

2 Magnetoresistência em semicondutores orgânicos

2.1. Introdução

O extraordinário avanço científico e tecnológico obtido nas últimas décadas em semicondutores orgânicos ainda não foi suficiente para a compreensão completa dos fenômenos físicos existentes em dispositivos baseados nestes materiais. Sendo assim, a integração da pesquisa em SO com diferentes áreas de pesquisas surgiu como uma opção bastante promissora para entender um pouco mais da física destes materiais.

A partir disso, uma das estratégias adotadas na investigação dos mecanismos de transporte de cargas em dispositivos orgânicos baseados nos SO é a aplicação de um campo magnético como agente perturbador. Este tipo de experimento levou à interessante descoberta de propriedades magnéticas nos semicondutores orgânicos, relacionadas com processos de interação de spin das suas moléculas.

Atualmente, no cenário internacional, existem diversos grupos de investigação do efeito de magnetoresistência em SO e diversos trabalhos são encontrados na literatura. Contudo, a participação do nosso país neste cenário ainda é muito limitada pela quantidade de grupos de pesquisa nesta área.

A investigação deste novo fenômeno tem como principais motivações (i) a compreensão dos processos físicos responsáveis por este efeito e (ii) o potencial tecnológico que estes dispositivos orgânicos apresentam, como por exemplo, a possibilidade de desenvolvimento de sensores de campo magnético mecanicamente flexíveis e o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de informação.

2.2. Histórico

2.3.O funcionamento de um dispositivo OLED.

A maioria dos trabalhos de investigação do efeito MR em SO encontrados na literatura foram realizados utilizando dispositivos tipo OLED. Sendo assim, será apresentada aqui uma breve revisão dos processos de injeção de cargas, transporte de cargas e dos mecanismos de transferência de energia precursores dos fenômenos de emissão em um dispositivo do tipo heterojunção.

2.3.1. Injeção e transporte de cargas

Como mencionado anteriormente, uma heterojunção é constituída de duas ou mais camadas de semicondutores orgânicos entre dois eletrodos. Em geral, a altura em energia da barreira de potencial na interface entre um eletrodo e um semiconductor orgânico é da ordem de 1eV. Este valor é muito alto para possibilitar altas densidades de corrente necessárias para funcionamento destes dispositivos. Sendo assim, dois mecanismos são invocados como explicação para o processo de injeção de cargas em OLEDs: *Injeção Termiônica* e a *Injeção por Emissão de Campo* (também conhecida como injeção por tunelamento Fowler-Nordheim). A injeção termiônica é fundamentada no fato de que os SO em geral apresentam defeitos estruturais e impurezas. Estas impurezas e defeitos geram pequenas barreiras de potencial no interior da camada orgânica que funcionam como “degraus” em energia para que as cargas com energia térmica suficiente possam transpor a barreira potencial existente na interface semiconductor orgânico/eletrodo (figura 2.1.)

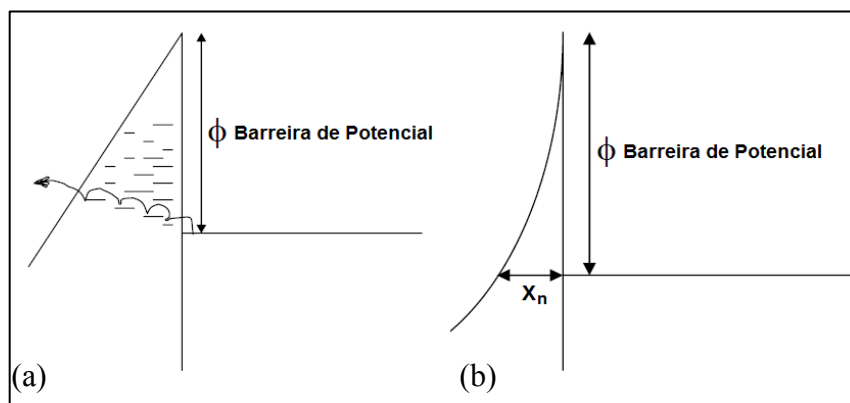


Figura 2.1 - (a) Injeção termiônica via impurezas ou defeitos estruturais no SO. (b) Injeção por emissão de campo numa barreira potencial fina do tipo triangular.

Por outro lado, quando se estabelece o contato entre o eletrodo e o SO, um potencial imagem é formado devido à atração coulombiana entre o elétron que sai do eletrodo em direção ao SO e o buraco que permanece no eletrodo após a saída dos elétrons. Este potencial diminui a barreira potencial da interface (efeito Schottky) facilitando os processos de injeção de cargas. No entanto, seu valor diminui com o aumento da distância da interface o que impossibilita a condução das cargas no interior das camadas orgânicas. Para que a condução de cargas se torne possível, é necessária a aplicação de um campo elétrico que reduz os níveis de energia dos estados localizados que participam do processo de condução.

A contribuição da densidade de corrente em circulação no dispositivo devido à injeção termiônica é descrita pela Eq. (2.1):

$$J = \frac{4\pi^2 qm}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT} - 1\right) \quad (2.1)$$

onde m é a massa efetiva, k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, T é a temperatura, q é a carga, ϕ é a altura da barreira de potencial e V é a tensão aplicada. É fácil de ver que a injeção termiônica decai exponencialmente com o aumento da temperatura.

No ano de 1928 R. H. Fowler e L. Nordheim [29] desenvolveram a teoria de emissão de campo baseada no cálculo da probabilidade de tunelamento quântico de elétrons através de uma barreira de potencial do tipo triangular.

Atualmente a injeção de cargas em interfaces SO/Eletrodo por emissão de campo é baseada neste trabalho e, após algumas modificações, podemos expressar a dependência da densidade de corrente com a tensão aplicada através da Eq.(2.2):

$$J = \frac{m_0 q^3 V^2}{8\pi m^* \phi h} \exp\left(-4 \frac{(2m^*)^{3/2} \phi^{3/2}}{3hqV}\right) \quad (2.2)$$

onde m_0 é a massa do elétron livre e m^* é a massa efetiva definida por:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2} \right)^{-1}$$

(2.3)

e $\varepsilon(k)$ é a energia do portador. Neste caso é possível ver que a injeção por tunelamento não depende explicitamente da temperatura.

Conforme já mencionado, a mobilidade dos SO é muita baixa e para um campo elétrico aplicado sobre uma heterojunção orgânica de magnitude menor que 10^4 V/cm a densidade de cargas injetada é menor do que a densidade de cargas intrinsecamente presente no semicondutor e, portanto, a corrente é governada pela lei de Ohm na Eq.(2.4):

$$J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (2.4)$$

onde μ_n é a mobilidade da carga, n_0 é a densidade de carga livre gerada pela injeção e d é a espessura da camada orgânica.

Com o aumento do valor do campo elétrico aplicado, a densidade de carga injetada no SO torna-se maior do que sua densidade intrínseca e, devido à baixa mobilidade, ocorre um acúmulo de cargas na interface eletrodo/SO que faz com que o campo elétrico local aumente. Eventualmente, algumas cargas poderão penetrar na camada orgânica e sofrer condução até atingir uma interface agora do tipo SO/SO, onde ocorrerá novamente um acúmulo de cargas nesta interface de modo que a densidade de corrente que circula no dispositivo é governada pelo regime chamado de Corrente Limitada por Carga Espacial (*Space Charge Limited Current - SCLC*), Eq. (2.5):

$$J = \frac{9}{8} \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0\mu V^2}{d^3} \right) \quad (2.5)$$

onde ε é a constante dielétrica do material orgânico, ε_0 é a constante dielétrica do vácuo, μ é a mobilidade da carga dependente do campo elétrico Eq.(2.6), d é a espessura da camada orgânica e V é a tensão aplicada.

$$\mu = \mu_0 \exp(\beta\sqrt{E}) \quad (2.6)$$

Para a equação acima: μ_0 é a mobilidade da carga sem campo elétrico, β é um coeficiente empírico e E é o campo elétrico externo aplicado.

É importante lembrar que o transporte de cargas nos SO é regido por saltos (hopping) entre estados de energia bem localizados, através do nível HOMO para os buracos e através do nível LUMO para os elétrons. De fato, essa condução depende diretamente das interações intermoleculares e também do grau de desordem dos níveis de energia dos SO. Sendo assim, outra consideração deve ser feita para a compreensão do processo de transporte de cargas nos SO: a presença de armadilhas em energia para as cargas dentro do semicondutor orgânico. Em geral, estas armadilhas estão presentes nas interfaces entre filmes e nos defeitos estruturais moleculares.

A consideração acima implica que um novo aumento do campo elétrico aplicado sobre a heterojunção fará o valor do quase-nível de Fermi, do semicondutor orgânico, se aproximar do nível LUMO. Desta forma, todas as armadilhas com energia abaixo deste nível serão preenchidas. Como consequência, a mobilidade efetiva das cargas aumentará Eq. (2.7) e o regime de transporte de cargas será governado por uma forte dependência exponencial da corrente com a tensão aplicada.

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_n (n_{\text{inj}}/n_t) \quad (2.7)$$

Onde μ_n é a mobilidade sem armadilhas, n_{inj} é a densidade de cargas injetadas e n_t é a densidade total de cargas nas armadilhas.

Para a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, a distribuição de armadilhas na banda de energia proibida (gap) é de forma exponencial como descrito na Eq.(2.8):

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t} \right) \exp\left(\frac{E - E_{\text{LUMO}}}{kT_t} \right) \quad (2.8)$$

onde $N_t(E)$ é a densidade de armadilhas por unidade de energia para uma dada energia E , k é a constante de Boltzmann, T_t é a temperatura característica da distribuição das armadilhas ($T_t = E_t/k$, onde E_t é a energia da armadilha) e E_{LUMO} é a energia do LUMO.

Este regime de condução é conhecido como Corrente Limitada por Carga Aprisionada (*Trapped Charge Limited Current* - TCLC), descrito pela Eq. (2.9):

$$J_{\text{TCLC}} \approx \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}$$

(2.9)

onde $m = T_v/T$, V é a tensão aplicada e d é a espessura do filme.

Em geral, as equações apresentadas acima descrevem bem os processos de injeção e transporte de cargas nestes dispositivos. Vale destacar, contudo, que todas estas equações são obtidas a partir de aproximações da descrição do comportamento elétrico (injeção e transporte de cargas) em semicondutores inorgânicos.

A fim de ilustrar a descrição dos processos apresentados, a figura 2.2 mostra, o comportamento da corrente que flui em uma heterojunção orgânica em função do campo elétrico aplicado.

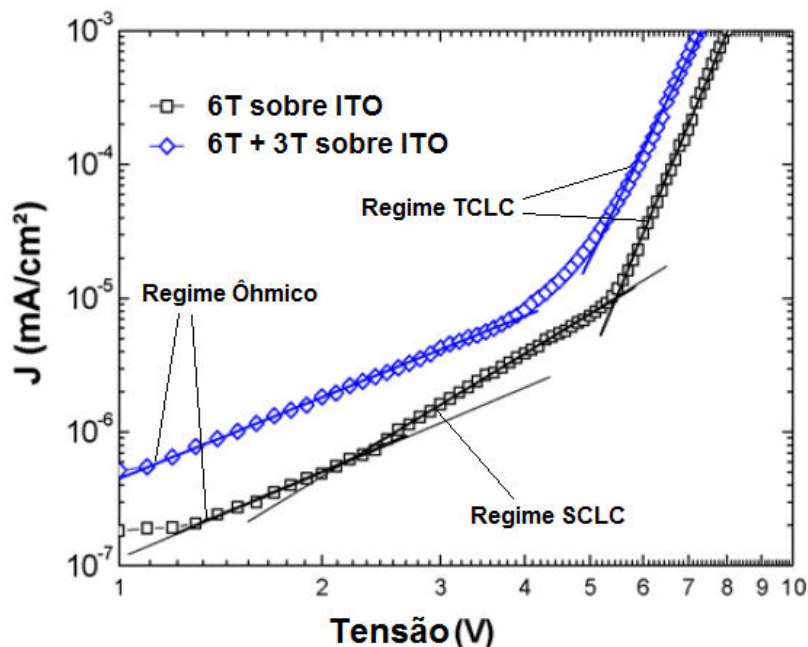


Figura 2.2 - Curva de dependência da densidade de corrente em função da tensão aplicada para dois tipos de dispositivos: sextiofeno (6T) sobre ITO (eletrodo transparente: óxido de índio dopado com estanho) e 6T sobre tertiofeno (3T) previamente crescido sobre ITO. Modificado de [30].

Neste trabalho, o grupo de H. B. Ouerghemmi [30] mostrou os regimes SCLC e TCLC em dispositivos orgânicos baseados em sextiofeno (6T), e fica evidente que as aproximações estabelecidas para descrição dos processos de injeção e transporte de cargas em dispositivos construídos utilizando SO são eficientes e mostram com bastante precisão os regimes de condução em cada faixa de tensão aplicada.

2.3.2. Recombinação, transferência de energia e emissão de luz

Considerando um dispositivo OLED com arquitetura multicamada, os elétrons e os buracos são injetados e transportados pela CTE e CTB, respectivamente, até formar o estado ligado (éxciton) na camada ativa.

É importante destacar que a formação majoritária de éxcitons na camada ativa depende fortemente da disposição energética dos níveis HOMO e LUMO das multicamadas que compõem o dispositivo. A figura 2.3 apresenta o exemplo de um OLED com arquitetura otimizada, visto que os materiais escolhidos apresentam HOMO e LUMO adequados para a injeção e para o transporte de cargas. Neste dispositivo é fácil ver que há uma barreira potencial de 0.4eV para injeção dos elétrons na camada de Alq₃ e outra barreira 0.3eV para injeção destes elétrons na camada de Eu(DBM)₃. No entanto, existe uma barreira potencial de 0.7eV entre a camada de Eu(DBM)₃ e a camada de TDP. Esta barreira é muito grande para injetar elétrons. E fica evidente que esta disposição de níveis faz com que os elétrons sejam injetados e transportados somente até a camada de Eu(DBM)₃, aumentando a probabilidade de formação do éxciton. O mesmo raciocínio vale para a dinâmica de injeção e transporte dos buracos.

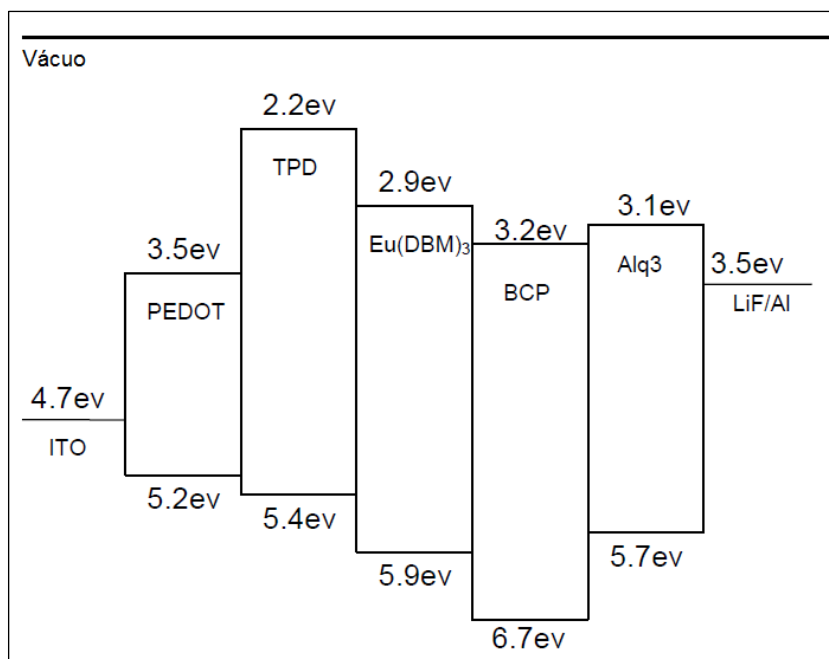


Figura 2.3 - Diagrama rígido de energia de um OLED.

Após a formação do éxciton na camada emissora do dispositivo, ocorre a transferência de sua energia para os níveis de energia excitados da molécula que compõe a CE. Esta transferência ocorre através da troca de elétrons via interações de dipolos elétricos e magnéticos (e de ordens superiores), descritos por D. L. Dexter em seu trabalho de 1952 [31].

Quando há uma superposição dos níveis de energia do éxciton e dos níveis excitados da molécula receptora ocorre transferência de elétrons, ou seja, transferência de energia (Figura 2.4).

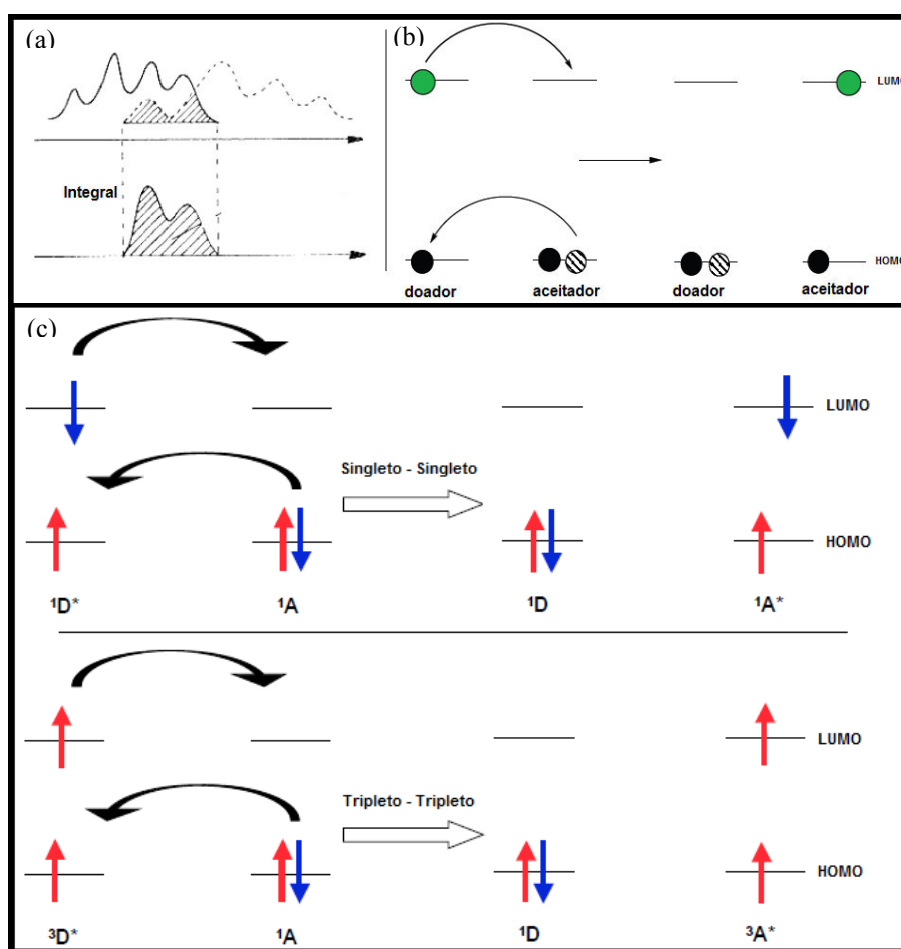


Figura 2.4 - Ilustração da transferência de energia via Dexter. (a) condição de superposição dos níveis de energia do doador e do receptor. (b) esquema de cargas para a transferência de elétrons. (c) esquema de spins para a transferência dos elétrons.

No entanto, esta descrição do processo de transferência de energia dada por Dexter, apesar de bem sucedida, não descreve completamente a transferência de energia excitônica no caso de materiais que apresentam distâncias

intermoleculares maiores que 10\AA . Sendo assim o mecanismo de transferência de energia descrito por T. Förster em seu trabalho de 1959 [32] deve ser utilizado para compreender o processo de transferência de energia nos dispositivos OLEDs.

Nesta descrição, a transferência de energia ocorre a partir da condição de superposição entre os níveis de energia do doador e do receptor e pode ser entendido a partir de interações do tipo dipolo-dipolo, na qual não há transferência de elétrons. Por isso, algumas vezes este processo descrito por Förster é considerado um processo *Coulombiano*, visto que o campo elétrico existente em torno do éxciton pode ser descrito como um campo elétrico produzido por um dipolo elétrico que transfere sua energia para sistemas eletrônicos ao seu redor através da excitação energética.

Em geral, este processo é mais provável para transferência de energia entre níveis singletos (Figura 2.5).

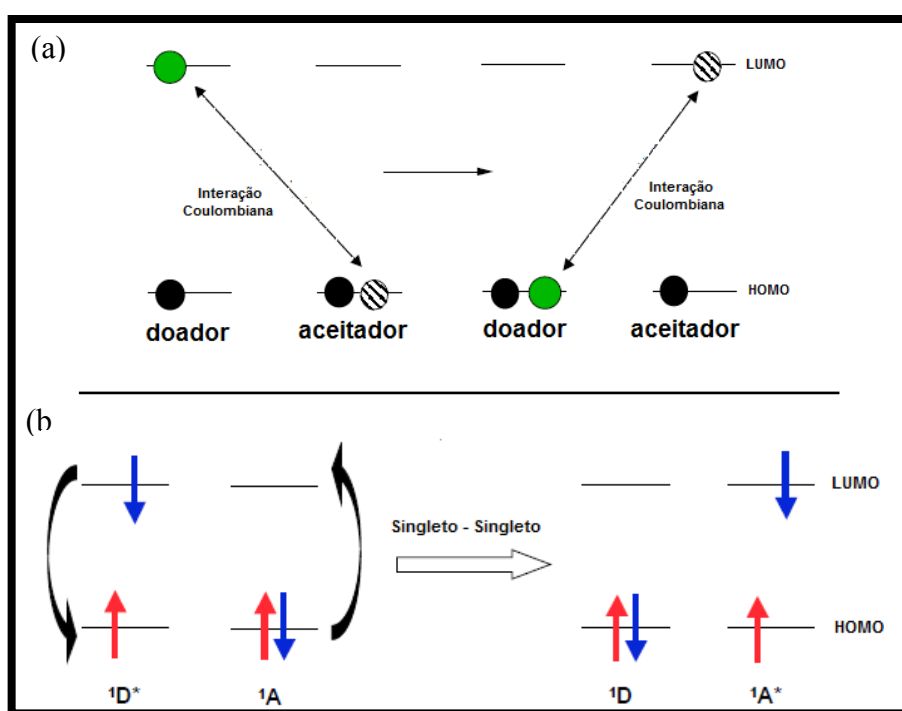


Figura 2.5 - Ilustração da transferência de energia via Förster. (a) esquema de cargas para a transferência de elétrons. (b) esquema de spins para a transferência dos elétrons.

Em resumo, na descrição de Dexter é permitida a transferência de energia do éxciton para os estados excitados singlete e tripleto da molécula. Por outro lado, na descrição de Förster somente é permitida a transferência de energia do éxciton para o estado excitado singlete. Portanto, de acordo com a molécula orgânica utilizada como CE, é possível obter emissão dos estados tripleto em um

dispositivo OLED devido ao processo de transferência de energia via Dexter. Evidentemente a utilização dos estados excitados tripleto no processo de emissão caracteriza este tipo de dispositivo como mais eficiente. A figura 2.6 apresenta como exemplo, o esquema de transferência de energia de um dispositivo OLED baseado em um composto orgânico cuja emissão dos estados excitados tripletos é permitida.

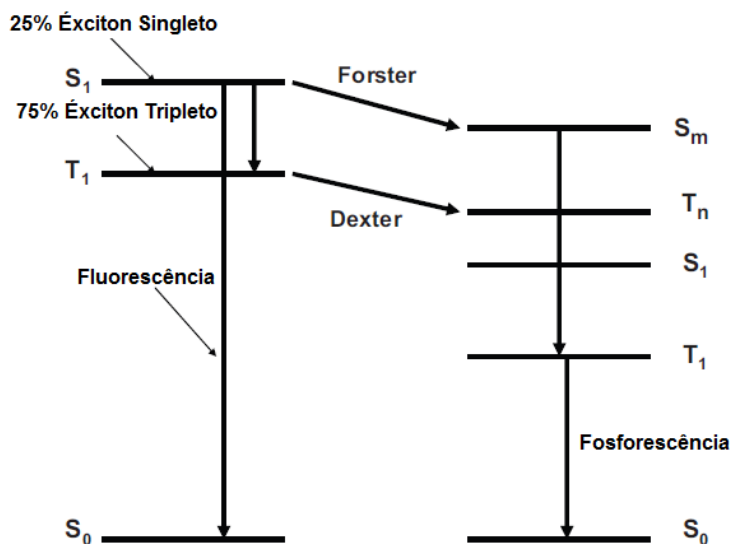


Figura 2.6 - Esquema da transferência de energia para um dispositivo orgânico baseado em composto fosforescente que permite o aproveitamento de 100% dos ES e ET no processo de emissão.

Além dos processos de transferência de energia descritos até aqui, para caso específico dos complexos baseados em íons terras-raras apresentados na seção 1.2, existe um terceiro mecanismo presente no processo de transferência de energia conhecido como Efeito Antena (EA) (Figura 2.7).

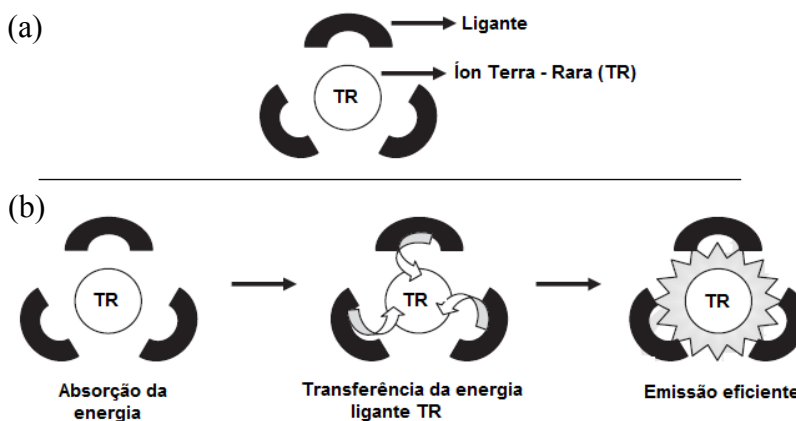


Figura 2.7 - (a) Esquema de um complexo orgânico de íon terra-rara (CTR). (b) Ilustração do efeito antena: a molécula ligante absorve a energia de excitação do éxciton e transfere de forma eficiente para o íon TR que por sua vez emite luz.

O EA é um processo de transferência de energia que proporciona a emissão de luz por parte do íon terra rara presente no complexo orgânico utilizando os estados excitados singleto e tripleto. De uma forma simplificada, este efeito consiste na absorção da energia fornecida pelo éxciton por parte de uma molécula chamada ligante, que em seguida transfere esta energia através de processos intramoleculares para o íon terra rara. Esta molécula, chamada ligante, é sintetizada de forma a possuir um alto coeficiente de absorção de energia.

Uma condição necessária para o efeito antena é que os níveis de energia dos estados excitados da molécula ligante estejam próximos dos níveis de energia dos estados excitados do íon terra rara em questão (Figura 2.8).

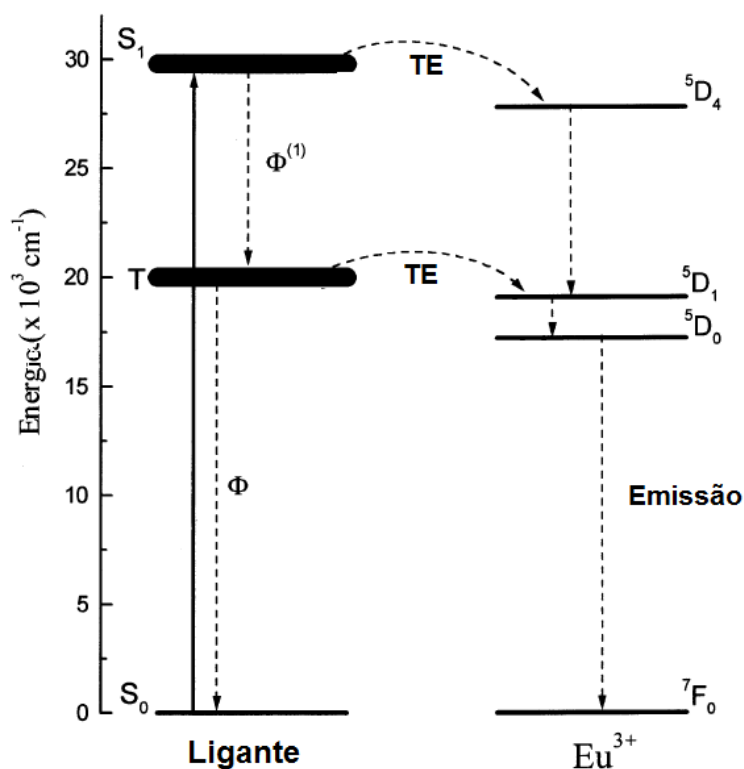


Figura 2.8 - Diagrama de energia para o complexo de Eu^{3+} mostrando os principais canais de transferência de energia intramolecular. Modificado de [33].

2.4. O efeito de magnetoresistência nos SO

Apesar do grande número de trabalhos publicados que relatam o efeito de MR nos semicondutores orgânicos, incluindo aqueles que tratam o ponto de vista teórico deste fenômeno, ainda não se estabeleceu um consenso científico a respeito de sua explicação e o debate permanece. Como consequência, pode-se dizer que dois modelos que descrevem o efeito do ponto de vista teórico se destacam:

- (i) o modelo da interconversão entre éxciton singleto e éxciton tripleto [21,34,35].
- (ii) (ii) o modelo de condução por pólaron/bipolarons [36,37]. A seguir será apresentada uma breve descrição destes modelos. Contudo, considerando o escopo deste trabalho de mestrado não serão discutidos completamente aqui todos os seus aspectos teóricos.

Para o primeiro modelo, diferentes grupos de pesquisas publicaram trabalhos e, em todos os casos, o foco central da explicação recai sobre o mecanismo de interferência do campo magnético externo aplicado sobre a taxa de interconversão de estados singletos e tripletos da molécula.

Como ilustração deste modelo, a figura 2.9 mostra um esquema no qual o mecanismo de eletroluminescência de um dispositivo orgânico pode ser compreendido a partir da formação do estado ligado (éxciton).

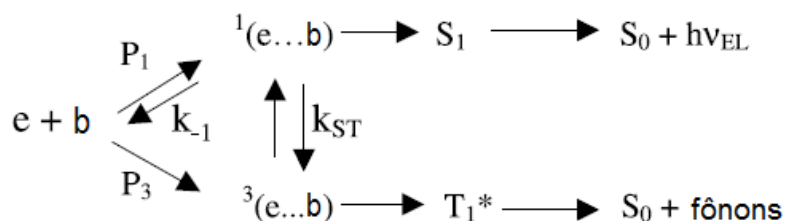


Figura 2.9 - Esquema do processo de eletroluminescência para dispositivos OLEDs baseados em moléculas pequenas. Modificado de [21].

No momento em que o éxciton transfere sua energia para os estados excitados moleculares (e...b), haverá uma probabilidade P_1 de ser formado um estado excitado singlete com uma taxa de dissociação k_{-1} e também uma probabilidade P_3 de ser formado um estado excitado tripleto. Além disso, haverá uma interconversão, com uma taxa k_{ST} , entre estes estados que ocorre através de interações hiperfinas das cargas com núcleos das moléculas orgânicas. Os estados excitados sofrem então relaxação para o estado fundamental (S_0) de forma emissiva, para o caso dos éxcitons singlete, e de forma não-radiativa para o caso dos éxcitons tripleto. Outra possibilidade existente é a difusão de ambos estados no catodo onde os elétrons dissociados são injetados na camada orgânica.

Considerando que o efeito de magnetoresistência num dispositivo orgânico pode ser visto como a mudança na densidade de corrente com a aplicação do campo magnético externo é possível escrever Eq. (2.9) [38]:

$$J = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{\pi q \epsilon_0 \epsilon_r \mu_b \mu_e (\mu_b + \mu_e)}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{V^2}{L^3}\right) \quad (2.10)$$

onde q é a carga do elétron, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, ϵ é a constante dielétrica do SO, μ_b é a mobilidade efetiva dos buracos, μ_e é a mobilidade efetiva dos elétrons, V é a tensão aplicada, L é a espessura do filme fino e β é a taxa de recombinação dos elétrons com os buracos.

É fácil ver, na equação acima, que a densidade de corrente é inversamente proporcional à taxa de recombinação do éxciton, que pode ser expressa em função das taxas de formação dos estados excitados moleculares singlete e tripleto (de acordo com suas respectivas probabilidades) e das taxas de dissociação destes estados em cargas livres (elétrons e buracos antes da formação do éxciton).

Em resumo, os pontos cruciais deste modelo estão fundamentados (a) na afirmativa de que o campo magnético externo pode influenciar no processo de interconversão singlete-tripleto através da modulação do campo hiperfino gerado pelas interações hiperfinas dos núcleos de hidrogênio [**Erro! Indicador não definido., Erro! Indicador não definido.**], que afeta a densidade de corrente que circula o dispositivo e (b) na afirmativa de que, em geral, a interação spin-órbita (que é diretamente proporcional ao número atômico) nos semicondutores

orgânicos é fraca e que seu aumento prevê uma diminuição na magnitude do efeito MR.

É importante destacar que na literatura são reportados trabalhos de investigação do efeito de MR em dispositivos orgânicos, em semelhantes condições experimentais, cuja interação spin-órbita dos SO utilizados é forte. No entanto, os valores medidos e a intensidade do efeito são baixos [39]. Por outro lado, encontram-se também na literatura, trabalhos de investigação do efeito de MR em dispositivos orgânicos do tipo *unipolar*, ou seja, que apresentam corrente majoritária de um único portador (elétron ou buraco) [40].

Desta forma, fica claro que existe uma inconsistência entre este modelo apresentado acima e os resultados experimentais reportados. Isto mostra que para validar completamente este modelo é necessário realizar um estudo mais aprofundado dos parâmetros relevantes no modelo (taxa de recombinação do éxciton e magnitude do acoplamento spin-órbita, por exemplo).

Já no segundo modelo, o efeito da MR nos SO é abordado sob o ponto de vista do transporte de cargas, e é descrito como resultado da interação dos portadores de cargas no dispositivo com o campo magnético aplicado. Neste modelo, o acoplamento elétron-fônon é o ponto crucial no processo que origina o efeito de magnetoresistência.

Como discutido anteriormente, os filmes finos de semicondutores orgânicos são amorfos e sua condução é desordenada. O transporte das cargas é realizado por saltos entre sítios de energia bem localizados e, em muitos casos, a distribuição da densidade de sítios descrita é gaussiana. Devido à energia térmica inerente aos filmes finos de SO, é possível estabelecer uma descrição para o movimento vibracional dos portadores de carga no filme amorfo semelhante à descrição de fônons para materiais com estrutura cristalina. Através desta descrição, é possível explicar o mecanismo de transporte de cargas por saltos entre sítios de energia via interação entre sólitons e pólarons (ou bipolarons) [41].

Um sóliton é defeito da estrutura do filme fino do SO que pode ser originado, por exemplo, no processo de dopagem da molécula orgânica ou por uma torção de uma ligação química. Quando ocorre a injeção de cargas no filme fino, pode ocorrer a formação de um pólaron, que é um estado ligado de um sóliton com um portador de carga, ou pode ocorrer a formação de um bipolaron, que é um estado ligado de sóliton com dois portadores de cargas. O processo de

formação dos pólaron e bipolarons está intimamente ligado com as interações dos spins dos portadores de cargas e dos sólitons, por isso, dentro desta descrição o processo de formação de bipolarons é menos provável. Em adição a esta descrição de formação dos bipolarons existe um interação entre o campo hiperfino das moléculas orgânicas e o spin dos portadores de cargas. A aplicação de um campo magnético contínuo (B) alinha a direção do campo hiperfino molecular na direção do campo B modulando assim o processo de formação/dissociação do estado ligado bipolaron (figura 2.10).

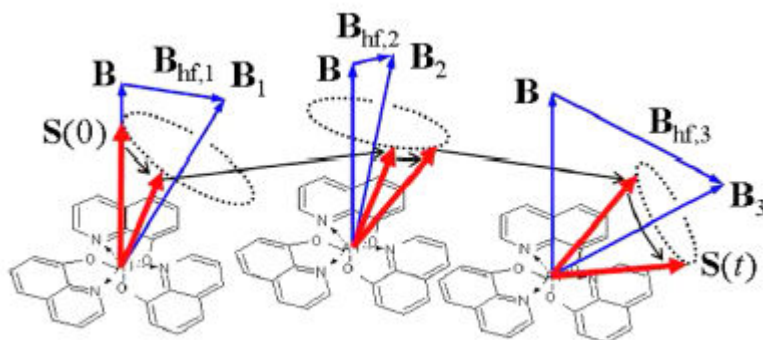


Figura 2.10 - Esquema do processo de interação do campo magnético contínuo B aplicado com o spin do portador de carga ($S(t)$) e com o campo hiperfino molecular de cada sítio ($B_{hf,i}$).

Para a condição em que ocorre dissociação de bipolarons em pólaron, há liberação de elétrons que se incorporam à corrente elétrica que no dispositivo, gerando assim, o efeito de MR.