes referentes ao tratamento matemático destes dados.

Por se tratar de uma etapa mais complexa dentro do programa, esta será descrita com maiores detalhes. A **Figura C 3** apresenta o fluxograma dessa etapa, denominada por “Coleta/Ordenamento Dados”.

se deu início o processo de varredura do campo magnético do espectrômetro de EPR. Quando se verifica que o sinal do canal ADC passou a ser menor que 4 V, o que significa que o espectrômetro de EPR iniciou a varredura de campo magnético, então o respectivo processo iterativo é finalizado e dá-se sequência ao fluxo do programa. Quando o programa da RMDE encontra-se pela primeira vez nesta etapa, uma mensagem é apresentada ao operador do programa, notificando-o para que se dê início ao processo de varreduras de campo magnético através do programa do EPR; esta ação é realizada uma única vez, pois as demais varreduras se sucedem automaticamente.

Através dessa rotina tem-se noção do início de cada varredura, o que é importante para o procedimento de conversão de tempo em campo magnético. Tal monitoramento se deve a uma placa de circuito, a qual informa essas mudanças de tensões (vide **seção 2.2.3**).

A ação seguinte, denominada por “Disparo do Cronômetro”, realizará a inicialização da contagem do tempo de uma varredura. Tal operação é desenvolvida através da fonte da Keithley.

Prosseguindo-se com o fluxo do programa, o próximo objeto consiste de um iterador denominado por “Pts. da Medida”. Este objeto dispara pulsos sequenciais que desencadearão as ações que se encontram sob o seu domínio, até que se informe a finalização de sua operação.

Para cada passo de iteração do referido objeto, é solicitado ao amplificador lock-in a leitura de seus canais X, Y e ADC. Os valores obtidos para X e Y são então armazenados cada qual em seu respectivo objeto denominado por “Gatilho”. O sinal do canal ADC é transmitido para o objeto condicional chamado por “Monitoramento de Varredura”.

Logo após a coleta de dados efetuada pelo lock-in, ocorre o registro desse instante de tempo da varredura através da fonte da Keithley. Este valor também é armazenado por um objeto “Gatilho”.

Sobre o valor do canal ADC, o condicional “Monitoramento de Varredura” realizará o mesmo teste lógico apresentado na etapa “Rotina de Monitoramento de Inicialização de Varredura”. Quando for o caso da verificação que o processo de varredura do campo magnético se encontra “Operante”, então a linha de sequência deste condicional ativará os objetos “Gatilho” os quais enviarão os valores de X, Y e de Tempo para os seus respectivos objetos “Coletor (X)”, “Coletor (Y)” e “Coletor (Tempo)”. Os valores de X, Y e Tempo também são enviados para os objetos gráficos, os quais construirão ponto a ponto o sinal que é proporcional ao sinal de RMDE em função do tempo de medida.

Estas ações vão se sucedendo para cada passo de iteração do objeto “Pts da Medida”. Quando no caso da constatação que o campo magnético não se encontra mais operante, então a linha de sequência “Finalização”, do objeto condicional, irá ativar a liberação do arranjo de pontos de tempo de medida do objeto “Coletor (Tempo)”. Este arranjo é enviado ao objeto “Conversor Tempo – Campo” onde se realizará a conversão dos valores de tempo em campo magnético de acordo com a expressão:

$$B(t) = \left(\frac{\Delta B}{\Delta t} \right) (t - t_i) + B_i.$$

Nesta expressão, $\Delta B = B_f - B_i$, corresponde à diferença entre o

valores de campo final (B_f) e inicial (B_i). De maneira idêntica se define a diferença Δt com relação à variável temporal (t).

Depois de obtido o arranjo com os valores de campo magnético, este é enviado para o objeto “Coletor (Campo)”. Após esta ação, finaliza-se a rotina iterativa do objeto “Pts da

Medida” (o que configurou na medida de um espectro de RMDE) e tem-se início o próximo passo de iteração do iterador “Nº de varredura”, onde irão se repetir todas as ações descritas anteriormente.

Terminada todas as iterações do objeto “Nº de Varreduras”, a sequência do programa se dá com a realização da etapa “Medidas de Frequência”. Nesta etapa serão medidos quatro valores consecutivos de frequência do sinal de micro-ondas através do equipamento frequencímetro.

A etapa sucessora, denominada por “Medidas de Corrente (DC)”, compreende a medição de quatro valores de corrente contínua através do equipamento SourceMeter da Keithley.

Neste estágio, todos os dados de medida necessários já foram coletados e, assim, a etapa “Finalização Instrumentos” implicará no desligamento dos instrumentos de medida.

Após a última etapa descrita, a linha de sequência do fluxo do programa ativará os objetos “Coletor (X)”, “Coletor (Y)” e “Coletor (Campo)”, fazendo-se com que cada um desses envie o respectivo arranjo de dados para o objeto “Ordenamento Correlacionado”. Neste objeto, as triplas (X, Y, Campo) determinadas em cada instante de medida serão ordenadas de maneira crescente em relação aos valores de campo magnético. Tal procedimento é imprescindível para a etapa de processamento dos dados, uma vez que este reduzirá expressivamente o tempo de cálculo dos mesmos.

Concluído o procedimento de ordenação dos dados, três arranjos serão gerados, cada qual compreendendo unicamente os valores de X, Y e Campo. Encontrando-se neste

formato, os valores indexados de $X[j]$, $Y[j]$ e $\text{Campo}[j]$ correspondem a tais valores coletados no mesmo instante de medida.

Com a criação dos arranjos citados anteriormente, finaliza-se a etapa de “Coleta/Ordenamento Dados” e, então, a sequência do fluxo do programa terá continuidade com a realização da etapa “Processamento Dados”.

A **Figura C 4** exemplifica o fluxograma da etapa “Processamento Dados”, a qual determinará o sinal proporcional de RMDE final. Este sinal final resulta-se de uma média obtida a partir de todas as varreduras (espectros de RMDE) realizadas.

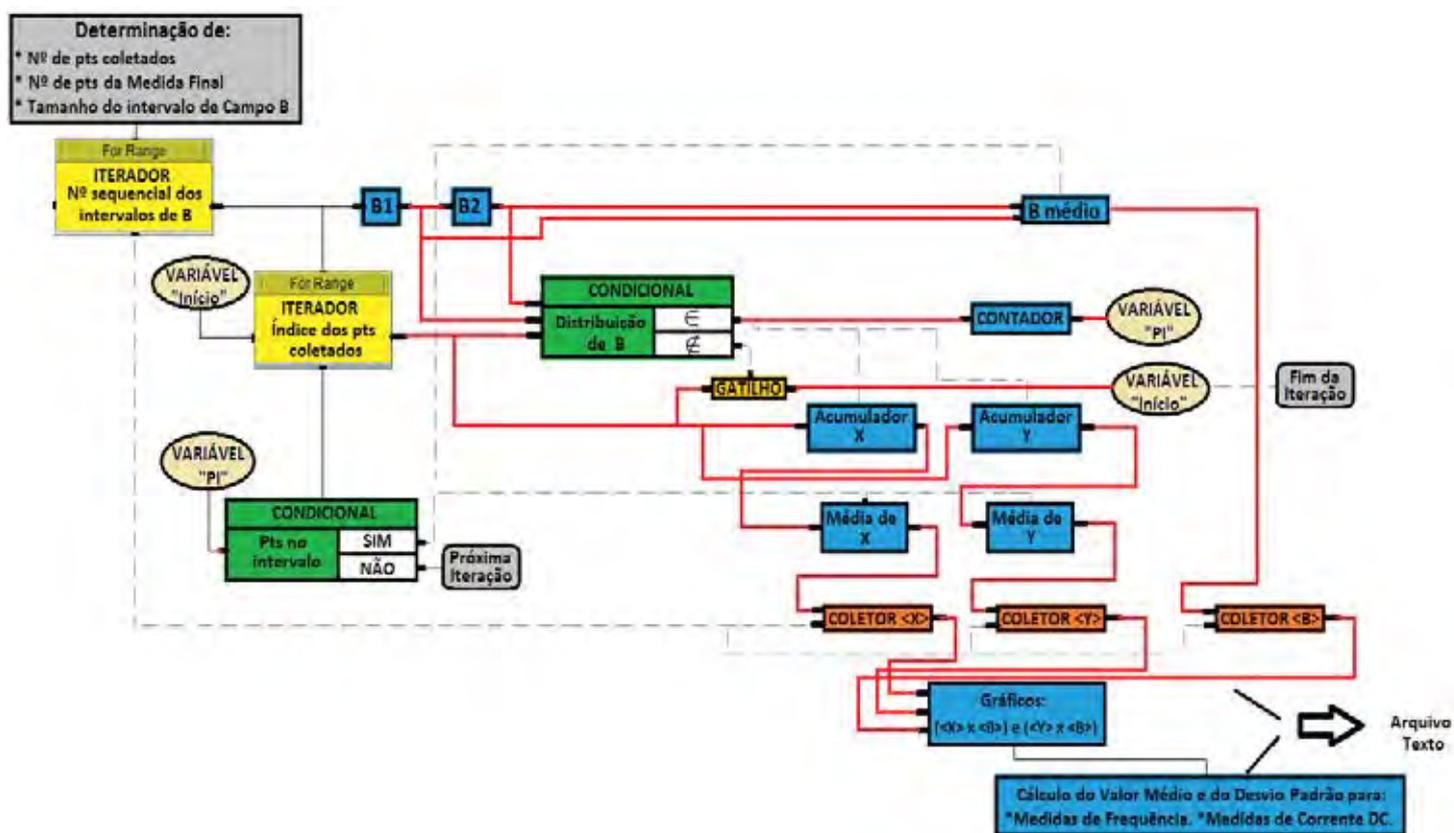


Figura C 4: Fluxograma da etapa “Processamento de Dados” do programa do instrumental da RMDE.

Através da **Figura C 4** percebe-se que a primeira ação a ser realizada corresponde na determinação de parâmetros os quais serão utilizados em rotinas seguintes. Estes parâmetros são:

- “Nº de pts coletados”, o qual se refere ao número total de pontos (NTP) coletados, o que corresponde ao comprimento de um dos arranjos X, Y ou Campo;
- “Nº de pts da Medida Final”, determinará o número de pontos que a medida final (NPMF) do sinal de RMDE compreenderá. Convencionou-se que este número correspondesse ao seguinte valor inteiro:

$$NPMF = P.Inteira \left[70\% \left(\frac{NTP}{N^\circ \text{ de Varreduras}} \right) \right].$$

Caso este número seja maior que o

valor de 4096 pontos, então este passa a ser o número de pontos da medida final, uma vez que compreende a resolução máxima do campo magnético. Também é importante esclarecer que cada leitura dos valores dos parâmetros X, Y e Tempo é realizada a cada intervalo de tempo maior igual ao valor de TC estabelecido.

- “Tamanho do intervalo de Campo B”, este consistirá no tamanho do passo de campo magnético (*PCM*) com o qual se determinarão as faixas de campo magnético. Nessas faixas os valores de campo serão distribuídos para a obtenção dos valores médios. O valor deste passo é determinado por: $PCM = \frac{B_f - B_i}{NPMF - 1}$.

Depois de determinado os valores dos parâmetros acima, a próxima ação corresponde a uma rotina iterativa estabelecida pelo objeto “Nº sequencial dos intervalos de

B”. Neste iterador, cada passo de iteração corresponde numericamente à ordem de um determinado intervalo de campo magnético, por exemplo, se o número da iteração for três, então este corresponde à terceira faixa (intervalo) da lista de distribuição dos campos magnéticos.

De maneira genérica supomos que a rotina iterativa se encontra em sua j -ésima iteração. Então este valor (j) será enviado para os objetos “B1” e “B2”, os quais determinarão os valores de fronteira da j -ésima faixa de campo magnético. Os valores de “B1” e “B2” são determinados por: $(B1 = B_i + (j-1)PCM)$ e $(B2 = B1 + PCM)$.

Após a determinação dos valores de “B1” e “B2”, estes são enviados para os objetos “B médio” ($B_{médio} = (B1 + B2)/2$) e ao condicional “Distribuição de B”.

A sequência do fluxo do programa segue com a ativação do objeto de iteração denominado “Índice dos pts coletados”. Este objeto varia-se do valor inicial “Início” até o valor final que corresponde ao número total de pontos coletados (NTP). É importante esclarecer que o valor “Início” trata-se de uma variável a qual é redefinida durante a execução do programa.

Em uma dada iteração do objeto “Índice dos pts coletados”, correspondente a um número de valor (j); este número é enviado aos objetos: condicional “Distribuição de B”, “Acumulador X”, “Acumulador Y” e “Gatilho”. Os objetos, “Distribuição de B”, “Acumulador X” e “Acumulador Y”, utilizarão este valor (j) para referenciar as respectivas variáveis indexadas $B[j]$, $X[j]$ e $Y[j]$ pertencentes aos arranjos gerados na etapa “Coleta/Ordenamento Dados”.

Carregado o valor $B[j]$, o condicional “Distribuição de B” realizará o seguinte teste: $(B1 \leq B[j] < B2)$. Caso $B[j]$ pertença a este intervalo, então a respectiva linha de sequência de fluxo (ϵ) deste condicional irá gerar um pulso de informação o qual é enumerado pelo objeto “Contador” e, em seguida, esse número é atribuído à variável “PI”, a qual representará o número de pontos pertencentes a esta faixa de campo magnético. Desta mesma saída (ϵ) do condicional, outras duas linhas de sequência irão ativar os objetos “Acumulador X” e “Acumulador Y”, os quais realizarão a soma (montante) dos valores dos números que chegam até eles e enviarão os mesmos para os respectivos objetos “Média de X” e “Média de Y”.

Quando numa dada iteração (j) do iterador “Índice dos pts coletados”, o valor de $B[j]$ não pertencer à faixa de campo magnético determinada por $B1$ e $B2$, um pulso de sequência será liberado pela saída (ζ) do condicional “Distribuição de B” e ativará o objeto “Gatilho”. Este objeto enviará o respectivo valor (j) a um objeto no qual atribuirá o mesmo para a variável “Início”. Em seguida, finaliza-se a rotina iterativa do objeto “Índice dos pts coletados”.

A linha de sequência de fluxo dará continuidade à execução do programa através da ativação do condicional “Pts no intervalo”. Neste condicional, o seguinte teste é realizado: $(PI \neq 0)$. Quando tal resposta for verdadeira (o que significa que existiram valores de campo presentes na dada faixa de campo magnético), as linhas de sequência oriundas da saída “Sim” do referido condicional ativarão os objetos: “B médio”, “Média de X” e “Média de Y”.

O objeto “B médio” enviará o seu valor para o objeto “Coletor ”. Nos objetos, “Média de X” e “Média de Y”, ocorrerão uma operação matemática na qual os valores acumulados de X e Y serão divididos pelo valor do número associado à variável “PI”, determinando-se os respectivos valores médios dessas grandezas para a respectiva faixa de campo magnético. Em seguida, estes valores são enviados respectivamente aos objetos “Coletor <X>” e “Coletor <Y>” e dá-se início uma nova iteração do objeto “Nº sequencial dos intervalos de B”.

Quando a resposta do teste lógico do condicional “Pts no intervalo” for falsa (o que significa que não houve pontos pertencentes à dada faixa de campo magnético), então imediatamente inicia-se uma nova iteração do objeto “Nº sequencial dos intervalos de B”.

Cabe salientar que a cada iteração que se inicia do objeto “Nº sequencial dos intervalos de B”, os objetos “Contador”, “Acumulador X”, “Acumulador Y” e “Variável PI” são resetados.

Também é importante esclarecer que toda vez que se inicia a rotina iterativa do objeto “Índice dos pts coletados”, esta parte do valor atualizado associado à variável “Início” e termina-se quando da condição em que um dado valor de B[j] não pertença à dada faixa de campo magnético. Tal procedimento diminui expressivamente o tempo de cálculo dos dados coletados e só é possível devido ao processo de ordenamento dos dados efetuado na etapa “Coleta/Ordenamento Dados”.

Tendo concluído todas as iterações do objeto “Nº sequencial dos intervalos de B” (o que implica que todas as faixas de campo magnético foram varridas), a linha de sequência de fluxo ativará os objetos: “Coletor ”, “Coletor <X>” e “Coletor <Y>”, os quais

enviarão os seus dados para o objeto que construirá as curvas ($\langle X \rangle$ versus $\langle B \rangle$) e ($\langle Y \rangle$ versus $\langle B \rangle$) do sinal proporcional de RMDE final.

Depois de obtidos os gráficos, a linha de sequência de fluxo ativará os objetos que determinarão os valores médios e de desvios padrão dos valores de frequência e de corrente, coletados nas etapas: “Frequencímetro”, “SourceMeter (Medidas Iniciais)” e “Coleta/Ordenamento Dados”. Estes valores serão necessários para a determinação do fator espectroscópico g da amostra de estudo dada pela equação **Eq. 1.2-1**.

A última etapa do programa consistirá na geração dos arquivos textos com os dados da medição. Posteriormente encerra-se a medição.