UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

Ressonância magnética detectada eletricamente em diodos de Alq_3

George Barbosa da Silva

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

Ressonância magnética detectada eletricamente em diodos de Alq_3

George Barbosa da Silva

Orientador: Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2004

*Às mulheres da minha vida: Glauce Cristina,
minha esposa, a delícia dos meus olhos; e
Anna Beatriz, filha minha, bendita herança.*

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Carlos F. O. Graeff, pela inestimável orientação, pelas oportunidades apresentadas e, principalmente, pela amizade e confiança em mim depositadas.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Baffa Filho, pela sua atenção e orientação, principalmente, quando, pela primeira vez, cheguei a esta universidade.

À FAPESP pela bolsa de doutorado.

Ao Dr. Frank Nüesch, pela preparação das amostras e pelas ótimas discussões.

Ao amigo Fernando de Castro, pelas inúmeras discussões e pelo inestimável auxílio, principalmente, aos resultados das amostras dopadas.

Aos técnicos Carlos Alberto Brunello, José Luiz Aziani, Eldereis de Paula e Élcio Aparecido Naves, por todo o suporte que ofereceram.

Ao grupo RESSOMAT: Professor Dr. Marcelo Mulato, Dr. Paulo Bueno, Dra. Angela, Dr. João Borin, Dra. Mariselma, Marcelo Caetano, Jair Junior, Shirlei, Adevalton, Fernando Condeles, Julio, Ernando, e Rondinelli; pelo companheirismo ao longo desta jornada, pelo bom ambiente de trabalho e pelas discussões oportunas.

Ao grupo de polímeros do IFSC, especialmente, ao Professor Dr. Roberto Faria, Dr. Rodrigo Bianchi e Dr. Lucas Fugikawa, pela amizade e discussões.

Aos Professores e amigos Dr. José Luciano Miranda Duarte e Dra. Thereza Borello-Lewin do IFUSP por terem me introduzido à pesquisa científica.

Aos Pastores José Fortes Guimarães e José Eymard, por me fortalecerem em

Deus durante toda esta jornada.

Ao meus irmãos e irmãs da Igreja Cristã Casa de Oração, por toda oração e súplica apresentadas diante de Deus ao meu favor.

Aos meus familiares, especialmente, os meus pais, por todo apoio, amor e carinho.

Especialmente ao Deus Eterno, a razão do meu viver, pelo constante refrigério.

Diversas pessoas participaram de forma direta ou indireta neste trabalho, o que sem dúvida nos levará a falhar quanto a deixar de citar algumas delas, portanto, segue os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE) de banda-X (9 GHz) e de banda-K (24 GHz) foram usadas para estudar diversos diodos baseados em tris-8(hidroxiquinolinolato) de alumínio III (Alq_3). A técnica de RMDE consiste, basicamente, em medir a variação da condutividade quando o sistema entra na condição de ressonância magnética; assim, é possível relacionar propriedades de transporte elétrico com as funções de onda das moléculas envolvidas no processo. Para este estudo foram confeccionados diodos eletroluminescentes e unipolares de multicamadas no *Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaire* (LOMM), da *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (EPFL), Suíça, pelo Dr. Frank Nüesch. Faz parte também deste trabalho a montagem experimental do sistema de RMDE de banda-K, onde a maior parte dos dados foram obtidos. O sinal de RMDE dos diodos unipolares, da ordem de 10^{-6} , é atribuído ao processo dependente de spin de saltos eletrônicos que ocorre próximo às interfaces. O sinal típico de RMDE dos diodos eletroluminescentes é mais intenso, da ordem de 10^{-4} , e é atribuído à ressonância de spin-1/2 na formação dos éxcitons. O espectro de RMDE, por meio de ajuste de curvas, pôde ser decomposto em duas gaussianas: uma com largura de linha pico-a-pico (ΔH_{PP}) de $1,6\text{ mT}$, independente do campo elétrico aplicado no dispositivo, e outra variando de $2,0\text{ mT}$ a $3,4\text{ mT}$. A componente mais estreita se deve à ressonância do radical positivo de Alq_3 , enquanto que a componente mais larga àquela do negativo. O estudo da forma de linha e de sua dependência com o campo elétrico dos espectros de RMDE de

diodos unipolares dão suporte à ambas as atribuições. Neste trabalho, a questão da eficiência quântica e da zona de recombinação também são discutidas.

Abstract

Electrically Detected Magnetic Resonance (EDMR) at X-band (9GHz) and K-band (24 GHz) were used to investigate Alq₃ based diodes. EDMR technique consists basically of measuring conductivity variation at magnetic resonance conditions; thus, it is possible to correlate electrical transport properties with wave functions of the molecules involved in the process. Electroluminescent and unipolar multilayer diodes were prepared in the *Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaire* (LOMM), at *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* EPFL, Switzerland by Dr. Frank Nüesch. The experimental setup of the K-band EDMR system, where most of the data were obtained, was also part of this work. The unipolar diodes EDMR signal is of the order of 10^{-6} and is attributed to spin dependent hopping process close to the interfaces. The electroluminescent diodes typical EDMR signal is more intense, of the order of 10^{-4} , and is attributed to exciton's formation spin-1/2 resonance. The EDMR spectrum can be decomposed into two Gaussians: one with peak-to-peak line width (ΔH_{PP}) of 1.6 mT , independent of the electrical field applied to the devices, and other one with ΔH_{PP} of 2.0 mT to 3.4 mT . The narrower component is due to the resonance of positive Alq₃ radical, while the larger component is due to the negative. Both attributions are supported by the investigation of line shape and its dependence of electrical field in the unipolar diodes EDMR spectra. In this work, the quantum efficiency and the recombination zone issues are also discussed.

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Alq_3	tris-8(hidroxiquinolinolato) de alumínio
α -NPD	N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)-1,1'bifenil-4,4diamina
A_{PP}	amplitude de linha pico-a-pico
β	magnéton de Bohr
β_n	magnéton nuclear
ΔH_{PP}	largura de linha pico-a-pico
$\Delta\sigma/\sigma$	amplitude do sinal de RMDE
E_a	elétron-afinidade
E_{av}	campo elétrico médio
e-only	diodo unipolar de elétrons
ETL	camada orgânica transportadora de elétrons
GPIB	General Purpose Interface Board
$\hbar$	constante de Plank dividido por 2π
H_m	amplitude de modulação de campo
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia
h-only	diodo unipolar de buracos
HP-VEE	Hewlett-Packard Visual Engineering Environment
HTL	camada transportadora de buracos
$\vec{I}$	momento de spin nuclear
I_P	energia de ionização
ITO	óxido de estanho e índio
k	constante de Boltzmann
$\vec{L}$	momento angular

λ	parâmetro de interação spin-órbita
LUMO	orbital molecular não-ocupado de menor energia
μ	mobilidade de portador de carga
η_{EL}	eficiência quântica de eletroluminescência
η_{PL}	eficiência quântica de fotoluminescência
OLED	diodo orgânico emissor de luz
ω_m	frequência de modulação de campo
RMDE	ressonância magnética detectada eletricamente
RSE	ressonância de spin eletrônico
$\vec{S}$	momento de spin eletrônico
σ_S	seção de choque de formação de éxciton singleto
σ_T	seção de choque de formação de éxciton tripleto
T_1	tempo de relaxação spin-rede
T'_2	tempo de relaxação spin-spin

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de energia para um sistema de pares elétron-buraco com fraco acoplamento	11
2.2	Diagrama de energia para um sistema de pares de spin com forte acoplamento.	12
2.3	Desenho esquemático de processos dependentes de spin.	14
3.1	Desenho esquemático dos orbitais moleculares e suas excitações .	24
3.2	Desenho esquemático dos níveis de energia de um OLED de dupla camada	27
4.1	Desenho esquemático das moléculas orgânicas usadas na confecção dos dispositivos.	30
4.2	Desenho esquemático do OLED usado nas medidas de RMDE. . .	31
4.3	Caracterização elétrica dos diodos de Alq ₃	33
4.4	Curva de emissão em função do campo elétrico aplicado	34
4.5	Desenho esquemático do espectrômetro de ressonância magnética adaptado para as medidas de RMDE	36
4.6	Montagem da amostra no suporte da amostra do sistema de banda-K	38
4.7	Orientação da amostra dentro da cavidade ressonante	39
4.8	Espectro de ressonância magnética (RMDE ou RPE) e a sua correspondente derivada	40
5.1	Estudo de potência de RMDE dos diodos de Alq ₃	48

5.2	Comparação de espectros normalizados de RMDE do OLED com α -NPD obtidos em potências e velocidades de varredura diferentes	49
5.3	Dependência da amplitude do sinal em função da modulação em duas amostras diferentes	50
5.4	Estudo do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$ de um diodo eletroluminescente	51
5.5	Estudo do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$ de uma amostra unipolar	52
6.1	Espectro de RMDE de diodos h-only	57
6.2	Largura de linha e amplitude do sinal de RMDE dos diodos unipolares positivos	59
6.3	Fator-g da medida de RMDE do diodo e-only em função do tempo de operação	62
6.4	Espectros de RMDE de um diodo e-only, com espessura de LiF de 4 nm, obtidos em duas orientações diferentes.	63
6.5	Estudo da dependência com o campo elétrico do sinal de RMDE do diodo e-only.	64
6.6	Espectros de RMDE de banda-K de OLED obtidos em duas orientações diferentes.	67
6.7	Fator-g em função da fase de modulação para as medidas de RMDE de um OLED de Alq ₃	71
6.8	Fator-g e amplitude do sinal de RMDE do diodo eletroluminescente com a camada dopada em função da temperatura	75
7.1	Ajuste de curvas ao espectro de RMDE do OLED	78
7.2	Fatores-g das componentes gaussianas	79
7.3	Larguras de linha das componentes gaussianas	79
7.4	Ajuste de curvas aos espectros de RMDE de banda-X do OLED sem a camada de α -NPD	84
7.5	Espectros obtidos em fases próximas de 90°	85

7.6	Ajuste de curvas aos espectros de RMDE de banda-X do OLED que possui a camada de α -NPD	86
A.1	Visualização dos objetos de programação para o software de con- trole do equipamento de banda-K.	90

Lista de Tabelas

4.1	Estrutura dos dispositivos de materiais orgânicos	29
4.2	Comparação entre os dois espectrômetros usados nas medidas de RMDE: banda-X e banda-K	35
7.1	Comparação dos resultados de ajuste com os obtidos nos diodos unipolares	80

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Ressonância magnética eletrônica	6
2.0.1	O fator-g	8
2.0.2	Interação hiperfina nuclear	9
2.0.3	Hamiltoniana de pares de spin	10
2.1	Ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE)	13
2.1.1	Modelos de RMDE do ponto de vista histórico	13
2.2	Diferenças entre RSE e RMDE	15
2.3	Forma de linha	18
3	Física de OLEDs	21
3.1	Pólarons e éxcitons	22
3.2	Emissão de luz de moléculas orgânicas	23
3.3	Heterojunção de filmes orgânicos	26
4	Materiais e métodos	28
4.1	As amostras	28
4.2	O equipamento de RMDE	34
4.3	O efeito da modulação	38
4.3.1	Correção da amplitude do espectro	41
4.3.2	Estudo da fase	42

4.3.3	Determinação experimental do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$	43
4.4	Forma de linha	43
4.5	Determinação do fator-g	45
4.6	Saturação das microondas	46
5	Resultados preliminares	47
5.1	Estudo de potência	47
5.2	Estudo do efeito da amplitude de modulação	49
5.3	Determinação do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$	50
6	Resultados das medidas de RMDE	54
6.1	Resultados das medidas de RMDE dos diodos h-only	54
6.2	Resultados das medidas de RMDE dos diodos e-only	60
6.3	Resultados das medidas de RMDE de OLEDs	65
6.3.1	Estudo da fase do espectro de RMDE de OLED	70
6.3.2	Resultado das medidas de RMDE de OLEDs em baixas temperaturas	73
7	Ajuste de curvas aos espectros de RMDE	76
7.1	Ajuste de curvas aos espectros de RMDE de diodos unipolar . . .	77
7.2	Resultados de ajuste de curvas aos espectros de OLEDs obtidos em baixas temperaturas	82
8	Discussão Final	87
A	O programa de controle	89

Capítulo 1

Introdução

Filmes finos de compostos orgânicos têm atraído muita atenção devido ao potencial de aplicação como materiais ativos em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [1]. Desde a primeira demonstração de um dispositivo com a propriedade eletro-luminescente eficiente construído a partir da heterojunção de filmes moleculares orgânicos [2], um grande progresso na eficiência e no tempo de vida destes dispositivos foi alcançado. Diodos orgânicos emissores de luz (OLED - de *organic light-emitting devices*) têm se mostrado bastante atrativos e promissores no mercado de dispositivos opto - eletrônicos, principalmente como mostradores flexíveis e de grande área. A razão disto é uma série de vantagens dos materiais orgânicos com relação à atual tecnologia de mostradores de cristal líquido (LCD). Os mostradores feitos de material orgânico apresentam um maior brilho associado a um menor consumo de energia quando comparados com LCDs. Do ponto de vista de fabricação, os OLEDs são bem mais fáceis de serem feitos, o que os tornam potencialmente muito mais baratos. Imagens de alta resolução, por exemplo, podem ser conseguidas através de superposição de diversos filmes finos, ou diferentes materiais orgânicos, que emitem em diferentes cores, depositados sobre algum material transparente, flexível ou não.

As primeiras contribuições para a emissão de luz de materiais orgânicos vie-

ram de Bernanose [3] na década de 1950 e de Pope et al. e Helfrich et al. [4, 5] na década seguinte através de estudos de cristais moleculares de antraceno. Tais cristais apresentavam algumas propriedades optoeletrônicas interessantes como retificação de corrente e emissão de luz, as quais eram comumente observadas em semicondutores inorgânicos. No entanto, os dispositivos a base destes cristais ainda não eram atrativos do ponto de vista comercial por uma série de fatores: baixa eficiência luminosa, alto consumo de energia e fragilidade mecânica. Além disso, havia muitas questões tecnológicas no processo de fabricação que precisavam ser resolvidas, como por exemplo dificuldades de reprodutibilidade no crescimento dos cristais e na preparação de contatos que fossem estáveis e bons injetores de cargas. Apesar das inúmeras dificuldades mencionadas, foram através desses estudos que foi introduzida a problemática envolvendo os processos básicos de operação de um OLED, os quais são injeção, transporte, recombinação e decaimento radiativo, conforme é descrito em detalhes mais adiante. Parte dos problemas tecnológicos foi resolvido na década de 1970, com o uso de filmes finos orgânicos depositados por meio da técnica de vaporização em câmaras de vácuo, pois foi possível reduzir a espessura do filme de μm para algumas dezenas de nm . No entanto, o grande salto tecnológico na ciência dos OLEDs ocorreu no final da década de 1980 com o desenvolvimento da estrutura de multicamadas por Tang e VanSlyke [2]. Tang et al. utilizaram um filme de amina aromático como transportador de buracos e Alq_3 (tris-8(hidroxiquinolinolato) de alumínio (III)) como camada emissiva e transportadora de elétrons, intercalados por eletrodos de óxido de estanho e índio (ITO) e uma liga de Mg:Ag. O resultado foi um dispositivo de alto poder de brilho com uma baixa tensão de operação, ou seja, um dispositivo com reais aplicações tecnológicas. O bom desempenho do dispositivo de multicamadas ocorre porque neste tipo de estrutura o balanço de número de cargas de sinais opostos na camada emissiva é melhorado; e também porque as barreiras de energia entre materiais orgânicos e eletrodos são diminuídas.

Como já observado, um OLED consiste basicamente de um ou vários filmes orgânicos intercalados entre dois eletrodos. Quando o campo elétrico apropriado é aplicado entre os eletrodos, buracos são injetados pelo anodo no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO - de *highest occupied molecular orbital*), enquanto que os elétrons são injetados pelo outro eletrodo no orbital molecular não-ocupado de menor energia (LUMO - de *lowest unoccupied molecular orbital*). Estes dois tipos de portadores fluem para a camada ativa do dispositivo, interagindo pela ação colombiana, e formando uma espécie excitada de carga neutra, o qual é denominada de éxciton. Uma vez excitada, esta espécie pode decair emitindo fótons.

Evidentemente um detalhamento destes mecanismos é cada vez mais importante a medida que estes materiais se firmam como elementos ativos de novos dispositivos optoeletrônicos. Embora a engenharia destes materiais esteja cada vez mais adiantada por causa das motivações de aplicação tecnológica, um detalhado entendimento dos mecanismos de transporte de cargas e da física que envolve os pares elétron-buraco, principalmente próximo à interfaces, ainda está faltando. Questões como a baixa eficiência quântica de luminescência e a susceptibilidade à oxidação, o que leva à degradação foto e termoquímica, também não foram totalmente esclarecidas. Há, na verdade, muita controvérsia sobre estes temas na literatura. Parte da falta de entendimento para estas questões encontra-se na dificuldade de relacionar medidas de grandeza macroscópica com a sua origem microscópica.

Um dos métodos bastante usados para obter informações microscópicas de materiais é a ressonância magnética eletrônica. Por meio dessa técnica é possível inferir sobre a função de onda das partículas de spins e as suas mediações. Apesar das espécies envolvidas nos processos de transporte e recombinação apresentarem propriedades paramagnéticas, as técnicas convencionais de ressonância, como a de spin eletrônico (RSE), fornecem pouca informação sobre estes processos. Em

especial, no caso das moléculas de Alq₃, a RSE tem sido aplicada [6], porém com pouco sucesso.

Há, no entanto, técnicas não convencionais de ressonância que são capazes de combinar a sensibilidade microscópica da RSE com medidas de grandeza macroscópicas tal como condutividade, fotocondutividade, fotoluminescência, eletroluminescência, ou capacitância. O princípio destas técnicas encontra-se em processos que são dependentes de spins [7], por exemplo, saltos eletrônicos, espalhamento de elétrons, tunelamento, ou recombinação.

Dentro das técnicas de ressonância não convencionais, uma que se mostrou bastante viável para explorar em maior profundidade os processos dependentes de spin é a ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE), que mede mudanças na condutividade ou fotocondutividade quando o sistema está em condições ressonantes.

A técnica de RMDE foi usada pela primeira vez no final dos anos de 1960 por Honig [8] para estudar espalhamento de elétrons por impurezas, mas recentemente ganhou um novo impulso por causa do aumento da sensibilidade em ordens de grandeza com relação a técnica convencional de RSE. Por causa de sua alta sensibilidade, este é um dos poucos métodos de ressonância aptos para o estudo de dispositivos de nanotecnologia [9]. Por estes, entre outros motivos, a técnica de RMDE tem sido empregada com sucesso nos estudos de transporte e recombinação eletrônica em semicondutores cristalinos [8, 10]; em semicondutores amorfos, micro ou policristalinos [11, 12, 13, 14]; e em semicondutores orgânicos [15, 16, 17, 18, 19].

Neste trabalho, RMDE foi usado para estudar propriedades de transporte e recombinação de dispositivos de multicamadas baseados em Alq₃. Nas condições usuais de operação dos OLEDs foi possível, através desta técnica, investigar as moléculas envolvidas nos processos de recombinação. As características dos estados dos orbitais moleculares LUMO e HOMO foram também investigados e

comparados com os resultados obtidos em dispositivos unipolares, isto é, dispositivos feitos com os mesmos materiais dos OLEDs, porém, com um tipo portador de carga – elétron ou buraco – bloqueado na injeção. Estes resultados foram possíveis por causa da alta sensibilidade da técnica e também da boa resolução espectroscópica. Um resultado de destaque obtido neste trabalho é a seção de choque de formação de éxcitons singletos σ_S ser menor do que a de formação de tripleto σ_T . Uma vez que somente os éxcitons no estado singleto poderem decair radiativamente, dizer que $\sigma_S < \sigma_T$ significa afirmar que a eficiência quântica nos diodos de Alq_3 é menor do que os esperados 25%. Este é um assunto bastante polêmico na literatura, porque embora este resultado seja contraditório aos obtidos por Wohlgenannt et al. [20] e Li et al. [21], ele concorda com o obtido experimentalmente por outros pesquisadores: Baldo et al. [22] e Segal et al. [23].

Este trabalho começa com uma pequena introdução teórica sobre a ressonância magnética eletrônica, em especial no caso de pares de spins. No capítulo seguinte é introduzido também um pouco sobre a física dos dispositivos orgânicos emissores de luz. No capítulo 4 são mostrados os materiais – dispositivos e equipamentos – utilizados nesta pesquisa, bem como a metodologia das medidas. Os resultados das medidas de RMDE de dispositivos de Alq_3 são mostrados inicialmente no capítulo 5, onde o comportamento do sinal em função da potência de microondas e da modulação de campo magnético são tratados. Muitos outros resultados importantes são apresentados e discutidos no capítulo 6, onde a questão da formação do éxciton e a eficiência quântica são discutidas em maior detalhe. No capítulo seguinte, resultados de ajuste de curvas aos espectros de RMDE complementam a discussão sobre o assunto.

Capítulo 2

Ressonância magnética eletrônica

A técnica de ressonância magnética eletrônica, primeiramente detectada por Zavoisky em 1945 [24], tornou-se um eficiente método para o estudo de muitas propriedades da matéria. Inicialmente, esta técnica era dominada quase que somente pelos físicos que abordavam o comportamento de spins em sistemas bem ordenados, tais como cristais de metais, semicondutores e até mesmo gases. Assim, informações de tempos de relaxação, coeficientes de interação e diagramas de níveis de energia foram obtidas na caracterização destes materiais. Adicionalmente, o método de investigação por ressonância paramagnética tornou-se também bastante difundida em outras áreas, tais como a química e biologia, na detecção de radicais em substâncias orgânicas.

Do ponto de vista da mecânica quântica, a ressonância é descrita como transições entre os níveis de energia Zeeman que são separados por causa do campo magnético. O spin é uma característica intrínseca de partículas paramagnéticas, os quais possuem momento angular igual a $S\hbar$, onde $\hbar$ é constante de Plank h dividido por 2π e S é um número inteiro ou semi-inteiro. Sob o efeito de um campo magnético $\vec{H}$, o nível de energia sofre uma quebra na degenerescência em $2S + 1$ níveis. No caso simples de um sistema de elétrons, que possuem $S = 1/2$, a quebra de degenerescência ocorre em dois níveis de energia Zeeman, corres-

pondente aos estados $m_S = \pm 1/2$, onde m_S é a projeção do spin na direção do campo magnético. Estes dois estados diferem em energia por $\Delta E = g\beta H$, onde β^1 é o magneton de Bohr e g é o fator espectroscópico, comumente chamado de fator-g. As transições entre os níveis podem ser obtidas através da aplicação de um campo magnético oscilante $\vec{H}_1$ de frequência ν e perpendicular à $\vec{H}$, desde que seja satisfeita a seguinte condição de ressonância:

$$h\nu = g\beta H \quad (2.1)$$

Na condição de equilíbrio térmico, os níveis Zeeman são preenchidos de acordo com a distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.2)$$

onde N_+ e N_- são as populações de spins nos estados $m_s = +1/2$ e $m_S = -1/2$, respectivamente, e k é a constante de Boltzmann. A situação de equilíbrio dada por 2.2 é mudada quando sobre o sistema é aplicado o campo ressonante $\vec{H}_1$, o que induz as transições de spins. Estas transições podem ser de dois tipos: absorção estimulada ou emissão estimulada. A primeira ocorre quando um spin no estado $m_s = -1/2$ passa para o estado $m_S = +1/2$ ao absorver um fóton da radiação eletromagnética ressonante. O processo inverso - a emissão estimulada - ocorre quando o spin no estado $m_S = +1/2$ passa para o estado $m_S = -1/2$, o que leva a emissão de um fóton ressonante. O processo de inversão de spin, de $m_S = +1/2$ para $m_S = -1/2$, ou vice-versa, ocorre em um tempo característico τ_{SF} . De acordo com a equação 2.2, o nível de menor energia é sempre o mais preenchido, o que significa que o efeito observado na ressonância é o de absorção de microondas; ou em outras palavras, quando o sistema entra na condição de ressonância, a diferença de população entre N_- e N_+ é diminuída. Na situação

¹ $\beta = 9,274015 \times 10^{-28} \text{ J/G}$

de saturação, isto é, no caso de um campo H_1 suficientemente intenso, os níveis tornam-se igualmente preenchidos.

Transições espontâneas de inversão de spin também podem ocorrer devido à movimentação térmica de átomos ou portadores de carga. Estas transições são bastante complicadas microscopicamente, mas podem ser descritas macroscopicamente por uma constante de tempo T_1 , conhecida como tempo de relaxação spin-rede. A constante T_1 é o tempo característico com o qual o equilíbrio térmico é restabelecido no sistema, após ter sido perturbado pelo campo ressonante H_1 .

2.0.1 O fator-g

O fator-g da equação 2.1 é uma constante universal e característica do elétron, no caso do elétron livre, $g_e = 2,00232$. A aplicação do campo magnético, no entanto, pode induzir na amostra um campo magnético interno que é somado ou subtraído do campo magnético externo. Sendo H o campo magnético externo que satisfaz a condição de ressonância, quaisquer campos locais são levados em consideração no fator-g da equação 2.1. Portanto, o fator-g, é considerado como uma quantidade intrínseca da molécula que possui os elétrons desemparelhados.

A principal fonte de campos locais que faz com que o fator-g da molécula seja diferente daquele do elétron livre é o momento de orbital magnético. Este efeito ocorre por meio de um acoplamento do spin do elétron com o orbital do momento angular da molécula, $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$, onde λ é o parâmetro de interação spin-orbita e L é o momento angular. Um radical de carga negativa, isto é, com $\lambda > 0$, por exemplo, apresenta geralmente um fator-g menor do que um centro paramagnético com deficiência de elétrons ($\lambda < 0$). Outras fontes que provocam desvios do fator-g do elétron livre são efeitos de interação com a rede por movimentos das espécies paramagnéticas.

Para muitas moléculas a contribuição de $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ não é isotrópica, mas sim

anisotrópica, ou seja, a magnitude do campo magnético local que é induzido pelo campo externo depende da orientação da molécula com relação à $\vec{H}$. Se estas moléculas estiverem orientadas como um simples cristal, por exemplo, então o fator-g irá variar quando a amostra for rotacionada com relação ao campo magnético externo. A anisotropia do fator-g é usualmente sumarizada na forma de um tensor $\hat{g}$. Em geral, num sistema de eixos cartesianos, cada elemento do tensor do fator-g é escrito por:

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + \Delta g_{ij} \quad (2.3)$$

onde $i, j = x, y, z$, $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$, e $\delta_{ij} = 0$ de outra forma. Porém, é sempre possível escolher sistemas de eixos principais de tal forma que o tensor $\hat{g}$ contenha somente os elementos diagonais: g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} . Em um caso mais específico, o de simetria axial, dois elementos diagonais do tensor $\hat{g}$ são iguais, por exemplo, $g_{xx} = g_{yy}$. As componentes idênticas são usualmente denotadas por $g_{\parallel}$, enquanto que a outra componente, no caso g_{zz} , é denotada por $g_{\perp}$.

2.0.2 Interação hiperfina nuclear

Além do campo local induzido por $\vec{H}$, o qual provoca desvios do fator-g, é preciso considerar campos magnéticos permanentes que não dependem da presença do campo magnético externo. Estes campos permanentes são gerados pela presença de momentos magnéticos de núcleos próximos ao spin eletrônico. A interação do spin eletrônico da molécula com o momento magnético nuclear é denominado de interação hiperfina nuclear. Esta interação é composta de duas componentes: uma anisotrópica, ou seja, sua intensidade depende da orientação relativa entre os dipólos magnéticos e a do elétron; e outra isotrópica, que é determinada pela probabilidade finita de se encontrar o elétron no núcleo. Na maioria dos sistemas, a interação hiperfina anisotrópica se anula na média.

Vários núcleos possuem spins correspondentes aos momentos magnéticos nucleares $\vec{\mu}_n = g_n \beta_n \vec{I}$, onde g_n é o fator-g nuclear, β_n é o magnéton nuclear² e $\vec{I}$ é o spin do núcleo. A interação entre o spin eletrônico e o nuclear provoca desdobramento de cada nível de energia Zeeman, o que dá origem a chamada estrutura hiperfina. O espaçamento entre duas linhas consecutivas é chamada de constante hiperfina A . A hamiltoniana de spin para um sistema que contenha núcleos com $\vec{I} \neq 0$ pode ser escrita por $A \vec{S} \cdot \vec{I}$.

2.0.3 Hamiltoniana de pares de spin

No caso de sistema de pares de spins, a ressonância magnética eletrônica pode ser simulada por meio da hamiltoniana de spin

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \hat{g}_e \vec{S}_e + \beta \vec{H} \hat{g}_h \vec{S}_h + J \vec{S}_e \cdot \vec{S}_h + \vec{S}_e \cdot \hat{D} \cdot \vec{S}_h + A \vec{S}_e \cdot \vec{I} + A \vec{S}_h \cdot \vec{I} \quad (2.4)$$

onde $\vec{H}$ é o campo magnético externo aplicado, $\vec{S}_e$ e $\vec{S}_h$ são os operadores de spins do elétron e do buraco, respectivamente. Os dois primeiros termos de 2.4 correspondem a interação zeeman do elétron e do buraco. O terceiro e o quarto termo representam a interação isotrópica de troca elétron-buraco (e-h) e a interação de estrutura fina. A magnitude da interação de troca J é proporcional à integral das funções de onda do elétron e do buraco sobrepostas; a intensidade de $\hat{D}$, por sua vez, é devido à interação dipólo-dipólo entre as duas partículas. O último termo corresponde à interação do spin do elétron com os spins nucleares próximos. Os parâmetros $\hat{g}$, $\hat{D}$ são em geral matrizes que carregam informações espaciais de anisotropia. A interpretação correta dos dados de ressonância magnética eletrônica requer primeiramente o conhecimento dos parâmetros da hamiltoniana de spin, das regras de seleção, conservação do momento angular e da relação entre

² β_n é menor do que β por um fator de 1838.

Figura 2.1: Diagrama de energia para um sistema de pares elétron-buraco com fraco acoplamento J . Abaixo do diagrama, é mostrado o espectro esperado. O espectro deve possuir duas bandas associadas às ressonâncias do elétron e do buraco.

τ_{SF} e T_1 .

Na situação em que o acoplamento dos pares dos spins é fraco, ou seja, quando $J \ll \beta g H$, os estados são melhor representados por $|m_s(e), m_s(h)\rangle$, onde $m_s(e)$ e $m_s(h)$ são as projeções dos spins do elétron S_e e do buraco S_h , respectivamente. A figura 2.1 apresenta, esquematicamente, um diagrama dos níveis de energia para um sistema com $S_e = S_h = \frac{1}{2}$ com fraco acoplamento J . O espectro esperado, conforme mostra a figura 2.1, consiste de duas bandas de ressonância correspondente ao spin flip do elétron e do buraco. Cada banda pode ser alargada por outras interações, como, por exemplo, a hiperfina nuclear não resolvida.

No caso de um acoplamento de spins mais intenso, ou seja, onde $J \gg \beta g H$, a representação $|S, m_s\rangle$, com $S = S_1 - S_2 \cdots S_1 + S_2$, fornece uma descrição melhor da degenerescência do estado fundamental. Nesta representação, os estados fundamentais do acoplamento de dois spins com $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ com os estados $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\downarrow\rangle$ são os tripletos com $S = 1$:

Figura 2.2: Diagrama de energia para uma sistema de pares de spin com forte acoplamento J . O espectro esperado apresenta um dubleto referente a transição $\Delta m_s = \pm 1$ e um pico proveniente de $\Delta m_s = 2$. A linha tracejada para a transição $\Delta m_s = 2$ é para indicar que ela é fracamente permitida.

$$\begin{aligned}
 |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\
 |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\
 |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

e um estado singlete com $S = 0$:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \tag{2.6}$$

A figura 2.2 apresenta o diagrama de energia para o caso de um forte acoplamento entre os spins. O espectro de campo completo é esperado ser formado por uma banda na forma de dubleto referente à transição $\Delta m_s = \pm 1$, e um pico de ressonância referente à $\Delta m_s = 2$. Esta última transição, no entanto, é fracamente permitida.

2.1 Ressonância magnética detectada eletricamente (RMDE)

Em geral, a técnica de RMDE pode ser definida como a combinação entre a técnica convencional de RPE e as técnicas usuais de caracterização elétrica tais como condutividade, fotocondutividade, capacitância ou, até mesmo, espectroscopia de ruído. De acordo com esta definição, é comum encontrar na literatura RMDE com nomes tais como: condutividade, armadilhamento, transporte, ou polarizabilidade dependente de spin (DS); ressonância paramagnética detectada eletricamente; ressonância dupla eletro-nuclear detectada eletricamente; ressonância magnética (RM) detectada capacitivamente; RM detectada por ruído, e medidas no domínio de tempo de recombinação DS. A principal vantagem destas técnicas é a de poder realizar medidas no regime natural de operação dos dispositivos; e de ser bastante sensível à estrutura microscópica. Neste trabalho, no entanto, é usado somente a RM detectada por meio de mudanças na condutividade.

2.1.1 Modelos de RMDE do ponto de vista histórico

O primeiro experimento bem sucedido de RMDE foi realizado por Lépine [25] que observou a diminuição de fotocondutividade no silício sob condições de ressonância magnética eletrônica. Modelos de processos dependentes de spin (SDP) foram então desenvolvidos para explicar estes fenômenos [25, 26, 27]. Tais modelos buscam descrever as propriedades de transporte de elétrons ou buracos de condução sob efeitos ressonantes.

O modelo sugerido por Lépine [25], por exemplo, descreve variações ressonantes na fotocondutividade por meio da polarização de spins. Lépine explicou com sucesso o processo de recombinação de foto-portadores em estados de superfície em Si cristalino. No entanto, este modelo prevê para a variação relativa da fotocondutividade, no caso, por exemplo, de medidas de ressonância no sistema de

Figura 2.3: Desenho esquemático de processos dependentes de spin. Em (a) é esquematizado o processo de salto eletrônico e em (b) o de recombinação no caso onde somente o estado singlete é permitido como estado final. Como o spin é tipicamente conservado durante o processo de transição de orbital, salto eletrônico e recombinação somente serão permitidos na situação em que os spins que formam o par forem anti-paralelos.

banda-X (9 GHz) e em $T = 300\text{ K}$, o valor de aproximadamente 10^{-6} . Os sinais observados, principalmente em semicondutores desordenados, são em geral muito mais intensos e com uma dependência da temperatura muito menor do que a prevista pelo modelo de Lépine.

Sinais de ressonância provenientes da recombinação de portadores de cargas, muito mais intensos do que os previstos por Lépine, podem ser explicados por um outro modelo proposto inicialmente por Kaplan, Solomon e Mott [26, 27] - comumente denominado modelo KSM. Neste modelo é assumido que, antes da transição dependente de spin, ambos os spins estão envolvidos num par ligado, conforme é ilustrado na figura 2.3. No caso específico onde somente o estado singlete é permitido como estado final, se inicialmente o par de spins estiver numa configuração singlete, então a transição ocorrerá num tempo característico τ_R . De outra forma, caso o par ligado esteja numa configuração tripleto, a transição não ocorrerá em consequência da regra de seleção. Desta maneira, no estado estacionário, há um excesso de pares ligados na configuração tripleto. Estes pares, no entanto, permanecerão neste estado intermediário até que uma das três possibilidades ocorra:

- um dos spins espontaneamente é invertido, o que ocorre em um tempo

característico T_1 ;

- um dos spins é invertido devido ao campo de microondas H_1 , o que ocorre em tempo característico τ_{SF} ;
- o par se dissocia com uma constante de tempo τ_{diss} antes que a transição ocorra.

Nos dois primeiros casos, após a inversão de um dos spins, a recombinação é promovida dentro do tempo característico τ_R . No último caso, que geralmente ocorre por excitação térmica, cada spin dissociado pode formar um par ligado com um outro spin.

Caso $\tau_R \ll \tau_{SF} \ll T_1, \tau_{diss}$, de acordo com o modelo KSM, a variação relativa da condutividade devida à ressonância pode atingir valores de até 10^{-1} . Evidentemente, este valor será bem menor na situação em que $T_1, \tau_{diss} \ll \tau_R$.

2.2 Diferenças entre RSE e RMDE

Aqui são apresentadas algumas diferenças entre as técnicas de RMDE e a convencional de RSE, pois o entendimento destas esclarece melhor a própria técnica de RMDE.

Embora ambas as técnicas relacionam os espectros obtidos com a função de onda das partículas paramagnéticas e suas intermediações, a grandeza física associada é bastante distinta. Explicitando melhor, na técnica de RSE, a informação obtida está associada diretamente a um conjunto de spins, enquanto que na RMDE é a informação das partículas constituintes do par de spin que é obtida. Portanto, os espectros de RMDE contêm informações de pelo menos dois spins. No geral, a ressonância de ambos spins é indistinguível. Porém, há uma situação interessante em que o par de spin é constituído de espécies diferentes. Então, nesta particular situação, o espectro de RMDE pode fornecer a identificação microscópica de ambas espécies. Uma vantagem sobre a técnica de RSE,

portanto, é a seletividade das partículas paramagnéticas. Na RSE todas as partículas paramagnéticas, responsáveis ou não pela condutividade, possuem a chance de contribuir para o sinal medido. Na RMDE, por sua vez, somente os estados paramagnéticos envolvidos na condutividade são medidos. Portanto, a forma de linha e a dependência do sinal detectado com a temperatura, campo magnético e intensidade de microondas podem não ser as mesmas. Porém, por se tratarem de mesmos centros paramagnéticos, o fator-g obtido pela RSE e pela RMDE, em princípio, devem ser iguais.

Uma vez que os espectros de ressonância de ambas as técnicas são obtidos com o campo magnético variando lentamente, o mesmo esquema de modulação de campo com o uso do amplificador lock-in é utilizada para melhorar a relação sinal-ruído. No entanto, as transições eletrônicas relacionadas aos processos de transporte observados na RMDE ocorrem muito mais devagar do que as transições de inversão de spin. Por esta razão, a frequência de modulação (ω_m) deve ser significativamente menor do que as utilizadas nas medidas de RSE. Nas medidas de RMDE utiliza-se ω_m em torno de 100 Hz a 1 KHz, enquanto que na RSE esta frequência é de 100 KHz.

Com relação à sensibilidade ao número de spins que pode ser detectado, RMDE é muito superior à RPE. Um espectro de largura de linha de $0,1mT$, por exemplo, pode ser obtido por RSE somente se a amostra dentro da cavidade ressonante contiver no mínimo algo em torno de 10^{11} spins. No caso da RMDE, a limitação na detecção é bem menor [9] porque esta, ao invés de envolver diretamente transições entre níveis zeeman, que são da ordem de μeV , envolve transições entre diferentes níveis eletrônicos, que são da ordem de eV . Em termos práticos, o limite de detecção do sinal de RMDE está diretamente relacionado com a sensibilidade de medida da mudança da corrente ΔI no dispositivo. Esta sensibilidade pode ser expressa da seguinte maneira [28]:

$$\frac{\Delta I}{I_N} = \frac{\Delta I}{I} \sqrt{\frac{P}{kT \times \Delta f}} \quad (2.7)$$

onde I_N é o ruído de corrente devido à agitação térmica (Johnson Noise), P é a potência dissipada na amostra e Δf é a largura de banda de frequência do filtro passa-baixa do medidor de corrente. Em condições usuais de medidas, ou seja, quando a amostra está sob condições de temperatura ambiente, $P = 10 \text{ mW}$ e $\Delta f = 1 \text{ Hz}$, é possível, para $\Delta I \approx I_N$, medir $\Delta I/I$ da ordem de 10^{-9} .

Em adição, a corrente elétrica em uma amostra é fortemente influenciada pela condutividade e a geometria do dispositivo. Estes parâmetros apresentam uma considerável vantagem, principalmente em filmes finos semicondutores, pois se corretamente otimizados, podem aumentar consideravelmente a sensibilidade de detecção.

Apesar das vantagens da RMDE sobre RSE, há algumas restrições do seu uso. Resultados quantitativos geralmente são difíceis de serem obtidos por causa da alta complexidade das formas de linha. Observe que os sinais de RMDE são representados por mudanças normalizadas da condutividade, ou seja, pela diferença da condutividade na ressonância (σ_{in}) e fora de ressonância (σ_{out}) dividido por (σ_{out}), ou seja, $\Delta\sigma/\sigma_{out}$, ou simplesmente $\Delta\sigma/\sigma$. Estas mudanças em geral são pequenas; da ordem de 10^{-8} a 10^{-2} . Portanto, isto mostra que é a amplitude do sinal obtido o parâmetro mais relevante na RMDE e não a sua intensidade, ou seja sua área, como no caso da RSE. Quando se compara espectros, principalmente os de diferentes larguras de linhas, é muito mais interessante o uso da intensidade (área) do que amplitude do sinal, porém, a questão da intensidade do sinal de RMDE ainda é pouco compreendida [14]. Tal complexidade implica também em dificuldades na determinação da densidade de spins de uma amostra. No caso da RSE, é conhecido que o número de spins está diretamente relacionado com a intensidade do sinal. No caso da RMDE, por outro lado, esta relação ainda não é entendida.

Em termos de montagem experimental, a RMDE possui a vantagem de não utilizar a eletrônica envolvida na detecção das microondas absorvidas. Ao invés disto, utiliza um sistema de medida da corrente na amostra obtido em fase com a modulação do campo magnético. Conseqüentemente, são necessários fios condutores que fazem a ligação entre a amostra na cavidade e os aparelhos medidores. Estes fios, por serem metálicos, provocam uma redução no fator de qualidade da cavidade que pode ser crítica em alguns casos.

2.3 Forma de linha

A forma de linha de um espectro de ressonância magnética eletrônica varia em forma e largura por causa de inúmeros fatores. Alguns destes fatores são inerentes aos estados físicos e químicos da substância paramagnética, alguns outros são por razões extrínsecas, o que quer dizer que o alargamento ocorre devido às condições de operação do espectrômetro. A estrutura hiperfina não resolvida, por exemplo, é uma comum contribuição para o alargamento das linhas. Outra contribuição comum ocorre em situações onde os elementos paramagnéticos estão concentrados, pois o espectro de ressonância pode ser alargado por causa da interação dipolar entre momentos de spins de elementos vizinhos, ou estreitado, se a interação de troca de spins for dominante. A distorção da linha causada por condições de uso da instrumentação pode ser resultado, por exemplo, da não homogeneidade do campo magnético aplicado, ou do uso de uma potência excessiva ao sistema de spins, ou ainda do uso de uma modulação excessiva de campo magnético que, conforme a descrição no capítulo 4, é usado para intensificar o sinal em relação ao ruído.

É importante neste tópico saber distinguir entre os alargamentos homogêneos e não-homogêneos. Em um alargamento homogêneo da linha, todos os spins no sistema respondem como uma unidade ao quanta de radiação, ou em outras pa-

lavras, todos os spins ressoam no mesmo campo. Por outro lado, no alargamento não-homogêneo, somente um certo grupo de spins, ou um pacote de spins pode responder ao quanta de radiação em um dado campo. Fontes de alargamento homogêneo podem ser:

- interação dipolar entre spins com frequências de Larmor iguais;
- relaxação spin-rede;
- difusão de spins através da amostra; e
- estreitamento por movimento.

No caso do alargamento não-homogêneo as fontes podem ser:

- interação hiperfina;
- alargamento devido à anisotropia nos tensores $\hat{g}$ ou $\hat{A}$;
- interação dipolar entre spins com diferentes frequências de Larmor; e
- não homogeneidade do campo magnético aplicado.

O linha que é alargada homogeneamente possui a forma descrita por uma lorentziana, conforme descrito na seção 3.4. A linha alargada não-homogeneamente, por sua vez, pode ser considerada como uma distribuição de várias linhas homogêneas, onde cada uma destas linhas representa a ressonância de um pacote de spins. Por causa das diferenças nos campos locais dentro da amostra, a ressonância de cada pacote de spins ocorre em campos ligeiramente diferentes. Neste caso, sem considerar a interação anisotrópica, a forma de linha pode ser descrita por uma gaussiana.

Quando a distorção ou alargamento devido a uma estrutura não resolvida, anisotropia de $\hat{g}$ e $\hat{A}$, e os vários efeitos de operação do espectrômetro não são

levados em conta, a forma de linha e a sua largura são determinados essencialmente pelo tempo de vida nos estados envolvidos. As energias de transição e os tempos de vida são relacionados pelo princípio da incerteza:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\Delta t} \quad (2.8)$$

Então da equação 2.1 obtem-se a seguinte relação para a largura de linha:

$$\Delta H \approx \frac{\hbar}{g\beta\Delta t} \equiv \frac{\hbar}{g\beta} \left(\frac{1}{T_2} \right) \quad (2.9)$$

onde T_2 é definido como o tempo de relaxação [29] e pode ser decomposto como procede:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1} \quad (2.10)$$

onde T_1 é definido como o tempo de relaxação spin-rede, ou relaxação longitudinal; enquanto que T_2' é o tempo de relaxação spin-spin. Em um sistema de spins, quanto maior for a interação do spin com o sistema (ou com outros spins) menor será T_1 (ou T_2'), o que provocará alargamento no espectro.

Capítulo 3

Física de OLEDs

Um diodo orgânico eletroluminescente (OLED - de *organic light-emitting diode*) é caracterizado, principalmente, pelas propriedades foto-físicas do sólido orgânico e pelas propriedades eletrônicas de transporte no volume e nas interfaces [30].

Semicondutores orgânicos, em geral, são compostos de carbono e hidrogênio, mas eventualmente podem conter outras moléculas, como, por exemplo, nitrogênio e oxigênio. As propriedades eletrônicas e semicondutoras deste materiais são provenientes da hibridização sp_2 e do orbital p_z dos átomos de carbono. Os átomos de C vizinhos são fortemente ligados pela ligação σ , que são ligações simples formadas pelos orbitais sp_2 , enquanto que os orbitais p_z se sobrepõem em um plano perpendicular ao da hibridização, formando os orbitais vazios π^* e preenchidos π . Sistemas moleculares que apresentam esta estrutura são comumente denominados de conjugados. Portanto, em uma molécula conjugada, elétrons π são ligados fracamente nos átomos de carbono e se deslocalizam em toda a região conjugada.

Na descrição de orbital molecular, o último par de elétrons – um para cada estado de spin – para preencher as camadas eletrônicas da molécula, ocupa o orbital que é denominado de orbital molecular de maior energia (HOMO – de *highest occupied molecular orbital*). Observe, contudo, que se o HOMO esti-

ver semi-preenchido, implica em um sistema com um spin desemparelhado. O próximo orbital molecular acima do HOMO é denominado de orbital molecular de menor energia (LUMO – de *lowest unoccupied molecular orbital*). Portanto, há uma similaridade entre o HOMO (LUMO) dos materiais moleculares com as bandas de valência (condução) dos semicondutores cristalinos. Por esta razão, a diferença de energia entre LUMO e HOMO em sistemas conjugados é frequentemente denominado de gap.

Desde a descoberta de polímeros de condução eletrônica no final dos anos 70 [31], uma extensa variedade de materiais orgânicos com propriedades semicondutores já foi quimicamente sintetizada mostrando a potencialidade destes materiais em diversas aplicações tecnológicas. Historicamente, a ciência dos materiais orgânicos era distingüido entre os semicondutores poliméricos e os de baixo peso molecular. Esta distinção no dias atuais começa a deixar de fazer sentido com uso cada vez mais freqüente de materiais híbridos que combinam os atributos dos materiais de baixo peso molecular com os dos poliméricos.

3.1 Pólarons e éxcitons

Quando um elétron é retirado do HOMO ou adicionado ao LUMO de uma molécula conjugada, o resultado é um radical iônico. No caso da molécula carregada positivamente, o radical é um cátion; enquanto que no caso da molécula que recebe um elétron, o radical é um ânion. O termo radical se refere ao spin que a molécula irá carregar em consequência do elétron desemparelhado no LUMO ou no HOMO. Após a retirada ou a adição do elétron, os orbitais moleculares e a posição dos núcleos irão responder por meio de uma relaxação para uma nova posição de energia mínima. Assim, os radicais iônicos são freqüentemente chamados de pólarons [32]. As energias necessárias para remover e adicionar um elétron são chamadas de energia de ionização I_p e elétron afinidade E_a . Ambas as energias

I_p e E_a são definidas com respeito aos elétrons no vácuo.

Além dos pólarons, uma outra excitação em semicondutores orgânicos é a formação de uma quasi-partícula denominada éxciton [33]. Esta excitação pode ser visualizada como sendo um elétron que é removido do HOMO, porém, ao invés de ser retirado inteiramente da molécula, é introduzido no LUMO. Após a formação do éxciton, os elétrons π são redistribuídos nos orbitais excitados π^* , os quais são também conhecidos como orbitais antiligantes. Esta excitação, analogamente ao que ocorre na formação dos pólarons, também provoca uma relaxação estrutural da geometria molecular.

Devido a atração mútua entre o elétron e buraco na formação do éxciton, e a relaxação estrutural da molécula, a diferença de energia entre o estado excitônico e a fundamental é menor do que a diferença entre o LUMO e o HOMO. A figura 3.1 mostra dois tipos de éxcitons: singletos e tripletos. Os diferentes tipos de éxcitons resultam do fato dos pólarons positivos e negativos possuírem spin. Portanto, a quasi-partícula éxciton possui uma função de onda que é composta de uma parte espacial e outra de spin. A função de onda de spin é, então, o resultado da combinação dos spins de ambos os portadores de cargas. Tal combinação, no entanto, é consistente com as regras básicas da mecânica quântica. No caso de spins $1/2$, há três maneiras possíveis nas quais os spins podem se combinar para formar um éxciton no estado tripleto ($S = 1$ e $m_s = \pm 1, 0$) e apenas uma maneira para formar um éxciton no estado singlete ($S = 0$ e $m_s = 0$).

3.2 Emissão de luz de moléculas orgânicas

Em termos mais simples, o éxciton pode ser formado de duas maneiras distintas: por absorção de um fóton ou pela forma eletrônica, ou seja, pela recombinação de um par de pólarons positivo e negativo. Na absorção de um fóton, um elétron do orbital HOMO é promovido para o LUMO. Contudo, o éxciton formado pode

Figura 3.1: Desenho esquemático dos orbitais moleculares e suas excitações. No momento antes da formação do éxciton, os radicais se aproximam para depois formar o éxciton no estado singlete S^1 ou tripleto $T^1(m_s)$, onde m_s é a projeção do spin $S = 1$.

sofrer um processo inverso: o elétron excitado – desconsiderando os estados intermediários – decai do LUMO para o HOMO e um fóton é emitido. Este processo de emissão de fótons é também denominada de fluorescência. De fato, em OLEDs, a formação do éxciton não se dá via absorção de fótons, mas sim via recombinação de pólarons positivos e negativos. A fluorescência emitida de um éxciton que é gerado eletricamente é denominada de eletroluminescência, enquanto que aquela gerada por absorção de fótons é denominada de fotoluminescência. No entanto, há uma fundamental diferença entre a formação de éxcitons via absorção de fótons e a eletrônica. No primeiro caso, todos os éxcitons formados são singletos; enquanto que a da forma eletrônica somente 1/4 dos éxcitons são singletos. Em geral a emissão em sistema moleculares ocorre somente no decaimento do éxciton singlete. Isto porque o fóton carrega como momento angular de orbital l uma unidade de $\hbar$, então, para haver emissão, a regra $\Delta l = 1$ precisa ser satisfeita. Portanto, no decaimento do estado tripleto T^0 para o estado fundamental S^0 não há emissão porque em ambos estados o momento angular l é o mesmo; por outro lado, o momento angular de orbital do estado singlete (S^1) difere por 1 do

estado S^0 , o que satisfaz a regra de seleção. No entanto, há algumas moléculas em que a emissão via transição $T^0 \rightarrow S^0$ pode acontecer. Neste caso a emissão é denominada de fosforescência. Apesar do tripleto não carregar momento de orbital angular, a emissão de tripletos ocorre quando o momento angular de spin do tripleto é transferido para o momento angular orbital por causa da interação spin-órbita $\vec{L} \cdot \vec{S}$. Para haver um forte acoplamento $\vec{L} \cdot \vec{S}$, um átomo que possui alto momento de orbital angular é incorporado na molécula conjugada.

A limitação da eficiência do OLED, evidentemente não é desejada e induz uma exploração mais profunda sobre o assunto. Em geral a eficiência quântica de eletroluminescência η_{EL} se relaciona com a de fotoluminescência η_{PL} através da seguinte equação:

$$\eta_{EL} = \frac{\sigma_S/\sigma_T}{\sigma_S/\sigma_T + 3} \eta_{PL}, \quad (3.1)$$

onde σ_S e σ_T são as seções de choque de captura de pólarons para a formação dos éxcitons singletos e tripletos, respectivamente. A razão entre η_{EL}/η_{PL} também é tido como a eficiência interna quântica máxima η_{max} [20, 34]. Em princípio, se $\sigma_S = \sigma_T$, então $\eta_{EL} = 0,25 \times \eta_{PL}$. No entanto, valores de η_{max} para materiais semicondutores orgânicos entre 22% e 83% já foram reportados [30, 20, 35, 23, 22, 36]. Alguns estudos experimentais baseados na comparação entre eletroluminescência e fotoluminescência confirmaram o valor de $\eta_{max} = 0,25$, enquanto outros [22, 23, 37] mostraram $\eta_{max} < 0,25$. Contudo, estudos sistemáticos em diversos semicondutores orgânicos por meio de técnicas de ressonância magnética [20, 36, 38] mostraram que σ_S/σ_T pode assumir valores entre 2 e 5, o que corresponde à η_{max} entre 0,4 e 0,63. Ainda com relação aos estudos de Wohlgenannt et al. [36] mostraram que σ_S/σ_T assume uma dependência linear com o comprimento da conjugação da molécula e que, no caso da eficiência quântica interna, os polímeros apresentam vantagens sobre as moléculas pequenas. Observa-se portanto que o assunto é bastante complexo e exige uma discussão

mais cuidadosa.

3.3 Heterojunção de filmes orgânicos

Basicamente, um OLED possui um filme semicondutor orgânico com propriedades eletroluminescentes montada entre dois eletrodos. No caso de um diodo simples de múltiplas camadas [2], uma camada orgânica é escolhida especificamente para transportar buracos (HTL – de *hole transporting layer*), enquanto que outro material orgânico é escolhido para o transporte elétrons (ETL – de *electron transporting layer*). Em situações comuns, como por exemplo nos dispositivos de Alq_3 estudados neste trabalho, o ETL é também a camada onde ocorre a emissão. A diferença de mobilidade dos portadores de cargas e as barreiras de energias favorecem o acúmulo de cargas próximo à interface entre as duas camadas orgânicas. Esta interface, conforme mostra a figura 3.2, na verdade, torna-se uma região onde ocorre eficientemente a recombinação de pares elétron-buraco, o que resulta na eletroluminescência.

A injeção de cargas de um eletrodo metálico em semicondutores orgânicos é controlado pela função trabalho Φ do metal relativo à eletroafinidade E_a , no caso da injeção de elétrons, e relativo ao potencial de ionização I_p , no caso de injeção de buracos no material semicondutor. Em um diagrama de níveis de energia, elétrons minimizam sua energia movendo-se para níveis mais baixos; e buracos minimizam sua energia se movendo para níveis energéticos maiores, porque na verdade pode ser considerado como um elétron se movendo no sentido contrário.

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, de tal forma que o potencial elétrico positivo seja aplicado no anodo, buracos são injetados pelo anodo no HTL e elétrons são injetados pelo catodo no ETL. Os buracos e elétrons injetados migram em direções opostas, e a recombinação de elétrons e buracos acontece próximo a junção ETL/HTL. Como resultado da recombinação,

Figura 3.2: Desenho esquemático dos níveis de energia de um OLED de dupla camada. Devido às barreiras de energia na interface ETL/HTL e por causa da diferença de mobilidade entre os portadores na camada ETL, estes se concentram na camada ETL próxima à interface orgânica, onde a maior parte dos éxcitons são formados.

éxcitons são formados; parte destes éxcitons decai de maneira radiativa e a luz é emitida através do ânodo transparente e do substrato.

A heterojunção pode ser planejada para facilitar a injeção de buracos do HTL no ETL e bloquear a passagem de elétrons na direção oposta, com o objetivo de aumentar a probabilidade da formação do éxciton próximo à interface. Como mostra a figura 3.2, o orbital molecular de maior energia (HOMO) do filme HTL fica ligeiramente acima ao do ETL, o que facilita a injeção de buracos no filme ETL, enquanto que o orbital não-ocupado de menor energia (LUMO) da camada ETL está abaixo ao do HTL, o que causa o confinamento de elétrons no ETL. Além disso, no ETL, a mobilidade dos buracos é bem menor do que a do elétron, o que intensifica ainda mais o processo de captura elétron-buraco.

Capítulo 4

Materiais e métodos

4.1 As amostras

Neste estudo, foram usados dispositivos unipolares e bipolares de heterojunção de filmes orgânicos baseados na camada ativa de tris-8(hidroxiquinolinolato) de alumínio (III) (Alq_3) e N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)-1,1'bifenil-4,4''diamina (α -NPD). Desenhos esquemáticos das moléculas que compõem os filmes utilizados nos diodos estudados estão representados na figura 4.1. Entende-se por unipolar o dispositivo onde ocorre somente o transporte de apenas um tipo de portador de carga, positivo ou negativo, enquanto bipolar é entendido como o dispositivo onde ocorre o transporte de ambos os portadores. Tais dispositivos são montados, então, com diferentes tipos de eletrodos – ânodo ou catodo – de modo a bloquear ou não algum tipo de portador de carga. No total, 9 dispositivos foram caracterizados pela técnica de RMDE, dos quais três são bipolares, dois unipolares positivos e quatro negativos. Dos diodos bipolares, um apresenta uma camada de Alq_3 dopado com 8% de 4-(dicianometileno)-2-metil-6-{2-[(4-difenilamina)fenil]etil}-4H-pirano (DCM-TPA) entre α -NPD e Alq_3 . Os diodos unipolares positivos são denominados neste trabalho por h-only, enquanto que os negativos por e-only. Através da tabela 4.1 é possível visualizar a estrutura dos

Tabela 4.1: Estrutura dos dispositivos de materiais orgânicos. Os números entre parentêses indicam a espessura do filme depositado em nm. Vários diodos e-only com diferentes espessuras (x) foram feitos, onde x assume os valores de 0, 0,8 nm, 4 nm e 8 nm. Note que α -NPD no dispositivo h-only funciona como um bloqueador da injeção de elétrons. Note também que no dispositivo e-only espera-se não ter nenhuma injeção de buracos por causa da diferença de energia entre o nível de fermi do eletrodo de LiF/Al e do HOMO do Alq₃.

	OLED bipolar	OLED bipolar	h-only unipolar	e-only unipolar
Catodo	ITO/CuPc(12)	ITO/CuPc(2)	ITO	Al/LiF(x)
HTL	α -NPD(40)	—	Alq ₃ (122)	—
ETL	Alq ₃ (60)	Alq ₃ (100)	α -NPD(176)	Alq ₃ (150)
Anodo	LiF(0.8)/Al	LiF(0.8)/Al	Ag	LiF(x)/Al

diodos estudados e compará-los com o OLED convencional que possui a estrutura Ânodo/HTL/ETL/Catodo, a qual foi inventada por Tang e VanSlyke [2], onde HTL e ETL representam as camadas transportadora de buracos e eletrons, respectivamente.

A confecção dos diodos investigados por RMDE foi realizada pelo Dr. Frank Nüesch no *Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaire* (LOMM), da *École Polytechnique Fédérale de Lausane* (EPFL), Suíça, com a colaboração do professor Dr. Líbero Zuppirolli.

No caso dos OLEDs e dos dispositivos h-only, para injeção de buracos foram usados substratos cobertos de óxido de estanho e índio (ITO) de $30\Omega/\square$. O processamento começa com o corte do substrato, mas para tal, o ITO é colocado de face a um vidro e colado, de tal forma que o fio de corte diamantado não pudesse tocar o ITO. Para descolar os substratos cortados, foi utilizado acetona. As dimensões do substratos cortados são de aproximadamente $3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$. Os substratos foram cortados nestas dimensões para que pudesse caber dentro

Figura 4.1: Desenho esquemático das moléculas orgânicas usadas na confecção dos dispositivos.

de um tubo de quartzo de 4 *mm* de diâmetro. Após o corte, os substratos de ITO passaram por um processo delicado de limpeza, o qual é de fundamental importância para o bom funcionamento dos diodos. Muito cuidado foi dado à superfície do ITO, para que em hipótese alguma fosse arranhada. Dentre estes cuidados pode-se citar o uso de pinças de teflon, ao invés das metálicas, para manusear os substratos, pois as metálicas poderiam provocar quebras de pequenos pedaços de vidros e danificar o ITO. A limpeza é iniciada esfregando papel ótico embebido em acetona sobre a superfície do ITO. Após esta limpeza, o padrão do catodo era desenhado com uso do equipamento Lacomit varnish modelo G371 (Agar Scientific UK) e de um ácido hidrobromico. A limpeza final era realizada somente no dia da deposição dos materiais orgânicos e consistiu de banhos alternados em ultrassom de acetona, etanol e água. Em seguida as amostras eram secadas com um jato de nitrogênio.

Logo após a limpeza final dos substratos, o processo de deposição das camadas moleculares era iniciada. As moléculas orgânicas eram evaporadas termicamente em sistema de alto vácuo (pressão $< 5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$) a uma taxa de 0,1 *nm/s*. A área efetiva de emissão do OLED é de aproximadamente 4 *mm*². Um ponto importante a ser considerado é que o processamento de deposição uma vez começado não podia ser interrompido.

Figura 4.2: Desenho esquemático do OLED usado nas medidas de RMDE.

No caso dos OLEDs, sobre o ITO foi depositado uma camada de ftalocianina de cobre (CuPc) que possui a função de ajudar a injeção de buracos. Em seguida, as camadas de α -NPD e Alq₃ são montadas. Como eletrodo foi utilizado fluoreto de lítio metalizado com alumínio (LiF/Al). De forma similar ao CuPc, o LiF possui a função de facilitar a injeção de elétrons no Alq₃. Na figura 4.2 pode ser observado um desenho esquemático deste diodo. Neste caso, quando a tensão positiva é aplicada sobre o ITO, ambos os portadores de cargas, positivos e negativos, são injetados na camada ativa. Um diodo semelhante ao mostrado na figura 4.2 foi construído, porém, sem a camada de α -NPD, o que é interessante para estudar os efeitos desta molécula no transporte e recombinação de cargas.

Nos dispositivos unipolares de Alq₃, em comparação com os OLEDs, o catodo ou ânodo é mudado. No caso dos dispositivos unipolares positivos, como ânodo foi utilizado ITO que é um ótimo injetor de buracos, porém como catodo foi utilizado α -NPD metalizado com prata (Ag). O eletrodo de Ag já é tido como um péssimo injetor de elétrons quando comparado com os outros metais, então, aliando-se este fato ao do α -NPD possuir uma mobilidade de elétrons desprezível, a injeção

eletrônica no LUMO do Alq_3 por meio de $\text{Ag}/\alpha\text{-NPD}$ é tida como improvável. Um dispositivo semelhante a este foi confeccionado, porém sem a camada de Alq_3 , com o objetivo de obter informações comparativas entre o transporte de buracos no Alq_3 e no $\alpha\text{-NPD}$.

Para os dispositivos unipolares de elétrons, por sua vez, tanto para o catodo como para o ânodo foi usado LiF/Al , que é considerado contato ôhmico para injeção de elétrons e bloqueador de buracos. Três diodos com diferentes espessuras de LiF foram estudados: 8 nm, 4 nm e 0,8 nm. Houve ainda um dispositivo estudado sem LiF com o objetivo de esclarecer melhor a função deste na injeção eletrônica.

Para evitar os efeitos da degradação dos filmes orgânicos por meio de oxigênio e vapor de água, todo o processo de deposição, montagem dos contatos e encapsulamento foi realizado em ambiente inerte. Nesta mesma condição, as amostras com os fios conectados foram seladas dentro de um tubo de quartzo de 4 mm de diâmetro para que se pudesse realizar as medidas de caracterização elétrica por ressonância magnética.

Antes da caracterização por RMDE uma curva de corrente versus voltagem (I-V) de cada dispositivo foi obtido. Para estas medidas foi utilizado uma fonte da Keithley 2410-C. Esta caracterização pode ser observada na figura 4.3. Com o objetivo de evitar a degradação por aquecimento o campo elétrico aplicado não foi superior a $7 \times 10^5 \text{ V/cm}$ e a corrente raramente foi superior a 10 A/cm^2 . Observe que o diodo h-only apresenta propriedades de retificação bastante forte, enquanto que para o dispositivo e-only esta propriedade praticamente não existe.

A emissão de um OLED de Alq_3 em função do campo elétrico pode ser visualizado na figura 4.4. Observe que o dispositivo começa a emitir já em baixas tensões de operação, cerca de 3 V, o que corresponde a um valor pouco menor do que $3 \times 10^5 \text{ V/cm}$; e que a emissão aumenta cerca de 3 ordens de grandeza em um campo pouco maior, em $6 \times 10^5 \text{ V/cm}$. De fato, a emissão deste dispositivo

Figura 4.3: Caracterização elétrica dos diodos de Alq_3 . No caso do OLED e do h-only, a tensão positiva no modo direto é aplicado sobre o ITO, enquanto no diodo e-only a tensão positiva é aplicado sobre o alumínio do substrato.

Figura 4.4: Curva de emissão em função do campo elétrico aplicado. A figura inserida mostra o espectro de eletroluminescência obtido para este diodo.

é bastante intensa.

4.2 O equipamento de RMDE

As medidas de RMDE foram realizadas em dois espectrômetros diferentes: um de banda-X (9 GHz) e outro de banda-K (24 GHz). Na tabela 4.2 algumas características, tais como frequência de microondas e tipo de cavidade ressonante, dos dois espectrômetros são comparadas. O arranjo experimental do equipamento de RMDE é muito parecido com o convencional equipamento de RPE, porém, com algumas alterações na parte de detecção do sinal. Um desenho esquemático do espectrômetro adaptado para as medidas de RMDE pode ser observado na figura 4.5. Basicamente, durante a medida, é feita a varredura de campo magnético, enquanto a frequência de microondas é mantida fixa. Campos magnéticos de alta uniformidades são gerados por eletroímãs e peças polares. Sobre o campo magnético é adicionado um campo modulado de frequência ω_m da ordem de KHz , ou menor. Esta modulação é feita através de bobinas que são conectadas a um

Tabela 4.2: Comparação entre os dois espectrômetros usados nas medidas de RMDE: banda-X e banda-K.

	Tipo de Cavidade	ν (GHz)	$\lambda/2$ (cm)	ΔE (μeV)	$h\nu/(2kT)$ $T = 300 K$	B(mT) [$g = 2$]
Banda-X	TE ₁₀₂	9,3	1,6	38	$7,5 \times 10^{-4}$	330
Banda-K	TE ₀₁₁	24	0,6	99	$1,92 \times 10^{-3}$	850

oscilador externo e a um amplificador. A amplitude de modulação foi calibrada usando uma amostra de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) [39]. O mesmo sinal gerado para modular o campo é utilizado como referência para a detecção do sinal. No caso do espectrômetro de banda-X, as microondas são geradas por uma klyston que opera em $9,3 GHz$, enquanto que para o sistema de banda-K, as microondas são geradas em $24 GHz$ por uma ponte de microondas da Bruker¹ que contém um diodo Gunn. Foram utilizadas as cavidades ressonantes retangular (TE_{102}) e cilíndrica (TE_{011}) nos sistemas de banda-X e banda-K, respectivamente. Para manter a frequência de ressonância fixa na cavidade um controlador AFC (automatic control frequency) é usado em ambos os equipamentos e a frequência é medida acuradamente por um freqüencímetro².

Na parte de detecção do sinal, no lugar da eletrônica utilizada para a medida de absorção da microondas, é usado um sistema para medir a variação da corrente da amostra. Este sistema consiste basicamente de uma fonte de tensão e um medidor de corrente. Neste trabalho, a variação da corrente foi medida de forma indireta por meio de uma resistência R_b ligada em série com o dispositivo. O sinal medido em R_b é amplificado e detectado em fase com a modulação pelo equipamento lock-in (EGG 7220). Com esta configuração a variação da condutividade medida nas condições de ressonância é dada por:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{V}{I \times R_b \times G}; \quad (4.1)$$

¹ER 067 KG²HP 5350B e HP 53151A para os sistemas de banda-X e banda-K, respectivamente.

Figura 4.5: Desenho esquemático do espectrômetro de ressonância magnética adaptado para as medidas de RMDE. O arranjo experimental é idêntica ao de RPE, com exceção da detecção do sinal, a qual é feita aplicando uma tensão na amostra que se encontra dentro da cavidade ressonante e medindo a variação de corrente nesta mesma amostra por meio de uma resistência R_b ligada em série.

onde V é a amplitude do espectro obtido, I é corrente da amostra fora das condições de ressonância e G é ganho utilizado no amplificador.

Os equipamentos de controlador de campo e amplificador lock-in, bem como os medidores de frequência, de tensão e de corrente, são interfaciados com um computador. A comunicação neste caso se dá por meio de uma interface GPIB (General Purpose Interface Board). Então, por meio de um programa escrito na linguagem VEE (Visual Engineering Environment) a aquisição de dados é gerenciado pelo computador.

Nestas medidas, é fundamental que R_b seja bem menor do que a resistência da amostra. Como diversas amostras com diferentes propriedades de condução são caracterizadas por este equipamento, R_b pode ser escolhida dentre diversas resistências de $1\text{ k}\Omega$ a $1\text{ M}\Omega$ que se encontram dentro de uma caixa com uma chave seletora. O critério de escolha é usar R_b entre aproximadamente 0,1% e 1% da resistência da amostra. Valores de R_b com mais de duas ordens de grandezas menores do que a resistência da amostra deixam de ser interessante porque apresentam relações menores de sinal-ruído.

Para fazer a conexão dos fios condutores da amostra dentro da cavidade para os medidores externos no sistema de banda-K, foi construído um suporte para a fixação dos dispositivos. Com cerca de 1 metro de comprimento, ele é muito semelhante ao fornecido pela Bruker para medidas de RSE, pois parte é feita com aço inoxidável e outra com fibra de vidro. No topo da haste de aço inoxidável é acoplado um disco onde os conectores especiais de selagem de vácuo do tipo SMA (SubMiniature version A) são montados. O uso de conectores deste tipo é importante para evitar o vazamento do gás de hélio pelo topo da haste quando medidas em baixas temperaturas estiverem sendo obtidas. Do outro lado da haste, três peças de fibra de vidro são montadas, conforme é mostrado na figura 4.6. A primeira possui uma de suas extremidades colada na haste metálica e a outra extremidade rosqueada para a montagem da peça intermediária. Ainda, na

Figura 4.6: Montagem da amostra no suporte do sistema de banda-K. Nesta figura são mostradas as três peças de fibra de vidro e o tubo de quartzo contendo um diodo de Alq_3 .

extremidade rosqueada da primeira peça, pinos, que usualmente são utilizados para conectar circuitos integrados (CI) são montados e fazem a ligação até os conectores SMA por meio de fios condutores encapados com teflon. A conexão é bastante facilitada se nas extremidades dos fios da amostra são soldados pinos que se encaixam aos montados na extremidade na peça de teflon. A peça intermediária possui ambas as extremidades rosqueadas e tem a finalidade de evitar que os fios sofram torções ou rupturas durante a montagem. Explicando melhor, com esta montagem, é possível encaixar a terceira peça de teflon, que sustenta o tubo de quartzo por um sistema interno de pinças, sem girar, no entanto, o próprio tubo de quartzo.

Houve também um cuidado de colocar as amostras dentro da cavidade sempre com as orientações definidas com relação ao campo magnético gerado pelas bobinas. A figura 4.7 ilustra as duas situações de orientações. Na situação 1, a superfície do material orgânico encontra-se paralela ao campo magnético, enquanto que, na situação 2, o diodo é colocado com o plano da superfície perpendicular ao campo.

4.3 O efeito da modulação

Para intensificar a relação sinal-ruído do espectro, o sinal é detectado em fase com a modulação de campo magnético por meio de um amplificador lock-in. Como

Figura 4.7: Orientação da amostra dentro da cavidade ressonante. Duas orientações foram usadas: na primeira o campo elétrico aplicado ao diodo encontra-se perpendicular ao campo magnético gerado pelas bobinas; na outra orientação o campo elétrico e magnético se dispõem paralelamente.

pode ser observado na figura 4.8, na RMDE, ao invés de medir diretamente a variação da condutividade em função do campo magnético, $y(B)$, obtém-se o espectro na forma de sua derivada, ou seja, $y'(B) = dy(B)/dB$, que, por conveniência, no texto adiante será chamado de sinal de RMDE. Na figura 4.8 é mostrado como os parâmetros largura de linha pico-a-pico (ΔH_{PP}), altura do espectro A_{PP} , e campo de ressonância B_{res} são obtidos. Com as devidas correções, o parâmetro A_{PP} é utilizado no cálculo de $\Delta\sigma/\sigma$, enquanto que B_{res} é utilizado na determinação do fator-g conforme a equação 2.1.

Para entender um pouco mais o efeito da modulação, considere, por exemplo, o espectro de ressonância formado por uma distribuição de linhas homogêneas. O uso de H_m como modulação significa dizer que durante a medida todas as linhas dentro de $H \pm H_m$ são levadas para a condição de ressonância dentro do ciclo $2\pi\omega_m$. Assim, se H_m for aumentada, a contribuição das linhas homogêneas também aumentará. No caso onde cada linha homogênea possui a largura de linha $\delta H \ll H_m$, esta linha homogênea satisfará a condição de ressonância a cada $2\pi/\omega_m$. Então, se $\omega_m \gg 2\pi/T_1$, haverá a condição de saturação.

Com o objetivo de evitar deformações na forma de linha, o que prejudicaria

Figura 4.8: Espectro de ressonância magnética (RMDE ou RPE) e a sua correspondente derivada. O efeito da modulação de campo magnético e a detecção em fase com o uso do amplificador lock-in fornece a derivada do espectro, de onde os parâmetros B_{res} , usado na determinação do fator-g, ΔH_{PP} e A_{PP} são obtidos.

em muito a análise dos espectros, é importante utilizar H_m pequeno em relação a ΔH_{PP} . O ideal é utilizar H_m como sendo o menor o possível. No entanto, quanto menor for a amplitude de modulação menor também será o sinal com relação ao ruído. O problema da baixa relação sinal-ruído pode ser contornado por meio da integração de várias varreduras consecutivas. Neste caso, o ruído do espectro diminui por um fator de $\sqrt{N}$, onde N é o número de varreduras. Contudo, um número excessivo de varreduras, aliado com a necessidade de repetir as medidas noutras condições de uso, pode não ser viável para algumas amostras que possuem tempo de operação limitado. Nesta situação, convém utilizar H_m da ordem de ΔH_{PP} , e, se possível, avaliar a distorção na forma de linha. Porém, o critério utilizado neste trabalho foi o de utilizar H_m da ordem de $\Delta H_{PP}/3$, ou um pouco menor.

4.3.1 Correção da amplitude do espectro

Para poder fazer comparações quantitativas entre espectros de larguras de linhas diferentes foi necessário fazer a correção da amplitude em função da modulação e da largura de linha do espectro medido. Em geral, a amplitude do sinal pico-a-pico (A_{pp}) obedece a seguinte dependência:

$$A_{pp} = \alpha_m \left(\frac{H_m}{\Delta H_{pp}} \right)^2 \quad (4.2)$$

para $H_m \leq \Delta H_{pp}$, onde ΔH_{pp} é a largura de linha pico-a-pico, H_m é a amplitude da modulação utilizada e α_m é um constante de proporcionalidade. No caso de linhas não-homogêneas, somente quando $H_m \approx \Delta H_{PP}$, o valor de A_{PP} assume a amplitude do espectro $y(B)$. Como, porém, nas tomadas de dados, $H_m < \Delta H_{PP}$, então, de acordo com a equação 4.2, A_{PP} deve ser corrigido por $(\Delta H_{PP}/H_m)^2$ no cálculo de $\Delta\sigma/\sigma$. Nestes termos, a equação 4.1 pode ser corrigida por:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{A_{PP}}{I \times R_b \times G} \left(\frac{\Delta H_{PP}}{H_m} \right)^2 \quad (4.3)$$

No entanto, em alguns casos mais específicos de RMDE, a relação 4.2 pode ser diferente, principalmente se o espectro assumir alguma forma mais complexa como a composição de linhas provenientes de processos diferentes. Neste caso, então, o melhor é realizar um conjunto de medidas de RMDE e encontrar experimentalmente a relação entre A_{PP} e $(H_m/\Delta H_{PP})$.

4.3.2 Estudo da fase

Conforme já mencionado, neste trabalho os espectros de RMDE foram obtidos modulando o campo magnético e obtendo a resposta em fase através de um amplificador lock-in. Então, o sinal é medido em quadratura, ou seja, o espectro é obtido simultaneamente em dois canais de detecção: um em fase e outro defasado de 90° , que denominamos por sinal do canal X e Y, respectivamente. De uma maneira bastante simples, é possível obter novas componentes X' e Y' através de uma operação de rotação:

$$\begin{bmatrix} X' \\ Y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

onde ϕ é a fase que está relacionada diretamente com o tempo de resposta do sinal. Geralmente, procura-se encontrar uma fase ϕ apropriada, que pode ser a priori, ajustando o lock-in, ou a posteriori por meio de algum programa de computador, de tal forma que o espectro obtido esteja todo ele no canal X'. Contudo, em alguns casos pode não ser possível encontrar uma fase ϕ que satisfaça esta condição, indicando que o espectro é na verdade uma mistura de componentes com tempos de respostas diferentes. Medidas de espectros de RMDE com tempos de respostas diferentes já foram obtidos por Dersch et al. em filmes de Si amorfo, onde os

espectros[40] apresentavam forma de linha e fator-g diferentes em função da fase escolhida.

4.3.3 Determinação experimental do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$

Uma outra questão a ser considerada neste tópico é a verificação do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$, positivo ou negativo, ou seja, se a condutividade aumenta ou diminui na ressonância. O sinal de $\Delta\sigma/\sigma$ não ocorre de maneira direta nas medidas de RMDE. O motivo desta dificuldade encontra-se na utilização da modulação do campo magnético e a detecção do sinal em quadratura e em fase com uso de um amplificador lock-in. Como a fase absoluta do sinal em quadratura depende dos parâmetros da eletrônica utilizada e da frequência de modulação ω_m , não é possível, a priori, determinar se $\Delta\sigma/\sigma$ é positivo ou negativo. Um meio de contornar este problema é realizar medidas de RMDE em frequências de modulação muito baixas, próximo ao regime DC, e comparar a fase de um espectro de RMDE de uma amostra padrão, a qual se conhece a priori o sinal de $\Delta\sigma/\sigma$. Neste caso, foi escolhido um filme de Si, a qual é sabido que o sinal diminui na ressonância. Para estas medidas, é muito importante que o amplificador utilizado na modulação de campo não provoque atenuações do sinal modulado, principalmente em frequências menores do que 10 Hz, onde é realizado este estudo. Caso a diferença de fase entre a amostra padrão (Si) e a amostra de Alq_3 for 180° , então pode-se dizer que a condutividade da amostra de Alq_3 aumenta na ressonância. Por outro lado, se a diferença de fase entre as medidas de RMDE das duas amostras for nula, então, assim como no Si, a amostra de Alq_3 apresenta $\Delta\sigma/\sigma < 0$.

4.4 Forma de linha

Em sistemas onde todos os centros paramagnéticos ressoam em um mesmo campo, o alargamento é tido como homogêneo e o sinal de ressonância tem a forma de

linha lorentziana que, na forma derivada, é dada por:

$$y'_L(H) = -A_{pp} \left(\frac{H - H_{res}}{\Delta H_{PP}} \right) \left[\frac{3}{4} + \left(\frac{H - H_{res}}{\Delta H_{PP}} \right)^2 \right]^{-2} \quad (4.5)$$

Por outro lado, o alargamento não-homogêneo é mais comum de ocorrer. Em tais sistemas cada centro paramagnético ressoa em um campo ligeiramente diferente um do outro, ou seja, de maneira não-homogênea, e o sinal de ressonância pode possuir a forma gaussiana que, na forma derivada, é dada por:

$$y'_G(H) = -e^{1/2} A_{PP} \left(\frac{H - H_{res}}{\Delta H_{PP}} \right) \exp \left[-2 \left(\frac{H - H_{res}}{\Delta H_{PP}} \right)^2 \right] \quad (4.6)$$

Para o ajuste de curvas ao espectro obtido pode ser muito mais interessante considerar a forma integral ao invés da derivada, porque a convergência dos parâmetros ajustados acontece de forma muito mais rápida. As formas integradas de 4.5 e 4.6 são:

$$Y_L(H) = A \left[\frac{3}{4} + \left(\frac{H - H_{res}}{\Delta H_{PP}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.7)$$

$$Y_G(H) = e^{1/2} \frac{A}{2} \exp \left[-2 \left(\frac{H - H_{res}}{\Delta H_{PP}} \right)^2 \right], \quad (4.8)$$

onde

$$A = \frac{A_{PP} \times \Delta H_{PP}}{2} \quad (4.9)$$

Então, o ajuste da curva pode ser obtida nos parâmetros A , ΔH_{PP} e H_{res} , ou fixando um ou mais deles.

4.5 Determinação do fator-g

Houve um cuidado especial para a determinação do fator-g. Como já descrito, o fator-g é obtido quando a equação 2.1 é satisfeita. No entanto, durante a tomada de dados, erros sistemáticos da leitura do campo magnético e da frequência podem acontecer. Contudo, tais erros podem ser minimizados conforme o procedimento a seguir.

Em primeiro lugar, as amostras foram montadas no espectrômetro, procurando fazer com que todo o volume do diodo ficasse dentro da cavidade. A dificuldade nesta etapa foi sentida principalmente no espectrômetro de banda-K por causa da relação entre volume de material do diodo e da cavidade, a qual implica na diminuição do fator de qualidade.

Um cuidado especial foi tomado com o freqüencímetro, pois a leitura da frequência tão logo que se liga o aparelho geralmente não corresponde ao valor verdadeiro. É necessário portanto a espera de uma ou duas horas, para se ter o aparelho suficientemente aquecido, antes de realizar qualquer medida de ressonância.

O conjunto de medidas de RMDE de uma amostra foi obtido sem que houvesse alteração alguma nos parâmetros de varredura, tais como: constante de tempo, tamanho e tempo de varredura. Quase todas as medidas foram realizadas utilizando modulação de campo com amplitude de $0,5mT$ e frequência de $133Hz$.

Após a obtenção da seqüência de medidas de RMDE, uma amostra padrão de DPPH era inserido na cavidade no lugar do diodo. Então a medida de EPR do DPPH era feita com exatamente os mesmo parâmetros de varredura das medidas de RMDE.

De acordo com o fator-g do DPPH, o qual é 2,0037 [41], e utilizando o valor de frequência ν de microondas, é possível determinar o campo de ressonância esperado por meio da equação 2.1. Então, a diferença entre os campos de ressonância esperado e obtido do espectro de RPE do DPPH é utilizada na correção de

campo dos espectros de RMDE medidos anteriormente. Todo este procedimento foi repetido toda vez que uma nova amostra era inserida na cavidade, ou qualquer um dos parâmetros de varredura fosse alterado.

4.6 Saturação das microondas

Para um estudo mais rigoroso de RMDE, a obtenção do sinal deve ocorrer fora do regime de saturação das microondas. No regime de saturação, a diferença de população entre os níveis zeeman é bastante reduzida, o que implica em um sinal reduzido também. Outro efeito que pode ocorrer no regime de saturação é o alargamento das linhas, pois, de acordo com a equação 2.9, quanto menor o tempo de transição entre os níveis zeeman maior é a largura de linha. A diminuição do tempo de transição entre os níveis ocorre em potências de microondas maiores. Portanto, se a possibilidade da saturação não for considerada erros qualitativos, ou até mesmo quantitativos, podem ocorrer devido ao alargamento do espectro.

No caso de RPE, para baixos valores de potência de microondas (P), a intensidade do sinal obedece a dependência de $P^{1/2}$, que é proporcional a H_1 . Quando, porém, as microondas saturam o sistema, se o alargamento for homogêneo, o sinal de RPE diminui, ou se o alargamento não for homogêneo, a intensidade permanece constante. No caso das medidas de RMDE, o comportamento do sinal em função da potência de microondas pode ser entendido em termos do comportamento de RPE [14]:

$$V_{RMDE} \propto V_{RPE} \sqrt{P} \quad (4.10)$$

então, na condição de baixos valores de potência, a intensidade do sinal segue a dependência de P ; enquanto que no regime de saturação para o alargamento não homogêneo, por exemplo, o sinal assume a dependência de $P^{1/2}$.

Capítulo 5

Resultados preliminares

Os primeiros resultados de RMDE de diodos de Alq_3 são apresentados neste capítulo. Estes resultados provêm da análise do sinal em função dos parâmetros de amplitude de modulação (AM), frequência de modulação (ω_m) e potência(P). A escolha correta destes parâmetros é de fundamental importância para um estudo mais aprofundado sobre o assunto.

5.1 Estudo de potência

Conforme descrito anteriormente, para baixos valores de potência P de microondas, ou seja, para o regime não-saturado, o sinal de RMDE deve ser proporcional a P . A figura 5.1 apresenta o estudo de potência para três diodos diferentes: dois eletroluminescentes e um e-only. O dispositivo eletroluminescente que possuía a camada de α -NPD é o que apresenta regime de saturação em potências mais baixas, 20 mW . Em seguida, o OLED que não possui α -NPD entra no regime de saturação em torno 60 mW e o dispositivo unipolar em um valor um pouco maior. Dentre os três diodos comparados, o OLED que possui a camada de α -NPD é o que apresenta a melhor eficiência de injeção de buracos no filme de Alq_3 . Então, é razoável relacionar a saturação em valores menores de potência aos portadores positivos. Evidentemente a análise ficaria mais completa se este estudo fosse re-

Figura 5.1: Estudo de potência de RMDE dos diodos de Alq_3 . O regime de saturação acontece em diferentes regiões dependendo da amostra.

alizado no dispositivo h-only. Contudo, houve a tentativa de se realizar o estudo de potência neste dispositivo, porém tais medidas não foram possíveis. É bom lembrar que estes mesmos resultados são obtidos em ambos espectrômetros: de banda-X e banda-K.

No regime de saturação, conforme mostra a figura 5.1, a intensidade do sinal é proporcional a $\sqrt{P}$, o que indica que o alargamento não é homogêneo. Neste caso, os espectros podem ser descritos por gaussianas, ao invés de lorentziana.

Durante a análise da forma de linha e dos ajustes de curvas ao espectro, que serão apresentadas a seguir, houve a necessidade de saber se a linha não estava sendo deformada por causa de uma varredura rápida de campo magnético, ou senão por uma potência de microondas excessiva. Todas as medidas, a não ser quando especificamente mencionado, foram realizadas com potência de microondas de 100 mW e uma varredura de 10 mT/min . No entanto, de acordo com o estudo de potência mostrado, a saturação do sinal de RMDE, especificamente para o diodo que possui α -NPD, começa em torno de 20 mW . Observe, porém, na figura 5.2, no caso específico deste diodo, que não é observada nenhuma dife-

Figura 5.2: Comparação de espectros normalizados de RMDE do OLED com α -NPD obtidos em potências e velocidades de varredura diferentes. Note que não há distinção entre os espectros.

rença entre a medida de RMDE utilizando potência de microondas de 20 mW e varredura de 0,63 mT/min em relação à obtida com 100 mW e 10 mT/min . Esta comparação revela que o uso da potência de 100 mW não compromete a análise da forma de linha.

5.2 Estudo do efeito da amplitude de modulação

Para poder fazer comparações quantitativas entre espectros de larguras de linhas diferentes foi necessário fazer a correção da amplitude em função da modulação e da largura de linha do espectro medido. Em geral, a amplitude do sinal pico-a-pico é proporcional a $(H_m/\Delta H_{pp})^2$ [39], para $H_m \leq \Delta H_{pp}$, onde ΔH_{pp} é a largura de linha pico-a-pico e H_m é a amplitude da modulação utilizada. No entanto, com o intuito de verificar se realmente existe essa dependência com a modulação, algumas medidas foram realizadas.

Os resultados mostrados na figura 5.3 revela, porém, que no caso de medidas

Figura 5.3: Dependência da amplitude do sinal em função da modulação em duas amostras diferentes. Observe que a dependência da amplitude do sinal com a modulação é linear e não quadrática como o esperado.

de RMDE dos diodos orgânicos, o sinal segue uma dependência linear e não quadrática como, em princípio, esperado. Então, para comparar sinais com larguras de linhas diferentes, os espectros foram multiplicados por $\Delta H_{pp}/H_m$ ao invés do quadrado deste fator.

5.3 Determinação do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$

Conforme descrito anteriormente, para determinar o sinal de $\Delta\sigma/\sigma$ é necessário medir em frequências de modulação baixas, perto do regime DC, e comparar com medidas de RMDE de uma amostra padrão que se conhece a priori o sinal de $\Delta\sigma/\sigma$. Primeiramente, foram realizadas medidas de RMDE nas mesmas condições experimentais de um OLED e de uma amostra de Si. O filme de Si apresenta características fotocondutoras, ou seja, quando é aplicada luz sobre esta amostra, portadores de cargas livres são gerados. O sinal de RMDE no filme de Si está

Figura 5.4: Estudo do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$ de um diodo eletroluminescente. A convergência das fases de ambas medidas de RMDE do OLED e do filme de Si indica que a variação da condutividade do OLED é negativa durante a ressonância.

associado ao armadilhamento destes portadores de cargas e, portanto, $\Delta\sigma/\sigma < 0$. A figura 5.4 mostra que as fases dos espectros obtidas do OLED de Alq₃ e do filme de Si convergem para o mesmo valor. Este resultado é uma evidência clara de que no OLED a variação da condutividade na ressonância também é negativa.

Seguindo esta mesma metodologia, foi analisado o sinal de $\Delta\sigma/\sigma$ dos diodos unipolares. Na figura 5.5, ao comparar a fase do diodo e-only com a do OLED observa-se que há uma diferença de 180° nas medidas de baixas frequências de modulação, ou seja, os sinais são invertidos. Isto significa que o diodo unipolar apresenta $\Delta\sigma/\sigma > 0$, o que já era esperado, pois nestes dispositivos a ressonância está associado ao processo de saltos eletrônicos dependente de spin, o que faz aumentar a condutividade. Contudo, este processo é melhor entendido como a formação de dicátions $\text{Alq}_3^{++\bullet}$, no caso dos diodos unipolares positivos, ou diânions $\text{Alq}_3^{--\bullet}$, no caso dos diodos e-only. No caso da formação de dicátions, um spin ocupando sozinho um orbital HOMO irá saltar para outro orbital de uma molécula vizinha, também ocupado por um único spin no orbital HOMO, somente se as regras de seleção de spin forem obedecidas. Nestes termos, o spin irá saltar

Figura 5.5: Estudo do sinal de $\Delta\sigma/\sigma$ de uma amostra unipolar. A diferença de fase de 180° com relação ao diodo eletroluminescente é uma indicação de que a variação da condutividade do dispositivo e-only na ressonância é positiva.

para orbital vizinho somente se os spins vizinhos forem anti-paralelos; pois, de outra sorte, caso o par seja formado de spins paralelos o salto não ocorrerá a menos que um dos spins sofra a transição de $m_S = +1/2$ para $-1/2$ ou vice-versa. Portanto, no estado estacionário, o número de pares de spins em orbitais próximos na configuração de spins paralelos é relativamente maior do que os anti-paralelos. No entanto, quando o sistema é levado em ressonância o excesso de pares com spins paralelos é destruído, provocando um aumento na condutividade dos portadores de cargas. No caso da formação de diânions, o mecanismo é semelhante; porém o processo se dá entre spins nos orbitais LUMO de moléculas próximas.

Com relação aos diodos emissores de luz, o mecanismo dependente de spin, conforme melhor detalhado no capítulo seguinte, está associado ao processo de formação de éxcitons. Embora os mecanismos envolvendo os spins sejam distintos entre os dispositivos, os resultados obtidos nos diodos unipolares são de fundamental importância para a interpretação da RMDE dos OLEDs de Alq₃. Portanto, a discussão dos resultados de RMDE dos diodos emissores de luz será

melhor compreendida após a apresentação de mais alguns resultados.

Capítulo 6

Resultados das medidas de RMDE

Medidas de RMDE dos OLEDs e dos diodos unipolares foram realizadas em ambos os espectrômetros de banda-X e banda-K. No caso das medidas dos OLEDs obtidas no sistema de banda-X, foi possível obter resultados em temperaturas entre 77 K e 300 K . Primeiramente, serão apresentados os resultados dos diodos unipolares e, depois, os obtidos para os OLEDs. No caso de diodos onde somente elétrons ou buracos são injetados, as medidas de RMDE foram bastante difíceis de serem conseguidas por causa da baixa relação sinal/ruído, o que implicou na necessidade de realização de centenas de varreduras para se obter um sinal com relação sinal/ruído suficientemente boa para uma análise mais confiável.

6.1 Resultados das medidas de RMDE dos diodos h-only

Conforme descrito anteriormente, os diodos com as estruturas ITO/ α -NPD/Ag e ITO/Alq₃/ α -NPD/Ag foram confeccionados para estudar as propriedades de transporte de buracos nas camadas orgânicas, por este motivo, eles são comumente denominados de hole-only, ou simplesmente, h-only. Neste tipo de diodo, quando a tensão positiva é aplicada no ânodo de ITO, elétrons são bloqueados

pelo α -NPD, enquanto que os buracos são injetados nas camadas orgânicas com bastante facilidade. Note que o primeiro diodo não possui a camada de Alq₃; isto porque houve o interesse em estudar a contribuição dos processos de transporte de buracos no α -NPD.

Todas as medidas de RMDE foram efetuadas com o bias positivo sobre o ITO. Assim, no caso do diodo que possui a camada de Alq₃, os portadores positivos são injetados primeiramente nesta camada e não encontram barreira na interface Alq₃/ α -NPD, porque o nível HOMO do Alq₃ é inferior ao da camada adjacente. Para este diodo, houve, no entanto, tentativas de realização de medidas com o bias positivo sobre o eletrodo de Ag. Medidas nestas condições seriam bastante interessantes porque, uma vez que os portadores positivos fossem injetados primeiramente na camada de α -NPD, haveria o acúmulo destes portadores na interface α -NPD/Alq₃, similarmente ao que ocorre nos OLEDs [32]. Porém, ao aplicar o bias positivo sobre o eletrodo de Ag nenhuma resposta de ressonância pôde ser obtida.

No caso do diodo h-only com camada de Alq₃, é esperado que o sinal de ressonância tenha maior contribuição das moléculas de Alq₃ por argumentos simples dados a seguir. O tempo de permanência de um portador de carga injetado no volume pode ser definido por:

$$t_d = \frac{d}{\mu E_{av}}$$

onde d é a espessura do filme, μ é a mobilidade do portador de carga e E_{av} é o campo elétrico médio. É conhecido na literatura[42, 43] que a mobilidade de buracos na camada de α -NPD é aproximadamente $10^{-3} cm^2/Vs$, enquanto que no Alq₃ este valor é em torno de $10^{-7} cm^2/Vs$. Além disto, o campo elétrico médio é estimado como sendo maior no α -NPD do que no filme de Alq₃ [44]. Então, pelo que foi exposto, a densidade de buracos no Alq₃ deve ser maior do que na camada

adjacente, e, portanto, deve haver uma maior participação destas moléculas no sinal de ressonância.

A figura 6.1 apresenta as medidas de RMDE dos diodos unipolares positivos. Na condição em que os diodos estão orientados na situação 1, ou seja, quando o campo elétrico aplicado está perpendicular ao campo magnético gerado pelas bobinas, o fator-g ($g_{\perp}$) é o mesmo para ambos diodos: $2,0031 \pm 0,0002$. Porém, na situação em que os campos elétrico e magnético estão paralelos, o fator-g obtido ($g_{\parallel}$) para o diodo ITO/Alq₃/α-NPD/Ag é de $2,0039 \pm 0,0003$, enquanto o obtido para o outro diodo é de $2,0028 \pm 0,0003$. Para este último diodo, a mudança não é significativa, porque está dentro da incerteza estimada.

Ainda com respeito ao deslocamento do fator-g da amostra com Alq₃, seria razoável explicar este efeito em virtude de uma blindagem de campo magnético na amostra [45, 46], o que traria um efeito de diminuição do campo local. Esta hipótese seria bem plausível por razão do acúmulo de cargas na interface ITO/Alq₃. No entanto, caso realmente houvesse algum efeito de blindagem, seria esperado encontrar um deslocamento do fator-g para valores menores, fato que não ocorreu.

A diferença no fator-g com respeito à orientação da amostra, no caso do diodo com Alq₃, pode ser atribuída ao efeito de orientação das moléculas pelo campo elétrico durante a formação do dicátion. Aparentemente, por causa da forma geométrica tridimensional da molécula de Alq₃, e pela sua densidade de spins – em princípio uniforme – não haveria razões para um fator-g anisotrópico. No entanto, cálculos mais precisos do orbital atômico no Alq₃ revela que uma das três quinolinas pode apresentar uma densidade de spins maior do que nas outras[47]. Por ser cada quinolina planar, é bastante razoável considerar o efeito de ressonância de radicais orgânicos também com esta geometria. Em moléculas orgânicas planares orientadas, levando-se em consideração somente os orbitais π , e por causa da simetria axial, a componente $g_{\perp}$ do tensor-g, que é a referente à direção perpendicular ao plano da molécula, é esperado ser igual ao do elétron

Figura 6.1: Espectro de RMDE de diodos h-only. Nesta figura os espectros obtidos com as amostras nas duas orientações diferentes são comparados.

livre (2,0023) [48]. Evidentemente ocorre pequenos desvios deste valor por causa efeitos de vibrações da cadeia ou de distorções do plano, porém em geral $g_{\perp}$ é muito mais próximo do fator-g do elétron livre do que $g_{\parallel}$. Nestas considerações, na transferência de cargas entre dois radicais de Alq_3 , as moléculas apresentam uma certa orientação induzida pelo campo elétrico. Contudo, um entendimento mais detalhado deste efeito exige uma compreensão também detalhada da distribuição de carga e dos processos que envolvem o transporte dependente de spin.

As medidas de RMDE do diodo $\text{ITO}/\text{Alq}_3/\alpha\text{-NPD}/\text{Ag}$ foram realizadas apenas em uma pequena faixa de campo elétrico, entre $1,1$ e $2,2 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Medidas em campos elétricos menores não foram possíveis por causa de uma baixíssima relação sinal ruído, menor do que 0,2 por varredura, e campos elétricos maiores foram evitados para não degradar a amostra com correntes superiores a 10 mA/cm^2 . As medidas do diodo sem Alq_3 , por sua vez, foram conseguidas somente entre $1,6$ e $2,2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ pelos mesmos motivos.

A figura 6.2 apresenta a amplitude do sinal ($\Delta\sigma/\sigma$) obtido no espectrômetro

de banda-K em função do campo elétrico aplicado. No caso do dispositivo com Alq_3 , a amplitude do sinal diminui em função de campos elétricos crescentes. Este efeito ocorre porque a corrente é limitada pelo volume, ou seja, ocorre um acúmulo de cargas na camada de Alq_3 próximo do eletrodo de ITO. Um fato ainda não mencionado é o sinal de RMDE, em se tratando de saltos eletrônicos, ser maior quanto maior for a densidade de portadores de cargas. Portanto, uma vez que o campo elétrico é aumentado, o acúmulo de cargas neste dispositivo tende a diminuir, o que provoca o decréscimo do sinal de RMDE. Convém ainda ressaltar que, pelo fato da polarização ser direta, não há barreiras de energia para os portadores positivos entre Alq_3 e $\alpha\text{-NPD}$. No caso da amostra sem a camada de Alq_3 , a amplitude do sinal de RMDE é praticamente independente do campo elétrico aplicado, isto porque os portadores positivos fluem muito bem no filme de $\alpha\text{-NPD}$ e a corrente é limitada pela injeção de cargas.

A figura 6.2 também mostra a largura de linha pico-a-pico, ΔH_{PP} , em função do campo elétrico aplicado no dispositivo. Ao contrário da amplitude do sinal, a dependência mais forte com o campo elétrico ocorre no diodo que não possui a camada de Alq_3 . No caso do sinal de ressonância do diodo com Alq_3 , a largura de linha é praticamente constante no valor de $1,1 \text{ mT}$.

Algumas medidas de RMDE de banda-X na amostra $\text{ITO}/\alpha\text{-NPD}/\text{Alq}_3/\text{Ag}$ em temperatura ambiente também foram realizadas. O sinal é muito semelhante ao obtido no sistema de banda-K, porém com largura de linha ligeiramente menor: $1,0 \text{ mT}$. Este resultado indica que o alargamento do sinal se deve, muito provavelmente, a interações hiperfinas não resolvidas. Conforme já mencionado, as interações hiperfinas são causadas por campos magnéticos permanentes locais, o que explicaria uma mudança pouco significativa na largura de linha.

Figura 6.2: Largura de linha e amplitude do sinal de RMDE dos diodos unipolares positivos. A forte dependência da amplitude do sinal em função do campo elétrico no caso do diodo com Alq₃ é devido ao acúmulo de cargas na interface ITO/Alq₃. No caso do diodo sem Alq₃, zonas de acúmulo de cargas não existem.

6.2 Resultados das medidas de RMDE dos diodos e-only

As medidas de RMDE dos diodos com a estrutura Al/LiF/Alq₃/LiF/Al foram realizadas em uma faixa de campo elétrico maior do que no caso dos diodos h-only. Neste tipo de diodo é possível conseguir uma corrente inferior a 10 mA/cm^2 em campos bem maiores do que no caso dos diodos h-only. Contudo, campos superiores a $7 \times 10^5\text{ V/cm}$ foram evitados para não super aquecer a amostra. Um outro fator limitante foi a baixa relação sinal-ruído: cerca de 0,4 por varredura em medidas de baixa tensão de operação. Por esta razão, medidas realizadas com campos menores do que $3 \times 10^5\text{ V/cm}$ não foram possíveis.

Espectros de RMDE obtidos nas duas orientações da amostra com relação ao campo magnético podem ser observados na figura 6.4. Nesta figura, observa-se também um desvio do fator-g quando a amostra é rotacionada de 90° dentro da cavidade. Na situação em que o campo magnético é perpendicular ao campo elétrico, o fator-g obtido ($g_\perp$), conforme figura 6.4, é de $2,0029 \pm 0,0003$, enquanto que $g_\parallel = 2,0039 \pm 0,0004$. É bom ressaltar que a incerteza foi estimada no gráfico, levando em consideração a amplitude do ruído, e apresenta valores maiores do que no caso dos diodos h-only por ser a linha mais larga. Contudo, a discussão para o efeito de anisotropia é a mesma realizada para o dispositivo h-only.

Resultados do estudo do sinal de RMDE de um diodo e-only em função do campo elétrico podem ser observados na figura 6.5. Observe que este tipo de diodo apresenta um comportamento distinto do diodo h-only, ou seja, tanto a amplitude do sinal, como a largura de linha, aumentam em campos elétricos superiores. O comportamento da amplitude do sinal em função do campo elétrico para o diodo e-only é explicado em termos do acúmulo de cargas na interface LiF/Alq₃. Observe, contudo, que as medidas foram obtidas com o bias positivo sobre o eletrodo de Al sobre o substrato. Desta maneira, elétrons são injetados

facilmente por meio do outro eletrodo de Al, que está no topo do dispositivo. Uma vez que a mobilidade dos portadores negativos no Alq_3 é relativamente alta, cerca de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [42], estes fluem muito bem nesta camada orgânica, porém se acumulam na passagem do Alq_3 para o LiF. Então, quando o campo elétrico entre os eletrodos é aumentado, um número maior de portadores é injetado no volume, ocasionando um aumento do acúmulo de cargas negativas na interface Alq_3/LiF e, conseqüentemente, intensificando o sinal de RMDE. Observe, porém, na figura 6.5 que há uma mudança no comportamento do sinal de RMDE a partir de aproximadamente $4,7 \times 10^5 \text{ V/cm}$, principalmente com respeito à largura de linha. Este resultado indica que muito provavelmente o acúmulo de cargas na interface é saturado em campos altos.

O fator-g, por sua vez, não apresenta dependência alguma com o campo elétrico. Porém, seus valores variam entre 2,0026 a 2,0031. Em uma análise mais precisa nos dados experimentais, foi verificado que este deslocamento ocorreu de maneira sistemática em função do tempo de operação do diodo. Explicitando melhor o exposto, a seqüência de medidas não seguiu nenhuma ordem em função do campo elétrico aplicado; desta maneira, ao analisar os valores de fator-g em função do campo, os desvios apresentam um caráter aleatório; porém, ao colocar estes resultados na ordem em que as medidas foram realizadas, é possível verificar um deslocamento sistemático do fator-g, conforme é mostrado na figura 6.3. O tempo de operação foi estimado levando em conta o número de varreduras usados na obtenção de cada espectro. Como o sinal obtido está sendo atribuído ao efeito de interface Alq_3/LiF , a hipótese de um efeito de dopagem do Alq_3 pelo F dissociado do LiF [49, 50] seria aplicável.

Um outro resultado importante é o sinal apresentar ΔH_{PP} entre 2,0 mT e 2,5 mT , que é bem mais largo do que no caso dos diodos h-only: cerca de duas vezes ou mais. É conhecido que os sinais de ressonância de spins que ocupam orbitais π são dominados pelo acoplamento hiperfino aos prótons (H) [51]; desta

Figura 6.3: Fator-g da medida de RMDE do diodo e-only em função do tempo de operação. O tempo de operação foi estimado levando em consideração o número de varreduras realizadas para obtenção de cada espectro. Por ser uma comparação relativa, o erro que advém da calibração de campo magnético não foi considerado.

observação, verifica-se então uma interessante consequência: sinais de ressonância de orbitais moleculares que são mais localizados devem apresentar larguras de linhas ΔH_{PP} mais estreita. De fato, os resultados de ressonância dos diodos unipolares mostram que os orbitais LUMO ($\text{Alq}_3^{-\bullet}$) são menos localizados do que os orbitais HOMO ($\text{Alq}_3^{+\bullet}$ e $\alpha\text{-NPD}^{+\bullet}$), o que é concordante com a literatura [52, 53, 54].

Medidas em diodos e-only com diferente espessuras de LiF também foram realizadas. Porém, somente diodos com LiF de espessura de 4 nm e 8 nm apresentaram respostas de ressonância. Um diodo que não possuía LiF não apresentou resultados de RMDE, apesar dos esforços. O diodo com LiF de 0,8 nm, por sua vez, apresentou características elétricas bem instáveis e por isso a obtenção do sinal ficou bastante prejudicada. Contudo, pode-se verificar que o LiF possui participação importante na obtenção do sinal de RMDE. Conforme já observado no estudo de RMDE em função do campo elétrico, o LiF bloqueia a passagem de elétrons vindos do Alq_3 [55]. Este mecanismo é muito importante no funcio-

Figura 6.4: Espectros de RMDE de um diodo e-only, com espessura de LiF de 4 nm, obtidos em duas orientações diferentes.

Figura 6.5: Estudo da dependência com o campo elétrico do sinal de RMDE do diodo e-only.

namento de um OLED porque assegura que os elétrons injetados no volume não retornem ao catodo.

O espectro de RMDE de banda-X na temperatura ambiente de um diodo unipolar de elétrons, com LiF de espessura de 4 nm , também foi obtido. Infelizmente este diodo apresentou um tempo de uso operacional muito curto, o que não permitiu um estudo mais detalhado. Para esta medida foi encontrado fator-g de $2,0035 \pm 0,0005$ e $\Delta H_{PP} = (2,6 \pm 0,1)\text{ mT}$, quando um campo elétrico de $8 \times 10^5\text{ V/cm}$ foi aplicado. Novamente, como não houve uma alargamento da linha entre as medidas de banda-X e de banda-K, pode-se dizer que a interação hiperfina é predominante nas medidas de RMDE.

6.3 Resultados das medidas de RMDE de OLEDs

Foram feitas medidas de RMDE de banda-K e banda-X dos OLEDs que possuem estruturas ITO/CuPc/ α -NPD/Alq₃/LiF/Al, ITO/CuPc/Alq₃/LiF/Al e o que apresenta a camada Alq₃ dopada com DCM-TPA entre α -NPD e Alq₃. Medidas de RMDE de OLEDs não dopados foram feitas no sistema de banda-X em temperaturas entre 77 K e 300 K ; as medidas no OLED com a camada dopada, por sua vez, foram realizadas no sistema de banda-K entre as temperaturas de 110 K e 300 K . Primeiramente, no entanto, serão apresentadas medidas em temperatura ambiente dos OLEDs.

Espectros típicos de RMDE do OLED que possui a camada transportadora de buraco de α -NPD podem ser observados na figura 6.6. Nesta figura são comparados espectros obtidos em duas orientações da amostra com relação ao campo magnético. O espectro obtido quando o campo elétrico encontra-se perpendicular ao campo magnético apresenta fator-g de $2,0039 \pm 0,0002$, enquanto que na outra orientação o fator é de $2,0045 \pm 0,0002$. Novamente, o desvio do fator-g é atribuído ao efeito do campo elétrico nas moléculas de Alq₃, conforme já dis-

cutido. Observe também que a RMDE de OLEDs apresenta sinais muito mais intensos do que os diodos unipolares, da ordem de $\sim 10^{-4}$. Contudo, $\Delta\sigma/\sigma$ é fortemente dependente do campo elétrico aplicado e tal dependência será objeto de estudo mais adiante. Por ser o sinal mais intenso, S/R também é significativamente maior, o que facilitou a obtenção de muito mais medidas do que no caso dos diodos unipolares. A forma de linha de ambos os espectros mostrados na figura 6.6 são praticamente idênticas e possuem $\Delta H_{PP} = 1,8 \text{ mT}$. É interessante observar que este valor é intermediário entre as larguras obtidas para os diodos h-only ($1,1 \text{ mT}$) e e-only ($2,5 \text{ mT}$).

As medidas de RMDE nos OLEDs foram conseguidas em uma região de campo elétrico semelhante ao utilizado nas medidas dos diodos e-only, ou seja, entre aproximadamente $2,6$ e $7 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Apesar dos esforços, medidas em campos menores do que $2,6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ não foram possíveis; e medidas acima de $7 \times 10^5 \text{ V/cm}$ foram evitadas pelo mesmo critério já descrito anteriormente.

Há vários indícios de que o sinal de RMDE de OLED está associado com o processo de formação de éxciton. O primeiro é o fato do sinal de RMDE ser obtido somente a partir de $2,6 \times 10^5 \text{ V/cm}$, que é o valor de campo aproximado em que o diodo começa a emitir. Outro indício é a questão da intensidade do sinal de RMDE dos OLEDs: cerca de 2 ordens de grandeza maior do que a de diodos unipolares. Evidentemente, no caso dos OLEDs, o sinal de RMDE está associado com um processo dependente de spin que não é simplesmente a formação de dicátion ou diânion.

Além do processo de formação de bipolarons, que muito provavelmente não é responsável pelos espectros adquiridos nos diodos eletroluminescentes, duas outras hipóteses são consideradas: ressonância de tripleto e formação de éxcitons na ressonância de spin-1/2. Ambas as hipóteses se apoiam no fato da corrente diminuir quando o sistema entra em ressonância e do sinal estar relacionado com a formação de éxcitons.

Figura 6.6: Espectros de RMDE de banda-K de OLED obtidos em duas orientações diferentes.

No caso da ressonância de tripletos, o sinal de RMDE seria advindo do processo de ressonância do estado tripleto T^1 do éxciton. Existe uma chance do éxciton no estado S^1 se converter para o estado T^1 pelo cruzamento intersistemas (IC). O processo de IC se dá principalmente entre o estado S^1 e $T^1(m_s = 0)$, então um aumento da população de T^1 com $m_s = \pm 1$ na ressonância aumentaria a taxa de conversão de singletos para tripletos. É bom lembrar que a fosforescência - decaimento radiativo de éxcitons tripletos - não é observado em materiais de Alq₃ não dopados. Porém, o éxciton no estado tripleto apresenta um tempo de vida maior do que no estado singlete e, portanto, com a conversão a corrente no dispositivo diminui. Contudo, há várias dificuldades para sustentar esta hipótese. A primeira delas é a ressonância de $\Delta m_s = 2$ não ser observada, embora tenha havido várias tentativas experimentais neste sentido. De fato, a observação da ressonância de tripletos em materiais orgânicos é bastante difícil por causa da interação de troca entre os spins. Adicionalmente, seria esperado encontrar linhas bem largas e na forma de dubletos, o que não ocorreu.

A segunda hipótese, ressonância de spin-1/2, é a mais concordante com os dados experimentais. Neste caso, ao contrário da ressonância de tripletos, é considerado que o par elétron-buraco seja fracamente acoplado. Então no instante antes da formação do éxciton devem ser levado em conta os dois radicais moleculares: o cátion ($\text{Alq}_3^{+\bullet}$) e o ânion ($\text{Alq}_3^{-\bullet}$). Nestas considerações, os resultados obtidos nos diodos unipolares dão suporte à esta hipótese, conforme discussão detalhada no capítulo seguinte, porque diferentemente dos materiais inorgânicos, estes radicais moleculares apresentam estados paramagnéticos bem definidos.

Caso a taxa de formação do éxciton singlete ou tripleto seja dependente de spin, ou seja, caso a seção de choque de formação de tripletos seja diferente a de singletos ($\sigma_T \neq \sigma_S$), na ressonância a detecção de formação de éxcitons torna-se possível. A suposição mais comum encontrada na literatura é que $\sigma_T = \sigma_S$, o que dá origem a famosa restrição de 25% na eficiência máxima de eletroluminescência. No entanto, Wohlgenannt et al. [20] argumentam que o cátion e o ânion passam por um estado intermediário metaestável, muito semelhante ao descrito pelo modelo KSM, chamado de "encounter complex" (EC). Através de argumentos da mecânica quântica e sobre a natureza do éxciton (iônico) e o tripleto (covalente), Wohlgenannt et al. concluíram que, por se tratarem de cátions e ânions no estado inicial, $\sigma_T \neq \sigma_S$. O grau de desigualdade revela então a natureza microscópica das funções de ondas na molécula e que, portanto, depende do material em análise.

O modelo se desenvolve, então, tratando a taxa de reação dos pares de spins: R_P para spins paralelos e R_{AP} para spins anti-paralelos. A formação do éxciton pode ser descrito como uma reação de transferência de cargas (CT) entre os percusores: um cátion e um ânion ($\text{Alq}_3^{+\bullet}$ e $\text{Alq}_3^{-\bullet}$). O produto final desta reação é uma espécie excitônica neutra no estado tripleto (T^1) ou singlete (S^1). Dos quatro estados possíveis do éxciton formado, dois (tripleto com $m_S = \pm 1$) advém de pares de spins paralelos ($\uparrow\uparrow$) e outros dois (um tripleto com $m_S = 0$ e um singlete) de pares anti-paralelos ($\uparrow\downarrow$), por esta razão:

$$R_P = \kappa 2\sigma_T \quad (6.1)$$

$$R_{AP} = \kappa(\sigma_S + \sigma_T) \quad (6.2)$$

onde κ é uma constante de normalização. Observe, portanto, que se $\sigma_S < \sigma_T$, então $R_{AP} < R_P$. Assim, espécies excitônicas com $m_s = \pm 1$ são rapidamente formados e, conseqüentemente, no estado estacionário, o sistema apresenta um excesso efetivo de pares de spins anti-paralelos. No entanto, na ressonância, há a tendência dos níveis zeeman serem igualmente populados, o que significa que a densidade de pares de spins paralelos tende a se igualar à de spins anti-paralelos. Como conseqüência, a densidade de éxcitons tripletos aumenta em relação aos singletos. No entanto, o éxciton no estado tripleto apresenta um tempo de vida maior do que o singleto que decai muito mais rapidamente. Um aspecto muito importante a ser mencionado ainda é o aniquilamento de éxcitons, ou em outras palavras, o elétron no estado excitado no LUMO retorna para o HOMO. Nestas considerações, observe que na condição de ressonância, e por causa do longo tempo de vida dos tripletos, uma maior parte dos éxcitons sofre o processo de aniquilação. Por este motivo que é observado uma diminuição da corrente total no dispositivo durante as medidas de RMDE.

A ressonância de spin-1/2 em sistemas conjugados, levando em consideração que $\sigma_S \neq \sigma_T$, já foi observada em técnicas parecidas com a utilizada neste trabalho, tal como a ressonância magnética detectada por foto-absorção (PADMR) [20, 36, 38]. No entanto, as medidas apresentadas neste trabalho apresentam um série de vantagens com relação as obtidas por PADMR:

1. As medidas de RMDE, em grande maioria foram realizadas na temperatura ambiente, que é a condição natural de funcionamento do dispositivo; enquanto que PADMR é realizada em temperaturas extremamente baixas, 10 K;

2. RMDE mede processos ligados diretamente com a eletroluminescência; a PADMR, ao contrário da RMDE, envolve a detecção óptica, em particular, de portadores foto-gerados;
3. As medidas de RMDE são realizadas em dispositivos reais; enquanto que na PADMR a detecção é feita em filmes;
4. As medidas apresentadas neste trabalho apresentam melhor resolução espectral e com a vantagem de serem obtidas em duas frequências diferentes.

Contudo, apesar das vantagens da técnica utilizada neste trabalho com relação à PADMR, uma metodologia quantitativa ainda não foi desenvolvida para as medidas de RMDE.

Os resultados apresentados na literatura sobre a eficiência dos OLEDs orgânicos têm sido bastante controversos. Wohlgennant et al., por exemplo, encontraram uma dependência sistemática entre $r = \sigma_s/\sigma_T$ e o gap de energia do semicondutor orgânico. Em especial, no caso de Alq₃ o valor de r interpolado seria de 3,5, o que é equivalente ao rendimento quântico de 0,54. Um trabalho publicado por Baldo et al. [23], no entanto, apresenta para Alq₃ um rendimento quântico bem menor: 0,22.

6.3.1 Estudo da fase do espectro de RMDE de OLED

Um resultado novo que reforça a atribuição do sinal ser devido a ressonância de spin-1/2 pode ser observado na figura 6.7. Nesta figura é mostrado o deslocamento do fator-g em função da fase da modulação do campo magnético. Neste caso, a fase é mudada em relação à referência do oscilador interno do amplificador lock-in. Observe na figura 6.7 que o fator-g muda abruptamente em torno de $\phi = 90^\circ$. O fato do fator-g do espectro ser uma função da fase revela que o espectro é constituído de sinais com tempos diferentes de resposta com relação à referência interna do lock-in. Neste caso, o espectro é constituído por duas componentes

Figura 6.7: Fator-g em função da fase de modulação para as medidas de RMDE de um OLED de Alq₃. A fase é tomada em relação à referência interna do oscilador lock-in. Por causa de uma mudança do fator-g em torno de $\phi = 90^\circ$, o espectro é compreendido como uma composição de dois sinais que apresentam tempos de respostas diferentes. Estes dois sinais estão defasados, conforme é mostrado nas representações cartesianas (Canal 1 $\times$ Canal 2). Portanto, para valores de ϕ ligeiramente diferentes, a projeção de cada componente no canal 1 é anulado, o que apresenta os mínimos e máximos do fator-g.

ligeiramente defasadas entre si conforme mostra as representações cartesianas da figura 6.7. Na representação cartesiana – canal 1 $\times$ canal 2 – o sinal em fase com respeito à referência interna do lock-in é o projetado no canal 1, enquanto que o defasado em 90° é representado pela projeção do sinal no canal 2. Desta maneira, é possível encontrar valores de ϕ em que a projeção de cada componente no canal 1 é anulado, o que apresenta os mínimos e máximos do fator-g. Medidas de espectros de RMDE com tempos de respostas diferentes já foram obtidos por Dersch et al. [40] em filmes de Si amorfo, onde os espectros apresentavam forma de linha e fator-g como uma função também da fase escolhida.

Este último resultado pode ter duas possíveis interpretações:

a) No espectro há contribuição de ambos os processos de formação de éxcitons e saltos de portadores de cargas. Note na figura 6.7 que o fator-g aparente em uma determinada fase é de 2,0031 que é o mesmo valor obtido para os diodos unipolares. Por outro lado, a hipótese da contribuição do processo de formação de dications ou dianions ao espectro fica difícil de ser sustentada quando se leva em consideração que esta contribuição deve ser relativamente muito pequena, aproximadamente duas ordens de grandeza menor, o que é da ordem do ruído.

b) A segunda interpretação para o deslocamento do fator-g é o espectro possuir duas contribuições: a primeira seria causada pela transição de moléculas no estado catiônico, enquanto que a outra contribuição seria causada pela transição de spins no estado aniônico. Estas contribuições, portanto, teriam tempos τ_R e T_1 diferentes o que daria origem ao resultado da figura 6.7. O fator-g mínimo (2,0031) apresentado no estudo da fase muito provavelmente estaria relacionado com a transição de spins no orbital LUMO, enquanto que o fator-g máximo (2,0042) está relacionado com os spins no orbital HOMO. Foi neste contexto que os ajustes de duas gaussianas aos espectros foram realizados, onde cada curva está associada com a ressonância de spin-1/2 do cátion ou do ânion, conforme é relatado no capítulo seguinte.

Vale a pena salientar que a possibilidade de poder resolver o espectro de ressonância em duas componentes é característica especial de materiais a base de carbono, tal como Alq_3 . Em materiais inorgânicos, a possibilidade de decompor o sinal como é mostrado na figura 6.7 é em geral mais difícil, porque nestes materiais a interação spin-órbita é muito mais intensa. Uma vez que a interação spin-órbita é mais intensa, os tempos de relaxação são mais curtos, ou em outras palavras, a diferença de fase entre as componentes dos spins correlacionados é muito difícil de ser resolvida.

6.3.2 Resultado das medidas de RMDE de OLEDs em baixas temperaturas

O conjunto de medidas para cada OLED foi realizado procurando manter a corrente de injeção em aproximadamente $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$. No geral, os espectros obtidos para os OLEDs sem a camada dopada apresentam uma modificação pequena e sistemática em função da temperatura. A modificação observada é um alargamento da linha que ocorre na medida em que a temperatura é diminuída. Na temperatura de 77 K , por exemplo, o espectro apresenta $\Delta H_{PP} = (2,0 \pm 0,1) \text{ mT}$. Este alargamento, muito provavelmente, deve ocorrer por causa do aumento da contribuição da componente atribuída ao $\text{Alq}_3^{\bullet}$. O aumento da contribuição negativa, por sua vez, acontece por causa do deslocamento da zona de recombinação[56] em função da temperatura. Assim, de acordo com os resultados, o deslocamento da zona deve ocorrer em direção ao catodo.

O deslocamento da zona de recombinação, no entanto, é melhor entendido nas medidas em função da temperatura do OLED que possui a camada de Alq_3 dopada ($\text{Alq}_3 + \text{DCM-TPA}$) entre as camadas de $\alpha\text{-NPD}$ e Alq_3 . Em baixas temperaturas ($T < 200 \text{ K}$), o sinal é bem parecido com o obtido do OLED sem a camada dopada. Para a medida realizada em 110 K , por exemplo, o espectro apresenta $g_{\perp} = 2,0042 \pm 0,0002$ e $\Delta H_{PP} = (2,0 \pm 0,1) \text{ mT}$. No entanto, em temperaturas acima de 200 K , o espectro começa a apresentar mudanças significativas no fator-g e na intensidade do sinal conforme observado na figura 6.8. Em temperatura ambiente, o sinal de RMDE apresenta $g_{\perp} = 2,0036 \pm 0,0003$ e intensidade duas ordens de grandezas menor do que o obtido na temperatura de 110 K .

Em baixas temperaturas, a zona de recombinação é deslocada também na direção do ânodo, porém, ao invés de ocorrer na camada dopada, ocorre na camada seguinte. Porém, quando a temperatura do sistema aumenta acima de aproximadamente 200 K , a zona de recombinação passa a ocorrer predominantemente

na região dopada. Observe que a formação de éxciton na região dopada não é um processo dependente de spin. A hipótese a ser considerada, neste caso, é o armadilhamento de um portador de carga pelo DCM-TPA; pois assim, pela força coloumbiana, um portador de carga oposta é atraído e, então, o éxciton é formado na molécula dopada.

Figura 6.8: Fator-g e amplitude do sinal de RMDE do diodo eletroluminescente com a camada dopada em função da temperatura. A mudança significativa do sinal para temperaturas maiores do que 200 K indica que a zona de recombinação deixa de ser predominantemente da camada de Alq_3 e passa a ser na camada dopada.

Capítulo 7

Ajuste de curvas aos espectros de RMDE

Nesta etapa do trabalho, foram feitos testes de hipóteses de curvas que simulam os espectros de RMDE. Como será observado a seguir, na maioria das vezes, o espectro não pôde ser simulado como sendo simplesmente uma lorentziana ou uma gaussiana, porém como uma composição delas.

Uma vez que a forma de linha muda de acordo com a densidade de portadores de carga, poderia se pensar também na hipótese desta linha ser bem descrita por uma dysoniana [57]. Esta hipótese, no entanto, foi descartada porque os espectros apresentam $A/B < 1$, onde A e B são, respectivamente, as amplitudes máxima e mínima do espectro na forma de derivada [58].

A hipótese considerada é a de acoplamento fraco entre os spins dos pares; então o espectro seria formado de linhas independentes. Conforme foi observado na análise do capítulo anterior, é esperado encontrar o espectro ser formado por duas componentes referente aos percussores do éxciton $\text{Alq}_3^{+\bullet}$ e $\text{Alq}_3^{-\bullet}$.

Para fazer ajuste de curvas aos dados experimentais, seguindo a hipótese de que o espectro é formado por linhas independentes, foi utilizado o algoritmo de Levenberg-Maquardt (LM) [59], por sua facilidade de utilização através do pacote

de programas do Origin[®].

Foi verificado, no entanto, após algumas tentativas de ajustes, que a convergência das curvas aos dados experimentais acontece muito mais rapidamente quando o espectro está na forma integral. Nestes termos, o modelo de ajuste utiliza ambas, gaussianas e lorentzianas, que são descritas pelas equações 4.7 e 4.8.

Neste estudo, serão apresentados resultados de ajuste de curvas aos espectros de RMDE de OLEDs e diodos obtidos em temperatura ambiente, porém em função do campo elétrico aplicado. Em seguida, os resultados de OLEDs obtidos em temperaturas mais baixas serão apresentados.

7.1 Ajuste de curvas aos espectros de RMDE de diodos unipolar

Um ajuste de curvas ao espectro de RMDE do OLED com a estrutura ITO/CuPc/ α -NPD/Alq₃/LiF/Al pode ser observado na figura 7.1. O espectro do OLED é melhor simulado como a soma de duas gaussianas. Outros modelos foram testados, como por exemplo, a soma de uma gaussiana com uma lorentziana e, também, o modelo de soma de duas lorentzianas; porém em ambos modelos o ajuste apresentou resíduos maiores do que no caso da soma de duas gaussianas. O resíduo neste caso é a diferença entre o espectro de RMDE e o simulado. Na figura 7.1 a gaussiana mais larga apresenta $\Delta H_{PP} = (3,4 \pm 0,3) \text{ mT}$ e de fator-g de $2,0037 \pm 0,0005$; enquanto que a outra gaussiana apresenta $\Delta H_{PP} = (1,6 \pm 0,1) \text{ mT}$ e fator-g de $2,0043 \pm 0,0002$. As incertezas foram estimadas observando as flutuações destes parâmetros em várias tentativas de ajustes no mesmo espectro. A incerteza do fator-g da componente mais larga é maior com relação à da componente estreita porque o ajuste da componente larga é mais sensível à linha de base. Observe na figura 7.1 que, em termos da forma de linha,

Figura 7.1: Ajuste de curvas ao espectro de RMDE do OLED. As curvas ajustadas são duas gaussianas – representadas pelas linhas tracejadas – que são comparadas com os espectros obtidos nos diodos e-only e h-only.

a componente mais larga é melhor associada com o precursor do éxciton $\text{Alq}_3^{\bullet-}$; enquanto que linha mais estreita é associada ao $\text{Alq}_3^{\bullet+}$.

Evidentemente, os valores de ΔH_{PP} e fator-g de cada componente que simula o espectro de RMDE do OLED são dependentes do campo elétrico que é aplicado no dispositivo, conforme são mostrados nas figuras 7.2 e 7.3. Para afirmar a atribuição de cada componente do espectro de RMDE dos OLEDs, convém comparar os resultados de ajustes com os propriamente medidos nos diodos unipolares, conforme é mostrado na tabela 7.1.

Figura 7.2: Fatores-g das componentes gaussianas que simulam o espectro de RMDE do OLED

Figura 7.3: Larguras de linha das componentes gaussianas que compõem o espectro de RMDE do OLED em função do campo elétrico aplicado ao dispositivo.

Tabela 7.1: Comparação dos resultados de ajuste com os obtidos nos diodos unipolares. Os valores entre parenteses são as incertezas estimadas. Os símbolos $\nearrow$ e $\searrow$ indicam, respectivamente, que o observável (ΔH_{PP} ou $\Delta\sigma/\sigma$) aumenta e diminui em função de campo elétrico crescente.

Dispositivo	Estrutura	Componente	fator-g	ΔH_{PP}	Dependência		$g_{\parallel} - g_{\perp}$
		RMDE	$(g - 2) \times 10^{-4}$	(mT)	ΔH_{PP}	$\Delta\sigma/\sigma$	$(\times 10^{-4})$
OLED	ITO/CuPc/ α -NPD/Alq ₃ /LiF/Al	ânions	27 – 37(3)	2,1 – 3,4(2)	$\nearrow$	$\nearrow$	6(3)
		cátions	42(3)	1,6(2)	—	$\searrow$	6(3)
e-only	Al/LiF/Alq ₃ /LiF/Al	ânions	26 – 31(3)	2,0 – 2,6(2)	$\nearrow$	$\nearrow$	10(6)
h-only	ITO/Alq ₃ / α -NPD/Ag	cátions	31(5)	1,1(1)	—	$\searrow$	8(4)
h-only	ITO/ α -NPD/Ag	cátions	28(5)	1,9–1,3(1)	$\searrow$	—	-3(4)

Observe que, apesar de se tratar dos mesmos radicais, os valores do fator-g obtidos para os OLEDs são distintos dos unipolares. A principal razão disto é que as medidas observadas são de processos diferentes: formação de bipolarons e de éxcitons. Contudo, no caso do OLED, o fator-g da componente referente ao cátion é sempre maior do que o da componente atribuída ao ânion. Semelhantemente, esta diferença relativa é observada nos diodos unipolares, ou seja, a menos do efeito de desvio do fator-g por tempo de operação, o fator-g do espectro de RMDE do diodo h-only é maior do que o do diodo e-only. A questão do fator-g referente aos $\text{Alq}_3^{+\bullet}$ ser maior pode ser explicada por meio da interação spin-órbita ($\vec{L} \cdot \vec{S}$). Sabe-se que átomos mais pesados possuem uma maior interação spin-órbita, na qual produz um deslocamento maior do fator-g com relação ao do elétron livre (2,0023). Os resultados indicam então que é o orbital HOMO na molécula de Alq_3 que está mais próximo do oxigênio.

Como a molécula de α -NPD não possui o átomo de oxigênio, é esperado encontrar para esta molécula um fator-g mais próximo de 2,0023. O fato da RMDE poder distinguir o fator-g dentre $\text{Alq}_3^{+\bullet}$ e $\alpha\text{-NPD}^{+\bullet}$ é de fundamental importância para o entendimento da dinâmica de formação do éxciton. Em princípio, como os éxcitons são formados muito próximo da interface $\alpha\text{-NPD}/\text{Alq}_3$, pode existir a competição entre $\alpha\text{-NPD}^{+\bullet}$ e $\text{Alq}_3^{+\bullet}$. As medidas de RMDE realizadas em OLED sem a camada de $\alpha\text{-NPD}$, em termos de forma de linha e fator-g, porém não em intensidade, são indistinguíveis dos espectros obtidos no OLED com $\alpha\text{-NPD}$. Portanto, este resultado indica que, para o éxciton ser formado, o buraco precisa antes ser injetado na camada de Alq_3 .

Em termos do comportamento da largura de linha (ΔH_{PP}) em função do campo elétrico aplicado, o resultado de ajuste é bastante concordante com os dos diodos unipolares, conforme pode ser observado na tabela 7.1. Observe na figura 7.3 que a componente atribuído ao ânion aumenta em função de campos

crescentes, que é semelhante ao observado no diodo e-only. Analogamente, a componente referente ao cátion é praticamente independente do campo aplicado, o que é também similar ao observado no diodo h-only com a estrutura ITO/Alq₃/α-NPD/Ag. Com relação ao comportamento da intensidade do sinal ($\Delta\sigma/\sigma$) em função do campo elétrico, a mesma observação se aplica, ou seja, as amplitudes do sinal referente à componente mais larga e do sinal do dispositivo e-only aumentam em função de campo elétrico crescente; enquanto que as amplitudes da componente referente ao cátion e do dispositivo h-only (ITO/Alq₃/α-NPD/Ag) diminuem. Observe contudo que o comportamento em função do campo da componente referente ao cátion não concorda com o obtido do diodo h-only que não possui a camada de Alq₃, o que reforça a não participação de α-NPD⁺ na formação do éxciton.

7.2 Resultados de ajuste de curvas aos espectros de OLEDs obtidos em baixas temperaturas

Resultados de ajustes no diodo sem a camada de α-NPD, tanto o obtido em temperatura ambiente, como em 77 K são mostrados na figura 7.4. Conforme já mencionado, na temperatura ambiente, o melhor ajuste é conseguido por meio da soma de duas gaussianas, representadas por linhas tracejadas na figura 7.4. Contudo, em temperaturas mais baixas, além dos efeitos de deslocamento do fator-g e alargamento de linha, aparece de forma bastante nítida um sinal fora de fase no espectro de RMDE. O sinal obtido fora de fase é representado na figura 7.4 pelo espectro com $\Delta\sigma/\sigma > 0$. No caso dos espectros obtidos em baixas temperaturas, as curvas gaussianas que simulam o espectro em fase não representam o espectro fora de fase. O espectro fora de fase é, portanto, proveniente de algum processo distinto da formação de éxciton; na verdade, é bem provável que esteja relacionado com a formação de bipolarons. Porém, neste caso a formação de am-

bos diânions (Alq_3^{--}) e dicátions (Alq_3^{++}) são observados, razão pela qual uma forma de linha mais complexa aparece no espectro. Convém mencionar ainda que estas componentes já eram esperadas de serem encontradas nos OLEDs, porém, muito mais provavelmente em temperaturas baixas, como de fato ocorreu. Uma vez que os tempos de respostas na ressonância de cada precursor do éxciton e do bipolaron são diferentes, é esperado então encontrar também diferenças de fases entre cada componente. Contudo a análise destas diferenças é bastante complexa, porque envolve 4 componentes: duas relativas ao éxciton e duas ao bipolaron; e exigiria uma melhor resolução espectral. Tal complexidade pode ser observada na figura 7.5 onde está sendo representado espectros com a fase próximo de 90° relativo à referência do oscilador lock-in. Observe que, neste caso, a forma de linha é fortemente dependente da fase ϕ por causa da mistura das componentes. Portanto, mesmo para o sinal obtido em fase ($\phi = 0$), em princípio, deveria ser considerado não apenas as componentes referentes aos precursores do éxciton (linhas gaussianas), como também as do precursores dos bipolarons; porém tal consideração não foi realizada porque é assumido que esta contribuição ainda é relativamente pequena. Por outro lado, no espectro obtido fora de fase ($\phi = 90^\circ$) as componentes estão bem misturadas, o que dificulta uma análise mais precisa.

A análise de ajuste de curvas ao espectro de RMDE do OLED ITO/CuPc/ α -NPD/ Alq_3 /LiF/Al é semelhante ao realizado no dispositivo sem a camada de α -NPD. Os resultados são bem parecidos, ou seja, as medidas de RMDE deste OLED obtidos em fase podem também ser simuladas por duas gaussianas. Em temperaturas mais baixas, as componentes fora de fase ($\phi = 90^\circ$) são também nitidamente observados, conforme é mostrado na figura 7.6. A representação das linhas ajustadas, bem como a disposição do espectro em fase e fora de fase é a mesma da figura 7.4.

Para facilitar a discussão, nas figuras 7.4 e 7.6, as linhas ajustadas são denotadas pelos números 1, 2, enquanto que o espectro fora de fase é representado pelo

Figura 7.4: Ajuste de curvas aos espectros de RMDE de banda-X do OLED sem a camada de α -NPD. As medidas de RMDE foram realizadas em temperaturas diferentes e nesta figura os obtidos em 290 K e 77 K são comparados. O espectro obtido em 300 K foi multiplicado por 6 para efeito de comparação. Note que o espectro está representado em quadratura, ou seja, um sinal em fase (ϕ) e outro defasado em $\pi/2$ em relação à referência do oscilador do amplificador lock-in. O espectro com $\Delta\sigma/\sigma < 0$ representa o obtido em fase, enquanto que o fora de fase é representado pelo sinal com $\Delta\sigma/\sigma > 0$. Com relação ao ajuste, em ambas temperaturas os espectros em fase podem ser representados pela soma de duas gaussianas. As gaussianas, neste caso, estão indicadas pelas linhas tracejadas. Um sinal nítido fora de fase é observado na medida realizada em 77 K e pode ser descrito pela soma de duas lorentzianas (linhas pontilhadas). As linhas cheias representam a soma das gaussianas, no caso do sinal em fase, ou a soma das lorentzianas, no caso do sinal fora de fase.

Figura 7.5: Espectros obtidos em fases próximas de 90° . Note que a fase mudada de apenas $\Delta\phi = 2^\circ$ muda significativamente o espectro na sua forma de linha.

número 3. Nas medidas de ambos OLEDs em 77 K , a relação de amplitude entre a linha 3 e 1 é algo em torno de $1/3$. Mas esta relação praticamente torna-se nula quando a medida é realizada na temperatura ambiente. Note que, também em ambos OLEDs, a linha 2 é a responsável pelo aumento da amplitude do espectro como um todo, pois a sua amplitude aumenta 6 vezes do espectro da temperatura ambiente para o da temperatura de 77 K , enquanto que a linha 1 diminui para pouco menos da metade em amplitude.

Figura 7.6: Ajuste de curvas aos espectros de RMDE de banda-X do OLED que possui a camada de α -NPD. Estes espectros também foram obtidos em quadratura e em duas temperaturas diferentes: 300 K e 77 K. Os espectros fora de fase são aqueles com $\Delta\sigma/\sigma > 0$. Os espectros obtidos em fase ($\Delta\sigma/\sigma < 0$) são simulados por duas gaussianas (linhas 1 e 2); enquanto que em o espectro fora de fase em 77 K é ajustado por duas lorentzianas (linhas 3 e 4).

Capítulo 8

Discussão Final

O uso da técnica de ressonância magnética detectada eletricamente permitiu um estudo mais profundo das propriedades de diodos feitos a base de Alq₃. Observou-se, portanto, que a RMDE é bastante útil para extrair informações microscópicas que estão diretamente relacionadas com as propriedades de transporte e recombinação de portadores de cargas. Em especial, no caso das moléculas de Alq₃ e α -NPD, que são inativas para a RSE, porém não para RMDE, foi possível obter informações experimentais sobre seus orbitais.

As medidas de RMDE de diodos unipolares permitiu uma melhor compreensão do efeito de acúmulo de cargas nas interfaces. Em adição, seus resultados serviram de base para estudar os diodos eletroluminescentes.

Nos OLEDs, o espectro de RMDE, que é assinalado à formação de éxciton, pôde ser separado em duas componentes. Cada componente foi atribuída a um precursor do éxciton: Alq₃⁺• e Alq₃⁻•. O fato do espectro de RMDE ser formado por duas componentes é também observado no estudo do sinal em função da fase de modulação. Tal observação foi possível em virtude da diferença de resposta da ressonância dos precursores.

Diferentemente dos diodos unipolares, a condutividade nos OLEDs diminui quando o sistema entra na condição de ressonância. Por esta razão, e por ser a

ressonância de spin $1/2$, a eficiência quântica deve ser menor do que os esperados 25%.

A zona de recombinação nos OLEDs também foi estudado na medida de RMDE em função da temperatura. Os resultados indicam que a zona de recombinação se desloca em direção ao catodo. Este comportamento, porém, foi melhor observado no dispositivo que possui a camada de Alq_3 dopada com DCM-TPA entre α -NPD e Alq_3 não dopado. Neste estudo, foi observado que a zona de recombinação em baixas temperaturas ocorre essencialmente na camada de Alq_3 não dopada. No entanto, em temperaturas maiores, esta zona se desloca em direção a camada de Alq_3 dopada.

Um modelo microscópico e quantitativo que seja atribuído à formação de éxciton observado por RMDE tornará, sem qualquer dúvida, o trabalho ainda mais interessante.

Apêndice A

O programa de controle

Para realizar as medidas de RMDE e RSE, foi elaborado um pacote de programas para controle por computador dos espectrômetros de banda-X e banda-K. Tais programas são resultados de várias adaptações de um programa inicial escrito por J. Borin [60] e A. Kinoshita para medidas de RSE de banda-K. Os programas foram construídos utilizando o ambiente de programação visual HP VEE 4.0 (Hewlett-Packard Visual Engineering Environment) e, para as interfaces foram usados controladores GPIB (General Purpose Interface Board). Neste caso, os equipamentos automatizados são: amplificador lock-in, freqüencímetro, pico-amperímetro, e controlador de campo.

O ambiente de programação HP VEE permite a utilização de objetos orientados – de fácil visualização conforme mostra a figura A.1. Cada objeto dentro do programa pode conter outros objetos, os quais, se adequadamente utilizados, podem facilitar a organização do programa e torná-lo versátil para possíveis modificações. Contudo, a maior vantagem de se programar em HP-VEE são os comandos otimizados para controlar as interfaces GPIB.

A interação entre o usuário do espectrômetro e o seu controle, com o programa elaborado, é bastante amigável. Por meio de uma janela em ambiente Windows[®], o usuário entra com todos os parâmetros necessários para a realização da medida

Figura A.1: Visualização dos objetos de programação para o software de controle do equipamento de banda-K.

de ressonância; depois disto, durante a varredura, a obtenção do espectro pode ser observada em outra janela. Após o término da medida de ressonância, os dados do espectro e os parâmetros de medidas são armazenados em arquivos de texto para futura análise. Um aspecto interessante na versão mais atualizada é poder entrar com os parâmetros das medidas via um arquivo de texto que, em princípio, pode ser qualquer arquivo contendo os parâmetros de alguma medida anterior.

Um método muito utilizado, para melhorar a relação sinal-ruído, é o método de acumulação de varreduras. Pois, desta maneira, a intensidade do ruído diminui com $\sqrt{N}$, onde N é o número de varreduras. Utilizando o novo software é possível observar a formação do espectro durante a varredura do campo magnético. Assim, é possível utilizar o método de acumulação de espectros e cancelar varreduras que apresentam ruídos excessivos devidos a fatores conhecidos (movimentos no amostra, variação brusca de temperatura quando medida de criogenia está sendo

utilizada, etc).

Bibliografia

- [1] FORREST, S. Organic-on inorganic semiconductor heterojunctions - building block for the next generation of optoelectronic devices. *IEEE Circuits Devices Mag.*, v. 5, p. 33, 1989.
- [2] TANG, C.; VANSSELYKE, S. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 51, p. 913, 1987.
- [3] BERNANOSE, A. Electroluminescence of organic copounds. *Brit. J. Appl. Phys. Suppl.*, v. 4, p. S54, 1955.
- [4] POPE, M.; KALLMAN, H.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in organic crystals. v. 38, p. 2042, 1963.
- [5] HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. Recombination radiation in anthracene crystals. *Phys. Rev. Lett.*, v. 140, p. 229, 1963.
- [6] KISHORE, V.; PERIASAMY, N.; BHATTACHARJEE, B.; R.DANS; PAULOSE, P. L.; NARASIMHAN, K. L. On the stability and optical spectra of Alq negative ion in solution and thin films. *Chem. Phys. Lett.*, v. 367, p. 657, 2003.
- [7] STUTZMANN, M.; BRANDT, M. S.; BAYERL, M. W. Spin-dependent process in amorphous and microcrystalline silicon: a survey. v. 266, p. 2, 2000.

- [8] HONIG, A. Neutral-impurity scattering and impurity zeeman spectroscopy in semiconductors using highly spin-polarized carriers. *Phys. Rev. Lett.*, v. 17, p. 186, 1966.
- [9] GRAEFF, C. F. O. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Stevenson Ranch - California: American Scientific Publishers, 2004.
- [10] GRAEFF, C. F. O.; BRANDT, M. S.; STUTZMAN, M.; HOLZMANN, M.; ABSTREITER, G.; SCHAFFLER, F. Electrically detected magnetic resonance of two-dimensional electron gases in SiGe heterostructures. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 13242, 1999.
- [11] SOLOMON, I.; BIEGELSEN, D.; KNIGHTS, J. Spin-dependent photoconductivity in n-type amorphous silicon. *Sol. State Commun.*, v. 22, p. 505, 1977.
- [12] BRANDT, M.; STUTZMANN, M. Spin-dependent conductivity in amorphous hydrogenated silicon. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 5184, 1991.
- [13] LIPS, K.; LERNER, C.; FUHS, W. Semiclassical model of electrically detected magnetic resonance in undoped a-Si:H. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 198, p. 267, 1996.
- [14] GRAEFF, C.; STUTZMANN, M.; BRANDT, M. Spin-dependent photoconductivity in hydrogenated amorphous germanium and silicon-germanium alloys. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 11028, 1994.
- [15] GRAEFF, C. F. O.; BRANDT, M. S.; FARIA, R. M.; LEISING, G. Electrically detected magnetic resonance in undoped polyacetylene and polyaniline. *Phys. Status Solidi A*, v. 162, p. 713, 1997.
- [16] HIROMITSU, I.; KAIOMORI, Y.; KITANO, M.; ITO, T. Spin-dependent recombination of photoinduced carriers in phthalocyanine/C₆₀ heterojunctions. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 2151, 1999.

- [17] EICKELKAMP, T.; ROTH, S.; MEHIRING, M. Electrically detected magnetic resonance in photoexcited fullerenes. *Molecular Physics*, v. 95, p. 967, 1998.
- [18] SILVA, G. B.; SANTOS, L.; BIANCHI, R.; FARIA, R.; GRAEFF, C. ESR and EDMR applied to PPV related compounds. *Molec. Crystals and Liq. Crystals*, v. 374, p. 135, 2002.
- [19] SILVA, G. B.; SANTOS, L. F.; FARIA, R.; GRAEFF, C. EDMR of MEH-PPV LEDs. *Physica B - Condensed Matter*, v. 308, p. 1078, 2001.
- [20] WOHLGENANT, M.; TANDON, K.; MAZUMDAR, S.; RAMASEHAA, S.; VARDENY, Z. Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in π -conjugated polymers. *Nature*, v. 409, p. 494, 2001.
- [21] LI, G.; KIM, H.; LANE, P. A.; SHINAR, J. Magnetic resonance studies of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting devices. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 165311, 2004.
- [22] BALDO, M. A.; O'BRIEN, D. F.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Phys. Rev. B*, v. 60, p. 14422, 1999.
- [23] SEGAL, M.; BALDO, M. A.; HOLMER, R. J.; FORREST, S. R.; SOOS, Z. G. Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials. *Phys. Rev. B*, v. 68, p. 075211, 2003.
- [24] ZAVOISKY, Y. C. Spin magnetic resonance in paramagnets. *Fz. Zh.*, v. 9, p. 245, 1945.
- [25] LEPINE, D. J. Spin-dependent recombination on silicon surface. *Phys. Rev. B*, v. 6, p. 436, 1972.

- [26] KAPLAN, D.; SOLOMON, I.; MOTT, N. F. Explanation of large spin-dependent recombination effect in semiconductors. *J. Phys. (Paris) - Lettres*, v. 39, p. L51, 1978.
- [27] BARABANOV, A.; LVOV, V.; TRETIK, O. About mechanisms of spin-dependent recombination in semiconductors. *Phys. Stat. Sol. B*, v. 207, p. 419, 1998.
- [28] SOLOMON, I. Spin-dependent transport in semiconductors. *11 International Conference on The Physics of Semiconductors Proceedings*, v. 1, p. 27, 1972.
- [29] SWARTZ, H. M.; BOLTON, J. R.; BORGON, D. C. *Biological Applications of Electron Spin Resonance*. New York: Wiley Interscience, 1972.
- [30] FRIEND, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, v. 397, p. 121, 1999.
- [31] CHIANG, C. K.; HEEGER, Y. W.; SHIRAKAWA, A. J. H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G. Conducting polymers - halogen doped polyacetylene. *J. Chem. Phys.*, v. 69, p. 5098, 1978.
- [32] BRUTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A. G. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Organic Electronics*, v. 2, p. 1, 2001.
- [33] BURROWS, P. E.; SHEN, Z.; BULOVIĆ, V.; MCCARTY, D. M.; FORREST, S. R.; CRONIN, J. A.; THOMPSON, M. E. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *J. Appl. Phys.*, v. 79, p. 7991, 1996.

- [34] SHUAI, Z.; BELJONNE, D.; SILBEY, R. J.; BRÉDAS, J. L. Singlet and triplet exciton formation rates in conjugated polymer light-emitting diodes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 131, 2000.
- [35] DHOOT, A. S.; GINGER, D. S.; BELJONNE, D.; SHUAI, Z.; GREENHAM, N. C. Triplet formation and decay in conjugated polymer devices. *Chem. Phys. Lett.*, v. 360, p. 195, 2002.
- [36] WOHLGENANT, M.; JIANG, X.; VARDENY, Z.; JANSEEN, R. Conjugation-length dependence of spin-dependent exciton formation rates in π -conjugated oligomers and polymers. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, p. 197401, 2002.
- [37] HO, P. K. H.; KIM, J. S.; BURROUGHES, J. H.; BECKER, H.; LI, S. F. Y.; BROWN, T. M.; CACIALLI, F.; FRIEND, R. H. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes. *Nature*, v. 404, p. 481, 2000.
- [38] WOHLGENANT, M.; YANG, C.; VARDENY, Z. Spin-dependent delayed luminescence from nongeminative pairs of polarons in π -conjugate polymers. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 241201, 2002.
- [39] POOLE, J. C. *Electron Spin Resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. [S.l.]: Dover Publications, Inc, New York, 1998.
- [40] DERSCH, H.; SCHWEITZER, L.; STUKE, J. Recombination process in a-Si:H spin-dependent photoconductivity. *Phys. Rev. B*, v. 28, p. 4678, 1983.
- [41] WEIL, J. A.; ANDERSON, J. K. Determination and reaction of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil with thiosalicylic acid. *J. Chem. Soc.*, p. 5567, 1965.
- [42] NAKA, S.; OKADA, H.; ONNAGAWA, H.; YAMAGUCHI, Y.; TSUTSUI, T. Carrier transport properties of organic materials for el devices operation. *Synthetic Metal*, v. 111.

- [43] KEPLER, G.; BEESON, P. M.; JACOBS, S. J.; ANDERSON, R. A.; SINCLAIR, M. B.; VALENCIA, V. S. Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinolato-n1,o8) aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, v. 66, p. 3618, 1995.
- [44] TUTIS, E.; BERNER, D.; ZUPPIROLI, L. Internal electric field and charge distribution in multilayer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, v. 93, p. 4594, 2003.
- [45] BRINKMANN, M.; TUREK, P.; ANDRÉ, J.-J. ESR study of oriented lithium phthalocyanine thin films on glass substrate. *Thin Solid Films*, v. 303, p. 107, 1997.
- [46] STANGER, J. L.; ANDRÉ, J.-J.; TUREK, P.; HOSOKOSHI, Y.; TAMURA, M. K. M.; REY, P.; CIRUJEDA, J.; VECIANA, J. Role of the demagnetizing field on the EPR of organic radical magnets. *Phys. Rev. B*, v. 55, p. 8398, 1997.
- [47] AMATI, M.; LELJ, F. Luminescent compounds *fac*- and *mer*-aluminum tris(quinolin-8-olate). a pure and hybrid density functional theory investigation of their electronic and spectroscopic properties. *J. Phys. Chem. A*, v. 107, p. 2560, 2003.
- [48] GORDY, W. *Theory and applications of electron spin resonance*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [49] MASON, M. G. et al. Interfacial chemistry of Alq3 and LiF with reactive metals. *Appl. Phys.*, v. 89, p. 2756, 2001.
- [50] GROZEA, D.; TURAK, A.; FENG, X.; LU, Z.; JOHNSON, D.; WOOD, R. Chemical structure of Al/LiF/Alq interfaces in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 81, p. 3173, 2002.

- [51] KURODA, S.; MARUMOTO, K.; SHIMOI, Y.; ABE, S. ESR spectroscopy of polarons in conjugated electroluminescent polymers. *Thin Solid Films*, v. 393, p. 304, 2001.
- [52] CURIONI, A.; ANDREONI, W. Computer simulation for organic light-emitting diodes. *IBM Journal of Research and Development*, v. 45, p. 101, 2001.
- [53] HILL, I. G.; KAHN, A.; CORNIL, J.; SANTOS, D. A. dos; BREDAS, J. L. Occupied and unoccupied electronic levels in organic π -conjugated molecules comparison between experimental and theory. *Chem. Phys. Let.*, v. 317, p. 444, 2000.
- [54] ZHANG, R. Q.; LEE, C. S.; LEE, S. T. The electronic structures and properties of Alq(3) and NPB molecules in organic light-emitting devices: Decompositions of density of states. *Journal of Chemical Physics*, v. 112, p. 8614, 2000.
- [55] STÖSSEL, M.; STAUDIGEL, J.; STEUBER, F.; BLÄSSING, J.; SIMMERER, J. Space-charge-limited electron currents in 8-hydroxyquinoline aluminum. *Appl. Phys. Let.*, v. 76, p. 115, 2000.
- [56] BERNER, D.; NÜESCH, F.; TUTIS, E.; MA, C.; WANG, X.; ZHANG, B.; ZUPPIROLI, L. Splitting of the recombination zone in oled's by dye doping. *unpublished*.
- [57] DYSON, F. J. Electron spin resonance absorption in metals .2. theory of electron diffusion and the skin effect. *Phys. Rev.*, v. 98, p. 349, 1955.
- [58] WALMSLEY, L. Translating conduction-electron spin-resonance lines into lorentzian lines. *J. Mag. Res. A*, v. 122, p. 209, 1996.

- [59] PRESS, W.; FLANNERY, B.; TEUKOLSKY, S.; VETTERLING, W. *Numerical Recipes in C, Art of Scientific Computing*. New York: Cambridge University Press, 1998.
- [60] BORIN, J. F. *Estudos de ressonância paramagnética eletrônica de óxido nítrico ligado ao complexo de ferro*. Tese (Doutorado), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP, Ribeirão Preto, 2003.