UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

OSWALDO NUNES NETO

Estudo dos Processos de Transporte Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos

Bauru

2016

OSWALDO NUNES NETO

Estudo dos Processos de Transporte Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor 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" – UNESP/Bauru.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Bauru

2016

Nunes Neto, Oswaldo.
Estudo dos Processos de Transporte Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos / Oswaldo Nunes Neto, 2016
172 f. : il.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Magnetoresistência Orgânica. 2. Diodo Orgânico Emissor de Luz. 3. Espectroscopia de Impedância Elétrica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE OSWALDO NUNES NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 28 dias do mês de abril do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala 1 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru/UNESP, Prof. Dr. CLAUDIO JOSÉ MAGON do(a) Departamento de Física e Ciência Interdisciplinar / Instituto de Física de São Carlos / USP, Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO do(a) Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / UNESP - Câmpus de Itapeva, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru/UNESP, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru/UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de OSWALDO NUNES NETO, intitulada **Estudo dos Processos de Transporte Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos**. 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. CLAUDIO JOSÉ MAGON

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

A Deus, Luz que nos guia;aos meus pais Alan e Ana

e a todos os meus familiares.

Agradecimentos

Difícil constar em poucas páginas todos os agradecimentos às pessoas que direta e indiretamente estiveram ao meu lado durante a minha vida acadêmica, deste modo, peço desculpas antecipadas a todas que não se encontram mencionadas de forma explícita neste texto.

Primeiramente agradeço a Deus e à minha família, por serem amparo, força e luz em minha vida. De maneira especial, aos meus pais Alan e Ana, pela ajuda imensurável e companhia em toda esta "nossa" jornada.

Ao Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, orientador deste trabalho, pelas oportunidades a mim proporcionadas, pelas discussões científicas, pelos ensinamentos profissionais e de vida compartilhados durante todo o decorrer do meu mestrado e doutorado.

Ao Prof. Frank Alain Nüesch por todo companheirismo, ensinamentos e atenção dispensada durante o meu estágio em seu Laboratório de Polímeros Funcionais e, de mesmo modo com grande apreço, aos pesquisadores Dr. Roland Hany, Dr. Thomas Geiger e Dr. Jakob Heier, juntamente com todos os colegas do Empa – Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology.

Ao grupo de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo, em especial ao Prof. Cláudio José Magon do IFSC-USP e ao Prof. Marcel Tabak do IQSC-USP, pela disposição e ajuda durante o andamento deste trabalho.

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

A meu amigo – irmão, Neto (Prof. Augusto Batagin Neto), por estar junto nas alegrias e tropeços e, pelos bons exemplos que eu pude vivenciar em nossa amizade.

Aos professores da minha graduação, em especial, ao Departamento de Física-FC/UNESP, que em muito contribuíram para a minha formação.

Aos colegas e amigos do LNMD, Érika Bronze Uhle, Douglas Leite, Marina da Silva, Wagner Machado, Juliana Floriano, Andrei Assis, Marcus Vismara, Bruna Bregadiolli, Luíz Gustavo Albano, Mirko Congiu, João Vitor Paulin, Silvia Letícia Fernandes e Hagos Tesfay. Também com grande carinho, os meus agradecimentos a todos os colegas e amigos dos laboratórios vizinhos (CASCAs).

A todos os técnicos de laboratório, administrativos e funcionários do POSMAT.

Ao CNPq (Processo: 204432/2013-8) pela bolsa de doutorado sandwich no exterior (SWE) junto ao instituto suíço Empa.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo: 2011/21830-6), por todo o suporte financeiro.

O meu mais sincero,

OBRIGADO!

Nunes Neto O. **Estudo dos Processos de Transporte Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos** 2016. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2016.

RESUMO

Materiais e dispositivos baseados em compostos orgânicos desempenham um importante papel em diversas áreas da aplicação tecnológica devido às suas interessantes propriedades eletro-magneto-ópticas, adicionadas às suas características mecânicas únicas, facilidade de processamento, versatilidade de síntese e baixo custo relativo. Apesar do proeminente campo de aplicação destes materiais, muitos aspectos associados à sua ciência básica são ainda pouco compreendidos. Nesse cenário destaca-se o fenômeno de Magnetoresistência Orgânica (OMAR, da sigla em inglês). Tal fenômeno encontra-se associado a variações significativas da condutividade elétrica de dispositivos orgânicos induzidas por pequenos campos magnéticos externos em temperatura ambiente e tem sido observado em diversificados materiais poliméricos e moleculares. No presente trabalho avaliou-se o fenômeno de OMAR apresentado por um Diodo Emissor de Luz baseado na molécula de Alq_3. Medidas de Espectroscopia de Impedância Elétrica na presença de um Campo Magnético estático externo (EIE-CM) foram realizadas sobre o referido dispositivo para diferentes temperaturas. Métodos diferenciados de aquisição e manipulação de dados foram empregados a fim de remover a dependência temporal dos sinais tipicamente observados. Os seguintes Efeitos de Campo Magnético (MFE, da sigla em inglês) foram observados sobre a resposta elétrica do dispositivo: (i) redução de cerca de 1% na resistência, efeito praticamente constante para todo o espectro de frequência e; (ii) variações significativas na capacitância, com intensificação do efeito de Capacitância Negativa em baixas frequências. Como suporte para a interpretação dos resultados experimentais foram realizadas simulações empregando-se duas abordagens: Circuitos Equivalentes e Análise de perturbações de pequenos sinais (em inglês, *Small Signal Analysis*) via soluções numéricas das equações de transporte de Boltzmann numa aproximação por *Drift-Diffusion* empregando-se dispositivos simplificados. As análises sugerem que os MFE evidenciados podem estar associados a um aumento da mobilidade efetiva dos portadores de carga e a uma redução na taxa de recombinação bimolecular no dispositivo. Os resultados foram interpretados em termos dos modelos atualmente aceitos para o fenômeno de OMAR. Esta tese também apresenta um estudo de processos de geração e transferência de carga em corantes Cianinas, materiais promissores para aplicações em células solares com absorção no infravermelho. Técnicas de Ressonância de Spin Eletrônico induzida por Luz foram empregadas em blendas destes

corantes com o polímero MEH-PPV e com o fulereno (C_{60}) a fim de avaliar, respectivamente, o caráter aceitador e doador de elétrons das Cianinas.

Palavras-chave: Magnetoresistência Orgânica, Efeitos de Campo Magnético, Diodo Orgânico Emissor de Luz, Alq_3, Espectroscopia de Impedância Elétrica, Equações de *Drift-Diffusion*, *Small Signal Analysis*, Corantes Cianinas, Ressonância de Spin Eletrônico.

Nunes Neto O. **Estudo dos Processos de Transporte Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos** 2016. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2016.

ABSTRACT

Materials and devices based on organic compounds play an important role in various technological applications, mainly due to their interesting electrical-magneto-optical properties combined with their unique mechanical properties, easy processing, versatility of synthesis and relatively low cost. Despite the prominent application field of these materials many aspects associated with their basic science are still not well understood. In this context the Organic Magnetoresistance phenomenon (OMAR) deserves to be highlighted. This phenomenon is associated with significant changes in the electrical conductivity of organic devices induced by the presence of small external magnetic fields at room temperature, being observed in various polymeric and molecular materials. In this study we have investigated the OMAR phenomenon in Alq3-based OLEDs. Electrical impedance spectroscopy technique in the presence of an external static magnetic field (EIS-MF) was employed in the experiments; distinct temperatures were considered. Differentiated methods of acquisition and data manipulation were employed to remove the typically observed signal time dependence. The following magnetic field effects (MFE) were observed on the electrical response of the device: (i) a constant reduction of around 1% in the resistance over the entire frequency spectrum and; (ii) significant changes in the capacitance followed by an intensification of the negative capacitance effect at low frequencies. Simulations employing two different approaches were carried out for the interpretation of the experimental results: (i) Equivalent Circuits and (ii) Small Signal Analysis via numerical solutions of the Boltzmann transport equations by Drift-Diffusion approach. The results suggest that the observed MFE can be associated with an increase in the effective mobility of the charge carriers and a reduction in the bimolecular recombination rate in the device. The results were interpreted in terms of the currently accepted models for the OMAR phenomenon. This thesis also presents a study about generation and charge transfer processes in cyanine dyes (near infrared absorbing compounds) which are promising materials for applications in solar cells. Light induced Electron Spin Resonance (L-ESR) technique was employed to study the presence/formation of paramagnetic centers in blends of these dyes with MEH-PPV polymer and fullerene (C_{60}) to evaluate, respectively, the electron acceptor and donor character of cyanine dyes.

Nunes Neto O. **Estudo dos Processos de Transporte Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos** 2016. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2016.

Keywords: Organic Magnetoresistance, Magnetic Field Effects, Organic Light Emitting Diode, Alq_3, Electrical Impedance Spectroscopy, Drift-Diffusion Equations, Small Signal Analysis, Cyanine Dyes, Electron Spin Resonance.

Lista de Figuras

Figura 1.1: A estrutura da molécula de benzeno, C_6H_6. **(a)** posição dos núcleos atômicos; **(b)** a rede-σ planar; **(c)** os orbitais p_z de cada átomo de carbono; **(d)** o sistema-π deslocalizado formado a partir das sobreposições dos orbitais p_z; e **(e)** o desdobramento dos níveis de energia dos orbitais p_z durante a formação dos orbitais HOMO e LUMO e o preenchimento eletrônico para os estados de menor energia. 3

Figura 1.2: Exemplificação da formação dos sistemas-π apresentados por compostos orgânicos conjugados. Em princípio, o sistema-π deveria se estender sobre toda uma cadeia polimérica; contudo, comumente isso não ocorre uma vez que defeitos e/ou deformações conformacionais (como torções) levam a quebras nas conjugações desses materiais, fazendo com que os elétrons se encontrem alocados sobre segmentos da cadeia polimérica. Consequentemente, a maior parte dos processos de transporte de carga acontece através de saltos dessas cargas entre esses segmentos conjugados dos compostos orgânicos. Fonte, Cox[2].....4

Figura 1.3: **(a)** Ilustração do deslocamento de portadores de carga em semicondutores orgânicos desordenados através de saltos entre pequenas moléculas ou por segmentos de cadeia polimérica. **(b)** Devido à desordem energética apresentada por estes materiais os níveis de energia comumente são descritos através de uma distribuição gaussiana. Os saltos realizados pelos portadores entre sítios localizados ocorrem devido à absorção ou emissão de fônons. Quando portadores de cargas opostas se encontram há a possibilidade desses se recombinarem de forma radiativa. Adaptado de Cox[2]. 6

Figura 1.4: Ilustração da estrutura de níveis de energia para um OLED monocamada. **(a**) Anteriormente ao se definir as interfaces entre os eletrodos e a camada orgânica; **(b)**

configuração de equilíbrio do sistema, após estabelecer os contatos dos eletrodos com a camada orgânica; **(c)** configuração de "bandas-planas" onde $(V_{apl} = V_{bt})$. 9

Figura 1.5: **(a)** Injeção dos portadores, elétrons e buracos, quando $V_{apl} > V_{bt}$ e, formação dos éxcitons, que ao se decaírem de forma radiativa emitem luz, para um OLED monocamada. **(b)** Níveis de energia dos éxcitons, singleto e tripleto, e os processos de decaimento desses para o estado fundamental. 10

Figura 1.6: Esquematização dos níveis de energia para um OLED multicamada, quando este se encontra operando no modo direto. A presença das camadas HTL e ETL contribui para um aumento da eficiência do dispositivo. 11

Figura 1.7: Diagrama de energia para um OLED monocamada. Cada barreira de injeção é determinada pela diferença da energia do estado estendido (HOMO ou LUMO) com o valor da função trabalho do correspondente eletrodo (anodo ou catodo). 12

Figura 1.8: Curvas de densidade de corrente versus voltagem (*JxV*) de um semicondutor sem armadilhas quando operando: (i) em um regime limitado pelo volume (linha sólida); e (ii) em um regime limitado pela injeção.....13

Figura 1.9: Curvas de magnetoresistência $(\Delta R/R)$ do dispositivo (ITO/PFO(60 nm)/Ca) obtidas para diferentes voltagens. O gráfico inserido mostra a resistência do dispositivo como uma função da voltagem aplicada. Essa figura foi adaptada de Mermer *et al*.[24]. 23

Figura 1.10: Curvas de magnetoresistência $(\Delta R/R)$ do dispositivo (ITO/PEDOT/RR-P3HT/Ca) obtidas em diferentes temperaturas (100, 200 e 300 K). Os gráficos inseridos mostram a resistência do dispositivo como uma função da voltagem aplicada. Fonte Mermer *et al*.[24]. 24

Figura 1.11: Curvas normalizadas de magnetoresistência $(\Delta R/R)$ dos dispositivos baseados em PFO, RRa-P3OT, RR-P3HT, Pt-PPE, PPE, Alq3 e em pentaceno; obtidas na temperatura ambiente. As curvas foram transladadas para melhor visualização. Fonte, Mermer *et al*.[24]. 26

Figura 1.12: Curvas de magneto-condutância $(\Delta I/I)$ do dispositivo (ITO/PCBM(~160 nm)/Ca) (em vermelho) obtidas para três diferentes temperaturas e para uma corrente de 100 μA. A linha preta representa a ausência do efeito de OMAR para o dispositivo (ITO/C_{60}(~160 nm)/Ca). As estruturas moleculares para o C_{60} e para o PCBM encontram-se representadas nesta figura. Fonte[29].....27

Figura 1.13: Ilustração das principais partículas e das suas reações dependentes de spin subsequentes, as quais estão relacionadas com os principais mecanismos propostos para o efeito de OMAR em semicondutores orgânicos. Tais partículas estão representadas em função de suas energias. Os portadores podem vir a formar os pares precursores sob uma configuração de spin singleto $^1(\ )$ ou tripleto $^3(\ )$. Dependendo do estado de spin do par precursor, este pode vir a recombinar e formar um éxciton singleto (S) ou tripleto (T) (isto para um par precursor elétron-buraco); ou pode vir a formar um bipólaron no estado singleto (para o caso de um par precursor bipólaron); outro mecanismo possível é os pares precursores se dissociarem e virem a se tornar portadores livres novamente. Devido aos campos de hiperfina do material, os pares precursores podem estar com os seus estados de spin alternando-se entre singleto e tripleto através do mecanismo de "*spin mixing*"; contudo, um campo magnético externo pode suprimir este mecanismo. As transições de estados de spin dos pares que são dependentes do campo magnético estão representadas pelas setas em vermelho. Sobre o lado direito da figura encontram-se representadas as reações dependentes do campo magnético: (i) a formação de um bipólaron, (ii) a recombinação de um par elétron-buraco, (iii) a formação de um éxciton e (iv) as reações entre éxcitons tripletos e portadores. As três

primeiras reações são governadas pelo mecanismo de "*spin mixing*" sobre os pares-precursores; enquanto que a última reação só passa a ser dependente de um campo magnético quando a intensidade desse for muito maior em comparação com as intensidades dos campos de hiperfina. Figura adaptada de Cox[2]). 30

Figura 1.14: **(a, b)** Ilustração do mecanismo de *spin-blocking* para a formação de um bipólaron. Quando um par-precursor se encontra numa configuração de spin tripleto, este não resultará na formação de um bipólaron. **(c, d)** Ilustração dos movimentos de precessão dos dois spins de um par-precursor, em **(c)** na presença dos campos de hiperfina o estado de spin total do par-precursor pode evoluir de singleto para tripleto (vice-versa) devido ao processo de *spin-mixing*; em **(d)** os dois spins praticamente irão oscilar na mesma direção do campo resultante, o qual praticamente se deve ao campo externo. **(e, f)** Ilustração dos diagramas de energia para os estados de um par-precursor. **(e)** Sem a presença de um campo magnético externo, os campos de hiperfina permitem a evolução dos estados de spin entre singleto (S) e os três tripletos (T_{-1}, T_0 e T_{+1}) através do processo de *spin-mixing*. **(f)** Na presença de um campo magnético externo ocorre o desdobramento dos níveis de energia dos estados tripletos e, o processo de *spin mixing* ocorre apenas entre os estados S e T_0. 32

Figura 2.1: **a)** Estrutura das moléculas constituintes do OLED. **b)** Configuração física do dispositivo de medida. 41

Figura 2.2: Descrição dos níveis HOMO e LUMO das camadas orgânicas; dos potenciais químicos dos eletrodos; das mobilidades e dos fatores Poole-Frenkel. Fonte Tuti[52]. 43

Figura 2.3: Cálculo da distribuição de densidade dos portadores de carga para o Alq_3-OLED para uma voltagem aplicada de 4.38V. Fonte Tuti[52]. 44

Figura 2.4: Representação da Impedância Elétrica no plano complexo. 46

Figura 2.5: Diagrama de Impedância. 48

Figura 2.6: Impedância Total; (**a**) configuração em série, (**b**) configuração em paralelo. 49

Figura 2.7: (**a**) Representação de um circuito *RC* em paralelo. (**b**) Impedância real e imaginária vs. frequência angular para o referido circuito. 50

Figura 2.8: Esquematização do instrumental de medida da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica na presença de um Campo Magnético DC externo (EIE-CM). 52

Figura 2.9: Exemplificação do processo de medição e tratamento matemático empregados em uma medição do Alq_3-OLED. Os 21 valores de impedância referentes à frequência de 19,95 Hz foram extraídos dos 21 espectros de impedância coletados de maneira alternada sob os campos H_0 e H_B. (**a**) Os 21 valores de Z', sendo 11 destes obtidos em H_0 e os outros 10 valores em H_B, juntamente com as respectivas interpolações lineares realizadas sobre o tempo de coleta de cada espectro de impedância;(**b**) mesmo procedimento descrito em (**a**), mas referente aos valores de Z". 55

Figura 2.10: Valores médios das diferenças absolutas ocorridas na parte real ($\overline{\Delta Z'}$) e na parte imaginária ($\overline{\Delta Z''}$) da impedância devido à ação de um campo magnético DC externo e para todo o espectro de frequência medido. Caracterização referente ao Alq_3-OLED. 56

Figura 2.11: Representação do dispositivo de estudo para o processo de simulação. **(a)** Dispositivo com uma monocamada orgânica de espessura L entre dois eletrodos; onde, o domínio da simulação é limitado pelo caminho unidimensional de $x = 0$ a $x = L$ estabelecido pelos eletrodos que determinam as condições de contorno para $x = 0$ e $x = L$. **(b)** Discretização do sistema, onde o dispositivo foi seccionado em N sítios (x_i) com $N-1$ regiões inter-sítios $(x_{i\pm1/2})$. Os sítios de número 1 e N definem os eletrodos. 63

Figura 2.12: Ilustração dos processos de injeção e da determinação da densidade de portador na proximidade de um eletrodo (exemplificação para a injeção de buracos) para um material orgânico com distribuição Gaussiana de estados de energia. 69

Figura 3.1: Curva "*Corrente versus Voltagem*" (*IxV*) do Alq_3-OLED obtida na temperatura de 293K. 86

Figura 3.2: Curvas experimentais e simulações através dos métodos de *EC* e *SSA/DD* do Alq_3-OLED obtidas na temperatura de 293K e em H_0=5.5mT. (**a**) Componentes, real e imaginária, da impedância que se encontram normalizadas por $Z' = 13.78k\Omega$ e, (**b**) capacitância em função da frequência, normalizada por $C_{geo} = 1.35nF$ 88

Figura 3.3: (**a**) Curvas de Capacitância e Resistência obtidas em 293K e em H_0=5,5mT e, as mesmas adicionadas de suas respectivas variações devidas aos MFEs (H_B=450mT). (**b**) Variação da capacitância dividida pelo valor da capacitância geométrica $(\Delta C/C_{geo})$ e a variação da resistência dividida pelo valor da resistência na frequência de 10 Hz $(\Delta R/R_0)$, resultantes da influência de H_B. 90

Figura 3.4: Valores médios das diferenças absolutas ocorridas na parte real ($\overline{\Delta Z'}$) e na parte imaginária ($\overline{\Delta Z''}$) da impedância devida à ação do campo magnético H_B=450mT, obtidos em 293K. A linha contínua corresponde à simulação empregando a abordagem por *EC*. 91

Figura 3.5: Curvas de "*IxV*" do Alq_3-OLED obtidas em diferentes temperaturas. 93

Figura 3.6: Componentes, real e imaginária, da impedância do Alq_3-OLED obtidas em diferentes temperaturas e em H_0=5,5 mT. 94

Figura 3.7: Curvas de Resistência e de Capacitância obtidas a partir das curvas de impedância, para o Alq_3-OLED em diferentes temperaturas e em H_0= 5,5 mT. 95

Figura 3.8: Valores médios das variações absolutas $\overline{\Delta Z'(f)}$ e $\overline{\Delta Z''(f)}$ ocorridas com a impedância do Alq_3-OLED devido ao campo magnético de H_B: 450 mT nas diferentes temperaturas de medição. 97

Figura 3.9: $\overline{\Delta Z'(f)}$ e $\overline{\Delta Z''(f)}$ divididas pelos correspondentes valores de Z' obtidos em $f = 10Hz$ e, $\Delta C(f)$ divididas pelo valor da capacitância geométrica. MFEs obtidos para as diferentes temperaturas de medição. 99

Figura 3.10: Comparação entre as frequências de pico (f_p) de $Z''(f)$ (**Figura 3.6**) e as frequências de corte (f_c) $(\overline{\Delta Z'}(f_c) = 0)$ das curvas da **Figura 3.9**. 100

Figura 3.11: Estudo das curvas de $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$, em função das variações sistematizadas dos parâmetros físicos: **(a)** μ_p, **(b)** μ_n, **(c)** R_L, **(d)** ϕ_p e **(e)** ϕ_n; do dispositivo simulado. Juntamente com os MFEs observados para o Alq_3-OLED operado em: $V_{DC} = 3{,}50V$, $I_{DC} = 35\mu A$ e $T: 293K$. Abordagem realizada pelo método de SSA/DD.....103

Figura 3.12: Curvas simuladas, $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$, considerando variações sobre os parâmetros μ_p^o, μ_n^o e R_L, de maneira concomitante. Variações de $|1.00\%|$ e de $|1.25\%|$ foram consideradas; sendo as variações positivas para as mobilidades e as variações negativas para a constante de recombinação. 107

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Parâmetros físicos que determinam o Alq_3-OLED (Fonte Tuti[52]) e os parâmetros físicos obtidos através da simulação de SSA/DD que caracterizam o dispositivo simulado. 77

Lista de Símbolos

AC	Alternating current (corrente alternada)
Alq3	Tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio
DC	Direct current (corrente contínua)
DGE	(Distribuição Gaussiana de Estados)
EC	Elementos de Circuito
EDD	Equação de Drift-Diffusion (difusão guiada pelo campo elétrico e gradiente de concentração)
ETL	Electron Transport Layer (camada transportadora de elétrons)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado de mais alta energia)
HTL	Hole Transport Layer (camada transportadora de buracos)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular desocupado de mais baixa energia)
MFE	Magnetic Field Effect (Efeito de Campo Magnético)
OLED	Organic light emitting diode (diodo orgânico emissor de luz)
OMAR	Organic Magnetoresistance (Magneto-resistência Orgânica)
SCLC	Space Charge Limited Current (Corrente Limitada por Carga Espacial)
SSA	Small signal analysis (análise de sinais sinusoidais perturbativos)
α-NPD	[N, N’ - di(naftaleno -1- il) -N, N’-difenil-benzidina]

Sumário

Lista de Figuras i

Lista de Tabelas viii

Lista de Símbolos ix

1. Introdução à Dinâmica dos Portadores de Carga em Materiais Orgânicos 1

1.1. Processos de Transporte e Recombinação dos Portadores de Carga em Materiais Orgânicos 1

1.2. Diodo Orgânico Emissor de Luz 8

1.3. Processos Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos 19

1.4. Efeitos de Campo Magnético nos Dispositivos Orgânicos 22

1.4.1. Introdução aos Efeitos de Campo Magnético em Dispositivos Orgânicos 22

1.4.2. Modelos para a Magneto-Resistência Orgânica 28

2. Material e Métodos 41

2.1. Diodo Orgânico Emissor de Luz baseado na molécula de Alq_3 41

2.2. Técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica 45

2.3. Técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético 51

2.4. Considerações acerca das medições de Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético 53

2.5. A Física de Semicondutores - Uma abordagem por "*Small Signal Analysis/Drift-Diffusion*" 57

2.5.1. Equações de "*Drift-Diffusion"* - Simulação de Estados Estacionários 58

2.5.2. Análise de Pequenos Sinais Sinusoidais – Impedância Elétrica.....70

2.5.3. Definição e Considerações acerca do "Dispositivo Simulado".....74

2.5.4. Estudo das Variações Sistematizadas dos Parâmetros Físicos determinantes na Resposta Elétrica do Dispositivo Simulado 79

2.5.5. Considerações acerca dos Mecanismos de OMAR e as suas relações com a Física dos Dispositivos 82

3. Resultados.....86

3.1. Medidas de EIE-CM do Alq_3-OLED na temperatura de 293K 86

3.2. Medidas de EIE-CM do Alq_3-OLED em diferentes temperaturas.....92

3.3. Estudo das Variações Sistematizadas dos Parâmetros Físicos do Dispositivo Simulado (SSA/DD) 101

4. Discussão 108

5. Considerações Finais 119

Referência Bibliográfica.....122

Apêndice: Estudo de Processos de Geração e Transferência de Carga em Materiais Orgânicos 130

1. Introdução à Dinâmica dos Portadores de Carga em Materiais Orgânicos

1.1. Processos de Transporte e Recombinação dos Portadores de Carga em Materiais Orgânicos

Os semicondutores orgânicos conjugados constituem compostos carbônicos insaturados resultantes da alternância entre ligações simples e duplas estabelecidas entre os átomos de carbono constituintes. Essa configuração estrutural dá origem ao processo conhecido como "conjugação", o que por sua vez determina um sistema onde parte dos elétrons (ou, mais precisamente parte da densidade eletrônica do sistema) se encontra "deslocalizada" (ou estendida), sendo esses elétrons os responsáveis pelos processos de condução nesses materiais.

O processo de conjugação pode ser compreendido considerando que cada átomo de carbono encontra-se com os seus orbitais atômicos mais externos sob uma hibridização do tipo sp^2. Tal fato permite que ligações-σ sejam estabelecidas entre os átomos de carbonos vizinhos, uma vez que tais ligações são formadas ao longo da linha que liga os átomos envolvidos e, que resulta numa densidade eletrônica altamente localizada no plano da molécula (ou da cadeia de um polímero), a qual não contribui para a condutividade desses materiais. Em contrapartida, os orbitais atômicos p_z (os quais não participam do processo de hibridização e que cada um possui um elétron desemparelhado) dos átomos de carbono vizinhos podem se sobrepor e formar um "sistema eletrônico combinado" através da formação de ligações-π, o que pela minimização de energia darão origem aos orbitais-π ligante e antiligante. Geralmente, tais orbitais moleculares definem-se como orbitais de fronteira destes sistemas, sendo o orbital-π ligante o qual se encontra preenchido pelos elétrons e, comumente

é denominado por HOMO (abreviação do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*); já o orbital-π antiligante se encontra vazio e é denominado por LUMO (abreviação do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Os elétrons alocados nos orbitais-π não se encontram mais restritos a seus respectivos átomos de carbono, de maneira que estes se encontram "deslocalizados" sobre a molécula toda ou a um segmento dessa. Desta forma, pode-se dizer que quanto maior o tamanho de conjugação de um material orgânico maior deverá ser o grau de liberdade de movimento dos portadores de carga nesse material.

Como exemplo para o processo de deslocalização eletrônica, consideremos a molécula de benzeno (C_6H_6). Experimentalmente observa-se que todos os seus 12 átomos se encontram num mesmo plano (vide **Figura 1.1(a)**). Considerando que cada um dos seis átomos de carbono dessa estrutura tenha sofrido uma hibridização sp^2, então, verifica-se que a rede-σ que se estabelece sobre o plano da molécula é constituída por seis ligações-σ (C-C) estabelecidas entre os átomos de carbono que se encontram espacialmente sobre os vértices de um hexágono (os híbridos sp^2 determinam ângulos de ligação de 120º) e por seis ligações-σ (C-H) estabelecidas entre os átomos de carbono e de hidrogênio. Desta forma, a rede-σ compreende uma densidade eletrônica altamente localizada e que contém 24 elétrons, os quais não contribuem para o processo de condução nessa molécula (vide **Figura 1.1(b)**).

Para cada átomo de carbono constituinte da rede-σ há um elétron desemparelhado presente no orbital não hibridizado p_z, o qual se encontra perpendicular à rede-σ (vide **Figura 1.1(c)**). Através da sobreposição lateral dos seis orbitais p_z dos átomos de carbono têm-se a formação do sitema-π o qual se estende sobre toda a molécula (vide **Figura 1.1(d)**). A **Figura 1.1(e)** exemplifica o desdobramento dos níveis de energia dos seis orbitais p_z durante a formação do sistema-π molecular constituído pelos orbitais ligantes e antiligantes, denominados respectivamente por HOMO e LUMO. Também observa-se que cada elétron

desemparelhado que se encontrava no orbital p_z de cada um dos seis átomos de carbono agora se encontram preenchendo os estados de menor energia no sistema (HOMO).

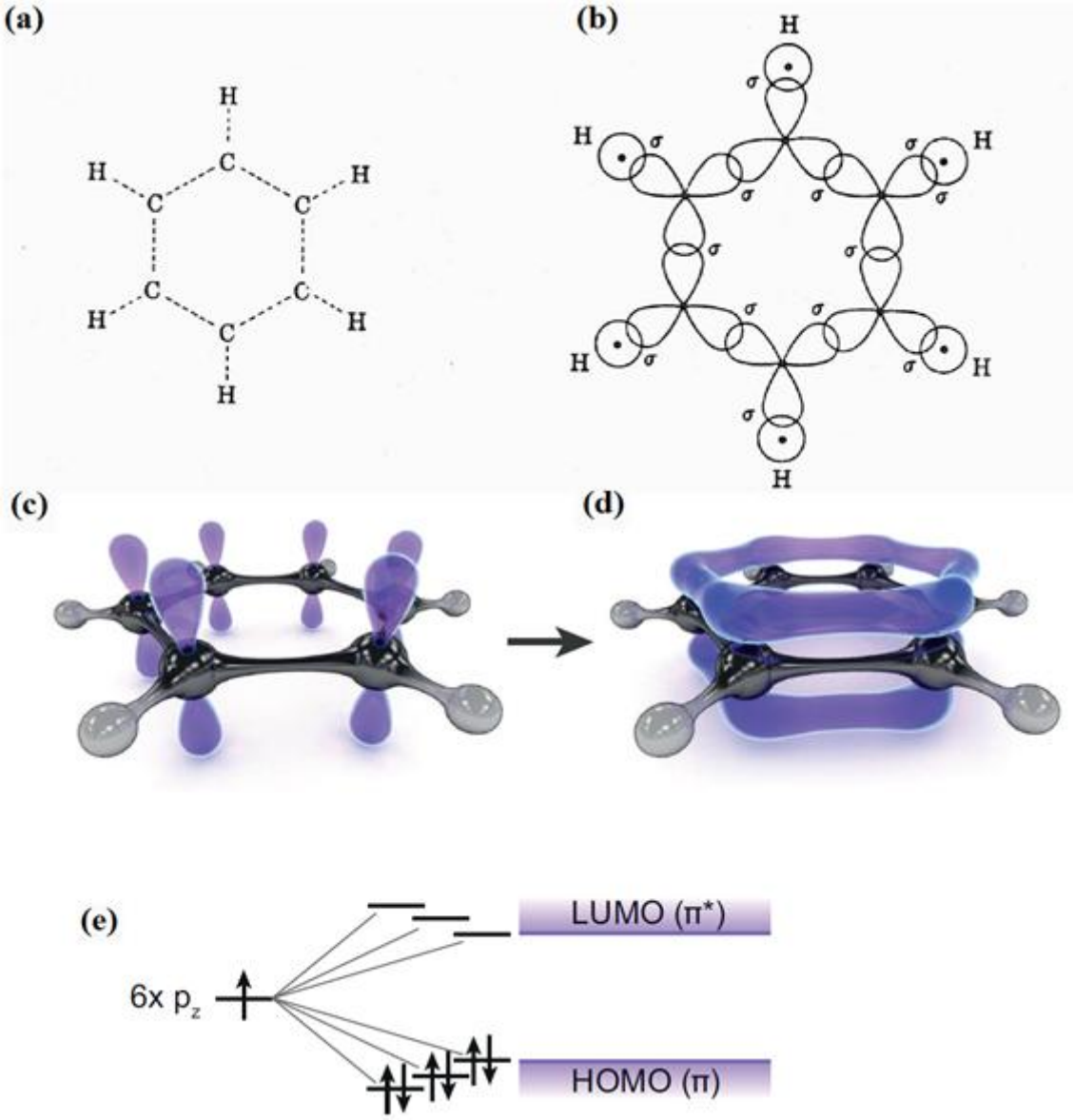


Figura 1.1: A estrutura da molécula de benzeno, C_6H_6. **(a)** posição dos núcleos atômicos; **(b)** a rede-σ planar; **(c)** os orbitais p_z de cada átomo de carbono; **(d)** o sistema-π deslocalizado formado a partir das sobreposições dos orbitais p_z; e **(e)** o desdobramento dos níveis de energia dos orbitais p_z durante a formação dos orbitais HOMO e LUMO e o preenchimento eletrônico para os estados de menor energia.

Desta forma, como pode ser inferido, muitas das propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais orgânicos conjugados estão principalmente relacionadas com os estados envolvendo o HOMO e o LUMO. A diferença de energia entre o LUMO e o HOMO depende, por sua vez, do grau de conjugação e da estrutura molecular de cada composto orgânico[1].

Como relatado anteriormente, tais considerações sugerem que para o caso dos polímeros conjugados, os elétrons poderiam então se encontrar deslocalizados sobre toda a cadeia polimérica definindo tais materiais como bons condutores; contudo, comumente isso não ocorre devido às "quebras" ocorridas nas conjugações em virtude de torções e ou nós sobre a cadeia polimérica, assim como, à presença de defeitos químicos. Tais características fazem com que os elétrons dos sistemas-π se encontrem localizados espacialmente sobre os segmentos da cadeia polimérica, conforme ilustrado na **Figura 1.2**.

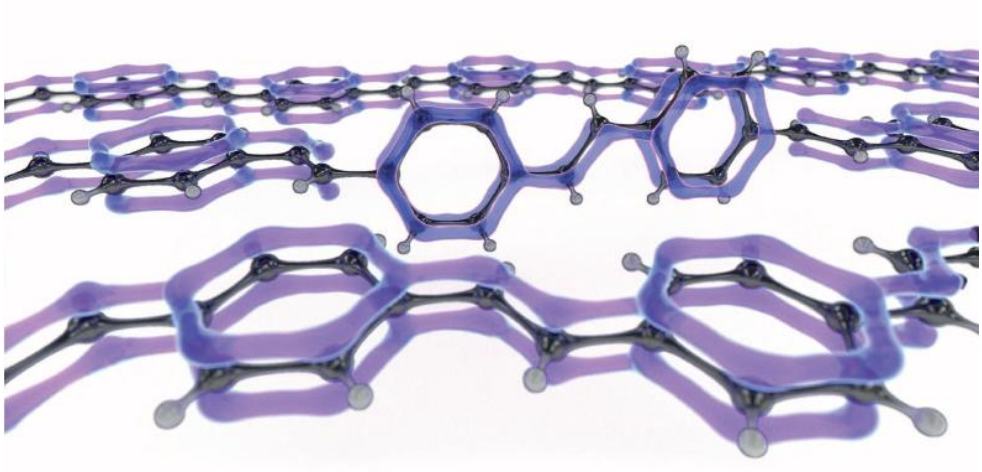


Figura 1.2: Exemplificação da formação dos sistemas-π apresentados por compostos orgânicos conjugados. Em princípio, o sistema-π deveria se estender sobre toda uma cadeia polimérica; contudo, comumente isso não ocorre uma vez que defeitos e/ou deformações conformacionais (como torções) levam a quebras nas conjugações desses materiais, fazendo com que os elétrons se encontrem alocados sobre segmentos da cadeia polimérica. Consequentemente, a maior parte dos processos de transporte de carga acontece através de saltos dessas cargas entre esses segmentos conjugados dos compostos orgânicos. Fonte, Cox[2].

De maneira semelhante, a formação de sistemas-π também ocorre para moléculas que apresentam uma estrutura conjugada, como é o caso descrito para a molécula de benzeno (vide **Figura 1.1**), onde, as suas propriedades ópticas e de condução também se devem principalmente a tais sistemas.

De maneira simplificada, um dispositivo semicondutor orgânico pode ser constituído através de um filme orgânico fino (o qual pode se tratar de moléculas e/ou polímeros, desde que estes apresentem conjugações ao longo de sua estrutura) entreposto por eletrodos. Quando

na presença de um campo elétrico, elétrons (ou buracos) são injetados (ou extraídos) através de seu respectivo eletrodo e "atravessam verticalmente" a camada orgânica em sentido ao eletrodo oposto.

Desconsiderando-se os materiais orgânicos cristalinos, a maior parte dos compostos orgânicos empregados na confecção dos dispositivos apresenta desordem estrutural, espacial e energética. Propriedades específicas surgem resultantes dessas desordens; uma dessas é que os portadores de carga se encontram localizados sobre as moléculas de forma individual ou sobre certos segmentos de cadeias poliméricas. O acoplamento elétron-fônon também ocorre para esses materiais, onde a carga juntamente com a distorção (ou polarização) do seu ambiente ao redor é denominada de pólaron; tal definição é mais comum ao se tratar de polímeros. Sendo assim, ao se referir aos portadores de carga (elétron e/ou buraco) para os sistemas orgânicos, neste trabalho, está levando em consideração o acoplamento deste portador com o seu ambiente ao redor.

Uma vez que esses sistemas não apresentam uma estrutura periódica, a formação de bandas bem definidas não ocorre e; os HOMO e LUMO geralmente são descritos por uma densidade de estados gaussiana. Parte dos processos de transporte de cargas nesses materiais acontece devido a "saltos" desses portadores entre sítios moleculares e/ou entre segmentos poliméricos localizados; a **Figura 1.3(a)** exemplifica esse processo. Esse tipo de transporte é bem descrito pelo modelo de "tunelamento assistido por fônon", proposto por Conwell[3] e Mott[4], e empregado para a descrição de tais processos em semicondutores inorgânicos desordenados.

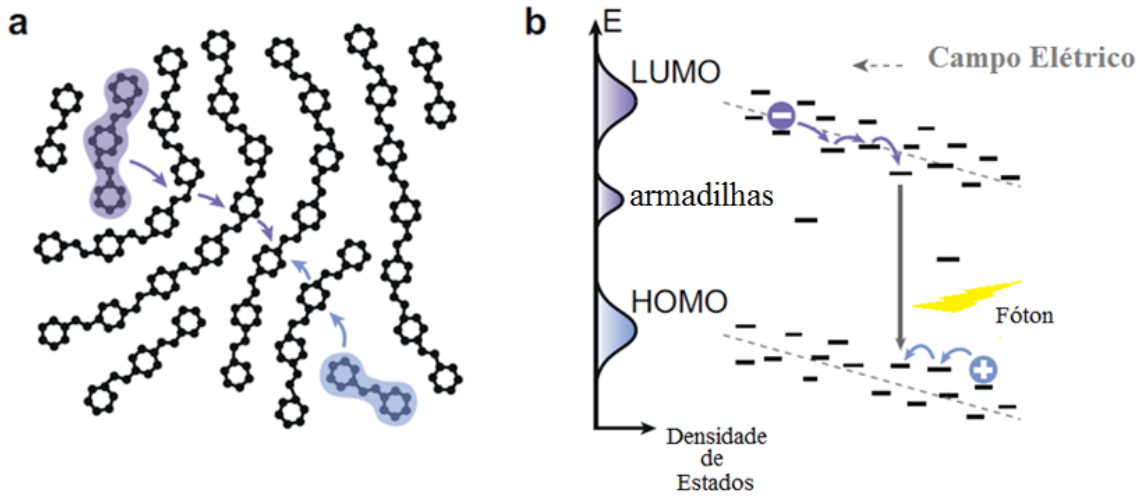


Figura 1.3: **(a)** Ilustração do deslocamento de portadores de carga em semicondutores orgânicos desordenados através de saltos entre pequenas moléculas ou por segmentos de cadeia polimérica. **(b)** Devido à desordem energética apresentada por estes materiais os níveis de energia comumente são descritos através de uma distribuição gaussiana. Os saltos realizados pelos portadores entre sítios localizados ocorrem devido à absorção ou emissão de fônons. Quando portadores de cargas opostas se encontram há a possibilidade desses se recombinarem de forma radiativa. Adaptado de Cox[2].

A **Figura 1.3(b)** exemplifica o transporte de portadores de carga opostas devido à presença de um campo elétrico. Devido à desordem energética apresentada por estes materiais, a densidade de estados comumente é descrita através de uma distribuição gaussiana. Cada salto realizado pelo portador resulta-se de uma absorção ou emissão de um fônon. Miller e Abrahams[5] descreveram a probabilidade com que esses saltos ocorrem e a sua dependência com a distância e a diferença de energia entre os sítios envolvidos em cada salto.

De maneira geral, a velocidade com que esses portadores se movimentam no material orgânico sob a influência de um campo elétrico caracteriza a sua mobilidade. É observado que a mobilidade apresenta uma dependência com o campo elétrico, com a densidade dos portadores de carga e com a temperatura[6].

Para dispositivos com injeção bipolar, ou seja, em que ambos os portadores, elétrons e buracos, são injetados, há a probabilidade que tais portadores de carga (e spin) venham a se encontrar no interior do material e eventualmente possam formar uma configuração excitada

denominada “éxciton”. Para semicondutores orgânicos, um éxciton pode ser definido como um par elétron-buraco acoplado, no qual as funções de onda de ambos os portadores encontram-se fortemente sobrepostas, significando que esses portadores devem estar localizados num mesmo sítio molecular ou segmento polimérico. Quando o éxciton se recombina de forma radiativa, este emite um fóton cuja energia se associa com a diferença de energia entre o LUMO e o HOMO de seu sítio orgânico correspondente e com a energia de ligação desse éxciton (vide **Figura 1.3(b)**).

É observado que esse processo de recombinação excitônica é bem representado pela taxa de recombinação de Langevin[7], a qual depende do produto das densidades de ambos os portadores e da velocidade com que esses se encontram espacialmente (ou seja, uma proporcionalidade com a soma das mobilidades de ambos os portadores de carga).

Outros elementos bastante influentes no transporte de cargas nesses materiais se tratam das chamadas armadilhas de cargas (comumente empregado o termo em inglês – *traps*), que são estados localizados capazes de “capturar” as cargas. A **Figura 1.3(b)** ilustra essas armadilhas às quais correspondem aos estados localizados na região de energia proibida (ou seja, entre o LUMO e o HOMO) e que normalmente também possuem uma distribuição do tipo gaussiana. Tais estados geralmente estão associados a impurezas químicas resultantes do processo de síntese do material ou mesmo associados a contaminações; assim como, defeitos oriundos por mudanças conformacionais sofridas pelo material. Um fator de peso na geração dessas armadilhas remete-se aos processos de degradação sofridos pelos materiais orgânicos[8], normalmente devido à exposição a ambientes rico em gás oxigênio ou em umidade.

Um processo de recombinação também pode ocorrer nessas armadilhas, o qual se denomina “recombinação assistida por *trap*”. Tal fenômeno é em geral bem descrito pela

recombinação Shockley-Read-Hall[9], a qual se assemelha ao processo de recombinação de Langevin, para o caso em que uma das cargas se encontra imóvel.

1.2. Diodo Orgânico Emissor de Luz

Nesta seção será apresentada uma visão sobre o princípio básico de funcionamento de um diodo orgânico emissor de luz (do inglês: *Organic Light-Emitting Diode* – OLED), assim como, os mecanismos de injeção, transporte e de recombinação de cargas mais dominantes para a classe dos materiais orgânicos.

Primeiramente, um OLED simples pode ser constituído por uma camada orgânica semicondutora eletroluminescente entreposta por dois eletrodos, cujas funções trabalho (Φ_A e Φ_C, referentes ao anodo e ao catodo, respectivamente) são "escolhidas" apropriadamente para obter um melhor casamento com os níveis de energia HOMO e LUMO da camada orgânica e, assim, possibilitar uma melhor injeção de ambos os portadores de carga, os buracos e os elétrons (vide **Figura 1.4(a)**).

Uma vez que os eletrodos se encontram depositados sobre a camada orgânica, os níveis de energia dos sistemas estendidos HOMO e LUMO tendem a se rearranjar de maneira que o dispositivo encontre uma condição de equilíbrio, à qual corresponde ao nível de Fermi sendo o mesmo para todo o material (vide **Figura 1.4(b)**). Para este caso, em que a voltagem aplicada é nula $\left(V_{apl}=0\right)$, não ocorre a injeção de portadores de carga.

Uma voltagem aplicada se faz necessária para "forçar" os elétrons e os buracos a superarem as barreiras de energia estabelecidas entre as funções trabalho dos eletrodos e de seu correspondente estado estendido (o HOMO ou o LUMO). Em $V_{apl}=0$ as inclinações dos níveis HOMO e LUMO se encontram negativas e vão se tornando positivas à medida que se

aumenta a voltagem aplicada. Quando tais inclinações determinam a configuração das chamadas bandas-planas (vide **Figura 1.4(c)**), isto significa que a voltagem aplicada possui intensidade igual à voltagem denominada por "*built-in potential*" (V_{bt}), correspondente à diferença entre as funções trabalho dos eletrodos.

A partir do momento em que $V_{apl} > V_{bt}$, elétrons e buracos passam a ser injetados dos eletrodos para dentro da camada orgânica, onde podem se deslocar devido à presença de um campo elétrico, o que dará origem às denominadas "correntes de *drift*".

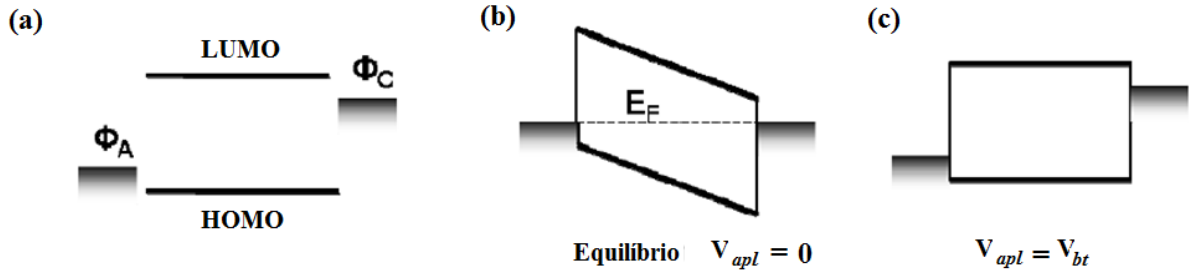


Figura 1.4: Ilustração da estrutura de níveis de energia para um OLED monocamada. **(a**) Anteriormente ao se definir as interfaces entre os eletrodos e a camada orgânica; **(b)** configuração de equilíbrio do sistema, após estabelecer os contatos dos eletrodos com a camada orgânica; **(c)** configuração de "bandas-planas" onde $(V_{apl} = V_{bt})$.

Esses elétrons e buracos podem se encontrar espacialmente devido principalmente à atração coulombiana existente entre eles e virem a formar os denominados éxcitons (vide **Figura 1.5(a)**). Com relação ao estado de spin de um éxciton, este pode estar em um estado singleto (S_0) ou em um dos três estados tripleto (T_{-1}, T_0, T_{+1}), de maneira que a simples estatística de spin resulta que $1/4$ dos éxcitons formados estarão na configuração de singleto e os outros $3/4$ estarão na configuração de tripletos.

Em geral, o estado fundamental de moléculas orgânicas é singleto (estado S_0). No estado excitado, seja através da absorção de energia através de fótons; ou mesmo, para o caso de dispositivos com dupla injeção; os pares precursores elétron-buracos podem vir a formar

éxcitons que se encontram em estados singletos excitados S_n. Para o caso em que a energia absorvida seja maior que a energia dos estados S_n-S_0, esse excesso de energia do material excitado (uma molécula, por exemplo) pode ser dissipada através de processos intra- e/ou intermoleculares, como apresentado na **Figura 1.5(b)**. Um processo denominado conversão interna (CI) é responsável pela rápida relaxação energética (10^{-13}s) dos elétrons excitados até o nível de menor energia que configura um estado singleto excitado S_1, através da relaxação via fônons. Outro processo, o cruzamento intersistemas (CIS, ou do inglês *intersystem-crossing*), permite uma inversão do estado de spin do éxciton (por exemplo, devido à interação spin-órbita (SO)), levando o elétron excitado a configurar um éxciton tripleto T_n de mais baixa energia que o seu estado precedente. Este processo é mais eficiente em moléculas que apresentam átomos pesados, devido ao aumento da interação spin-órbita. Desta forma, dois processos de recombinação radiativa podem ocorrer: um devido ao éxciton que se encontra no estado S_1 se recombinar e vir a configurar o estado S_0 (processo conhecido como fluorescência, tempo da ordem de 10^{-9}s) e; outro, em que um éxciton no estado tripleto T_1 se recombina e o sistema passa para o estado singleto S_0 (processo conhecido por fosforescência, tempo da ordem de 10^{-6}s). O decaimento também pode ocorrer sem a emissão de fótons (processo não-radiativo) através da emissão de fônons.

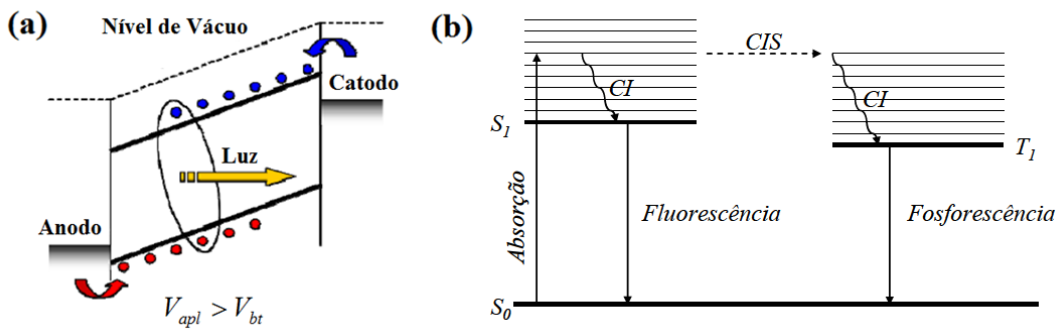


Figura 1.5: **(a)** Injeção dos portadores, elétrons e buracos, quando $V_{apl} > V_{bt}$ e, formação dos éxcitons, que ao se decaírem de forma radiativa emitem luz, para um OLED monocamada. **(b)** Níveis de energia dos éxcitons, singleto e tripleto, e os processos de decaimento desses para o estado fundamental.

A performance de um OLED está associada principalmente aos seus processos de injeção, transporte e de eficiência. Neste sentido, de maneira a melhorar tais processos, os OLEDs geralmente constituem dispositivos multicamadas.

A inclusão de camadas transportadoras de buracos (*hole transport layers* – HTL) e de camadas transportadoras de elétrons (*electron transport layers* – ETL) tem por finalidade facilitar a injeção e o transporte de cada um desses portadores levando a uma distribuição de carga mais balanceada na região de recombinação e, assim, aumentar a eficiência do dispositivo. Isso normalmente é obtido através do chamado "efeito cascata" dos níveis de energia, onde as camadas são estruturalmente planejadas tais que os seus níveis de energias (mais especificadamente o HOMO e o LUMO) estejam dispostos no material sem que grandes barreiras energéticas ocorram para o sentido direto dessas cargas; por outro lado, essas camadas também devem desempenhar um papel oposto, onde essas atuam como camadas de "bloqueio" para os portadores não dominantes daquela camada, de maneira a aumentar a concentração dos portadores de carga na região de recombinação. A **Figura 1.6** apresenta um esquema do diagrama de níveis de energia para um OLED multicamada.

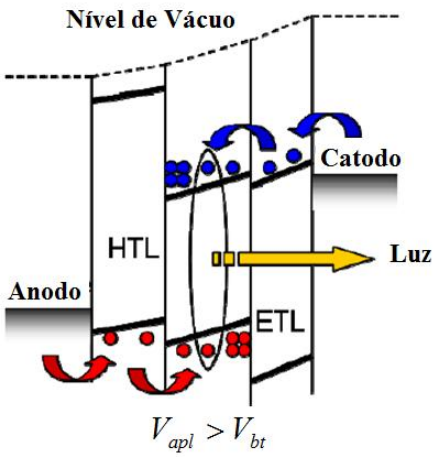


Figura 1.6: Esquematização dos níveis de energia para um OLED multicamada, quando este se encontra operando no modo direto. A presença das camadas HTL e ETL contribui para um aumento da eficiência do dispositivo.

Injeção de cargas no material orgânico

Como já descrito, os elétrons e os buracos são injetados na camada orgânica através de seus eletrodos (cátodo e ânodo, respectivamente) e a percorrem em sentidos opostos. Tal injeção de portadores ocorre quando a voltagem aplicada supera as barreiras de injeção, que se tratam da diferença entre os valores de energia dos níveis de fronteira do composto orgânico (HOMO e LUMO) com o valor da função trabalho do eletrodo correspondente.

A **Figura 1.7** ilustra o digrama de energia para um OLED monocamada, onde a injeção de ambos os portadores de carga ocorre quando a voltagem aplicada supera a energia das barreiras de injeção.

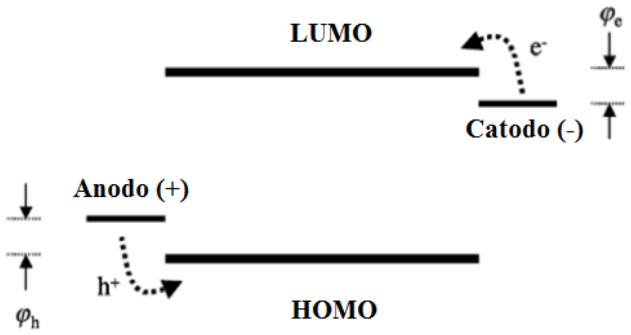


Figura 1.7: Diagrama de energia para um OLED monocamada. Cada barreira de injeção é determinada pela diferença da energia do estado estendido (HOMO ou LUMO) com o valor da função trabalho do correspondente eletrodo (anodo ou catodo).

Os processos de injeção de carga determinam diretamente o regime de operação do OLED e, consequentemente, influenciam o seu desempenho. Um destes regimes ocorre quando o processo de injeção do portador de carga não fornece o número máximo de portadores que o dispositivo é capaz de transportar, este processo é denominado de “regime limitado por injeção”. O outro regime de transporte se caracteriza pelo oposto, onde o processo de injeção é capaz de fornecer um número de portadores de carga superior ao

número que o dispositivo é capaz de transportar, este processo é denominado por "regime limitado pelo volume".

Conforme pode ser visto pela **Figura 1.8**, as curvas de densidade de corrente versus voltagem (*JxV*) apresentam comportamentos bastante distintos dependendo do regime de injeção no qual o dispositivo se encontra operando.

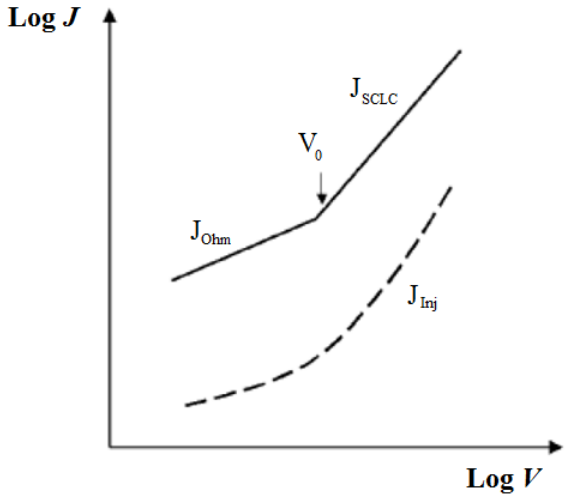


Figura 1.8: Curvas de densidade de corrente versus voltagem (*JxV*) de um semicondutor sem armadilhas quando operando: (i) em um regime limitado pelo volume (linha sólida); e (ii) em um regime limitado pela injeção.

A curva sólida descreve o regime limitado pelo volume, este pode condizer com a condição de maior densidade de corrente do dispositivo, uma vez que o fator limitante para este está relacionado com as propriedades de condução da camada transportadora. Nota-se que para a faixa de baixas voltagens aplicadas o regime de condução é ôhmico (J_{Ohm}) e, que a partir de um certo valor de voltagem V_0 o regime passa a ser o denominado de "corrente limitada por carga espacial" (do inglês, *space-charge limited current* - SCLC). A curva tracejada representa o regime limitado pela injeção (J_{inj}).

Transporte e recombinação de cargas

Devido à desordem energética e espacial da maioria dos materiais orgânicos, o transporte de cargas nesses materiais pode ser descrito através dos saltos que os portadores realizam entre sítios vizinhos (ou seja, de um estado localizado para outro estado localizado vizinho) quando da presença de um campo elétrico.

Neste cenário, a taxa de saltos (ν_{ij}) do sítio i para o sítio j (que pode ser compreendido como um passo no transporte desse portador) pode ser descrita pela taxa de Miller-Abrahams[10],

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp[-2\gamma R_{ij}] \begin{cases} \exp[-(\varepsilon_j - \varepsilon_i)/(k_B T)], & \varepsilon_j > \varepsilon_i \\ 1 & \varepsilon_j < \varepsilon_i \end{cases} \quad 1.1$$

Além da desordem energética representada pela energia que cada sítio pode ter, a desordem espacial é levada em consideração através do parâmetro de sobreposição γ. Como pode ser observada, a taxa de transição ν_{ij} entre um sítio para o outro depende da diferença de energia $(\varepsilon_j - \varepsilon_i)$ e da distância (R_{ij}) entre esses sítios. O salto de um portador para um sítio que possui uma energia maior do que a do seu atual sítio só é possível através da absorção de um fônon de energia apropriada.

Comumente os valores de energia desses sítios seguem uma distribuição do tipo gaussiana, descrita por:

$$\rho(\varepsilon) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp[-(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 / (2\sigma^2)], \quad 1.2$$

onde ε_0 corresponde ao valor central de energia e σ ao comprimento de distribuição das energias dos sítios do material orgânico.

Experimentalmente verifica-se que a mobilidade dos portadores de carga dos materiais orgânicos possui uma forte dependência com o campo elétrico aplicado; tal comportamento é denominado por Poole-Frenkel e é descrito por:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp[\sqrt{E/E_0}], \tag{1.3}$$

onde μ_0 é a mobilidade de campo-zero para o portador específico e E_0 é uma constante do material a qual possui uma dependência com a temperatura. Estes parâmetros podem ser determinados em termos de outras quantidades relacionadas com o grau de desordem do material, como C, Δ, T_0 e D[11]:

$$\mu_0 = C \exp[\Delta/(k_B T)]$$

$$\frac{1}{E_0} = D\left[\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0}\right]. \tag{1.4}$$

Tal comportamento Poole-Frenkel para a mobilidade pode ser confirmado através de simulações empregando-se a metodologia de Monte-Carlo cinético[12].

O modelo de transporte de carga baseado em saltos entre estados localizados, exposto acima, vem sendo comumente empregado e é capaz de descrever razoavelmente bem tais processos; no entanto, há outros modelos, como por exemplo, o modelo de armadilhas múltiplas, porém estes não serão apresentados neste trabalho.

Corrente Limitada por Carga Espacial

A corrente máxima no volume de um material orgânico pode ser limitada devido ao processo denominado de "corrente limitada por carga espacial", comumente conhecido por sua denominação em inglês por *Space-Charge Limited Current* (SCLC).

O regime de SCLC ocorre quando um eletrodo (normalmente um contato ôhmico) pode fornecer um número "ilimitado" de portadores para o volume do dispositivo gerando um acúmulo de carga espacial, o que resulta num campo elétrico de SCLC[13] em oposição ao sentido direto do transporte desses portadores.

O regime de SCLC geralmente é bem descrito em termos de um conjunto de equações acopladas, o qual descreve a dependência da distribuição de carga com o potencial externo (equação de Poisson) e o fluxo dos portadores no dispositivo (equações de continuidade). A descrição do dispositivo é obtida determinando-se as condições de contorno e alguns dos parâmetros físicos que determinam o regime de condução do mesmo, como por exemplo, as barreiras de injeção, as densidades dos portadores, a intensidade da recombinação, etc.. Tal abordagem teórica foi empregada nesse trabalho e encontra-se apresentada na **Seção 2.5.1**.

A fim de exemplificar alguns regimes de condução "clássicos" de semicondutores, a seguir, serão apresentadas algumas soluções e aproximações obtidas através da abordagem por SCLC para tais casos.

Iniciando-se com o caso dos dispositivos unipolares[14], onde apenas um tipo de portador de carga é injetado (portanto, sem processos de recombinação) e considerando um dispositivo livre de armadilhas e que a mobilidade de seus portadores seja constante, é obtida como solução a conhecida lei quadrática de Mott-Gurney[15] como expressão para a densidade de corrente $J(V)$:

$$J_{M-G} = \frac{9}{8}\varepsilon.\mu\ \frac{V^2}{L^3}, \qquad 1.5$$

em que ε é a constante dielétrica do material; μ representa a mobilidade do portador de carga e L o comprimento da camada de transporte do portador no dispositivo. Contudo, para o caso mais tradicional em que a mobilidade do portador de carga apresenta uma forte dependência com o campo elétrico (**Equação 1.3**), a aproximação de Murgatroyd[16] resulta na seguinte expressão para a densidade de corrente:

$$J \approx \frac{9}{8}\frac{\varepsilon\mu_0}{L^3}V^2 e^{0.89\sqrt{V/\ (E_0 L)}}. \qquad 1.6$$

Para um caso mais complexo, onde o dispositivo transporta os dois tipos de portadores, o regime de SCLC pode ocorrer para cada um desses. De modo geral, mesmo que a SCLC ocorra apenas no transporte de um dos portadores, toda a física do dispositivo é fortemente influenciada por este portador, como por exemplo, os processos de recombinação de carga, os quais são processos chaves de um OLED.

A recombinação de carga comumente é considerada ser do tipo bimolecular e descrita pela recombinação de Langevin[7], dada por: $R(n,p) = B.n.p$; onde $B = R_L \frac{q}{\varepsilon}[\mu_n + \mu_p]$. O subíndice (*n*) remete-se ao portador de carga negativa (elétron) e o subíndice (*p*) ao portador de carga positiva (buraco); (*n*) e (*p*) representam a densidade de cada um desses portadores e (μ_n) e (μ_p) as suas correspondentes mobilidades ao longo do dispositivo; (q) representa a carga elementar e R_L é um pré-fator geralmente tomado como 1. Como pode ser verificado, a magnitude da recombinação de Langevin é proporcional ao produto das densidades dos portadores de carga, o que descreve a probabilidade desses virem a se encontrar ao longo do

dispositivo e, também é proporcional à soma das mobilidades dos portadores, o que descreve a rapidez com que esses podem vir a se encontrar em uma dada posição do dispositivo.

Em 1959, Parmenter-Ruppel resolveu analiticamente o conjunto de equações para este tipo de dispositivo para a condição de contorno de campo elétrico zero nos eletrodos. A solução completa é bastante complexa[17] desde que todas as variáveis estão espacialmente misturadas. No entanto, aproximações dessas soluções já foram estabelecidas para certos casos específicos de regime de condução do dispositivo.

Para o estado de condução em que há um expressivo processo de recombinação numa dada posição da camada orgânica, como por exemplo, para o caso em que o transporte é dominado por elétrons na região próxima do anodo, enquanto que os buracos dominam no restante da camada orgânica, as expressões matemáticas reduzem para a fórmula quadrática:

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon.(\mu_p + \mu_n)\frac{V^2}{L^3}. \qquad 1.7$$

Com relação ao caso em que há uma concentração similar de buracos e de elétrons na camada orgânica $(p \approx n)$, a expressão da densidade de corrente se reduz a:

$$J = \sqrt{\frac{9\pi}{8}}.\varepsilon.\sqrt{\frac{2e\mu_p\mu_n(\mu_p + \mu_n)}{\varepsilon B}}.\frac{V^2}{L^3}. \qquad 1.8$$

Este regime é conhecido como “limite de plasma”, onde, no caso dos dois portadores serem ohmicamente injetados, condiz, teoricamente, com a máxima corrente que o dispositivo pode vir a ter dentro de uma dada faixa de tensão aplicada.

Para a maioria dos casos, os dispositivos encontram-se operando entre esses dois extremos do processo de recombinação (fortemente e fracamente ocorrente); contudo, a análise do comportamento $J x V$ desses regimes é bastante complexa de ser realizada.

1.3. Processos Dependentes de Spin em Materiais Orgânicos

Mecanismo do Par-Precursor

O par-precursor é um estado intermediário com um tempo de vida curto, antes de dois portadores de carga (e spin) envolvidos se submeterem a uma reação dependente de spin. Por exemplo, pode ser o caso de um portador de carga positiva (buraco) e de um portador de carga negativa (elétron) que necessitam realizar um "último" salto de seus sítios locais antes de virem a formar um éxciton; ou, para o caso de dois portadores de mesmo tipo, esses estando a um "passo" antes da formação da partícula denominada de bipólaron (tal termo remete-se a materiais poliméricos, mas nesse texto, também será empregado com referência a materiais moleculares).

O spin de cada portador individual pode estar em um dos dois estados de spin possíveis, ou seja, *up* $\left(m_s = 1/2\right)$ ou *down* $\left(m_s = -1/2\right)$, de maior ou de menor energia quando na presença de um campo magnético, respectivamente.

Para cada par-precursor, os dois spins constituintes se encontram desacoplados e podem estar antiparalelos entre si (configurando o estado singleto S) ou paralelos (configurando um estado tripleto T). De acordo com a estatística quântica, para a associação de dois spins (1/2), o estado de spin total desse par pode ser um estado singleto (S_0) ou um dos três estados tripletos (T_{-1}, T_0 e T_{+1}); ou seja, para uma população, $(1/4)$ dos pares

estariam no estado singleto e $(3/4)$ nos estados tripletos. Nesse cenário, os efeitos de campo magnético são supostos a resultarem de uma violação dessa estatística quântica.

Um campo magnético atua sobre o mecanismo do par-precursor influenciando duas características dinâmicas: (*i*) o processo de "*spin mixing*" ocorrente com o par-precursor, o qual pode ser entendido como um mecanismo que leva a uma alternância do estado total de spin do par (entre singleto e tripleto); (*ii*) os pares singletos e tripletos se submetem às reações dependentes de spin com taxas diferentes; por exemplo, para o caso do par-precursor elétron-buraco a taxa de salto para a formação de um éxciton singleto é diferente da taxa de salto que resultará na formação de um éxciton tripleto.

Com relação ao fenômeno de magnetoresistência orgânica, a sua ocorrência ainda se associa a uma terceira característica, à qual as reações dependentes de spin também devem influenciar no processo de transporte dos portadores.

A primeira característica, *spin mixing*, normalmente está associada com a interação hiperfina que cada spin de um portador estabelece com os momentos magnéticos nucleares presentes nos materiais orgânicos, geralmente devido aos núcleos de hidrogênio e de nitrogênio.

Para uma molécula ou um segmento polimérico, o portador que se encontra deslocalizado presenciará vários desses momentos magnéticos nucleares que se encontram direcionados de forma aleatória sobre essa molécula (ou segmento polimérico). Através de uma abordagem semiclássica, a soma desses momentos magnéticos resulta num campo magnético efetivo chamado de campo de hiperfina[18]. Uma vez que as orientações são aleatórias, observa-se que a distribuição desses campos de hiperfina sobre todo o material orgânico pode ser do tipo de uma função gaussiana, onde o valor de seu desvio padrão corresponde ao "comprimento" do campo de hiperfina. Para semicondutores orgânicos observa-se que tais campos são da ordem de militesla[19,20,21].

Na presença de um campo magnético o spin tenderá a precessionar ao redor desse campo. Num par-precursor, como cada um dos portadores envolvidos se localiza em moléculas ou sítios diferentes, cada um dos dois spins desse par precessionará ao redor de seu correspondente campo de hiperfina local, sendo assim, estes spins podem assumir quaisquer orientações relativas entre si, e, cada qual com a sua respectiva frequência de precessão. Tais fatos implicam que o estado de spin total do par-precursor pode oscilar entre uma configuração de paralelismo e de antiparalelismo dos spins envolvidos, ou seja, oscilará entre os estados tripletos e singleto (vide **Figura 1.14**).

Desta forma, as reações procedentes dos pares-precursores podem ser dependentes dos processos de *spin mixing* ao invés da natural estatística de spin. Porém, quando da presença de um campo magnético externo cuja intensidade normalmente é muito superior às intensidades dos campos de hiperfina, todos os spins dos portadores do material tenderão a precessionar predominantemente em torno desse campo externo, de maneira que o mecanismo de *spin mixing* seja suprimido. No entanto, tem-se que o processo de *spin mixing* não é suprimido entre os estados singleto (S_0) e tripleto (T_0), onde se observa diferentes frequências de precessão dos spins do par para cada uma dessas configurações de estado que se alternam no tempo.

Nesse cenário, tem-se que o campo magnético externo influencia as reações dependentes de spin oriundas dos pares-precursores (através da supressão dos processos de *spin mixing* de um par-precursor), o que consequentemente leva a mudanças nos parâmetros de condução e de recombinação do dispositivo.

Reações do tipo éxciton-pólaron (também conhecida como éxciton-carga) e éxciton-éxciton também podem ser influenciadas por um campo magnético externo. Embora essas reações não sejam consideradas como oriundas do mecanismo do tipo par-precurssor até então apresentado, os seus mecanismos possuem semelhanças.

Na **Seção 1.4.2** será dada a exemplificação da formação das partículas dependentes de spin, como: os pares elétron-buraco, éxcitons e os bipólarons.

1.4. Efeitos de Campo Magnético nos Dispositivos Orgânicos

1.4.1. Introdução aos Efeitos de Campo Magnético em Dispositivos Orgânicos

Em 2003 Kalinowski *et al.*[22] descobriu que dispositivos baseados em Alq_3 e com eletrodos não magnéticos apresentavam um aumento em sua corrente (~5%), assim como, um aumento em sua emissão de luz (~3%), quando estes são submetidos a campos magnéticos de 0 a 500 mT. Tais efeitos foram explicados supondo-se que o campo magnético modularia a taxa de formação de pares elétron-buraco nos estados singleto e tripleto devido ao acoplamento de hiperfina o que influenciaria os processos de recombinação de elétrons e buracos na camada de Alq_3.

Um ano mais tarde, Francis *et al.*[23], empregando dispositivos baseados em polifluoreno (PFO), verificaram que mudanças significativas (~10%) na resistência desses dispositivos eram obtidas devido à aplicação de pequenos campos magnéticos (~10 mT) e em temperatura ambiente. Neste estudo também verificou que os MFEs poderiam ser positivos ou negativos, dependendo da voltagem aplicada nestes dispositivos, e que estes não dependiam do sentido nem da direção do campo magnético aplicado. Medidas realizadas em diferentes temperaturas mostraram que os MFEs possuíam uma fraca dependência com este parâmetro.

Este trabalho introduziu o termo de "efeito de magnetoresistência" para materiais orgânicos (do inglês "*organic magnetoresistance effect*" – OMAR) e alavancou uma série de estudos sobre este novo fenômeno para os anos seguintes.

Mermer et *al*.[24] mostraram que o efeito de OMAR se tratava de um fenômeno geral, observado tanto em polímeros conjugados como em materiais baseados em pequenas moléculas orgânicas.

A **Figura 1.9**, como exemplificação, apresenta curvas tradicionais de OMAR em função do campo magnético $\left(\Delta R/R = [R(B) - R(0)]/R(0)\right)$ para um dispositivo baseado em PFO na temperatura de 200 K e para diferentes voltagens aplicadas, resultante desses estudos pioneiros apresentados por Mermer et *al*[24].

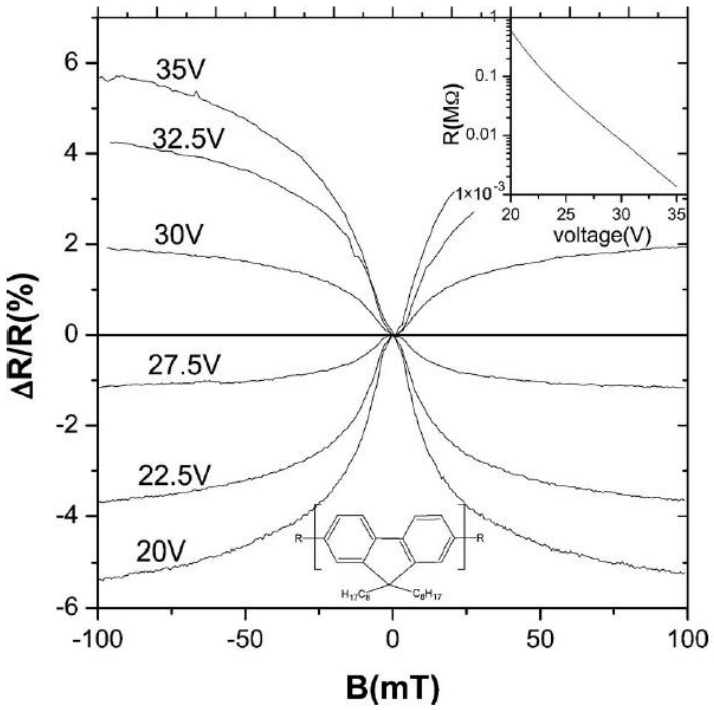


Figura 1.9: Curvas de magnetoresistência $\left(\Delta R/R\right)$ do dispositivo (ITO/PFO(60 nm)/Ca) obtidas para diferentes voltagens. O gráfico inserido mostra a resistência do dispositivo como uma função da voltagem aplicada. Essa figura foi adaptada de Mermer *et al*.[24].

Em especial, é interessante observar na **Figura 1.9** que o sinal da curva de OMAR pode ser tanto positivo quanto negativo dependendo das condições de operação do dispositivo.

Embora em muitos estudos verifica-se que a temperatura seja um parâmetro pouco influente nos efeitos de OMAR, esta relação não é uma característica geral. A **Figura 1.10** evidencia a dependência do sinal das curvas de OMAR com a temperatura e a tensão aplicada para um dispositivo baseado no polímero RR-P3HT, apresentado por Mermer et *al*[24].

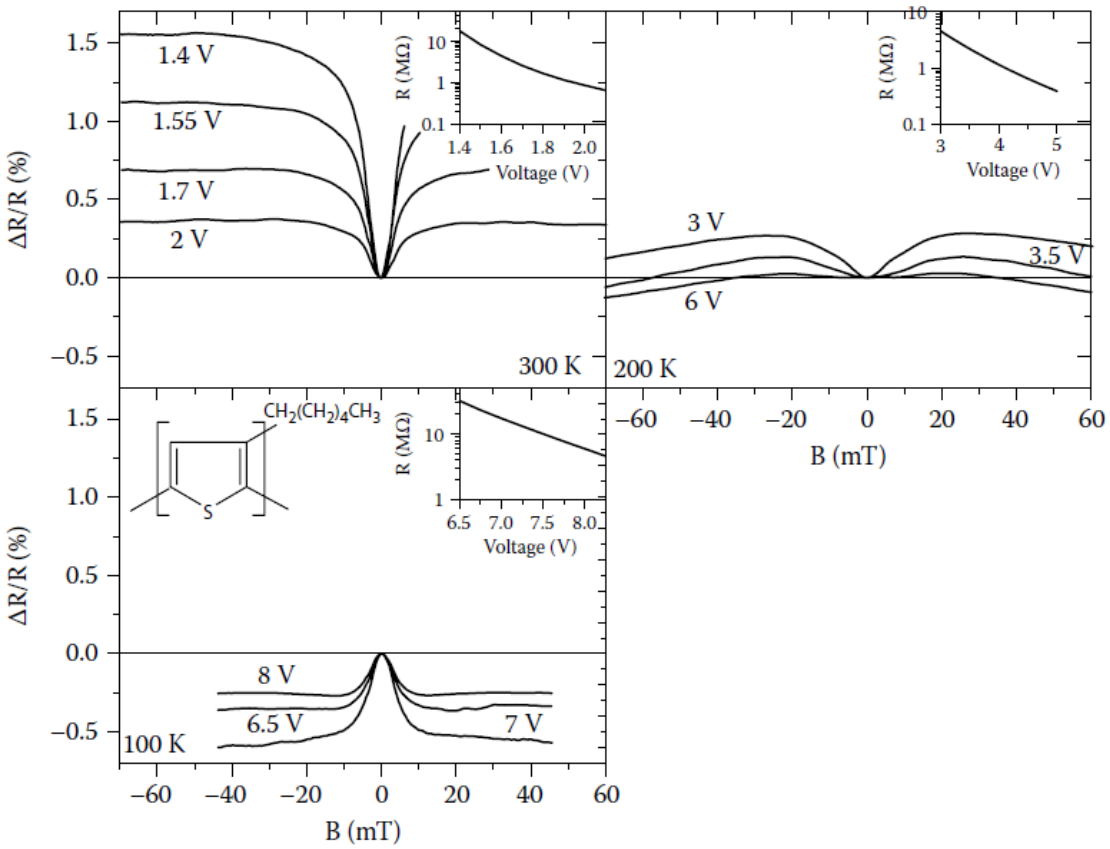


Figura 1.10: Curvas de magnetoresistência $(\Delta R/R)$ do dispositivo (ITO/PEDOT/RR-P3HT/Ca) obtidas em diferentes temperaturas (100, 200 e 300 K). Os gráficos inseridos mostram a resistência do dispositivo como uma função da voltagem aplicada. Fonte Mermer *et al*.[24].

Conforme apresentado na **Figura 1.10**, as curvas de OMAR são todas positivas para a temperatura ambiente; tais curvas se tornam negativas para a temperatura de 100 K e, para a temperatura de 200 K, estas mudam de sinal (positivo para negativo) conforme se aumenta a voltagem aplicada.

Ainda neste trabalho, Mermer et *al*.[24] medindo diferentes materiais, observou que para alguns desses as curvas de OMAR saturavam para um campo magnético da ordem de 50 mT, enquanto que para outros dispositivos a saturação do efeito ocorria apenas para campos mais intensos.

Assim, duas formas de linha foram encontradas para descrever as curvas tradicionais de magnetoresistência orgânica em função do campo magnético aplicado $(\Delta R/R)$. Dependendo do material orgânico e das condições de operação do dispositivo, observou-se que as curvas de $(\Delta R/R)$ poderiam ser descritas: (*i*) ou por uma forma de linha do tipo lorentziana $(\Delta R/R \sim [B^2/(B^2 + {B_0}^2)])$; ou (*ii*) por uma forma de linha do tipo não-lorentziana $(\Delta R/R \sim [B^2/(|B| + B_0)^2])$[24]. O parâmetro de ajuste B_0 encontrado para diversos materiais investigados mostrou ser da ordem de 3 a 5 mT[24,25,26]. Inicialmente, tais expressões para a descrição das curvas experimentais de $(\Delta R/R)$ foram obtidas de forma empírica, através dos processos de ajuste dessas curvas; posteriormente, foi sugerido que tais relações estivessem associadas com características dinâmicas dos processos de mudanças de estado de spin (do inglês "*spin flips*") devido às interações dos spins dos portadores de carga com os momentos de spin nucleares presentes no material (interação hiperfina)[25,27].

A **Figura 1.11** ilustra um resultado apresentado por Mermer et *al*.[24], onde: (i) para os semicondutores baseados em pentaceno, RR-P3HT e em RRa-P3OT [regiorandom poly(3-octyl-thiophene)], as suas curvas de OMAR apresentam uma saturação desse efeito para um campo magnético da ordem de 50 mT, tais curvas podem ser bem ajustadas por uma função do tipo lorentziana; enquanto que (ii) para os dispositivos baseados em PFO, Alq_3, Pt-PPE e em PPE, as suas referidas curvas de OMAR apresentam uma saturação desse efeito para campos magnéticos mais intensos de 50 mT e, por sua vez, tais curvas são bem ajustadas considerando uma função do tipo não-lorentziana.

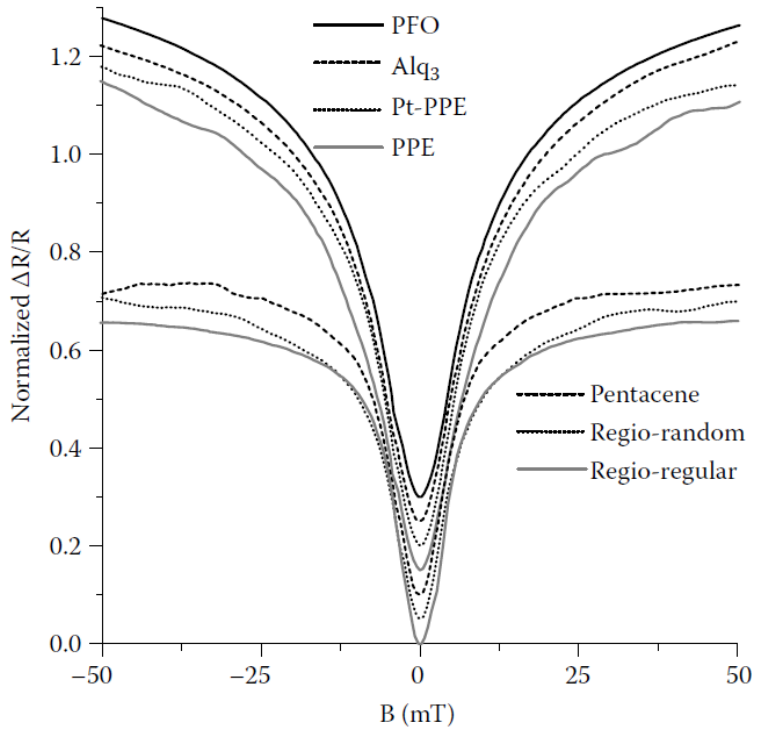


Figura 1.11: Curvas normalizadas de magnetoresistência $(\Delta R/R)$ dos dispositivos baseados em PFO, RRa-P3OT, RR-P3HT, Pt-PPE, PPE, Alq3 e em pentaceno; obtidas na temperatura ambiente. As curvas foram transladadas para melhor visualização. Fonte, Mermer *et al*.[24].

Como anteriormente mencionado, o parâmetro B_0 obtido através dos ajustes das curvas tradicionais de OMAR empregando as expressões descritas acima apresenta valores comumente entre 3 e 5 mT, os quais são da ordem dos campos de hiperfina dos materiais orgânicos, o que sugere que esta interação poderia ser um dos processos essenciais para a ocorrência do fenômeno de OMAR. Neste sentido, estudos foram realizados para analisar o papel dos átomos de hidrogênio nos compostos orgânicos e, consequentemente, o papel da interação hiperfina para a ocorrência do efeito de OMAR.

Neste contexto, medidas de OMAR foram realizadas para o dispositivo (ITO/C_{60}/Ca/Al). Uma vez que o fulereno (carbono-60, C_{60}) não apresenta átomos de hidrogênio em sua estrutura, a interação hiperfina estaria ausente neste material e, assim, o fenômeno de OMAR não deveria ser observado. De fato, mesmo considerando o isótopo do

carbono (^{13}C, portador de spin) a hiperfina resultante seria da ordem de 6μT[28], a qual é três ordens de grandeza menor que os campos relevantes para o fenômeno de OMAR. A **Figura 1.12** apresenta os resultados desse estudo, onde se verifica que nenhum efeito de OMAR foi de fato observado para o dispositivo baseado em C_{60} (curva representada pela linha preta). Porém, ao substituir intencionalmente o C_{60} pelo seu derivado PCBM, o qual apresenta átomos de hidrogênio em sua estrutura e, consequentemente, a presença de interações hiperfinas, verifica-se a ocorrência do fenômeno de OMAR.

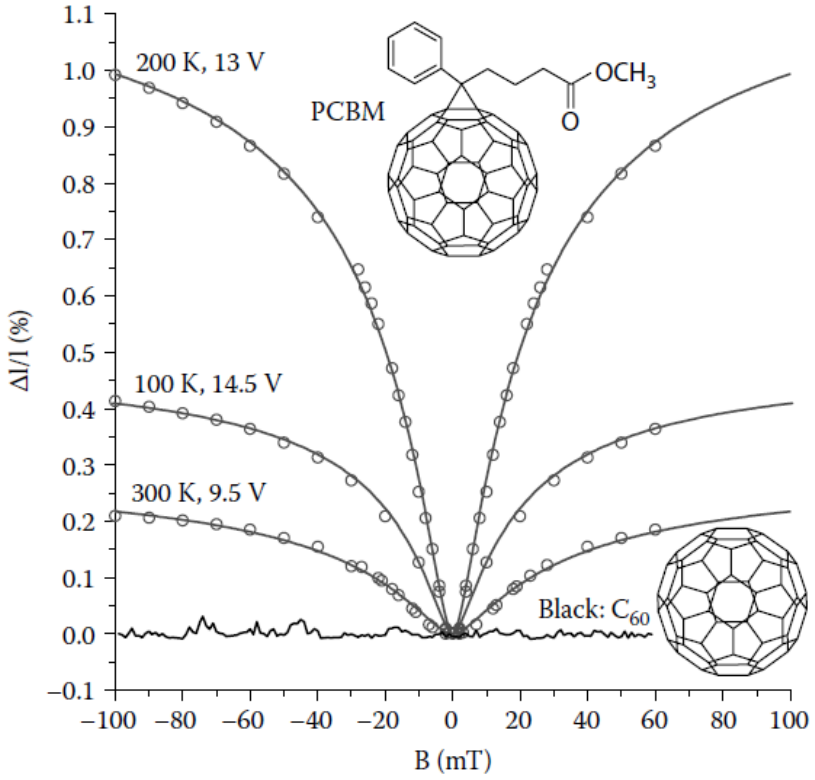


Figura 1.12: Curvas de magneto-condutância $(\Delta I/I)$ do dispositivo (ITO/PCBM(~160 nm)/Ca) (em vermelho) obtidas para três diferentes temperaturas e para uma corrente de 100 μA. A linha preta representa a ausência do efeito de OMAR para o dispositivo (ITO/C_{60}(~160 nm)/Ca). As estruturas moleculares para o C_{60} e para o PCBM encontram-se representadas nesta figura. Fonte[29].

No contexto dos fenômenos de OMAR, uma grande discussão na comunidade é se esses podem estar relacionados a apenas um tipo de portador de carga ou necessariamente a processos envolvendo os dois tipos de portadores de carga.

Alguns pesquisadores defendem a posição que o efeito de OMAR pode resultar de processos dinâmicos dependentes de spin entre portadores de mesmo tipo, sendo assim, tal fenômeno poderia ser observado em dispositivos unipolares[24,30,31,27]. Por outro lado, outros pesquisadores defendem que o efeito de OMAR é evidenciado quando ambos os portadores de carga são injetados no dispositivo[32,33,34]. Desai *et al.*[35] realizou estudos onde tem mostrado que o efeito de OMAR só passa a ser detectado quando a voltagem aplicada é tal que o dispositivo se encontra num estado emissor de luz.

De maneira geral, dentre os modelos teóricos propostos para a explicação do fenômeno de OMAR, os mais referenciados se dividem em duas vertentes: (i) uma se baseia na dinâmica de spins envolvendo apenas um tipo de portador de carga, onde se fundamenta o modelo do "bipólaron"[27] e; (ii) a outra vertente se fundamenta no pressuposto que a origem do efeito de OMAR esteja relacionada com mecanismos dependentes de spin evolvendo os dois tipos de portadores de carga; nessa vertente encontram-se, principalmente, os modelos do "par elétron-buraco"[36,37] e da interação "éxciton tripleto-pólaron"[35,38].

1.4.2. Modelos para a Magneto-Resistência Orgânica

Diversos mecanismos estão sendo propostos para a explicação da origem do fenômeno de OMAR, sendo que todos estes (ou a sua maioria) se baseiam no mecanismo de supressão do processo de *spin mixing* ocorrente com os pares-precursores devido à presença de um campo magnético externo cuja intensidade seja muito mais expressiva que a intensidade dos campos locais (para detalhes consultar a **Seção1.4** para a descrição do mecanismo do par-precursor).

A diferença entre tais modelos basicamente reside sobre quais são as partículas (pares-precursores) envolvidas e como que as suas reações dependentes de spin subsequentes irão influenciar, por exemplo, os estados de condução e de recombinação do dispositivo.

De modo geral, os pares-precursores podem resultar de interações envolvendo portadores de mesmo tipo, formando os pares "elétron-elétron" ou "buraco-buraco"; ou de portadores de tipos diferentes, formando o par "elétron-buraco". As reações dependentes de spin procedentes dos pares "elétron-elétron" ou "buraco-buraco" poderão resultar na formação das respectivas partículas chamadas bipólarons[27]; enquanto que a reação dependente de spin procedente do par-precursor "elétron-buraco" resultará na partícula denominada éxciton[39]. Outros tipos de reações dependentes de spin e que podem estar associadas com os efeitos de campos magnéticos são as que se estabelecem entre éxciton-éxciton e éxciton-pólaron/carga; no entanto, os efeitos de OMAR supostamente associados a tais partículas são esperados ocorrerem em uma faixa de campo magnético mais intensa que a dos campos de hiperfina.

Com relação aos modelos que tem por base a partícula constituída por portadores de tipos diferentes, é tido que os efeitos de campo magnético podem advir de dois processos: (*i*) às diferenças nas taxas de reação para a formação de éxcitons singletos e tripletos e/ou às diferenças nas taxas de dissociação dos pares elétron-buraco para voltarem a ser portadores livres, as quais são específicas dependendo do estado de spin total do par (se este se encontrava num estado singleto ou tripleto)[36]; (*ii*) às interações entre éxcitons tripletos (os quais possuem um tempo de vida longo) com outras partículas como portadores livres ou aprisionados, influenciando os processos de transporte de carga do dispositivo[35,33].

A **Figura 1.13** apresenta, em função da energia, as partículas e as suas reações dependentes de spin, as quais podem ser influenciadas por um campo magnético externo e resultar nos efeitos de OMAR.

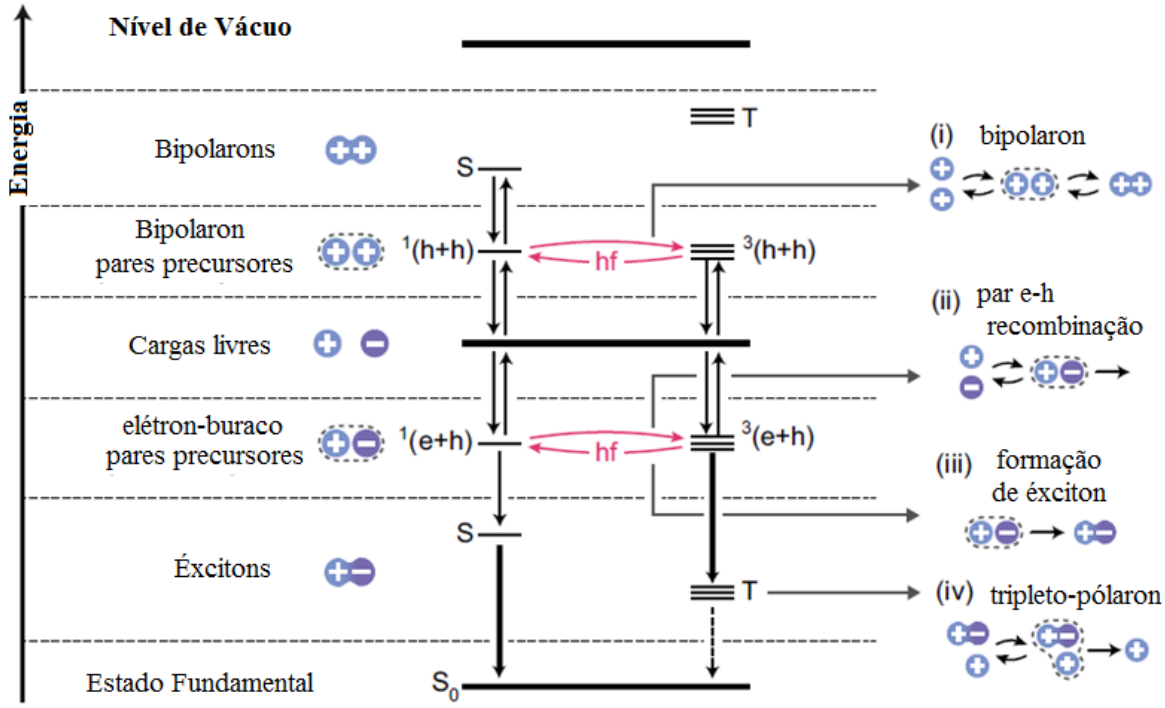


Figura 1.13: Ilustração das principais partículas e das suas reações dependentes de spin subsequentes, as quais estão relacionadas com os principais mecanismos propostos para o efeito de OMAR em semicondutores orgânicos. Tais partículas estão representadas em função de suas energias. Os portadores podem vir a formar os pares precursores sob uma configuração de spin singleto ^{1}( ) ou tripleto ^{3}( ). Dependendo do estado de spin do par precursor, este pode vir a recombinar e formar um éxciton singleto (S) ou tripleto (T) (isto para um par precursor elétron-buraco); ou pode vir a formar um bipólaron no estado singleto (para o caso de um par precursor bipólaron); outro mecanismo possível é os pares precursores se dissociarem e virem a se tornar portadores livres novamente. Devido aos campos de hiperfina do material, os pares precursores podem estar com os seus estados de spin alternando-se entre singleto e tripleto através do mecanismo de "*spin mixing*"; contudo, um campo magnético externo pode suprimir este mecanismo. As transições de estados de spin dos pares que são dependentes do campo magnético estão representadas pelas setas em vermelho. Sobre o lado direito da figura encontram-se representadas as reações dependentes do campo magnético: (i) a formação de um bipólaron, (ii) a recombinação de um par elétron-buraco, (iii) a formação de um éxciton e (iv) as reações entre éxcitons tripletos e portadores. As três primeiras reações são governadas pelo mecanismo de "*spin mixing*" sobre os pares-precursores; enquanto que a última reação só passa a ser dependente de um campo magnético quando a intensidade desse for muito maior em comparação com as intensidades dos campos de hiperfina. Figura adaptada de Cox[2]).

A seguir encontra-se uma breve discussão sobre os três modelos explicativos do fenômeno de OMAR mais discutidos na literatura da área: o modelo do bipólaron, o modelo do par elétron-buraco e o modelo das interações dos éxcitons tripletos com pólarons/cargas.

Modelo do Bipólaron

Devido à desordem energética e estrutural da maioria dos materiais orgânicos, o transporte de carga nesses materiais ocorre via um número limitado de passos percolativos, dado entre um sítio localizado e outro. Sobre tais passos, um portador de carga pode "bloquear" a passagem de outro portador de carga de mesmo tipo.

Dependendo da configuração de spin dos dois portadores de mesmo tipo envolvidos, um bipólaron poderá ser formado como um estado intermediário, permitindo, posteriormente, que o portador de carga passe adiante dando sequência ao transporte de carga (à corrente) no dispositivo. Esse processo só ocorre se os spins dos dois portadores envolvidos, ou melhor dizendo, do estado de spin total do par-precursor, estiver numa configuração singleto (vide **Figura 1.14(a)**). Quando o estado de spin total do par-precursor for um tripleto, este dificilmente irá originar um bipólaron, isso porque a energia dessa partícula é muito mais alta devido à alta interação de troca entre os portadores envolvidos[40], de maneira que esse processo atua como um bloqueio para o transporte de carga no dispositivo. Tal processo é comumente referenciado por "*spin-blocking*" e encontra-se ilustrado na **Figura 1.14(b)**.

Contudo, um par-precursor com estado de spin tripleto pode evoluir para um estado de spin singleto (e vice-versa) devido ao processo de "*spin mixing*" consequente dos campos locais de hiperfina e, assim, formar um bipólaron (singleto) acabando com o processo de "*spin-blocking*".

Como exemplo, considere um par-precursor inicialmente num estado de spin tripleto (num dado instante de evolução) (vide **Figura 1.14(c)**). Devido às diferentes frequências de precessão de cada spin constituinte desse par (isso devido aos diferentes campos de hiperfina que cada spin presencia em seu respectivo sítio de ocupação), uma configuração de estado singleto ocorrerá para um dado instante de evolução criando uma chance finita para a

formação de um bipólaron e, assim, quebrando com o processo de "*spin-blocking*" (vide **Figura 1.14(c)**).

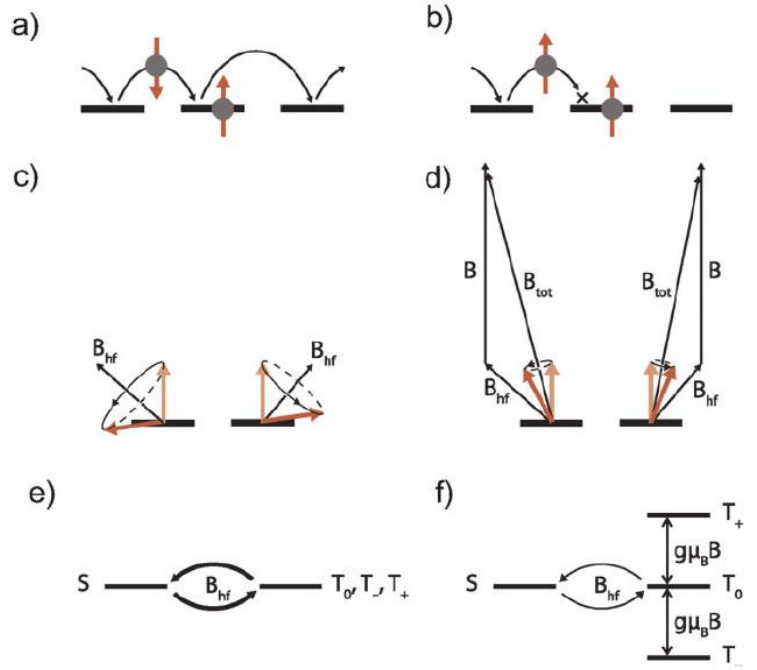


Figura 1.14: **(a, b)** Ilustração do mecanismo de *spin-blocking* para a formação de um bipólaron. Quando um par-precursor se encontra numa configuração de spin tripleto, este não resultará na formação de um bipólaron. **(c, d)** Ilustração dos movimentos de precessão dos dois spins de um par-precursor, em **(c)** na presença dos campos de hiperfina o estado de spin total do par-precursor pode evoluir de singleto para tripleto (vice-versa) devido ao processo de *spin-mixing*; em **(d)** os dois spins praticamente irão oscilar na mesma direção do campo resultante, o qual praticamente se deve ao campo externo. **(e, f)** Ilustração dos diagramas de energia para os estados de um par-precursor. **(e)** Sem a presença de um campo magnético externo, os campos de hiperfina permitem a evolução dos estados de spin entre singleto (S) e os três tripletos (T_{-1}, T_0 e T_{+1}) através do processo de *spin-mixing*. **(f)** Na presença de um campo magnético externo ocorre o desdobramento dos níveis de energia dos estados tripletos e, o processo de *spin mixing* ocorre apenas entre os estados S e T_0.

Na presença de um campo magnético externo de intensidade muito maior que as intensidades típicas dos campos de hiperfina, ambos os spins de um par-precursor irão precessionar, basicamente, ao redor desse campo externo, uma vez que os campos de hiperfina são insignificantes nesta situação (vide **Figura 1.14(d)**). Como resultado, o processo de "*spin mixing*" é suprimido e os dois spins irão sempre manter um estado de spin total, tripleto ou singleto. A **Figura 1.14(d)** exemplifica o caso em que o estado de spin do par-precursor sempre permanecerá num estado tripleto.

A **Figura 1.14(e, f)** exemplifica, em termos de energia, os estados de spin dos pares-precursores (singleto e/ou tripleto), assim como, os processos de "*spin-mixing*" sem e na presença de um campo magnético externo.

De acordo com a simples estatística, o estado de spin total de um par-precursor poderá ser um singleto (S) ou um dos três estados tripletos (T). Na ausência de um campo magnético externo, todos os estados de spin prováveis de um par (S e os três tripletos T_{-1}, T_0 e T_{+1}) praticamente possuem a mesma energia, uma vez que a energia da interação hiperfina é muito pequena (vide **Figura 1.14(e)**). Para este caso (campo magnético externo nulo), o processo de "*spin mixing*" é efetivo e permite que o estado de spin do par-precursor evolua entre singleto e tripleto, e consequentemente, favorecendo a formação de bipólarons e contribuindo para o fluxo de corrente do dispositivo.

Quando um campo magnético externo intenso é aplicado sobre o dispositivo, este resulta no desdobramento de energia dos estados tripletos de um par-precursor (vide **Figura 1.14(f)**). Uma vez que a energia do efeito Zeeman é muito maior que a energia das interações hiperfinas, o processo de "*spin mixing*" não ocorre mais entre os estados S, T_{-1} e T_{+1}; o que favorece o processo de "*spin-blocking*", resultando numa redução do fluxo de carga do dispositivo, ou seja, a ocorrência de uma magneto-condutância negativa.

Neste modelo, uma magneto-condutância positiva pode ser obtida quando se leva em conta o termo de "repulsão coulombiana de longo alcance", a qual é esperada resultar em um aumento da população de bipólarons no dispositivo[27]. Por um lado, um aumento na população de bipólarons pode resultar em um menor número de portadores livres, os quais não contribuem para a corrente do dispositivo. Sob este ponto de vista, quando se aplica um campo magnético externo este leva a uma diminuição da população de bipólarons e, assim, a um aumento da corrente, ou seja, tem-se uma magneto-condutância positiva.

O mecanismo do bipólaron depende fortemente de vários fatores. Por exemplo, para a formação de um bipólaron há um "custo" de energia associado *U*, o qual se trata da diferença entre um ganho de energia ocorrido pelo fato dos dois portadores (portador mais fônon) compartilharem uma mesma "distorção polarônica" e de um custo de energia devido à repulsão coulombiana entre os dois portadores de mesma carga. Simulações baseadas em Monte Carlo mostraram que valores máximos do efeito de OMAR são obtidos quando a energia de formação do bipólaron (*U*) é comparável à faixa de energia de desordem do sistema (σ)[27]. Neste sentido, sítios presentes na cauda da distribuição da densidade de estados ou portadores fortemente aprisionados podem representar sítios favoráveis para a formação de bipólarons.

O mecanismo do bipólaron apenas será efetivo na dinâmica de transporte de carga se um dos portadores constituintes estiver completamente estacionário e não puder "escapar" desse seu sítio, pois apenas assim esse será um "canal" ou um "bloqueio" para o fluxo de carga total do dispositivo.

Outra questão, é que uma carga que se depara com um sítio de bloqueio durante o seu processo de transporte possui também a possibilidade de tomar "rotas alternativas" ao redor desse sítio. O quão expressivo é o processo em que esse portador atravessa ou não o sítio de bloqueio é representado pelo parâmetro *b*, o qual é definido pela razão entre a taxa de saltos para o sítio de bloqueio e a taxa de saltos para os sítios da vizinhança.

Simulações de Monte Carlo[27] e cálculos analíticos[41] mostraram que valores pequenos de *b* levam a curvas de magneto-condutância $\left(MC(B)\right)$ estreitas, correspondendo com as curvas tradicionais do tipo Lorentziana; por outro lado, valores maiores de *b* levam a curvas mais largas do tipo não-Lorentziana. Desta forma, ambas as formas de linha encontradas experimentalmente podem ser reproduzidas pelo modelo do bipólaron.

Este modelo foi proposto por Bobbert e uma descrição mais detalhista de seu mecanismo pode ser encontrada na seguinte referência[27]. Dentre os modelos propostos para a explicação dos fenômenos de OMAR, o modelo do bipólaron seria o mais próximo para a descrição de tais efeitos, caso esses sejam oriundos de processos envolvendo apenas um tipo de portador de carga.

Modelo do Par Elétron-Buraco

Muitos dos efeitos de OMAR reportados na literatura foram observados em dispositivos bipolares, onde elétrons e buracos são injetados e, onde a formação de pares elétron-buraco e de éxcitons é bastante provável.

Primeiramente, devido à atração coulombiana, portadores livres podem vir a formar pares elétron-buraco (e-h) nos estados singleto (S) e tripleto (T) na proporção 1:3, respectivamente. Estes pares, por sua vez, podem vir a se tornar éxcitons (com taxas de formação k_S e k_T) e/ou se dissociarem a portadores livres novamente (com taxas de dissociação q_S e q_T).

Devido ao processo de "*spin mixing*", o estado de spin total de um par e-h pode evoluir de singleto para tripleto (e vice-versa). Esse processo de *spin mixing* ocorre de forma semelhante ao discutido no modelo do bipólaron, onde os campos de hiperfina parecem ser os principais responsáveis por sua origem.

O pilar principal do modelo do par e-h reside em: (*i*) as reações dependentes de spin subsequentes que levam à formação da partícula éxciton ocorrem com taxas diferentes para a formação de éxcitons singletos (k_S) e para éxcitons tripletos (k_T); (ii) a dissociação dos

pares e-h em portadores livres também ocorre com taxas diferentes (q_S e q_T) dependendo do estado de spin (singleto ou tripleto) do par precursor e-h.

Uma vez que o processo de *spin mixing* juntamente com as especificidades de cinética de cada reação dependente de spin subsequente de um par e-h levam a uma alteração da natural estatística de spin das partículas resultantes; então, a aplicação de um campo magnético externo que suprimi o processo de *spin mixing* resultará numa alteração da proporção de tais partículas e, consequentemente, esta implicará em uma mudança na resposta do dispositivo, como por exemplo, em sua luminescência e/ou em sua corrente elétrica.

Prigodin *et al*.[37,36] através de um balanceamento das taxas de recombinação (taxas de formação de éxcitons) e de dissociação dos pares e-h derivou uma taxa de recombinação dependente do campo magnético a qual estava relacionada com a mobilidade de recombinação. Os autores assumiram que a taxa de recombinação de pares e-h singletos é maior do que a respectiva taxa dos tripletos ($k_S > k_T$), consequentemente, os pares tripletos são dissociados com maior frequência. Com a aplicação de um campo magnético externo, o processo de *spin mixing* é suprimido resultando numa menor probabilidade de formação de éxcitons singletos e, assim, em uma menor luminescência. Essa redução leva a um maior número de portadores livres, os quais contribuem para a corrente do dispositivo, resultando em uma magneto-condutância positiva. Estes autores também conseguiram explicar uma magneto-condutância negativa considerando um regime em que uma mudança na taxa de recombinação do dispositivo leva a uma resposta da corrente em sentido oposto.

É importante destacar que, dependendo do tipo de dispositivo, do regime de trabalho onde este é operado e considerando taxas de recombinação (k_S e k_T) e de dissociação (q_S e q_T) dos pares e-h diferentes para os estados singleto e tripleto; ambos os efeitos, positivo ou negativo, de magneto-condutância podem ser preditos pelo modelo.

Nesse cenário, observa-se que diferentes processos resultantes dos pares e-h podem contribuir para a resposta elétrica e luminescente do dispositivo. Por exemplo, a recombinação de portadores livres pode levar a uma redução da corrente do dispositivo porque tal processo resulta em uma diminuição do número de portadores livres; em consequência, esse aumento da recombinação pode levar a um aumento na eletroluminescência do mesmo. Por outro lado, a dissociação de pares e-h pode levar a um aumento da corrente e a uma redução da luminescência do dispositivo.

No entanto, para dispositivos em que estes processos estão presentes, como os OLEDs, a corrente se deve necessariamente devido ao processo de recombinação, onde é sabido que ambos os processos (mobilidade dos portadores, densidades dos portadores e taxa de recombinação) são altamente correlacionados.

Uma questão deve ser ressaltada com relação aos mecanismos do par e-h; os processos de dissociação desses pares são muito dependentes da força de interação coulombiana existente entre os portadores constituintes. À medida que os dois portadores se aproximam, a interação coulombiana entre eles aumenta e a dissociação se torna menos provável de ocorrer. Se o processo de dissociação dos pares e-h não for significante, os efeitos de campo magnético relacionados a tal processo não serão efetivos.

Contudo, mesmo sem um processo de dissociação expressivo, a corrente do dispositivo também pode sofrer uma alteração devido a um campo magnético externo influenciando na fração de éxcitons singletos e tripletos do dispositivo.

Os éxcitons singletos são responsáveis pela luminescência do dispositivo. Os éxcitons tripletos não decaem de maneira radiativa e, consequentemente, possuem um tempo de vida muito maior do que o dos éxcitons singletos. Devido a seus longos tempos de vida, os éxcitons tripletos são bastante conhecidos por interferirem nos processos de transporte de cargas nos dispositivos[42,43,44]. Por exemplo, os éxcitons tripletos podem espalhar os

portadores livres e limitar o transporte de carga no dispositivo[35]. Por outro lado, tais éxcitons também poderiam atuar na liberação das cargas aprisionadas durante os seus processos de decaimento para o estado fundamental, resultando num aumento da corrente do dispositivo[45,46].

Neste sentido, muitos trabalhos presentes na literatura associam a causa da magnetoresistência aos éxcitons tripletos[45,35,33,47,46].

Modelo da Interação Éxciton-Pólaron

Neste modelo, Desai *et al.*[35,38] considerou que os éxcitons pudessem ser os principais responsáveis pelos efeitos de OMAR, uma vez que, em especial os éxcitons tripletos, por possuírem um tempo de vida longo ($\approx 25\mu s$ para o Alq_3[48]) estes podem influenciar de maneira expressiva os processos de condução e/ou de luminescência de um dispositivo. Por exemplo, através da interação "éxciton-pólaron" (também denominada como "éxciton-carga"), onde ao se recombinar para o estado fundamental o éxciton transfere a sua energia para o portador de carga. Neste processo, para o caso de um portador de carga "aprisionado" este poderá se tornar livre e vir a contribuir para a corrente do dispositivo; por outro lado, após a recombinação não há mais o éxciton para influenciar nos processos de condução do dispositivo.

Desai *et al.* destacou que os éxcitons tripletos também desempenham um importante papel nos processos de condução em OLEDs[35], uma vez que, devido a seus tempos de vida longos estes se encontram em grande número ao longo do dispositivo, havendo a probabilidade desses interagirem com os portadores livres do dispositivo através de um

processo de espalhamento, levando a uma diminuição da mobilidade efetiva dos portadores e, consequentemente, a uma diminuição da corrente do dispositivo.

Ern e Merrifield[45] mostraram que os éxcitons tripletos podem interagir com centros paramagnéticos, como é o caso de portadores livres em um dispositivo. As reações "éxciton-carga" são dependentes de spin (o spin do sistema deve ser conservado); uma dessas pode ser descrita como:

$$T_1 + D_{\pm 1/2} \xleftrightarrow{k_1} \left(T_1 \ldots D_{\pm 1/2}\right) \xrightarrow{k_2} D_{\pm 1/2} + S_0^{\,*}, \qquad 1.9$$

onde T_1 representa o estado de spin do éxciton tripleto, $D_{\pm 1/2}$ representa o centro/entidade paramagnético com spin $\pm 1/2$, e $\left(T_1 \cdots D_{\pm 1/2}\right)$ é o estado de spin do par intermediário, onde k_1 descreve a sua taxa de formação ou de dissociação. Como produto dessa reação tem-se que o par intermediário pode vir a gerar um portador livre $D_{\pm 1/2}$ e um nível vibracional excitado do estado fundamental $\left(S_0^{\,*}\right)$, tal processo ocorrendo a uma taxa k_2. Percebe-se que o lado esquerdo dessa reação descreve os eventos de espalhamento entre o éxciton tripleto e o portador livre, o qual é suposto influenciar os processos de condução do dispositivo.

Os autores sugerem que um campo magnético externo poderia, então, influenciar os processos de *intersystem crossing* ocorrentes com os éxcitons singletos e tripletos; onde, na presença desse campo externo (ou seja, com o desdobramento Zeeman dos níveis de energia do spin), uma redução do número de éxcitons tripletos poderia ocorrer, o que por sua vez, levaria a uma magneto-condutância positiva. Paralelamente, com o aumento da população de éxcitons singletos, um aumento dos processos de recombinação radiativa (luminescência) também é esperado ocorrer. Uma magneto-condutância negativa, por sua vez, poderia resultar dos processos de dissociação dos éxcitons induzidos pelos portadores livres.

No entanto, essa dependência dos processos de *intersystem crossing* com o campo magnético é esperada ocorrer para uma faixa de intensidade de campo magnético muito maior que a dos campos de hiperfina (responsáveis pelo processo de *spin mixing*, o qual é a base para os dois modelos expostos anteriormente); uma vez que o desdobramento de energia é muito maior (0,7 eV para o Alq_3[49]) comparado com o desdobramento Zeeman ocasionado por um campo de hiperfina (0,5 μeV em 5 mT).

Os éxcitons tripletos por possuírem spin total igual a um $(m_s = 1)$, apresentam naturalmente o chamado "desdobramento de campo-zero" (do inglês, *zero-field splitting*), em que os seus três níveis de energia se desdobram (quebra da degenerescência) mesmo na ausência de um campo magnético externo; fazendo com que tais parâmetros determinados pelo "desdobramento de campo-zero" determinam a escala (magnitude) de campo magnético para a qual os efeitos de OMAR resultantes dos mecanismos mencionados possam ocorrer.

Outra interação dependente de spin à qual pode levar a efeitos de OMAR é a denominada interação "éxciton-éxciton"[50,51], onde, dois éxcitons tripletos podem vir a gerar um singleto no estado fundamental e um singleto no estado excitado (o qual provavelmente decai emitindo um fóton), tal reação também é conhecida como "aniquilação de tripleto-tripleto" (comumente empregado o termo em inglês de *T-T annihilation*).

2. Material e Métodos

2.1. Diodo Orgânico Emissor de Luz baseado na molécula de Alq_3

Nesta seção estão descritas as características físicas e estruturais dos materiais constituintes e do dispositivo estudado.

Deve ser relatado que o presente Alq_3-OLED foi desenvolvido pelos grupos de pesquisa dos professores F. Nüesch e L. Zuppiroli, com os quais o presente grupo liderado pelo Prof. Graeff mantém colaboração.

A **Figura 2.1** esquematiza a estrutura das moléculas constituintes e a estrutura física do dispositivo Alq_3-OLED.

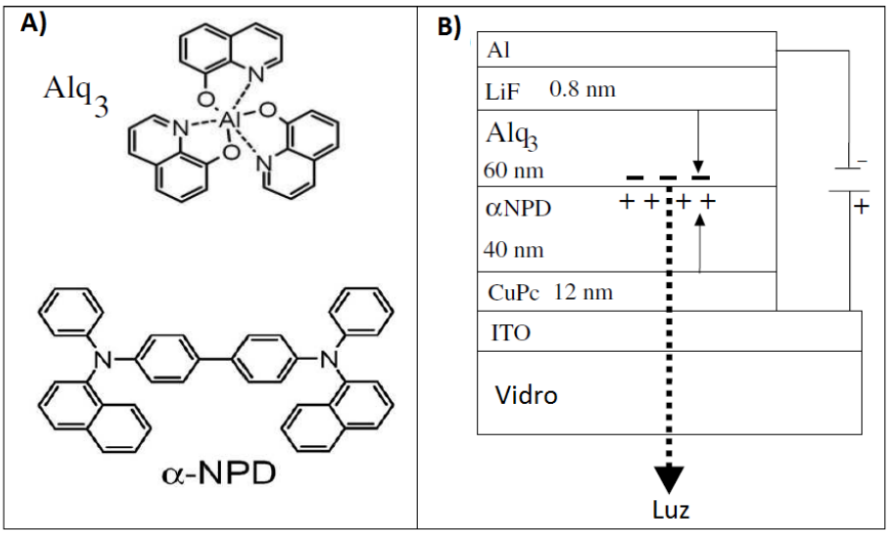


Figura 2.1: **a)** Estrutura das moléculas constituintes do OLED. **b)** Configuração física do dispositivo de medida.

Na **Figura 2.1(a)** encontram-se a estrutura química da molécula de tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (Alq_3), à qual constitui a camada transportadora de elétrons (do inglês, *Electron Transport Layer* - ETL) e também é a camada onde ocorre a

recombinação dos éxcitons gerados (nesse dispositivo, a eletroluminescência) e; a estrutura da molécula de [N, N' - di(naftaleno -1- il) -N, N'-difenil-benzidina] (α-NPD) à qual constitui a camada transportadora de buracos (do inglês, *Hole Transport Layer* – HTL) para esse dispositivo.

Na **Figura 2.1(b)** encontra-se um esquemático do dispositivo Alq_3-OLED. Para o anodo foi utilizado um óxido de índio-estanho (ITO – 30 Ω/□) depositado sobre um substrato de vidro. Os substratos foram lavados em banho de ultrassom utilizando etanol, acetona e detergente. Uma camada fina de 12 nm de ftalocianina de cobre (CuPc) foi depositada sobre o filme de ITO, com a função de aumentar a estabilidade e a injeção de buracos para a camada de α-NPD. As camadas orgânicas foram purificadas por gradiente de sublimação e evaporadas a uma taxa de 1,0 Å/s. Essas foram termicamente evaporadas sob uma pressão de $5x10^{-7}$ mbar durante o mesmo processo de fabricação, ou seja, sem interromper o vácuo na câmara de deposição. Como cátodo, tem-se a estrutura Al/LiF; uma camada de 0,8 nm de fluoreto de lítio (LiF) foi depositada para aumentar a injeção de elétrons para a camada de Alq_3. Uma camada de alumínio (Al) de 100 nm de espessura foi depositada a uma taxa de 11 Å/s e a uma pressão de $2x10^{-6}$ mbar. Cada dispositivo apresenta uma área ativa de 2,5 x 2,5 mm^2; tais dispositivos foram alocados dentro de tubos de quartzo empregados em medidas de Ressonância de Spin Eletrônico, os quais foram selados com cola epóxi. Todo o processo de construção e de selagem dos dispositivos ocorreu em uma atmosfera de nitrogênio dentro de uma *glove-box*.

A fim de melhor descrever as características essenciais do dispositivo de estudo, encontram-se apresentados alguns resultados e interpretações a respeito desse mesmo Alq_3-OLED obtidos a partir de estudos realizados pelo Prof. Zuppiroli e seu grupo (ver Tuti[52]). Nestes estudos, o campo elétrico interno do OLED multicamada foi investigado através de uma combinação entre medidas experimentais e de uma modelagem numérica do dispositivo,

quando deste operando em estado estacionário de condução elétrica (caracterizações de "Corrente versus Voltagem" (*IxV*)).

A **Figura 2.2** apresenta os principais parâmetros físicos determinantes do estado de condução e de luminescência desse dispositivo.

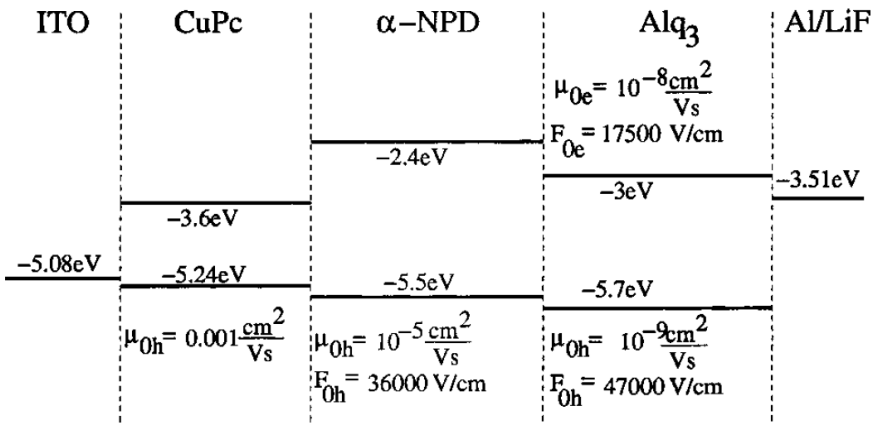


Figura 2.2: Descrição dos níveis HOMO e LUMO das camadas orgânicas; dos potenciais químicos dos eletrodos; das mobilidades e dos fatores Poole-Frenkel. Fonte Tuti[52].

Através dos detalhes apresentados sobre o dispositivo, tem-se que a camada de Alq_3 atua como a camada transportadora de elétrons e, por sua vez, a camada α-NPD é a camada transportadora de buracos. A recombinação das cargas, a qual determina a luminescência, ocorre na camada de Alq_3 próxima à interface com a α-NPD, cuja emissão se dá no verde $(\lambda \sim 520nm)$.

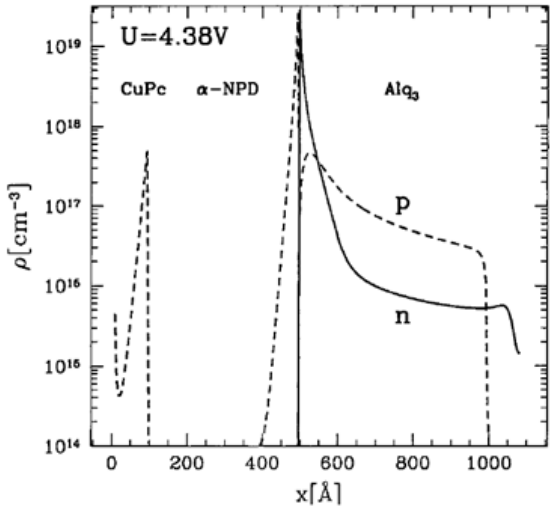


Figura 2.3: Cálculo da distribuição de densidade dos portadores de carga para o Alq_3-OLED para uma voltagem aplicada de 4.38V. Fonte Tuti[52].

A **Figura 2.3** apresenta a simulação da distribuição de cargas para ambos os portadores (estudo realizado por Tuti[52]). Como pode ser observado, a maior parte das cargas encontra-se acumulada na região próxima da interface $\alpha - NPD / Alq3$; isto devido, principalmente, à alta barreira de energia enfrentada pelos elétrons nessa interface e, também devido à baixa mobilidade dos buracos na camada de Alq_3. Na interface, a densidade de elétrons domina a densidade de buracos.

Também foi verificado que o efeito de *space charge* relacionado aos buracos da camada de Alq_3 é bastante pronunciado e, este se torna mais intenso para baixas voltagens, como é o caso apresentado na **Figura 2.3**. Com o aumento da voltagem ocorre uma maior injeção de elétrons e, consequentemente, tem-se um aumento dos processos de recombinação (eletroluminescência).

Com relação à camada de $\alpha - NPD$, o estudo realizado mostrou que o efeito de *space charge* sobre esta é desprezível, uma vez que a mobilidade dos buracos nesta camada é alta. Outro resultado interessante reportado, é que a interface $CuPc / \alpha - NPD$ é quem determina de maneira expressiva o comportamento da densidade de corrente $(J(V))$ para todo o

dispositivo, uma vez que os buracos acumulados na região da camada de $CuPc$ não podem ser compensados pelos elétrons, uma vez que a probabilidade destes chegarem até esta localidade é mínima.

2.2. Técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica

A Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) é uma ferramenta poderosa para o estudo de processos de condução em dispositivos. Esta técnica consiste em analisar a resposta elétrica do sistema de estudo frente a um estímulo de um campo elétrico oscilante.

Dentre os parâmetros envolvidos nos processos de condução de um material, a EIE permite, por exemplo, determinar a condutividade, a constante dielétrica, a mobilidade de cargas, a capacitância interfacial, entre outras características e processos. Contudo, o grande diferencial da técnica de EIE consiste do fato desta operar no domínio da frequência, o que torna possível discriminar os processos em estudo com base nos tempos de respostas específicos de cada processo físico, correlacionando a resposta de frequência do material com a sua estrutura interna. Por exemplo, considerando as diferentes mobilidades de carga referentes a cada camada de um material, pode-se separar os processos que ocorrem nas interfaces *eletrodo/material* dos processos que ocorrem no volume do dispositivo[53,54,55,56].

Basicamente a medida de EIE 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 diferentes valores de frequência do sinal de excitação. 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 à excitação externa.

Desta forma, a impedância elétrica de um dado material é descrita pela razão de seu sinal de voltagem pelo seu sinal de corrente. Como estes sinais são periódicos no tempo, eles podem ser tratados sob a linguagem da álgebra fasorial ou da álgebra dos números complexos, de modo a "carregarem" consigo informações de amplitude e fase.

Neste contexto, a impedância complexa será descrita por:

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} = \frac{|V|\left(\cos\theta_1 + isen\,\theta_1\right)}{|I|\left(\cos\theta_2 + isen\,\theta_2\right)}, \qquad 2.1$$

onde: $|V|$ e $|I|$ são as amplitudes 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 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 2.4**.

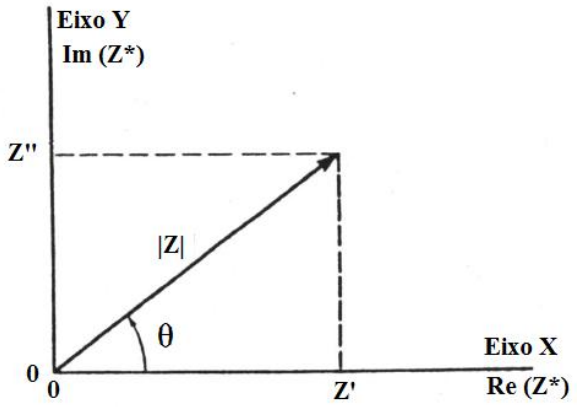


Figura 2.4: Representação da Impedância Elétrica no plano complexo.

Analisando a **Figura 2.4**, tem-se que a parte real (Z') e a parte imaginária (Z'') da impedância complexa podem ser descritas por:

$$\mathrm{Re}(Z^*) \equiv Z' = |Z^*|\cos(\theta) \text{ e } \mathrm{Im}(Z^*) \equiv Z'' = |Z^*|sen(\theta), \quad 2.2$$

onde, a fase (θ) do vetor impedância é $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$ e o seu módulo, $|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$.

Uma vez que muitas das respostas elétricas de dispositivos reais podem ser simuladas através de circuitos equivalentes simples; é interessante descrever as impedâncias dos elementos de circuitos mais comuns: o resistor, o capacitor e o indutor.

De maneira bem simplificada, a impedância (Z_R) de um elemento resistivo é descrita em notação fasorial[1] e em notação complexa, como $Z_R = R\angle 0^o = R + i0$. 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 impedância (Z_C) é representada por $Z_C = X_C\angle -90^o = 0 - iX_C$. 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 possui um valor em módulo igual a X_C e um ângulo de fase igual a -90^o, que resulta do fato de que a corrente num capacitor está adiantada em 90^o em relação ao sinal de voltagem.

A impedância Z_L de um elemento indutivo é $Z_L = X_L\angle 90^o = 0 + iX_L$, onde $X_L = 2\pi fL$ é a reatância indutiva e é uma função da frequência f e da indutância L. Assim, a

[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.

impedância de um indutor possui módulo igual a X_L e um ângulo de fase de 90^o, decorrente do fato de seu sinal de corrente estar atrasado 90^o 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 2.5**.

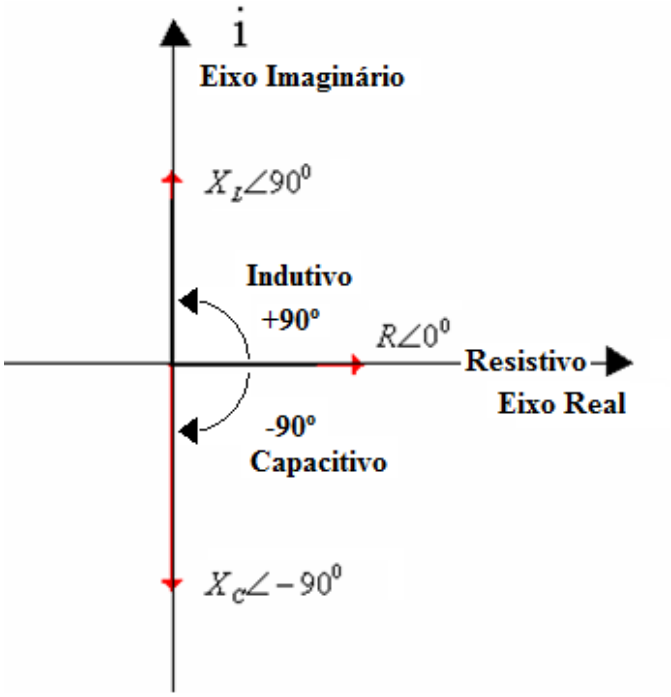


Figura 2.5: Diagrama de Impedância.

Através do diagrama de impedâncias (**Figura 2.5**), pode-se notar que para qualquer circuito elétrico, a impedância total possuirá um ângulo de fase que estará compreendido entre -90^o e $+90^o$. Sendo que, se o ângulo de fase for igual a 0^o, 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 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 2.6** exemplifica a determinação da impedância equivalente para as configurações série e paralelo.

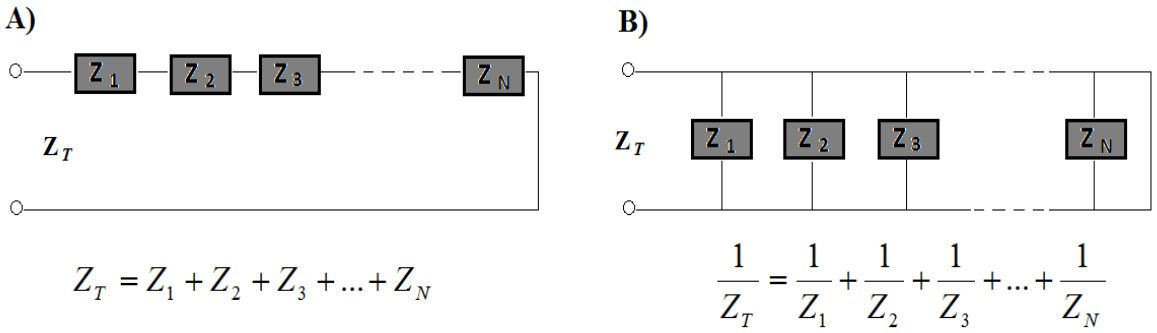


Figura 2.6: Impedância Total; (**a**) configuração em série, (**b**) configuração em paralelo.

Como foi comentado, é comum a representação 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 2.7(a).**

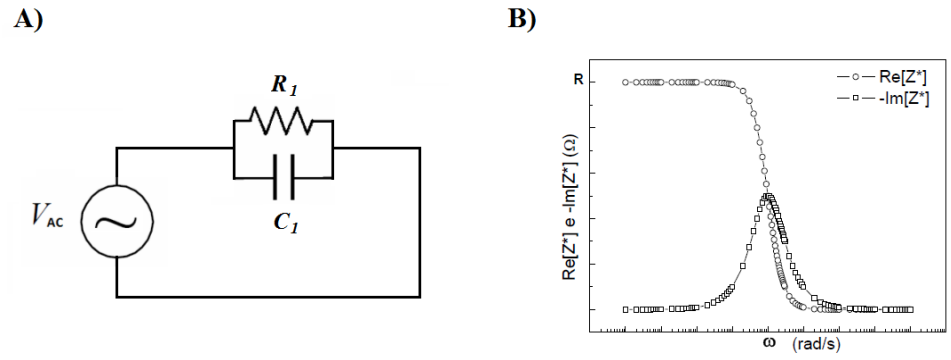


Figura 2.7: (**a**) Representação de um circuito *RC* em paralelo. (**b**) Impedância real e imaginária vs. frequência angular para o referido circuito.

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

$$Z_{paralelo}^{*} = \frac{R_1}{1+i\omega R_1 C_1};\ Z_{paralelo}' = \frac{R_1}{1+(\omega R_1 C_1)^2};\ Z_{paralelo}'' = \frac{-\omega R_1^{2} C_1}{1+(\omega R_1 C_1)^2} \qquad 2.3.$$

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

A partir das expressões das impedâncias (**Equação 2.3**) e da **Figura 2.7(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, $\omega_C = \frac{1}{R_1 C_1} = \frac{1}{\tau_C}$, onde τ_C é definido como *tempo característico* do sistema.

2.3. Técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético

Como apresentado na **Seção 2.2**, técnicas no domínio da frequência, como a EIE, podem ser muito interessantes para o estudo de Efeitos de Campo Magnético sobre o regime de operação de dispositivos, uma vez que os processos afetados pelo campo magnético podem, em princípio, serem discriminados devido a seus tempos de resposta específicos. Além disso, informação adicional pode também ser obtida através da análise da fase da resposta elétrica do dispositivo, caso essa seja influenciada pelo campo magnético, em relação ao sinal de excitação.

Neste sentido, foi implantado no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos (LNMD) um instrumental de EIE na presença de um Campo Magnético (EIE-CM), desenvolvido pelo autor deste trabalho durante os seus estudos do mestrado[57]. Tal sistema visa analisar a influência do campo magnético sobre o comportamento da impedância, capacitância, bem como o de outras variáveis sobre o espectro de frequência, para os dispositivos de estudo.

A **Figura 2.8** esquematiza o instrumental de medida da técnica de EIE-CM.

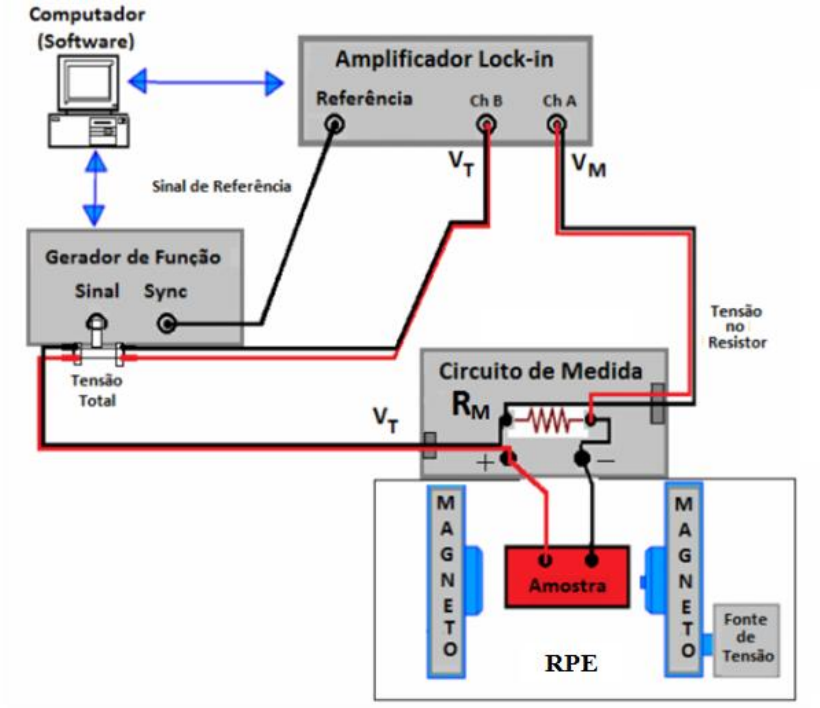


Figura 2.8: Esquematização do instrumental de medida da técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica na presença de um Campo Magnético DC externo (EIE-CM).

Neste instrumental, utilizou-se como fonte de campo magnético DC o eletromagneto de um espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), modelo MiniScope MS 300 da empresa alemã Magnettech.

O dispositivo de estudo se encontra conectado em série a um resistor de medida (R_M) e a um gerador de onda, o qual fornece tanto um sinal de voltagem DC quanto um sinal senoidal AC (utilizado como sinal de modulação).

A medida elétrica é então realizada pelo método de Detecção Sensível à Fase (do inglês, *Phase Sensitive Detection* - PSD) utilizando um amplificador *lock-in*, o qual atua como um voltímetro medindo a queda do potencial do dispositivo através do resistor em série R_M. O sinal de referência (para o processo de PSD) trata-se do sinal fornecido pelo canal *Sync* do gerador de onda. Em princípio, este sinal possui a mesma frequência e fase do sinal AC disponível para o circuito de medida. Porém, na realidade, dada a presença do sistema de medição (equipamentos de medida, cabos e elementos de circuito), rotinas de calibração do

sistema são necessárias para obter as impedâncias inerentes e, assim, determinar a "real" impedância do dispositivo de estudo.

Considerando a calibração do sistema (de modo a eliminar a impedância do circuito de medição) e realizando algumas operações matemáticas, a impedância do dispositivo de estudo é obtida pela razão de seu sinal de tensão (em princípio, o sinal AC gerado pelo gerador de onda) e de seu sinal de corrente (determinado indiretamente a partir do sinal de tensão medido no resistor $R_{M,}$ em série com a amostra), considerando em ambos, as suas intensidades e as suas fases.

Como mencionado, a configuração instrumental apresentada na **Figura 2.8** tem como elemento integrante um espectrômetro de RPE, o qual fornece um campo magnético DC ($H_{mín}=H_0=5,5$ mT e $H_{máx}=450$ mT) e também uma unidade de controle de temperatura do ambiente do dispositivo de estudo através de um sistema de criogenia acoplado. Para a automação desse sistema softwares foram desenvolvidos na plataforma Agilent VEE Pro 9.3.

Um maior detalhamento sobre esta configuração instrumental e sobre o software para a automação da medição encontra-se na referência[57].

2.4. Considerações acerca das medições de Espectroscopia de Impedância Elétrica na Presença de Campo Magnético

Uma das ideias principais desse trabalho é poder compreender, no âmbito fenomenológico, a influência de um campo magnético DC externo sobre a condutividade elétrica do dispositivo de estudo. Neste sentido, optou-se pela análise das variações da impedância elétrica do dispositivo na presença de um campo magnético DC externo.

Basicamente, o procedimento experimental consistiu de medidas de espectros de impedância elétrica do dispositivo de estudo na presença dos campos $H_0=5,5$ mT e $H_{B=}450$

mT (valores mínimo e máximo de campo magnético do espectrômetro de RPE empregado) de um campo magnético DC externo.

Uma questão a ser considerada na realização de tais medições é o fato que os dispositivos estudados podem apresentar variações em suas condutividades elétricas durante o tempo de medição, as quais não são necessariamente induzidas pela influência de um campo magnético externo (como foi observado de fato, vide **Figura 2.9**). Assim, para avaliar com maior exatidão apenas o efeito do campo magnético, o procedimento descrito a seguir foi adotado.

Cada medição/caracterização consistiu da coleta de 21 espectros de impedância elétrica executados consecutivamente, com cada espectro compreendendo uma faixa de frequência de 10 Hz a 250 kHz. Estes 21 espectros foram obtidos alternadamente sob os campos magnéticos de H_0 e H_B (valores mínimo e máximo do campo magnético utilizados na medição, respectivamente).

Durante toda a medição, a voltagem DC e a temperatura sob as quais o dispositivo de estudo foi sujeito foram mantidas constantes.

A **Figura 2.9** ilustra o processo de medição e tratamento matemático utilizado para obter os valores médios das diferenças ocorridas com as componentes real (Z') e imaginária (Z") da impedância, correspondente a um valor de frequência $(f = 19{,}95Hz)$; devida à influência de um campo magnético DC externo.

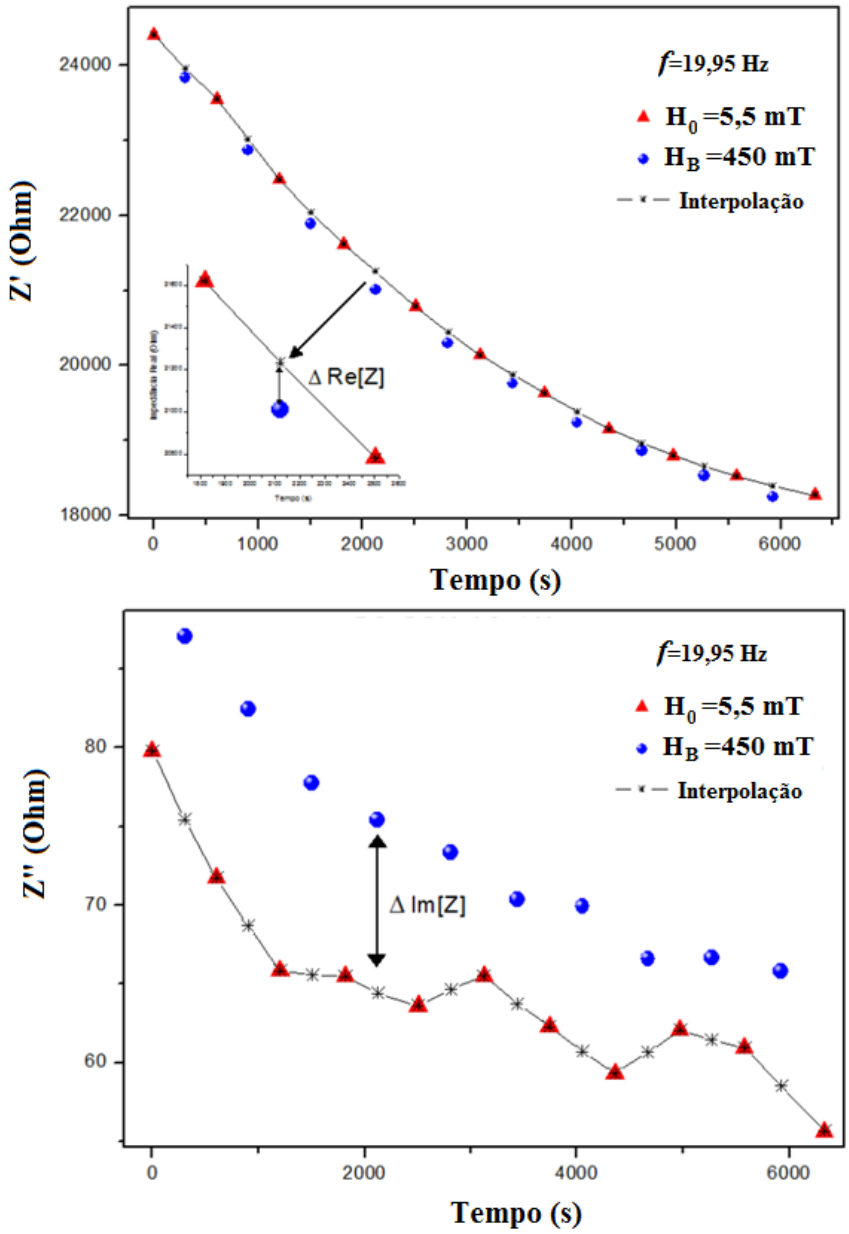


Figura 2.9: Exemplificação do processo de medição e tratamento matemático empregados em uma medição do Alq_3-OLED. Os 21 valores de impedância referentes à frequência de 19,95 Hz foram extraídos dos 21 espectros de impedância coletados de maneira alternada sob os campos H_0 e H_B. (**a**) Os 21 valores de Z', sendo 11 destes obtidos em H_0 e os outros 10 valores em H_B, juntamente com as respectivas interpolações lineares realizadas sobre o tempo de coleta de cada espectro de impedância;(**b**) mesmo procedimento descrito em (**a**), mas referente aos valores de Z".

Na **Figura 2.9** cada ponto experimental corresponde ao valor da componente da impedância, Z' (**Figura 2.9(a)**) ou Z" (**Figura 2.9(b)**), neste caso, referente à frequência de 19,95 Hz, pertencentes a cada um dos 21 espectros de impedância coletados durante o tempo de uma medição.

Realizando interpolações lineares com os valores de impedância (Z’ ou Z”) obtidos em H_0 sobre os respectivos tempos de medida desses espectros e, um segundo conjunto de interpolações lineares referentes aos espectros obtidos em H_B, calculou-se as diferenças das impedâncias $\Delta Z' = Z'(H_B) - Z'(H_0)$ e $\Delta Z'' = Z''(H_B) - Z''(H_0)$ sobre cada um dos 21 pontos interpolados no tempo. A partir desses 21 valores de diferença (ΔZ’ ou ΔZ”) calculou-se o valor médio da diferença da impedância ($\overline{\Delta Z'}(f)$ ou $\overline{\Delta Z''}(f)$) para a referida frequência *f*.

A **Figura 2.10** apresenta os valores médios das diferenças absolutas das componentes Z’ e Z” resultantes do efeito de um campo magnético sobre as mesmas e calculadas para todas as frequências que compreendem o espectro de impedância medido. As barras de erro representam os desvios padrão calculadas para cada ponto de impedância.

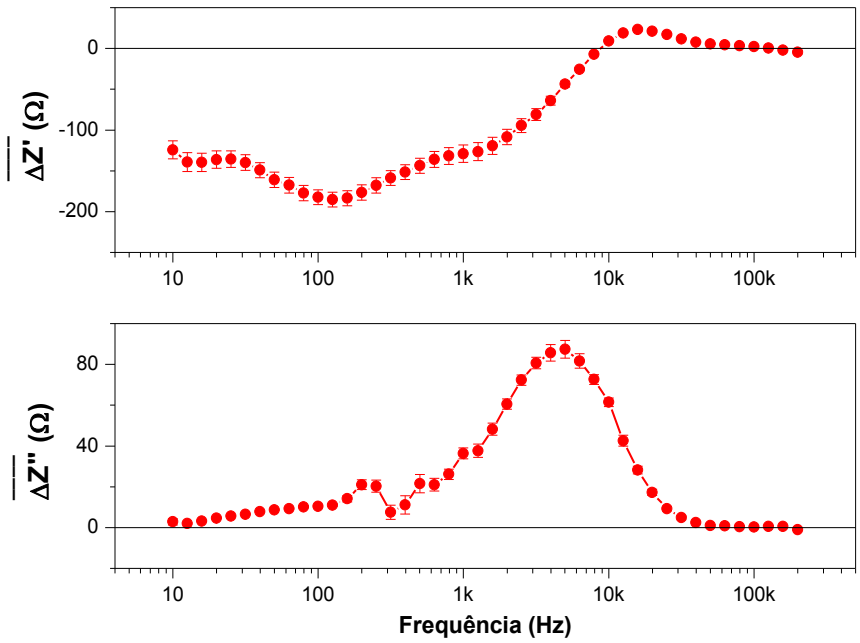


Figura 2.10: Valores médios das diferenças absolutas ocorridas na parte real ($\overline{\Delta Z'}$) e na parte imaginária ($\overline{\Delta Z''}$) da impedância devido à ação de um campo magnético DC externo e para todo o espectro de frequência medido. Caracterização referente ao Alq_3-OLED.

A análise das variações na resposta elétrica induzidas pelo campo magnético foi realizada através da média aritmética das diferenças entre as respostas obtidas para H_B e H_0. Interpolações foram utilizadas a fim de melhor avaliar as variações devidas ao campo magnético e discriminar outras que possam ocorrer durante o tempo de uma medição. Dada a baixa intensidade dos efeitos magnéticos sobre a resposta elétrica do dispositivo, considera-se que tal tratamento é de extrema importância.

2.5. A Física de Semicondutores - Uma abordagem por "*Small Signal Analysis/Drift-Diffusion*"

Esta seção apresenta a abordagem de *"Small Signal Analysis/Drift-Diffusion"* (SSA/DD) utilizada para a simulação da resposta elétrica AC de um dispositivo monocamada e com injeção bipolar. A finalidade deste estudo é dar suporte para uma compreensão mais aprofundada dos resultados de MFEs obtidos pela técnica de EIE-CM sobre o Alq_3-OLED investigado neste trabalho.

De forma geral, neste estudo teórico foram realizadas variações sistematizadas (percentuais) dos principais parâmetros físicos determinantes de um dado estado de condução elétrica do dispositivo simulado, sendo tais parâmetros: as barreiras de injeção e as mobilidades de ambos os portadores de carga (buracos e elétrons), assim como, a taxa de recombinação excitônica entre os portadores. Por fim, buscou-se analisar como que tais variações implicariam na forma final dos espectros de impedância e de capacitância do dispositivo simulado.

A ideia por trás desse estudo era poder interpretar os MFEs observados nas curvas de impedância e de capacitância do Alq_3-OLED a fim de identificar quais dos parâmetros físicos

determinantes do estado de condução do Alq_3-OLED estaria sendo maior influenciado pelo campo magnético DC externo.

Deve-se destacar que o sistema aqui simulado descreve um dispositivo bem mais simplificado, onde os seus processos físicos devem ser analisados com maiores cuidados e dentro das limitações da simulação empregada, para que possam, então, serem levados em consideração numa associação com os processos físicos ocorrentes no real Alq_3-OLED de estudo.

Todas as simulações empregando a abordagem de SSA/DD apresentadas neste trabalho foram realizadas pelo presente autor deste trabalho empregando-se o software de simulação desenvolvido pelo Prof. Augusto Batagin Neto (UNESP-Itapeva/SP)[58], colaborador no grupo de pesquisa "LNMD" liderado pelo Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

A seguir é apresentada uma descrição sobre a abordagem de SSA/DD à qual foi empregada nas correspondentes simulações realizadas neste trabalho.

2.5.1. Equações de "*Drift-Diffusion*" - Simulação de Estados Estacionários

O conjunto de *Equações de Drift-Diffusion* (EDD) comumente é empregado para a simulação de processos relacionados com o transporte de carga em semicondutores. Este constitui por base as equações clássicas de semicondutores que descrevem o transporte e o balanço de elétrons e buracos considerando o material como um meio eletrostático contínuo. De maneira a representar as características elétricas dos materiais orgânicos algumas adaptações e aproximações das expressões que descrevem os perfis de injeção, transporte, recombinação, etc. devem ser considerados[59,60,61].

De forma geral, essa abordagem baseia-se na solução de um conjunto de equações acopladas e independentes do tempo, que descrevem a dependência da distribuição de carga com o potencial externo (Equação de Poisson) e o fluxo dos portadores de carga ao longo do dispositivo (Equações de continuidade).

Para tanto, conforme será exposto adiante, o sistema é discretizado e características físicas como o potencial elétrico, a densidade de portadores, constante dielétrica e parâmetros de condução, são tomados como "valores médios", associados a diferentes secções transversais do dispositivo a ser simulado. Através da solução das EDD pode-se, então, estimar características como a densidade de corrente elétrica e o perfil da recombinação de carga de um dispositivo.

A equação de Poisson $\left(F_{\psi}\right)$ trata-se da terceira equação de Maxwell supondo-se que a permissividade do material seja independente do tempo e que não sofra polarização devido a forças mecânicas externas. A sua representação é dada por:

$$F_{\psi}(\psi(\vec{r}), n(\vec{r}), p(\vec{r})) = \nabla.(\varepsilon \nabla \psi(\vec{r})) - q[n(\vec{r}) - p(\vec{r}) + n_t(\vec{r}) - p_t(\vec{r})] = 0 \qquad 2.4$$

onde ε representa a constante dielétrica do material em estudo; ψ representa a distribuição do potencial elétrico em função da posição $\vec{r}$ no interior do dispositivo; $n(\vec{r})$ e $p(\vec{r})$ representam, respectivamente, as densidades de elétrons e buracos que participam do processo de condução (elétrons/buracos "livres"); e $n_t(\vec{r})$ e $p_t(\vec{r})$ são as densidades de elétrons e buracos "armadilhados" (traps) por defeitos presentes no material, porém, neste trabalho estes parâmetros não foram considerados $(n_t(\vec{r}) = p_t(\vec{r}) = 0)$.

As equações de continuidade são derivadas das equações de transporte de Boltzmann e descrevem a evolução temporal das densidades de elétrons (F_n) e de buracos (F_p),

governadas pela densidade de corrente (J) e pela recombinação (R) das cargas no dispositivo. Tais equações são acopladas e descritas por:

$$F_n = -\nabla \cdot J_n + qR(n, p) = -q\frac{\partial}{\partial t} n, \quad 2.5$$

$$F_p = \nabla \cdot J_p + qR(n, p) = -q\frac{\partial}{\partial t} p, \quad 2.6$$

onde q representa o valor da carga elementar $(1.6\times10^{-19}C)$; $R(n, p)$ representa a taxa de recombinação de elétrons e buracos e, J_n e J_p representam, respectivamente, as densidades de corrente referentes ao fluxo de elétrons e buracos.

As densidades de corrente resultam-se de duas contribuições; uma associada ao fluxo de carga devido à presença de um campo elétrico aplicado, conhecida por corrente de deriva (do inglês, "*drift current*") e; a outra, a uma corrente devido ao gradiente da densidade de carga no dispositivo, conhecida por corrente de difusão (do inglês, "*diffusion current*"). Tais expressões são dadas por:

$$J_n = -qn\mu_n \nabla \psi + qD_n \nabla n, \quad 2.7$$

$$J_p = -qp\mu_p \nabla \psi - qD_p \nabla p, \quad 2.8$$

sendo que D_k representa o coeficiente de difusão e μ_k a mobilidade dos portadores de carga (k = n ou p). A corrente total do dispositivo é dada por $J = J_n + J_p$ e é constante sobre o dispositivo.

O coeficiente de difusão D_k geralmente é descrito pela relação de Einstein:

$$D_k = \frac{k_B T}{q} \mu_k , \qquad 2.9$$

sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e q o valor da carga elétrica fundamental.

Como indicado por Roichman[62], para os materiais orgânicos, normalmente descritos por uma densidade de estados do tipo gaussiana, a utilização do coeficiente de difusão de Einstein generalizado seria mais adequado. No entanto, para o limite de baixa densidade, o qual é bastante frequente em OLEDs, a utilização da **Equação 2.9** mostra ser uma boa aproximação e possibilita uma simplificação significativa nos cálculos.

Da mesma forma, é sabido que a mobilidade (μ_k) de materiais orgânicos depende de diversos parâmetros como: temperatura, campo elétrico e densidade de portadores. No entanto, uma consideração de todos estes fatores leva a expressões bastante complexas e, como a mobilidade não é constante ao longo do dispositivo, diversas aproximações e métodos matemáticos mais complexos para a solução das equações devem ser considerados[63].

Para o presente estudo, utilizou-se a expressão de μ_k baseada no comportamento de Poole-Frenkel, no qual, a mobilidade apresenta uma forte dependência com o campo elétrico. Apesar de ser simplificada, esta mobilidade mostra-se apropriada para descrever o regime de baixas densidades relativas, o que é comum em OLEDs. A sua expressão é dada por:

$$\mu_k(\vec{r}) = \mu_k^0 \exp\left[\sqrt{\frac{E(\vec{r})}{E_{K0}}}\right], \qquad 2.10$$

sendo que, μ_k^0 descreve o limite da mobilidade em campo elétrico nulo, $E(\vec{r})$ o valor do campo elétrico na posição $\vec{r}$ do dispositivo e E_{k0} uma constante relacionada à resposta da mobilidade à variação do campo elétrico local $E(\vec{r})$.

Outro processo que influencia o balanço de cargas do dispositivo e que está presente nas equações de continuidade é a taxa de recombinação $R(n; p)$. Como normalmente utilizado nas simulações de materiais orgânicos, neste trabalho foi empregado a taxa de recombinação de *Langevin*, dada por:

$$R(n, p) = R_L \frac{q}{\varepsilon}[\mu_n + \mu_p]np, \qquad 2.11$$

sendo R_L um pré-fator geralmente tomado como 1; q a carga elétrica elementar; ε a constante dielétrica do material; μ_k as mobilidades e, n e p as densidades dos portadores.

A recombinação de Langevin trata-se de uma recombinação bimolecular, onde percebe-se que a sua magnitude é proporcional ao produto das densidades dos portadores de carga, o que descreve a probabilidade desses se encontrarem numa dada posição do dispositivo. A recombinação também é proporcional à soma das mobilidades desses portadores, a qual descreve a rapidez com que os portadores podem se encontrar numa dada posição do dispositivo.

Discretização do sistema a ser simulado

Durante a última década, diversas simulações de OLEDs foram realizadas. Devido à "simples" geometria desses dispositivos com relação à direção do fluxo de carga, a aproximação para um modelo unidimensional à qual descreve a direção do transporte de cargas no dispositivo é bastante aplicável[64]. A **Figura 2.11(a)** ilustra um dispositivo com uma monocamada orgânica de espessura L entre dois eletrodos; onde, o domínio da simulação é limitado pelo caminho unidimensional de $x = 0$ a $x = L$ e os eletrodos determinam as condições de contorno para $x = 0$ e $x = L$.

A simulação empregada nesse trabalho utilizou-se do método de *drift-diffusion* para a descrição dos estados estacionários de semicondutores orgânicos. Tal abordagem possui a vantagem de apresentar uma rápida convergência dos parâmetros e também permite ser extendida para dispositivos multicamadas, a qual é uma das expectativas de trabalhos futuros.

De maneira a representar matematicamente e obter as soluções para o conjunto de equações (EDD) acima apresentado, o sistema de estudo deve ser discretizado. Neste sentido, o dispositivo é considerado como um sistema unidimensional constituído de N sítios (x_i) e $N-1$ regiões inter-sítios $(x_{i\pm1/2})$. Os sítios de número 1 e N são definidos como os eletrodos, os quais contêm as informações acerca dos valores de contorno do problema a ser resolvido. A **Figura 2.11(b)** apresenta a discretização do sistema de estudo.

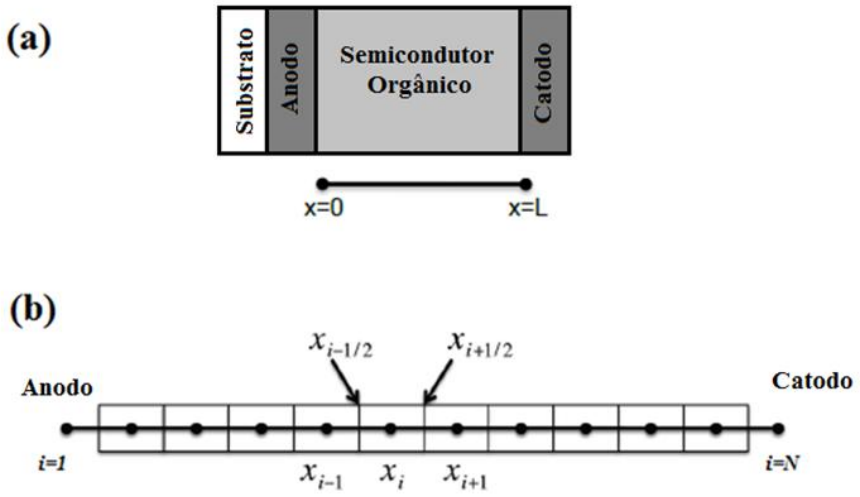


Figura 2.11: Representação do dispositivo de estudo para o processo de simulação. **(a)** Dispositivo com uma monocamada orgânica de espessura L entre dois eletrodos; onde, o domínio da simulação é limitado pelo caminho unidimensional de $x=0$ a $x=L$ estabelecido pelos eletrodos que determinam as condições de contorno para $x=0$ e $x=L$. **(b)** Discretização do sistema, onde o dispositivo foi seccionado em N sítios (x_i) com $N-1$ regiões inter-sítios $(x_{i\pm1/2})$. Os sítios de número 1 e N definem os eletrodos.

As equações discretizadas (F_ψ^i, F_n^i e F_p^i), as quais possuem três graus de liberdade (o potencial elétrico $\psi(x)$ e as densidades dos portadores $n(x)$ e $p(x)$) são resolvidas para cada um dos N sítios (x_i) do domínio da simulação do dispositivo.

O potencial elétrico $\psi(x)$ e as densidades de portadores $n(x)$ e $p(x)$ são parâmetros definidos sobre cada sítio x_i; porém, as densidades de corrente $J_n(x)$ e $J_p(x)$ e os campos elétricos locais $E(x)$ (e consequentemente, as mobilidades μ_n e μ_p que são funções do campo elétrico) são parâmetros definidos nos inter-sítios $x_{i\pm1/2}$.

As **Equações 2.4**, **2.5** e **2.6**, em suas formas discretizadas e para o caso unidimensional são descritas por:

$$F_{\psi}^{i} = \frac{\psi(x_{i+1}) - 2\psi(x_i) + \psi(x_{i-1})}{\Delta x^2} - \frac{q}{\varepsilon_i}[n(x_i) - p(x_i) + n_t(x_i) - p_t(x_i)], \qquad 2.12$$

$$F_{n}^{i} = \frac{1}{q}\frac{J_n(x_{i+1/2}) - J_n(x_{i-1/2})}{\Delta x} - R_L\frac{q}{\varepsilon}\left[\frac{\mu_n^{i-1/2} + \mu_n^{i+1/2}}{2} + \frac{\mu_p^{i-1/2} + \mu_p^{i+1/2}}{2}\right] n_i p_i, \qquad 2.13$$

$$F_{p}^{i} = \frac{1}{q}\frac{J_p(x_{i+1/2}) - J_p(x_{i-1/2})}{\Delta x} - R_L\frac{q}{\varepsilon}\left[\frac{\mu_n^{i-1/2} + \mu_n^{i+1/2}}{2} + \frac{\mu_p^{i-1/2} + \mu_p^{i+1/2}}{2}\right] n_i p_i. \qquad 2.14$$

Uma vez que F_k^i (**Equações 2.13** e **2.14**) é definida para o *i-ésimo* sítio (x_i) e que J_k é um parâmetro atribuído aos inter-sítios $(x_{i\pm1/2})$ (vide **Figura 2.11(b)**), então, a fim de se obter $J_k^{i\pm1/2}$ métodos de interpolação devem ser empregados.

Neste sentido, o método de discretização conhecido como aproximação de *Scharfetter-Gummel* (SG) é comumente empregado para a determinação das densidades de portadores em

$x = x_i \pm 1/2$ [65]. Dentro desta abordagem, considera-se que o potencial elétrico varia de forma linear entre os sítios e que as densidades de corrente sejam constantes para as regiões entre os inter-sítios $(x = x_i \pm 1/2)$, de modo que:

$$\frac{d\psi}{dx} = A = cte. \quad \text{e} \quad J_k = cte. \quad / x \in [x_{i-1/2}, x_{i+1/2}]. \tag{2.15}$$

Desta forma, para o caso de buracos com mobilidade e coeficiente de difusão considerados ambos constantes; a expressão de J_p para o ponto $x_{i+1/2}$, após algumas manipulações matemáticas, pode ser descrita por:

$$J_p(x_{i+1/2}) = \frac{\mu_p q V_t}{\Delta x}\left(B\left[\frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{V_t}\right] p_i - B\left[-\frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{V_t}\right] p_{i+1} \right), \tag{2.16}$$

sendo que $V_t = \frac{K_B T}{q}$ é o parâmetro denominado tensão térmica, e $B[x]$ representa a função de Bernoulli, dada por:

$$B[x] = \frac{x}{e^x - 1}. \tag{2.17}$$

Expressões similares são obtidas para os elétrons.

Solução estacionária das EDD

A solução estacionária para o conjunto de equações acopladas (**Equação 2.4**, **Equação 2.5** e **Equação 2.6**) é obtida definindo-se:

$$F_{\psi}(\psi, n, p) = 0, \qquad F_{n}(\psi, n, p) = 0, \qquad F_{p}(\psi, n, p) = 0, \tag{2.18}$$

onde as dependências em relação a x foram omitidas por simplicidade. Tais imposições resultam do fato de que no estado estacionário, a carga do sistema devido a elétrons e a buracos deve se manter constante no tempo.

A fim de obter a solução específica do sistema de estudo as condições de contorno devem ser definidas. Para o referido caso, o potencial elétrico e as densidades de portadores devem ser definidos nas interfaces com os eletrodos.

Com relação ao potencial elétrico, definiu-se que esse fosse nulo para o ânodo $(\psi_1 = 0)$ e que o seu valor efetivo fosse determinado para o cátodo $(\psi_N = V_{apl} - V_{\text{int}})$; onde V_{apl} representa a voltagem externa aplicada e V_{int} a queda de voltagem interna do dispositivo, dada pela diferença entre as funções trabalho dos eletrodos empregados (*built-in voltage*).

A densidade de um dado portador de carga livre e/ou armadilhado é dada por:

$$\rho(E_F) = \int_{-\infty}^{+\infty} N(E)\, f(E, E_F)\, dE, \tag{2.19}$$

sendo: $N(E)$ a densidade de estados, $f(E,E_F)$ a distribuição de Fermi-Dirac e E_F a energia de Fermi.

De maneira a representar a desordem estrutural/energética de um material orgânico, a sua densidade de estados é descrita por uma distribuição Gaussiana de estados (DGE), expressa por:

$$N_{Gauss}(E) = \frac{N_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2} \right], \qquad 2.20$$

onde σ representa o parâmetro de desordem de energia (variando, normalmente, de 50 meV a 150 meV para materiais orgânicos); N_0 representa a densidade total de estados e E_0 trata-se do nível de energia de referência (para moléculas, este corresponde aos orbitais de fronteira HOMO e/ou LUMO).

Devido a uma densidade de estados descrita por uma DGE, a estatística de Fermi-Dirac é empregada para o caso dos materiais orgânicos ao invés da estatística de Boltzmann, a qual é normalmente empregada para os semicondutores inorgânicos. A distribuição de Fermi-Dirac é expressa por:

$$f(E,E_f)_{FD} = \frac{1}{\exp\left[(E_F - E)/(k_B T)\right]+1}. \qquad 2.21$$

Desta forma, considerando as expressões, **Equação 2.20** e **Equação 2.21** na expressão **Equação 2.19**, pode-se definir as condições de contorno das densidades dos portadores de carga (n_N e p_1) para os eletrodos de injeção (cátodo e ânodo, respectivamente). Estas

densidades de portadores são ditas determinadas através das integrais de *Gauss-Fermi*, descritas por:

$$n_N = \frac{N_0}{\sigma_{LUMO}\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\left(E - E_{LUMO}\right)^2}{2\sigma_{LUMO}^2} \right] \left(\frac{1}{\exp\left[E - W_{catodo} / k_B T\right] + 1} \right) dE \,, \qquad 2.22$$

$$p_1 = \frac{N_0}{\sigma_{HOMO}\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\left(E - E_{HOMO}\right)^2}{2\sigma_{HOMO}^2} \right] \left(\frac{1}{\exp\left[W_{anodo} - E / k_B T\right] + 1} \right) dE \,, \qquad 2.23$$

onde $W_{catodo/anodo}$ representa a função trabalho dos eletrodos.

Para os eletrodos atuando como coletores de carga, as densidades dos portadores foram consideradas nulas $(n_1 = p_N = 0)$.

A **Figura 2.12** apresenta uma esquematização para a determinação da densidade de portadores na proximidade do eletrodo (exemplo para o processo de injeção de buracos) de acordo como foram definidas pelas **Equação 2.22** e **Equação 2.23**, para um dispositivo orgânico com DGE (onde o valor médio da distribuição corresponde com a energia do orbital (HOMO ou LUMO) e cujo parâmetro de desordem de energia é representado por σ) e barreiras de injeção dadas por $\Delta\phi_{anodo/catodo} = \left| E_{HOMO/LUMO} - W_{anodo/catodo} \right|$.

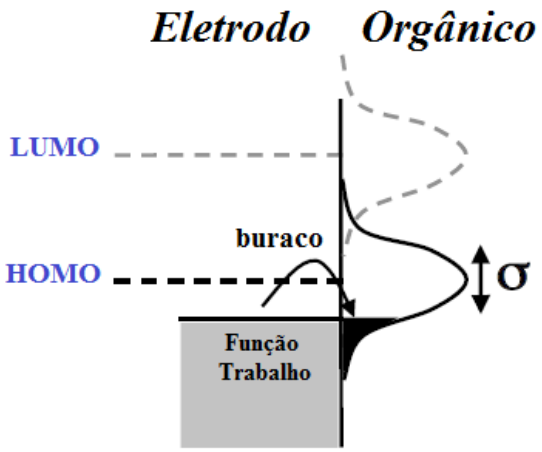


Figura 2.12: Ilustração dos processos de injeção e da determinação da densidade de portador na proximidade de um eletrodo (exemplificação para a injeção de buracos) para um material orgânico com distribuição Gaussiana de estados de energia.

De forma prática, para a solução das **Equações 2.18**, dois métodos numéricos foram empregados pelo ferramental utilizado nas simulações deste trabalho:

(i) inicialmente foi empregado o Método de Gummel (MG), onde as equações diferenciais são resolvidas em sequência de forma iterativa a partir de funções iniciais ψ^0, p^0 e n^0.

Devido ao fato de se tratar de soluções sequenciais as equações apresentam um baixo grau de acoplamento;

ii) tomando como solução inicial as funções obtidas pelo MG, estas foram refinadas através do Método de Newton (MN), no qual as equações são resolvidas ao mesmo tempo, de forma acoplada e iterativa.

Para maiores detalhes a respeito desses métodos numéricos de resolução das EDD recomenda-se a referência[61].

2.5.2. Análise de Pequenos Sinais Sinusoidais – Impedância Elétrica

Diversos métodos teóricos a fim de estudar o comportamento elétrico no domínio do tempo/frequência de semicondutores são encontrados na literatura[66], tais como: transiente de excitação seguida pela decomposição de Fourier, parcionamento de carga incremental, análise de sinais sinusoidais, entre outros.

A abordagem denominada por *"Análise de Pequenos Sinais Sinusoidais"* mais conhecida por sua terminologia em inglês "*Sinusoidal Small-Signal Analysis* – (SSA)" mostra-se bastante interessante para tais estudos devido às suas soluções apresentarem uma maior acuracidade (uma vez que a dependência explícita com o tempo é removida) adicionado a um relativo baixo custo computacional.

Nesta abordagem, perturbações sinusoidais infinitesimais são aplicadas às soluções estacionárias do dispositivo (como as apresentadas anteriormente) permitindo avaliar as respostas periódicas das densidades de carga e do potencial interno do dispositivo de estudo.

Desta forma, a SSA permite monitorar a corrente alternada (amplitude $|I_{AC}|$ e fase $\Delta\phi$) como resposta a uma pequena modulação harmônica da voltagem ($V^{AC} = \mathrm{Re}[V_0 e^{i\omega t}]$) sobreposta ao seu valor de voltagem DC (V^0) e, assim, calcular a impedância elétrica do dispositivo.

O procedimento para a obtenção da impedância elétrica complexa através da abordagem por *"Sinusoidal Small-Signal Analysis /Drift-Diffusion"* (SSA/DD) pode ser dividida, em princípio, em três passos: (*i*) primeiramente, deve-se obter a solução das equações de semicondutores para o estado estacionário desse dispositivo (o conjunto de equações acopladas apresentado na **Equação 2.18**); *ii*) como segundo passo, devem-se obter as equações AC (devida à modulação dada por V^{AC}) do sistema sujeito ao estado

estacionário determinado pela voltagem DC (V^0) para cada uma das frequências de oscilação (ω); (*iii*) e por fim, o terceiro passo consiste do cálculo da impedância elétrica do dispositivo, como descrito pela **Equação 2.1**.

Para a execução do segundo passo, o qual corresponde com a abordagem da SSA, este se dá através de uma linearização do modelo apresentado. Como uma pequena modulação harmônica é aplicada ao dispositivo, então, supõe-se que uma aproximação de primeira ordem seja suficiente para representar a resposta dominante do dispositivo.

De maneira a obter as equações AC do semicondutor, a dependência temporal deve ser incluída nas **Equações 2.4**, **2.5** e **2.6**. Tais equações na forma compacta são descritas por:

$$F_\psi(\psi, n, p) = 0, \quad F_n(\psi, n, p) = -\frac{\partial}{\partial t} n, \quad F_p(\psi, n, p) = -\frac{\partial}{\partial t} p. \tag{2.24}$$

Considerando uma pequena perturbação sinusoidal de frequência ω superimposta à solução do estado estacionário $\left(\psi^0, n^0, p^0\right)^T$, então:

$$\left(\psi(t), n(t), p(t)\right)^T = \left(\psi^0, n^0, p^0\right)^T + \left(\psi^{AC}, n^{AC}, p^{AC}\right)^T e^{i\omega t}, \tag{2.25}$$

onde $\left(\psi^{AC}, n^{AC}, p^{AC}\right)^T$ é um vetor com componentes complexas que descreve a resposta AC do sistema à perturbação imposta.

Inserindo a dependência com o tempo nas equações, tem-se o seguinte sistema:

$$F_{\psi}\left(\psi^0+\psi^{AC}e^{i\omega t},n^0+n^{AC}e^{i\omega t},p^0+p^{AC}e^{i\omega t}\right)=0,$$

$$F_n\left(\psi^0+\psi^{AC}e^{i\omega t},n^0+n^{AC}e^{i\omega t},p^0+p^{AC}e^{i\omega t}\right)=-i\omega n^{AC}e^{i\omega t},$$

$$F_p\left(\psi^0+\psi^{AC}e^{i\omega t},n^0+n^{AC}e^{i\omega t},p^0+p^{AC}e^{i\omega t}\right)=-i\omega p^{AC}e^{i\omega t}. \qquad 2.26$$

Desta forma, a equação discretizada referente à densidade de buracos $F_{p(j)}$ e correspondente ao *j-ésimo* sítio é dada por:

$$F_{p(j)}\left(\psi^0+\psi^{AC}e^{i\omega t},n^0+n^{AC}e^{i\omega t},p^0+p^{AC}e^{i\omega t}\right)=-i\omega {p_{(j)}}^{AC}e^{i\omega t}. \qquad 2.27$$

A linearização do sistema é obtida empregando-se a expansão de Taylor para todas as equações $F_{\psi(j)}$, $F_{n(j)}$ e $F_{p(j)}$, para j variando de 1 a $N-2$, representando todos os elementos finitos (sítios) da discretização do sistema. Tomando como exemplo $F_{p(j)}$:

$$F_{p(j)}=F^0_{p(j)}+\left\{\sum_{k=1}^{K}{\psi_k}^{AC}\cdot\left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial\psi_k}\right]_0+\sum_{l=1}^{L}{n_l}^{AC}\cdot\left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial n_l}\right]_0+\sum_{l=1}^{L}{p_l}^{AC}\cdot\left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial\psi_{p_l}}\right]_0\right\}e^{i\omega t}=-i\omega {p_{(j)}}^{AC}e^{i\omega t}. \qquad 2.28$$

Por definição, da solução do estado estacionário tem-se que $F^0_{(\psi,n,p)(j)}=0$ e, tomando-se como condições de contorno $\psi_1^{AC}=\psi_n^{AC}=n_1^{AC}=n_n^{AC}=p_1^{AC}=p_n^{AC}=0$, a equação $F_{p(j)}$, a qual não mais apresenta a dependência explícita com o tempo é dada por:

$$F_{p(j)}=\sum_{k=1}^{K}{\psi_k}^{AC}\cdot\left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial\psi_k}\right]_0+\sum_{l=1}^{L}{n_l}^{AC}\cdot\left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial n_l}\right]_0+\sum_{l=1}^{L}{p_l}^{AC}\cdot\left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial\psi_{p_l}}\right]_0+i\omega {p_{(j)}}^{AC}=0. \qquad 2.29$$

Desta forma, considerando as três equações acopladas $F_{\psi(j)}$, $F_{n(j)}$ e $F_{p(j)}$, tem-se o seguinte sistema:

$$\sum_{k=1}^{K} \psi_k^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{\psi(j)}}{\partial \psi_k} \right]_0 + \sum_{l=1}^{L} n_l^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{\psi(j)}}{\partial n_l} \right]_0 + \sum_{l=1}^{L} p_l^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{\psi(j)}}{\partial \psi_{p_l}} \right]_0 = 0,$$

$$\sum_{k=1}^{K} \psi_k^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{n(j)}}{\partial \psi_k} \right]_0 + \sum_{l=1}^{L} n_l^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{n(j)}}{\partial n_l} \right]_0 + \sum_{l=1}^{L} p_l^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{n(j)}}{\partial \psi_{p_l}} \right]_0 + i\omega n_{(j)}^{AC} = 0,$$

$$\sum_{k=1}^{K} \psi_k^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial \psi_k} \right]_0 + \sum_{l=1}^{L} n_l^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial n_l} \right]_0 + \sum_{l=1}^{L} p_l^{AC} \cdot \left[\frac{\partial F_{p(j)}}{\partial \psi_{p_l}} \right]_0 + i\omega p_{(j)}^{AC} = 0. \qquad 2.30$$

Convenientemente, o sistema acima pode ser representado na forma matricial, como:

$$\left(\begin{bmatrix} \frac{\partial \vec{F}_\psi}{\partial \vec{\psi}} & \frac{\partial \vec{F}_\psi}{\partial \vec{n}} & \frac{\partial \vec{F}_\psi}{\partial \vec{p}} \\ \frac{\partial \vec{F}_n}{\partial \vec{\psi}} & \frac{\partial \vec{F}_n}{\partial \vec{n}} & \frac{\partial \vec{F}_n}{\partial \vec{p}} \\ \frac{\partial \vec{F}_p}{\partial \vec{\psi}} & \frac{\partial \vec{F}_p}{\partial \vec{n}} & \frac{\partial \vec{F}_p}{\partial \vec{p}} \end{bmatrix} + i\omega \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & I_L & 0 \\ 0 & 0 & I_L \end{bmatrix} \right) \begin{pmatrix} \vec{\psi}^{AC} \\ \vec{n}^{AC} \\ \vec{p}^{AC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad 2.31$$

onde os $\vec{F}_k$, $\vec{\psi}$, $\vec{n}$ e $\vec{p}$ são vetores contendo todos os $(N-2)$ parâmetros obtidos da discretização do sistema (com exceção dos valores de contorno).

As densidades de corrente devidas aos elétrons (J_n^{AC}) e aos buracos (J_p^{AC}) podem ser obtidas através da solução do sistema dada pela **Equação 2.31**. No entanto, a fim de se obter a densidade de corrente total, J_t^{AC}, deve-se também considerar a corrente de deslocamento, dada por $J_d^{AC} = \varepsilon \frac{dE^{AC}}{dt}$, de modo que $J_t^{AC} = J_n^{AC} + J_p^{AC} + J_d^{AC}$ seja constante ao longo do dispositivo.

2.5.3. Definição e Considerações acerca do "Dispositivo Simulado"

Após uma introdução à abordagem de SSA/DD, nesta seção será apresentado o procedimento empregado para a definição dos parâmetros físicos que determinaram o dispositivo simulado. Além disso, algumas considerações acerca das limitações do mesmo e das possíveis associações de características entre esse dispositivo simulado e o Alq_3-OLED são aqui apresentadas.

O dispositivo simulado encontra-se representado na **Figura 2.11**. Verifica-se que o mesmo é constituído por apenas uma camada semicondutora estabelecida entre dois eletrodos.

Neste dispositivo foi considerado que os elétrons e os buracos pudessem ser injetados através do cátodo e do ânodo, respectivamente. Onde, o cátodo apresenta uma função trabalho W_{catodo} e o ânodo a sua correspondente função trabalho W_{anodo}.

Dentro da camada orgânica, os elétrons são permitidos se moverem com mobilidade μ_n através dos LUMOs estendidos, cujo valor médio de energia é dado por E_{LUMO}. Com relação aos buracos, estes são permitidos se moverem com mobilidade μ_p através dos HOMOs estendidos, cujo valor médio de energia é dado por E_{HOMO}. As barreiras de injeção são então dadas por: $\Delta\phi_{anodo/catodo} = \left|E_{HOMO/LUMO} - W_{anodo/catodo}\right|$.

A densidade de elétrons nos sítios próximos ao cátodo é definida por σ_n, enquanto que a densidade de buracos nos sítios vizinhos ao ânodo é dada por σ_p.

Durante o transporte elétrico, os elétrons e os buracos podem se recombinar ao longo do dispositivo com uma taxa de recombinação descrita proporcionalmente pelo coeficiente de Langevin R_L. Neste dispositivo simulado não foram consideradas armadilhas (traps) para os portadores de carga.

Todos os parâmetros físicos mencionados foram representados de acordo com as suas respectivas expressões descritas na **Seção 2.5.1** e **Seção 2.5.2**.

Para o referido estudo, o dispositivo simulado foi definido de maneira a representar (dentro das suas limitações) o real Alq_3-OLED, quando este se encontrava operando em um dado estado estacionário de condução.

O procedimento realizado para a definição do dispositivo simulado consistiu das seguintes etapas: (*i*) primeiramente utilizou-se dos parâmetros físicos apresentados por Tuti[52] (obtidos para um Alq_3-OLED idêntico ao estudado neste trabalho), apresentado na **Figura 2.2**, como parâmetros iniciais de entrada para a simulação; (*ii*) posteriormente, permitiu-se que tais parâmetros físicos pudessem ser reajustados considerando um maior casamento das curvas simuladas com as curvas experimentais obtidas.

Para a realização da etapa (*ii*) descrita acima, utilizou-se dos espectros de impedância (componentes, real $Z'(f)$ e imaginária $Z''(f)$) juntamente com o espectro de capacitância $C(f)$ do Alq_3-OLED estudado neste trabalho.

Inicialmente, apenas os espectros de impedância ($Z'(f)$ e $Z''(f)$) foram escolhidos para o procedimento de ajuste de curvas nas simulações realizadas, uma vez que estes apresentam detalhes como: pontos de inflexão, picos e cruzamentos com os eixos das abscissas, os quais se relacionam diretamente com os parâmetros físicos mencionados, possibilitando assim, uma maior "amarração" da simulação com o real comportamento físico do Alq_3-OLED; o que é mais difícil de obter ao considerar uma abordagem pela Admitância ($R(f)$ e $C(f)$), onde as curvas não são tão ricas em detalhes. Tal argumentação pode ser constatada facilmente ao se comparar as curvas relacionadas à admitância (**Figura 3.3(a)** e **Figura 3.3(b)**) com as relacionadas com a impedância (**Figura 3.2** e **Figura 3.4)**, apresentadas na **Seção 3.**

No entanto, objetivando uma maior completeza e fidelidade ao sistema físico, foram considerados no processo de simulação os espectros de impedância juntamente com o correspondente espectro de capacitância, isso porque a dinâmica dos portadores de carga comumente é bastante evidente no espectro de capacitância, em especial para a região de baixas frequências onde normalmente se observa o fenômeno de *capacitância negativa*, conforme pode ser verificado na **Figura 3.3(b)**.

Para o referido estudo teórico, considerou-se como "estado padrão" o estado estacionário de condução elétrica do Alq_3-OLED definido por: $V_{DC} = 3{,}50V$, $I_{DC} = 35\mu A$, $T = 293K$, quando este dispositivo se encontrava na presença de um campo magnético $H_0 = 5{,}5mT$ (intensidade mínima de campo magnético utilizado nas medições realizadas).

Desta forma, utilizou-se dos espectros de $Z'(f)$, $Z''(f)$ e de $C(f)$ do Alq_3-OLED obtidos para este operando-se no estado "padrão" descrito acima para a definição do dispositivo simulado. A **Figura 3.2** (**Seção 3**) apresenta os espectros experimentais juntamente com as curvas ajustadas obtidas pela simulação.

A **Tabela 2.1** evidencia os parâmetros físicos apresentados por Tuti[52] para o Alq_3-OLED juntamente com os parâmetros obtidos através da simulação de SSA/DD com os quais se definiu o presente dispositivo simulado.

Tabela 2.1: Parâmetros físicos que determinam o Alq_3-OLED (Fonte Tuti[52]) e os parâmetros físicos obtidos através da simulação de SSA/DD que caracterizam o dispositivo simulado.

	Alq_3-OLED*		Dispositivo Simulado	
Função Trabalho (eV)	**ITO/CuPc**	-5,24	W_{anodo} (eV)	-5,45
	Al/LiF	-3,51	W_{catodo} (eV)	-3,26
HOMO (eV)	**α-NPD**	-5,5	**HOMO (eV)**	-5,8
	Alq_3	-5,7		
LUMO (eV)	**Alq_3**	-3	**LUMO (eV)**	-3
μ_{0p} ($cm^2/(Vs)$)	**Alq_3**	10^{-9}	$\frac{\mu_{0p}}{\mu_{0n}}$	$\frac{3,88 \cdot 10^{-11}}{1,08 \cdot 10^{-15}} = 3,59 \cdot 10^4$
	α-NPD	10^{-5}		
μ_{0n} ($cm^2/(Vs)$)	**Alq_3**	10^{-8}		
			Densidades $\sigma_p/\ \sigma_n$	$\frac{3,28 \cdot 10^{21}}{4,07 \cdot 10^{22}} = 0.08$
			Recombinação R_L	1

Como mencionado, o dispositivo simulado é muito mais simples do que o Alq_3-OLED. Dentre as principais limitações do modelo destacam-se a existência de apenas uma camada semicondutora (e, portanto, a ausência de interfaces entre camadas semicondutoras) e a não consideração de armadilhas (traps) para o aprisionamento de cargas. Tais elementos necessitam ser incorporados no ferramental físico-matemático-computacional, o que se deseja realizar em trabalhos futuros.

É de conhecimento que a forma mais geral de se representar um dispositivo de dupla camada seria considerar que em cada uma dessas pudessem ser injetados e transportados os

dois tipos de portadores de carga (elétrons e buracos); além disso, a interface definida por essas camadas também configuraria toda uma peculiaridade desse sistema, uma vez que essa influenciaria fortemente a distribuição de carga, a distribuição de campos e definiria uma região mais delimitada para a ocorrência dos processos de recombinação dos éxcitons. Neste sentido, dentro das limitações do presente modelo, não é nada trivial uma associação direta entre os parâmetros físicos resultantes da simulação com a real física apresentada pelo Alq_3-OLED.

Com relação ao Alq_3-OLED tem-se que: (*i*) para a componente CuPc/α-NPD apenas o transporte de buracos é presenciado, uma vez que a alta barreira estabelecida entre os LUMOs na interface α-NPD/Alq_3 bloqueia a passagem dos elétrons oriundos da camada de Alq_3; (*ii*) para a componente Alq_3/LiF, o transporte de ambos os portadores de carga é presenciado, onde, os elétrons são injetados através do cátodo Al/LiF e acumulados na interface α-NPD/Alq_3, enquanto que, uma pequena fração dos buracos advindos da camada α-NPD podem percorrer toda a camada de Alq_3 até se recombinarem no cátodo (a denominada corrente de fuga – ou do inglês, *leakage current*).

Diante do exposto e conforme observado pela **Tabela 2.1** algumas considerações a respeito da correspondência entre os parâmetros físicos descritivos do Alq_3-OLED e do dispositivo simulado podem ser levantadas:

(*i*) Observa-se que os parâmetros físicos referentes às energias dos dois sistemas apresentaram um excelente acordo. As funções trabalhos dos eletrodos praticamente apresentaram os mesmos valores.

Com relação às energias dos orbitais de fronteira (HOMOs e LUMOs) tem-se que o valor de energia do LUMO do dispositivo simulado apresentou o mesmo valor de energia do LUMO do Alq_3 (uma vez que o transporte de elétrons no Alq_3-OLED ocorre apenas através

desta camada); já o HOMO do dispositivo simulado apresentou um valor muito próximo dos valores de energia dos HOMOs da camada de α-NPD e da camada de Alq_3.

Com relação ao transporte de buracos através do dispositivo simulado (monocamada) deve-se ressaltar que este deveria representar características combinadas (ao se buscar uma associação com o transporte de buracos no Alq_3-OLED) uma vez que os buracos no Alq_3-OLED percorrem ambas as camadas, α-NPD e Alq_3.

(*ii*) Com relação às mobilidades dos portadores de carga, assim como descrito no parágrafo anterior, estas também deveriam representar características combinadas devido aos portadores de carga transitarem por mais de uma camada no Alq_3-OLED, além disso, como foi exposto nas, **Seção 2.5.1** e **Seção 2.5.2**, a respeito da simulação de SSA/DD, as mobilidades dos portadores devem representar valores médios em virtude do próprio método de discretizacão do sistema empregado. Neste sentido, seria difícil obter uma associação direta entre os valores absolutos das mobilidades, no entanto, observa-se que o valor relativo entre as mobilidades $(\mu_{0p}/\mu_{0n} \approx 10^4)$ obtido para o dispositivo simulado foi da mesma ordem que o valor obtido para o Alq_3-OLED ao considerar $(\mu_{0p(\alpha-NPD)}/\mu_{0n(Alq_3)})$.

2.5.4. Estudo das Variações Sistematizadas dos Parâmetros Físicos determinantes na Resposta Elétrica do Dispositivo Simulado

Assim como descrito na **Seção 2.3**, a técnica de EIE-CM empregada neste trabalho para a medição dos MFEs observados sobre a resposta elétrica AC do Alq_3-OLED foi planejada de maneira a analisar as mudanças ocorridas entre dois estados estacionários de condução elétrica do Alq_3-OLED: um condicionado na presença de um campo magnético DC

externo de $H_0 = 5{,}5mT$ (intensidade mínima de campo empregada nas medições) e o outro na presença de um campo magnético DC externo de $H = 450mT$.

Segundo esta abordagem experimental, supôs-se que o campo magnético DC externo pudesse influenciar variações estacionárias dos parâmetros físicos determinantes do estado de condução elétrica do Alq_3-OLED; permitindo-se assim, uma interpretação e um modelo de simulação mais simplificado do que a aplicação de perturbações magnéticas moduladas sobre o dispositivo de estudo, como é o caso de diversos trabalhos encontrados na literatura[67,68,69].

Desta forma, a presente seção descreve o procedimento utilizado no estudo das variações sistematizadas dos parâmetros físicos que determinam a resposta elétrica do dispositivo simulado. Basicamente, a ideia consistiu em aplicar variações sistematizadas (percentuais) sobre os parâmetros físicos determinantes de um dado estado estacionário de condução elétrica do dispositivo simulado e analisar como que tais variações influenciariam na forma final dos espectros de impedância e de capacitância do mesmo. Os parâmetros considerados foram:

- as mobilidades de ambos os portadores de carga (μ_n^0 e μ_p^0), descritas pela **Equação 2.10**,
- a taxa de recombinação de Langevin (R_L), presente na **Equação 2.11** e,
- as barreiras de injeção (ϕ_{anodo} e ϕ_{catodo}), as quais se relacionam com as densidades dos portadores de carga injetados no dispositivo através das, **Equação 2.22** e **Equação 2.23**);

Desta forma, neste estudo, as variações estacionárias aplicadas sobre os parâmetros físicos do dispositivo simulado estariam representando a influência que um campo magnético estático externo poderia exercer sobre a resposta elétrica do mesmo.

No sentido de se buscar uma interpretação mais aprofundada para os MFEs observados nos espectros de $Z'(f)$, $Z''(f)$ e $C(f)$ do Alq_3-OLED estudado neste trabalho, o estudo teórico foi realizado empregando-se o dispositivo simulado como definido através dos parâmetros descritos na **Tabela 2.1**.

Na **Seção 3.3**, a **Figura 3.11** apresenta os espectros simulados de $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e de $\Delta C(f)$ como função das variações sistematizadas aplicadas sobre os parâmetros físicos determinantes do estado estacionário do dispositivo simulado, juntamente com os correspondentes espectros experimentais que descrevem os MFEs obtidos para o Alq_3-OLED (para fins de análises comparativas).

Para uma descrição matemática de como foram obtidos os espectros simulados apresentados na **Figura 3.11**, tem-se que: seja $F(f)$ qualquer uma das curvas $Z'(f)$, $Z''(f)$ ou $C(f)$, e que x_0 represente qualquer um dos parâmetros físicos: μ_p, μ_n, R_L, ϕ_p e ϕ_n, que constituem o conjunto dos parâmetros físicos (Y_0), o qual caracteriza o estado "padrão" de condução do dispositivo. Neste contexto, x descreve um desses parâmetros físicos que sofreu uma variação percentual α (positiva ou negativa) de seu valor padrão x_0, ou seja, $x = (1+\alpha)x_0$. Neste sentido, os espectros simulados condizem com: $\Delta F(f) = [F_x(f)]_{Y_0} - [F_{x_0}(f)]_{Y_0}$, $/\, x_0 \in Y_0$.

Com relação aos espectros experimentais apresentados na **Figura 3.11**, de forma simplificada, tem-se que: sendo $F(f)$ qualquer uma das curvas $Z'(f)$, $Z''(f)$ ou $C(f)$, então, $\Delta F(f) = [F(f)]_H - [F(f)]_{H_0}$ representa os MFEs ocorridos sobre tais curvas. Onde,

durante toda a medição o Alq_3-OLED foi submetido a uma voltagem DC de $V_{DC} = 3{,}50V$ e na temperatura de $T = 293K$; $H = 450mT$ e $H_0 = 5{,}5mT$, correspondem aos valores de campo magnético DC aplicados durante a medição.

2.5.5. Considerações acerca dos Mecanismos de OMAR e as suas relações com a Física dos Dispositivos

Conforme apresentado na **Seção 1.4.2**, a maior parte dos modelos propostos para a OMAR se baseia na ideia que o campo magnético externo deve suprimir os processos de *"spin mixing"* dos pares-precursores antes desses se submeterem às suas respectivas reações dependentes de spin, ou seja, as reações que levam à formação das partículas: bipólaron, éxciton e éxciton-pólaron. A questão fundamental, então, se assenta em: qual dessas reações dependentes de spin estaria relacionada com a origem da OMAR.

É de conhecimento que estes diferentes mecanismos propostos para a origem da OMAR poderiam resultar em diferentes respostas elétricas do dispositivo de estudo, mais precisamente dizendo, tais mecanismos poderiam influenciar um ou mais dos parâmetros físicos determinantes do estado de condução do dispositivo (como por exemplo, as mobilidades e as densidades dos portadores de carga assim como a recombinação) de maneira mais ou menos expressiva.

Neste sentido, os modelos teóricos que consideram a dependência dos mecanismos microscópicos da OMAR nos parâmetros físicos determinantes da resposta elétrica do dispositivo de estudo constituem ferramentas de extrema relevância para o enfrentamento de tal questão.

Cox[2], por exemplo, apresentou um trabalho teórico desse gênero ao estudar os estados estacionários de condução elétrica de um dispositivo monocamada com injeção bipolar e com contatos ôhmicos, onde, ele observou que dependendo do parâmetro físico considerado, no qual, se incluiu a dependência do mecanismo de OMAR, o comportamento das curvas de densidade de corrente versus voltagem $(J(V))$ era diferente para cada caso.

De maneira geral, assim como são denominados os nomes dos modelos de OMAR, os pares-precursores e as partículas produto das reações dependentes de spin, por si só, também sugerem sobre quais parâmetros físicos do dispositivo estas poderiam exercer uma maior influência.

Iniciando-se com o mecanismo do bipólaron (vide **Seção 1.4.2**), este se baseia essencialmente no processo de "*spin-blocking*", onde, os pares-precursores $(e-e)$ ou $(h-h)$ são permitidos se formarem quando no estado de spin singleto. Na presença de um campo magnético externo, devido à supressão do processo de *"spin-mixing"* é esperada uma maior ocorrência dos processos de "*spin-blocking*", o que consequentemente altera a população de bipólarons/pólarons e, assim, a mobilidade efetiva dos portadores de carga, resultando numa magneto-corrente (MC). Sendo assim, para este caso, o mais comum seria considerar o mecanismo de OMAR atuando sobre a mobilidade dos elétrons ou dos buracos $(\mu_{n(h)})$.

Com relação aos mecanismos de OMAR que têm como base o par elétron-buraco $(e-h)$, é suposto que a taxa de recombinação e de dissociação dos éxcitons formados (oriundos desses pares $(e-h)$) seja diferente dependendo do estado de spin de cada éxciton (se é um estado singleto ou tripleto). Uma vez que um campo magnético externo suprime o processo de *"spin-mixing"* dos pares $(e-h)$, isto poderá levar a uma redução da taxa de recombinação dos éxcitons formados (em especial, os éxcitons singletos responsáveis pela luminescência do dispositivo). Uma redução, ou generalizando, uma alteração na taxa de

recombinação dos éxcitons, por sua vez, leva a uma redução na mobilidade de recombinação dos portadores $\left(\mu_r = R_L\left(\mu_n + \mu_p\right)\right)$ e, assim, a uma magneto-luminescência e, de forma indireta, a uma magneto-corrente. Neste caso, o mais comum seria associar o mecanismo de OMAR influenciando a taxa de recombinação de Langevin (R_L).

Com relação ao mecanismo do "Éxciton Tripleto - Carga", onde, os éxcitons tripletos por possuírem um tempo de vida muito maior que o dos éxcitons singletos e, mesmo pela normal estatística quântica, estes são esperados serem em maior número no dispositivo, sendo assim, tais éxcitons possuem uma maior probabilidade de se interagirem com os portadores presentes no dispositivo, podendo influenciar de maneira bastante significativa o transporte de carga no mesmo.

Como já discutido, uma vez que a fração de formação/dissociação dos éxcitons tripleto/singleto é suposta ser dependente do campo magnético, esta influenciará as reações "tripleto-carga" dependentes de spin. Tal mecanismo foi primeiramente relatado na literatura por Desai *et al.*[70].

O mecanismo de interação "tripleto-carga" contemporâneo estabelece que os éxcitons tripletos possam capturar temporariamente os portadores livres do dispositivo, constituindo a formação dos chamados "éxcitons carregados", também conhecidos por "trions"[71]. Cox[2] de maneira a representar tais mecanismos, incorporou nas equações de continuidade de seu modelo de dispositivo as densidades de éxcitons tripletos e de trions, onde, os éxcitons são gerados a partir da recombinação dos pares elétron-buraco e os trions são gerados a partir das reações dependentes de spin "éxciton tripleto – carga".

De forma geral, deve-se relatar que apesar de se fazer certas associações dos mecanismos da OMAR com os parâmetros físicos do dispositivo, uma análise da resposta

elétrica (ou de forma mais completa, a física do dispositivo) é muito complexa de ser realizada, uma vez que todos os parâmetros físicos de forma direta ou indiretamente se encontram inter-relacionados. Por exemplo, a observação de uma variação na resposta condutiva do dispositivo comumente poderia estar associada a mudanças na mobilidade dos portadores de carga; esta, por sua vez poderia resultar em mudanças no processo de recombinação excitônica do dispositivo e assim por diante.

Bloom *et al.*[72], por exemplo, através de um trabalho teórico similar ao apresentado por Cox[2], simulou um dispositivo com injeção desbalanceada de portadores de carga sob um regime de *space-charge*, onde verificou que para pequenas mudanças ocorridas na mobilidade (magneto-mobilidade) do portador minoritário desse dispositivo resultaria em mudanças significativas na densidade dos portadores de carga do mesmo. Este trabalho também foi importante por destacar que um mesmo mecanismo de OMAR poderia levar a diferentes respostas do dispositivo (referindo-se aos sinais positivos e negativos, assim como, a inversão de sinal observado em algumas curvas de OMAR obtidas experimentalmente) dependendo necessariamente das condições às quais o dispositivo se encontrava operando, ou seja, a resposta de OMAR também seria um fator fortemente dependente da física do dispositivo.

3. Resultados

Nesta **Seção** estão apresentadas as caracterizações elétrica-magnéticas realizadas no Alq_3-OLED, com as quais se observou a ocorrência dos fenômenos de *Capacitância Negativa* e de *Magneto-Resistência Orgânica* (OMAR).

3.1. Medidas de EIE-CM do Alq_3-OLED na temperatura de 293K

A **Figura 3.1** mostra a curva de "*Corrente versus Voltagem*" (*IxV*) do Alq_3-OLED obtida na temperatura de 293K.

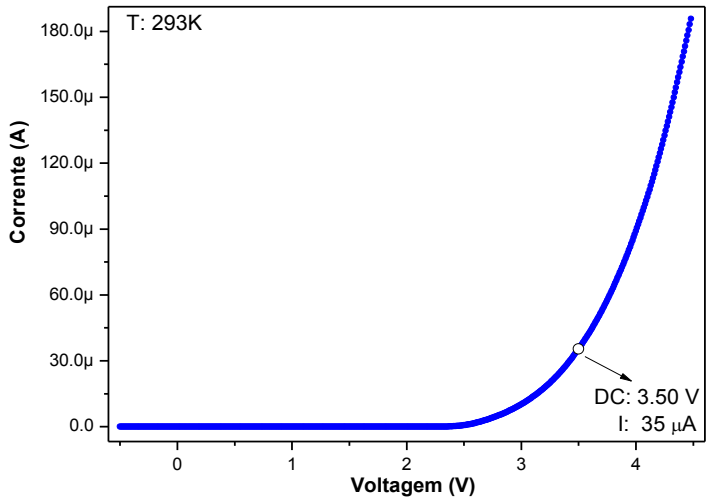


Figura 3.1: Curva "*Corrente versus Voltagem*" (*IxV*) do Alq_3-OLED obtida na temperatura de 293K.

Como pode ser observado, a corrente passa a ser significativa para voltagens acima de 2.50V (região caracterizada pelo "joelho" na curva *IxV*) a qual se aproxima da "*built-in voltage*" deste dispositivo. A partir deste valor de voltagem, os dois portadores de carga passam a ser injetados e, consequentemente, também se tem início a recombinação dos

éxcitons (e, portanto, a eletroluminescência) que acontece na camada de Alq_3 próxima à interface com a camada de α-NPD.

Todas as caracterizações realizadas ocorreram para o Alq_3-OLED operando numa corrente DC de 35 μA, o que para a temperatura de 293K correspondeu a uma voltagem DC de 3,50V; portanto, com o dispositivo operando num estado emissor de luz.

Com relação às caracterizações AC, um sinal de voltagem senoidal com amplitude de 200 mV_{PP} foi utilizado como modulação.

A **Figura 3.2** apresenta as curvas características de impedância e de capacitância, as quais descrevem o estado de condução do dispositivo correspondente às condições de operação descritas anteriormente e na presença de um campo magnético de H_0=5.5mT. As curvas simuladas através dos métodos de *Elementos de Circuito (EC)* e de *Small Signal Analysis/Drift-Diffusion (SSA/DD)* também encontram-se apresentadas.

A **Figura 3.2(a)** apresenta as componentes, real (Z') e imaginária $(-Z'')$, da impedância, as quais se encontram normalizadas pelo valor de $Z' = 13{,}78k\Omega$ obtido na frequência de 10 Hz. A **Figura 3.2(b)** mostra a curva da capacitância em função da frequência, normalizada pelo valor da capacitância geométrica $\left(C_{geo} = 1{,}35nF\right)$.

As curvas representadas por uma linha contínua (preta) e pelos símbolos quadrados (azul) correspondem às simulações realizadas empregando os métodos de *SSA/DD* e *EC*, respectivamente. Tais curvas serão discutidas na **Seção 4**.

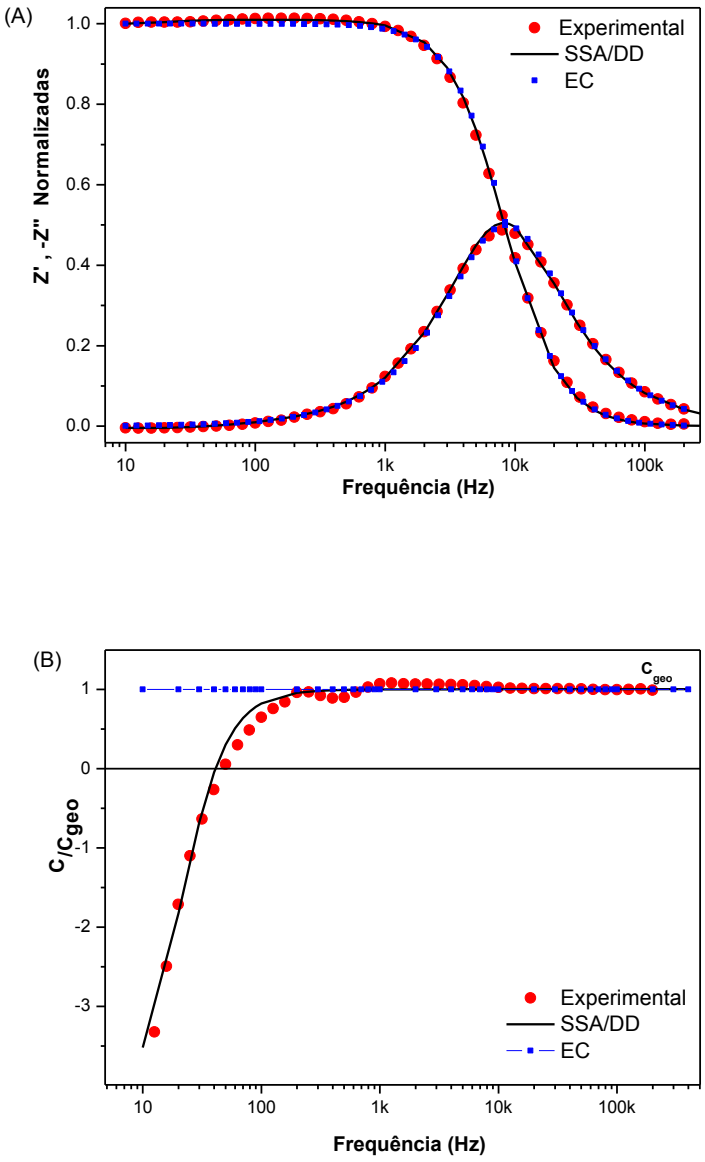


Figura 3.2: Curvas experimentais e simulações através dos métodos de *EC* e *SSA/DD* do Alq_3-OLED obtidas na temperatura de 293K e em H_0=5.5mT. (**a**) Componentes, real e imaginária, da impedância que se encontram normalizadas por $Z' = 13.78k\Omega$ e, (**b**) capacitância em função da frequência, normalizada por $C_{geo} = 1.35nF$.

A **Figura 3.2(a)** evidencia um espectro de impedância que apresenta praticamente um processo de transferência de carga (apenas um semicírculo é observado quando no gráfico de Nyquist), o qual comumente é representado através de circuitos de elemento por um circuito RC-paralelo.

Com relação à **Figura 3.2(b)**, observa-se que a capacitância começa a divergir de seu valor de *capacitância geométrica* à medida que a frequência decresce, tornando-se negativa para frequências inferiores a 30 Hz, o que evidencia o fenômeno de capacitância negativa para este OLED.

Os resultados apresentados a seguir, descrevem os Efeitos de Campo Magnético (MFEs – do inglês) sobre o estado de condução elétrica do Alq_3-OLED. Tais efeitos foram analisados tanto do ponto de vista da Admitância (capacitância $C(f)$ e resistência $R(f)$) quanto da Impedância (componente real $Z'(f)$ e componente imaginária $Z''(f)$).

Uma descrição dos procedimentos de medição e de tratamento dos dados desses resultados encontra-se na **Seção 2.4**.

A **Figura 3.3(a)** mostra as curvas de capacitância e resistência obtidas em 293K e em H_0=5,5mT e estas mesmas curvas adicionadas de suas respectivas variações induzidas pela presença do campo magnético de H_B=450mT.

A **Figura 3.3(b)** mostra apenas as variações ocorridas na capacitância e na resistência devido ao campo magnético de H_B=450mT, porém, normalizadas pelo valor da capacitância geométrica $\left(C_{geo}=1{,}35nF\right)$ e pelo valor da resistência referente à frequência de 10Hz $\left(R_0=13{,}75k\Omega\right)$, respectivamente.

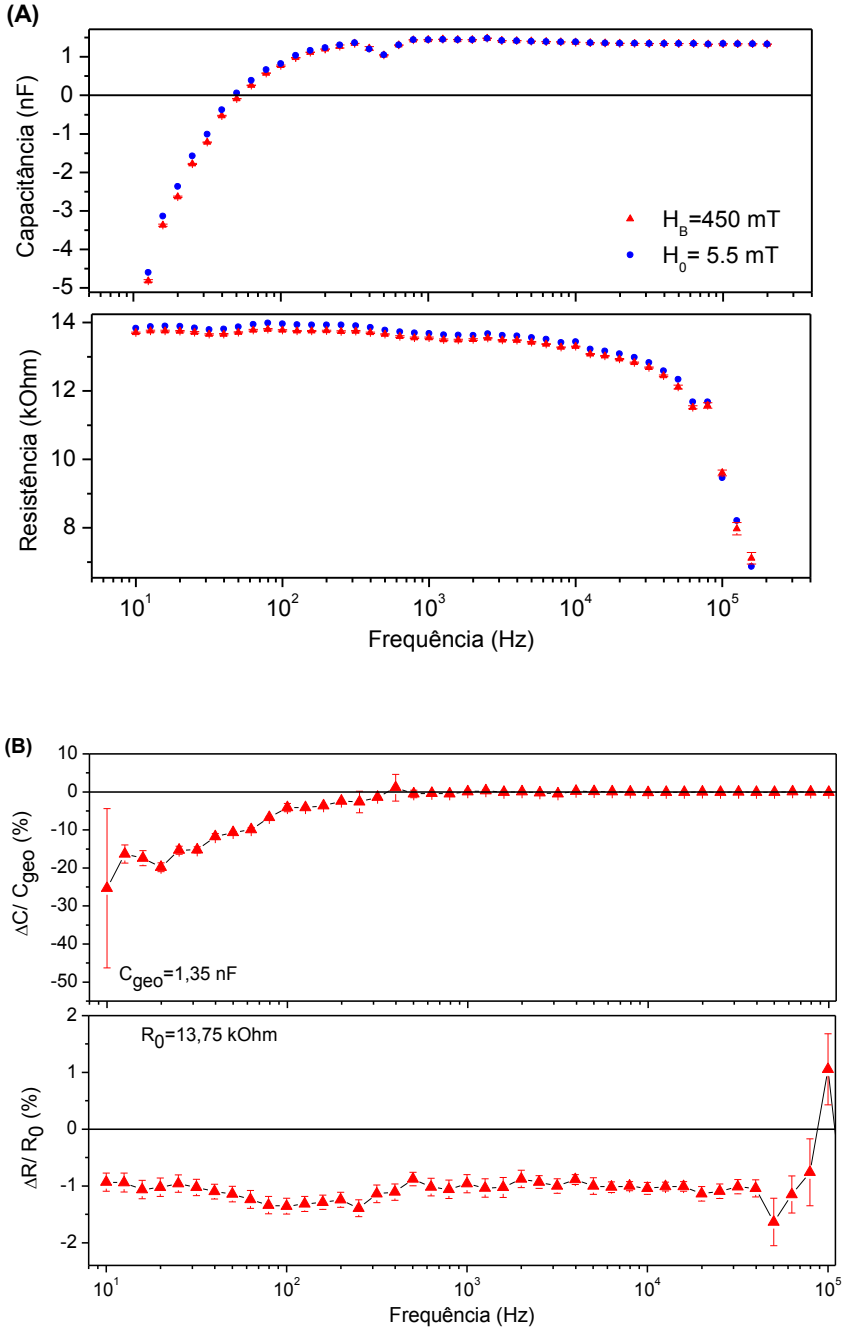


Figura 3.3: (**a**) Curvas de Capacitância e Resistência obtidas em 293K e em H_0=5,5mT e, as mesmas adicionadas de suas respectivas variações devidas aos MFEs (H_B=450mT). (**b**) Variação da capacitância dividida pelo valor da capacitância geométrica $\left(\Delta C/C_{geo}\right)$ e a variação da resistência dividida pelo valor da resistência na frequência de 10 Hz $\left(\Delta R/R_0\right)$, resultantes da influência de H_B.

De maneira geral, observa-se que o campo magnético levou a uma redução na intensidade de ambos os parâmetros, $C(f)$ e $R(f)$.

Para a capacitância, as mudanças $\left(\Delta C/C_{geo} \sim -20\%\right)$ são observadas na região de baixa frequência, na mesma região em que se observa o fenômeno de capacitância negativa. Do outro lado, uma variação aproximadamente constante na resistência do dispositivo $\left(\left(\Delta R/R_0\right) \sim \left(-1\%\right)\right)$ é observada para ampla faixa do espectro de frequência. Essa variação, relacionada com a parte condutiva da resposta elétrica, é compatível com resultados prévios obtidos através de caracterizações em modo DC reportados por Gómez e coautores para um dispositivo idêntico ao empregado nesse estudo[73].

Do ponto de vista da Impedância, a **Figura 3.4** apresenta os valores médios das diferenças absolutas ($\overline{\Delta Z'}$ e $\overline{\Delta Z''}$) ocorridas com as componentes, real e imaginária, devida à ação do campo magnético de H_B=450mT. A linha contínua (azul) corresponde à simulação empregando a abordagem de *EC*.

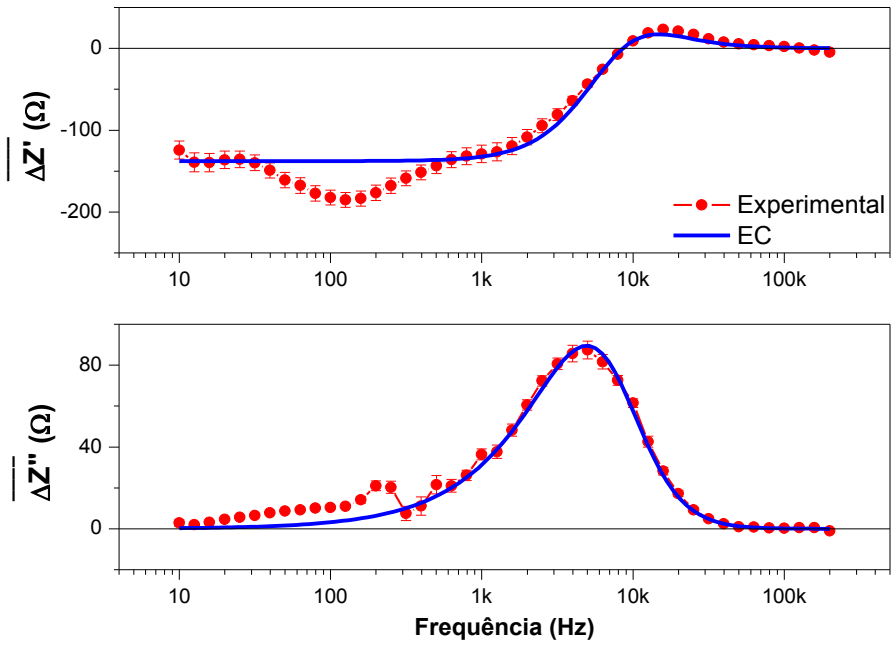


Figura 3.4: Valores médios das diferenças absolutas ocorridas na parte real ($\overline{\Delta Z'}$) e na parte imaginária ($\overline{\Delta Z''}$) da impedância devida à ação do campo magnético H_B=450mT, obtidos em 293K. A linha contínua corresponde à simulação empregando a abordagem por *EC*.

Como pode ser observado, tais variações (ou seja, os MFEs) praticamente ocorreram para todo o espectro de frequência. De forma geral, é notado que o campo magnético induziu uma redução no valor de Z' na região de frequências mais baixas $\left(f < 10^4 Hz\right)$, enquanto um pico assimétrico e positivo é observado como variação para Z''. Através da análise destes espectros verifica-se que o campo magnético levou a uma redução no módulo da impedância e, em relação à análise de fase do sinal, este levou a um atraso entre a corrente do dispositivo e a voltagem aplicada.

Com relação aos formatos das curvas, nossas análises têm mostrado que o comportamento "predominante" das variações das componentes da impedância ($\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$) pode ser descrito em termos de variações ocorridas na constante macroscópica *RC* do circuito equivalente (curva simulada na **Figura 3.4**), maiores detalhes a respeito serão apresentados na **Seção 4**.

3.2. Medidas de EIE-CM do Alq_3-OLED em diferentes temperaturas

No sentido de acessar maiores informações a respeito do fenômeno de OMAR ocorrente no presente Alq_3-OLED, medições de EIE-CM foram realizadas nas temperaturas de 233 K, 273 K, 293 K, 313 K e 333 K.

A **Figura 3.5** apresenta as curvas "*IxV*" para o Alq_3-OLED obtidas em diferentes temperaturas.

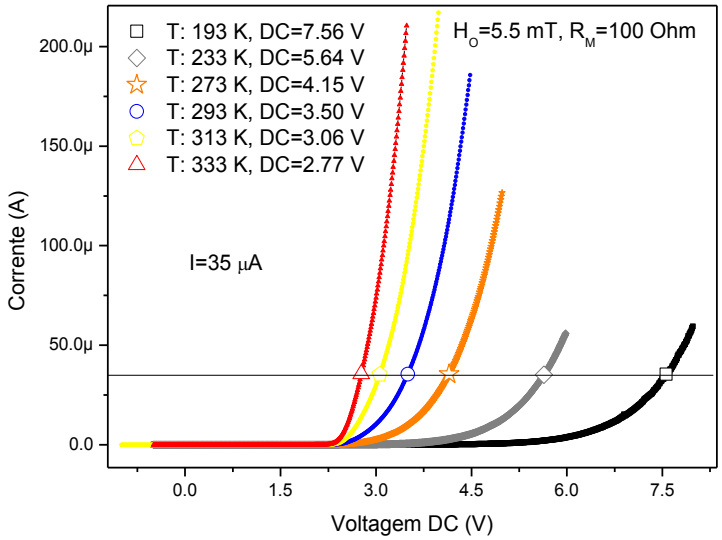


Figura 3.5: Curvas de "*IxV*" do Alq_3-OLED obtidas em diferentes temperaturas.

Para fins de comparação da resposta elétrica do dispositivo nas diferentes temperaturas, determinou-se que seria coerente manter o OLED operando num mesmo estado de condução para cada uma das condições térmicas consideradas.

A **Figura 3.5** apresenta os pontos em destaque para cada curva "*IxV*" que correlaciona um valor de voltagem tal que uma corrente DC de 35μA fosse estabelecida no dispositivo para cada uma das temperaturas empregadas no estudo. Assim, todas as medidas elétricas em regime AC apresentadas a seguir foram executadas com o Alq_3-OLED operando a uma corrente DC de 35μA.

A **Figura 3.6** apresenta as curvas de impedância do Alq_3-OLED para cada uma das temperaturas e com o dispositivo na presença do campo de H_0=5,5mT.

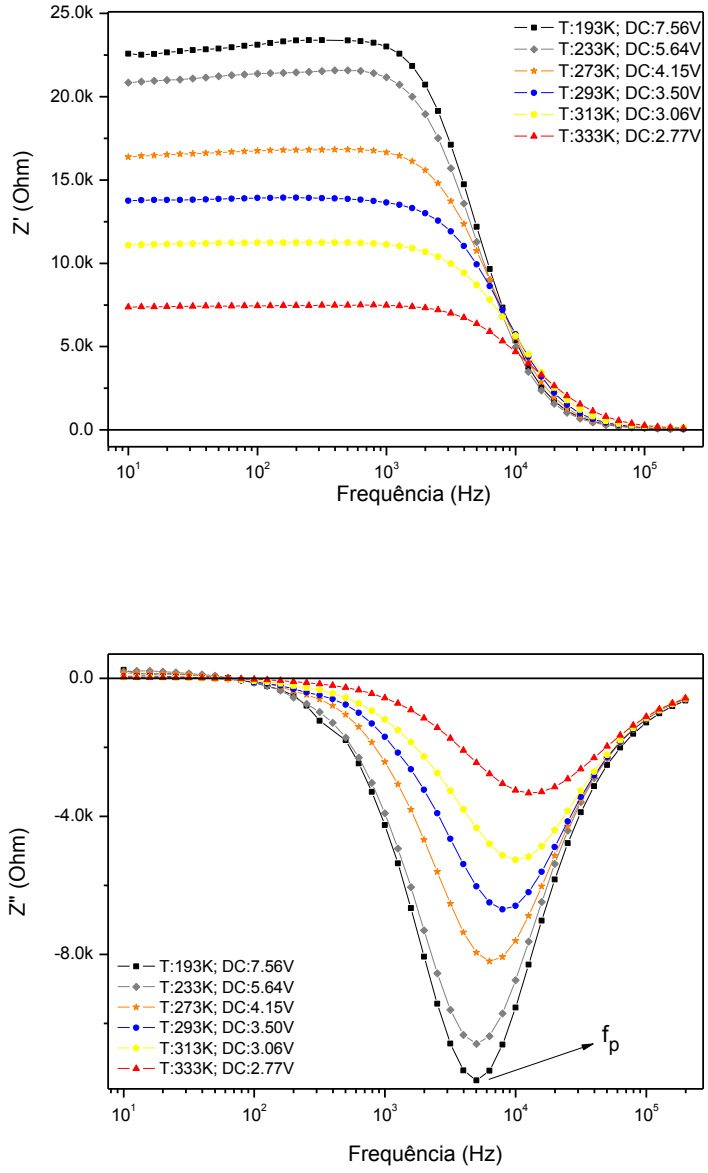


Figura 3.6: Componentes, real e imaginária, da impedância do Alq_3-OLED obtidas em diferentes temperaturas e em H_0=5,5 mT.

Como era esperado, as curvas de $Z'(f)$ apresentaram uma queda em suas magnitudes com o aumento da temperatura; o que significa que o comportamento elétrico do OLED se torna menos resistivo com o aumento desse parâmetro, descrevendo uma característica de materiais semicondutores. Com relação às curvas de $Z''(f)$, uma queda (em módulo) e um deslocamento para frequências maiores do valor extremo do pico são observados com o aumento da temperatura.

Do ponto de vista da Admitância, a **Figura 3.7** apresenta as curvas de resistência $R(f)$ e de capacitância $C(f)$ para as diferentes temperaturas.

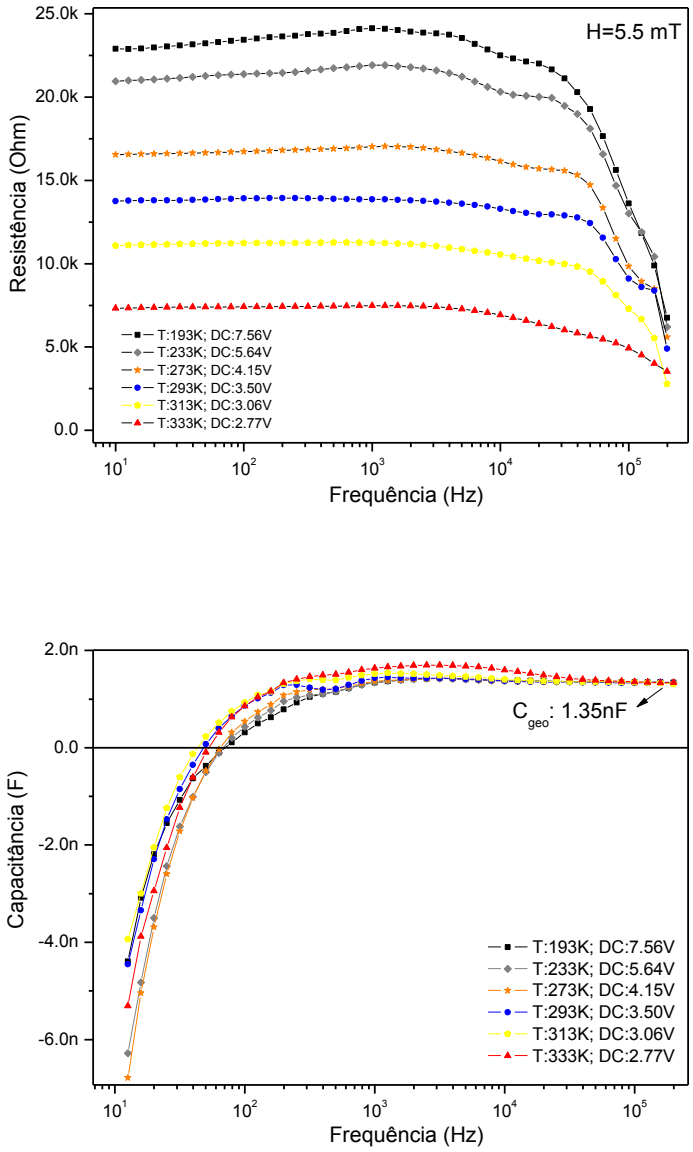


Figura 3.7: Curvas de Resistência e de Capacitância obtidas a partir das curvas de impedância, para o Alq_3-OLED em diferentes temperaturas e em H_0= 5,5 mT.

Na **Figura 3.7** é evidente a redução na magnitude das curvas de $R(f)$ com o aumento da temperatura. Por outro lado, observa-se que as curvas de $C(f)$ praticamente não sofrem alterações com este parâmetro. Tal fato sugere que mudanças em $C(f)$ podem estar

associadas fortemente com mudanças ocorridas na corrente do dispositivo, assim, uma vez que I_{DC} foi praticamente a mesma para todas as condições de medição, nenhuma variação significativa de $C(f)$ foi observada.

Para a análise dos MFEs sobre a resposta elétrica do Alq_3-OLED nas diferentes temperaturas, foram realizados os mesmos procedimentos de medição e tratamento de dados descritos na **Seção 2.4**. Também deve ser ressaltado que os espectros de MFEs referentes à temperatura de 193K não se encontram representados nas figuras seguintes, uma vez que a relação sinal/ruído obtida foi muito pequena.

A **Figura 3.8** mostra os valores médios das variações absolutas $\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$ referentes, respectivamente, à componente real e imaginária da impedância; obtidas para cada uma das temperaturas estudadas.

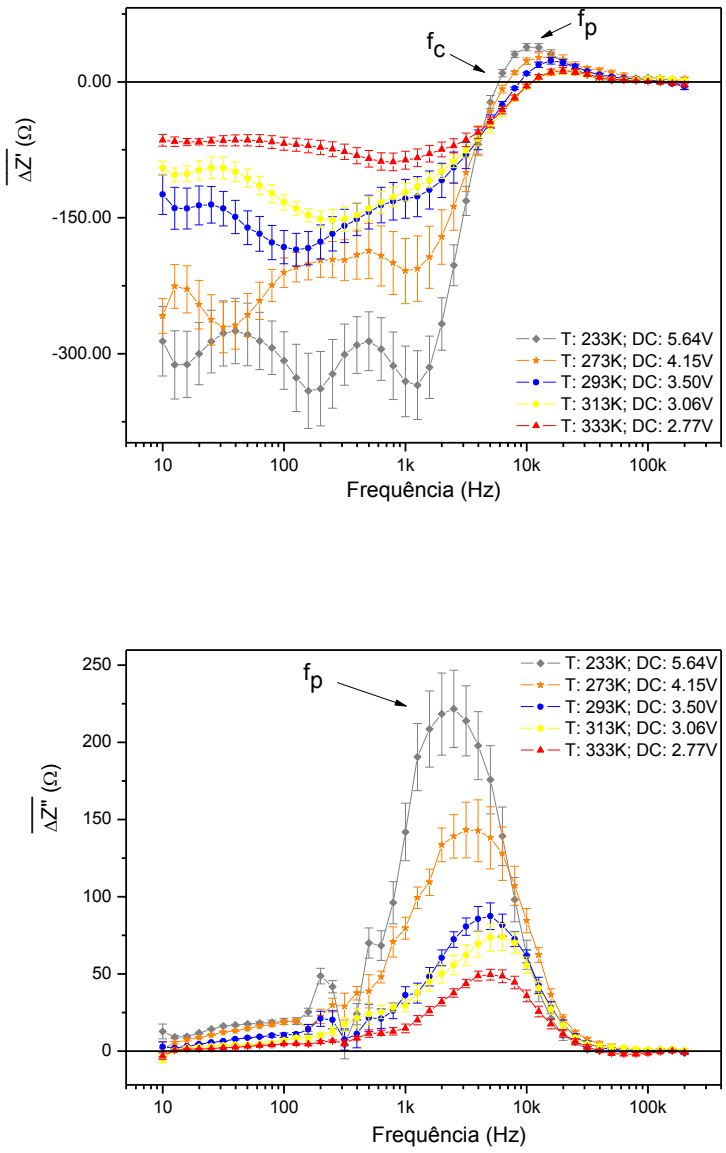


Figura 3.8: Valores médios das variações absolutas $\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$ ocorridas com a impedância do Alq_3-OLED devido ao campo magnético de H_B: 450 mT nas diferentes temperaturas de medição.

Como se pode notar, as variações absolutas $\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$ apresentam, praticamente, o mesmo formato das respectivas curvas referentes à temperatura de 293K, discutidas anteriormente.

Na **Figura 3.8** nota-se que $\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$ aparentemente apresentam algumas relações com a temperatura, como por exemplo, os valores em módulo de $\overline{\Delta Z'}(f)$ apresentam uma diminuição com o aumento deste parâmetro; um efeito similar ocorre com a magnitude dos picos das curvas de $\overline{\Delta Z''}(f)$. Também as frequências de corte *fc* $(\Delta Z'(f_c) = 0)$ e as frequências de pico *fp* (valores de extremos) parecem apresentar alguma dependência com a temperatura.

No entanto, deve-se tomar um maior cuidado com esta análise, pois na verdade, tais relações podem estar mais associadas com as características do estado de condução do Alq_3-OLED referente a cada temperatura. De fato, é de se esperar que a constante macroscópica *RC* do dispositivo varie com este parâmetro, em especial, o seu caráter condutivo ($R(f)$), como pode ser observado na **Figura 3.7**. Em outras palavras, precisa-se discriminar se a dependência observada dos MFEs ($\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$) com a temperatura reflete: (i) uma dependência da física do dispositivo com a temperatura, ou (ii) se os mecanismos de OMAR possuem uma dependência com a temperatura.

Visando realizar uma análise comparativa dos MFEs sobre a resposta elétrica do Alq_3-OLED para com as diferentes temperaturas, as curvas apresentadas na **Figura 3.8** foram normalizadas. A **Figura 3.9** apresenta as curvas de $\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$, as quais foram normalizadas (divididas) pelos respectivos valores de Z' obtidos em $f = 10Hz$, bem como as curvas de capacitância que foram divididas pelos valores correspondentes de capacitância geométrica; para cada uma das temperaturas de medição.

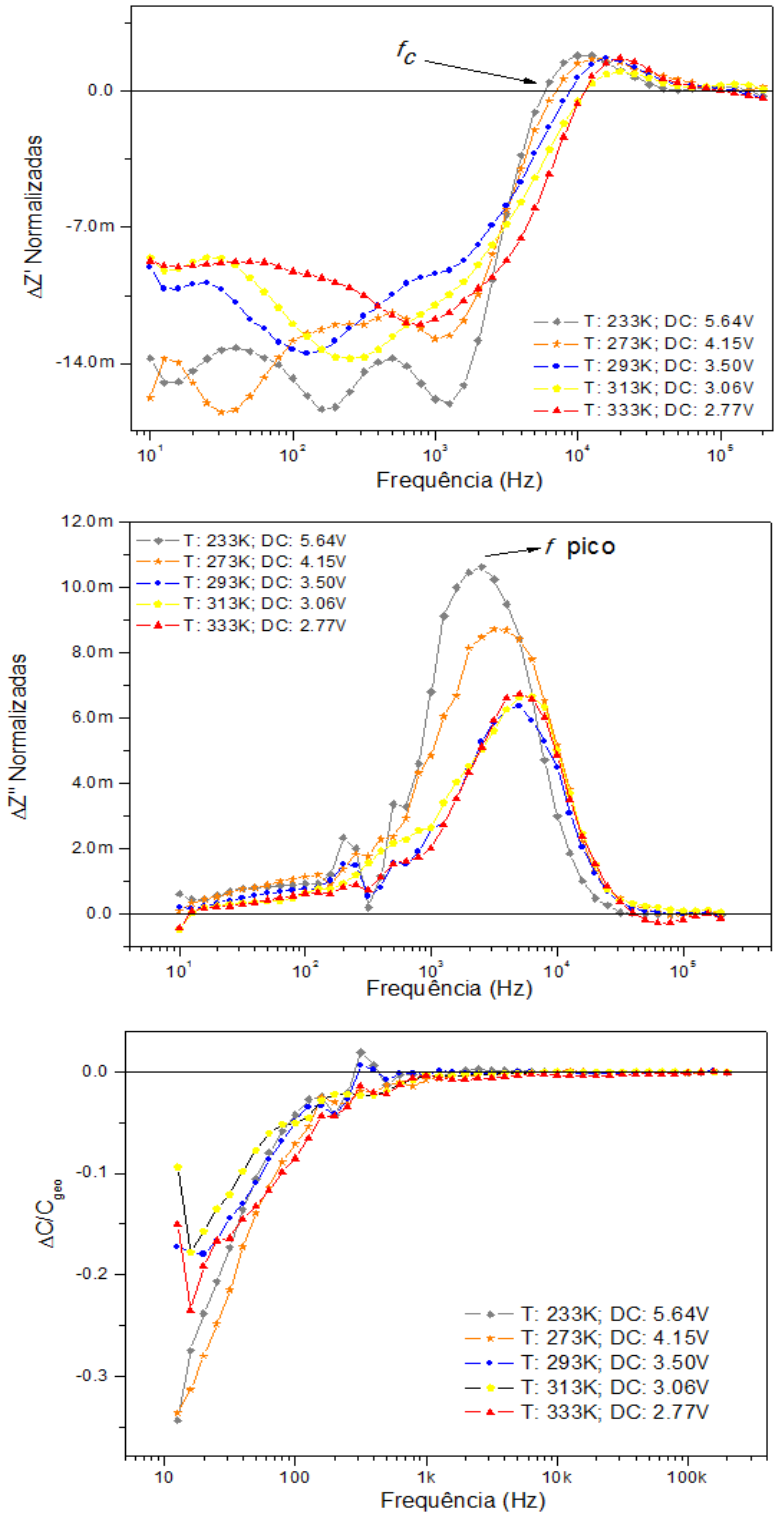


Figura 3.9: $\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$ divididas pelos correspondentes valores de Z' obtidos em $f = 10Hz$ e, $\Delta C(f)$ divididas pelo valor da capacitância geométrica. MFEs obtidos para as diferentes temperaturas de medição.

Através da **Figura 3.9** é difícil observar alguma relação sistemática das magnitudes das curvas das variações "relativas" com a temperatura. Os valores de frequência (*fc*) e (*fp*) parecem apresentar alguma regularidade com a temperatura; no entanto, como já mencionado, estes parâmetros possivelmente exprimem a dependência da física do dispositivo com a condição térmica.

A fim de esclarecer tal relação, a **Figura 3.10** apresenta os valores de frequência *fp* correspondentes aos valores de extremo de Z'' das curvas de impedância apresentadas na **Figura 3.6** e, os valores de frequência *fc* dos MFEs ($\overline{\Delta Z'}(f_c) = 0$) apresentados na **Figura 3.9**.

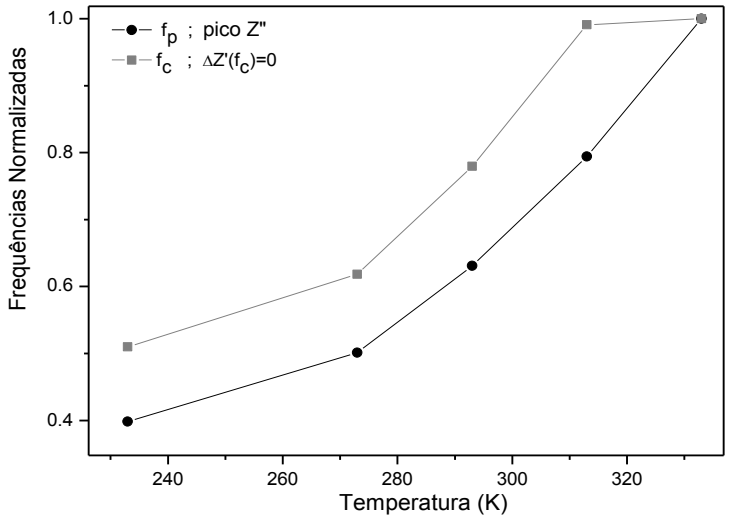


Figura 3.10: Comparação entre as frequências de pico (f_p) de $Z''(f)$ (**Figura 3.6**) e as frequências de corte (f_c) $(\overline{\Delta Z'}(f_c) = 0)$ das curvas da **Figura 3.9**.

Como pode ser notado, as duas curvas apresentam uma evolução similar, o que sugere que a regularidade de f_c e de f_p com a temperatura está relacionada com a constante *RC* do Alq_3-OLED (com a física do dispositivo) ao invés dos mecanismos de OMAR apresentarem uma dependência com a temperatura.

Dadas estas considerações, pode-se concluir que os MFEs ocorridos na resposta elétrica do Alq_3-OLED não são fortemente influenciados pela temperatura, pelo menos, dentro das condições experimentais consideradas.

3.3. Estudo das Variações Sistematizadas dos Parâmetros Físicos do Dispositivo Simulado (SSA/DD)

Visando uma interpretação mais aprofundada dos resultados experimentais obtidos, de maneira a poder analisar os processos físicos ocorrentes em nosso sistema sob uma perspectiva microscópica, a presente seção apresenta o *"Estudo das Variações Sistematizadas dos Parâmetros Físicos determinantes da Resposta Elétrica AC do Dispositivo Simulado"* como um suporte para a compreensão dos MFEs ocorridos para o Alq_3-OLED estudado.

De maneira resumida, neste estudo foi empregado o dispositivo simulado, o qual foi "definido" utilizando-se das curvas experimentais $Z'(f)$, $Z''(f)$ e $C(f)$, descritivas do estado de condução do Alq_3-OLED quando sujeito à $V_{DC} = 3{,}50V$, $T = 293K$ e $H_0 = 5{,}5mT$ (apresentadas na **Figura 3.2**). Variações sistematizadas (percentuais) foram então aplicadas sobre os parâmetros físicos (μ_n^0, μ_p^0, R_L, ϕ_{anodo} e ϕ_{catodo}) desse dispositivo simulado de maneira a analisar a influência de cada um desses sobre os espectros de impedância e de capacitância. De maneira direta, tais variações representariam os MFEs atuando sobre o dispositivo de estudo.

Para a leitura desta seção deve primeiramente se remeter à **Seção 2.5**, a qual descreve a "abordagem de SSA/DD", a "definição e considerações sobre o dispositivo simulado" e, a metodologia empregada na obtenção do "estudo das variações sistematizadas dos parâmetros físicos do dispositivo simulado".

A **Figura 3.11** apresenta as curvas simuladas de $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$, como função das variações sistematizadas (percentuais) ocorridas sobre os parâmetros físicos: mobilidade do buraco (μ_p), mobilidade do elétron (μ_n), *coef. de Langevin* (R_L) relacionado à recombinação e, as barreiras de injeção dos buraco e dos elétrons (ϕ_p e ϕ_n), respectivamente. Também se encontram para fins de comparação, os MFEs observados para o Alq_3-OLED quando deste submetido a: $V_{DC} = 3{,}50V$ e $T = 293K$.

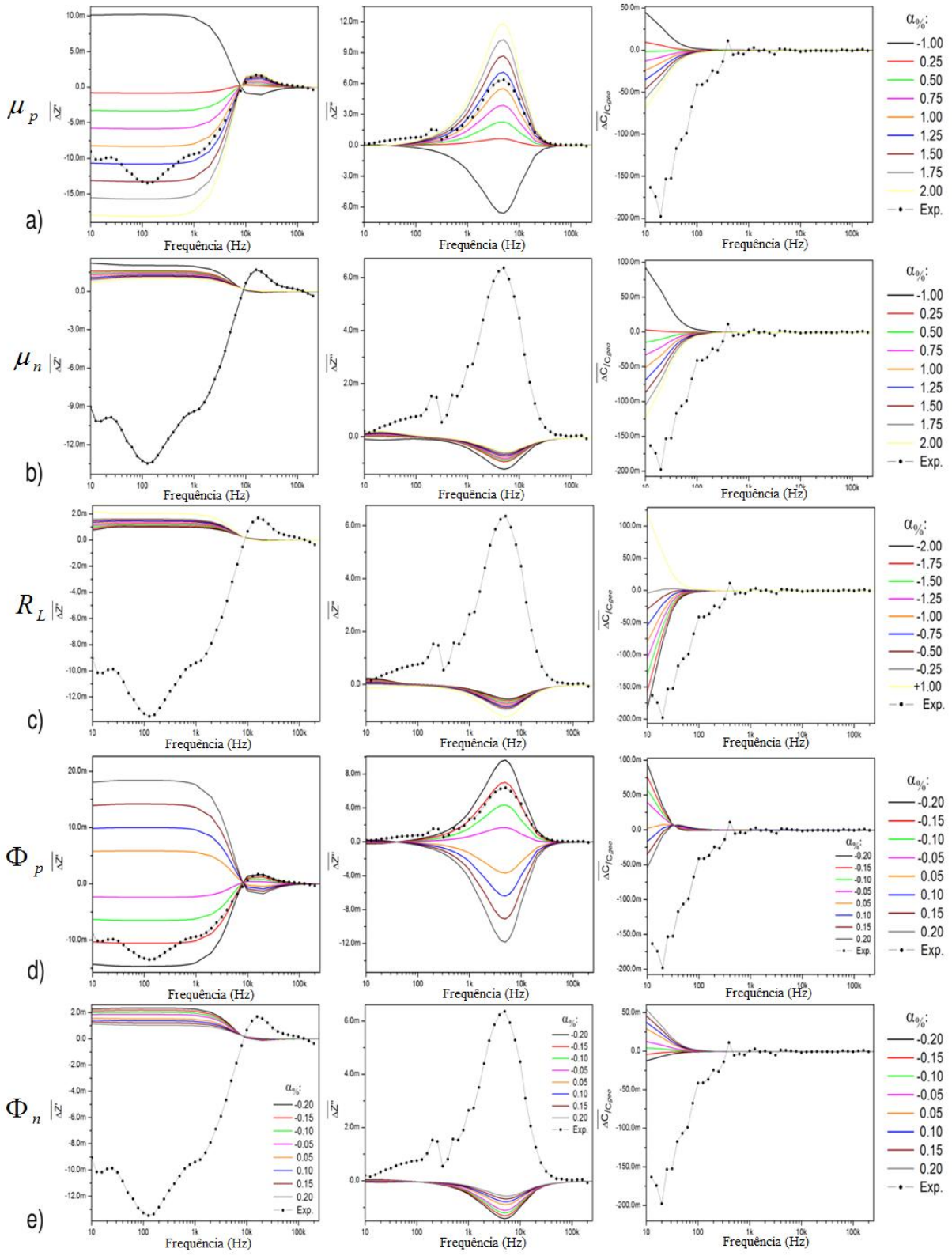


Figura 3.11: Estudo das curvas de $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$, em função das variações sistematizadas dos parâmetros físicos: **(a)** μ_p, **(b)** μ_n, **(c)** R_L, **(d)** ϕ_p e **(e)** ϕ_n; do dispositivo simulado. Juntamente com os MFEs observados para o Alq_3-OLED operado em: $V_{DC} = 3{,}50V$, $I_{DC} = 35\mu A$ e $T: 293K$. Abordagem realizada pelo método de SSA/DD.

De modo geral, percebe-se que as curvas de $\Delta Z'(f)$ e de $\Delta Z''(f)$ possuem uma maior dependência com os parâmetros μ_p e ϕ_p, ambos referentes ao portador "buraco". Em contrapartida, a curva de $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$ é mais influenciada pelo parâmetro μ_n referente ao portador "elétron" e pela constante de recombinação R_L.

Visando analisar a influência de cada parâmetro físico sobre a resposta elétrica do dispositivo simulado a fim de comparar com as respectivas curvas experimentais obtidas para o Alq_3-OLED, têm-se os seguintes apontamentos:

- Com relação às mobilidades (μ_p e μ_n):

Observa-se que para ambos os portadores de carga (elétrons e buracos), a tendência do comportamento das curvas experimentais pode ser descrita em termos de um aumento nos valores destes parâmetros.

Com relação ao buraco, percebe-se que para uma redução de 1% sobre o valor padrão de sua mobilidade (linha preta; $\alpha_{\%} = -1.00$), as curvas simuladas apresentam um comportamento oposto ao da curva experimental. À medida que tal variação caminha para valores positivos, as curvas simuladas apresentam uma diminuição em suas magnitudes, passam por uma inversão de comportamento, seguido de aumentos gradativos em suas magnitudes. Observa-se, para este caso, que um bom acordo com as curvas experimentais de $\Delta Z'(f)$ e $\Delta Z''(f)$ ocorre para $\alpha_{\%} = +1.25$.

Com relação ao elétron, nota-se que este portador é pouco influente nas curvas de $\Delta Z'(f)$ e $\Delta Z''(f)$ e que variações acima de 2% na mobilidade seriam necessárias até mesmo para que ocorresse uma inversão do comportamento de tais curvas; de maneira que um casamento com as respectivas curvas experimentais só ocorreria para um aumento muito expressivo da mobilidade. Contudo, a curva de $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$ é mais sensível a este parâmetro.

- Com relação à constante de recombinação (*coef. de Langevin* - R_L):

Para este caso, observa-se que a tendência do comportamento experimental pode ser descrita em termos de uma redução na constante de recombinação R_L. Nota-se também que a constante de recombinação exerce pouca influência sobre as curvas relacionadas à impedância, contudo, esta é bastante influente nas curvas relacionadas à capacitância. De fato, o melhor ajuste para a curva $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$ foi obtido mediante a variação deste parâmetro, onde, para uma variação de $\alpha_{\%} = -1.00$ verifica-se que a curva simulada apresenta magnitude da mesma ordem da apresentada pela curva experimental.

- Com relação às barreiras de injeção (ϕ_p e ϕ_n):

Verifica-se que as curvas simuladas $\Delta Z'(f)$ e $\Delta Z''(f)$ apresentaram uma grande dependência com a barreira de injeção de buracos (ϕ_p) e, que o melhor casamento destas com as respectivas curvas experimentais ocorreu para $\alpha_{\%} = -0.15$; contudo, para esta mesma variação, a curva de $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$ possui uma tendência oposta à da curva experimental. Como pode ser visto, seria necessária uma variação $\alpha_{\%} >> +0.20$ para que a referida curva simulada chegasse a ter intensidades da ordem da curva experimental; contudo, neste caso, tal variação levariam as curvas de $\Delta Z'(f)$ e $\Delta Z''(f)$ a ficarem superestimadas em relação às suas respectivas curvas experimentais.

A respeito da barreira de injeção dos elétrons (ϕ_n), observa-se que esta influencia em muito pouco o comportamento das curvas $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$; sendo que, variações $\alpha_{\%} >> +0.20$ seriam necessárias para que $\Delta Z'(f)$ e $\Delta Z''(f)$ ficassem da ordem das curvas experimentais. Além disso, essa mesma variação levaria uma tendência da curva

simulada de $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$ totalmente oposta à da respectiva curva experimental. De todos os parâmetros físicos analisados, esse foi o que apresentou características mais díspares para com os resultados experimentais.

Para fins práticos, seria sensato imaginar que o campo magnético externo pudesse diretamente e indiretamente influenciar mais de um dos parâmetros físicos de maneira concomitante, além disso, como comentado, os processos físicos determinantes do regime de condução do dispositivo ou, a maioria desses, são processos altamente inter-relacionados. Neste sentido, a **Figura 3.12** apresenta as curvas das variações da impedância e da capacitância considerando variações de $|1.00\%|$ e de $|1.25\%|$ sobre os parâmetros μ_p^o, μ_n^o e R_L^o, de maneira conjunta. Variações positivas foram aplicadas às mobilidades e variações negativas foram aplicadas para a constante de recombinação.

É interessante observar que as curvas referentes à variação de $|1.25\%|$ se encontram superestimadas em relação às respectivas curvas experimentais. Tal fato demonstra que realmente todos os parâmetros estão inter-relacionados de modo que as curvas $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$ (considerando as variações sobre os parâmetros μ_p^o, μ_n^o e R_L^o tomadas de maneira conjunta) não correspondem à soma das respostas obtidas das variações dos parâmetros físicos realizada de maneira individual.

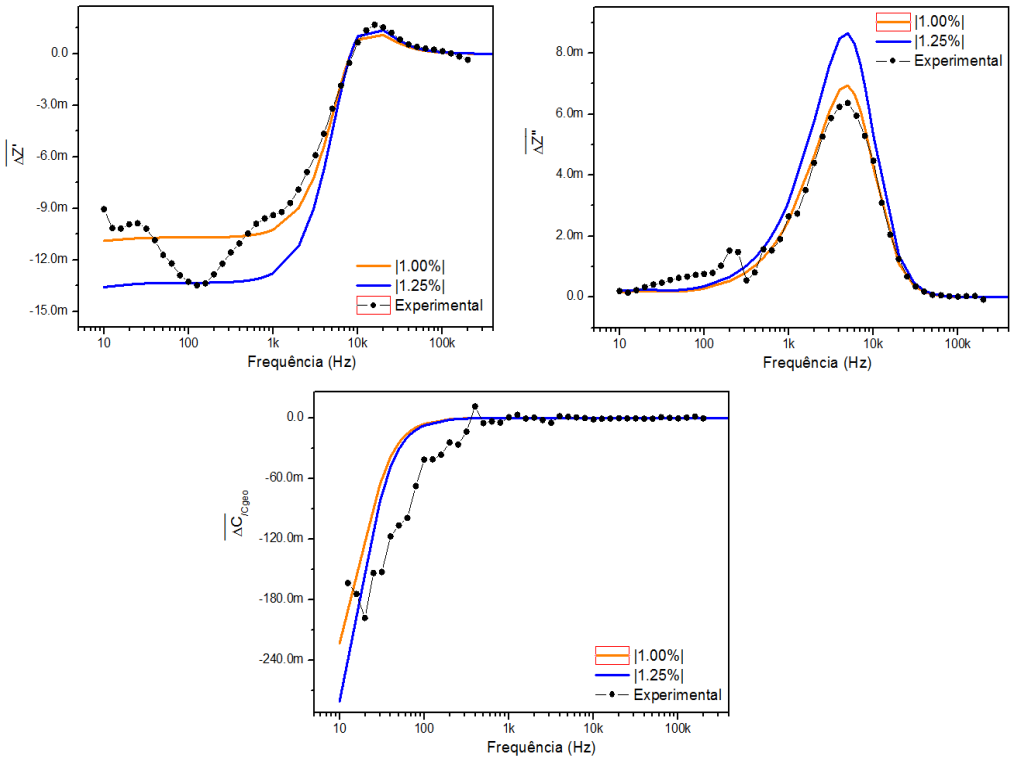


Figura 3.12: Curvas simuladas, $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$, considerando variações sobre os parâmetros μ_p^0, μ_n^0 e R_L, de maneira concomitante. Variações de $|1.00\%|$ e de $|1.25\%|$ foram consideradas; sendo as variações positivas para as mobilidades e as variações negativas para a constante de recombinação.

Nota-se na **Figura 3.12** que um bom casamento das curvas experimentais ocorre para variações de $|1.00\%|$ de cada um dos parâmetros μ_p^0, μ_n^0 e R_L (tomadas de maneira conjunta).

4. Discussão

Inicialmente, nesta seção, serão apresentadas as principais considerações a respeito dos resultados experimentais observados para o Alq_3-OLED inferidas diretamente das caracterizações. Em seguida, maiores informações serão apresentadas para o mesmo baseando-se nas abordagens de simulação por EC e por SSA/DD realizadas.

Como pôde ser observado, os fenômenos de Capacitância Negativa e de OMAR foram evidenciados para o Alq_3-OLED através da técnica de EIE-CM.

A **Figura 3.2** apresenta os espectros de impedância e de capacitância obtidos para o Alq_3-OLED quando sujeito à: $V_{DC} = 3{,}50V$, $I_{DC} = 35\mu A$, $T;293K$ e $H_0 = 5{,}5mT$. Percebe-se que a capacitância apresenta uma redução de seu valor de capacitância geométrica para $f < 1kHz$, alcançando valores negativos.

O fenômeno de capacitância negativa é comumente reportado para OLEDs, sendo principalmente associado com as dinâmicas dos portadores de carga e com as mudanças induzidas sobre a *space charge*[69,74]. Tal efeito é mais pronunciado em baixas frequências, onde o tempo de resposta dos portadores de carga (principalmente os portadores com baixas mobilidades) é da mesma ordem do período da excitação AC aplicada (maiores detalhes são dados por Gommans[74]).

Os MFEs observados sobre a resposta elétrica AC do dispositivo de estudo foram analisados sob o ponto de vista da Impedância e da Admitância:

Do ponto de vista da impedância ($Z'(f)$ e $Z''(f)$), os MFEs ($\Delta Z'(f)$ e $\Delta Z''(f)$) praticamente ocorreram para todo o espectro de frequência (como pode ser verificado pela **Figura 3.4**). De forma geral, o campo magnético induziu uma redução no valor de Z' para a região de frequências mais baixas $\left(f < 10^4 Hz\right)$, enquanto um pico assimétrico e positivo foi observado como variação para Z''. Através da análise destes espectros verifica-se que o campo magnético induziu uma redução no módulo da impedância, e em relação à análise de fase do sinal, um atraso foi adicionado entre a corrente do Alq_3-OLED e a voltagem aplicada.

Do ponto de vista da Admitância ($R(f)$ e $C(f)$), os MFEs ($\Delta R(f)$ e $\Delta C(f)$) sobre a reposta elétrica do Alq_3-OLED tornam-se mais diretos de serem interpretados.

Através da **Figura 3.3**, verifica-se que o campo magnético externo levou a uma diminuição do valor da capacitância do dispositivo na região de baixas frequências $(\Delta C_{/C_{geo}} \sim -20\%, p/f = 10Hz)$, enquanto que uma redução na resistência praticamente constante $(\Delta R/R_0 \sim -1\%)$ foi observada para a maior parte do espectro de frequência. Tal variação observada na resistência, encontra-se em pleno acordo com as medidas realizadas por Gómez[73] utilizando-se de técnicas no domínio DC, para dispositivos idênticos ao deste trabalho.

Como pode ser verificado na **Figura 3.3**, a variação da capacitância $(\Delta C(f))$ ocorreu exatamente na mesma região de frequência em que se verifica o fenômeno de capacitância negativa para o Alq_3-OLED (nas condições experimentais consideradas). De certa forma, a presença do campo magnético externo levou a uma intensificação do fenômeno de capacitância negativa. De fato, esse resultado é condizente com a ideia do campo magnético externo poder influenciar a dinâmica/interação dos portadores de carga e/ou de éxcitons do

dispositivo, uma vez que, tais efeitos dominam a resposta capacitiva do dispositivo na região de baixas frequências.

A intensificação do efeito de capacitância negativa também poderia estar relacionada com uma redução da *space-charge* do dispositivo[74], sugerindo que o campo magnético externo estivesse influenciando um ou mais processos que levassem a uma maior anulação dos campos elétricos internos do dispositivo.

MFEs observados no domínio da frequência/tempo, inclusive evidenciados pela admitância (semelhantes à abordagem do estudo desse trabalho) foram reportados na literatura[67,68,69,75,76], onde apontamentos desse gênero foram mencionados.

Com relação ao estudo realizado em diferentes temperaturas, observou-se que o formato das curvas de $\Delta Z'(f)$, $\Delta Z''(f)$ e $\Delta C(f)$ obtidas para cada condição térmica foram todas semelhantes (vide **Figura 3.9**). Uma análise mais criteriosa de tais dados evidenciou que os possíveis mecanismos de OMAR atuantes sobre o Alq_3-OLED não possuem uma forte dependência com a temperatura, pelo menos, dentro das condições térmicas consideradas neste estudo.

Visando uma interpretação mais aprofundada dos resultados experimentais, simulações através das abordagens de EC e de SSA/DD foram realizadas. A **Figura 3.2** apresenta os espectros experimentais de impedância e de capacitância, juntamente com as correspondentes curvas simuladas.

Para a simulação através de *elementos de circuito* (EC), considerou-se um circuito equivalente composto por um resistor (R) e um capacitor (C) associados em paralelo (*RC-paralelo*), matematicamente descritos pelas **Equações 2.3**).

Como pode ser observado na **Figura 3.2**, o ajuste com a curva experimental ocorreu para $R = 13{,}78k\Omega$ e $C = 1{,}35nF$. Percebe-se que a simulação através de um circuito *RC-paralelo* conseguiu descrever muito bem o comportamento elétrico do Alq_3-OLED para ampla faixa do espectro de frequência. A discordância começa a ser evidenciada para a região de baixa frequência $(f < 100Hz)$, onde o fenômeno de capacitância negativa começa ocorrer. Tal efeito fica bastante evidente na **Figura 3.2(b)** onde o valor da capacitância começa a divergir de seu valor de *capacitância geométrica* à medida que a frequência decresce, tornando-se negativa para frequências abaixo de 30 Hz.

Obviamente, já era esperado que a simulação por um sistema *RC-paralelo* não conseguisse representar esse comportamento, pois afinal, nesta região de frequência um caráter "pseudo-indutivo" começa a prevalecer sobre a impedância do dispositivo.

Empregando-se tal abordagem de simulação, propôs-se analisar os MFEs ocorridos nos espectros de impedância do Alq_3-OLED de maneira a avaliar a influência do campo magnético externo sobre a resistência e a capacitância do dispositivo *RC-paralelo* simulado.

A **Figura 3.4** apresenta as linhas contínuas (em azul) como sendo as curvas ajustadas para $\Delta Z' = Z_1' - Z_0'$ e $\Delta Z'' = Z_1'' - Z_0''$, sendo: $R_0 = 13{,}78k\Omega$ e $C_0 = 1{,}35nF$ os valores obtidos para o ajuste apresentado na **Figura 3.2** (onde o Alq_3-OLED se encontrava na presença de $H_0 = 5{,}5mT$) e; $R_1 = R_0 + \Delta R$ e $C_1 = C_0 + \Delta C$, para $\Delta R = -0.01R_0$ e $\Delta C = 0$, sendo as variações ocasionadas devido ao campo magnético externo de $H = 450mT$ (os MFEs).

Deve-se observar que o valor de $(\Delta R / R_0 = -1\%)$ obtido pelo ajuste através da abordagem por *EC* foi compatível com a respectiva variação apresentada na **Figura 3.3(b)**. Com relação à capacitância, neste ajuste considerou-se que a sua variação fosse nula $(\Delta C = 0)$, uma vez que como tal variação ocorre para uma pequena faixa de frequência (vide **Figura**

3.3(b)) pouco peso esta teria sobre o valor efetivo final da capacitância geométrica do circuito *RC-paralelo* empregado.

Através da **Figura 3.4** é importante destacar que o comportamento "predominante" das variações das componentes da impedância, $\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$ (os MFEs), pode ser descrito em termos de variações ocorridas na constante macroscópica *RC* do circuito equivalente; no presente caso, basicamente devido a variações ocorridas com a resistência do dispositivo. Nesse sentido, os MFEs evidenciados através da impedância ($\overline{\Delta Z'}(f)$ e $\overline{\Delta Z''}(f)$) descrevem fortemente uma alteração na resposta condutiva do dispositivo (considerando um dispositivo *RC-paralelo*).

Nota-se na **Figura 3.4** que para a região de média e baixa frequência a simulação não descreve a curva experimental. Essa região do espectro de frequência corresponde à região em que se observam as variações na capacitância do Alq_3-OLED (vide **Figura 3.3(b)**), o que como foi discutido, trata-se de uma região em que a dinâmica dos portadores de carga (em especial os portadores com baixas mobilidades), as cargas aprisionadas (traps), assim como, muitos desses processos que contribuem para o balanço de carga do sistema (processos de recombinação e *space-charge*) se tornam evidentes devido a seus tempos de resposta corresponderem com o período do sinal AC de modulação aplicado no dispositivo.

No sentido de uma compreensão a nível mais microscópico de como um campo magnético DC externo pode influenciar de maneira estacionária a resposta elétrica de um dispositivo, foi realizado um estudo teórico empregando a abordagem de SSA/DD onde se definiu um "dispositivo simulado" partindo de parâmetros físicos e de ajustes de curvas experimentais do Alq_3-OLED estudado. A **Seção 2.5** apresenta os detalhes sobre esta abordagem.

Conforme pode ser notado na **Figura 3.2**, o dispositivo simulado foi "definido" de maneira a reproduzir os espectros experimentais obtidos do Alq_3-OLED quando deste operado em: $V_{DC} = 3{,}50V$, $I_{DC} = 35\mu A$, $T;293K$ e $H_0 = 5{,}5mT$. Percebe-se que um bom ajuste com os espectros experimentais pôde ser obtido, em especial, até mesmo o fenômeno de capacitância negativa pôde ser representado pelo dispositivo simulado (deve-se relembrar que o dispositivo simulado é muito mais simples do que o Alq_3-OLED estudado).

A partir do ajuste/definição do dispositivo simulado através dos espectros experimentais mencionados, o conjunto de parâmetros físicos base que determina o estado de condução "padrão" do dispositivo simulado foi definido, sendo esses: μ_p^0 e μ_n^0, as mobilidades dos portadores de carga; R_L o coeficiente de Langevin relacionado com os processos de recombinação de carga e; ϕ_{anodo} e ϕ_{catodo}, as barreiras de injeção dos portadores de carga. O dispositivo simulado neste estado de condução "padrão" foi utilizado como base para o "Estudo das Variações Sistematizadas dos Parâmetros Físicos do Dispositivo Simulado" (vide **Seção 3.3**).

A **Figura 3.11** apresenta o mencionado estudo teórico, de modo geral, observa-se que $\Delta Z'(f)$ e $\Delta Z''(f)$ mostraram uma maior dependência com o portador buraco; ao passo que a curva de $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$ é mais influenciada pelo portador elétron e pela constante de recombinação R_L.

Em associação com os resultados da simulação por EC, onde inferiu-se que o comportamento predominante de $\Delta Z'(f)$ e de $\Delta Z''(f)$ devesse à resposta condutiva do sistema; então, sugere-se que os buracos possam ser os principais responsáveis por este comportamento no Alq_3-OLED. De fato, Tuti[52] reportou para este mesmo Alq_3-OLED que a interface $CuPc/\alpha - NPD$ é quem determina de forma expressiva o comportamento das curvas de densidade de corrente $J(V)$ para todo o dispositivo, uma vez que os buracos

presentes na camada de $CuPc$ não são "compensados" pelos elétrons, uma vez que a probabilidade desses (elétrons) chegarem até esta região é extremamente ínfima. Outra questão também destacada por Tuti é que, principalmente para o regime de baixa voltagem, uma significante corrente devida aos buracos não recombinados na interface $\alpha - NPD / Alq_3$ chega até o cátodo.

Referindo-se ao dispositivo simulado, o fato de $\Delta C_{/C_{geo}}(f)$ apresentar uma maior dependência com o portador elétron (portador com mobilidade μ_n mais baixa no dispositivo considerado) e com o coeficiente de recombinação (R_L), está em acordo com as ideias já discutidas de que a capacitância $(C(f))$, normalmente, constitui um parâmetro que exprime fortemente os processos de dinâmica dos portadores de carga e de balanço de carga no dispositivo, onde, o portador de carga menos móvel e os processos de recombinação de carga são determinantes.

Considerando a abordagem de SSA/DD representada pelo dispositivo simulado, tem-se que, os MFEs (curvas experimentais) poderiam ser mais bem descritos ao considerar variações sobre mais de um dos parâmetros físicos do dispositivo simulado. A **Figura 3.12** evidencia o caso em que uma variação $\alpha = +1\%$ na mobilidade de ambos os portadores de carga (μ_n e μ_p) e de uma variação $\alpha = -1\%$ no coeficiente de Langevin (R_L), tomadas todas de forma concomitante, levaram a um bom acordo com a curva experimental.

Como mencionado, o dispositivo simulado constitui um sistema muito mais simplificado do que o Alq_3-OLED, mas considerando o fato de que este possa estar representando parte dos processos físicos ocorrentes no Alq_3-OLED, então, pode-se dizer que os MFEs observados poderiam estar associados a duas origens distintas: (*i*) a redução ocorrida na resistência (vide **Figura 3.3(b)**) poderia ser consistente com um aumento da mobilidade dos buracos e; (*ii*) a redução ocorrida na capacitância (vide **Figura 3.3(b)**) poderia estar

associada, principalmente, com um aumento na mobilidade dos elétrons e/ou com uma redução sobre a taxa de recombinação bimolecular.

Uma redução na taxa de recombinação de Langevin (R_L) seria compatível com uma intensificação dos efeitos de capacitância negativa. Gommans[74] em uma série de estudos teóricos sobre capacitância negativa empregando as equações de *drift-diffusion* verificou que, ao se reduzir a taxa de recombinação, permite-se uma maior interpenetração dos portadores de carga (buracos e elétrons) levando a uma notável redução na *space-charge* e, consequentemente, intensificando o efeito de capacitância negativa nos dispositivos orgânicos.

Adicional a essas considerações, estudos experimentais conduzidos por Li *et al*.[77] em OLEDs baseados em Alq_3 evidenciaram que mudanças pouco significativas são induzidas por campos magnéticos externos nas mobilidades de ambos os portadores de carga presentes na camada de Alq_3. Ao mesmo tempo, este, bem como outros estudos, apontaram a influência dos campos magnéticos sobre a eficiência de emissão destes dispositivos, o que de fato deve estar associada com processos de recombinação.

Neste ponto, é importante salientar que o sistema em estudo é bastante complexo em comparação com o dispositivo simulado. O Alq_3-OLED trata-se de um dispositivo multicamadas, com interfaces onde o acúmulo de portadores é esperado (efeito este de fato observado por Tuti[52]). Deste modo, as alterações de mobilidade e recombinação que o dispositivo simulado mostra ser compatível com os resultados experimentais, podem de fato estar associadas com processos bem mais complexos, possivelmente envolvendo a interação de portadores acumulados nas interfaces, ou mesmo a dinâmica de éxcitons, não considerada em detalhe em nosso modelo.

Neste sentido, o que se busca apresentar a seguir é uma interpretação dos possíveis mecanismos que levariam às alterações no Alq_3-OLED real e, que fossem compatíveis com as previstas pelo dispositivo simulado apresentado.

- Modelo baseado nas interações "Éxciton Tripleto – Pólaron":

Desai *et al.*[35] realizou medidas em OLEDs do tipo (ITO/TPD/Alq_3/catodo) e observou uma magneto-corrente e uma magneto-eficiência, ambas positivas. Tais efeitos foram associados com o campo magnético influenciando na formação dos éxcitons tripletos e na interação desses éxcitons com os portadores presentes no dispositivo.

Desai destacou o papel que os éxcitons tripletos desempenham sobre a resposta elétrica dos dispositivos. Quando os dois portadores de carga passam a ser injetados no OLED, os éxcitons tripletos são gerados e, devido ao longo tempo de vida ($\sim 25\mu s$ para o Alq_3), tais éxcitons podem se difundir através da camada ativa até virem a se recombinar de maneira espontânea ou se a dissociar, muito provavelmente nas interfaces.

Uma vez que o processo de difusão é relativamente lento, a população de éxcitons tripletos no dispositivo é esperada ser alta. Os éxcitons tripletos podem interagir com os portadores livres do dispositivo, como por exemplo, através de um espalhamento e, dessa forma influenciar fortemente na mobilidade efetiva dos portadores e, consequentemente, no processo de transporte global do dispositivo. Assim, um aumento na concentração de éxcitons tripletos levaria a uma maior probabilidade de eventos de espalhamento (choques) com os portadores e, a uma diminuição na mobilidade.

Como um dos efeitos de campo magnético observados é o aumento da eficiência dos OLEDs (para muitos dos casos presentes na literatura), isto sugere que uma fração da população dos éxcitons tripletos esteja dando origem a éxcitons singletos. O resultado seria uma diminuição na concentração de éxcitons tripletos, o que levaria a uma menor

probabilidade de eventos de espalhamento e, por seguinte, a um aumento da mobilidade efetiva do dispositivo. Ern e Merrifield[45] também demonstraram que a dissociação dos éxcitons tripletos por centros paramagnéticos se tratam de processos dependentes de campo magnético (inclusive para a faixa de campo magnético utilizada nos experimentos realizados neste trabalho com o Alq_3-OLED).

Como foi exposto, o mecanismo de Desai prevê um aumento da eficiência eletroluminescente (Θ_{El}) para os seus OLEDs (como observado experimentalmente por Desai); num primeiro momento, tal resultado poderia ser compreendido como uma discordância com os resultados obtidos pela simulação de SSA/DD em referência ao Alq_3-OLED estudado pelo presente trabalho. Isto, porque a simulação sugeriu uma redução no coeficiente de Langevin (R_L) como um possível efeito do campo magnético.

Neste sentido, cabe ressaltar que R_L e Θ_{El} não definem um mesmo parâmetro; mais precisamente, R_L (ou de forma mais geral R, a expressão de recombinação de Langevin dada pela **Equação 2.11**) é um parâmetro condicionante para Θ_{El}, mas não representa unicamente este processo físico.

De fato, Li *et al*.[77] estudou efeitos de campo magnético em OLEDs do tipo (ITO/NPB/Alq_3/LiF/Al) muito similares ao Alq_3-OLED estudado neste trabalho e, evidenciou através de medidas de transiente de eletroluminescência que os seus OLEDs apresentaram magneto-eletroluminescência positiva, ou seja, o campo magnético induziu um aumento na eletroluminescência desses dispositivos. Contudo, em análise a tais dados experimentais, Li reportou que as magneto-eletroluminescências positivas eram condizentes com o campo magnético induzindo reduções na constante de recombinação, o que o levou a propor que "o campo magnético poderia diminuir o coeficiente de recombinação e-h".

De certa forma, baseando-se nos estudos presentes na literatura onde dispositivos similares ao presente Alq_3-OLED mostraram um aumento na eletroluminescência quando da presença de um campo magnético externo, então, se de fato uma magneto-eletroluminescência positiva esteja ocorrendo para o Alq_3-OLED deste estudo, este efeito seria condizente com a intensificação do efeito de capacitância negativa observada como um dos MFEs. Segundo Tuti[52], um aumento na eletroluminescência levaria a uma diminuição da *space-charge* apresentada na camada de Alq_3 devida à baixa mobilidade dos buracos. Neste sentido, a redução da *space-charge* levaria a uma diminuição da capacitância, o que pode ser visto como uma intensificação do efeito de capacitância negativa no Alq_3-OLED.

O contexto descrito acima sugere que processos físicos semelhantes aos propostos por Li poderiam ter ocorridos com o Alq_3-OLED estudado no presente trabalho e, sendo assim, o modelo relatado por Desai apresenta-se em boa correspondência para explicar os resultados de OMAR aqui evidenciados para o Alq_3-OLED e obtidos pelo dispositivo simulado.

Por final, cabe ressaltar que os resultados aqui apresentados referentes ao estudo dos efeitos de campo magnético no Alq_3-OLED levantou um leque de informações a respeito dessa problemática, onde em grande parte, estando tais resultados em correspondência com o conhecimento da área. A fenomenologia da OMAR é um tema ainda aberto e muito discutido na comunidade científica; onde, fica cada vez mais evidente a necessidade de novas técnicas de caracterização e de modelos teóricos, assim como, modelos de simulação, para que se possa caminhar no sentido de cada vez mais compreender este fenômeno e as questões que o cerca. Este trabalho teve por objetivo contribuir para tal questão.

5. Considerações Finais

Este trabalho se propôs ao estudo dos Efeitos de Campo Magnético (MFEs) sobre a resposta elétrica de um Diodo Orgânico Emissor de Luz baseado na molécula de Alq_3 (Alq_3-OLED).

Para este fim, medidas de Espectroscopia de Impedância Elétrica na presença de um Campo Magnético Estático Externo (EIE-CM) foram realizadas. Esta técnica de caracterização mostrou-se bastante interessante, principalmente por se tratar de uma técnica no domínio da frequência, onde processos físicos envolvidos no transporte elétrico e que possuem tempos de resposta específicos puderam ser discriminados.

A ideia principal foi tentar encontrar sob quais dos principais processos determinantes de um estado de condução do Alq_3-OLED os MFEs poderiam apresentar maior influência e, por seguinte, tentar identificar dentre os modelos propostos na literatura para a explicação do fenômeno de Magnetoresistência Orgânica qual estaria em maior acordo com as interpretações dos resultados obtidos neste trabalho.

A fim de se obter maiores informações sobre os resultados experimentais obtidos, principalmente, sob uma perspectiva de descrição a nível microscópico dos processos físicos ocorrentes em nosso sistema de estudo; simulações foram realizadas empregando uma abordagem por *Small Signal Analysis* via soluções numéricas das equações de transporte de Boltzmann numa aproximação por *Drift-Diffusion* (SSA/DD).

Apesar de uma representação simplista do dispositivo de estudo, as informações advindas das simulações em muito estavam em concordância com os nossos conhecimentos prévios e com as interpretações presentes na literatura, inclusive com estudos realizados para este mesmo dispositivo.

De maneira geral, os principais apontamentos a se fazer com relação a este trabalho podem ser resumidos em:

Os fenômenos de Capacitância Negativa e de Magnetoresistência Orgânica puderam ser evidenciados através da técnica de EIE-CM para o sistema Alq3-OLED.

O procedimento experimental empregado na realização das medições de EIE-CM mostrou-se de extrema relevância para a seleção dos MFEs sobre a resposta elétrica do OLED de estudo, uma vez que, este apresentava inerentemente variações temporais em seu estado de condução associados a processos de outras naturezas.

Os MFEs sobre a resposta elétrica AC do dispositivo de estudo foram analisados através da impedância e da admitância.

Do ponto de vista da admitância, o campo magnético externo induziu uma diminuição no valor da capacitância do dispositivo $(\Delta C_{/C_{geo}} \sim -20\%, p/f = 10Hz)$ para a região de baixas frequências, podendo ser evidenciada como uma intensificação do efeito de capacitância negativa. Com relação à resistência do dispositivo, uma redução da ordem de 1% foi observada para grande parte da faixa de frequência analisada. Esta variação observada com relação à parte condutiva do sistema (resistência) está em concordância com as medidas realizadas no domínio DC para este mesmo dispositivo e apresentadas na literatura.

Do ponto de vista da impedância, as variações praticamente ocorreram para todo o espectro de frequência, de forma geral, o campo magnético induziu uma redução no valor de Z' para a região de frequências mais baixas $\left(f < 10^4 Hz\right)$, enquanto um pico assimétrico e positivo foi observado como variação para Z''. Através da análise destes espectros verificou-se que o campo magnético induziu uma redução no módulo da impedância e, em relação à análise de fase do sinal, um atraso foi adicionado entre a corrente e a voltagem do OLED de medida.

As medidas de EIE-CM realizadas em diferentes temperaturas mostraram que os MFEs sobre a resposta elétrica do Alq_3-OLED não apresentaram uma forte dependência com este parâmetro.

Em resumo, baseado nos resultados experimentais, em nossa simplista simulação e na literatura, as interpretações sugerem que: as mudanças elétricas induzidas pelo campo magnético estático externo podem estar associadas com um aumento da mobilidade efetiva de ambos os portadores de carga, o que descreve a redução observada na resistência do OLED e, a redução no coeficiente de Langevin (associado com a recombinação e, assim, com a eletroluminescência do dispositivo) provavelmente se relaciona com a intensificação do efeito de capacitância negativa.

Os resultados obtidos através do presente estudo foram interpretados em termos dos modelos atualmente propostos na literatura para o fenômeno de Magnetoresistência Orgânica, estando estes em maior concordância com as interpretações apresentadas pelo modelo da "interação Tripleto-Pólaron" reportado por Desai.

Nesta tese também é apresentado um "Estudo dos Processos de Geração e Transferência de Carga em Corantes Cianinas", os quais constituem materiais promissores para aplicações em células solares com absorção no infravermelho. Como técnica de caracterização foi utilizada a Ressonância de Spin Eletrônico induzida por Luz (L-ESR do inglês). Estudos empregando blendas desses corantes com o polímero MEH-PPV e com o fulereno (C_{60}) foram realizados a fim de avaliar, respectivamente, o caráter aceitador e doador de elétrons das Cianinas. Este estudo encontra-se apresentado no **Apêndice** desta tese.

Referência Bibliográfica

1. Hoffmann, R., Janiak, C. & Kollmar, C. A chemical approach to the orbitals of organic polymers. *Macromolecules* **24,** 3725–3746 (1991).
2. Matthijs Cox. Magnetism and Molecular Materials - Investigating magnetic field effects in organic semiconductors. (Eindhoven University of Technology, 2015).
3. Conwell, E. M. Impurity Band Conduction in Germanium and Silicon. *Phys. Rev.* **103,** 51–61 (1956).
4. Mott, N. F. ON THE TRANSITION TO METALLIC CONDUCTION IN SEMICONDUCTORS. *Can. J. Phys.* **34,** 1356–1368 (1956).
5. Miller, A. & Abrahams, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.* **120,** 745–755 (1960).
6. Pasveer, W. F. *et al.* Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **94,** (2005).
7. Langevin, M. Recombinaison et diffusion des ions gazeux. *J. Phys. Théorique Appliquée* **4,** 322–333 (1905).
8. Kondakov, D. Y., Sandifer, J. R., Tang, C. W. & Young, R. H. Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss. *J. Appl. Phys.* **93,** 1108 (2003).
9. Kuik, M., Koster, L. J. A., Wetzelaer, G. A. H. & Blom, P. W. M. Trap-Assisted Recombination in Disordered Organic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **107,** (2011).
10. Walker, A. B. Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices. *J. Phys.: Condens. Matter* **14,** (2002).
11. Vissenberg, M. C. J. M. & Blom, P. W. M. Transient hole transport in poly(-p-phenylene vinylene) LEDs. *Synth. Met.* **102,** 1053–1054 (1999).

12. Bässler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Status Solidi B* **175,** 15–56 (1993).
13. Emtage, P. R. & O'Dwyer, J. J. Richardson-Schottky Effect in Insulators. *Phys. Rev. Lett.* **16,** 356–358 (1966).
14. Montero, J. M., Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Bolink, H. J. & Barea, E. M. Interpretation of capacitance spectra and transit times of single carrier space-charge limited transport in organic layers with field-dependent mobility. *Phys. Status Solidi A* **204,** 2402–2410 (2007).
15. Leighton, P. A. Electronic Processes in Ionic Crystals (Mott, N. F.; Gurney, R. W.). *J. Chem. Educ.* **18,** 249 (1941).
16. Murgatroyd, P. N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *J. Phys. Appl. Phys.* **3,** 151–156 (1970).
17. Weiser, K. Current Injection in Solids. Murray A. Lampert and Peter Mark. Academic Press, New York, 1970. xiv, 354 pp., illus. $18. Electrical Science series. *Science* **170,** 966–967 (1970).
18. Schulten, K. & Wolynes, P. G. Semiclassical description of electron spin motion in radicals including the effect of electron hopping.
19. Nguyen, T. D. *et al.* Isotope effect in spin response of π-conjugated polymer films and devices. *Nat. Mater.* **9,** 345–352 (2010).
20. McCamey, D. R. *et al.* Hyperfine-field-mediated spin beating in electrostatically bound charge carrier pairs. *Phys. Rev. Lett.* **104,** 17601 (2010).
21. Lee, S.-Y. *et al.* Tuning Hyperfine Fields in Conjugated Polymers for Coherent Organic Spintronics. *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 2019–2021 (2011).

22. Kalinowski, J., Cocchi, M., Di Marco, P. & Fattori, V. Comment on 'Control of magnetic-field effect on electro-luminescence in Alq[sub 3]-based organic light emitting diodes' [Appl. Phys. Lett. 88, 123501 (2006)]. *Appl. Phys. Lett.* **94,** 166104 (2009).
23. Francis, T. L., Mermer, ö, Veeraraghavan, G. & Wohlgenannt, M. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J. Phys.* **6,** 185–185 (2004).
24. Mermer, ö. *et al.* Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B* **72,** (2005).
25. Sheng, Y. *et al.* Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **74,** (2006).
26. Bloom, F. L., Wagemans, W., Kemerink, M. & Koopmans, B. Correspondence of the sign change in organic magnetoresistance with the onset of bipolar charge transport. *Appl. Phys. Lett.* **93,** 263302 (2008).
27. Bobbert, P. A., Nguyen, T. D., van Oost, F. W. A., Koopmans, B. & Wohlgenannt, M. Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.* **99,** (2007).
28. Zhang, D. *et al.* Time-Resolved EPR and Fourier Transform EPR Study of Triplet C60. Determinations of T1 and the 13C Hyperfine Coupling Constant. *J. Phys. Chem* **97,** (1993).
29. *Organic spintronics*. (CRC Press/Taylor & Francis, 2010).
30. Nguyen, T. D., Sheng, Y., Rybicki, J. & Wohlgenannt, M. Magnetic field-effects in bipolar, almost hole-only and almost electron-only tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum devices. *Phys. Rev. B* **77,** (2008).
31. Wang, F. J., Bässler, H. & Valy Vardeny, Z. Magnetic Field Effects in π -Conjugated Polymer-Fullerene Blends: Evidence for Multiple Components. *Phys. Rev. Lett.* **101,** (2008).

32. Kalinowski, J., Cocchi, M., Virgili, D., Di Marco, P. & Fattori, V. Magnetic field effects on emission and current in Alq3-based electroluminescent diodes. *Chem. Phys. Lett.* **380,** 710–715 (2003).
33. Hu, B. & Wu, Y. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat. Mater.* **6,** 985–991 (2007).
34. Majumdar, S. *et al.* Role of electron-hole pair formation in organic magnetoresistance. *Phys. Rev. B* **79,** (2009).
35. Desai, P. *et al.* Magnetoresistance and efficiency measurements of Al q 3 -based OLEDs. *Phys. Rev. B* **75,** (2007).
36. Prigodin, V. N., Bergeson, J. D., Lincoln, D. M. & Epstein, A. J. Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors. *Synth. Met.* **156,** 757–761 (2006).
37. Bergeson, J. D., Prigodin, V. N., Lincoln, D. M. & Epstein, A. J. Inversion of Magnetoresistance in Organic Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **100,** (2008).
38. Desai, P., Shakya, P., Kreouzis, T. & Gillin, W. P. Magnetoresistance in organic light-emitting diode structures under illumination. *Phys. Rev. B* **76,** (2007).
39. Kersten, S. P., Schellekens, A. J., Koopmans, B. & Bobbert, P. A. Magnetic-Field Dependence of the Electroluminescence of Organic Light-Emitting Diodes: A Competition between Exciton Formation and Spin Mixing. *Phys. Rev. Lett.* **106,** (2011).
40. Bussac, M. N. & Zuppiroli, L. Bipolaron singlet and triplet states in disordered conducting polymers. *Phys. Rev. B* **47,** 5493–5496 (1993).
41. Wagemans, W., Bloom, F. L., Bobbert, P. A., Wohlgenannt, M. & Koopmans, B. A two-site bipolaron model for organic magnetoresistance. *J. Appl. Phys.* **103,** 07F303 (2008).
42. Kalinowski, J. *et al.* Quenching effects in organic electrophosphorescence. *Phys. Rev. B* **66,** (2002).

43. Reineke, S., Walzer, K. & Leo, K. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters. *Phys. Rev. B* **75,** (2007).

44. Hertel, D. & Meerholz, K. Triplet-Polaron Quenching in Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B* **111,** 12075–12080 (2007).

45. Ern, V. & Merrifield, R. E. Magnetic Field Effect on Triplet Exciton Quenching in Organic Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **21,** 609–611 (1968).

46. Wagemans, W. *et al.* THE MANY FACES OF ORGANIC MAGNETORESISTANCE. *SPIN* **1,** 93–108 (2011).

47. Song, J. Y., Stingelin, N., Drew, A. J., Kreouzis, T. & Gillin, W. P. Effect of excited states and applied magnetic fields on the measured hole mobility in an organic semiconductor. *Phys. Rev. B* **82,** (2010).

48. Baldo, M. A. & Forrest, S. R. Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer. *Phys. Rev. B* **62,** 10958–10966 (2000).

49. Cölle, M. & Gärditz, C. Phosphorescence of aluminum tris(quinoline-8-olate). *Appl. Phys. Lett.* **84,** 3160 (2004).

50. Johnson, R. C. & Merrifield, R. E. Effects of Magnetic Fields on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. B* **1,** 896–902 (1970).

51. Merrifield, R. E. Theory of Magnetic Field Effects on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons. *J. Chem. Phys.* **48,** 4318 (1968).

52. Tutiŝ, E., Berner, D. & Zuppiroli, L. Internal electric field and charge distribution in multilayer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **93,** 4594 (2003).

53. Chung, D.-H. *et al.* Frequency-dependent response in ITO/Alq3/Al organic light-emitting diodes. *Curr. Appl. Phys.* **4,** 543–546 (2004).

54. Ahn, J. H., Lee, J.-U. & Kim, T. W. Impedance characteristics of ITO/Alq3/Al organic light-emitting diodes depending on temperature. *Curr. Appl. Phys.* **7,** 509–512 (2007).

55. Ahn, J. H. *et al.* Dielectric properties depending on frequency in organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films* **516,** 2626–2629 (2008).
56. Petty, M. . *et al.* Application of impedance spectroscopy to the study of organic multilayer devices. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **171,** 159–166 (2000).
57. Nunes Neto, O. Técnicas Avançadas para Caracterização de Processos de Transporte Dependente do Spin. (Faculdade de Ciências (UNESP), 2012).
58. Augusto Batagin Neto. Simulação de propriedades espectroscópicas e estruturais de materiais orgânicos para a aplicação em dispositivos. (UNESP, 2013).
59. van Mensfoort, S. L. M. & Coehoorn, R. Effect of Gaussian disorder on the voltage dependence of the current density in sandwich-type devices based on organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **78,** (2008).
60. Szymanski, M. Z., Kulszewicz-Bajer, I., Faure-Vincent, J. & Djurado, D. Comparison of simulations to experiment for a detailed analysis of space-charge-limited transient current measurements in organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **85,** (2012).
61. KNAPP, E. Numerical Methods for Comprehensive Characterization of Charge Transport in Organic Light-Emitting Devices. (2013).
62. Roichman, Y. & Tessler, N. Generalized Einstein relation for disordered semiconductors—implications for device performance. *Appl. Phys. Lett.* **80,** 1948 (2002).
63. Coehoorn, R., Pasveer, W. F., Bobbert, P. A. & Michels, M. A. J. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder. *Phys. Rev. B* **72,** (2005).
64. Ruhstaller, B. *et al.* Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **89,** 4575 (2001).
65. Scharfetter, D. L. & Gummel, H. K. Large-signal analysis of a silicon Read diode oscillator. *IEEE Trans. Electron Devices* **16,** 64–77 (1969).

66. Laux, S. E. Techniques for small-signal analysis of semiconductor devices. *IEEE Trans. Electron Devices* **32,** 2028–2037 (1985).

67. Wagemans, W., Janssen, P., van der Heijden, E. H. M., Kemerink, M. & Koopmans, B. Frequency dependence of organic magnetoresistance. *Appl. Phys. Lett.* **97,** 123301 (2010).

68. Wang, F. *et al.* Frequency dependence of organic magnetoresistance. *Synth. Met.* **161,** 622–627 (2011).

69. Janssen, P. *et al.* On the role of minority carriers in the frequency dependence of organic magnetoresistance. *Synth. Met.* **161,** 617–621 (2011).

70. Desai, P., Shakya, P., Kreouzis, T. & Gillin, W. P. The role of magnetic fields on the transport and efficiency of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) based organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **102,** 73710 (2007).

71. Agranovich, V. M. *et al.* Charged Frenkel excitons in organic crystals. *Chem. Phys.* **272,** 159–169 (2001).

72. Bloom, F. L., Kemerink, M., Wagemans, W. & Koopmans, B. Sign Inversion of Magnetoresistance in Space-Charge Limited Organic Devices. *Phys. Rev. Lett.* **103,** (2009).

73. 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. *Synth. Met.* **160,** 317–319 (2010).

74. Gommans, H. H. P., Kemerink, M. & Janssen, R. A. J. Negative capacitances in low-mobility solids. *Phys. Rev. B* **72,** (2005).

75. Djidjou, T. K., Basel, T. & Rogachev, A. Admittance spectroscopy study of polymer diodes in small magnetic fields. *J. Appl. Phys.* **112,** 24511 (2012).

76. Djidjou, T. K., Basel, T. & Rogachev, A. Magnetic-field dependent differential capacitance of polymer diodes. *Appl. Phys. Lett.* **101,** 93303 (2012).

77. 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. *Appl. Phys. Lett.* **97,** 73301 (2010).

Apêndice: Estudo de Processos de Geração e Transferência de Carga em Materiais Orgânicos

1. Estudo de Processos de Geração e Transferência de Cargas em Materiais Orgânicos

Esta Seção da Tese compreende o Estudo de Processos de Geração e Transferência de Carga em Corantes Cianinas, os quais constituem materiais promissores para aplicações em células solares com absorção no infravermelho. Como técnica de caracterização utilizou-se a Ressonância de Spin Eletrônico induzida por Luz (L-ESR do inglês). Estudos empregando blendas dos corantes com o polímero MEH-PPV e com fulereno (C_{60}) foram realizados a fim de avaliar, respectivamente, o caráter aceitador e doador de elétrons das cianinas.

Esta seção da Tese está representada como "atividades de pesquisa extra" uma vez que o referido estudo era integrante de um estudo maior. O presente autor desta Tese desenvolveu diferentes dispositivos baseados nos corantes cianinas junto ao Instituto Empa (na Suíça) coordenado pelo Prof. Frank Nuesch, onde o objetivo principal seria o estudo dos Processos Dependentes de Spin ocorridos nesses dispositivos empregando-se a técnica de Ressonância Magnética Detectada Eletricamente. Contudo, devido a problemas técnicos ocorrido com o espectrômetro de ESR, o qual ficou inoperante por dois anos, as atividades de pesquisa referentes a este projeto foram interrompidas.

2. Introdução às técnicas de caracterização

2.1. Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)

A Ressonância de Spin Eletrônico (ESR em inglês) trata-se de uma técnica espectroscópica voltada para o estudo de materiais que possuem elétrons desemparelhados, tais como: radicais livres, espécies iônicas, materiais com elétrons aprisionados por defeitos (estados localizados de energia), etc., de forma a evidenciar detalhes sobre o ambiente químico e magnético onde tais espécies estão localizadas [1,2,3,4,5].

Esta técnica se baseia na absorção da radiação eletromagnética, usualmente na região de frequência de micro-ondas, por uma amostra paramagnética que se encontra na presença de um campo magnético externo. A aplicação deste campo magnético externo promove o desdobramento dos níveis paramagnéticos com diferentes estados de spin (Efeito Zeeman) [1,2,3].

Num instrumental de ESR, normalmente mantém-se a frequência de micro-ondas fixa e varia-se o campo magnético, tal que, quando a diferença de energia entre os estados de spin gerada pela aplicação do campo magnético coincidir com a energia da micro-ondas (*hv*) ocorrerão os processos de absorção e emissão estimuladas configurando o fenômeno denominado de Ressonância de Spin Eletrônico [1,2,3].

Numa abordagem quântico-clássica, pode-se considerar que em decorrência do momento angular do elétron relaciona-se uma identidade denominada momento magnético eletrônico $(\vec{\mu}_e)$. Este, resulta-se da soma vetorial do momento angular orbital $(\vec{l})$ com o momento de spin $(\vec{s})$ do elétron, de acordo com a **Equação 1**.

$$\vec{\mu}_e = \left(\vec{l} + g\vec{s}\right)\mu_B \qquad (1)$$

onde g é o fator de desdobramento espectroscópico do elétron (para o elétron livre g_e = 2,002319), μ_B é a constante denominada magnéton de Bohr, dada por $\left(|e|\hbar/2m_e\right)$, em que, $|e|$ é o módulo da carga eletrônica, (m_e) é a massa do elétron e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π .

Em um material multi-eletrônico, composto por diferentes átomos, o modelo mais comum que relaciona todas as interações dos momentos angulares (orbital e spin) é o acoplamento de Russell-Saunders [1,2,3]. Este modelo se baseia no momento angular orbital total $\vec{L}$, definido como a soma de todos os momentos angulares orbitais do material $\left(\vec{l}_1,\vec{l}_2,\vec{l}_3,...,\vec{l}_n\right)$. Da mesma forma, o momento angular de spin total $\vec{S}$ é dado pela soma de todos os momentos angulares de spins eletrônicos $\left(\vec{s}_1,\vec{s}_2,\vec{s}_3,...,\vec{s}_n\right)$. Portanto, o momento magnético eletrônico total $\vec{\mu}$ de um sistema multi-eletrônico é resultante da associação entre os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ conforme a **Equação 2** [1,2,3].

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \qquad (2)$$

onde $\vec{\mu}_L$ representa o momento magnético orbital e $\vec{\mu}_S$ representa o momento magnético de spin.

Os momentos magnéticos totais, orbital e de spin, associam-se cada qual para o seu respectivo momento angular orbital total e de spin total, de acordo com as Equações 3 e 4, respectivamente. O sinal negativo, devido à carga do elétron, indica que os vetores se encontram em oposição de sentido [1,2,3].

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B\vec{L} \qquad (3)$$

$$\vec{\mu}_S = -g\mu_B\vec{S} \tag{4}$$

Seguindo a mesma lógica, pode-se então descrever um vetor momento angular total $\vec{J}$ como resultante da soma dos vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$, dada pela **Equação 5**.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{5}$$

Este vetor $\vec{J}$ descreve o chamado acoplamento spin-órbita dado entre $\vec{S}$ e $\vec{L}$, o qual se associa uma energia de acoplamento spin-órbita descrita pela **Equação 6**.

$$H_{LS} = \lambda\vec{L}\cdot\vec{S} \tag{6}$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita e H_{LS} é o Hamiltoniano do acoplamento spin-órbita.

A presença de um campo magnético externo H resulta em uma energia de acoplamento junto ao momento magnético eletrônico $\vec{\mu}$ o que leva à separação dos níveis de energia dos spins eletrônicos [1,2,3] (anteriormente degenerados), conforme mostrado nas **Equações 7** e **8**.

$$E = -\vec{\mu}\cdot\vec{H} \tag{7}$$

$$E = -\vec{\mu}\cdot\vec{H} = -\left(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S\right)\cdot\vec{H} = -\mu_B\left(\vec{L} + g\vec{S}\right)\cdot\vec{H} \tag{8}$$

Geralmente, devido à baixa simetria espacial/orbital encontrada em sistemas moleculares com átomos leves, tem-se que a contribuição do momento angular orbital na energia é desprezível (em média zero), o que leva também a um insignificante acoplamento spin-órbita, tal que o momento magnético angular total deve-se principalmente ao momento angular de spin [1,2,3], como descrito na **Equação 9**.

$$E = -g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \qquad (9)$$

No entanto, mesmo que pequena, há uma interação spin-órbita, ocasionando um desvio no valor do fator g com relação ao valor do elétron livre ($\Delta g = g - g_e$) provocado pela contribuição orbital. Para sistemas contendo metais de transição que apresentam um forte acoplamento spin-órbita, observa-se um grande desvio Δg. Para sistemas moleculares orgânicos, observa-se um desvio de Δg bem pequeno, pois há uma fraca interação spin-órbita. Esses desvios de Δg podem fornecer informações estruturais e sobre o ambiente em que o spin está localizado [1,2,3].

Para sistemas contendo apenas 1 elétron desemparelhado (sistemas com fraca interação spin-spin), a presença de um campo magnético provoca o desdobramento dos níveis de energia do spin (quebra da degenerescência) em questão em dois estados, α (spin up) e β (spin down), dado por $m_s = \pm 1/2$, sendo m_s a projeção de spin na direção do campo magnético aplicado[1,2,3]. Este desdobramento é ilustrado na **Figura 2.1**.

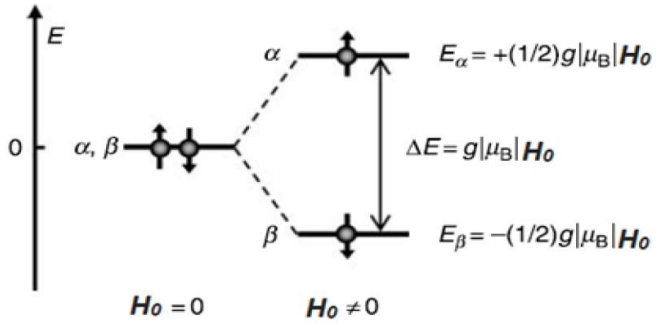


Figura 2.1: Efeito Zeeman. Desdobramento do nível de energia de um spin eletrônico devido à aplicação de um campo magnético externo H_0.

Sendo assim, existirão dois níveis de energia com valores distintos, como mostrado na **Equação 10** e ilustrado na **Figura 2.1**.

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} g\mu_B H \tag{10}$$

A diferença entre estes níveis de energia (**Equação 11**) é a mesma que ditará as transições entre os estados de spin durante a condição de ressonância magnética,

$$\Delta E = h\nu = g \mid \mu_B \mid H_0 \tag{11}$$

Onde, *v* é a frequência da radiação aplicada sobre a amostra e *h* a constante de Planck.

Nos experimentos de ESR, a transição eletrônica entre os níveis de energia é obtida com a aplicação da radiação de micro-ondas (normalmente) onde o seu campo

magnético oscilante $\vec{H}_1$ se encontra perpendicular ao campo magnético aplicado H_0 (responsável pelo desdobramento Zeeman). A condição de ressonância magnética, onde os processos de absorção e emissão estimuladas ocorrem se dá quando a condição dada pela **Equação 11** é respeitada, essa descreve a equação fundamental da espectroscopia de ESR.

Com relação à população de spin de um sistema, tem-se que a razão entre o número de spins *up* (N_+) e *down* (N_-) segue uma distribuição de Boltzmann, a qual é dependente da temperatura absoluta (T)[1,2,3]. Conforme descrita na **Equação 12**, onde k_B é a constante de Boltzmann.

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{-\Delta E / k_B T} \qquad (12)$$

Na ausência de um campo magnético externo, os níveis de energia dos spins são degenerados. Ao se aplicar um campo magnético ao sistema, estes níveis sofrem o desdobramento Zeeman e, pela distribuição de Boltzmann, tem-se que no equilíbrio térmico com o ambiente há um pequeno excesso da população de spins no estado de menor energia. Se o sistema entra em ressonância (com os processos de absorção e emissão estimuladas ocorrendo), então a intensidade da absorção será maior que o da emissão (**Figura 2.2-I**). Se este sistema de spin tiver um fraco acoplamento com a rede, ocorrerá o fenômeno de saturação, uma vez que o processo de relaxação spin-rede não é eficiente, nesta configuração não se tem sinal de ESR, porque as intensidades da absorção e emissão são iguais (**Figura 2.2-II**). Por outro lado, quando há um processo

de relaxação spin-rede eficiente, onde o sistema de spin troca energia para com o ambiente ao seu redor, ele consegue assim retornar ao seu estado inicial no equilíbrio térmico e um sinal de ESR pode ser constantemente observado, uma vez que a intensidade da absorção será sempre maior que o da emissão (**Figura 2.2-III**) [1,2,3].

Neste sentido, nos experimentos de ESR é necessário fazer um estudo preliminar do sistema a ser medido para que não ocorra uma saturação do sinal de ESR devido o emprego de potências de micro-ondas excessivamente altas. Geralmente são realizadas várias medidas em diferentes potências de micro-ondas onde se avalia o efeito da intensidade do sinal de ESR. Em sistemas com tempos de relaxação de spin curtos, se observa uma saturação do sinal apenas com potências de micro-ondas relativamente altas. Já para sistemas onde o tempo de relaxação de spin é mais longo, potências de micro-ondas bem menores podem provocar uma rápida saturação do sinal [1,2,3]. Um exemplo prático é o estudo de um sistema com duas espécies paramagnéticas diferentes e que apresentam sinais de ESR sobrepostos. Caso o tempo de relaxação de spin de cada espécie paramagnética seja diferente, é possível fazer um estudo seletivo aplicando diferentes potências de micro-ondas. Com o aumento da potência de micro-ondas, um sinal entrará no seu regime de saturação enquanto o outro não. Já com potências de micro-ondas baixas, ambos os sinais estarão fora do regime de saturação, e assim, o sinal de ESR observado poderá ser resultante da sobreposição dos sinais das duas espécies paramagnéticas.

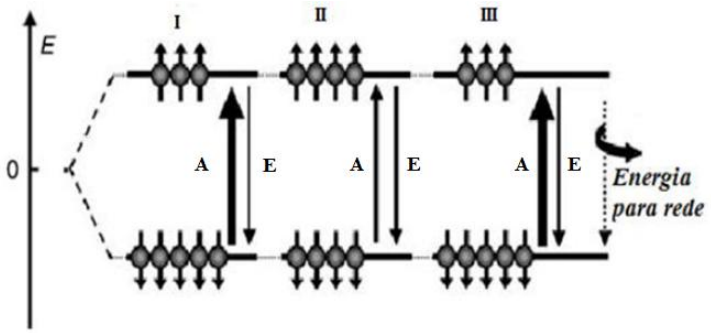


Figura 2.2: Uma coleção de spins na presença de um campo magnético. As populações de spin relacionadas aos estados (N_+) e (N_-) estão representadas pelos spins (para cima) e (para baixo), respectivamente. Também, tem-se que A e E representam a absorção e a emissão estimuladas, onde as suas intensidades são representadas pela magnitude das setas que as acompanha. **(I)** A absorção é mais eficiente do que a emissão devido à diferença de população inicial, correspondendo para o equilíbrio térmico com a rede. **(II)** O fenômeno de saturação com os dois níveis igualmente populados ocorre quando a transferência de energia para a rede não é eficiente. Neste caso, nenhum sinal de ESR pode ser observado. **(III)** A transferência de energia do sistema de spin para a rede (relaxação spin-rede) indicada pela seta tracejada reestabelece a diferença de população inicial.

2.2 Ressonância de Spin Eletrônico na presença de Luz (LESR em inglês)

A Ressonância de Spin Eletrônico induzida por Luz (LESR) consiste da técnica de ESR com o adicional que uma luz é incidida sobre a amostra de estudo de maneira a promovê-la a um estado eletrônico excitado e, dependendo das interações a que esses sistemas estão submetidos, poderão ocorrer processos como o de transferência de cargas. Como exemplo, um material orgânico que não possui elétrons desemparelhados não apresenta sinal na ESR, no entanto, é possível através da excitação óptica promover elétrons dos HOMOs para os LUMOs das moléculas, gerando um éxciton, por exemplo. Se esse éxciton se difundir pelo material até encontrar uma barreira energética favorável, a transferência de carga ocorrerá podendo originar pólarons, radicais, etc., os

quais podem passar a ter sinal na ESR. Essa técnica é bastante interessante, pois, em princípio, amostras que são inativas à ESR podem passar a ter respostas sob a técnica de LESR.

De maneira genérica, podemos considerar uma blenda constituída por dois materiais orgânicos. Devido à incidência de fótons com energia maior que a energia do gap do sistema orgânico doador (D, doador), esta levará à formação de éxcitons singletos (*D**) sobre o mesmo. Esses éxcitons por difusão poderão cobrir toda a vizinhança do sistema orgânico aceitador (A, aceitador), formando éxcitons mais estendidos, $D^* + A \rightarrow (D + A)^*$, na blenda. No próximo estágio, a transferência de carga é iniciada $(D + A)^* \rightarrow (D^{\delta+} + A^{\delta-})^*$, e os éxcitons são reorganizados entre os complexos doador-aceitador, os quais, então, colapsam entre os pares de radicais, $(D^{\delta+} + A^{\delta-})^* \rightarrow (D^{+\bullet} + A^{-\bullet})$, devido a uma relaxação estrutural. Normalmente, os pólarons relacionados aos buracos $D^{+\bullet}$ possuem uma alta mobilidade no material orgânico, tal que os pares de radicais são finalmente separados em dois portadores de spins independentes, $(D^{+\bullet} + A^{-\bullet}) \rightarrow D^{+\bullet} - A^{-\bullet}$ [6].. Ambos os spins possuem estado ½ e podem ser detectados sob a LESR.

Desta forma, a LESR trata-se de uma técnica de caracterização de extrema relevância para o presente estudo, uma vez que se podem estudar os principais processos das células solares como a foto-excitação e a transferência de cargas.

Na literatura é possível encontrar alguns estudos de materiais orgânicos semicondutores para aplicações em células solares através da técnica de LESR. Dentre estes materiais podem-se citar os mais comuns: PPV e seus derivados; P3HT e C_{60} e seus derivados [4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22].

Como o C_{60} é um excelente aceitador de elétrons, sendo capaz de receber até seis elétrons, ele é muito utilizado como camada aceitadora em células solares. Estudos de

LESR para o C_{60} mostram que seus radicais iônicos podem apresentar linhas com diferentes fatores g [17,18,19,20,21,22,23]. Para as várias valências dos íons C_{60} valores do fator g foram determinados por Kukolich e Huffman [18], Dubois *et al*. [19] e Kempinski e Stankowski [20]. Conforme os dados apresentados na **Tabela 2.1**:

Tabela 2.1 - Fator g de sinais de ESR atribuídos aos íons de C_{60}.

		Kukolich *et al.*	Dubois *et al.*	Kempinski *et al.*
Anions	$(C_{60})^{5-}$	g = 2,0014	g = 2,0020	
	$(C_{60})^{3-}$	g = 2,0009		g = 2,0014
	$(C_{60})^{2-}$		g = 2,0000	
	$(C_{60})^{1-}$	g = 2,0006	g = 1.9980	g = 1,9998
Cátion	$(C_{60})^{1+}$	g = 2,0030	g = 2,0030	g = 2,0025

Conforme se observa na **Tabela 2.1** o valor de *g* para a espécie $(C_{60})^{1+}$ é maior em comparação com os das espécies aniônicas e, para as espécies aniônicas, quanto menor a sua valência menor foi o valor do fator *g* encontrado.

Também é conhecido que o C_{60} pode sofrer oxidação formando o $C_{120}O$. Paul *et al.* [22] observou um sinal de ESR estreito (da ordem de 0,1 e 0,2 mT) o qual associou-se a esta espécie. Este processo de oxidação pode ter influências significativas sobre os processos de transferência de carga entre os compostos de uma célula solar orgânica.

3. Corantes Cianinas

Os corantes à base de cianinas são materiais semicondutores orgânicos e de cadeia polimetil catiônicos. Eles possuem estrutura linear onde ligações π-conjugadas se ligam a átomos de nitrogênio em suas extremidades. Os corantes cianinas possuem diversas propriedades de interesse, como por exemplo, fácil modificação do comprimento de conjugação durante sua síntese, proporcionando diferentes regiões de absorbância (desde o UV até o infravermelho). Além disso, possuem um alto coeficiente de absorção óptico [24] e podem modificar as suas propriedades por meio da introdução de diferentes contra-íons negativos, os quais neutralizam a carga global desse sistema.

Os corantes cianinas são utilizados há mais de um século e possuem diversas estruturas. Dentre as principais aplicações, destaca-se a utilização na indústria fotográfica [25]. Contudo, uma área que vem atraindo interesse nos últimos anos é a de dispositivos fotovoltaicos e fotocondutores [26,27,28] devido às suas interessantes propriedades ópticas que podem ser modificadas de acordo com as necessidades. A propriedade mais interessante é a facilidade de modificação do comprimento de absorção óptico, o qual pode variar desde o infravermelho próximo até o ultravioleta, proporcionando uma grande faixa de operação para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, por exemplo. Contudo, apesar de terem várias características atraentes, os corantes também têm alguns problemas, como uma baixa condutividade elétrica e sofrem degradação quando em contato com oxigênio, umidade e também sob a ação da luz [29].

Para dispositivos fotovoltaicos, feitos com blendas de corantes cianinas e polímero MEH-PPV, é observado que o corante tem papel de aceitador de elétrons

[30,31]. Por outro lado, dispositivos feitos com blendas de corantes com o fulereno C_{60} ou seus derivados, o corante tem papel de doador de elétrons [32,33,34,35,36,29,37]. Assim um estudo dos corantes atuando tanto como doador de elétrons, quando como aceitador de elétrons pode trazer diversas informações relevantes para a fabricação de melhores dispositivos.

Apesar de terem diversos estudos utilizando os corantes em dispositivos fotovoltaicos, um estudo mais aprofundado a respeito dos processos de geração e transferência de cargas nesses dispositivos e entre esses materiais ainda é escasso. Deste modo, este estudo buscou contribuir com a compreensão dos mecanismos de geração e transporte de cargas fotogeradas em blendas desses materiais e, assim, contribuir para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Para os estudos de ESR e LESR foram utilizados os materiais empregados nas camadas ativas de células fotovoltaicas orgânicas a fim de se avaliar os processos de geração e transferência de cargas. Foram estudados os corantes derivados de cianina: 1-Etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro- 3,3-dimeti l-2H- indol-2- ilideno) -1-propenil] -3,3 – dimetil -3H -indolium hexafluorofosfato, abreviado como **Cy3 PF_6** ; e o 1-Etil-2-[3-(1-etil-1,3-dihidro -3, 3 - dimetil - 2H - indol - 2 - ilideno) -1-propenil]- 3,3 -dimetil- 3H - indolium TRISPHAT, abreviado como **Cy3 Trisphat**. Estes corantes foram sintetizados e/ou polimerizados pelo Dr. Thomas Geiger do Grupo de Polímeros Funcionais do "Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA)", em Dübendorf, Suíça. Além deles foram utilizados o polímero poly(2-metoxi-5(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (**MEH-PPV**) com peso molecular entre 40.000 e 70.000 e o fulereno (**C_{60}**) com 99,5% de pureza. A **Figura 4.1** apresenta as estruturas químicas dos materiais mencionados.

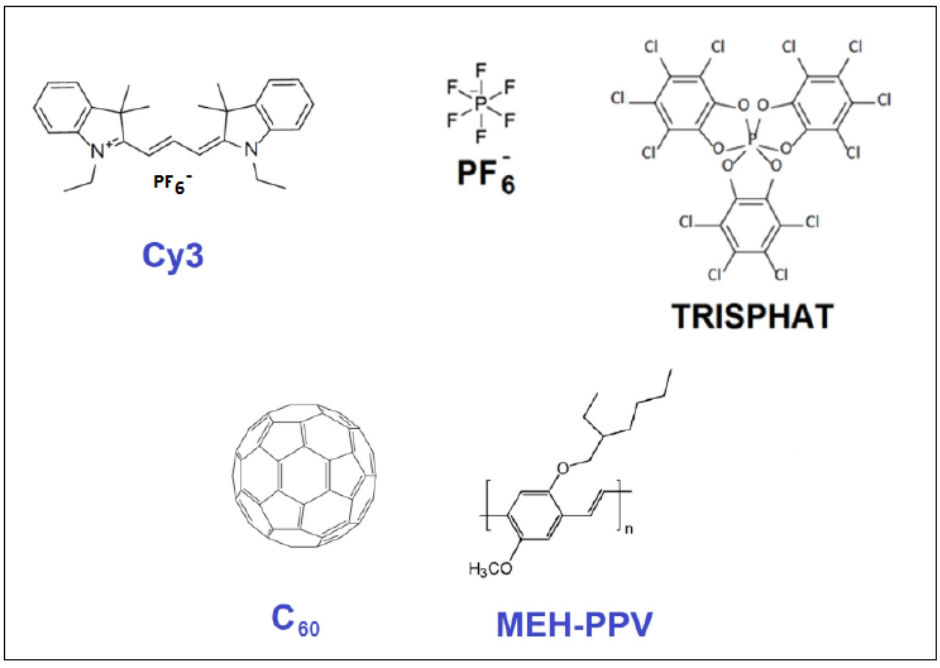


Figura 4.1: Estrutura química dos materiais empregados neste estudo.

Por meio da **Figura 4.2** é possível observar os níveis de energia para estes materiais orgânicos estudados. Nota-se que dependendo da escolha do material, MEH-PPV ou C_{60}, na qual serão feitas as blendas, o corante poderá atuar como doador ou aceitador de elétrons. Espera-se que o corante receba elétrons em uma blenda com o MEH-PPV e que doe elétrons em uma blenda com o C_{60}.

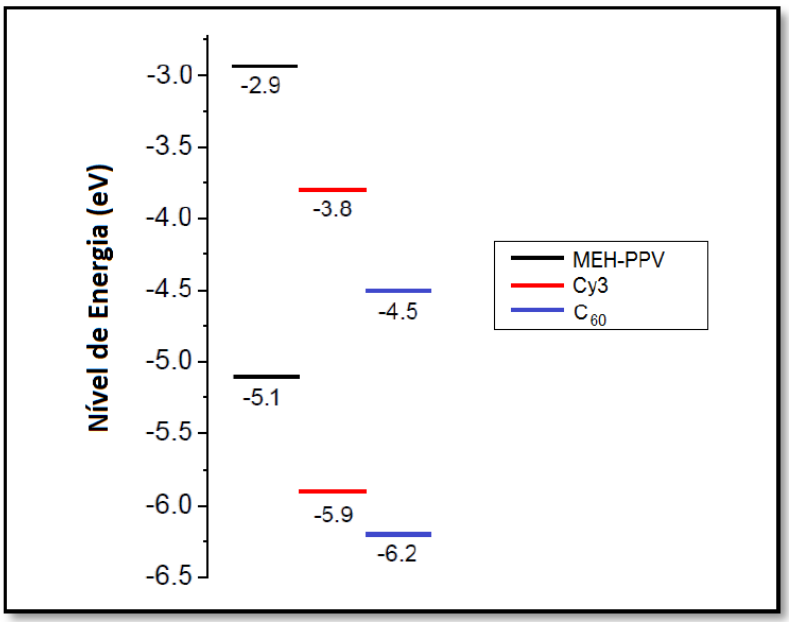


Figura 4.2: Níveis de energia (HOMO e LUMO) dos materiais orgânicos empregados neste estudo.

4.2. Preparação das amostras

Para evitar degradação ou contaminação, todas as amostras foram mantidas dentro de uma glovebox MBraum, que opera sob atmosfera de N_2 com concentração de oxigênio e H_2O abaixo de 0,1 ppm. As amostras foram utilizadas sem uma prévia preparação, ou seja, não foi realizado qualquer processo químico ou purificação. As amostras de cada material, ainda dentro da glovebox, foram pesadas em uma balança analítica eletrônica Shimadzu AY220 com precisão de 0,1 mg. Em seguida foram

colocadas dentro dos tubos de quartzo para ESR, os quais foram selados com cola epóxi para evitar contaminação por oxigênio e umidade. Todas as blendas estudadas foram preparadas na proporção de 1:1 em massa.

Para a dissolução do corante Cy3-PF_6 com C_{60} ou MEH-PPV foi utilizado o solvente clorobenzeno. As soluções foram colocadas em frascos de vidro com tampa para evitar uma evaporação durante o processo de dissolução. Para a total dissolução, as soluções foram colocadas sob agitação por pelo menos 2 horas. Após isso, foram feitas películas com as blendas por gotejamento das soluções sobre substratos de vidro devidamente limpos. Os substratos foram colocados sob aquecimento de 40° C para se obter uma evaporação rápida do solvente com a finalidade de evitar processos de segregação de fases entre os compostos. Quando das amostras secas, estas foram removidas do substrato com o auxílio de uma espátula e colocadas nos tubos de ESR, os quais foram selados com cola epóxi.

4.3. Metodologia empregada na Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico

Para os estudos de ESR foi utilizado um espectrômetro de ressonância de spin eletrônico (Banda X), modelo Miniscope MS300 da empresa Magnettech. Ele varre campos magnéticos de 500 G até 4500 G, gera micro-ondas com potências de 100 µW até 50 mW e sua amplitude de modulação varia de 50 mG até 7 G. A frequência de micro-ondas gerada com valores de 9,3 até 9,55 GHz é monitorada por um frequencímetro da Agilent RF Frequency Counter 53181A que é acoplado ao Miniscope. Para se ter uma melhor precisão nos valores dos fatores g obtidos, utilizou-se um marcador padrão de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) com fator g bem definido em g = 2,0036.

Para algumas amostras foram realizadas medidas em diferentes temperaturas. Para isso utilizou-se o sistema de criogenia "Temperature Controller H02 Magnettech" acoplado ao Miniscope que pode controlar a temperatura da amostra desde 103 K até 473 K com precisão de 0,1 K. Também foram realizadas medidas em temperatura de nitrogênio líquido (77 K) utilizando um criostato apropriado, onde o tubo de ESR contendo a amostra de estudo se encontra em contato direto com nitrogênio líquido.

A respeito das medidas sob iluminação, LESR, foi utilizado um LED branco de alto brilho posicionado na janela lateral do Miniscope. De maneira que a luz gerada pelo LED incide diretamente sob a amostra a ser medida.

Para uma melhor análise dos espectros foram realizadas simulações empregando o software *EasySpin 4.5.5* [38] que é gratuito e disponível livremente e é implementado no pacote computacional *MATLAB (MathWorks, Inc)*. A partir dele é possível obter os principais parâmetros de cada espécie paramagnética, como por exemplo, os valores de fator g, largura de linha (ΔH_{pp}) e a área dos sinais. Para tal utilizou-se a função *Pepper* que se destina a medidas de ESR em onda contínua (ESR – CW) e para sistemas em pó, soluções resfriadas ou monocristais, uma vez que as medidas foram realizadas em baixa temperatura. Também considerou-se que os sistemas paramagnéticos correspondem a linhas isotrópicas.

5 . Resultados e Discussões

Na **seção 2** foi apresentada uma rápida introdução à técnica de LESR e também a respeito do mecanismo de Transferência de Cargas em materiais orgânicos, assim como trabalhos encontrados na literatura que suportam o presente estudo.

Medidas de LESR foram realizadas primeiramente para os corantes Cy3 Trisphat e Cy3 PF_6. Posteriormente foram realizadas medidas de LESR para as blendas (Cy3 PF_6:C_{60}) e (Cy3 PF_6;MEH-PPV), onde espera-se que o corante atue como sistema doador e aceitador de elétrons, respectivamente.

Em todos estes sistemas foi possível verificar através da LESR a ocorrência de centros paramagnéticos fotogerados, provavelmente oriundos de processos de transferência de carga. Neste sentido, esta técnica mostra-se de extrema relevância para a caracterização de sistemas fotovoltaicos, em que os processos de geração e de transferência de cargas são processos fundamentais.

5.1. ESR e LESR para os corantes Cy3 Trisphat e Cy3 PF_6

Inicialmente, sabendo que os corantes estudados, Cy3 Trisphat e Cy3 PF_6, em seus estados fundamentais não são paramagnéticos, era esperado que não apresentassem sinal de ESR. Estes corantes puros foram medidos sob iluminação de um LED branco, ou seja, condicionados a seus estados excitados e com provável transferência de cargas, em temperatura ambiente e também em 77K (N_2 líquido), no entanto, nenhum sinal de LESR pôde ser observado nestas condições.

Isto pode estar relacionado à baixa intensidade do sinal dos corantes, talvez abaixo da sensibilidade do equipamento, e/ou também porque para estas temperaturas,

os possíveis processos de transferência de cargas possam ser reversíveis e acontecerem de maneira muito rápida.

Deste modo, buscou-se verificar a presença de sinais de LESR em baixa temperatura, em 6,5 K, próxima à do He líquido. Estas medidas foram realizadas em um espectrômetro de Ressonância de Spin Eletrônico de onda contínua do Laboratório de Ressonância Magnética Eletrônica (IFSC/USP) junto ao Prof. Cláudio José Magon em virtude da possibilidade da medição de ESR em baixas temperaturas (até He líquido). As medidas foram realizadas apenas para o corante Cy3 Trisphat em 6,5K onde observou-se um sinal de LESR.

Primeiramente realizou-se a medida de ESR da amostra no escuro. A amostra teve contato com a luz ambiente somente até ser fixada dentro do espectrômetro de ESR. Na sequência, abaixou-se a temperatura até 6,5K e realizaram-se as medidas.

Para as medidas de LESR a amostra se encontrou alocada dentro do espectrômetro de ESR e foi iluminada por um LED branco através de uma janela óptica por cerca de 30 minutos em temperatura ambiente. Sem interromper a iluminação deu-se início ao processo de criogenia até alcançar a temperatura de 6,5 K, decorrendo em torno de 30 minutos. Posteriormente, foram realizadas diversas medidas de ESR mantendo-se o LED sempre operante (LESR) até encontrar bons parâmetros e realizar a medida final. No total a amostra ficou exposta à luz por mais de 1,3 horas.

Na **Figura 5.1(A)** pode-se verificar com clareza a ocorrência de centros paramagnéticos fotogerados resultantes de processos de transferência de carga. Na região em torno de 339 mT percebe-se que aparentemente duas linhas aumentam suas intensidades de maneira significativa quando na presença de luz. Também se observa a presença de sinais com larguras de linha bem maiores na região de 333 mT, no entanto, tais sinais parecem não sofrer variações significativas quando sob iluminação, ou seja,

parecem resultar de espécies paramagnéticas permanentes (não foto-induzidas). Tais explanações podem ser mais bem visualizadas no espectro da diferença (Espectro Iluminado subtraído do Espectro no Escuro) na **Figura 5.1(B)**.

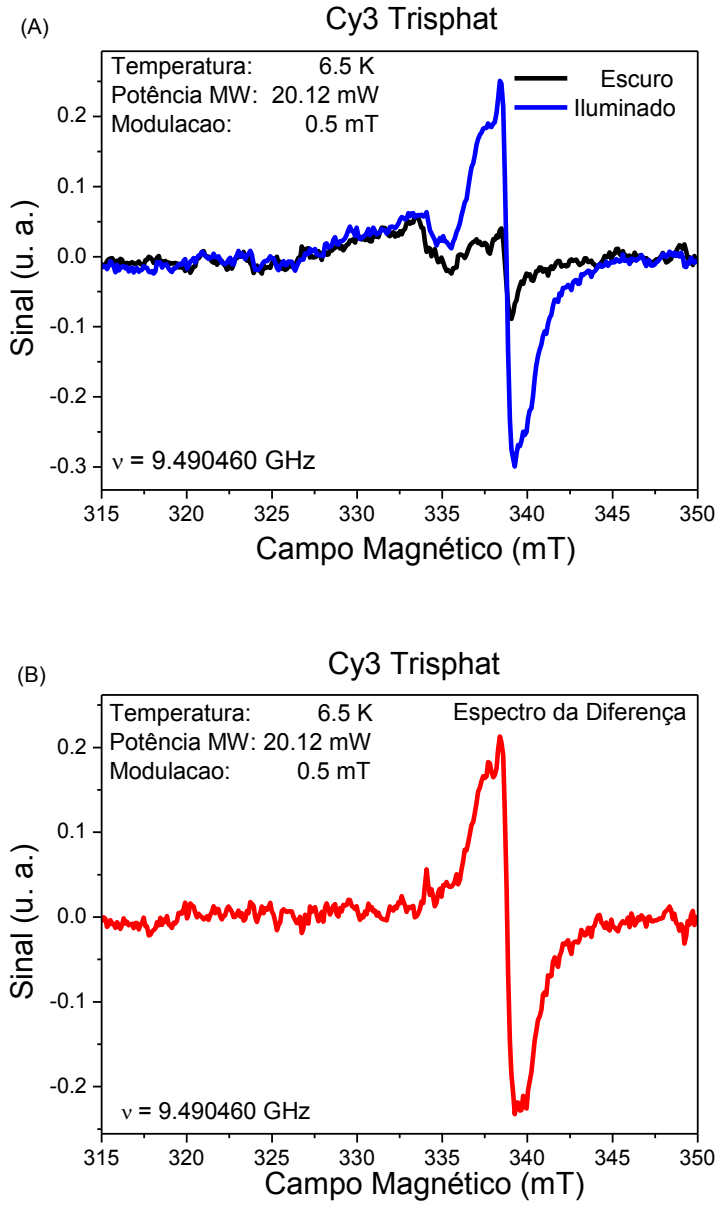


Figura 5.1: Medidas de LESR para o Cy3 Trisphat em 6,5 K: **(A)** no escuro e sob iluminação, **(B)** espectro da diferença.

Para uma melhor análise dos espectros foram realizadas simulações empregando o software *EasySpin*. A **Figura 5.2(A)** apresenta o espectro experimental correspondente à medida realizada na presença de luz e o seu respectivo espectro total simulado.

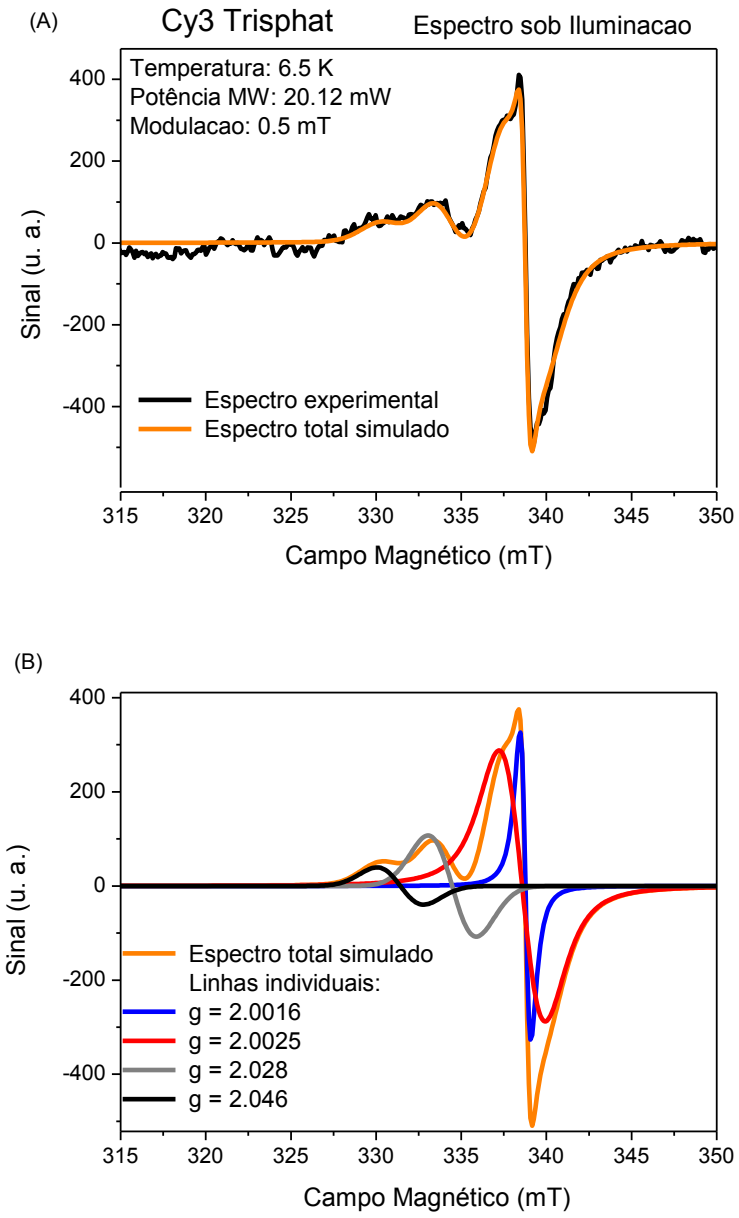


Figura 5.2: Simulação do sinal de LESR para o Cy3 Trisphat: **(A)** espectros experimental e simulado total; **(B)** espectro total juntamente com as suas linhas constituintes.

A **Figura 5.2(B)** apresenta o espectro total simulado juntamente com as suas quatro linhas constituintes propostas.

As linhas com os fatores $g = 2.0016$ e $g = 2.0025$ correspondem às linhas que sofreram uma variação significativa de intensidade quando a amostra foi iluminada. Como é esperado haver apenas o corante nessa amostra de estudo, estas duas linhas são supostas a se tratarem principalmente das espécies dicatiônica e neutra do corante (as quais são paramagnéticas) resultantes de um processo de transferência de carga fotoinduzida. De maneira a fundamentar tal hipótese foram realizados Cálculos de Estrutura Eletrônica (em colaboração com o Prof. Augusto Batagin Neto) considerando o corante com a falta de dois elétrons (espécie dicatiônica) e com excesso de um elétron (espécie neutra), porém, ambas paramagnéticas, onde obtiveram os valores de $g = 2.0027$ e $g = 2.0029$, respectivamente. De maneira satisfatória os valores dos fatores espectroscópicos calculados corroboram com a nossa hipótese.

Com relação às outras duas linhas mais largas ($g = 2.028$ e $g = 2.046$) e, que não apresentam variações quando iluminadas, estas podem se tratar de espécies degradadas do corante (radicais), defeitos na estrutura do corante, etc., as quais podem ser objetos de estudo futuramente.

Estas medidas de LESR do Cy3 Trisphat em que se observaram as supostas linhas relacionadas com as referidas espécies paramagnéticas foram importantes para fundamentar as medidas de LESR realizadas para as blendas, conforme serão descritas nas seções seguintes.

5.2. ESR e LESR para a blenda Cy3 PF_6:C_{60}

Como comentado, neste sistema devido à configuração dos níveis de energia dos HOMOs e LUMOs dos dois materiais (**Figura 4.2**), espera-se que o corante atue como

doador e o C_{60} como aceitador de elétrons, de maneira semelhante ao que acontece na maioria das células solares orgânicas contendo o C_{60}.

A **Figura 5.3** apresenta os espectros de LESR obtido para a blenda no escuro e sob iluminação, na temperatura de 77K.

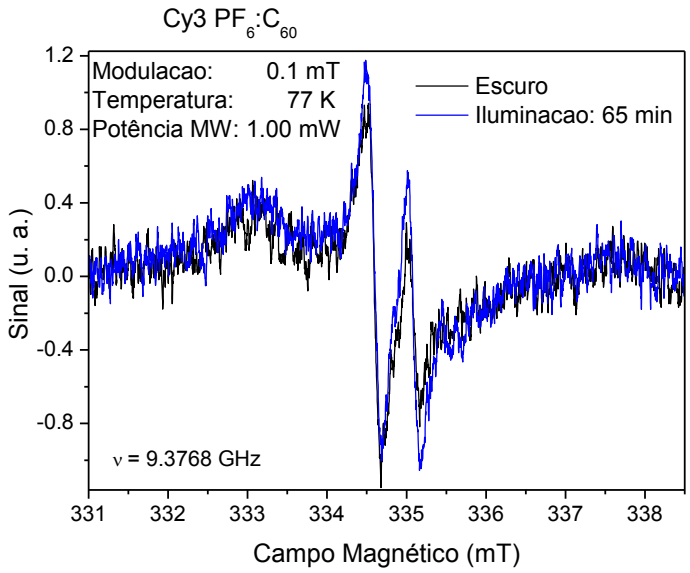


Figura 5.3: Espectros de LESR para (Cy3 PF_6:C_{60}) obtidos no escuro e sob iluminação, na temperatura de 77K.

Como pode ser notado, este espectro mostra-se mais complexo, onde pelo menos quatro linhas o constitui. Também percebe-se que as linhas que determinam os g(s) nas proximidades dos campos magnéticos de 334.6 mT e 335 mT apresentam mudanças de intensidade quando a amostra foi exposta à luz, evidenciando um processo de transferência de carga fotoinduzido.

A linha em torno de 335 mT (g=1,9993) é a que aparentemente apresenta maiores variações de intensidade quando na presença da luz. Na literatura, um valor de *g* dessa magnitude vem sendo associado à espécie aniônica $(C_{60})^{-1}$ conforme determinado por Kukolich e Huffman [18], Dubois *et al*. [19] e Kempinski e Stankowski [20], cujo os dados se encontram esquematizados na **Tabela 2.1**.

Com relação às outras linhas que se encontram em torno do campo magnético de 334.6 mT e que varrem uma faixa de $(2.0016 < g < 2.0026)$, elas se situam na mesma região das linhas das espécies paramagnéticas do corante ($g = 2.0016$ e $g = 2.0025$) encontradas neste estudo. O que corrobora com a hipótese de transferência de carga do corante para o C_{60}.

Medidas realizadas em temperaturas superiores a 77K evidenciaram que, com um aumento gradativo da temperatura a partir deste valor, as linhas dos espectros vão desaparecendo, restando apenas uma linha remanescente, conforme exemplificada na **Figura 5.4**.

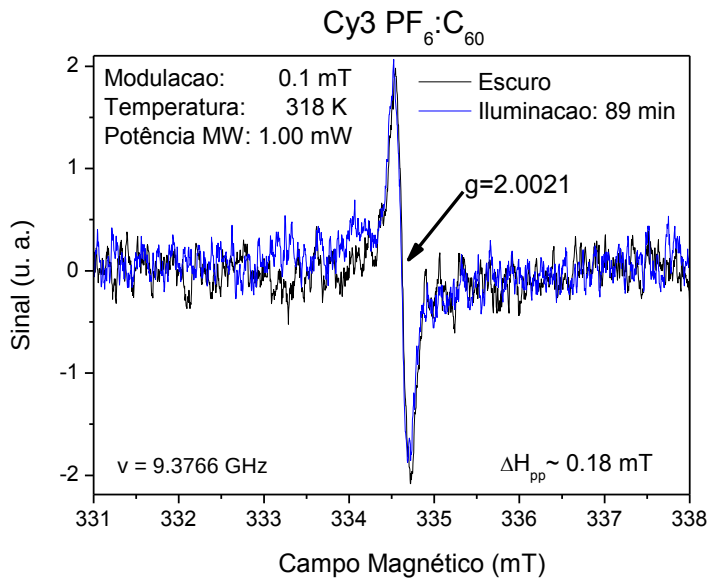


Figura 5.4: Espectros de LESR para (Cy3 PF_6:C_{60}) obtidos no escuro e sob iluminação, na temperatura de 318 K.

Através da **Figura 5.4** verifica-se que na temperatura de 318 K aparentemente apenas uma linha está presente. As demais linhas provavelmente não são observadas devido à baixa intensidade dos sinais em temperaturas superiores a 77 K e/ou sugerem que tais temperaturas os processos de transferência de carga não são muito estáveis.

Para a linha remanescente em 318 K foram encontrados um fator $g = 2{,}0021$ e uma largura de linha de pico-pico de $\Delta H_{pp} = 0.18mT$. Outra informação importante é que esta linha não apresenta variações de intensidade quando se compara o seu espectro no escuro e iluminado. Desta forma, como todos os outros sinais não são observados, inclusive os fotogerados, e como foi observado que o corante não apresenta sinal em temperaturas mais altas, sugere que este sinal seja advindo do C_{60}.

De maneira a verificar tal suposição foram realizadas medidas de LESR do C_{60} em diferentes temperaturas.

A **Figura 5.5** apresenta espectros do C_{60} medidos no escuro e para diferentes tempos de exposição à luz, na temperatura de 318 K.

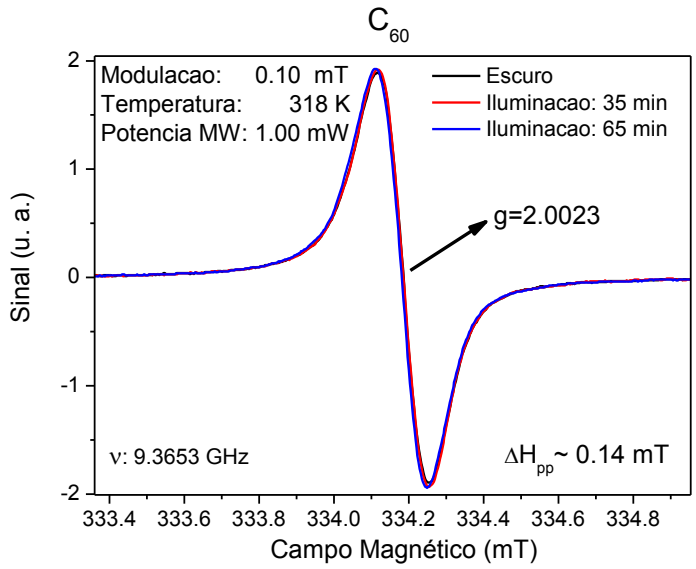


Figura 5.5: Espectros de LESR do C_{60} obtidos na temperatura de 318 K, no escuro e para diferentes tempos de exposição à luz.

Analisando estes espectros, foram encontrados um fator $g = 2.0023$ e uma largura de linha de $\Delta H_{pp} = 0.14mT$. Além disso, também pode ser observado que os

sinais não apresentam variações de intensidades quando expostos à luz. Todas estas características estão muito próximas às dos sinais encontrados para a blenda na temperatura de 318 K, o que leva a supor que se trata da mesma linha.

Na literatura é relatado que o C_{60} pode sofrer oxidação com certa facilidade; Paul *et al.* [22] mostrou que a exposição do C_{60} altamente puro (sem sinal de ESR) a oxigênio no escuro leva à geração do radical catiônico $(C_{60})^{+1}$ com um fator $g = 2.0025$ e uma largura de linha de $\Delta H_{pp} = 0.15mT$, o que está em boa aproximação com os parâmetros espectroscópicos obtidos em nosso sinal. Mais informações precisam ser levantadas para se ter maior clareza sobre tal suposição, como por exemplo, nós verificamos que tal sinal se mostra bastante estável sob luz branca e para diferentes temperaturas.

Em ordem de melhor interpretar os espectros de LESR realizou-se simulações com o software *EasySpin 4.5.5* empregando a função *Pepper*.

Na **Figura 5.6(A)** estão apresentados os espectros experimentais obtidos em 77 K, com a amostra no escuro e sob iluminação; juntamente com o espectro simulado total para a condição de iluminação.

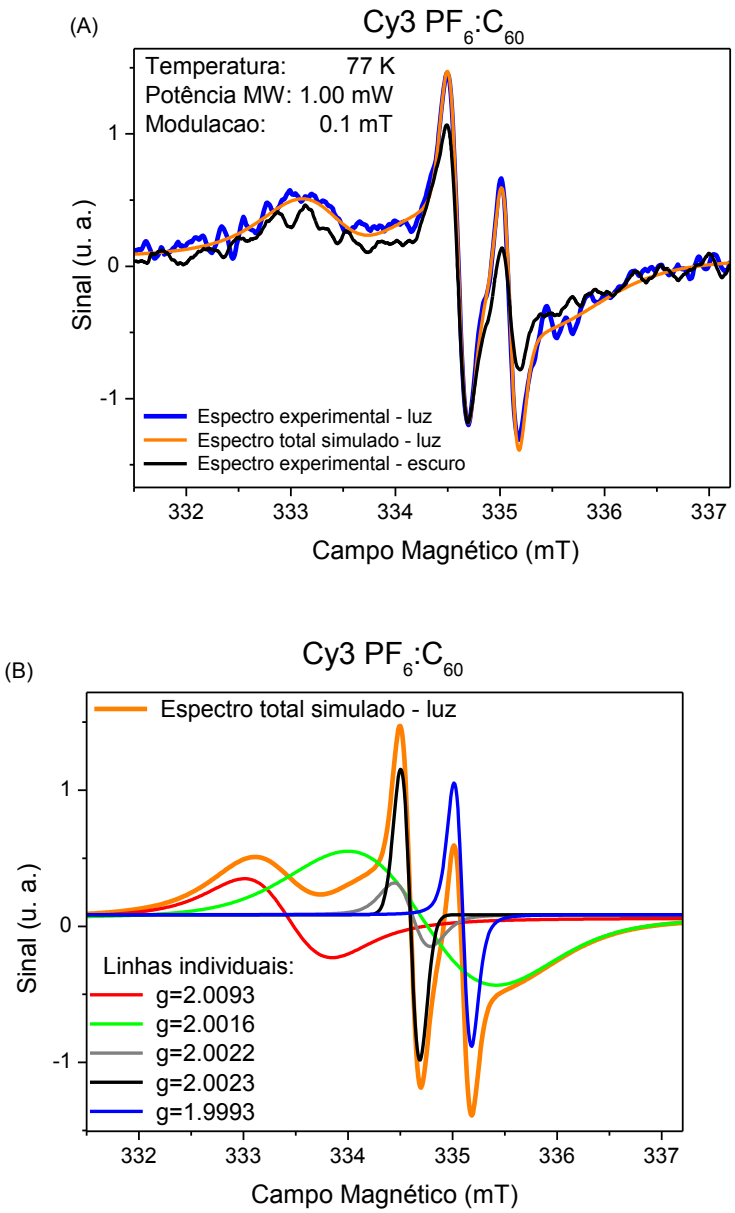


Figura 5.6: Blenda (Cy3 PF_6:C_{60}): **(A)** espectros experimentais obtidos no escuro e sob iluminação e espectro total simulado (sob iluminação); **(B)** espectro total simulado e suas linhas individuais constituintes, referente à medida sob iluminação.

Na **Figura 5.6(B)** estão apresentados o espectro simulado total juntamente com as suas linhas constituintes referentes à amostra sujeita à condição de iluminação. Como pode ser observado, determinou-se que o espectro total fosse composto por cinco linhas independentes, as quais puderam ser observadas em nosso conjunto de medidas.

Para a rotina de ajuste da simulação foram indicados os valores prováveis para os fatores *g*(s) de cada linha, tomando como base os resultados já obtidos para o corante e para o C_{60}. No entanto, permitiu-se que os mesmos fossem livres dentro de uma margem de variação em ordem de se obter um melhor casamento com a curva experimental. Como pode ser observado, os valores de *g*(s) encontrados mostraram em bom acordo com os valores obtidos para as amostras separadamente e com os resultados relatados na literatura [18,19,20].

Através da simulação obtiveram-se os seguintes parâmetros espectroscópicos: um sinal com $g = 1.9993$ (linha azul) em bom acordo com o sinal associado à espécie $(C_{60})^{-1}$; um sinal com fator $g = 2.0023$ (linha preta) o qual sugere estar associado ao sinal estável do radical catiônico $(C_{60})^{+1}$, um sinal com fator $g = 2.0016$ (linha verde) supostamente associado à espécie catiônica do corante. O sinal com fator $g = 2.0022$ (linha cinza) pode estar relacionado à espécie aniônica do corante, uma vez que foi observado um sinal próximo a essa região na medida de LESR do corante. Com relação ao sinal referente a $g = 2.0093$ (linha vermelha), nota-se que este parece não sofrer variações (pelo menos significativas) quando na presença da luz o que sugere se tratar de uma espécie paramagnética permanente (não foto-gerada) que possivelmente tenha sido gerada por alguma reação durante a preparação da blenda. Contudo, no sentido de se avaliar a origem desses sinais não dependentes da iluminação, novas medidas de ESR e LESR necessitam ser feitas.

Apesar de possivelmente evidenciar os processos de fotogeração e transferência de carga entre o corante e o C_{60}, devido à complexidade dos sinais obtidos, ainda são precisos estudos mais detalhados, tanto experimentais quanto de simulação, a respeito da origem dos sinais de ESR, seus comportamentos com a aplicação da iluminação e suas influências nos processos de geração e transferência de carga.

5.3. ESR e LESR para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV

Neste sistema, devido à configuração dos HOMOs e LUMOs do corante e do polímero, espera-se que o polímero doe elétrons para o corante, conforme exemplificado na **Figura 4.2**.

Conforme será mostrado, aparentemente ocorre uma transferência de carga entre o polímero e o corante, porém as linhas de LESR se encontram bastante superpostas dificultando a discriminação das mesmas.

A fim de se ter uma maior compreensão da origem dos sinais de ESR e LESR na blenda, inicialmente realizou-se um estudo de ESR e LESR apenas do MEH-PPV, onde os resultados indicam a presença de duas espécies paramagnéticas que podem ser atribuídas a pólarons na cadeia polimérica [9,39].

A **Figura 5.7** apresenta espectros de ESR do MEH-PPV obtidos em diferentes potências de micro-ondas, no escuro e em 77K. Conforme pode ser observado, o espectro aparenta ser composto por duas linhas independentes. Isto fica explícito quando se compara o espectro obtido na potência de 0.10 mW com o obtido em 50.12 mW; onde se observa que para baixa potência uma linha central e mais estreita predomina o espectro, com o aumento da potência percebe-se o surgimento de um ombro para campos mais baixos. Através destas medidas verifica-se que as duas linhas alcançam a saturação em potências diferentes, evidenciando que se tratam de sistemas paramagnéticos distintos.

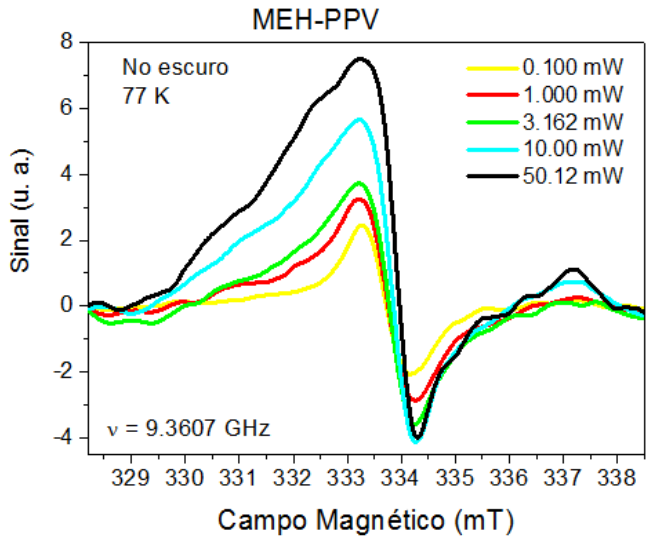


Figura 5.7: Medidas de ESR do polímero MEH-PPV para diferentes potências de micro-ondas, realizadas no escuro e em 77K.

A **Figura 5.8** apresenta espectros de ESR do MEH-PPV obtidos com a amostra no escuro e sob iluminação, em 77 K e na potência de 3,162 mW. Verifica-se que há uma variação na intensidade dos espectros evidenciando que possíveis processos fotoinduzidos de transferência de cargas estejam ocorrendo no próprio polímero.

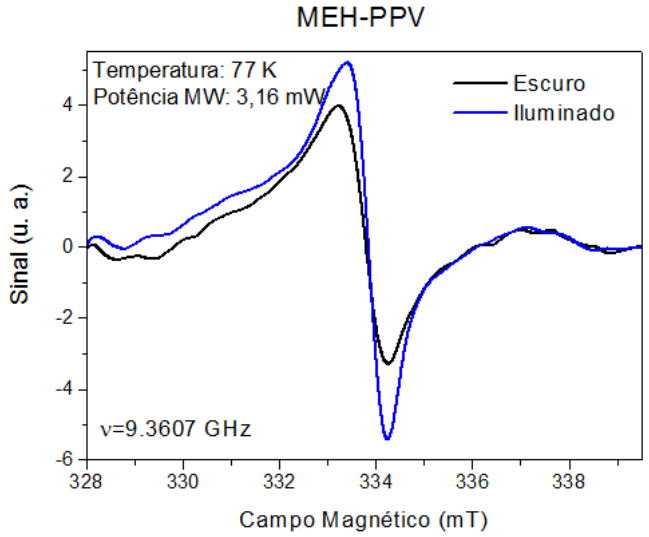


Figura 5.8: Espectros de LESR do MEH-PPV medidos no escuro e sob iluminação, na temperatura de 77K.

De maneira semelhante à discussão referente aos resultados do corante, a observação do aumento da intensidade do sinal indica uma formação de espécies paramagnéticas relacionadas a pólarons catiônicos e a pólarons aniônicos no MEH-PPV devido à aplicação de luz.

A **Figura 5.9** apresenta os espectros simulados para a curva de MEH-PPV obtida em 77 K, na potência de 3.16 mW e sob iluminação.

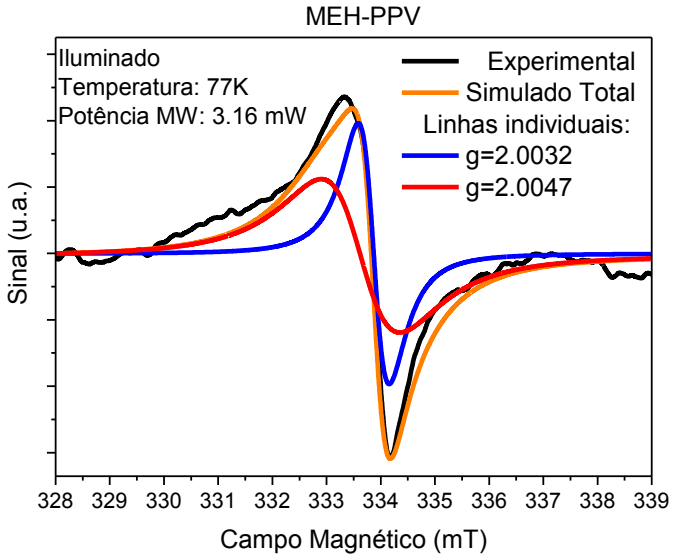


Figura 5.9: Espectros experimental e simulados para o MEH-PPV obtidos na temperatura de 77K, na potência de micro-onda de 3.16 mW e na presença de luz.

Diferentemente das demais simulações apresentadas, neste caso não se obteve um bom casamento entre os espectros, em especial, para a região de campos baixos. Conforme pode ser visto, as duas linhas determinadas foram: $g = 2.0032$ e $\Delta H_{pp} = 0.6mT$ e a outra com $g = 2.0047$ e $\Delta H_{pp} = 1.43mT$, supostamente referentes aos pólarons positivos e negativos desse polímero.

Uma vez encontrados os sinais referentes ao MEH-PPV, prosseguiu-se com os estudos de ESR e LESR para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV. A **Figura 5.10** apresenta os

espectros de LESR para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV obtidos em 77K, na potência de 3,16 mW referentes a diferentes tempos de exposição à luz. Note que o sinal com 0 minuto representa a amostra no escuro.

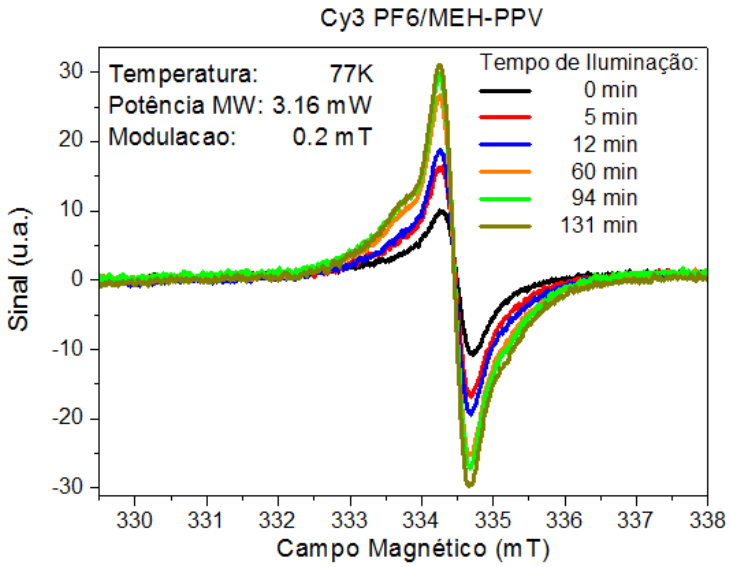


Figura 5.10: Espectros de LESR para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV obtidos em 77K, potência de 3.16 mW e para diferentes tempos de exposição à luz.

A partir da **Figura 5.10** verifica-se um grande aumento na intensidade dos espectros em função do tempo de exposição à luz, novamente sugerindo a ocorrência de processos fotoinduzidos de geração e transferência de carga.

A **Figura 5.11** apresenta os espectros de LESR para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV no escuro e quando exposta a iluminação por 131 minutos. Como é evidente, um aumento expressivo do sinal ocorreu com a iluminação da amostra.

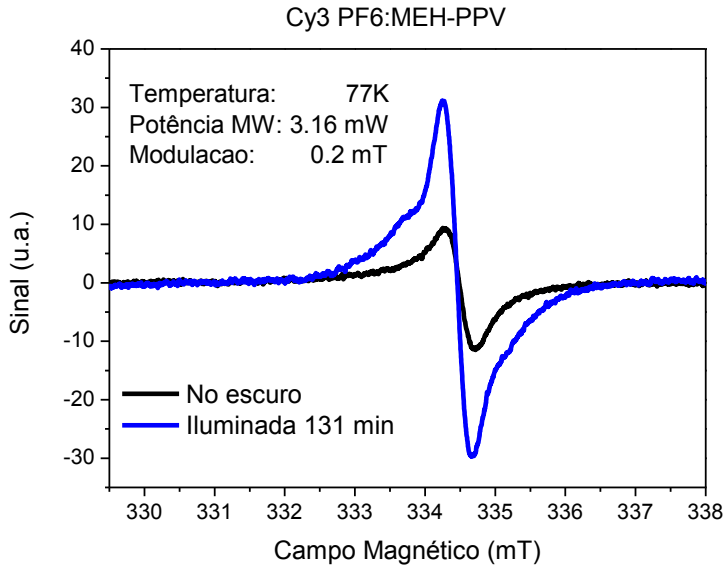


Figura 5.11: Espectros de LESR para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV obtidos em 77K, potência de 3.16 mW no escuro e com exposição à luz por 131 minutos.

Através de simulações observou-se dois sinais provenientes dos pólarons catiônicos e aniônicos do MEH-PPV e, além desses, um novo sinal o qual possivelmente se refere aos pólarons aniônicos do corante Cy3 PF_6, uma vez que o corante deve receber cargas do polímero (como sugere os níveis de energia dos sistemas).

A **Figura 5.12** apresenta o sinal experimental de ESR e a correspondente simulação para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV obtida em 77K, na potência de 3,16 mW e no escuro. Como pode ser notado, um bom casamento entre os espectros foi obtido.

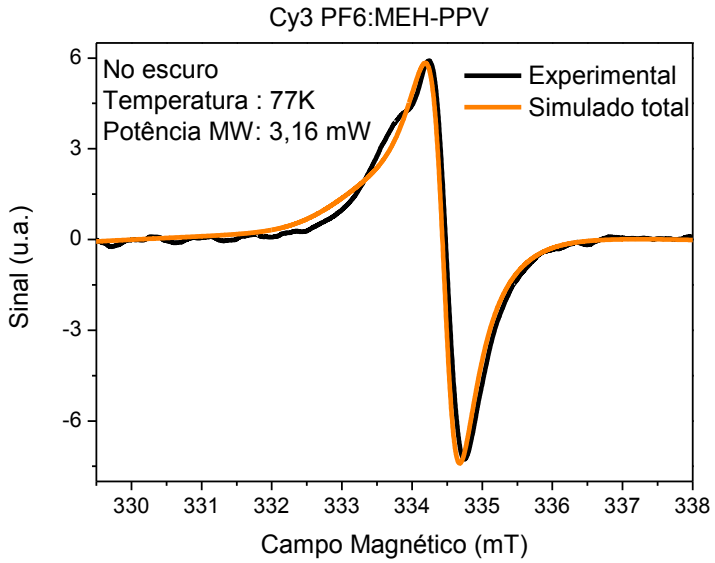


Figura 5.12: Espectros, experimental e simulado, para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV obtidos: na temperatura de 77K, na potência de micro-ondas de 3,16 mW e no escuro.

A **Figura 5.13** apresenta o espectro simulado total juntamente com as suas linhas constituintes para o caso apresentado na **Figura 5.12**.

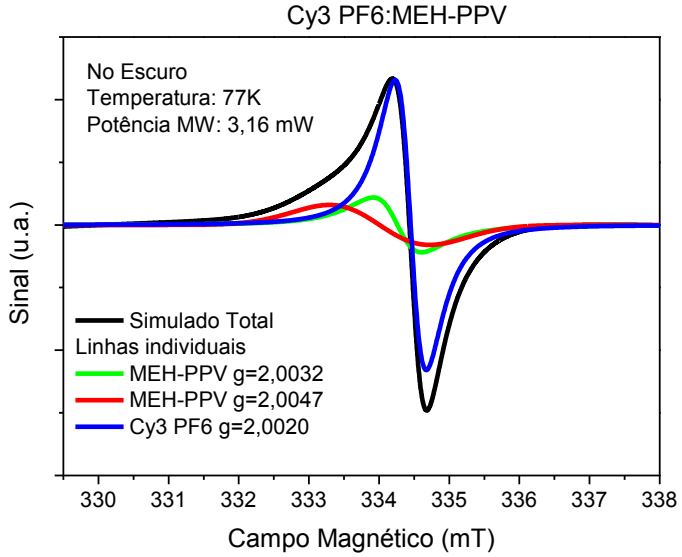


Figura 5.13: Espectro simulado total e as suas linhas constituintes para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV correspondente às condições: temperatura de 77K, potência de micro-ondas de 3,16 mW e no escuro.

Através da **Figura 5.13** observa-se que foram consideradas três linhas de ESR: duas relacionadas aos pólarons, catiônicos e aniônicos, do MEH-PPV e, a terceira linha correspondendo aos pólarons aniônicos do corante Cy3 PF_6. A linha do MEH-PPV mais estreita possui g = 2,0032 e ΔH_{pp} = 0,6 mT, enquanto a linha mais larga possui g = 2,0047 e ΔH_{pp} = 1,43 mT. O terceiro sinal associado aos pólarons aniônicos no corante Cy3 PF_6 possui g = 2,0020 e ΔH_{pp} = 0,44 mT.

A **Figura 5.14** apresenta os espectros, experimental e simulado total, para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV referentes à: 77K, potência de 3,16 mW e quando iluminada por 131 minutos. Observa-se um casamento razoável entre o sinal simulado e o sinal experimental.

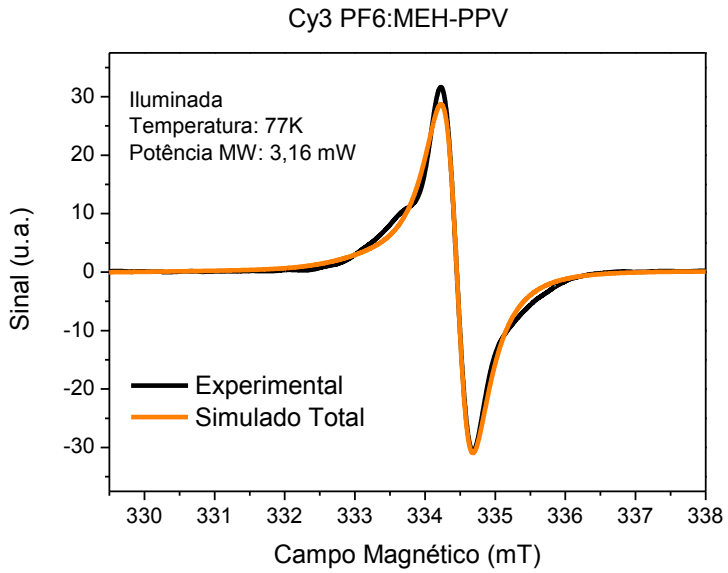


Figura 5.14: Espectros, experimental e simulado total, para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV obtidos na temperatura de 77K, na potência de micro-ondas de 3,16 mW e quando iluminada.

A **Figura 5.15** apresenta o espectro simulado total juntamente com as suas linhas constituintes referentes à blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV quando medida em: 77K, numa potência de 3,16 mW e iluminada por 131 minutos.

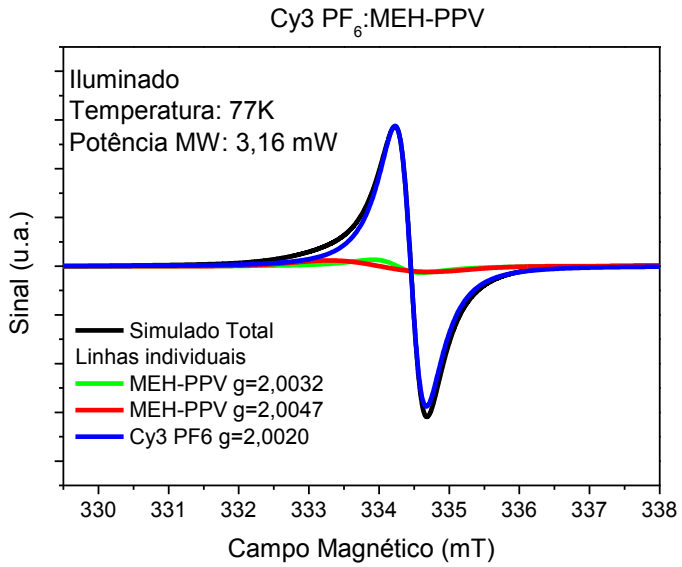


Figura 5.15: Espectro simulado total e as suas linhas constituintes para a blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV referente à: 77K, potência de micro-ondas de 3,16 mW e iluminada.

A partir da **Figura 5.15** é possível observar as três linhas de ESR propostas: duas relacionadas aos pólarons, catiônicos e aniônicos, do MEH-PPV e; a terceira relacionada aos pólarons aniônicos do corante Cy3 PF_6. Todas as linhas individuais mantiveram os mesmos parâmetros de g e ΔH_{pp}, no entanto, como pode ser observado ao se comparar com a **Figura 5.13**, um grande aumento ocorreu para o sinal relacionado aos pólarons aniônicos do corante Cy3 PF_6. Esse aumento observado claramente na **Figura 5.11** indica um processo fotoinduzido de transferência de carga do MEH-PPV para o corante Cy3 PF_6.

Os valores das áreas dos sinais de LESR do MEH-PPV tiveram um aumento em torno de 1,3 vezes, enquanto a área do sinal do corante teve um aumento de 5 vezes, ao se comparar o espectro obtido no escuro com o espectro quando a amostra foi iluminada por 131 minutos. Esse aumento sugere a ocorrência de processos fotoinduzidos de geração e de transferência de carga entre o MEH-PPV e o corante Cy3 PF_6.

6. Conclusão

Por meio da técnica de Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) e sua variação com a aplicação de luz (LESR) sobre a amostra durante a medida, foi possível fazer um estudo sobre os processos de geração e de transferência de carga no corante cianina e em blendas desse corante com o polímero MEH-PPV e com o fulereno (C_{60}); os quais se tratam de materiais interessantes, por exemplo, para a área dos dispositivos fotovoltaicos.

Os resultados de ESR e LESR para os corantes mostraram apenas sinais de LESR para as medidas realizadas na temperatura de 6,5 K. Foram observados sinais sobrepostos, mas apenas dois desses são fotoinduzidos. Um sinal estreito com fator g=2,0016 e outro mais largo com fator g=2,0025 mostraram aumentos significativos quando a amostra foi iluminada. Este resultado sugere que as duas linhas se tratam das espécies dicatiônica e neutra do corante (as quais são paramagnéticas) resultantes de um processo fotoinduzido de transferência de carga.

Para a blenda Cy3 PF_6:C_{60}, onde o corante atua como doador de elétrons para o C_{60}, os resultados de LESR mostraram espectros mais complexos, com sobreposição de 5 sinais. Dois desses atribuídos ao C_{60} e três para o corante. Foi verificado que o sinal de ESR com fator g = 2,0023 que foi atribuído ao $(C_{60})^{+1}$ se manteve estável sob iluminação e para diferentes temperaturas. Já o sinal com fator g = 1,9993 foi atribuído ao $(C_{60})^{-1}$ e este apresentou um aumento de intensidade quando a amostra foi iluminada. Os sinais com fator g = 2,0016 e g = 2,0022 foram atribuídos às espécies, dicatiônica e neutra, do corante, respectivamente. E por fim, um sinal com fator g = 2,0093 o qual não se observou variações quando da amostra na presença da luz, levando a pensar que se refere a alguma espécie paramagnética permanente que tenha sido gerada por alguma reação durante a preparação da blenda.

Para este sistema foi observado um aumento de intensidade dos sinais, supostos para: o $(C_{60})^{-1}$ e para o sinal associado à espécie dicatiônica do corante (quando da amostra na presença da luz), sugerindo que um processo de transferência de carga do corante para o C_{60} esteja aumentando a quantidade das espécies dicatiônicas no corante e aniônicas no C_{60}.

Com relação à blenda Cy3 PF_6:MEH-PPV, onde o corante atua como aceitador de elétrons do polímero, foram observados três sinais de LESR; dois desses associados ao MEH-PPV e um associado ao corante.

Os dois sinais do MEH-PPV, um com g=2,0032 e o outro com g=2,0047 foram relacionados aos pólarons aniônicos e catiônicos do polímero. Quando em blendas, esses dois sinais foram observados juntamente com um novo sinal que tem origem no corante. Este sinal apresentou um fator g = 2,0020 e foi atribuído às espécies neutras e/ou aniônicas do corante, uma vez que o corante recebe elétrons do polímero. O efeito da iluminação para esta blenda foi bem evidente, onde o sinal relacionado ao corante teve um aumento de aproximadamente 5 vezes, evidenciando a ocorrência de processos fotoinduzidos de geração e transferência de carga do MEH-PPV para o corante.

Referência Bibliográfica

1. *Electron paramagnetic resonance: a practitioner's toolkit*. (Wiley, 2009).
2. Poole, C. P. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques.* (John Wiley & Sons: New York, 1983).
3. Weil, J. A. & Bolton, J. R. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. (Wiley-Interscience, 2007).
4. Krause, C. *et al.* Charge transfer and recombination in organic/inorganic hybrid composites with CuInS2 nanocrystals studied by light-induced electron spin resonance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **124,** 241–246 (2014).
5. Lefrançois, A. *et al.* Enhanced Charge Separation in Ternary P3HT/PCBM/CuInS2 Nanocrystals Hybrid Solar Cells. *Sci. Rep.* **5,** 7768 (2015).
6. Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* **258,** 1474–1476 (1992).
7. Murata, K. *et al.* Photon-energy dependence of light-induced ESR for poly(para-phenylene vinylene) and its derivatives. *Synth. Met.* **91,** 359–362 (1997).
8. Thomsen, E.A. Characterisation of materials for organic photovoltaics. (University of St Andrews, 2008).
9. Kuroda, S., Marumoto, K., Shimoi, Y. & Abe, S. ESR spectroscopy of polarons in conjugated electroluminescent polymers. *Thin Solid Films* **393,** 304–309 (2001).
10. Kuroda, S. *et al.* Spin distributions and excitation spectra of optically generated polarons in poly(p-phenylenevinylene) derivatives. *Chem. Phys. Lett.* **325,** 183–188 (2000).

11. Krinichnyi, V. I. & Yudanova, E. I. Structural effect of electron acceptor on charge transfer in poly(3-hexylthiophene)/methanofullerene bulk heterojunctions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95,** 2302–2313 (2011).
12. Krinichnyi, V. I., Yudanova, E. I. & Spitsina, N. G. Light-Induced Electron Paramagnetic Resonance Study of Poly(3-alkylthiophene)/Fullerene Composites. *J. Phys. Chem. C* **114,** 16756–16766 (2010).
13. Krinichnyi, V. I. & Yudanova, E. I. Light-induced EPR study of charge transfer in P3HT⁄bis-PCBM bulk heterojunctions. *AIP Adv.* **1,** 22131 (2011).
14. Sperlich, A. *et al.* Reversible and Irreversible Interactions of Poly(3-hexylthiophene) with Oxygen Studied by Spin-Sensitive Methods. *J. Phys. Chem. B* **115,** 13513–13518 (2011).
15. Sperlich, A. *et al.* Photoinduced C70 radical anions in polymer:fullerene blends. *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* **5,** 128–130 (2011).
16. Zhilinskaya, E. A., Rakhmanina, A. V., Davydov, V. A. & Agafonov, V. EPR Study of the Thermal Depolymerization Process of C_{60} Polymerized Phases. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **20,** 357–360 (2012).
17. Sariciftci, N. S. *et al.* Observation of a photoinduced electron transfer from a conducting polymer (MEHPPV) onto C60. *Synth. Met.* **56,** 3125–3130 (1993).
18. Kukolich, S. G. & Huffman, D. R. EPR spectra of C60 anion and cation radicals. *Chem. Phys. Lett.* **182,** 263–265 (1991).
19. Dubois, D. *et al.* Spectroelectrochemical study of the C60 and C70 fullerenes and their mono-, di-, tri- and tetraanions. *J. Am. Chem. Soc.* **113,** 4364–4366 (1991).
20. Kempiński, W. & Stankowski, J. Two superconducting phases related to different stoichiometry of K-doped C60. *Solid State Commun.* **97,** 1079–1083 (1996).

21. Eaton, S. S. & Eaton, G. R. EPR spectra of C60 anions. *Appl. Magn. Reson.* **11,** 155–170 (1996).
22. Paul, P., Kim, K.-C., Sun, D., Boyd, P. D. W. & Reed, C. A. Artifacts in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of C_{60} Fullerene Ions: Inevitable $C_{120}O$ Impurity. *J. Am. Chem. Soc.* **124,** 4394–4401 (2002).
23. Watanabe, S., Tanaka, H., Ito, H., Marumoto, K. & Kuroda, S. ESR studies of ambipolar charge carriers in metal–insulator–semiconductor diodes of regioregular poly(3-hexylthiophene)/PCBM composites. *Synth. Met.* **159,** 893–896 (2009).
24. Shalhoub, G. M. Visible Spectra Conjugated Dyes: Integrating Quantum Chemical Concepts with Experimental Data. *J. Chem. Educ.* **74,** 1317 (1997).
25. *The Theory of the photographic process*. (Macmillan, 1977).
26. Davidenko, N. A. *et al.* Photoconductive organic materials for the near-IR radiation range. *Russ. Chem. Bull.* **53,** 1674–1680 (2004).
27. Zhang, F. *et al.* Polymer Solar Cells Based on a Low-Bandgap Fluorene Copolymer and a Fullerene Derivative with Photocurrent Extended to 850 nm. *Adv. Funct. Mater.* **15,** 745–750 (2005).
28. Tatikolov, A. S., Ishchenko, A. A., Ghelli, S. & Ponterini, G. Ion pairs of indobenzimidazolo cyanines: a structural study based on conductivity, absorption, fluorescence and -NMR. *J. Mol. Struct.* **471,** 145–159 (1998).
29. Wicht, G. *et al.* Stability of bilayer trimethine cyanine dye/fullerene organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117,** 585–591 (2013).
30. Castro, F. A. *et al.* Photoinduced hole-transfer in semiconducting polymer/low-bandgap cyanine dye blends: evidence for unit charge separation quantum yield. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11,** 8886 (2009).

31. Castro, F. A. *et al.* On the use of cyanine dyes as low-bandgap materials in bulk heterojunction photovoltaic devices. *Synth. Met.* **156,** 973–978 (2006).
32. Fan, B., Hany, R., Moser, J.-E. & Nüesch, F. Enhanced cyanine solar cell performance upon oxygen doping. *Org. Electron.* **9,** 85–94 (2008).
33. Chen, Y.-H., Huang, P.-T., Lin, K.-C., Huang, Y.-J. & Chen, C.-T. Stabilization of poly(3-hexylthiophene)/PCBM morphology by hydroxyl group end-functionalized P3HT and its application to polymer solar cells. *Org. Electron.* **13,** 283–289 (2012).
34. Véron, A. C. *et al.* NIR-Absorbing Heptamethine Dyes with Tailor-Made Counterions for Application in Light to Energy Conversion. *Org. Lett.* **16,** 1044–1047 (2014).
35. Berner, E. *et al.* Influence of crystalline titanium oxide layer smoothness on the performance of inverted organic bilayer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **102,** 183903 (2013).
36. Malinkiewicz, O., Lenes, M., Brine, H. & Bolink, H. J. Meniscus coated high open-circuit voltage bi-layer solar cells. *RSC Adv.* **2,** 3335 (2012).
37. Fan, B., de Castro, F. A., Heier, J., Hany, R. & Nüesch, F. High performing doped cyanine bilayer solar cell. *Org. Electron.* **11,** 583–588 (2010).
38. *EasySpin*. (2015).
39. Marumoto, K. & Kuroda, S. in *Nanotechnology and Nano-Interface Controlled Electronic Devices* 411–428 (Elsevier, 2003).