

JOAQUIM PINTO GOMES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS
HÍBRIDAS BASEADAS EM POLIANILINA E TiO₂ PARA
DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS
ELETRÔNICOS E SPINTRÔNICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Física, para obtenção do título de
Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

G633p
2018

Gomes, Joaquim Pinto, 1970-

Preparação e caracterização de estruturas híbridas baseadas em polianilina e TiO₂ para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e spintrônicos / Joaquim Pinto Gomes. – Viçosa, MG, 2018.

xv, 92 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Jorlandio Francisco Félix.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 84-92.

1. Polianilina - Síntese. 2. Semicondutores orgânicos.
3. Spintrônicos. 4. Dióxido de titânio. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. II. Título.

CDD 22. ed. 547.7

JOAQUIM PINTO GOMES

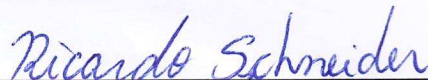
**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS HÍBRIDAS BASEADAS
EM POLIANILINA E TiO₂ PARA DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS
ELETRÔNICOS E SPINTRÔNICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

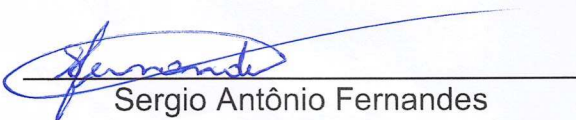
APROVADA: 06 de novembro de 2018.



Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo



Ricardo Schneider



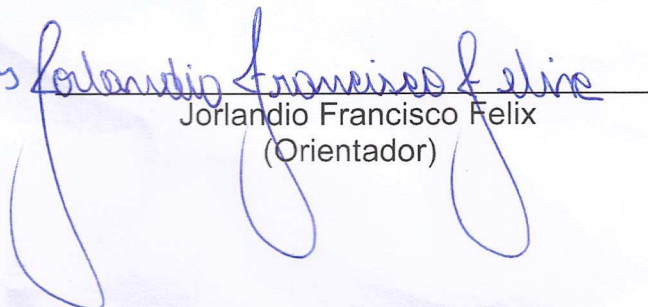
Sergio Antônio Fernandes



Sukarno Olavo Ferreira



Joaquim Bonfim Santos Mendes
(Coorientador)



Jorlandio Francisco Felix
(Orientador)

Dedico aos meus filhos Sara e Samuel.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e tudo que me concedeu. Chegar até aqui seria muito mais difícil, ou até mesmo impossível sem a colaboração várias pessoas com as quais convivi antes e durante o desenvolvimento desta tese. Portanto tenho muito a agradecer. Agradeço aos meus pais (Joaquim Gomes – *in memoriam* e Geralda Costa) que me ensinaram a batalhar para conquistar meus objetivos, e minha família em geral que sempre me apoiaram. Meu agradecimento todo especial à minha esposa Elisângela que além do incentivadora, por muitas e muitas vezes assumiu juntamente aos meus filhos, responsabilidades inerentes a mim, na tentativa de tornar meu tempo mais disponível para dedicar aos estudos. Aos meus filhos Sara e Samuel, registro meu agradecimento, e até um pedido de desculpas por não ter lhes dado a atenção merecida ao longo do doutorado.

Agradeço aos colegas de pós-graduação pela convivência, ao Henrique, que na verdade me ensinou a sintetizar polianilina, ao Valdemir da química, que além de disponibilizar seu laboratório, me auxiliava na destilação da anilina e titulação de reagentes quando necessário. Agradeço ao Anderson pela convivência nas atividades de laboratório. Também sou muito grato ao Renan e Rafael pelos bons trabalho no LabSpiN, e por estar sempre dispostos a compartilhar seus conhecimentos na utilização dos equipamentos de medidas. Aos Professores Álvaro Viana, Andressa, Renê e Alex que na etapa de qualificação, apresentaram várias sugestões a serem implementadas na escrita da tese. Sou extremamente grato o Prof. Sukarno pelos ensinamentos, e pelas vezes que disponibilizou seu tempo ajudando-me em algumas medidas e interpretação das mesmas. Ao Professor Alex, agradeço por ter me ensinado os primeiros e valiosos passos da técnica de fotolitografia no laboratório da UFMG. Agradeço ao Professor Clodoaldo pelas sugestões em preparo de amostras e discussão de alguns resultados. Agradeço ao Prof. Ricardo Schneider da UTFPR pela atenção dispensada à determinada fase do meu trabalho de tese. Sou muito grato ao Prof. Luciano pelas vezes que me disponibilizou seus conhecimentos em microscopia Raman, além de muito me incentivar. Agradeço ao Prof Daniel Cunha do Dep. de Física da UFMG, e ao Pádua por disponibilizar a sala limpa daquela instituição para preparação de amostras. Ao Marcos da secretaria de pos-graduação do DPF. Ao Prof. Ao Jomar pelas vezes que esteve pronto em discutir conceitos de química referentes ao meu trabalho. Ao Prof. Eduardo, que por várias vezes, passou mais do que oito horas consecutivas na sala limpa da UFMG me ajudando, na tentativa de litografar uma “simples” fita polimérica. Agradeço ao Sylvestre e Fred, cujo convívio em especial na fase de cursar disciplinas era muito produtivo. Agradeço também aos membros que aceitaram compor a banca de avaliação desta defesa de tese.

Por fim, agradeço imensamente ao Professor Jorlandio pela orientação, sendo sempre so-

lícito todas as vezes que a ele recorria, seu compromisso e dedicação como orientador foi de grande importante nesta etapa da minha vida, e ao Professor Joaquim Mendes pela coorientação, a qual foi extremante importante para conclusão desta etapa.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xii
Resumo	xiii
Abstract	xv
1 Introdução	1
2 Polímeros Semicondutores	3
2.1 Polímeros Semicondutores	3
2.1.1 Introdução	3
2.1.2 Polímeros Conjugados	3
2.1.3 A Polianilina (PAni)	5
2.1.4 Transporte de Cargas elétricas em Polímeros Conjugados	7
2.2 PAni e TiO ₂ : Possibilidade Versátil para Dispositivos Híbridos	12
3 Ressonância Ferromagnética e Transporte de Corrente de Spin em Polímeros Conjugados	14
3.1 Ressonância Ferromagnética (FMR)	14
3.1.1 A Resposta de um Filme Magnético a um Campo de Microondas num Experimento de Ressonância Ferromagnética	16
3.1.2 Corrente de Spin a partir de Corrente de Cargas	21
3.1.3 O Efeito de Bombeamento de Spin (<i>Spin Pumping</i>)	22
3.2 Transporte de Corrente de Spin em Polímeros Conjugados	25

4	Procedimentos Experimentais	27
4.1	Síntese Química da Polianilina Convencional	27
4.2	Preparação dos Filmes Finos de PANi	30
4.3	Microscopia de Força Atômica	31
4.4	Fotolitografia	32
4.4.1	Preparo das Máscaras de Cromo	33
4.4.2	Litografia dos Contatos de Ouro	35
4.4.3	Litografia das Fitas de PANi	36
4.5	Preparo de uma Homojunção de PANi	37
4.6	Preparo das Amostras de PANi para Experimento de Ressonância Ferromagnética	40
4.7	Medidas com Utilização de Raios X	43
4.8	Espectroscopia Raman	43
4.9	Amostras de TiO ₂ Crescidas sobre Substrato de GaAs	44
4.10	Barreira Schottky PANi e Alumínio	45
5	Resultados	46
5.1	Síntese da PANi	46
5.2	Processo de Fotolitografia: Obtenção das Fitas de PANi	49
5.3	Diodo Schottky com Fitas de PANi	52
5.4	Experimento de <i>Spin Pumping</i> através da Ressonância Ferromagnética (FMR) .	56
5.5	Interpretação Teórica do Experimento de Ressonância Ferromagnética	66
5.6	Caracterização de TiO ₂ dopado com In crescido sobre GaAs	73
6	Conclusões e Perspectivas	78
A	Apêndice	80
A.1	81
A.2	82
A.3	83
	Referências Bibliográficas	84

Lista de Figuras

2.1	Alguns dos polímeros conjugados capazes de conduzir corrente elétrica.	4
2.2	Hibridização sp^2 e a representação simplificada do orbital p e os três orbitais sp^2	4
2.3	Ligações σ e π presentes na molécula de eteno. (a) Modelo simplificado da sobreposição dos orbitais; (b) Forma estrutural plana da molécula de eteno.	5
2.4	Estrutura geral da PANi.	5
2.5	Modelo idealizado para bandas de energia em polímeros.	8
2.6	Formação de gap de energia em um polímero real.	8
2.7	Densidade de estados em função da diferença de energia $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ de cada segmento.	9
2.8	(a) Energia e degenerescência do estado fundamental do <i>trans</i> -poliacetileno. (b) As duas estruturas possíveis: A e B.	9
2.9	(Tipos de sólitons possíveis no <i>trans</i> -poliacetileno. Em (a) sóliton positivo, em (b) sóliton nulo, e em (c) sóliton negativo.	10
2.10	Esquema da estrutura de banda na formação do pólaron elétron e pólaron buraco.	11
2.11	A formação de pólaron, e bipólaron.	11
2.12	Ocorrência da formação de um éxciton no PPV.	11
2.13	Fases do TiO_2 : (a) anatase, (b) (rutilo), e (c) bruquita.	12
3.1	Formação do (a) modo uniforme, e de uma (b) onda de spin, em uma amostra ferromagnética.	16
3.2	Componentes do tensor susceptibilidade magnética χ_{xx} , para diferentes coeficientes de amortecimento.	19

3.3	(a) Esquema do aparelho utilizado para medidas FMR, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. (b) Localização da amostra na cavidade de ressonância. (c) Posição ϕ da amostra em relação ao campo magnético estático.	21
3.4	(a) Esquema de um dispositivo utilizado para injetar corrente de spin em um metal não magnético (NM). (b) Comportamento da corrente de carga e da corrente de spin ao longo do material NM. (c) Representação dos elétrons com spin <i>up</i> e <i>down</i>	22
3.5	Bombeamento da corrente de spin de uma camada ferromagnética para uma camada de metal normal.	24
4.1	Processo de destilação para garantir que a anilina não tenha impurezas.	28
4.2	Algumas das etapas do processo de síntese da PANi. (a) Gotejamento da solução HCl + persulfato de amônio sobre HCl + anilina; (b) Processo de desdopagem, onde o sal esmeraldina é misturado a uma solução de hidróxido de amônio e mantido sob agitação constante por 24 h; (c) A PANi (base esmeraldina) após o processo de secagem; (d) Processo de diluição da PANi em ácido fórmico; (e) Solução (PANi + ácido fórmico) pronta para o preparo de filmes finos.	29
4.3	(a) Spnner utilizado para o crescimento dos filmes de PANi. (b) Esquema do funcionamento da técnica de <i>spin-coating</i>	31
4.4	Microscópio de força atômica do Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFV, onde o microscópio é destacado na marcação (1), em (2) está a interface eletrônica que estabelece comunicação entre o computador e o microscópio, e em (3) o computador.	31
4.5	Fotoalinhadora do Laboratório de Materiais Avançados e Dispositivos do Departamento de Física da UFV.	32
4.6	Metalizadora do Laboratório de Materiais Avançados e Dispositivos do Departamento de Física da UFV.	33
4.7	Desenho das máscaras para serem litografadas em lâminas de vidro.	33
4.8	Etapas do preparo das máscaras de cromo.	34
4.9	Etapas do preparo litográfico dos contatos de ouro.	35
4.10	Etapas do processo para obtenção das fitas de PANi.	37
4.11	Dispositivo desenvolvido com a PANi.	39
4.12	Etapas da preparação da homojunção de PANi com contatos elétricos de ouro.	40

4.13	Representação esquemática das amostras preparadas para medidas de ressonância ferromagnética	41
4.14	Molde de resina para fixar os substratos com filme de YIG para a deposição da PANi	41
4.15	(a) Posicionamento da amostra na cavidade de microondas. (b) Posição ϕ da amostra em relação ao campo magnético estático \vec{H}	42
4.16	(a) Difrátômetro de raios X modelo D8 Discover da Bruker; (b) Sistema de espectroscopia Raman da marca Renishaw In Via micro-Raman System. Ambos pertencente aos Laboratórios do Departamento de Física da UFV.	43
4.17	Desenho esquemático para preparação das amostras de estrutura TiO_2/GaAs e $\text{In}/\text{TiO}_2/\text{GaAs}$. Na figura, a representação GaAs^* é usada para informar genericamente o substrato de GaAs, podendo ser de orientação cristalográfica (100) ou $(311)B$, conde B informa que a superfície é formada por átomos de As.	44
4.18	Contato Schottky entre PANi e Al	45
5.1	Espectro Raman da PANi no estado de oxidação BE obtida pelo método químico.	47
5.2	Difração de raios X em geometria rasante para a PANi BE e PANi modificada (PANi-C-dots-HCl. O gráfico o apresenta ainda, apenas para efeito de comparação, o difratograma da fita dupla face usada nas medidas.	48
5.3	Filmes de PANi depositados sobre vidro com utilização da técnica <i>spin-coating</i> . (a) Filme desdopado, e (b) filme dopado com ácido sulfúrico.	49
5.4	Processos de fotolitografia realizados sobre PANi crescida sobre substrato de Si e substrato de vidro. (a) PANi sobre Si; na parte escura está a bicamada Fotorresiste/PANi, e parte clara apenas camada de PANi. (b) Fitas de PANi com largura de 200 e 300 μm , onde a parte da fita com a cor indicada por (*) representa região dopada, e a cor indicada com () representa região não dopada.	50
5.5	Fitas de PANi litografadas sobre substrato de vidro, utilizando ouro para contatos elétricos.	51
5.6	Medidas de corrente <i>versus</i> tensão para verificação de efeito de retificação da homojunção das fitas de PANi com diferentes níveis de dopagem. Em (a) os contatos elétricos foram feitos com a liga Ga-In, e em (b) utilizou-se filmes de Au.	51
5.7	Espectro Raman obtido de um filme de PANi crescido sobre vidro (em preto), e de uma fita que passou por todo processo de fotolitografia (em vermelho).	52

5.8	Esquema do diodo Schottky de PANi/Al, onde a liga Ga-In é usada para fazer contato ôhmico com a PANi.	53
5.9	Verificação do contato ôhmico entre PANi e a liga de gálio-índio.	53
5.10	Medida da corrente elétrica no diodo de PANi em função da tensão aplicada no sentido de polarização direta.	54
5.11	Logaritmo da densidade de corrente em função da tensão.	55
5.12	Esquema completo das amostras utilizadas para o experimento de ressonância ferromagnética.	56
5.13	Corrente em função da diferença de potencial obtida na tricamada YIG/PAni/Pt filme de PANi sobre YIG, obtida pelo método de quatro pontas.	57
5.14	Medidas de espessura em função da velocidade de rotação do spinner, para obter curva de calibração de filmes de PANi, depositados sobre Si.	58
5.15	Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Em (a) é mostrada a superfície da camada de PANi quando crescida sobre YIG, e em (b) tem-se a imagem bidimensional da superfície de Pt presente na estrutura YIG/PAni/Pt.	59
5.16	Resultados do estudo da rugosidade e resistência elétrica em função da espessura da camada de PANi.	60
5.17	Espectro Raman ressonante referente (a) ao filme de YIG da estrutura YIG _(6 μm) /GGG, (b) ao filme de PANi da estrutura PANi/Si, e à camada de PANi da estrutura PANi/YIG _(6 μm) /GGG.	61
5.18	Representação esquemática da amostra utilizada para demonstrar o efeito Hall de <i>spin</i> inverso através do PEDOT:PSS.	61
5.19	Derivada do espectro de absorção de microondas por FMR obtido das estruturas: (a) YIG, (b) YIG/Pt _(10 nm) , (c) YIG/PAni _(137 nm) , e (d) YIG/PAni _(137 nm) /Pt _(10 nm)	62
5.20	Resultado de ressonância ferromagnética referente a amostra YIG/PAni _(180 nm) /Pt.	63
5.21	Resultado do efeito Hall de <i>spin</i> inverso em estrutura YIG/PAni e YIG/PAni/Pt com variação da dopagem e espessura da camada de PANi.	65
5.22	Corrente de carga em (círculos pretos), valor máximo da tensão <i>ISHE</i> em (círculos vermelhos).	66
5.23	Esquema da tricamada utilizada no estudo do transporte de corrente de <i>spin</i> através da PANi.	67
5.24	Tensão ISHE em função da intensidade do campo de microondas $\vec{h}(t)$	68

5.25	Posição relativa entre a amostra e o campo magnético estático \vec{H} . A amostra é referenciada através do segmento posicionado no plano da amostra e perpendicular a um segmento imaginário que une os dois eletrodos de Ag.	68
5.26	Espectro da tensão medida nos eletrodos de Ag da amostra YIG/PAni(180 nm)/Pt(10 nm), em função da radiação da potência de $\vec{h}(t)$	69
5.27	Difratogramas referentes às amostras onde o TiO ₂ foi depositado sobre substratos de GaAs através da técnica de laser pulsado (PLD).	75
5.28	Difratogramas referentes às amostras onde o TiO ₂ foi depositado sobre substratos de GaAs por sputtering.	76
5.29	Espectro Raman das amostras TiO ₂ /GaAs e In/TiO ₂ /GaAs. Em cada espectro, além do nome dado à amostra encontra-se também a estrutura de cada uma. As representações nos sub-índices de GaAs (100) e ((311)B) referem-se a planos cristalográficos, onde B informa que os átomos de superfície são formados por átomos de As. Em (a) as amostras crescidas por sputtering e em (b) por PLD.	77

Lista de Tabelas

5.1	Características do diodo Schottky Al/PAni/Ga-In desenvolvido com fitas de PAni.	56
5.2	Resistência e resistividade medidas nas estruturas PAni/Si e PAni/Pt	58
5.3	Aumento da largura de linha (relativo à camada de YIG) medida como função da espessura da camada de PAni, levando em conta o efeito unicamente da camada de PAni (δH_1) e o efeito quando a camada de Pt é depositada sobre a PAni (δH_2).	72

Resumo

GOMES, Joaquim Pinto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2018. **Preparação e caracterização de estruturas híbridas baseadas em polianilina e TiO_2 para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e spintrônicos.** Orientador: Jorlandio Francisco Félix. Coorientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes.

Neste trabalho, materiais não convencionais foram sintetizados, caracterizados e usados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e spintrônicos. Um desses materiais não convencionais é extremamente interessante do ponto de vista de aplicações tecnológicas, é chamado de polianilina (PAni). Os trabalhos aqui realizados com este polímero semiconductor, iniciaram-se com o processo de síntese com e sem a adição de *Carbon-dots* (C-dots), seguido da caracterização, passando também por técnicas de deposição de filmes finos por *spin-coating* com espessura e dopagem controladas, e finalizando com o desenvolvimento de um protocolo para litografia de filmes dos PAni. Esse último processo permitiu obter fitas poliméricas condutoras com características elétricas retificadoras. O processo de síntese da polianilina foi pelo método químico convencional, exceto quando se utilizou C-dots na rota de síntese. A execução de métodos fotolitográficos realizados para obtenção das fitas de PAni foi possível devido a sua interessante propriedade de oxi-redução. Entretanto, exigiu-se um longo estudo de dosimetria e detalhamento na escolha de reagentes usados durante o processo. Com as fitas litografadas de PAni desenvolveu-se uma heterojunção de barreira Schottky com contato elétrico de alumínio (Al). No campo da spintrônica estudou-se, pela primeira vez, o transporte de corrente de spin numa heteroestrutura constituída por granada de ferro e ítrio (YIG)/PAni/Pt (Platina). Dessa maneira, foram realizadas medidas de bombeamento de spin (em inglês, *spin pumping*) por meio de experimento de ressonância ferromagnética (FMR) para estudar o transporte de corrente de spin neste polímero. Com os estudos realizados sobre esse material, foi possível mostrar de forma conclusiva que a PAni pode conduzir de modo eficiente corrente de spin. Finalmente, utilizou-se o dióxido de titânio (TiO_2) como um segundo material não convencional para o desenvolvimento de dispositivos. Para isso o TiO_2 foi depositado sobre substratos de arseneto de gálio (GaAs) com baixos e altos índices de Miller usando duas técnicas de deposição diferentes (Pulsed laser deposition (PLD) e sputtering). Nessa etapa da tese estudou-se a influência da orientação cristalográfica dos substratos e a técnica de deposição nas propriedades estruturais do TiO_2 . Adicionalmente, foi desenvolvida uma metodologia para dopagem dos filmes de TiO_2 usando índio. Os resultados de espectroscopia Raman mostraram que os filmes de TiO_2 crescidos por sputtering apresentam-se preferencialmente na fase cristalina anatase, seja o substrato GaAs (100) ou GaAs(311)B. No entanto se a técnica de crescimento é por

PLD, a fase rutilo do TiO_2 é a que predomina. Esses resultados de Raman foram confirmados por difratometria de raios X (XRD), onde verificou-se também que o processo de difusão do In por tratamento térmico, mostra-se mais eficiente na amostra de TiO_2 depositada por PLD em substrato de GaAs (311). Os resultados obtidos com processos de fotolitografia são motivadores, mostrando que o aprimoramento da técnica no sentido de litografar estruturas planares da ordem de nm em filmes de polianilina, poderá revelar novos efeitos com propriedades para aplicação em ciência e nanotecnologia.

Abstract

GOMES, Joaquim Pinto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2018. **Preparation and characterization of hibrid structures based in polyaniline and TiO₂ for development of electronic devices.** Adviser: Jorlandio Francisco Félix. Co-Adviser: Joaquim Bonfim Santos Mendes.

In this work, unconventional materials were synthesized, characterized and used for the development of electronic and spintronics devices. One of these unconventional materials and extremely interesting from the point of view of technological applications is called polyanilina (PAni). The work done here with this semiconductor polymer, started with the synthesis process with and without the addition of Carbon-dots (C-dots), followed by the characterization; also passing by thin film deposition through spin-coating technique, controlling the film thickness and doping, and finishing with the development of a protocol for lithography of PAni films. By the last, a conductive polymer tape lines have been obtained with I-V characteristics of the Schottky diode showed the rectifying behaviour. The polyaniline synthesis process was carrying out by the conventional chemical method, except when C-dots were used in the synthesis route. The execution of photolithographic methods to obtain PAni tapes lines was possible due to its interesting redox properties. However, a long and detailed dosimetry study was required in the choice of the reagents used during the process. With the PAni tapes lithographed a Schottky's barrier with aluminium (Al) electrical contact was developed. In the spintronic field, the transport of spin current was studied for the first time using an interface PAni/YIG (yttrium iron garnet (YIG)). Therefore, a ferromagnetic resonance (FMR) experiment was carried out on samples adequately prepared with PAni to study the spin current transport. The studies carried using this material, it was possible shows conclusively a new property of the PAni; the ability to conduct efficiently a spin current. Finally, titanium dioxide TiO₂ was used as a second unconventional material for development of devices. For this purpose TiO₂ films were deposited on gallium arsenide (GaAs) substrates with low and high Miller indices using two different deposition techniques (Pulsed laser deposition (PLD) and sputtering). In this thesis stage were studied crystallographic orientation influences of the substrates and deposition technique on the TiO₂ structural properties. The Raman spectroscopy results showed that TiO₂ films grown by sputtering are preferably in anatase phase, for films grown on both the GaAs (100) and GaAs (311)B substrates. On the other hand, TiO₂ films grown by PLD, the rutile phase is predominant. Finally, results obtained by photolithography processes are motivatcher, showing that improvement of technique in the sense to lithograph planar structures of polyaniline films in nanoscale may reveal new effects with application properties in science and nanotechnology.

Capítulo 1

Introdução

Os estudos experimentais e teóricos realizados sobre semicondutores inorgânicos, que ocorrem desde meados do século passado, constituem-se como base para a existência da maioria dos aparatos tecnológicos e científicos, tornando nossa vida mais confortável e segura. Atualmente, uma nova classe de materiais denominada polímeros semicondutores tem sido intensamente estudada e os esforços realizados nesta investigação já apresentam várias novidades, prometendo revolucionar ainda mais toda ciência e tecnologia relacionada à física dos semicondutores orgânicos. Os semicondutores orgânicos se apresentam como materiais bastante promissores, pois podem reunir propriedades típicas de plásticos como um bom isolador elétrico com propriedades ópticas e elétricas dos metais e semicondutores inorgânicos.

Dentre os polímeros semicondutores está a polianilina (PAni), que se destaca por possuir propriedades que lhe são peculiar, como facilidade de síntese, estabilidade química, controle da condutividade por dopagem, que ocorre por meio oxidação e redução [1, 2], e apresenta reversibilidade entre a condição de dopada e desdopada. Atualmente, a utilização de polímero semicondutor como a PAni, é uma realidade nas novas tecnologias, como é o caso da fabricação dos *OLEDs* (Diodos Orgânicos Emissores de Luz) presentes nos *displays* de telas de televisão, *smartphones* e similares [3].

Uma área de pesquisa emergente nos últimos tempos que se utiliza das propriedades do *spin* eletrônico é a spintrônica, também denominada magnetoeletrônica. O interesse nesta área levou à descoberta de fenômenos novos que ocorrem devido à fabricação de heteroestruturas nas quais camadas de diferentes materiais são fabricadas como se fosse um “sanduíche”. A possibilidade de se fabricar estas multicamadas com espessuras de dimensões atômicas levou à descoberta de fenômenos outrora inimagináveis, como acoplamento indireto entre camadas [4] e magnetorresistência gigante [5], que é princípio físico utilizado comercialmente na fabricação de sensores e cabeças de gravação magnéticas. Nos últimos anos, foi provado que filmes poliméricos orgânicos podem transportar corrente de *spin* [6, 7], como é o caso do PEDOT:PSS (*poli(3,4 – etilenodioxitiofeno)* dopado com *poli(4 – sulfonatodeestireno)*) em 2013 [8],

do Alq_3 (*Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium*) [9] e, mais recentemente, a polianilina (PAni) [10] que é o principal objeto de estudo nesta tese.

O presente trabalho busca a síntese e caracterização da PAni convencional e sua aplicação no desenvolvimento de dispositivos. Em suma, será discutido nesta tese, a caracterização da PAni convencional obtida pelo método químico, com o propósito de aplicá-la no desenvolvimento de dispositivos. Será também apresentado, como perspectivas futuras, uma síntese modificada da PAni, onde pontos quânticos de carbonos serão acrescentados a este polímero. A exposição destes assuntos será abordada da seguinte forma: o capítulo 2 traz uma revisão da literatura sobre os polímeros semicondutores, dando ênfase especial à PAni. Ainda no capítulo 2, uma seção especial sobre dióxido de titânio TiO_2 será incluída neste capítulo, por se tratar de um material inorgânico que juntamente com a PAni apresenta várias aplicações e também por ser um objeto de estudo nesta tese. No capítulo 3 será abordado sobre o experimento de ressonância ferromagnética (*FMR - Ferromagnetic Resonance*) e o efeito de bombeamento de *spin* (*spin-pumping*) para o entendimento de corrente de *spin* bombeada através da PAni. O capítulo 4, destinado aos procedimentos experimentais, discutirá sobre a rota química para a síntese da PAni, métodos utilizados para obtenção de filmes de PAni com espessura controlada, técnicas de fotolitografia para obtenção de fitas de PAni e preparação de amostras com filmes de PAni para experimento de FMR. No capítulo 5 serão mostrados alguns resultados obtidos, tais como fitas de PAni litografadas apresentando níveis diferentes de dopagens, caracterização de filmes de TiO_2 como material inorgânico em potencial aplicabilidade junto à PAni e efeito Hall de *spin* inverso (*ISHE - Inverse Spin Hall Effect*) em amostras contendo filmes PAni comprovando, portanto, a eficiência deste polímero no transporte de corrente de *spin*. No capítulo 6 estão as conclusões e perspectivas. Por fim, em caráter de apêndice, serão apresentados resultados publicados em decorrência deste trabalho de tese e outros como colaborador em assuntos correlatos.

Capítulo 2

Polímeros Semicondutores

2.1 Polímeros Semicondutores

2.1.1 Introdução

Os polímeros orgânicos consistem de uma categoria de materiais de cadeias longas, que se formam através de uma unidade que se repete. Esta unidade é denominada *mero* e conta geralmente, com os átomos de carbono e hidrogênio em sua formação. A partir do ano de 1977, quando verificou-se que o polímero orgânico denominado *trans*-poliacetileno (t-PA) é capaz de conduzir corrente elétrica, desencadeou-se um intenso esforço no sentido de entender o princípio químico e físico envolvido no transporte elétrico deste polímero e busca de outros, capazes de conduzir corrente elétrica. Com isso surge, então, uma nova categoria de materiais: os polímeros semicondutores [11]. Esses polímeros, também denominados metais sintéticos, apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas similares aos semicondutores ou metais e apresentam propriedades mecânicas de materiais flexíveis [12]. Uma característica comum aos polímeros condutores é a alternância de ligações simples e duplas ao longo de sua cadeia. Por este motivo são citados também como polímeros conjugados.

2.1.2 Polímeros Conjugados

Estudos realizados até o presente momento mostram que os polímeros saturados, ou seja, aqueles que apresentam apenas ligações simples, não são capazes de conduzir corrente elétrica. Por outro lado, os polímeros conjugados apresentam propriedades físicas necessárias para preparação e desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos [13]. A Figura 2.1 mostra alguns dos polímeros conjugados mais estudados nas últimas quatro décadas [14]. Alguns destes polímeros, quando dopados de forma conveniente, podem apresentar condutividade elétrica comparada à dos metais que são considerados bons condutores elétricos [15].

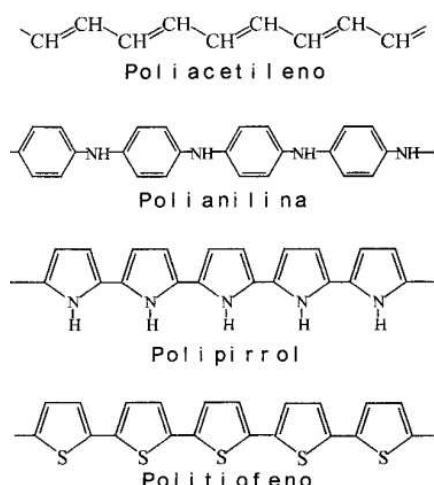


Figura 2.1: Alguns dos polímeros conjugados capazes de conduzir corrente elétrica [14].

Nos polímeros conjugados, as propriedades mecânicas devem-se às ligações σ que são formadas devido à sobreposição de dois orbitais sp^2 . É a ligação σ , a responsável por ligar os átomos de carbono da cadeia principal. Na ligação dupla existe uma ligação σ e outra π , que é proporcionalmente mais fraca e formada pela sobreposição lateral dos orbitais p_z , perpendicular ao eixo internuclear. Neste tipo de ligação, os elétrons são aproximados lateralmente permanecendo, portanto, fora do eixo internuclear [16]. Para que ocorra a ligação dupla (σ e π), é necessário que o átomo de carbono apresente hibridização sp^2 . Nesse caso, um elétron do orbital $2s$ é promovido para o orbital $2p$. Na sequência, os orbitais $2s$ e $2p$ tomam uma nova configuração formando três orbitais híbridos sp^2 , dispostos espacialmente numa geometria trigonal planar formando entre si um ângulo de 120° . O outro orbital remanescente p permanece sem sofrer hibridização, e apresenta-se perpendicularmente ao plano trigonal, sendo esses os orbitais ocupados pelos elétrons π . A Figura 2.2 mostra o processo de hibridização sp^2 e a representação simplificada do orbital p e os três orbitais sp^2 .

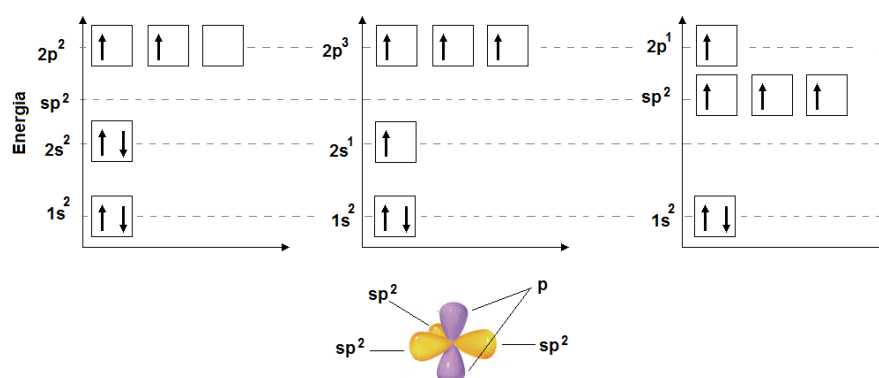


Figura 2.2: Figura adaptada da ref. [17]

Na Figura 2.3 tem-se a representação da molécula de eteno (C_2H_2) (C_2H_2) com as indicações da ligações σ e π .

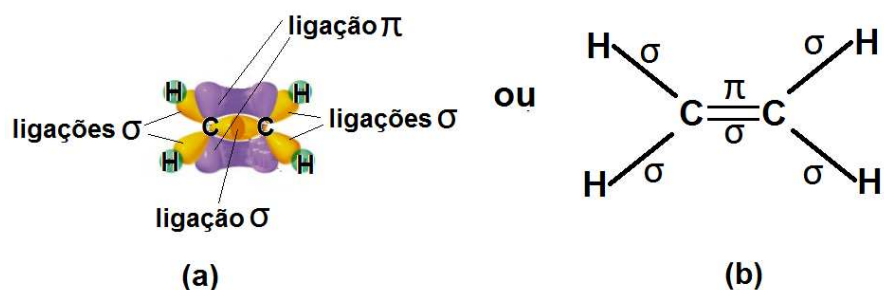


Figura 2.3: Ligações σ e π presentes na molécula de eteno. (a) Modelo simplificado da sobreposição dos orbitais; (b) Forma estrutural plana da molécula de eteno. Figura adaptada da ref. [17]

2.1.3 A Polianilina (PAni)

Dentre os polímeros semicondutores, a polianilina (PAni) apresenta grande destaque, por possuir estabilidade química, baixo custo e facilidade de síntese, apresentando também excelente condutividade elétrica [18]. Genericamente, a fórmula estrutural da PAni é mostrada na Figura 2.4.

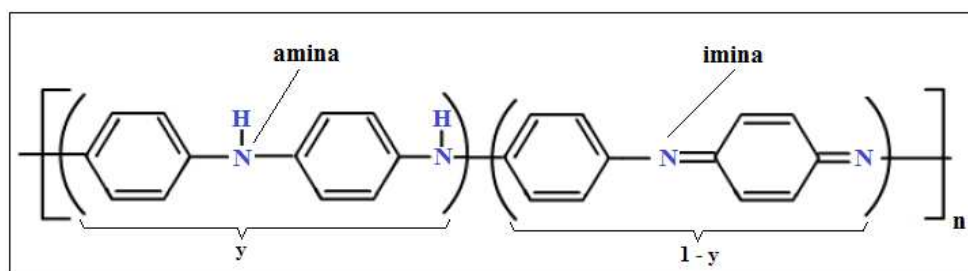


Figura 2.4: Estrutura geral da PAni.

Esse polímero pode ser obtido em vários estados de oxidação, os quais determinarão a relação entre a quantidade de nitrogênios amínicos e imínicos. Através dessa estrutura geral, é possível representar toda família de polianilina, ou seja, todos os diferentes graus de oxidação da PAni, dos quais três serão aqui destacados:

- o estado leucoesmeraldina $y = 1$ (polímero totalmente reduzido);
- o estado esmeraldina $y = 0,5$ (polímero parcialmente oxidado) e;
- o estado pernigranilina $y = 0$ (polímero totalmente oxidado).

O estado base esmeraldina apresenta melhor estabilidade ambiental quando comparado com os outros estados de oxidação [1]. Dentre os três estados apresentados acima, a base esmeraldina é a que apresenta melhor condutividade [19].

Atualmente a PANi tem sido utilizada na fabricação de baterias (baterias lítio/polímeros) recarregáveis, cujo princípio de funcionamento baseia-se na oxidação e redução [20–22]. Propriedades eletrocromicas permitem que a PANi apresente a capacidade de mudar de cor quando ativada por estímulos eletroquímicos, o que a torna interessante para aplicação em mostradores de aparelhos eletrônicos, janelas “inteligentes” [23] e sistema de camuflagem em roupas [24].

A PANi está presente também entre os polímeros utilizados para metalização, em especial na tecnologia de montagem das interconexões nas placas de circuitos impressos [25]. Na área de mecatrônica, a PANi apresenta potencial para desenvolvimento de dispositivos eletromecânicos capazes de converter sinais elétricos em energia mecânica (“músculos artificiais”) [26]. Na fabricação de sensores de radiação, trabalhos recentes demonstraram que capacitores a base de polianilina são bastante sensíveis à radiação gama [27]. Outra aplicação da PANi é sua utilização para desenvolvimento de dispositivos como sensores químicos. Tais dispositivos podem detectar moléculas inorgânicas como O_2 , Cl_2 , NO_2 , CO_2 e compostos orgânicos voláteis [28]. Na fabricação de dispositivos eletrônicos, a PANi tem sido utilizada para desenvolvimento de diodos emissores de luz [29] e transistores [30].

A possibilidade de se fabricar estas multicamadas com espessuras de dimensões atômicas levou à descoberta de fenômenos inimagináveis: acoplamento indireto entre camadas [4], magnetoresistência gigante [5] (este efeito vem sendo utilizado comercialmente na fabricação de sensores e cabeças de gravação magnéticas), tunelamento magnético [31], anisotropia de *exchange* [32], transferência de torque [33], além de novos fenômenos, tais como bombeamento de *spins*, efeito Seebeck de *spin*, e efeito Hall de *spin* (direto e inverso), os quais estão na fronteira do conhecimento na área de spintrônica [34–38]. A descoberta magnetorresistência gigante, em 1988, considerada marco inicial da era da spintrônica, rendeu aos pesquisadores Al-ber Fert e Peter Grünberg o prêmio Nobel de Física em 2007. Graças ao estágio atual desta tecnologia é possível a existência, por exemplo, de notebooks com disco rígido com capacidade de 2 terabytes de armazenamento. Nos últimos anos, foi provado que filmes poliméricos orgânicos podem transportar corrente de *spin* [6, 7], como é o caso do PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno)) em 2013 [8], do Alq_3 (*Tris*(8-hydroxyquinolinato) de alumínio) em 2015 [9] e, mais recentemente, a PANi em 2017 [10].

A PANi é um polímero que pode ser obtido pelo método químico [1, 19, 20] utilizando a anilina como precursor. Este método consiste na polimerização da anilina por um agente oxidante em meio ácido. Existem várias rotas de síntese já desenvolvidas, uma delas consiste na utilização do persulfato de amônia como agente oxidante, e ácido clorídrico como meio. A PANi pode ser obtida também na forma de nanocompósitos, melhorando determinadas propriedades do polímero como estabilidade térmica [39]. Pontos quânticos de carbono (*C-dots*) podem ser,

por exemplo, acrescentados durante o processo de síntese da polianilina convencional, com o objetivo de verificar se influenciam nas propriedades físicas do material para desenvolvimento de dispositivos com melhor performance.

2.1.4 Transporte de Cargas elétricas em Polímeros Conjugados

As propriedades físicas que diferenciam materiais condutores, semicondutores e isolantes são consequências do surgimento de uma estrutura de bandas de energia, que é proveniente da interação elétron-rede cristalina nesses materiais [40]. No caso dos polímeros que são geralmente amorfos ou não perfeitamente cristalinos, a ideia de estrutura de bandas não se aplica muito bem. Para os polímeros orgânicos conjugados, só é possível um tratamento considerando o surgimento de uma banda de energia, quando se considera cadeias infinitas e sem segmentação das conjugações o que, na verdade, não ocorre. Ainda assim, é possível uma analogia, considerando cadeias longas, de tal forma que se estabeleça uma periodicidade pelo menos num determinado segmento da cadeia, e então conforme nos cristais inorgânicos, nos polímeros, a interação da célula unitária que se repete proporciona a formação de bandas eletrônicas [13].

Nos polímeros conjugados, os orbitais eletrônicos do carbono sofrem hibridização sp^2 , e com essa configuração, o carbono é capaz de realizar ligações com três átomos. Neste caso, três elétrons do carbono estarão presentes nos orbitais tipo σ , enquanto que o quarto elétron permanecerá no orbital p_z . O orbital p_z possibilita a ligação π , que é uma segunda ligação que ocorre entre átomos de carbono ou entre o átomo de carbono e outro átomo. As propriedades elétricas dos polímeros conjugados devem-se aos elétrons de caráter π [1]. O fato dos elétrons estarem deslocalizados no sistema π , implica na formação de banda, denominada banda π . O caráter condutor ou semicondutor de um determinado polímero dependerá da condição se existe ou não bandas π totalmente ocupadas [13]. O *trans*-poliacetileno, por exemplo, cuja forma estrutural plana é representada na Figura 2.1, possui 2(CH) por célula e, portanto dois elétrons π nessa célula [41]; sendo assim, a banda π se desdobra em duas sub-bandas: a sub-banda π , que é totalmente preenchida e a banda π^* totalmente vazia, dando ao poliacetileno o caráter de semicondutor.

Na Figura 2.5 é representado o diagrama de “banda de energia”. Nesta representação, o último nível ocupado da banda π (banda de valência - BV) é denominado HOMO (*highest Occupied Molecular Orbital*).

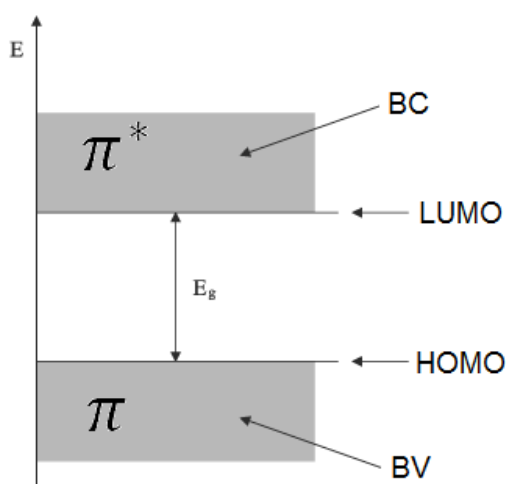


Figura 2.5: Modelo idealizado para bandas de energia em polímeros.

O mais baixo nível desocupado da banda π^* (banda de condução - BC) é denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A existência de uma banda de energia contínua exige a existência de uma cadeia unidimensional infinita e isolada. Na prática, esta cadeia não existe. Em geral, as cadeias presentes nos polímeros não são todas exatamente do mesmo tamanho e, mesmo para uma cadeia específica, as conjugações apresentam interrupções, gerando comprimentos diferentes nestas repetições (alternância entre ligação dupla e simples), conforme mostra a Figura 2.6, onde d_1 , d_2 e d_3 representam comprimentos efetivos das conjugações. Em geral, as cadeias apresentam também morfologia bastante desorganizada [42]. É importante ressaltar que durante o processo de síntese, quando o objetivo é a obtenção de polímeros para aplicação em dispositivos eletrônicos, busca-se sempre por cadeias com maior comprimento possível, pois a energia de gap diminui com o aumento da conjugação efetiva [13].

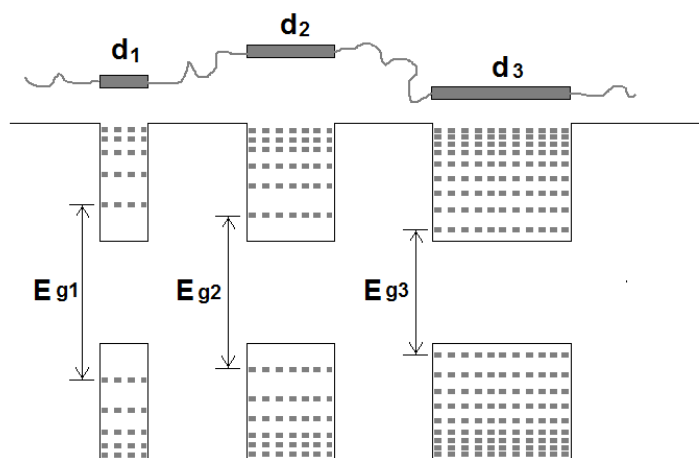


Figura 2.6: Formação de gap de energia em um polímero real.

A Figura 2.6 mostra a formação de gap de energia em um polímero real, podendo ser observado que a distância entre os níveis HOMO e LUMO não é bem definida em um polímero [13]. Por esse motivo, é conveniente tratar a distância entre esses níveis através de uma distribuição gaussiana conforme mostra a Figura 2.7.

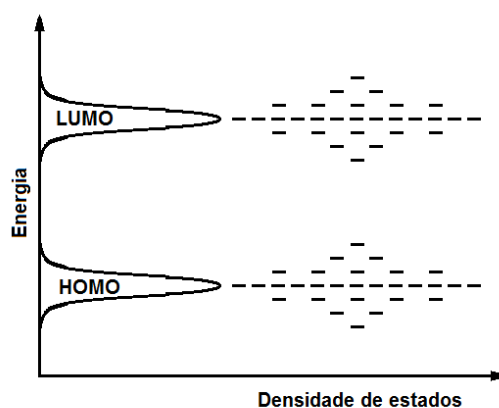


Figura 2.7: Densidade de estados em função da diferença de energia $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ de cada segmento. Fig. adaptada da referência [43].

Em materiais orgânicos desordenados, não se aplica o transporte de banda conforme ocorre em materiais inorgânicos; para esta categoria de materiais, o transporte de portadores de carga se dá através de estados localizados entre os níveis HOMO e LUMO [44]. Os estados localizados surgem através de defeitos estruturais, os quais têm papel importante no processo de transporte elétrico em polímeros. Um desses defeitos estruturais é o sóliton, que surge, por exemplo, durante a polimerização do *trans*-poliacetileno, que possui uma degenerescência no estado fundamental de energia, conforme ilustrado na Figura 2.8 [45]. O sóliton é considerado uma quase partícula que possui um elétron desemparelhado, mas é eletricamente neutro, caso a cadeia não tenha sofrido processo de oxidação ou redução.

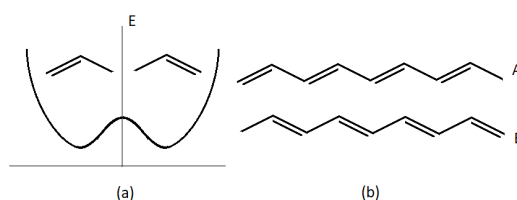


Figura 2.8: (a) Energia e degenerescência do estado fundamental do *trans*-poliacetileno. (b) As duas estruturas possíveis: A e B [45].

A existência do sóliton faz surgir um estado no meio do gap de energia, podendo apresentar-se de três maneiras: sóliton neutro, se o estado estiver ocupado por um elétron; sóliton positivo, se o estado estiver vazio; e negativo se existir dois elétrons no mesmo estado energético. Os três

tipos de sólitons estão representados na Figura 2.9

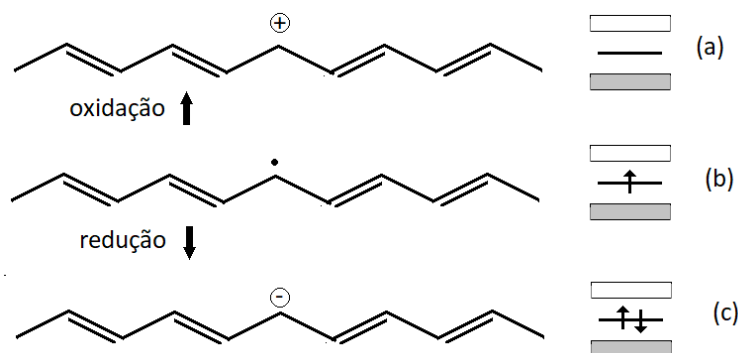


Figura 2.9: (Tipos de sólitons possíveis no *trans*-poliacetileno. Em (a) sóliton positivo, em (b) sóliton nulo, e em (c) sóliton negativo.

O modelo de sólitons não se aplica aos polímeros heterocíclicos que contêm no anel átomos diferentes do carbono, como é o caso do poliparafenileno-vinileno (PPV), polipirrol (PPy) e politiofeno (PT); também não se aplica a polímeros como poliparafenileno-vinileno (PPV) e polianilina (PAni); esses polímeros não apresentam degenerescência para os estado fundamental. Para explicar o mecanismo de condução nestes casos recorre-se aos modelos físicos em que quase partículas como pólarons, bipólarons e éxcitons são formados. Na PAni, por exemplo, ocorre a formação de pólarons e bipólarons. Conforme pode ser visto na Figura 2.4, a PAni se comporta como um sistema conjugado, apesar de ter a alternância de ligações interrompidas pela presença do átomo de nitrogênio da amina [13]. O íon radical ou pólaron é, na verdade, uma molécula em seu estado excitado [13]. Se a molécula sofre oxidação, ela é denominada cátion radical ou pólaron buraco, e se passar pelo processo de redução será denominada anion radical ou pólaron elétron. O pólaron é uma quase partícula carregada de *spin* igual a $1/2$, sendo portanto caracterizado pela carga, pelo *spin* e pela deformação causada na rede. Estas quase partículas proporcionam o aparecimento de níveis energéticos bem definidos entre os níveis HOMO e LUMO, podendo ser observados por transições ópticas. A Figura 2.10 mostra o esquema das estruturas de banda na formação do pólaron elétron e pólaron buraco, onde se percebe através da ilustração que os dois tipos de pólarons apresentam $spin = 1/2$ e carga $-e$ e $+e$, para o pólaron elétron e pólaron buraco respectivamente.

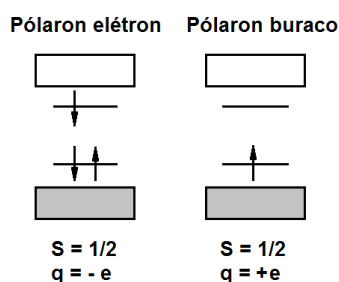


Figura 2.10: Esquema da estrutura de banda na formação do pólaron elétron e pólaron buraco.

Quando um segundo elétron é retirado da cadeia ocorre a formação de um segundo pólaron, entretanto, se o elétron retirado pertencer ao pólaron existente, ocorrerá a formação de um bipólaron (ver Fig. 2.11). Na PANi, devido à interrupção da conjugação através do nitrogênio amina, o transporte elétrico se dá através da formação de pólaron e bipólaron.

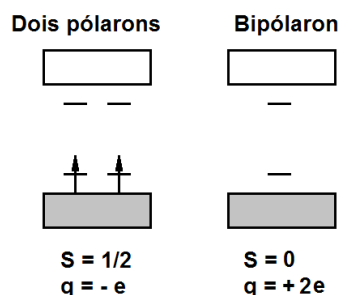


Figura 2.11: A formação de pólaron, e bipólaron.

Outro defeito que pode ocorrer em determinado tipo de polímero é a formação de éxciton, que pode ocorrer, por exemplo, devido à excitação óptica ou elétrica. Neste fenômeno, o elétron é promovido do nível HOMO para o nível LUMO. A vacância deixada no HOMO interage com o elétron do LUMO através de força coulombiana. Depois que o éxciton se forma, a geometria da molécula apresenta um desequilíbrio que é restabelecido com a redistribuição da densidade eletrônica. A Figura 2.12 mostra a relaxação estrutural seguida da redistribuição de cargas no PPV.

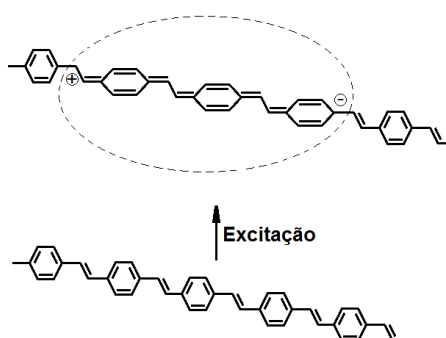


Figura 2.12: Ocorrência da formação de um éxciton no PPV.

2.2 PANi e TiO₂: Possibilidade Versátil para Dispositivos Híbridos

Dispositivos híbridos, ou a possibilidade desses, envolvendo PANi e materiais inorgânicos, são vastos na literatura. Em particular, o dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor inorgânico cuja utilização para desenvolvimento de dispositivos híbridos juntamente com a polianilina vem sendo estudada.

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor inorgânico com gap de aproximadamente 3,20 eV [46] e na forma cristalina pode apresentar-se em três fases distintas: rutilo (tetragonal, $a = 0,45$ nm, $c = 0,2959$ nm), anatase (tetragonal, $a = 0,3785$ nm, $c = 0,9414$ nm) e bruquita (ortorrômbico, $a = 0,5436$ nm, $b = 0,9166$ nm, $c = 0,5135$ nm), conforme mostra a Figura 2.13, onde as esferas em cor cinza representam os átomos de titânio e as vermelhas o oxigênio.

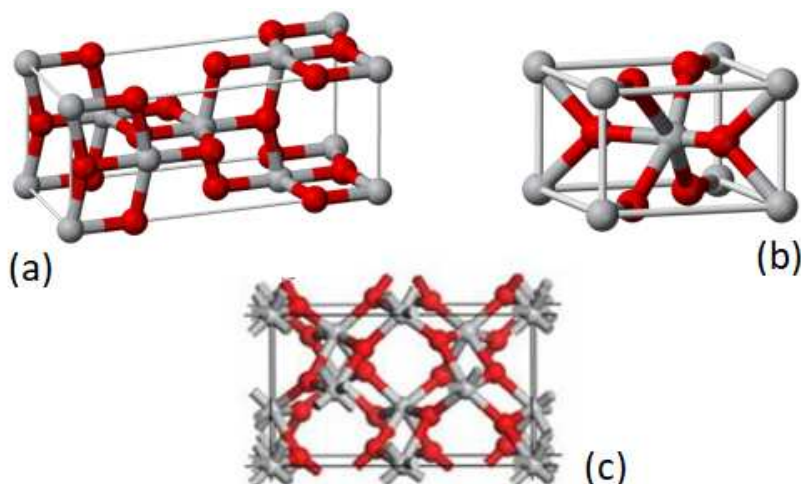


Figura 2.13: Fases do TiO₂: (a) anatase, (b) (rutilo), e (c) bruquita. Figura adaptadas da ref. [47].

Análise de estrutura de bandas do TiO₂ mostra que a fase rutilo apresenta *gap* direto em 3,06 eV e indireto 3,10 eV, enquanto que a fase anatase apresenta apenas um *gap* indireto em 3,23 eV [47–49]. Algumas propriedades apresentadas pelo TiO₂ como alta dureza [50], alto índice de refração [51], biocompatibilidade, não toxicidade [52, 53], semicondutância com sensibilidade à luz [54], fazem com que o TiO₂ seja um semicondutor de interesse acadêmico e industrial, podendo ser aplicado na indústria, por apresentar boa eficiência na atividade fotovoltáica, mantendo sua estabilidade química [55, 56].

O TiO₂ possui *gap* de energia próximo do *gap* da polianilina (PANi), além disso, existem aplicações nas quais as propriedades destes dois materiais são apropriadas. Como exemplo, pode ser citada a função fotocatalisadora do TiO₂ sob luz visível que pode ser aumentada através de dopagem controlada, que é realizada com a utilização de nanoestruturas de PANi/TiO₂

onde a PANi ao ser irradiada por luz visível, tem seus elétrons excitados e injetados na banda de condução do TiO_2 [57]. Como outros exemplos, tem-se a propriedade retificadora de heteroestruturas PANi/ TiO_2 [58] e formação de nanofios e nanotubos a partir dos nanocompósitos PANi- TiO_2 para agirem como fotocatalisadores [59], dentre outros. Muitos trabalhos já foram publicados apresentando a utilização simultânea destes dois materiais (PANi e TiO_2) com relatos sobre a produção de filmes de polianilina dopada com TiO_2 para detecção de gás hidrogênio [60], aumento da condutividade da PANi dopada com nanopartículas de TiO_2 [61], biossensor de glicose [62], utilização de nanopartículas de TiO_2 para aumentar eficiência e a absorção da radiação na faixa do visível em células solares com filmes de polianilina [58], nanocompósitos de PANi e TiO_2 como material para revestimentos anticorrosivos [61], e muitos outros facilmente encontrados na literatura. Dentre as várias outras aplicações, o TiO_2 é bastante utilizado na fabricação de sensores [63], detectores ultravioletas (UV) [64, 65], células solares de baixo custo [66] e aplicações em fotoeletroquímica, atuando como purificador de água [56]. Na área tecnológica é de grande interesse a utilização dos elementos químicos pertencentes ao grupo dos terras raras como dopantes para TiO_2 , para aplicação no campo de telecomunicações [67], monitores de tela plana [68], materiais para fabricação de laser [69], armazenamento de dados [70], detector de radiação [71], e aplicação na área médica [72].

Capítulo 3

Ressonância Ferromagnética e Transporte de Corrente de Spin em Polímeros Conjugados

3.1 Ressonância Ferromagnética (FMR)

Dentre os trabalhos desenvolvidos para realização desta tese, um deles foi mostrar que através da polianilina é possível o transporte de corrente de spin. Por este motivo, nesta secção, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre ressonância ferromagnética e ondas de spin, para melhor entendimento do transporte de spin através de um determinado meio magnético ou não magnético.

Consideremos um *spin* eletrônico representado por \vec{S} , numa região do espaço onde existe um campo magnético \vec{H} . O momento magnético associado ao *spin* é $\vec{\mu} = g\mu_B\vec{S}$, sendo g e μ_B o fator de Landé e magnéton Bohr respectivamente. O torque que \vec{H} exerce sobre o momento magnético $\vec{\mu}$ é dado por

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} = g\mu_B\vec{S} \times \vec{H}, \quad (3.1)$$

e a energia do momento magnético na presença do campo \vec{H} é

$$E = -g\mu_B\vec{S} \cdot \vec{H}. \quad (3.2)$$

Observando as Equações (3.2) e (3.1) é possível notar que a posição de equilíbrio do spin é paralela ao campo \vec{H} , porque esta é a posição que garante o mínimo de energia do momento de spin. Caso o spin seja retirado de sua posição de equilíbrio, seja por um campo magnético

externo ou por meio de agitação térmica, o torque que \vec{H} exerce sobre $\vec{\mu}$ é de forma, a trazê-lo para a posição de equilíbrio, ou seja, paralela ao campo \vec{H} . Isto provoca, então, um movimento de precessão do spin em torno de \vec{H} , pois neste caso, o torque será sempre perpendicular a \vec{S} e a \vec{H} [73]. De acordo com a segunda lei de Newton, o torque produz uma variação no momento angular dada por

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt}. \quad (3.3)$$

Admitindo que $\vec{J} = \hbar\vec{S}$, das Equações 3.1 e 3.3, obtém-se

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \frac{g\mu_B}{\hbar}\vec{S} \times \vec{H}, \quad (3.4)$$

onde $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ é denominado fator giromagnético.

Resolvendo a Equação diferencial 3.4, para campo \vec{H} estático, encontra-se a frequência angular do movimento de precessão como sendo

$$\omega_0 = \gamma H. \quad (3.5)$$

Considerando o fator de Landé $g = 2$ tem-se para o valor do fator giromagnético $\gamma = 2\pi \times 2,8 \text{ GHz}/kOe$. Sendo assim, se o spin estiver numa região do espaço onde \vec{H} tenha intensidade de alguns kOe , a frequência angular ω_0 obtida pela Equação (3.5) estará na faixa de frequências de microondas.

Em uma amostra ferromagnética, os spins estão acoplados por interação de troca e, dessa maneira, as excitações do sistema de spins devem apresentar precessões coletivas em torno da posição de equilíbrio. Por sua vez, um sistema magnético pode ser excitado em *modo uniforme* ou com *modo de formação de ondas de spin*. No modo uniforme, os spins precessionam mantendo paralelismo entre si sendo, portanto, a excitação de menor energia. Os spins, num sistema magnético, podem também interagir entre si, ocorrendo modos coletivos de precessão, que são situações em que a fase de precessão varia no espaço, formando as denominadas ondas de spin. O comprimento da onda de spin se completa quando a diferença de fase entre os spins consecutivos perfazem 2π . A Figura 3.1 mostra em (a) a formação do modo uniforme, e em (b) a onda de spin em um sistema ferromagnético.

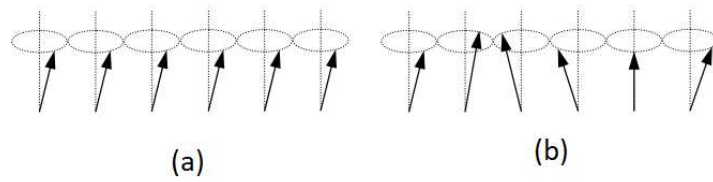


Figura 3.1: Formação do (a) modo uniforme, e de uma (b) onda de spin, em uma amostra ferromagnética. Retirado da Ref. [73].

É importante observar que a precessão em modo uniforme é uma onda de comprimento infinito. As ondas de spin constituem as excitações elementares da amostra ferromagnética, sendo que estas excitações são quantizadas *quantum* denominado *magnon*. Os magnons podem ser excitados termicamente e obedecem a estatística de Bose-Einstein. Existem várias técnicas para excitar e detectar as ondas de spin, e uma delas é a *ressonância ferromagnética*.

3.1.1 A Resposta de um Filme Magnético a um Campo de Microondas num Experimento de Ressonância Ferromagnética

Um experimento de ressonância ferromagnética consiste basicamente em submeter uma amostra magnética a um campo magnético estático \vec{H}_0 e perpendicular a esse, aplicar um campo magnético de microondas $\vec{h}(t)$ e, em seguida, observar as linhas de absorção ressonante. A função de $\vec{h}(t)$ é perturbar os spins retirando-os da posição de equilíbrio. De acordo com a Equação 3.5, a frequência de precessão do modo uniforme pode ser controlada variando a intensidade de \vec{H}_0 . Sendo assim, é possível colocar o modo uniforme para oscilar com uma frequência ω_0 próximo da frequência do campo de microondas. Nesta condição, os spins eletrônicos da amostra vão apresentar movimento de precessão em torno de \vec{H}_0 , absorvendo o máximo de energia do campo $\vec{h}(t)$, o que se caracteriza como condição de ressonância. A linha de absorção obtida na condição de ressonância apresenta uma largura cuja intensidade pode fornecer informações sobre mecanismos de relaxação dos magnons.

Do ponto de vista semiclássico, o momento magnético por volume numa amostra magnética é dado por

$$\vec{M} = \sum_i \frac{g\mu_B}{V} \vec{S}_i \quad (3.6)$$

Das Equações (3.6) e (3.4), obtém-se a equação de movimento da magnetização macroscópica como sendo

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{ef}, \quad (3.7)$$

onde \vec{H}_{ef} é o campo efetivo que atua sobre os spins, ou seja, este campo deve ser entendido como sendo os campos externos aplicados à amostra e os campos internos que atuam sobre os spins. \vec{H}_{ef} pode ser obtido através do negativo do gradiente da *energia livre total por unidade de volume* $E(\vec{M})$, através da relação

$$\vec{H}_{ef} = -\nabla_{\vec{M}} \left[E(\vec{M}) \right]. \quad (3.8)$$

Considerando que uma amostra esteja sujeita apenas ao campo magnético \vec{H}_0 na direção z , e ao campo de microondas $\vec{h}(t)$ de frequência ω e transversal a \vec{H}_0 , tem-se que o campo efetivo pode ser escrito como

$$\vec{H}_{ef} = (\hat{x}h_x + \hat{y}h_y)e^{-i\omega t} + \hat{z}H_0. \quad (3.9)$$

Nos experimentos típicos de ressonância ferromagnética, enquanto a intensidade de \vec{H}_0 é da ordem de centenas ou milhares de Oe , a intensidade do campo de microondas é de apenas fração de Oe , ou seja, $h_x, h_y \ll M_z$. Com estas considerações, conclui-se que a magnetização \vec{M} precessiona em torno de H_0 formando pequenos ângulos, apresentando-se como

$$\vec{M} = \hat{x}m_x(t) + \hat{y}m_y(t) + \hat{z}M_z, \quad (3.10)$$

sendo $m_x(t) = m_x e^{-i\omega t}$, $m_y(t) = m_y e^{-i\omega t}$, de modo que $m_x, m_y \ll M_z$. Substituindo as Equações (3.10) e (3.9) na equação de movimento da magnetização $\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_{ef})$, obtém-se

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ m_x e^{-i\omega t} & m_y e^{-i\omega t} & M_z \\ h_x e^{-i\omega t} & h_y e^{-i\omega t} & H_0 \end{vmatrix},$$

ou ainda

$$\begin{aligned} -i\omega m_x e^{-i\omega t} &= -\gamma(H_0 m_y - M_z h_y) e^{-i\omega t} \\ -i\omega m_y e^{-i\omega t} &= -\gamma(M_z h_x - H_0 m_x) e^{-i\omega t}. \\ 0 &= -\gamma(m_x h_y - m_y h_x) e^{-2i\omega t} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Após algumas manipulações algébricas das duas primeiras expressões de (3.11), e considerando $\gamma H_0 = \omega_0$ e $\gamma M_z = \omega_M$, é possível obter a relação entre as componentes de radiofrequência da magnetização \vec{M} e do campo efetivo \vec{H}_{ef} como sendo

$$\begin{cases} m_x = \frac{\omega_M \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2} h_x - i \frac{\omega_M \omega}{\omega_0^2 - \omega^2} h_y \\ m_y = i \frac{\omega_M \omega}{\omega_0^2 - \omega^2} h_x + \frac{\omega_M \omega}{\omega_0^2 - \omega^2} h_y \end{cases}, \quad (3.12)$$

ou ainda da forma matricial

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

onde a primeira matriz do segundo membro da Equação 3.13 representa o tensor susceptibilidade

$$\overleftrightarrow{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

sendo

$$\begin{cases} \chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\omega_M \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \\ \chi_{yx} = -\chi_{xy} = i \frac{\omega_M \omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \end{cases}. \quad (3.15)$$

Através das Equações mostradas em (3.15), é possível observar que os elementos da matriz susceptibilidade tendem ao infinito quando $\omega \cong \omega_0$. Esta singularidade deixa de existir quando é considerada a dissipação de energia no sistema ferromagnético; o que equivale dizer que, durante a precessão de \vec{M} em torno de \vec{H} , parte da energia magnética é transferida para a rede cristalina, devido ao efeito de interação spin-órbita. Esta transferência de energia resulta no amortecimento do movimento de \vec{M} , fenômeno também conhecido como relaxação. Matematicamente, para levar em conta tais considerações, substitui-se ω_0 por $\omega_0 - i\frac{\Gamma}{2}$ provocando o efeito denominado relaxação ou amortecimento do movimento de \vec{M} . Sendo assim, após a consideração de que $\Gamma \ll \omega_0$, podemos escrever a equação 3.15 como

$$\begin{cases} \chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{\omega_M \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega_0} \\ \chi_{yx} = -\chi_{xy} = i \frac{\omega_M \omega}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega_0} \end{cases}. \quad (3.16)$$

onde Γ é a taxa de amortecimento.

A Figura 3.2 mostra a forma típica do sinal de absorção de microondas em um sistema ferromagnético simples [73]. O comportamento da parte real mostrado em (a), e em (b) da parte imaginária da susceptibilidade χ_{xx} para três valores diferentes de Γ . A curva que apresenta maior intensidade tanto na parte real quanto na parte imaginária de χ_{xx} , refere-se ao caso de menor coeficiente de absorção Γ .

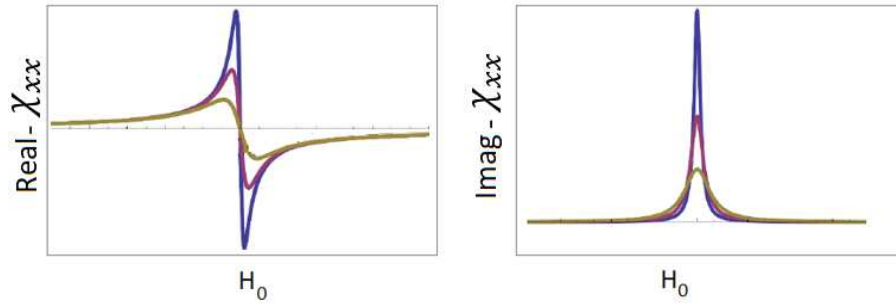


Figura 3.2: Componentes do tensor susceptibilidade magnética χ_{xx} , para diferentes coeficientes de amortecimento.

Transferência de Energia de Microondas para a Amostra

No experimento de FMR, quando o campo magnético externo é tal que $\omega_0 = \gamma H_0$ coincide com a frequência do campo de microondas, a magnetização \vec{M} precessiona em torno de H_0 apresentando a maior amplitude possível; esta é a situação de ressonância, ou seja, neste caso ocorre a maior taxa de transferência de energia (potência média) da fonte de microondas para a amostra. A potência média pode ser, então, definida através da derivada da energia eletromagnética $E = -\vec{M} \cdot \vec{H}_{ef}$ como

$$\langle P \rangle = \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = - \left\langle \frac{d\vec{M}}{dt} \cdot \vec{H}_{ef} + \frac{d\vec{H}_{ef}}{dt} \cdot \vec{M} \right\rangle \quad (3.17)$$

A potência média $\langle P \rangle$ apresentada na Equação 3.17 pode ser também escrita em função dos termos da susceptibilidade χ , bastando para isso substituir as Equações 3.9 e 3.10 na 3.17, obtendo assim

$$\langle P \rangle = -\frac{1}{2} \text{Re}[2i\omega \vec{h}(t) \cdot \overleftrightarrow{\chi} \cdot \vec{h}(t)] \quad (3.18)$$

Sabendo que o campo $\vec{h}(t)$ possui componentes x e y e que a susceptibilidade $\overleftrightarrow{\chi}$ possui componentes χ_{ij} , é possível escrever $\langle P \rangle$ como

$$\langle P \rangle = -\omega h_x h_y \text{Im}[\chi_{ij}]. \quad (3.19)$$

A conclusão que se tira da Equação 3.19 é que a potência depende da frequência de microondas e do termo imaginário da susceptibilidade. Convenientemente, pode-se escolher a direção x para polarizar o campo de microondas, assim a Equação 3.19 pode ser escrita como

$$\langle P(H_0) \rangle = -\omega h_x^2 \text{Im}[\chi_{xx}(H_0)] \quad (3.20)$$

A potência absorvida pelas amostras de filmes finos analisadas por FMR é muito pequena, dificultando, portanto, obtenção de um bom sinal durante as medidas. Entretanto esse problema é resolvido através da detecção *lock-in*, que consiste em modular o campo estático H_0 [74], aplicando um campo modulador h_m de baixa frequência ω_{mod} de forma que $h_m \ll H_0$ e $\omega_{mod} \ll \omega$. A fase e a frequência é tomada como referência para a detecção *lock-in*.

O campo magnético na direção z , que antes era constante na direção $H_0 \hat{z}$, passará a ser modulado e, portanto, será escrito como

$$\vec{H} = [H_0 + h_m \cos(\omega_{mod} t)] \hat{z} \quad (3.21)$$

Admitindo que a tensão medida pelo amplificador seja proporcional à potência absorvida, e sabendo que o campo na direção z tem agora dependência temporal devido à modulação, pode-se, portanto, expandir a tensão obtida pelo lock-in em uma série de Taylor para H em torno de H_0 , obtendo-se

$$V(H) = V(H_0) + \left. \frac{dV(H)}{dH} \right|_{H_0} (H - H_0) + \left. \frac{d^2V(H)}{dH^2} \right|_{H_0} (H - H_0)^2 + \dots$$

$$V(H) \cong v(H_0) + \left. \frac{d(V(H))}{dH} \right|_{H_0} h_m \cos(\omega_{mod} t). \quad (3.22)$$

Devido ao fato do amplificador lock-in permitir a seleção de um harmônico separadamente, e sabendo que a tensão detectada $V(H)$ é proporcional à $\langle P(H) \rangle$, podemos escrever $V(H)$, obtida da detecção do primeiro harmônico, em função de $\langle P(H) \rangle$ como

$$V(H) \propto H_{mod} \left. \frac{d}{dt} \langle P(H) \rangle \right|_{H_0} = -h_{mod} \omega h^2 \left. \frac{d}{dH} \langle \text{Im}[\chi_{xx}(H)] \rangle \right|_{H_0}. \quad (3.23)$$

Observando os termos do tensor χ mostrados na Equação 3.16, podemos escrever a tensão como

$$V(H) = -h_{mod} \omega h^2 M_z \left[\frac{(H_R - H_0) \Delta H}{\Delta H^2 + (H_R - H_0)^2} \right] \quad (3.24)$$

onde $H_R = \frac{\omega}{\gamma}$. A Equação 3.24 quando corrigida por um fator de ganho do medidor, apresenta exatamente a tensão fornecida pelo amplificador lock-in, com uma largura de linha Δ_p que é proporcional à parte imaginária de χ_{xx} , com largura de meia altura (ΔH_L) dada por

$$\Delta H_L = \Delta H_p \sqrt{3}. \quad (3.25)$$

A Figura 3.3 mostra em (a) o esquema do equipamento utilizado nas medidas de FMR da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Também se destaca em (b) a posição da amostra na cavidade de ressonância. Nesta configuração, a amostra pode ser rotacionada em torno do eixo y , enquanto o campo magnético estático mantém-se fixo na direção z . Conforme pode ser visto em 3.3 (c), a amostra é colocada inicialmente numa posição, na qual um determinado segmento que une os eletrodos fique perpendicular ao campo estático \vec{H} ; neste caso considera-se que a posição ϕ entre a amostra e \vec{H} é $\phi = 0^\circ$. Conforme será visto ainda nesse texto nas seções de resultados, realizou-se medidas para $\phi = 0^\circ, 90^\circ$ e 180° .

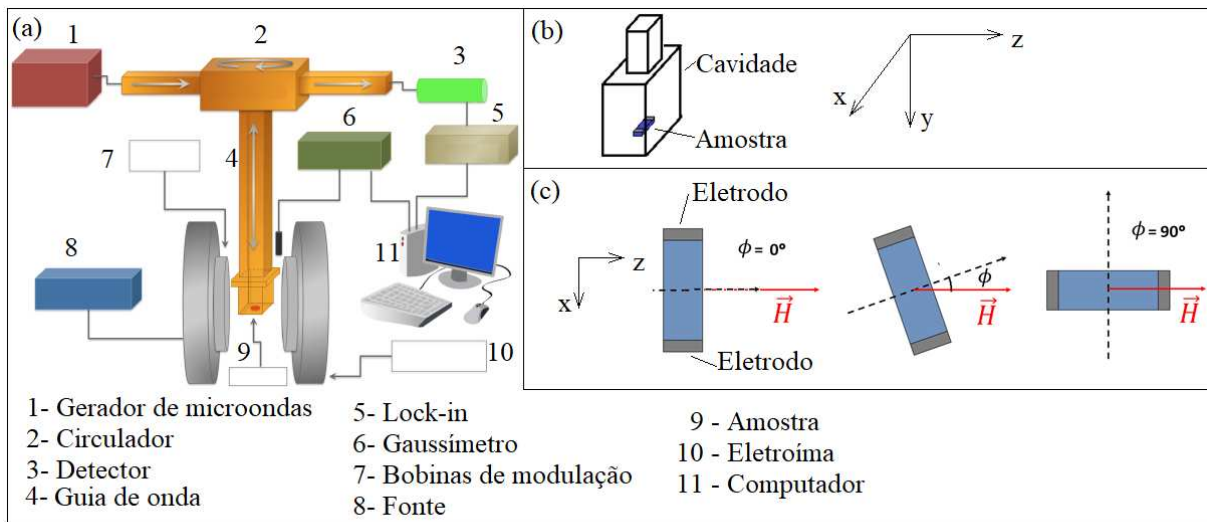


Figura 3.3: (a) Esquema do aparelho utilizado para medidas FMR, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. (b) Localização da amostra na cavidade de ressonância. (c) Posição ϕ da amostra em relação ao campo magnético estático. Figura adaptada da ref. [75]

3.1.2 Corrente de Spin a partir de Corrente de Cargas

A corrente de spin ou fluxo de spin é um tensor. Quando a direção desses spins ao longo eixo do quantização é simplificada para dois valores *up* e *down*, a corrente de carga J_c será considerada como o fluxo total de elétrons, levando em conta os elétrons de spin *up* e os elétrons de spin *down*. No entanto, a corrente de spin J_s será dada pela diferença de fluxo entre os elétrons de spin *up* e *down* [76]. Ou seja,

$$\begin{aligned} J_c &= J_\uparrow + J_\downarrow & (a) \\ J_s &= J_\uparrow - J_\downarrow & (b). \end{aligned} \tag{3.26}$$

Podem ocorrer dois tipos de corrente de *spin*: a corrente de spin pura ($J_s \neq 0$, $J_c = 0$) e a corrente de spin seguida de corrente de carga ($J_s \neq 0$, $J_c \neq 0$).

Uma maneira de injetar corrente de spin numa camada de um metal normal (NM), ou seja, um metal não magnético, é através do dispositivo mostrado na Figura 3.4. Considerando um fluxo de carga em um material ferromagnético (como os eletrodos A e B da Fig. 3.4), haverá um fluxo de spin, ou seja, o número de elétrons com spin *up* é diferente do número de elétrons de spin *down*. Nesse caso haverá uma corrente de spin fluindo do eletrodo A para o eletrodo B, passando através do material NM, sendo que essa corrente de spin pode ser detectada através da alteração que ocorre na voltagem dependente direção relativa da magnetização dos eletrodos A e B [76].

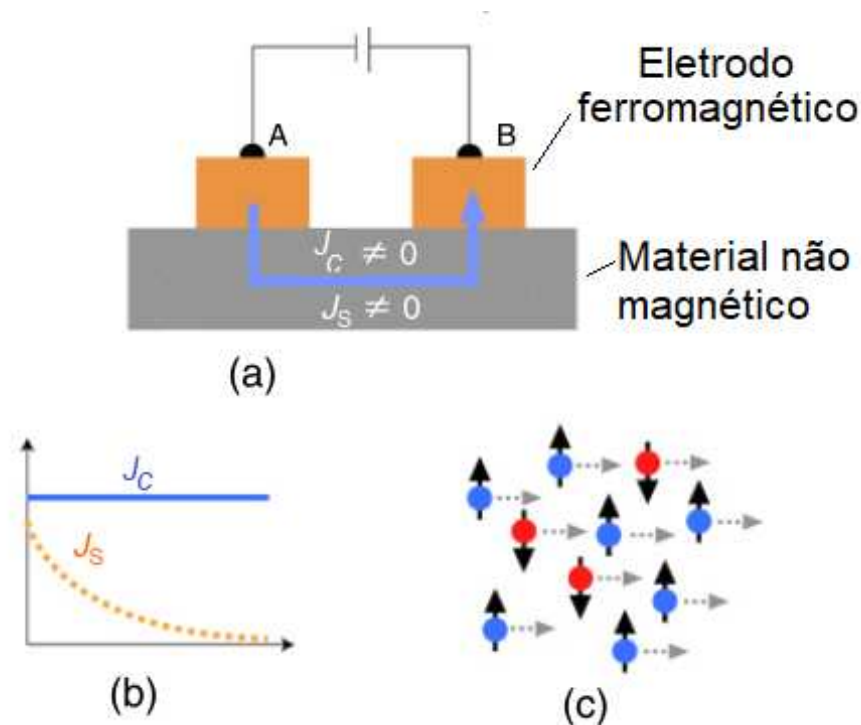


Figura 3.4: (a) Esquema de um dispositivo utilizado para injetar corrente de spin em um metal não magnético (NM). (b) Comportamento da corrente de carga e da corrente de spin ao longo do material NM. (c) Representação dos elétrons com spin *up* e *down*. Figura adaptada da ref. [76].

3.1.3 O Efeito de Bombeamento de Spin (*Spin Pumping*)

Em 2002, Brataas e Tserkovnyak [77] previram que um ferromagneto (FM) em precessão poderia injetar uma corrente de spin em um condutor metálico não magnético em contato a ele. A proposta foi que, em um sistema composto por um material ferromagnético (FM) em contato com um metal normal (NM), deveria funcionar como uma bateria de spins. Esse é, portanto, o efeito de *bombeamento de spin* (ou *spin pumping* conforme conhecido na literatura). Essa

dinâmica de bombeamento provoca um acúmulo de spins na interface, de forma a interferir na magnetização do material FM.

A injeção da corrente de spin em um NM tem como base a teoria quântica de espalhamento dependente do momento de spin e do tempo [78]. Definindo o tensor de corrente como

$$\hat{I} = \frac{1}{2}\hat{1}I_c + \frac{e}{\hbar}\hat{\sigma} \cdot \vec{I}_s. \quad (3.27)$$

A corrente de spin \vec{I}_s^{pump} na interface FM/NM pode ser obtida com o uso da teoria da segunda quantização de matrizes de espalhamento [79],

$$\vec{I}_s^{pump} = \frac{\hbar}{4\pi} \left(A_r \vec{m} \times \frac{d\vec{m}}{dt} - A_i \frac{d\vec{m}}{dt} \right) \quad (3.28)$$

onde é considerado a inexistência de campos elétricos externos. Na Equação (3.28), o parâmetro \vec{m} é considerado um monodomínio magnético e é dependente do tempo. Os termos A_r e A_i são respectivamente, partes real e imaginária da condutância de spin pumping, ou seja,

$$A = A_r + iA_i$$

sendo que, de acordo com a teoria de segunda quantização pode ser escrita também como

$$A = g_r^{\uparrow\downarrow} + g_i^{\uparrow\downarrow} \quad (3.29)$$

onde $g_r^{\uparrow\downarrow}$ e $g_i^{\uparrow\downarrow}$ dependem dos coeficientes de reflexão e transmissão dentro do NM, considerando na reflexão tanto os *spins* r_{mn}^{\uparrow} (*up*) como os *spins* r_{mn}^{\downarrow} (*down*), e da mesma forma os *spins* transmitidos r_{mn}^{\uparrow} e t_{mn}^{\downarrow} , com m e n simbolizando os modos transversais na energia de Fermi no filme NM.

De acordo com Brataas e Tserkovnyak [79], o amortecimento do material FM pode ser tratado dentro de um NM como um bombeamento de spin adiabático. Em consequência desse fenômeno ser adiabático, os spins na camada NM estarão sempre em equilíbrio com a magnetização da camada FM em precessão. A teoria confirma, ainda, que em um metal normal (NM, enquanto o tempo de permanência de um elétron em um sítio, é $\tau \sim 10^{-16}$ s, o período de precessão T , quando se considera a frequência de 10 GHz (frequência do campo de microondas) é $T \sim 10^{-10}$ s. Isto significa que quando a magnetização completa um único ciclo, o elétron passará por 10^6 sítios, o que proporciona o surgimento de uma acumulação de *spins* na interface FM/NM. Com a acumulação de *spin* na interface haverá, portanto, um decaimento na corrente de spin através da camada NM, quando se distancia da interface, e parte dos *spins* acumulados se relaxam por *spin-flip* dentro da camada NM, enquanto que outra parte dos *spins* será refletida de volta para a camada FM. Assim tem-se que a corrente de spin efetivamente injetada na

camada NM é dada por

$$\vec{I}_s = \vec{I}_s^{pump} - \vec{I}_s^{back} \quad (3.30)$$

sendo \vec{I}_s^{pump} a corrente de spin bombeada a partir da camada FM, e \vec{I}_s^{back} a corrente refletida para a camada FM. Na situação limite em que a camada NM é um perfeito absorvedor $\vec{I}_s \approx \vec{I}_s^{pump}$. Sendo o material NM um fraco absorvedor, haverá um fluxo de spin retornando à camada FM.

A Figura 3.5 mostra esquematicamente uma camada de material ferromagnético (FM) de espessura d em contato com uma camada formada por um metal normal (NM) de espessura L . Com a precessão da magnetização da camada FM, ocorrerá a injeção de uma corrente de spin na camada NM, e com isso haverá uma acumulação de spins $\mu \uparrow$ e $\mu \downarrow$ que poderá relaxar através do espalhamento *spin-flip* ou retornar para a camada FM devido à acumulação na interface FM/NM e assim, a camada NM apresentará como uma bateria de spins [77].

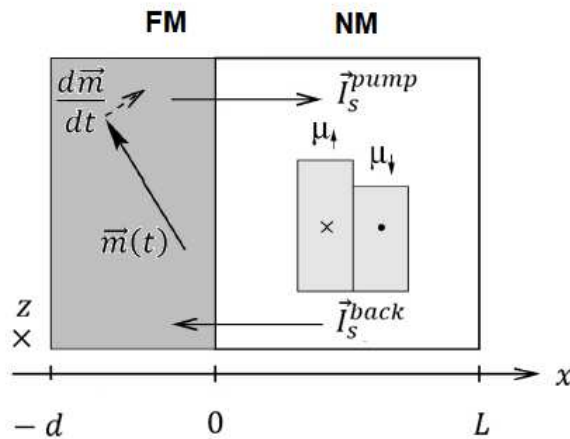


Figura 3.5: Bombeamento da corrente de spin de uma camada ferromagnética para uma camada de metal normal Figura adaptada da ref. [79].

Para detecção de tensão dc em uma amostra excitada por FMR, faz-se os contatos elétricos nas extremidades da amostra conforme mostrado na Figura 3.3 (c), ligando-os em um nanovoltímetro. A amostra deve ser cuidadosamente colocada em uma cavidade cuja posição garanta intensidade nula para o campo elétrico, e máxima para o campo magnético provenientes da fonte de microondas. Neste processo de medida, a modulação do campo magnético estático deve ser desligada. Esta modulação que é proveniente do campo $h_m(t)$ citado na Equação 3.21 induz uma tensão dc que interfere no sinal gerado pela corrente de spin.

3.2 Transporte de Corrente de Spin em Polímeros Conjugados

Estudos realizados com polímeros condutivos mostram que esta classe de materiais possui propriedades físicas para aplicação em eletrônica molecular e optoeletrônica. Em especial, graças a estes polímeros, tem sido possível a fabricação dos diodos emissores de luz orgânicos, conhecidos como OLED (*Organic Light Emitting Diode*). Devido à estabilidade ambiental, facilidade de síntese e flexibilidade química, estes materiais têm atraído a atenção dos pesquisadores que trabalham com os fenômenos de magnetorresistência, o que torna esses materiais com potencial aplicação na spintrônica [80]. Uma característica marcante dos polímeros é o fato de apresentar baixa interação *spin*-órbita, o que é uma consequência da baixa massa dos átomos que compõe o material. Por este motivo, os polímeros condutivos são de grande importância para aplicações na spintrônica por apresentarem um longo intervalo de tempo para relaxação de *spin*. Entretanto, para que seja possível o desenvolvimento de dispositivos spintrônicos a base de materiais orgânicos, será necessário contornar alguns problemas como é o caso da desordem natural intrínseca, apresentada pelos polímeros, buscando assim estabilidade química para que seja possível a injeção e manipulação de corrente de *spin*. Atualmente, os trabalhos relacionados às aplicações dos materiais orgânicos em relação à spintrônica estão mais focados em estudos para o desenvolvimento das estruturas das válvulas de *spin*. As estruturas utilizadas nas válvulas de *spin* são, em geral, formadas por um filme de um determinado material semicondutor orgânico, sanduichado entre dois eletrodos ferromagnéticos (FM) [81, 82].

É verificada uma dificuldade para a injeção direta de spins de um eletrodo ferromagnético para um semicondutor inorgânico. Esta dificuldade é ainda maior quando se trata de semicondutores orgânicos, uma vez que nestes não existe reservatório de cargas para que o nível de Fermi seja estabelecido. Para contornar esta dificuldade, utiliza-se o efeito de bombeamento de *spin*, conhecido na literatura como *Spin Pumping Effect (SPE)*, no qual uma pura corrente de *spin* é bombeada de um eletrodo ferromagnético para o semicondutor orgânico, estando estes em contato. O efeito Hall de *spin* foi inicialmente detectado [83] através do alargamento da linha de ressonância ferromagnética em uma bicamada de materiais ferromagnético/não-magnético (FM/NM). A verificação do SPE ocorre através de uma medida da voltagem que é feita na camada do material NM devido à conversão da corrente de *spin* em corrente de carga, através do efeito Hall de *spin* inverso, mais conhecido na literatura como *Inverse Spin Hall Effect (ISHE)* [35, 36].

Efeito de injeção de *spin* em materiais orgânicos tem sido recentemente relatados, como é o caso do polímero denominado PEDOT:PPS; um condutor a base de tiofeno, o qual foi depositado sobre um isolante ferromagnético composto de uma granada de ferro e ítrio, cuja forma química estrutural é $Y_3Fe_5O_{12}$ conhecido como yttrium iron garnet (YIG) [8]. No grafeno, que é um material de grande destaque no momento, há relatos experimentais da conversão de corrente

de carga em corrente de spin, sendo o YIG o material ferromagnético utilizado para injetar corrente de spin na camada de grafeno [84]. Outro interessante resultado foi realizado com o polímero conjugado *poli(2,5-bis(3-alquiltiofeno-2-il)tieno[3,2-b]tiofeno* conhecido como PBTBT propositalmente desdopado, onde foi possível verificar o efeito Hall de spin inverso na camada do polímero, ainda que o material polimérico apresentasse uma pequena concentração de pólaros como portadores de carga [85]. Em relação à polianilina (PAni), que é um objeto de estudo neste trabalho, mostramos experimentalmente, conforme será detalhado mais adiante que a mesma é um canal eficiente para o transporte de spin [10].

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão mostrados os procedimentos experimentais utilizados para a síntese da polianilina (PAni), as técnicas que permitem a obtenção de filmes poliméricos, e o processo litográfico sobre estes filmes para desenvolvimento de dispositivos. Os procedimentos que serão descritos nas próximas seções deste capítulo serviram de base para o controle da espessura dos filmes, e para um protocolo experimental para um processo de fotolitografia nesses filmes. Sendo assim, foi possível obter filmes de qualidade e fitas de PAni litografadas com largura de até $20\ \mu\text{m}$. Com o conjunto de técnicas adotadas, foi possível produzir amostras nas quais foi possível mostrar o eficiente transporte de spin através da PAni. Grande parte de todos os processos aqui utilizados foram realizados nos Laboratórios do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV) mas, ainda assim, laboratórios de outros departamentos e/ou instituições foram também utilizados, como o Laboratório de Química Geral do Departamento de Química da UFV, Laboratório de Ressonância Ferromagnética da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e Laboratório de Fotolitografia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

4.1 Síntese Química da Polianilina Convencional

A síntese da PAni, polímero estudado durante todo este trabalho, iniciou-se com o processo de destilação da anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) com pureza $\geq 99,5\%$ adquirida da Sigma-Aldrich, processo este mostrado na Figura 4.1, e que foi realizado no Departamento da Química da UFV. O processo de destilação é importante para que possíveis impurezas químicas sejam eliminadas.

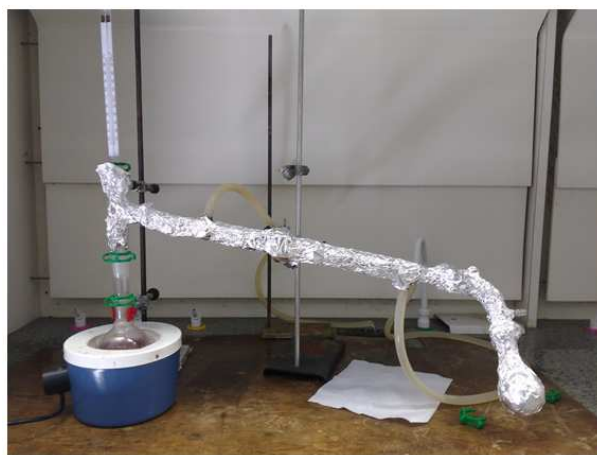


Figura 4.1: Processo de destilação para garantir que a anilina não tenha impurezas.

Após a destilação, todos os outros procedimentos para a realização da síntese foram feitos na Sala Limpa do Departamento de Física da UFV. O processo de síntese foi o método químico [86], utilizando a anilina como precursor da polianilina (PAni). A polimerização da anilina para a obtenção da PAni exige que o monômero esteja em meio ácido e na presença de um agente oxidante. O meio ácido utilizado foi ácido clorídrico (HCl), enquanto que o agente oxidante foi persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ com 99,9 % de pureza obtido da Labsynth. Prereparou-se uma solução aquosa de 500 mL de HCl de concentração $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, da qual 200 mL foram adicionados em 11,52 g de persulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$. Aos outros 300 mL da solução de HCl foram adicionados 20 mL de anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) destilada. Os béqueres contendo as soluções descritas acima foram levados à temperatura de 0°C . Após este procedimento, a solução contendo HCl e persulfato de amônio foi colocada para gotejar de forma lenta (duração de 12 horas) sobre a solução contendo HCl e anilina (Fig. 4.2 (a)).

Finalizando o gotejamento, conclui-se o processo de polimerização da anilina. No entanto, o polímero (PAni) obtido possui grande quantidade de oligômeros (polímero de cadeia curta). Para eliminar os oligômeros, a solução contendo a PAni passa por um filtro, e a parte retida é lavada com acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (pureza 100% adquirida da Labsynth), obtendo a PAni condutora, também conhecida como *sal esmeraldina*.

Uma grande vantagem da PAni é o fato do processo de dopagem e desdopagem serem reversíveis. Utilizando o sal esmeraldina, inicia-se o processo de desdopagem, no qual o sal esmeraldina é colocado em uma solução de 1 L de hidróxido de amônio de concentração $0,1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e mantido sob agitação constante durante 24 h (ver Figura 4.2 (b)). Em seguida, a solução contendo a PAni é novamente filtrada e a parte que passa pelo filtro é descartada, enquanto que a retida constitui a PAni desdopada também conhecida como PAni no estado *base esmeraldina*. Após o processo de filtragem, a etapa seguinte consiste na secagem da PAni, levando-a para uma dessecadora contendo sílica fechada sob vácuo. A cada 12 h abre-se a dessecadora para medir a massa de PAni. Na sequência a dessecadora é novamente fechada em vácuo, e

esse procedimento é repetido até que a massa do polímero não apresentasse mais variação, o que ocorria sempre após 72 h. Este procedimento permite a obtenção de aproximadamente 3,20 g do polímero em pó.

A PANi no estado de oxidação de base esmeraldina após passar pelo processo de secagem (Fig. 4.2 (c)) pode ser armazenada por longo tempo, pelo fato de possuir grande estabilidade química.

A PANi na base esmeraldina pode ser diluída em vários tipos de ácidos, e aqui foi utilizado o ácido fórmico (CH_2O_2) 85% obtido da Vetec. A diluição ocorreu na proporção de 1 g de PANi para cada 100 mL ácido fórmico 85% e mantida sob agitação constante por um período de 12 h, conforme mostrado na Figura 4.2 (d), produzindo uma solução adequada para produção dos filmes finos. Esta solução apresenta uma coloração verde escuro conforme pode ser vista na Figura 4.2 (e).

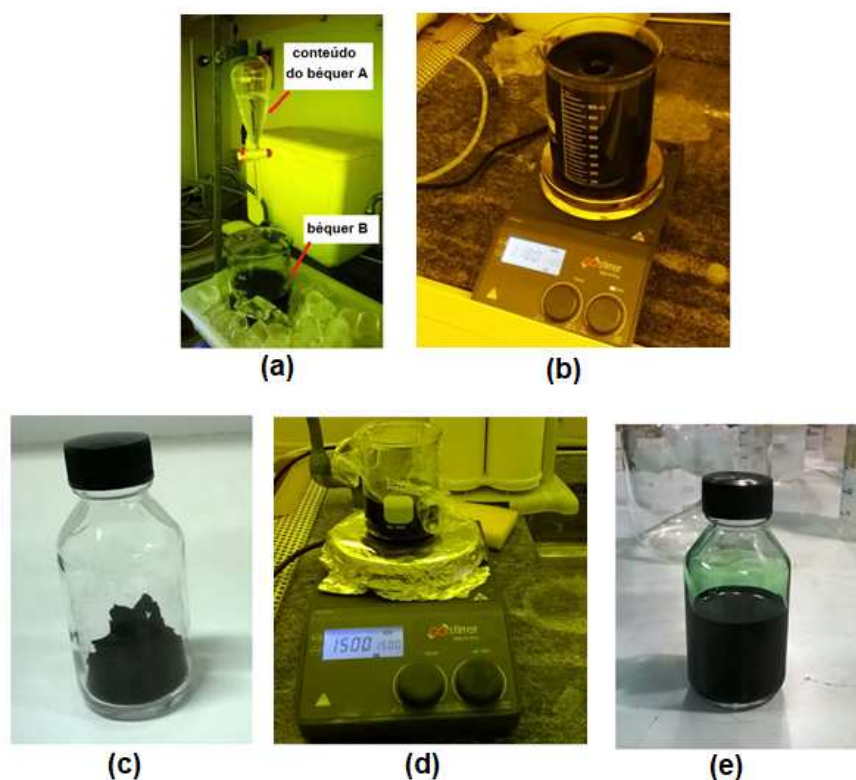


Figura 4.2: Algumas das etapas do processo de síntese da PANi. (a) Gotejamento da solução HCl + persulfato de amônio sobre HCl + anilina; (b) Processo de desdopagem, onde o sal esmeraldina é misturado a uma solução de hidróxido de amônio e mantido sob agitação constante por 24 h; (c) A PANi (base esmeraldina) após o processo de secagem; (d) Processo de diluição da PANi em ácido fórmico; (e) Solução (PANi + ácido fórmico) pronta para o preparo de filmes finos.

PA_ni com Pontos Quânticos de Carbono Diluídos

O procedimento discutido até aqui, refere-se à síntese da polianilina convencional. Além da PA_ni convencional, PA_ni com *C-dots* (pontos quânticos de carbono) diluídos, foi também sintetizada. Esta síntese seguiu basicamente o mesmo procedimento da PA_ni convencional, a diferença é que na solução de ácido clorídrico foi diluído *C-dots* na proporção de 5,00 mg *C-dots* para cada 1 mL de solução de HCl de concentração $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os *C-dots* foram obtidos por procedimentos sintéticos a partir de resíduos da produção de cerveja [87].

4.2 Preparação dos Filmes Finos de PA_ni

A PA_ni diluída em ácido fórmico foi utilizada para preparação de filmes finos sobre substratos de silício, substratos de vidro e de YIG, que consiste de uma granada composta pelos elementos químicos da fórmula $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Os filmes de PA_ni foram depositados sobre os substratos com a utilização da técnica de *spin-coating*. Para a realização desta técnica, utilizou-se um equipamento denominado *spinner*, que é basicamente um disco que pode girar com uma velocidade angular predeterminada. A Figura 4.3 mostra em (a) o *spinner* utilizado, sendo este do modelo WS-400A-6NPP/lite, fabricado pela empresa Laurell Technologies Corporation, e em (b), o esquema de funcionamento da técnica de *spin-coating*, no qual o polímero é colocado sobre o substrato que se prende no disco por sucção a vácuo, e quando o disco é colocado para girar com uma velocidade angular predeterminada, o polímero se espalha do centro para as bordas do substrato. Na sequência o solvente evapora-se, permanecendo apenas o filme polimérico.

No processo de limpeza destes substratos foram realizados banhos ultra-sônicos de acetona, álcool isopropílico e finalizado com água deionizada, sendo de 180 s o tempo de cada banho. Este procedimento garante a remoção de contaminantes como partículas ou filmes de gordura que possam estar presentes na superfície dos substratos. Posteriormente a esses banhos secava-se os substratos com a utilização de jato de ar seco. Para os substratos de silício foi usado também a limpeza com ácido fluorídrico 10% para remoção da camada de óxido presente na superfície.

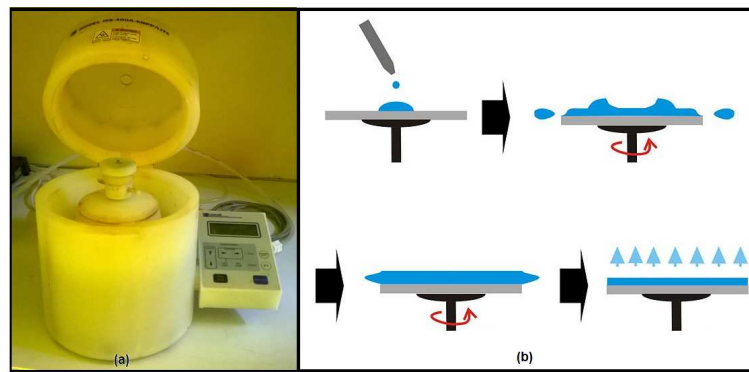


Figura 4.3: (a) Spnner utilizado para o crescimento dos filmes de PANi. (b) Esquema do funcionamento da técnica de *spin-coating*.

4.3 Microscopia de Força Atômica

As medidas relacionadas à microscopia de força atômica foram utilizadas para verificação topográfica como rugosidade e espessura dos filmes de PANi. Para estas medidas foi utilizado o microscópio de varredura por sonda NT-MDT integra Prima, no modo semicontato com uma ponta com diâmetro de 20 nm. A Figura 4.4 mostra o microscópio de força atômica do Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFV, destacando em (1) microscópio, em (2) a interface eletrônica que estabelece a comunicação entre o microscópio e o computador e em (3), o computador encarregado de receber as informações do microscópio e transformá-las em imagens que possam ser visualizadas em duas e três dimensões. Para o tratamento de imagens e informações estatísticas de superfície como rugosidade média, utilizou-se o *software NOVA Tech*.

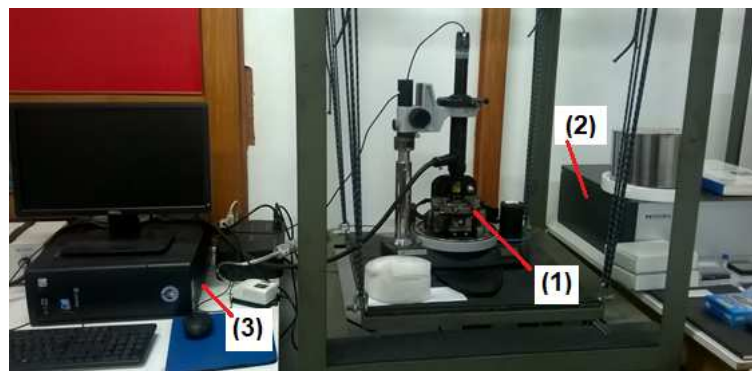


Figura 4.4: Microscópio de força atômica do Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFV, onde o microscópio é destacado na marcação (1), em (2) está a interface eletrônica que estabelece comunicação entre o computador e o microscópio, e em (3) o computador.

Além da morfologia, o microscópio de força atômica sempre era utilizado para medir a

espessura dos filmes de PANi, sempre que uma nova síntese era realizada. Estas medidas de espessura se faziam necessárias, pois para dada condição de densidade e viscosidade da solução polimérica, a velocidade angular do *spinner* determina a espessura dos filmes.

4.4 Fotolitografia

Processos de fotolitografia foram realizados com filmes de PANi depositados sobre substratos de vidro, com objetivo de obter fitas de dimensões de micrômetros para desenvolvimento de dispositivos. A preparação destas fitas, que envolveu larguras a partir de $20\ \mu\text{m}$, foi um trabalho realizado com a utilização de uma fotoalinhadora modelo MJB 3 da marca Karl Suss e uma LaserWriter modelo LW405 da Microtech. A fotoalinhadora (Figura 4.5) pertence ao Laboratório de Materiais Avançados e Dispositivos do Departamento de Física da UFV, e é equipada com uma fonte de luz cujo comprimento de onda é de 450 nm, capaz de fornecer uma potência de até 200 W, enquanto que a LaserWriter utilizada, pertence ao Laboratório de Caracterização e de Processamento de Nanomateriais (LPCNano) do Departamento de Física da UFMG.

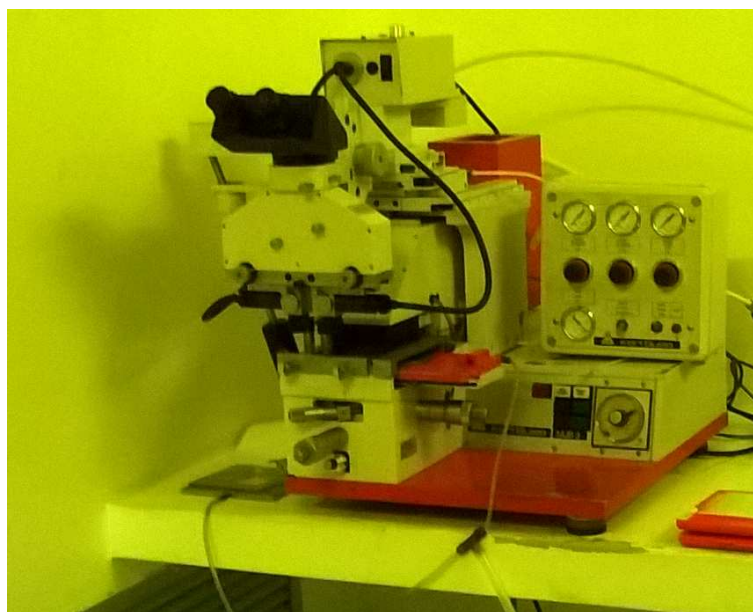


Figura 4.5: Fotoalinhadora do Laboratório de Materiais Avançados e Dispositivos do Departamento de Física da UFV.

Para o preparo das fitas de PANi, inicialmente foram feitas máscaras com filmes de cromo com espessura de 70 nm sobre lâminas de vidro. Os filmes foram crescidos na metalizadora do Laboratório de Materiais Avançados e Dispositivos do Departamento de Física da UFV (Figura 4.6).



Figura 4.6: Metalizadora do Laboratório de Materiais Avançados e Dispositivos do Departamento de Física da UFV.

4.4.1 Preparo das Máscaras de Cromo

Após a deposição dos filmes de cromo sobre vidro, o próximo passo foi a realização do processo de fotolitografia para a produção das máscaras que, posteriormente, foram utilizadas para litografia tanto das fitas de PANi quanto dos contatos de ouro localizados nos extremos das fitas. Criou-se então os desenhos das máscaras a serem litografadas conforme mostram as ilustrações da Figura 4.7.

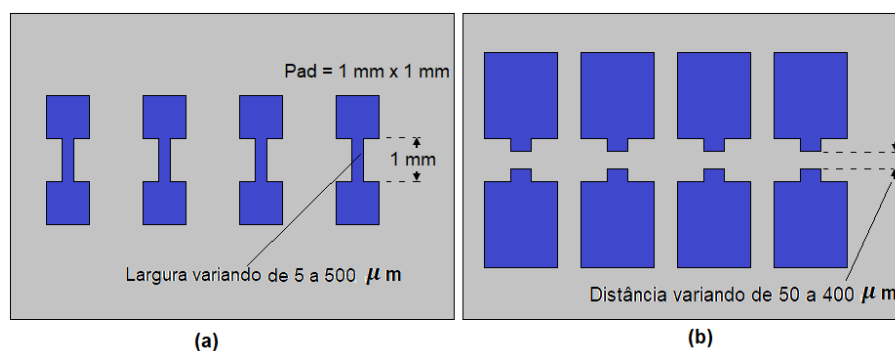


Figura 4.7: Desenho das máscaras para serem litografadas em lâminas de vidro.

Devido ao fato da necessidade de duas etapas de fotolitografia, dois tipos de máscaras foram criadas; como pode ser visto na Figura 4.7 (a) as máscaras para a litografia das fitas de PANi e, em (b) as máscaras para litografia dos contatos de ouro. As máscaras destinadas às fitas foram projetadas com larguras variando de 5 a 500 μm , e as máscaras para os contatos de ouro foram feitas com espaçamento que variou de 50 a 400 μm . Conforme mostra a Figura

4.8 (a), sobre o filme de cromo, depositou-se uma camada fotorresiste S18013 (fotorresiste fabricado pela empresa ROHM and HAAS Eletronic Materials) com espessura de $1 \mu\text{m}$ a qual foi submetida a um processo de cura durante 60 s a temperatura de 100°C . O passo seguinte foi submeter a amostra ao processo de fotoexposição para que uma certa região (área definida previamente pelos desenhos das máscaras) do filme de fotorresiste pudesse ser sensibilizada pela luz ultravioleta (Fig.4.8 (b)). Tanto nesta etapa como em todos os outros processos de fotolitografia utilizados neste trabalho, contou-se com a utilização de fotorresiste positivo, que é aquele onde a incidência de luz ultravioleta o torna solúvel no revelador.

Esta etapa foi realizada com a utilização da LaserWriter modelo LW405. Em seguida foi feita a revelação do cromo, e para isso utilizou-se o revelador MF-26A, fabricado pela ROHM and HAAS Eletronic Materials. Com esta revelação, parte do fotorresiste é removido, e uma região do filme de cromo fica exposta em torno da área protegida pela camada do fotorresiste que define a máscara referente à fita (Fig. 4.8 (c)). A seguir, a amostra foi mergulhada por 60 s em uma solução química constituída de 40 g de nitrato de cério IV e amônio $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$, e 11,25 mL de ácido acético (CH_3COOH) em 200 mL de água deionizada, para que o filme de cromo exposto no entorno da fita pudesse ser removido (Fig. 4.8 (d)).

Para finalizar o preparo da máscara, a amostra foi submersa por 70 s em um composto químico denominado N-metil-2-pirrolidona $(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO})$, obtido da Labsynth com grau de pureza 98%, que consiste no removedor da camada de fotorresiste existente sobre as fitas de cromo. A Figura 4.8 (e) mostra esquematicamente a máscara de cromo já concluída. Todo procedimento descrito nesta secção aplica-se também à fabricação das máscaras que foram utilizadas para litografia dos contatos elétricos de ouro.

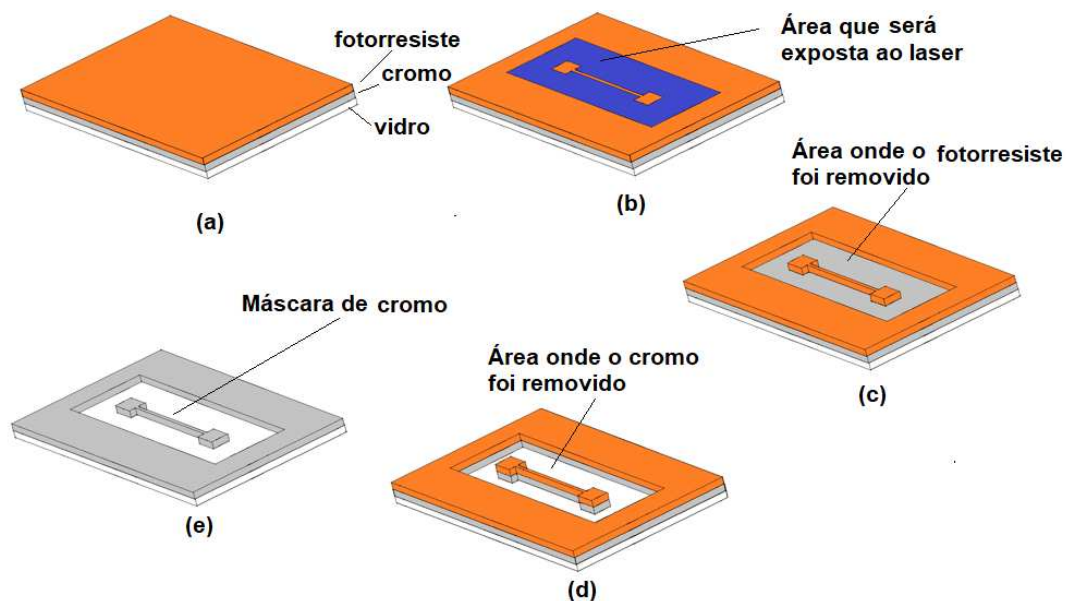


Figura 4.8: Etapas do preparo das máscaras de cromo.

4.4.2 Litografia dos Contatos de Ouro

Com a utilização das máscaras citadas na secção 4.4.1, a próxima etapa foi litografar os contatos de ouro. Para isso, foi utilizada a Sala Limpa do Laboratório de Materiais Avançados e Dispositivos do Departamento de Física da UFV, local no qual se encontra a fotoalinhadora. A Figura 4.9 mostra as etapas do procedimento litográfico para obtenção dos contatos de ouro:

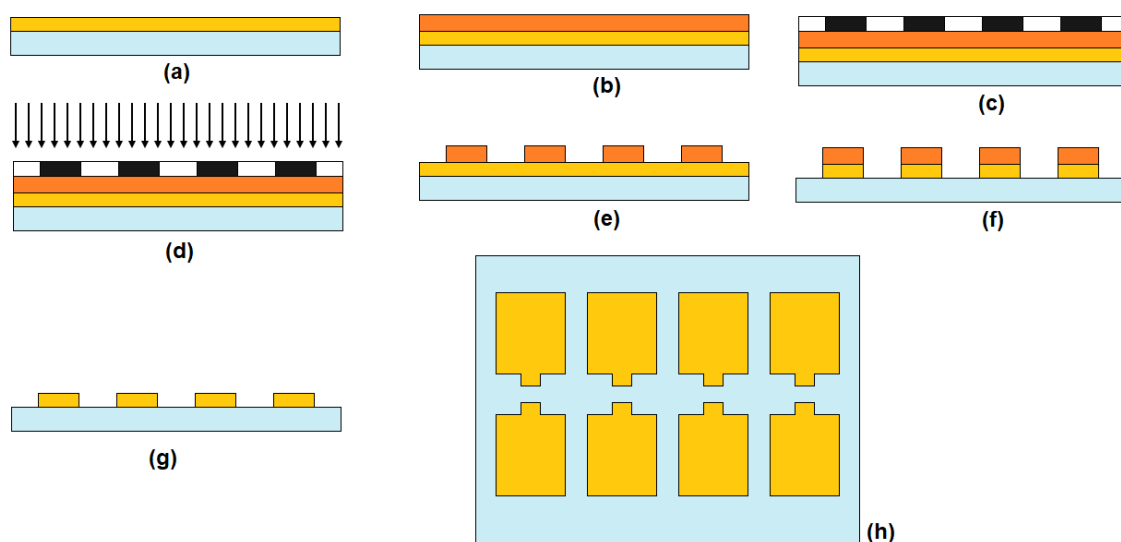


Figura 4.9: Etapas do preparo litográfico dos contatos de ouro.

1. Deposição do filme de ouro com espessura de 60 nm (Fig. 4.9 (a)). Para fazer esta deposição, utilizou-se a metalizadora (ver Fig. 4.6) do laboratório de Materiais Avançados e Dispositivos do Departamento de Física da UFV.
2. Deposição de uma camada do fotorresiste *AR – P3120* do fabricante Allresist) com espessura de 450 nm (Fig. 4.9 (b)). Esta deposição foi realizada pela técnica de *spin-coating*.
3. Cura do fotorresiste à temperatura de 100 °C durante 60 s.
4. Exposição do fotorresiste à luz ultravioleta com a utilização de máscara, conforme ilustração das Figuras 4.9 (c) e (d). Nesta exposição, que durou 45 s, utilizou-se 80 % da potência da luz acoplada à fotoalinhadora descrita na secção 4.4.
5. Revelação dos contatos de ouro. Para o processo de revelação, a amostra foi mergulhada no revelador (*AR – 300 – 47* fabricado pela Allresist) por um tempo de 60 s. Em seguida era imersa em água deionizada e posteriormente retirada e com a utilização de um jato de ar, secava-se a amostra. A Figura 4.9 (e) mostra esquematicamente a amostra após a revelação dos contatos de ouro. Após esta etapa, haverá filme de ouro exposto em volta da região destinada ao contato elétrico.

6. Remoção do filme de ouro no entorno da região destinada aos contatos elétricos. Para remover o ouro não coberto por fotorresiste, utilizou-se água régia, que consiste em uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) 65 % e ácido clorídrico (HCl) 27 %, à razão volumétrica de 1 para 3. A Figura 4.9 (f) mostra em perfil a ilustração esquemática após a esta etapa.
7. Remoção do fotorresiste sobre o ouro das regiões destinadas aos contatos elétricos. Esta remoção foi realizada com o composto metilpirrolidona ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$), no qual a amostra foi imersa por 70 s. Assim, finaliza-se o processo litográfico dos contatos de ouro sobre vidro conforme sugere os esquemas das Figuras 4.9 (g) (amostra vista de perfil), e 4.9 (h) (amostra vista de cima).

4.4.3 Litografia das Fitas de PAni

Nesta secção, será apresentado o procedimento adotado para a obtenção das fitas de PAni, as quais são de grande importância para fabricação de dispositivos. O procedimento experimental adequado para se obter fitas de PAni com largura a partir de $25 \mu\text{m}$ exigiu um longo trabalho de dosimetria para encontrar alguns parâmetros como tempo de cura do filme de PAni, concentração adequada de reagentes analíticos presentes nas soluções para processo de revelação, a espessura adequada do fotorresiste a ser depositado sobre o filme de PAni, dentre outros. Após vários testes de dose, chegou-se ao protocolo experimental com as seguintes etapas:

1. Deposição do filme de PAni (espessura de 100 nm) sobre o substrato de vidro (Figura 4.10(a)). O filme foi depositado por *spin-coating*.
2. Cura do filme de PAni. O tempo de cura foi realizado colocando a amostra sobre uma chapa quente à temperatura de 100°C durante 30 s.
3. Deposição do fotorresiste sobre o filme de PAni (Figura 4.10(b)). Após a realização do passo anterior, esperou-se que a amostra esfriasse até atingir temperatura ambiente e, usando a técnica de *spin-coating*, depositou-se uma camada de fotorresiste (fotorresiste *AR – P3120* do fabricante Allresist) com espessura de 450 nm sobre o filme de PAni.
4. Cura do fotorresiste. O tempo de cura foi realizado colocando a amostra sobre uma chapa quente à temperatura de 100°C durante 60 s.
5. Exposição à luz ultravioleta. A amostra (*substrato_{vidro}/filme_{PAni}/filme_{fotorresiste}*) foi levada à fotoalinhadora, e com a utilização de uma máscara contendo o desenho das fitas (Figura 4.10 (c), partes específicas do fotorresiste foram sensibilizadas pela luz ultravioleta (Figura 4.10(d)). O tempo de exposição foi de 45 s, com a utilização de 80% da potência da luz acoplada à fotoalinhadora.

6. Revelação das fitas. Para o processo de revelação a amostra era mergulhada no revelador (*AR – 300 – 47* fabricado pela Allresist) por um tempo de 60 s e, na sequência, a retirava e, com a utilização de um jato de ar, secava-se a amostra. A Figura 4.10(e) mostra esquematicamente a amostra após a revelação das fitas.
7. Remoção da PANi em volta das fitas. Conforme mostra o esquema da Figura 4.10(e), uma parte do filme de PANi está protegida pelo fotorresiste que não foi sensibilizado pela luz, e outra parte está exposta. Nesta etapa, a amostra foi mergulhada em uma solução de ácido fórmico 64% por 20 s. Na sequência, a amostra foi mergulhada em água deionizada para interromper a ação da solução ácida, e em seguida secou-se a amostra com jato de ar comprimido. Concluindo esta etapa, as fitas de PANi estarão prontas mas sobre elas estará o fotorresiste que não foi sensibilizado pela luz ultravioleta, conforme esquematizado na Figura 4.10 (f).
8. Remoção do fotorresiste sobre as fitas. Nesta etapa, a amostra foi colocada em um béquer contendo acetona por 30 s estático e 30 s em ultrassom. Assim, o fotorresiste não sensibilizado pela luz ultravioleta é removido conforme mostra o esquema da Figura 4.10.

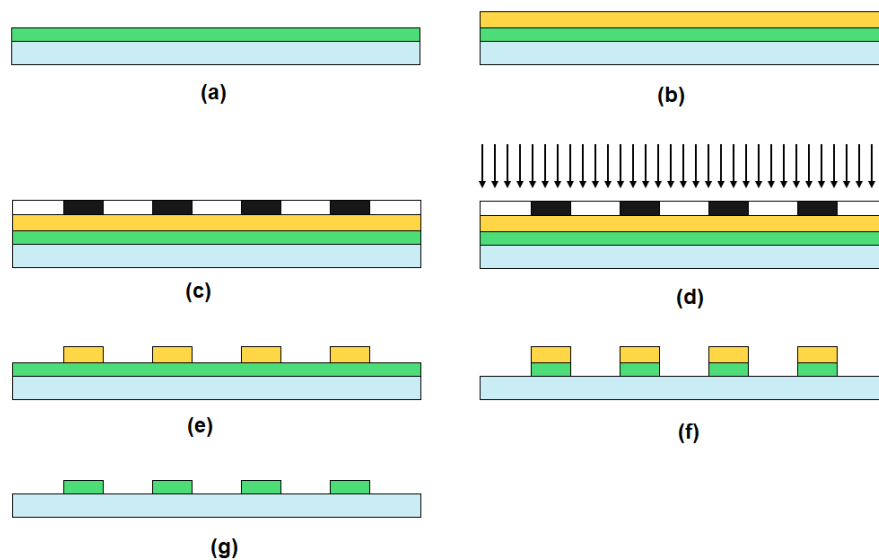


Figura 4.10: Etapas do processo para obtenção das fitas de PANi.

4.5 Preparo de uma Homojunção de PANi

Alguns testes foram realizados com fitas de PANi, com o objetivo de obter-se uma homojunção do tipo pp^+ com características de um diodo retificador, sendo p a região da fita com baixa dopagem e p^+ , a região altamente dopada. Embora não se tenha chegado a um diodo

retificador, segue nesta secção, o procedimento experimental utilizado para obtenção de uma fita que apresente regiões com diferentes níveis de dopagem da PANi.

A PANi é um polímero semiconductor tipo p , cuja dopagem e desdopagem são processos reversíveis, podendo ser realizados, por exemplo, por soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de amônio, respectivamente. Sendo assim, após a deposição polimérica proveniente da solução de PANi diluída em ácido fórmico, o que se forma é um filme de baixa condutividade elétrica. Portanto, as fitas de PANi obtidas, conforme os procedimentos mostrados na secção 4.4.3, são semicondutoras tipo p , embora fracamente dopado. Para se criar uma homojunção, o procedimento foi deixar um segmento da fita com baixa dopagem (filme produzido pela solução de PANi em ácido fórmico), e promover a dopagem do outro segmento com a utilização de ácido sulfúrico criando, assim, uma homojunção pp^+ . A Figura 4.11 ilustra, esquematicamente, as etapas realizadas para a obtenção da homojunção de um dispositivo, cujas camadas ativas são constituídas de PANi. Inicialmente, as fitas de PANi foram litografadas em substrato de vidro (Figura 4.11(a)). Na sequência, conforme ilustra a Figura 4.11(b), uma pequena gota de solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ foi colocada numa das extremidades da fita e ali permanecia por 60 s sendo, em seguida, removida com um jato de ar seco. Com este procedimento, formava-se uma homojunção pp^+ ao longo da fita (Figura 4.11(c)). Finalizado o dispositivo, utilizava-se uma liga de Ga-In para fazer os contatos elétricos (Figura 4.11(d)). A ilustração mostrada em 4.11 (e) é apenas uma ampliação para mostrar a homojunção. Os contatos elétricos com a liga Ga-In foram preparados com a distância de $300 \mu\text{m}$ um do outro.

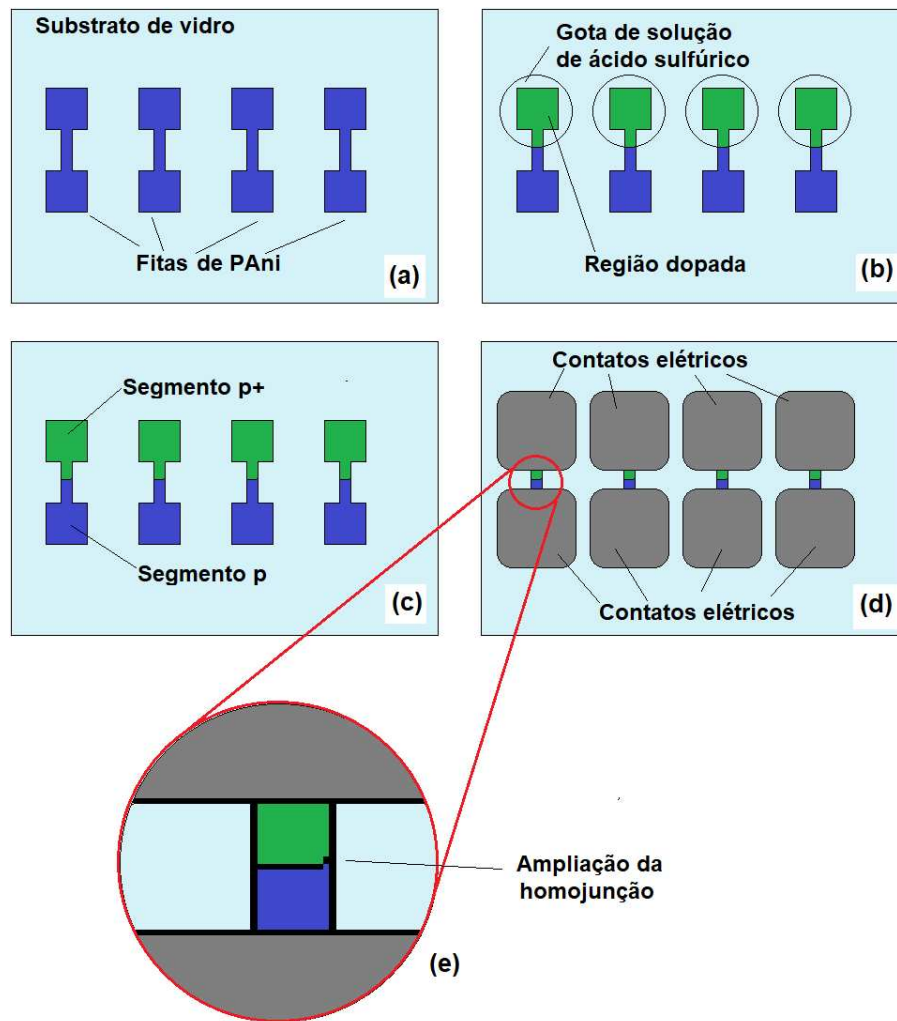


Figura 4.11: Dispositivo desenvolvido com a PANi.

Devido ao fato da liga GaIn não garantir boa estabilidade mecânica nos contatos elétricos do dispositivo, foram elaboradas, também, amostras fitas de PANi com contatos elétricos de ouro. Nestas amostras, o contato de ouro era litografado inicialmente no substrato de vidro para, posteriormente, litografar as fitas de PANi e, por último, realizava-se a dopagem de uma determinada extensão da fita. A Figura 4.12 mostra esquematicamente as etapas para a preparação da homojunção com contato de ouro.

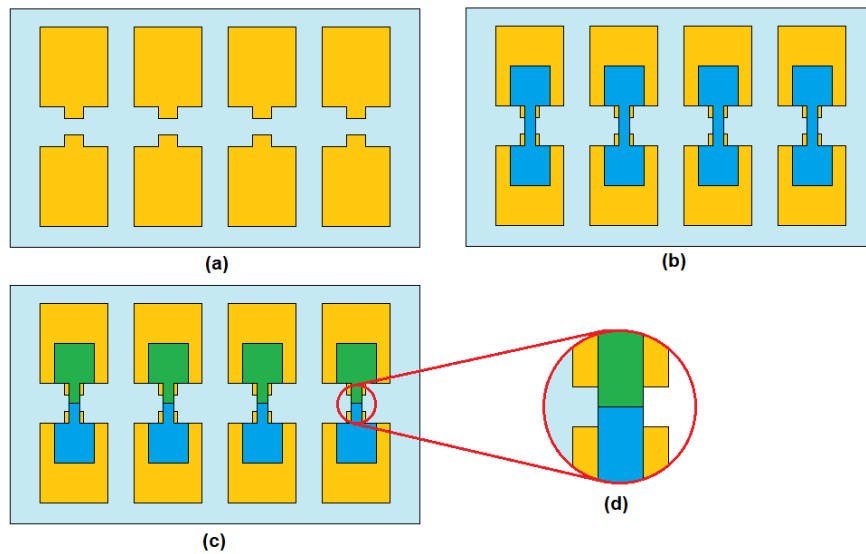


Figura 4.12: Etapas da preparação da homojunção de PANi com contatos elétricos de ouro.

Partindo dos contatos de ouro já litografados em substrato de vidro, conforme discutido na seção 4.4.2, tem-se uma amostra conforme mostrado na Figura 4.12 (a). Na sequência, fita de PANi foi litografada de modo que sua parte central permanecesse sobre vidro e seus extremos, sobre os contatos de ouro (Fig. 4.12 (b)). Em seguida, realizou-se o processo de dopagem da metade da fita com a utilização do ácido sulfúrico (H_2SO_4), conforme mostra a Figura 4.12 (c), na qual a região em azul representa a parte da fita com baixa dopagem (semicondutor tipo p), e a região em verde representa a parte fortemente dopada (semicondutor tipo p^+). A Figura 4.12 (d) é apenas para mostrar uma ampliação da homojunção de PANi.

4.6 Preparo das Amostras de PANi para Experimento de Ressonância Ferromagnética

Apesar da PANi ser um dos polímeros mais estudados dentre os semicondutores orgânicos, não existem relatos na literatura sobre o transporte de corrente de spin através dela. Nesta seção será apresentada a estrutura das amostras utilizadas para o experimento de ressonância ferromagnética; procedimento utilizado para bombear uma corrente de spin através de materiais ferromagnéticos apropriados. Após a injeção de uma corrente de *spin*, através de um determinado meio, é possível, através do fenômeno denominado efeito Hall de spin inverso, medir a corrente de carga que surge devido à existência de uma corrente de *spin*. Portanto, com o objetivo de mostrar a corrente de *spin* através da PANi, preparou-se amostras conforme ilustrado na Figura 4.13. Estas amostras foram preparadas sobre substratos de *gadolinium gallium garnet* (GGG), com as dimensões de (3,0 mm, 1,5 mm, 0,5 nm), onde havia uma filme de *yttrium iron garnet* (YIG) de espessura de $6 \mu m$ crescido por epitaxia de fase líquida. Sobre o YIG,

depositou-se o filme de PANi, cujo processo de síntese foi discutido na Secção 4.1.

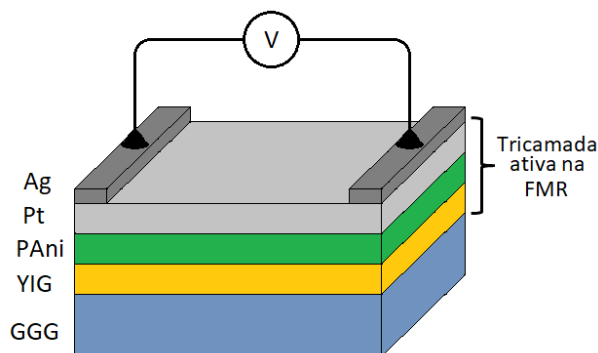


Figura 4.13: Representação esquemática das amostras preparadas para medidas de ressonância ferromagnética

A deposição da PANi foi realizada pela técnica de *spin-coating* girando em rotações adequada para que pudesse obter camadas de PANi com espessuras variadas. A deposição de filmes finos por *spin-coating* em superfícies pequenas, como é o caso dos substratos utilizados nas amostras em questão (superfície com dimensões $3,0 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$), não apresentam boa uniformidade na espessura. Para contornar este problema, um disco de resina com diâmetro de $1,5 \text{ cm}$ e cavidade exata do volume do substrato ($3,0 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$) foi construído sobre uma lâmina de vidro. Nesta cavidade, a amostra foi firmemente fixada, de forma que a superfície do filme de YIG permanecesse nivelada com a superfície do disco conforme ilustra a Figura 4.14.

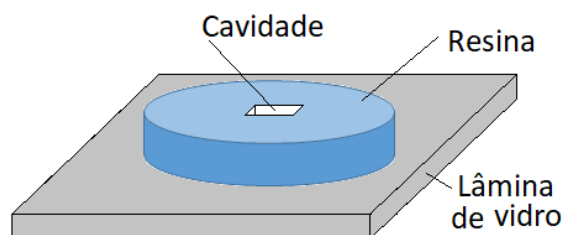


Figura 4.14: Molde de resina para fixar os substratos com filme de YIG para a deposição da PANi

A próxima etapa foi realizar o processo de dopagem da PANi. Esta dopagem foi realizada através da imersão da amostra em uma solução aquosa de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O tempo de imersão variou de uma amostra para outra, para que os filmes das amostras de PANi pudessem apresentar condutividades diferenciadas. Para verificar o processo de conversão de corrente de spin para corrente de carga, um filme de platina (Pt), com espessura de 10 nm , foi depositado por *sputtering* sobre o filme de PANi. Para medir a tensão gerada pelo efeito Hall de spin inverso, foi depositado por *sputtering*, nas extremidades do filme de Pt, dois eletrodos de

prata (Ag) com dimensões ($200 \mu\text{m} \times 1,5 \text{ mm} \times 20 \text{ nm}$), de modo que o comprimento efetivo da tricamada Pt/PAni/YIG para efeito de cálculo da resistência foi de 2,6 mm.

Para a realização do experimento de *spin pumping*, através da ressonância ferromagnética (FMR), a amostra com eletrodos, conforme mostrado na Figura 4.13, foi montada sobre uma barra de policloreto de vinila(PVC) e inserida num pequeno orifício na parede traseira do equipamento de FMR, na configuração de guia de onda, em uma posição cujo campo magnético rf apresenta valor máximo, enquanto que o campo elétrico é nulo. O campo magnético estático de intensidade H e de microondas h foram dispostos paralelos ao plano da amostra e perpendiculares entre si, de maneira que seguindo pela a Figura 4.15 (a), \vec{h} e \vec{H} têm direção x e z respectivamente.

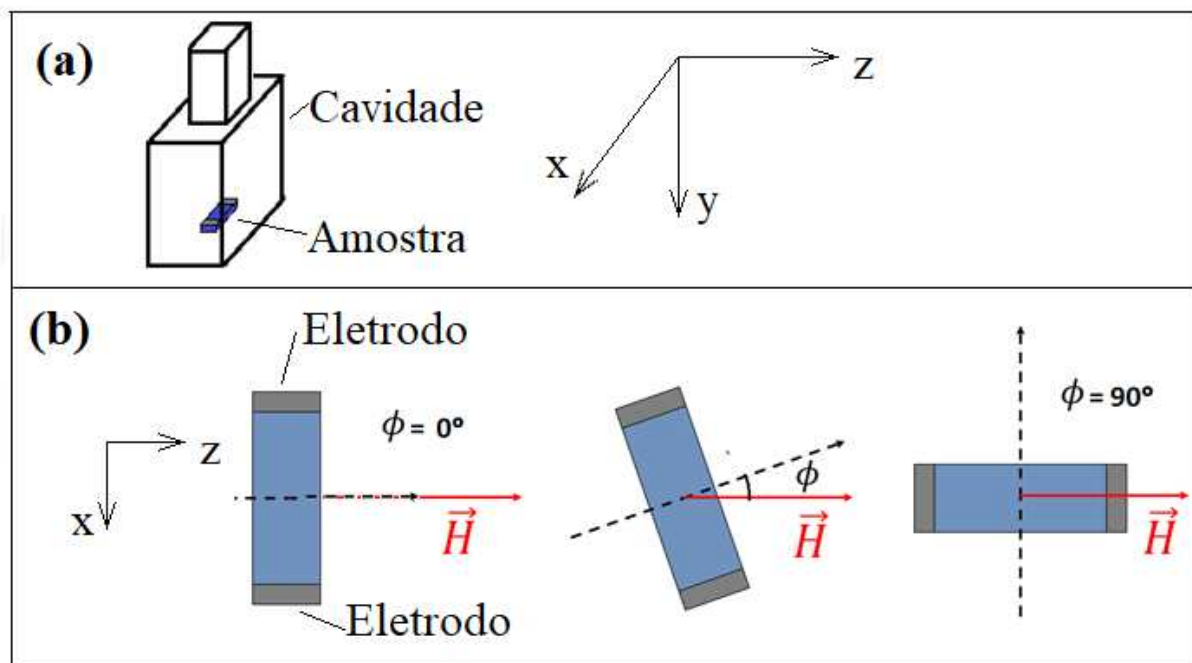


Figura 4.15: (a) Posicionamento da amostra na cavidade de microondas. (b) Posição ϕ da amostra em relação ao campo magnético estático \vec{H} .

Nas medidas de FMR, a amostra foi colocada numa posição, de modo que o segmento que une os dois eletrodos estivesse perpendicular ao campo magnético estático, considerando neste caso, que a posição ϕ da amostra em relação a \vec{H} é $\phi = 0^\circ$. A Figura 4.15 (a) mostra a disposição da amostra na cavidade de ressonância; e 4.15 (b) ilustra como a amostra pode ser rotacionada de um ângulo ϕ em relação ao campo \vec{H} , podendo variar de $\phi = 0^\circ$ a $\phi = 180^\circ$.

4.7 Medidas com Utilização de Raios X

Neste trabalho, várias amostras foram submetidas a feixe de raios X, onde o método de difração na geometria convencional denominada $\theta - 2\theta$, bem como o modo de medida a baixo ângulo foram utilizados em amostras de PANi. O método de refletividade foi também utilizado em amostras de PANi depositadas em substrato de Si; neste caso, para comparação da superfície do filme antes e depois de passar por processos de litografia. Medidas de difração de raios X foram também utilizadas em filmes de TiO_2 e amostras de borofosfato com nanopartículas de cobre. Estas medidas compõem parte de trabalhos realizados em colaboração com outros grupos de pesquisadores. Todas as medidas envolvendo feixe de raios X foram realizadas com a radiação K_α - Cu proveniente um difratômetro modelo D8 Discover da Bruker, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

4.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi uma técnica utilizada para caracterização da PANi em diversos momentos, permitindo analisar este polímero desde a fase de oxidação base esmeraldina, passando pela fase diluída em ácido fórmico, depois em forma de filme e, finalmente, filme após processo de fotolitografia. As medidas foram realizadas no Laratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, todas em temperatura ambiente, utilizando o laser de comprimento de onda 514,5 nm, com espectrômetro da marca Renishaw InVia micro-Raman System.



Figura 4.16: (a) Difratômetro de raios X modelo D8 Discover da Bruker; (b) Sistema de espectroscopia Raman da marca Renishaw In Via micro-Raman System. Ambos pertencente aos Laboratórios do Departamento de Física da UFV.

4.9 Amostras de TiO₂ Crescidas sobre Substrato de GaAs

Uma série de oito amostras foram preparadas depositando dióxido de titânio (TiO₂) sobre substratos de arseneto de gálio (GaAs), sendo posteriormente submetidas à análises de difração de raios X e microscopia Raman. Quanto aos substratos de arseneto de gálio, foram utilizados GaAs (100) *n* e GaAs (311)B *n*.

No processo de deposição do TiO₂ sobre GaAs foram usadas duas técnicas: a deposição por laser pulsado (PLD - *Pulsed Laser Deposition*) e a deposição por *sputtering*. Na deposição por PLD, utilizou-se uma fonte com laser de comprimento de onda $\lambda = 248$ nm com pulso de duração de 20 ns e taxa de repetição de 10 Hz. Na deposição por *sputtering*, o alvo (TiO₂) foi mantido em uma atmosfera de argônio (Ar) puro e o substrato de GaAs foi montado em um suporte giratório, mantendo baixa velocidade de giro. A temperatura do substrato GaAs foi mantida em 500 °C durante a deposição do TiO₂, tanto na técnica de *sputtering* quanto na técnica de PLD. Quatro amostras foram preparadas conforme indica a Figura 4.17 (a). Nestas, a estrutura TiO₂/GaAs passou por tratamento térmico, elevando-se a temperatura para 500 °C a uma taxa de 15 °C/s e mantida em 500 °C por 30 min. Outras quatro amostras foram preparadas conforme ilustrado em 4.17 (b). Neste caso, a estrutura In/TiO₂/GaAs, passou pelo mesmo tratamento térmico das amostras anteriores, porém o tratamento ocorreu depois da deposição de In sobre o TiO₂.

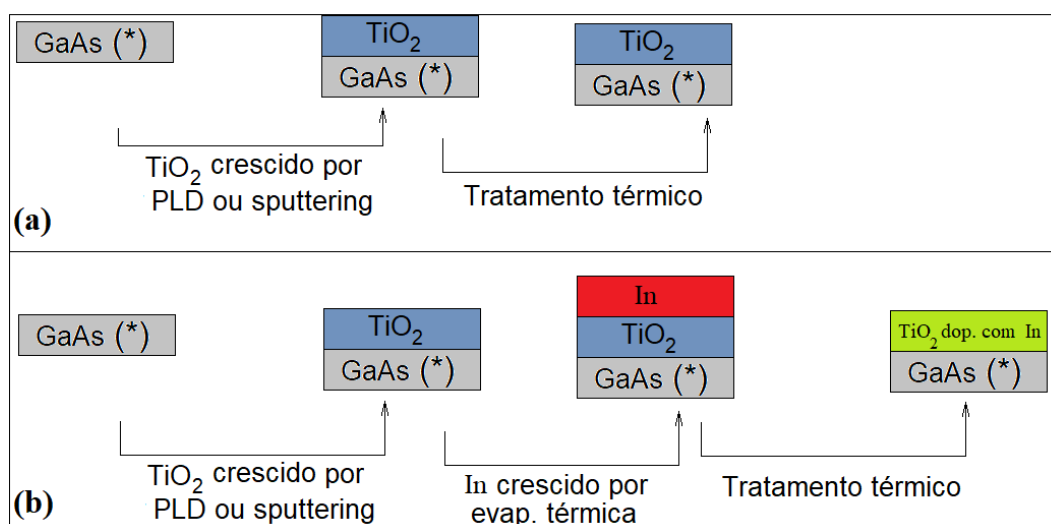


Figura 4.17: Desenho esquemático para preparação das amostras de estrutura TiO₂/GaAs e In/TiO₂/GaAs. Na figura, a representação GaAs(*) é usada para informar genericamente o substrato de GaAs, podendo ser de orientação cristalográfica (100) ou (311)B, onde B informa que a superfície é formada por átomos de As.

Através de análises de difração de raios X e microscopia Raman, foi analisado, nestas amostras, o processo de difusão do In através do filme de TiO₂, e como a organização cristalográfica

do filme é alterada com a presença do In. Estas amostras, cujas descrições complementares encontram-se na Tabela no Capítulo de Resultados, foram adquiridas de um grupo de pesquisadores da *National Center for Nanotechnology and Advanced Materials - Saudi Arabia*.

4.10 Barreira Schottky PANi e Alumínio

A barreira Schottky entre PANi e alumínio (Al) é um fenômeno físico já conhecido, mostrando comportamento de um diodo retificador com tensão de disparo em $\sim 2,85$ V [88]. Fitas de PANi obtidas conforme descrito na seção 4.4.3, foram utilizadas na preparação de amostras como indica a Figura 4.18, de maneira a obter um dispositivo cujos contatos elétricos sejam Al/PANi/GaIn.

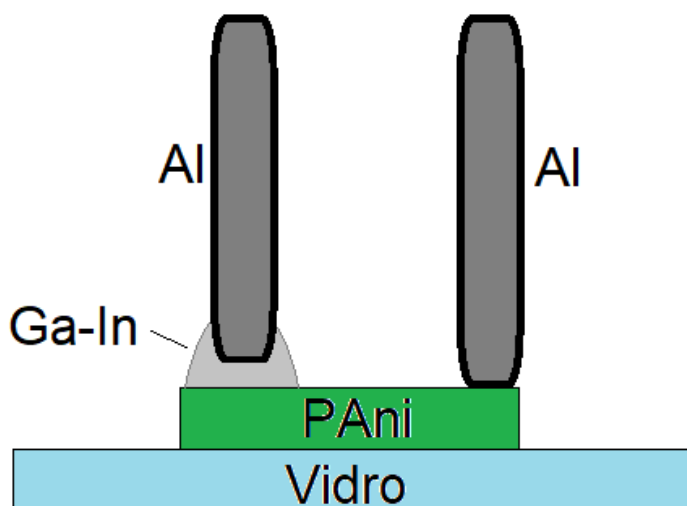


Figura 4.18: Contato Schottky entre PANi e Al

Uma série de quatro amostras foram preparadas com fitas de PANi com $900 \mu\text{m}$ de largura e níveis diferentes de dopagem, sendo a dopagem realizada com H_2SO_4 de concentração $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A variação da dopagem foi controlada através do tempo de imersão da amostra na solução ácida. Posteriormente, preparou-se outra série de três amostras com nível de dopagem fixo, e larguras de 140 , 300 e $2000 \mu\text{m}$. O objetivo destas amostras é avaliar o efeito retificador na barreira Schottky PANi/Al, adotando a liga GaIn como o outro contato elétrico com a PANi.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Síntese da PANi

Após a realização dos procedimentos destacados no capítulo sobre Procedimentos Experimentais, obteve-se como produto final a PANi no estado de oxidação base esmeraldina (BE) e a PANi diluída em ácido fórmico (CH_2O_2).

A PANi diluída em ácido fórmico constitui o polímero pronto para o crescimento de filmes finos com a utilização da técnica *spin-coating*. Este polímero apresenta boa aderência, tanto em substratos de vidro, quanto de silício sendo que, neste último, é necessário a remoção de possíveis camadas de óxidos SiO_2 , presentes na superfície do Si, para que ocorra a deposição.

Após o processo de síntese, utilizava-se sempre as medidas de espectroscopia Raman, no sentido de comparar o espectro da PANi obtida com resultados já existentes na literatura. Esse procedimento realizado com a PANi ainda no estado de oxidação BE, possibilita verificar a presença de possíveis contaminantes no polímero sintetizado. A Figura 5.1 mostra o espectro Raman deste polímero, o que está em perfeito acordo com a literatura [89]. Medidas de difração de raios X foram também realizadas corroborando com resultados já publicados [90].

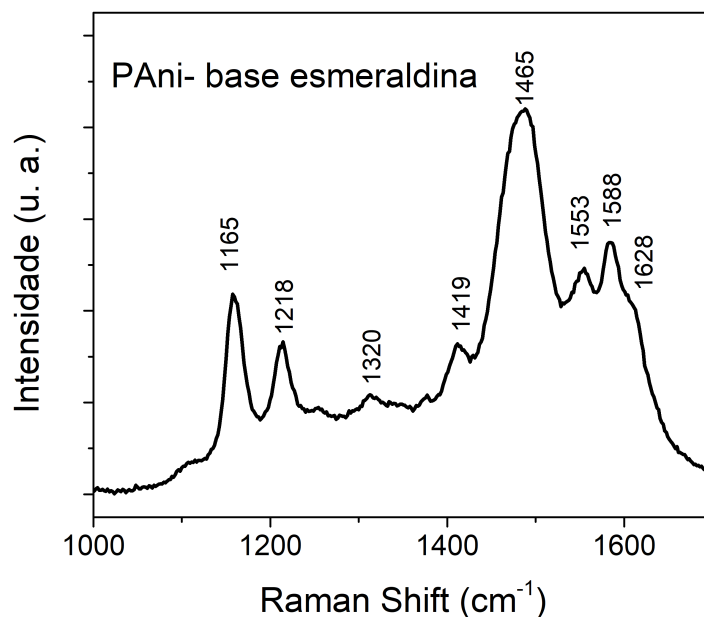


Figura 5.1: Espectro Raman da PANi no estado de oxidação BE obtida pelo método químico.

Na Figura 5.1, é possível ver a banda em 1628 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C–C. Observando a diminuição do Raman Shift, podemos ver, em 1588 cm^{-1} , a banda que caracteriza a elongação do anel quinóide; em 1465 cm^{-1} , a banda mais destacada do espectro que corresponde ao estiramento C=N; a banda em 1412 cm^{-1} , que é referente ao estiramento da ligação C–C do anel quinóide; o número de onda 1218 cm^{-1} , refere-se ao estiramento da ligação C–N, a banda em 1218 cm^{-1} característica ao estiramento da ligação C–N, e a banda em 1165 cm^{-1} , característica à deformação C–H quinóide [89,91,92]. As banda em 1553 e 1320 cm^{-1} são, respectivamente, referentes ao estiramento das ligações C=N e C–C presentes no segmento quinóide, enquanto que a banda em 1419 cm^{-1} refere-se à ligação C–C [93,94].

A cristalinidade é um fator importante a ser observado na PANi, pois um sistema mais ordenado pode exibir melhores propriedades condutoras [95], o que é importante para desenvolvimento de determinados dispositivos. As polianilinas apresentam, geralmente, caráter semicristalino com duas fases: a cristalina, que é a fase onde as cadeias poliméricas são paralelas, compondo uma matriz compacta; e a fase amorfa em que as cadeias não apresentam paralelismo [96]. Quanto à difração de raios X, a PANi no estado base esmeraldina apresenta picos de difração em $2\theta = 10, 15, 20, \text{ e } 25^\circ$ [90]. Em 5.2, estão representados os difratogramas obtidos em geometria de baixo ângulo com $\theta = 2^\circ$, para a PANi convencional e para a PANi modificada (PANi-C-dots-HCl); sendo esta última sintetizada com pontos quânticos de carbono (*carbon dots*) presentes no ácido clorídrico utilizado no processo de síntese. Para realização destas medidas, a PANi em forma de pó foi prensada sobre uma fita dupla-face que encontrava-se colada em uma lâmina de vidro. O resultado da difração desta fita é mostrado no gráfico em azul.

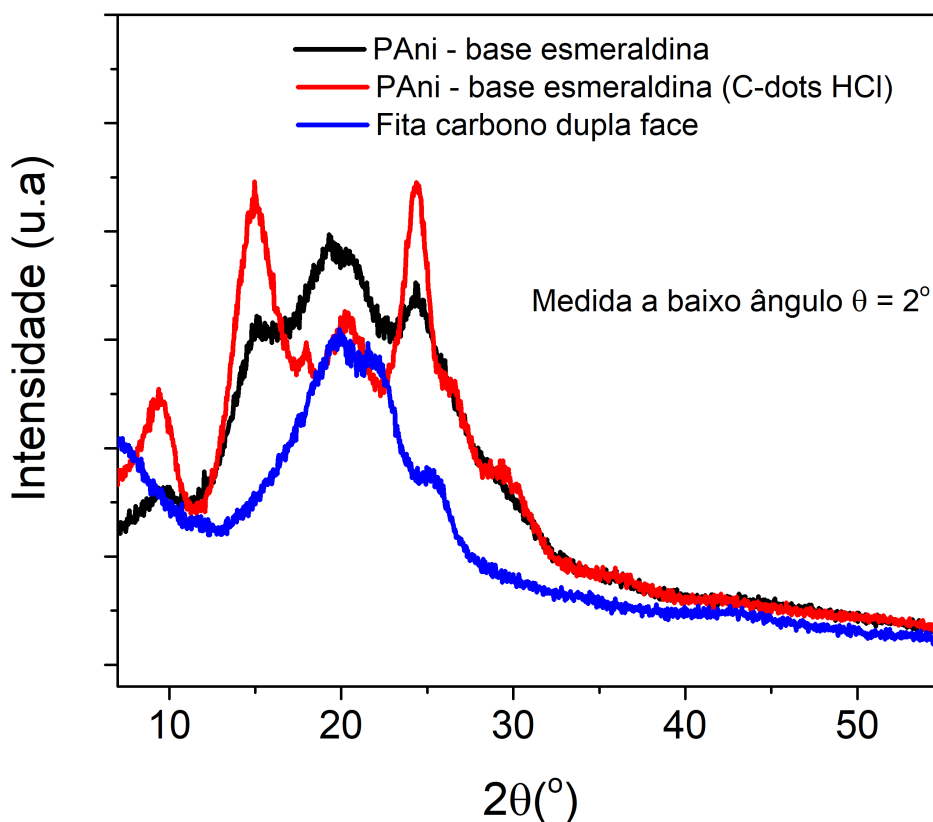


Figura 5.2: Difração de raios X em geometria rasante para a PANi BE e PANi modificada (PANi-C-dots-HCl). O gráfico o apresenta ainda, apenas para efeito de comparação, o difratograma da fita dupla face usada nas medidas.

Utilizando a fórmula de Scherrer [97] dada pela Equação 5.1

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.1)$$

onde D_{hkl} representa o tamanho do cristalito de orientação (hkl); $\lambda = 0,154$ nm é o comprimento de onda da radiação K_{α} (Cu) proveniente do feixe de raios X; β é a largura à meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg, calculou-se o tamanho dos cristalitos para o ângulo de melhor espalhamento ($2\theta = 25^{\circ}$), obtendo os tamanhos de ~ 70 e ~ 60 Å para a PANi convencional e a PANi modificada (PANi-C-dots-HCl), respectivamente. Embora os cristalitos da PANi-C-dots-HC tenham apresentados menor tamanho, os difratogramas mostram que esta é a PANi com maior tendência cristalográfica quando comparada à PANi convencional, o que é notado pela intensidade relativa dos picos em $2\theta = 15$ e 25° .

5.2 Processo de Fotolitografia: Obtenção das Fitas de PANi

Para o desenvolvimento de dispositivos a litografia é uma técnica indispensável em filmes finos. Quando esses filmes são constituídos de materiais orgânicos, ocorre uma dificuldade acentuada para a realização de processos fotolitográficos, devido ao fato da maioria dos fotorresistes e as soluções utilizadas na etapa de revelação serem também materiais orgânicos. É por este motivo que, conforme já discutido nos procedimentos experimentais, grande ênfase foi dada ao processo de fotolitografia em filmes de PANi.

A Figura 5.3 mostra filmes de PANi desdopado (de coloração azul) e dopado (coloração verde) com ácido sulfúrico. No caso da PANi, a coloração verde é um indicativo de aumento de condutividade enquanto que cor azulada indica que o filme é de baixa condutividade com comportamento de materiais isolantes. A condutividades elétrica nestes filmes depositados sobre substratos de vidro variou de $0,03$ a $1,43 (\Omega\text{cm})^{-1}$ apresentando, portanto, características de materiais semicondutores.

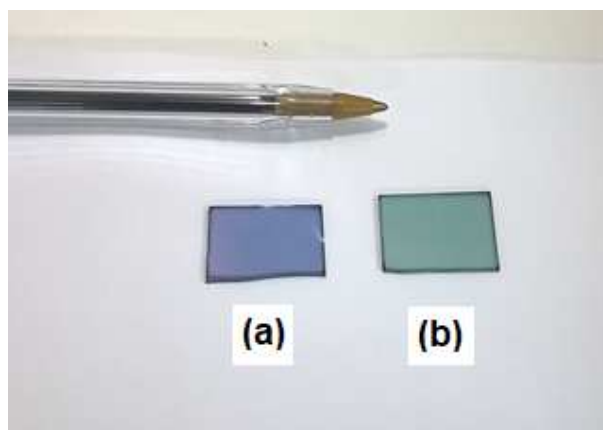


Figura 5.3: Filmes de PANi depositados sobre vidro com utilização da técnica *spin-coating*. (a) Filme desdopado, e (b) filme dopado com ácido sulfúrico.

Com a realização de processos litográficos sobre filmes de vidro, foi possível obter fitas com largura mínima de $25 \mu\text{m}$. A Figura 5.4 (a) refere-se a uma amostra que tem o Si como substrato. A parte mais escura é bicamada Fotorresiste/PANi e a parte clara o fotorresiste já foi removido, restando apenas a camada de PANi. Em 5.4 (b) está a Pani litografada em substrato de vidro, com fitas de larguras 200 e $300 \mu\text{m}$. Nesta última figura, a diferença de cores nas fitas deve-se à região dopada e não dopada.

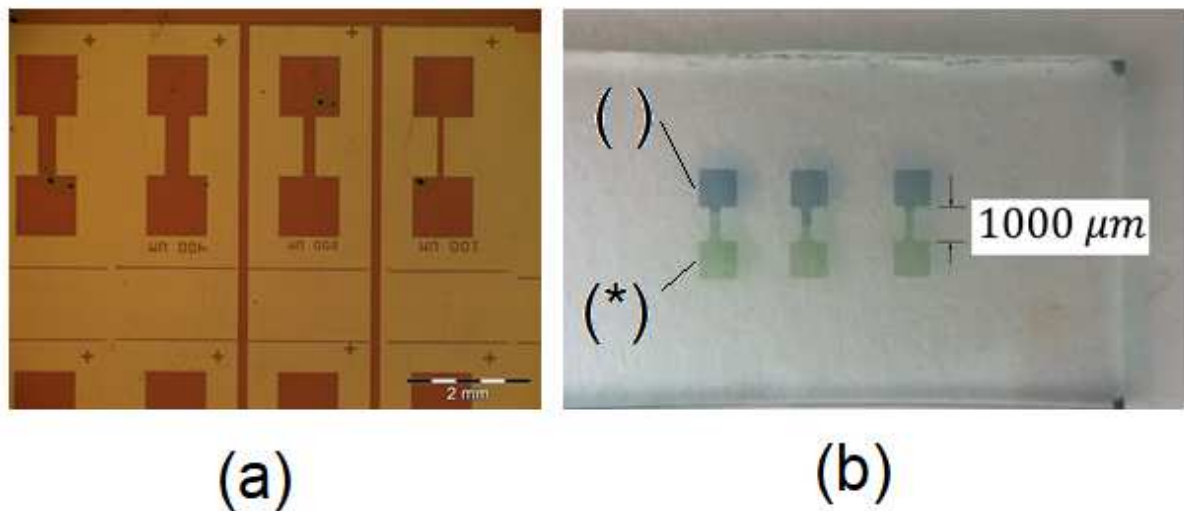


Figura 5.4: Processos de fotolitografia realizados sobre PANi crescida sobre substrato de Si e substrato de vidro. (a) PANi sobre Si; na parte escura está a bicamada Fotorresiste/PAni, e parte clara apenas camada de PANi. (b) Fitas de PANi com largura de 200 e 300 μm , onde a parte da fita com a cor indicada por (*) representa região dopada, e a cor indicada com (·) representa região não dopada.

Conforme discutido na seção 4.4.1, as fitas de PANi foram inicialmente preparadas com o objetivo de estudar o efeito retificador, proporcionado pelas regiões com diferentes níveis de dopagem. Nestas amostras, foram preparados contatos elétricos com a utilização da liga Ga-In (gálio-índio) sobre fitas obtidas, conforme mostram as Figuras 5.4 (b) e 4.11 (d).

Foram preparadas, também, amostras cujos contatos elétricos Ga-In foram substituídos por filmes de Au (ouro), conforme mostrado na Figura 5.5. Neste caso litografava-se primeiro os contatos elétricos de Au e, em seguida, as fitas de PANi.

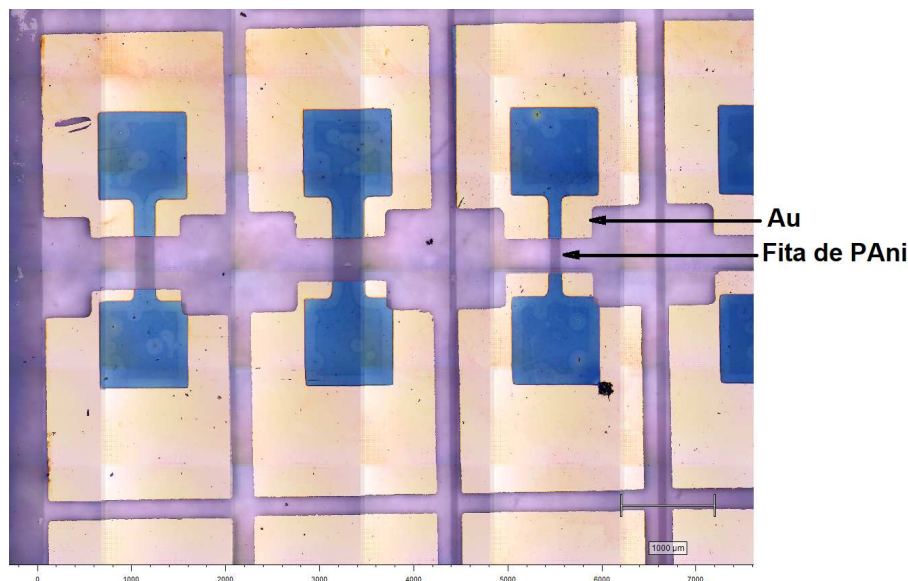


Figura 5.5: Fitas de PANi litografadas sobre substrato de vidro, utilizando ouro para contatos elétricos.

As medidas elétricas de corrente em função da tensão mostradas na Figura 5.6, foram realizadas nas amostras de fitas de PANi possuindo regiões com diferentes níveis de dopagem. Estas medidas não revelaram efeito retificador; seja com a utilização dos contatos elétricos de Ga-In ou Au.

O fato do efeito retificador não ter sido verificado nas medidas elétricas destas amostras se deve, provavelmente, à falta de controle mais rigoroso do nível de dopagem entre as duas regiões de alta e baixa dopagem da fita de PANi, cuja região de alta dopagem era realizada através da imersão de parte da fita em ácido sulfúrico de concentração $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$.

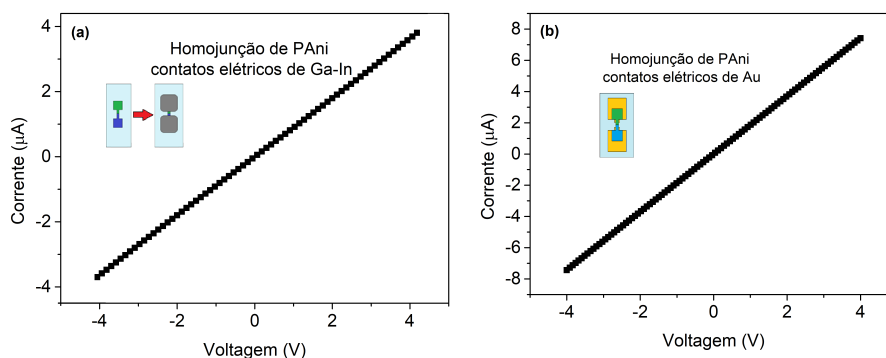


Figura 5.6: Medidas de corrente *versus* tensão para verificação de efeito de retificação da homojunção das fitas de PANi com diferentes níveis de dopagem. Em (a) os contatos elétricos foram feitos com a liga Ga-In, e em (b) utilizou-se filmes de Au.

Os resultados de microscopia Raman realizados sobre as fitas litografadas, mostraram que o processo de fotolitografia não altera as propriedades químicas da PANi. A Figura 5.7 mostra

o espectro Raman gerado por um filme de PANi crescido sobre vidro, e outro obtido de uma fita que passou por todo processo de fotolitografia descrito na secção 4.4 mostrando, portanto, a coincidência dos picos para os dois espectros.

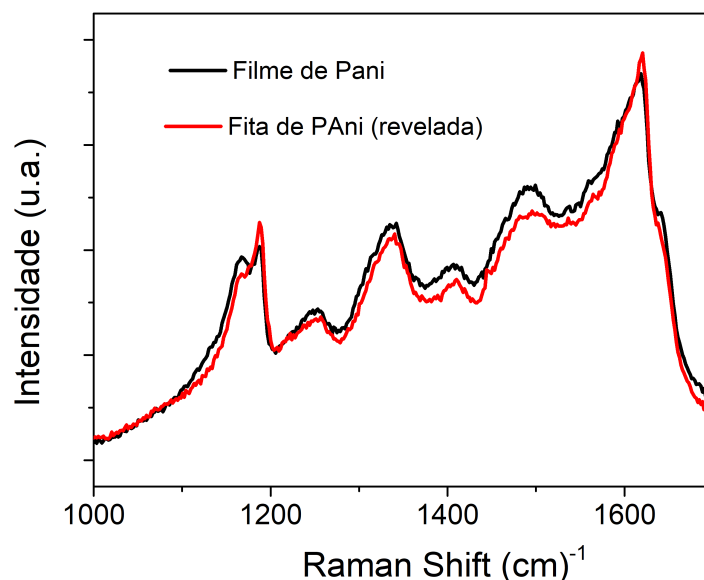


Figura 5.7: Espectro Raman obtido de um filme de PANi crescido sobre vidro (em preto), e de uma fita que passou por todo processo de fotolitografia (em vermelho).

5.3 Diodo Schottky com Fitas de PANi

Utilizando fitas de PANi litografadas em substrato de vidro, fizemos uma junção Al/PAni, obtendo, portanto, um diodo Schottky não convencional, onde o contato ôhmico com a PANi foi realizado com liga de gálio-índio (Ga-In), conforme o esquema da Figura 5.8. As fitas foram litografadas em forma de retângulo com dimensões ($1000 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$) sendo 90 nm, a espessura do filme que as originou. As fitas de PANi foram imersas em ácido sulfúrico H_2SO_4 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ por um intervalo de tempo de 60 s, para que o processo de dopagem fosse realizado.

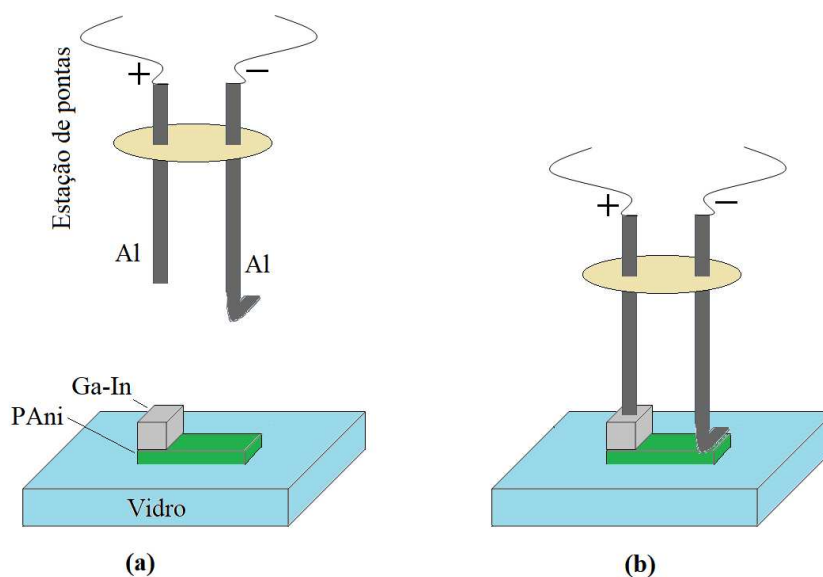


Figura 5.8: Esquema do diodo Schottky de PAni/Al, onde a liga Ga-In é usada para fazer contato ôhmico com a PAni.

Observando as curvas de corrente elétrica em função da tensão (I versus V) deste dispositivo, foi possível obter parâmetros eletrônicos do diodo Schottky, tais como fator de idealidade n , corrente reversa de saturação I_0 e altura de barreira ϕ_b .

Inicialmente, através das medidas mostradas no gráfico da Figura 5.9 foi, verificado que de liga Ga-In forma contato ôhmico com a PAni. A condição necessária para que o contato ôhmico seja formado, neste caso, deve-se ao fato da função trabalho da liga ser maior que a função trabalho da PAni. Em seguida, utilizando o dispositivo, cujo esquema é mostrado na Figura 5.8, realizou-se medidas ($I \times V$) ligando o positivo da fonte ao contato Ga-In e o negativo no Al, estabelecendo, portanto, a polarização direta do diodo.

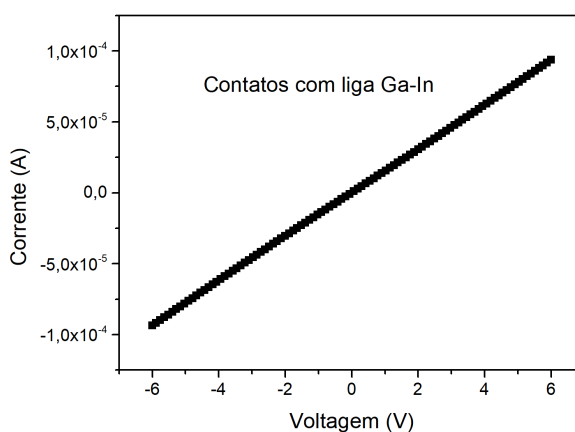


Figura 5.9: Verificação do contato ôhmico entre PAni e a liga de gálio-índio.

A área de cobertura dos contatos, no caso Ga-In/PAni, foi realizada de tal forma a cobrir sobre a fita, um retângulo com dimensões ($300 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$). Esse contato deve ser feito de tal maneira, que a ponta proveniente da fonte seja capaz de tocar apenas a liga Ga-Al sem tocar no filme de PAni. Para o contato entre a PAni e o Al, utilizou-se um eletrodo de Al com pureza 99,99% e 0,6 mm de diâmetro com dobradura na extremidade, conforme sugere a Figura 5.8 (a). Devido ao diâmetro e à maneira como o contato foi estabelecido entre Al e PAni, considerou-se a área de contato como sendo um retângulo de ($10 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$). Para realizar as medidas elétricas, as pontas provenientes da estação eram movidas na direção vertical, tocando a amostra conforme o esquema 5.8 (b). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, variando a tensão entre -4 e +4 V, tomando sempre a distância de $300 \mu\text{m}$ entre os contatos.

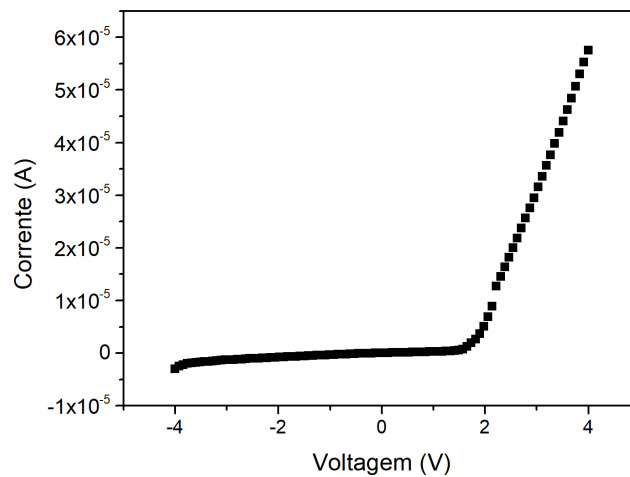


Figura 5.10: Medida da corrente elétrica no diodo de PAni em função da tensão aplicada no sentido de polarização direta.

A curva assimétrica representada na Figura 5.10 mostra o efeito retificador do dispositivo na heterojunção PAni/Al. A característica da corrente nesta junção metal/Pani deve-se ao efeito da emissão termoiônica [98]. Nesse caso, a relação I versus V pode ser obtida da equação de densidade de corrente

$$J = J_0 e^{\frac{eV}{nkT}} \quad (5.2)$$

em que e representa a carga do elétron, n é o fator de idealidade, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. A densidade de corrente reversa de saturação é dada por $J_0 = I_0/A$, sendo A a área efetiva do contato PAni/Al.

Para calcular a altura de barreira ϕ_b podemos recorrer à equação de Richardson [99],

$$J_0 = A^* T^2 e^{-e\phi_b/kT} \quad (5.3)$$

onde A^* é a constante de Richardson, e para o elétron livre vale

$$A^* = 120 \frac{A}{k^2 cm^2} = 1,2 \times 10^6 \frac{A}{k^2 m^2}.$$

O fator de idealidade pode ser obtido experimentalmente das medida de $I \times V$ através da equação

$$n = \frac{(e/kT)}{\frac{d \ln J}{dV}} \quad (5.4)$$

Considerando o efeito de corrente termoiônica na junção PAni/Al [98], podemos obter a densidade de corrente reversa de saturação J_0 , a partir do ajuste linear da curva $\ln J$ versus V referente ao diodo, conforme mostrado na Figura 5.11. Assim sendo, a partir da linearização, faz-se a extrapolação para $V = 0$, obtendo portanto o valor de J_0 .

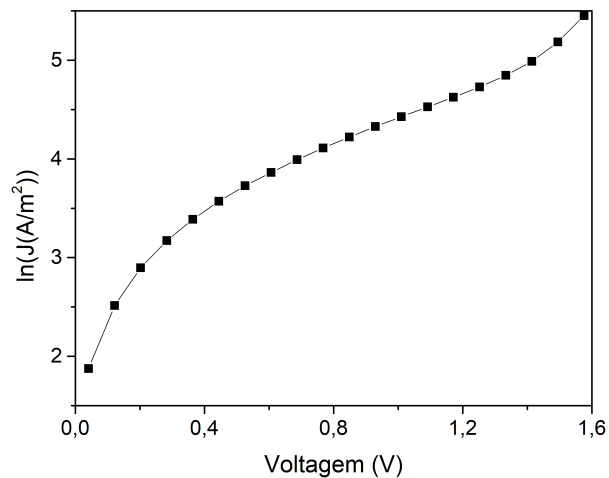


Figura 5.11: Logaritmo da densidade de corrente em função da tensão.

A partir do parâmetro J_0 e da Equação 5.3, obtém-se o potencial de barreira ϕ_b . Este procedimento permitiu, portanto, obter os resultados sumarizados na Tabela 5.1. Nestas amostras, as fitas foram dopadas por intervalos de tempo de 5, 20, 60 e 100 s, mantendo a largura de 300 μm .

Tabela 5.1: Características do diodo Schottky Al/PAni/Ga-In desenvolvido com fitas de PAni.

<i>Tempo de dopagem (s)</i>	$J_0(A/cm^2)$	n	$\phi_b(eV)$
5	$4,72 \times 10^{-4}$	4,87	0,617
20	$5,01 \times 10^{-4}$	6,55	0,616
60	$9,68 \times 10^{-4}$	9,60	0,599
100	$4,07 \times 10^{-4}$	4,12	0,621

Estes resultados obtidos de barreira Schottky com utilização de fitas de PAni litografadas em vidro, apresentam-se como possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos. Acreditamos que o aprimoramento da técnica, no sentido de litografar filmes de polianilina com dimensões planares da ordem de nm, poderá revelar novos efeitos, abrindo possibilidades para novas aplicações.

5.4 Experimento de *Spin Pumping* através da Ressonância Ferromagnética (FMR)

Nesta secção será apresentado e discutido um estudo sobre o transporte eficiente de *spin* na polianilina. Os resultados obtidos foram publicados no jornal Physical Review B, com título *Efficient spin transport through polyaniline*. O estudo consiste no transporte de spins na PAni através da confecção de uma heteroestrutura formada por YIG/PAni/Pt crescida sobre substrato de GGG, conforme pode ser visto na Figura 5.12.

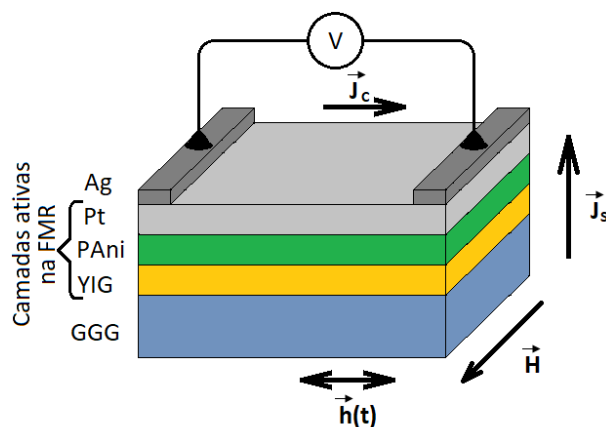


Figura 5.12: Esquema completo das amostras utilizadas para o experimento de ressonância ferromagnética. Figura adaptada da ref. [10]

Através do bombeamento de uma corrente pura de *spin* gerada por ressonância ferromagnética de microondas no filme de YIG, foi possível estudar o transporte de uma corrente pura de

spin na camada de PANi, que seguia sendo injetada na camada de Pt. Por fim, nos extremos do filme de Pt foi medida uma tensão dc, proveniente de uma corrente de carga. A corrente de carga medida nas extremidades do filme de platina consiste, portanto, no fenômeno físico denominado efeito Hall de spin inverso, definido neste caso, como a conversão de uma corrente de *spin* numa corrente de carga na camada de Pt.

Estas amostras foram preparadas sobre uma camada de YIG de espessura $6 \mu\text{m}$ já crescida sobre um substrato de GGG com as dimensões $(3,0 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm})$. Com o objetivo de verificar o transporte de spin através do filme de PANi, preparou-se várias amostras variando a espessura e o nível de dopagem do filme de polianilina. A espessura do filme de Pt foi afixado em 10 nm para todas as amostras e, para fazer os contatos elétricos, depositou-se nas extremidades deste filme dois eletrodos de Ag, com dimensões de $(400 \mu\text{m} \times 1,5 \text{ mm} \times 200 \text{ nm})$. A Figura 5.12 mostra o campo magnético estático \vec{H} , o campo de microondas $\vec{h}(t)$ e a corrente de spin \vec{J}_s que surge em decorrência do efeito de spin pumping.

Antes de apresentar a discussão sobre o experimento de microondas, serão mostrados os resultados de medidas elétricas, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman, realizadas com as amostras, para só depois submetê-las ao processo de ressonância ferromagnética.

Para que as medidas de tensão sejam feitas adequadamente e, conseqüentemente, o ISHE seja verificado, é preciso garantir que os contatos elétricos utilizados nas medidas de corrente de carga sejam ôhmicos. Esta verificação foi realizada com a utilização do método de quatro pontas, a partir do qual obteve-se os resultados mostrados na Figura 5.13.

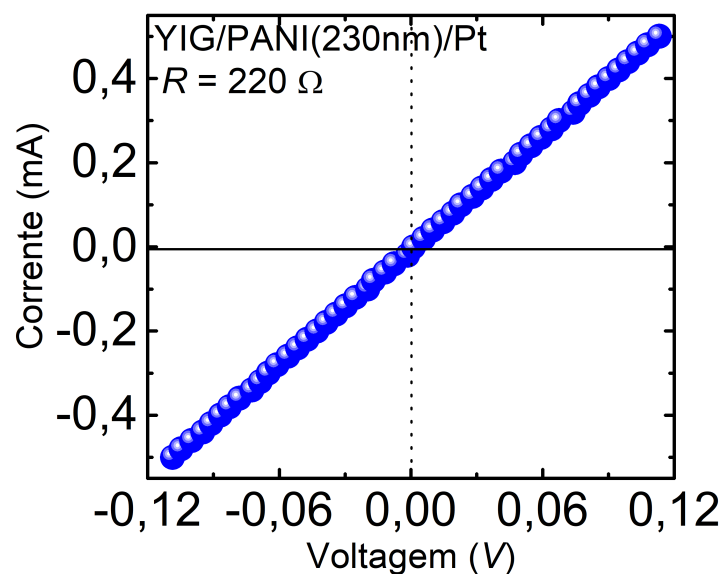


Figura 5.13: Corrente em função da diferença de potencial obtida na tricamada YIG/PANI/Pt filme de PANi sobre YIG, obtida pelo método de quatro pontas.

A dependência linear de $I \times V$, apresentada na Figura 5.13, mostra que os eletrodos de Ag em contato com o filme de Pt são adequados para a realização dos contatos elétricos.

As três primeiras colunas da Tabela 5.2 são referentes a filmes PANi depositados sobre Si. Esses filmes foram crescidos pela técnica de *spin-coating*, mantendo a rotação do spinner por intervalo de tempo de 60 s.

Tabela 5.2: Resistência e resistividade medidas nas estruturas PANi/Si e PANi/Pt

t_{PANi} (nm)	R_{PANi} (k Ω)	ρ_{PANi} (Ωcm)	$R_{\text{PANi/Pt}}$ (k Ω)	$\rho_{\text{PANi/Pt}}$ ($10^{-3}\Omega\text{cm}$)
137 ± 12	$146,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,90 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,01$
180 ± 9	$120,0 \pm 0,1$	$1,08 \pm 0,06$	$4,20 \pm 0,04$	$2,40 \pm 0,02$
230 ± 14	$80,00 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,07$	$0,220 \pm 0,005$	$0,13 \pm 0,01$
300 ± 12	$35,00 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,04$

Nessa técnica, a espessura do filme é função da velocidade angular do spinner. Sendo assim, para rotações específicas, cresceu-se várias amostras, as quais foram submetidas a medidas de perfilometria, medindo suas respectivas espessuras, produzindo o resultado mostrado no gráfico da Figura 5.14, que funciona como uma calibração (*espessura \times rotação*). Com esta calibração, basta determinar a velocidade do spinner para produzir uma camada com a espessura desejada. Este procedimento permitiu obter os dados da primeira coluna da Tabela. Usando o método de quatro pontas, realizou-se medidas para verificar a resistividade da bicamada PANi/Si, obtendo valores na faixa de 0,70 a 1,08 Ωcm (ver Tab. 5.2), ou seja, esses filmes de PANi apresentam condutividades na faixa de 0,93 a 1,43 (Ωcm)⁻¹ que são valores típicos de semicondutores dopados, e estão portanto conformidade com a literatura [20].

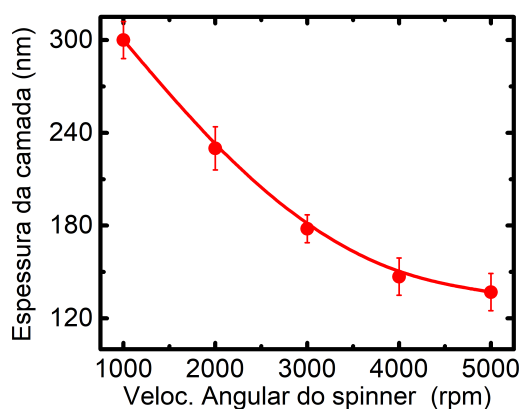


Figura 5.14: Medidas de espessura em função da velocidade de rotação do spinner, para obter curva de calibração de filmes de Pani, depositados sobre Si.

As resistências elétricas apresentadas na segunda coluna da Tabela 5.2, foram obtidas de amostras cujos substratos possuem área ($1,5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$), ou seja, a mesma superfície dos substratos de GGG utilizados nas amostras submetidas a FMR. A distância entre os contatos elétricos de Ag foram dispostos nas extremidades do filme, mantendo uma distância de $2,6\text{ mm}$ um do outro. As duas últimas colunas da Tabela são resultados das amostras com estrutura YIG/PAni/Pt, usadas no experimento de FMR.

Ao observar os resultados da Tabela 5.2, notamos que a resistência para a tricamada YIG/PAni/Pt varia de $0,220$ a $4,20\text{ k}\Omega$. Como essa resistência foi medida através dos eletrodos apoiados sobre a camada de Pt, esperava-se obter uma resistência menor ou igual aos valores típicos obtidos para um filme de Pt com as mesmas dimensões, pois sabe-se que a resistência elétrica medida para uma camada de Pt com dimensões ($10\text{ nm} \times 1,5\text{ mm} \times 3,0\text{ mm}$) é de poucas centenas de ohms. Por esse motivo, fez-se um estudo da rugosidade no sentido de verificar se esta exerce alguma influência na resistência elétrica do filme de platina.

A Figura 5.15 mostra imagens de microscopia de força atômica (a) tridimensional de um filme de PAni da estrutura GGG/YIG/PAni_(180 nm), e (b) bidimensional de um filme de Pt da estrutura GGG/YIG/PAni_(180 nm)/Pt_(10 nm). Destas imagens, podemos concluir que a rugosidade do filme de PAni, com espessura de 180 nm , determina a rugosidade do filme de Pt com espessura de 10 nm , ou seja, o filme de Pt terá a sua rugosidade influenciada pelo relevo da superfície do filme de PAni.

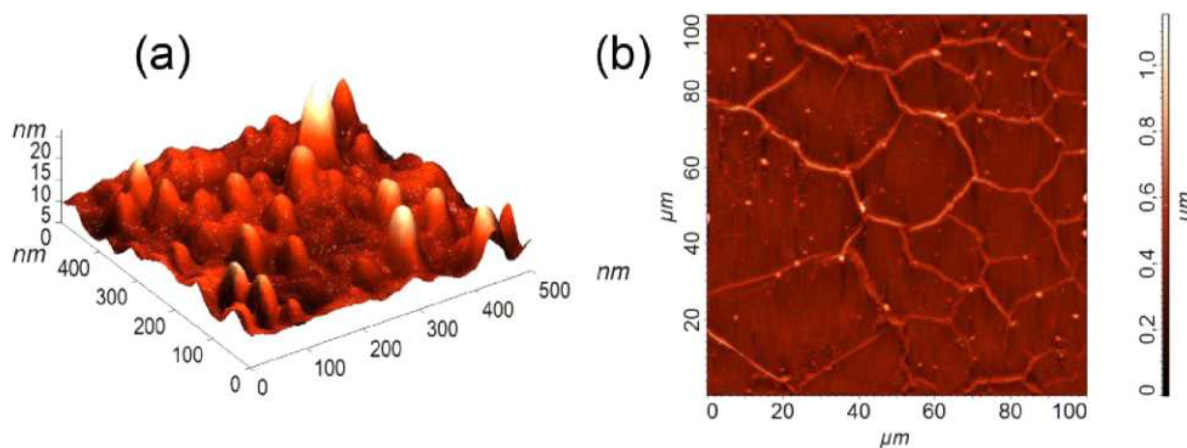


Figura 5.15: Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Em (a) é mostrada a superfície da camada de PAni quando crescida sobre YIG, e em (b) tem-se a imagem bidimensional da superfície de Pt presente na estrutura YIG/PAni/Pt.

As linhas mais claras (regiões de alturas mais elevadas da amostra), mostradas na Figura 5.15 (b), delimitam regiões do filme de Pt depositado sobre a PAni, proporcionando uma espécie de descontinuidade do filme. Esta descontinuidade contribui para o aumento da resistência

elétrica do filme de Pt.

A Figura 5.16 mostra, em (a), o gráfico da rugosidade média quadrática em função da espessura do filme de PANi; e em (b), a resistência elétrica da tricamada YIG/PANi/Pt em função, também, da espessura da camada de PANi. O que pode ser verificado nestes gráficos é a relação de proporcionalidade direta da rugosidade com resistência elétrica, mostrando também que a espessura de 180 nm do filme de PANi é a que proporciona maior rugosidade e, conseqüentemente, maior resistência elétrica dentre os tipos de amostras preparadas.

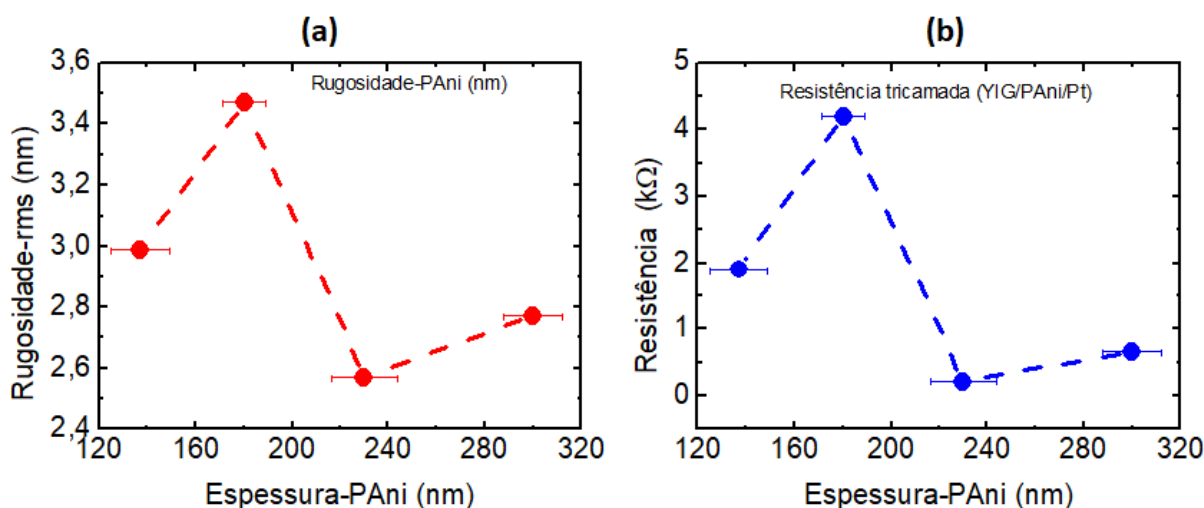


Figura 5.16: Resultados do estudo da rugosidade e resistência elétrica em função da espessura da camada de PANi.

Além das medidas elétricas e de rugosidade, as amostras foram submetidas a medidas de microscopia Raman com a utilização do laser de comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$. Foram realizadas as medidas no filme de YIG da YIG_(6 μm)/GGG, no filme de PANi da estrutura PANi/Si, e no filme de PANi da estrutura PANi/YIG_(6 μm)/GGG, cujos espectros são mostrados, respectivamente, de baixo para cima, na Figura 5.17. Os espectros mostram que, ao realizar a deposição da PANi sobre o YIG/GGG, ocorreu apenas deposição física, uma vez que nenhuma nova ligação química surgiu no espectro superior; ou seja, os picos presentes no espectro mostrado em (c), referente à PANi/YIG/GGG, é uma soma dos picos obtidos para o YIG/GGG mostrados em (a), com os picos relacionados à PANi pura mostrados em (b). Deve ser observado que o espectro onde, está sendo considerado da PANi pura é, na verdade, de um filme de PANi sobre Si. A vantagem de usar o Si é que na faixa de número de onda (Raman Shift) utilizando o Si apresenta apenas um pico em 520 cm^{-1} , que pode ser removido de forma que todas os picos restantes serão referentes à assinatura da PANi.

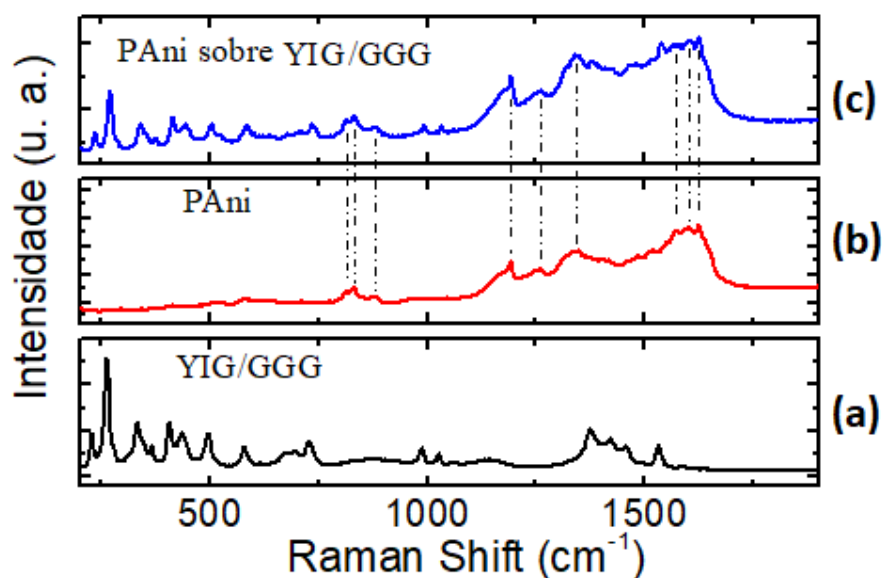


Figura 5.17: Espectro Raman ressonante referente (a) ao filme de YIG da estrutura $\text{YIG}_{(6\mu\text{m})}/\text{GGG}$, (b) ao filme de PANi da estrutura PANi/Si, e à camada de PANi da estrutura PANi/ $\text{YIG}_{(6\mu\text{m})}/\text{GGG}$.

Depois de feitas as medidas citadas até aqui nesta secção, realizou-se as medidas de FMR *spin pumping*, para observar o efeito Hall de *spin* inverso (ISHE) na estrutura YIG/PANI/Pt.

A realização das medidas de FMR foram motivadas por trabalhos já publicados sobre o efeito ISHE no material polimérico denominado PEDOT:PSS (*poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulphonate)*), disposto na estrutura PEDOT:PSS/YIG/GGG (ver Fig. 5.18), que mostra a conversão de corrente de *spin* em corrente de carga [8].

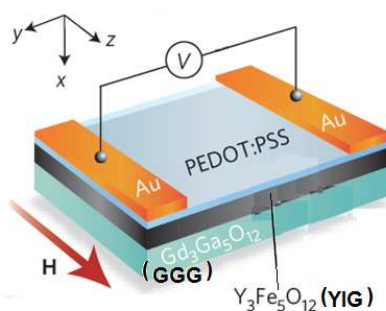


Figura 5.18: Representação esquemática da amostra utilizada para demonstrar o efeito Hall de *spin* inverso através do PEDOT:PSS. Figura adaptada da ref. [8]

O procedimento utilizado para mostrar o transporte de corrente de *spin* através do filme de PANi seguiu um procedimento similar ao utilizado para o PEDOT:PSS. Para o trabalho realizado nesta tese, não foi verificado o efeito Hall de *spin* inverso diretamente no polímero e, sim, na

camada de Pt que foi depositada sobre ele.

Em relação às análises de ressonância ferromagnéticas, inicialmente foram feitas medidas típicas de absorção de microondas por FMR, para camadas simples de $\text{YIG}_{(6\mu\text{m})}$, bicamadas $\text{YIG}_{(6\mu\text{m})}/\text{Pt}_{(10\text{nm})}$, bicamada $\text{YIG}_{(6\mu\text{m})}/\text{PAni}_{(137\text{nm})}$, e tricamadas $\text{YIG}_{(6\mu\text{m})}/\text{PAni}_{(137\text{nm})}/\text{Pt}_{(10\text{nm})}$. Nas medidas destas amostras, os campos $\vec{h}(t)$ e \vec{H} foram aplicados paralelos ao plano da amostra e perpendiculares entre si. As Figuras 5.19(a)-(d) mostram o comportamento das linhas de absorção de microondas por FMR para as estruturas YIG, YIG/Pt_(10nm), YIG/PAni_(137nm), e YIG/PAni_(137nm)/Pt_(10nm), respectivamente.

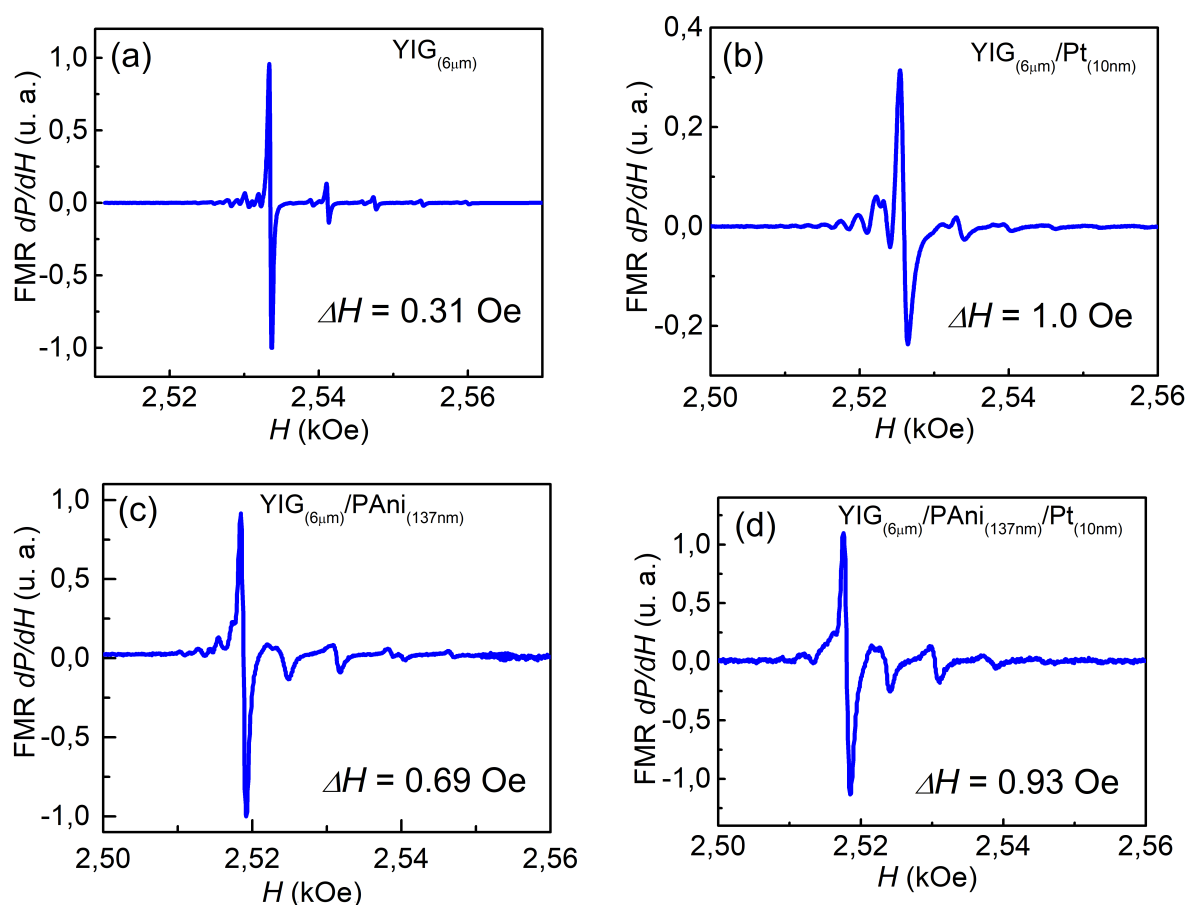


Figura 5.19: Derivada do espectro de absorção de microondas por FMR obtido das estruturas: (a) YIG, (b) YIG/Pt_(10nm), (c) YIG/PAni_(137nm), e (d) YIG/PAni_(137nm)/Pt_(10nm).

A linha mais intensa corresponde à frequência de ressonância do modo magnetostático uniforme. É importante observar que, quando a camada de PAni é introduzida na amostra, ocorre um alargamento de linha em todos os modos magnetostáticos e, enquanto a largura de meia altura para o $\text{YIG}_{(6\mu\text{m})}$ é de $\Delta H = 0,31$ Oe [38], os valores medidos para as amostras YIG/Pt_(10nm), YIG/PAni_(137nm), e YIG/PAni_(137nm)/Pt_(10nm), foram 1,0; 0,69 e 0,93 Oe, respectivamente. O aumento da largura de meia altura, que constitui-se o efeito de amortecimento,

deve-se ao fenômeno de bombeamento de spin que ocorre devido ao fato da corrente de *spin*, gerada no YIG, difundir-se numa camada constituída de metal pesado. Este efeito, conhecido na literatura, deve-se ao momento angular que segue para fora do filme de YIG [100].

Voltando a atenção para a Figura 5.12, percebemos que, com a aplicação do campo de microondas $\vec{h}(t)$, do campo magnético estático \vec{H} , e obedecendo aos procedimentos típicos de um experimento de ressonância ferromagnética, aparecerá uma corrente de carga no filme de Pt, caso exista o transporte de uma corrente de spin transversalmente ao filme de PAni, sendo, portanto, injetado na platina. De fato, ao submeter a amostra ao experimento de ressonância ferromagnética, uma tensão elétrica V_{ISHE} foi medida nos eletrodos de Ag (ver Figura 5.20), e essa tensão é resultado da corrente de cargas através do filme de platina. O gráfico mostra a diferença de potencial medido através dos eletrodos em contato com os extremos do filme de Pt em função do campo estático \vec{H} aplicado à amostra. De acordo com a teoria do efeito Hall de spin inverso, e o resultado mostrado na Figura 5.20, uma corrente de carga só poderá surgir no filme de platina, através do efeito Hall de *spin* inverso, ou seja, uma corrente de *spin* pura gerada no YIG (material ferromagnético), bombeado transversalmente ao filme de PAni (material orgânico) é injetado na platina (material metálico), onde ocorre a conversão de corrente de *spin* em corrente de carga que é verificada devido à diferença de potencial medida nos eletrodos de Ag em contato com as extremidades do filme de Pt.

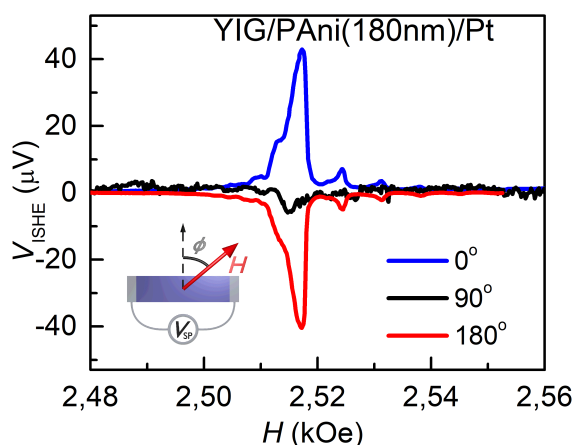


Figura 5.20: Resultado de ressonância ferromagnética referente a amostra YIG/PAni_(180nm)/Pt.

Nestas medidas, os campos $\vec{h}(t)$ e \vec{H} foram aplicados paralelos ao plano da amostra e perpendiculares entre si; além disso, \vec{H} foi colocado inicialmente em uma posição perpendicular ao segmento que une os dois eletrodos posicionados nos extremos da amostra, considerando, neste caso, que a posição ϕ da amostra em relação ao campo estático \vec{H} é $\phi = 0^\circ$. A partir desta configuração, outras medidas podem ser realizadas apenas girando a amostra, mudando, portanto, o valor de ϕ . A figura inserida no gráfico mostra a posição ϕ da amostra em relação ao campo estático \vec{H} . Note, através do gráfico, que para $\phi = 0^\circ$, a tensão mostrada com um

pico em coordenada positiva, define um sentido para corrente de carga, que passa a ter o sentido oposto quando $\phi = 180^\circ$. Outra informação passada pelo gráfico, e já prevista pela teoria, é que para $\phi = 90^\circ$, não aparece corrente de carga, pois nesse caso não haverá acúmulo de elétrons em quantidades diferentes nas proximidades dos eletrodos de Ag posicionados nas extremidades do filme de Pt.

Nesse trabalho, além de mostrar que a PANi é capaz de transportar corrente de *spin*, foi possível calcular também o comprimento de difusão dessa corrente através deste polímero, e concluir que, no processo de transporte de *spin* através da PANi, uma pequena parte é absorvida pelo próprio polímero, enquanto que grande parte é transportada até alcançar a camada de Pt que é um bom absorvedor de *spin*. Para isso, fez-se medidas do efeito Hall de *spin* inverso em heteroestruturas do tipo YIG/PAni/Pt, preparadas conforme o esquema da Figura 5.12. As amostras analisadas possuem as características:

- YIG_(6 μm)/Pt_(10 nm);
- YIG_(6 μm)/PAni_(112 nm)/Pt_(10 nm), amostra onde a camada de PANi foi fracamente dopada (dopagem por imersão em H₂SO₄ por 5 s);
- YIG_(6 μm)/PAni_(137 nm)/Pt_(10 nm), amostra onde a camada de PANi foi fortemente dopada (dopagem por imersão em H₂SO₄ por 20 s);
- YIG_(6 μm)/PAni_(180 nm)/Pt_(10 nm), amostra onde a camada de PANi foi fortemente dopada (dopagem por imersão em H₂SO₄ por 20 s);

nas quais os subíndices na nomenclatura das amostras representam as espessuras dos filmes.

As medidas de tensão V_{ISHE} , em função do campo magnético estático \vec{H} , são mostrados nas Figuras 5.21(a)-5.21(d). A Figura 5.21(b) mostra a tensão para uma amostra YIG/PAni_(112 nm)/Pt_(10 nm), cuja camada de PANi foi levemente dopada por ácido sulfúrico (dopagem por imersão durante 5 s), enquanto que em 5.21(c) e 5.21(d) são referentes às amostras YIG/PAni_(137 nm)/Pt_(10 nm) e YIG/PAni_(180 nm)/Pt_(10 nm) que foram fortemente dopadas (dopagem por imersão por 20 s).

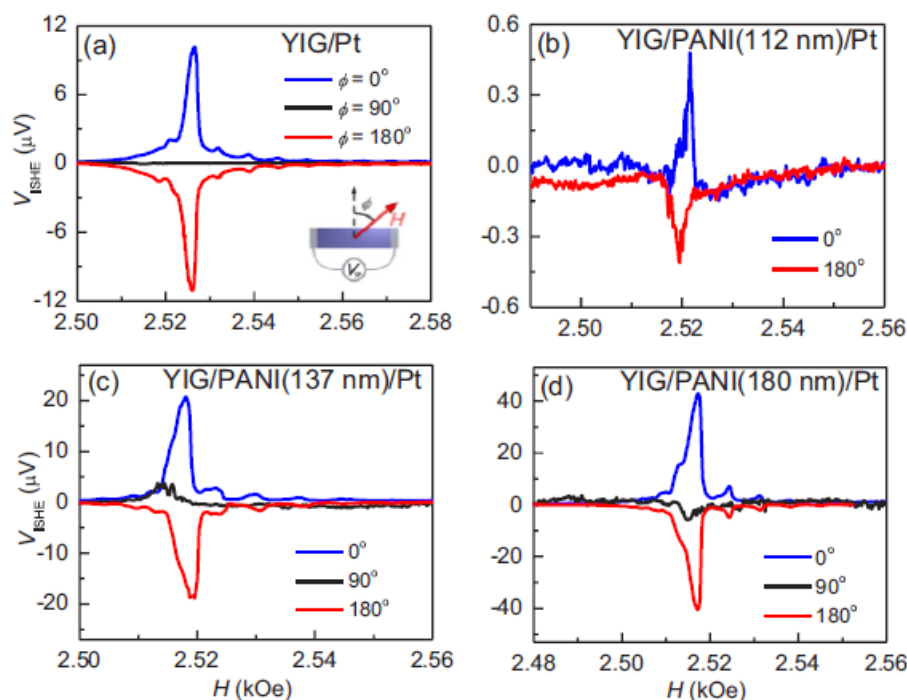


Figura 5.21: Resultado do efeito Hall de *spin* inverso em estrutura YIG/PAni e YIG/PAni/Pt com variação da dopagem e espessura da camada de PAni.

Podemos notar que os resultados obtidos para as amostras fortemente dopadas mostraram tensão ISHE de até 100 vezes o valor obtido para a amostra levemente dopada, o que leva à conclusão de que o nível de dopagem é um fator determinante para o transporte de corrente de spin através da PAni e, conseqüentemente, o processo de conversão de corrente de *spin* em corrente de carga na platina. Outra observação importante a ser feita aqui, é em relação ao alto valor de V_{ISHE} nos gráficos 5.21(c) e 5.21(d), quando comparado ao V_{ISHE} de 5.21(a). Esta diferença deve-se ao fato de que o filme de Pt depositado sobre a PAni é muito mais rugoso que o filme depositado diretamente sobre o YIG, conforme já destacado no início desta secção os resultados citados na Figura 5.16 mostram que a rugosidade contribui para o valor da resistência.

A Figura 5.22 reúne em um mesmo diagrama várias informações em função da espessura do filme de PAni utilizado nas estruturas de YIG/PAni/Pt levadas ao experimento de FMR para verificação do efeito Hall de *spin* inverso. Em círculos vermelhos está a tensão V_{ISHE} medida no efeito Hall de *spin* inverso, que segue comportamento similar aos valores calculados para a rugosidade-rms (em círculos azuis) dos filmes de Pt. Em círculos pretos, temos as medidas da corrente de carga I_{ISHE} obtida nos eletrodos de Ag, colocados nas extremidades do filme de Pt.

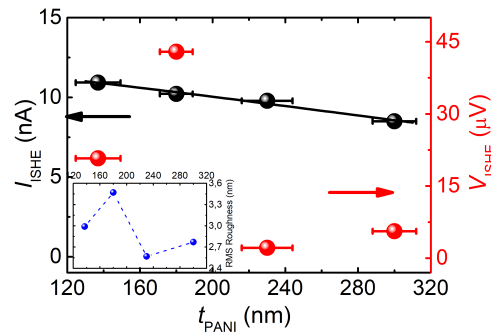


Figura 5.22: Corrente de carga em (círculos pretos), valor máximo da tensão $ISHE$ em (círculos vermelhos).

Esta corrente é obtida através da razão entre o máximo da tensão V_{ISHE} e a resistência elétrica já medida (ver Tab. 5.1). Como já foi visto nesta secção, a resistência está relacionada com a rugosidade do filme de platina depositado sobre a PANi. Sendo assim, conforme sugere as medidas, a corrente de carga apresenta um comportamento linear em relação à espessura do filme de PANi torna-se um parâmetro adequado para avaliar o comprimento de difusão da corrente de *spin* através da PANi. Fazendo um ajuste dos pontos encontrados para a corrente de carga a um polinômio de primeiro grau obteve-se $590 \pm 40 \text{ nm}$ para o comprimento de difusão da corrente de *spin*.

5.5 Interpretação Teórica do Experimento de Ressonância Ferromagnética

Para que ocorra o bombeamento de *spin*, a amostra de YIG/PANI/Pt é submetida a um campo magnético estático \vec{H} na configuração típica de um experimento de ressonância ferromagnética (FMR). A Figura 5.23 mostra as tricamadas ativas no experimento de FMR.

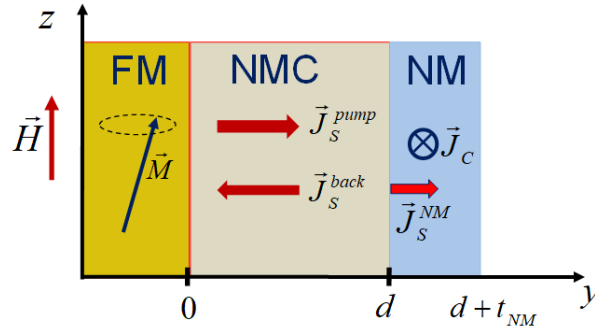


Figura 5.23: Esquema da trcamada utilizada no estudo do transporte de corrente de *spin* através da PAni.

Devido ao campo magnético de microondas \vec{h} , aplicado perpendicularmente ao campo \vec{H} , ocorre a precessão da magnetização \vec{M} no YIG, gerando uma densidade de corrente de *spin* que é bombeada através da interface YIG/PAni. A densidade de corrente de *spin* é dada por

$$\vec{J}_S = \left(\frac{\hbar}{4\pi M^2} g_{eff}^{\uparrow\downarrow} \right) \left(\vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right). \quad (5.5)$$

Esta densidade de corrente segue através da espessura da camada de PAni, sendo que uma parte desta corrente é absorvida pela camada de PAni e outra parte é transmitida para a camada de Pt. A parte da densidade de corrente que segue através da camada de PAni, ao alcançar a camada de Pt, converte-se em densidade de corrente de carga \vec{J}_C , através do efeito ISHE. A densidade de corrente de carga é dada por

$$\vec{J}_C = \theta_{SH} \left(\frac{e}{\hbar} \right) \vec{J}_S \times \hat{\sigma}, \quad (5.6)$$

sendo θ_{SH} denominado ângulo Hall de *spin*; e $\hat{\sigma}$, a polarização de *spin*, cuja direção é a mesma do campo \vec{H} .

A tensão ISHE, em resposta à intensidade de $\vec{h}(t)$, medida através dos eletrodos de Ag está mostrada na Figura 5.24. Em (a), pode ser visto a tensão ISHE para a bicamada YIG/Pt_(10nm), enquanto (b) e (c) apresentam os resultados obtidos para as amostras referentes às trcamadas YIG/PAni_(137nm)/Pt e YIG/PAni_(180nm)/Pt, respectivamente. Nestas medidas, a frequência do campo de microondas foi mantida em 9,4 GHz e a potência em 160 mW. Nestes gráficos, o pico maior é correspondente à excitação do modo uniforme, situação na qual os *spins* precessionam em torno de \vec{H} , mantendo paralelos uns aos outros [73]; e outros picos menores que correspondem às ondas de *spin*.

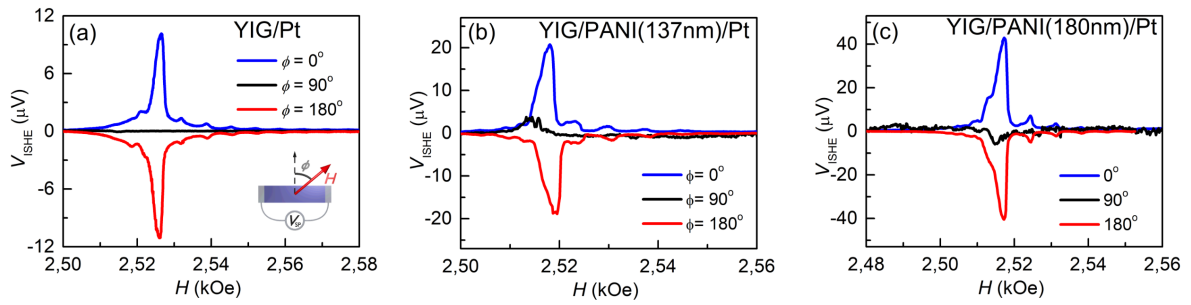


Figura 5.24: Tensão ISHE em função da intensidade do campo de microondas $\vec{h}(t)$.

A posição da amostra em relação ao campo magnético estático \vec{H} é definido pelo ângulo ϕ , sendo este o ângulo formado entre o campo magnético estático \vec{H} e um segmento paralelo ao plano da amostra, e perpendicular a um segmento imaginário que une os eletrodos de Ag conforme sugere os esquema da Figura 5.25.

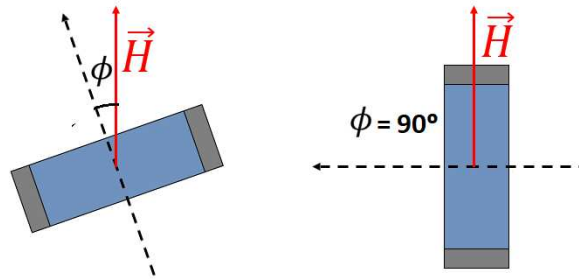


Figura 5.25: Posição relativa entre a amostra e o campo magnético estático \vec{H} . A amostra é referenciada através do segmento posicionado no plano da amostra e perpendicular a um segmento imaginário que une os dois eletrodos de Ag.

É importante observar que o pico positivo da tensão ocorre para $\phi = 0^\circ$, o negativo para $\phi = 180^\circ$ e, quando a amostra toma a posição $\phi = 90^\circ$, a tensão ISHE é nula, prevalecendo apenas ruídos da medida.

A Figura 5.26 mostra o espectro da tensão medida através dos eletrodos de Ag para a amostra YIG/PANI_(180nm)/Pt_(10nm). Nestas medidas, manteve-se o ângulo $\phi = 0^\circ$ (ver Fig. 5.25), enquanto que a radiação de microondas relacionada ao campo magnético $\vec{h}(t)$ teve sua potência variada.

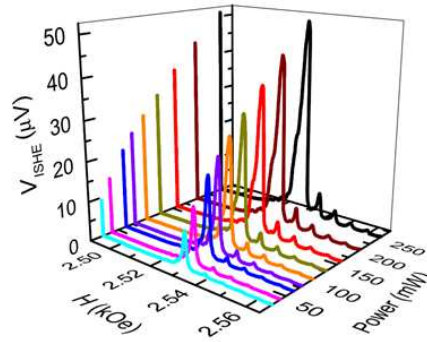


Figura 5.26: Espectro da tensão medida nos eletrodos de Ag da amostra YIG/PAni(180 nm)/Pt(10 nm), em função da radiação da potência de $\vec{h}(t)$

Pode ser notado nas medidas que, com o aumento da potência de microondas incidente na amostra, os picos relacionados aos modos magnetostáticos de excitação tornam-se mais nítidos. De acordo com a literatura, sabe-se também que para potência de microondas abaixo de 70 mW, a tensão ISHE relacionada ao modo uniforme de excitação aumenta linearmente com a potência [36]. Para potências acima de 70 mW, a linearidade deixa de existir devido ao efeito conhecido como saturação prematura de absorção em FMR para altas potências. Na Figura 5.26, é possível notar também que o efeito é seguido de um alargamento na linha de absorção.

Para analisar de forma teórica o transporte de *spin* que atravessa a camada de PAni, recorreu-se à Referência [101], em que uma camada não condutora (NMC) foi colocada entre a camada de YIG, que é o material ferromagnético (FM) não condutor, e um filme de Pt, que é o material condutor (NM). Na análise aqui em questão, o material NMC é o filme de PAni. Como a corrente de carga medida ao longo da camada de Pt é proporcional à densidade de corrente de carga da pela equação

$$\vec{J}_C = \theta_{SH} \left(\frac{e}{\hbar} \right) \vec{J}_S(d) \times \hat{\sigma},$$

é necessário, portanto, que seja calculada a densidade de corrente de *spin* $\vec{J}_S(d)$ na interface PAni/Pt, levando em conta a transmissão e reflexão do fluxo de *spin* nas interfaces YIG/PAni e PAni/Pt. À medida que ocorre a magnetização na camada de YIG, haverá, portanto, uma injeção de corrente de *spin* na interface YIG/PAni, criando um acúmulo de *spin* $\vec{\mu}_S$ fora do equilíbrio no material NMC. Este acúmulo de *spin* se difunde através da camada de PAni e pode atingir a interface PAni/Pt. A análise do transporte de *spin* requer, portanto, que $\vec{\mu}_S$ seja calculado, o que pode ser feito ao resolver a equação de difusão

$$\frac{\partial \vec{\mu}_S}{\partial t} = D \nabla^2 \vec{\mu}_S - \frac{\vec{\mu}_S}{\tau_{sf}}. \quad (5.7)$$

Nesta equação, o parâmetro D é denominado coeficiente de difusão de *spin* e τ_{sf} é o tempo de relaxação do *spin*.

A solução da Equação 5.7 requer a aplicação das condições de contorno dadas pela continuidade da corrente de *spin*, ou seja,

$$\partial_y \vec{\mu}_S = - \left(\frac{2}{\hbar} ND \right) \vec{J}_{S1} \quad \text{em } y = 0$$

e

$$\partial_y \vec{\mu}_S = - \left(\frac{2}{\hbar} ND \right) \vec{J}_{S2} \quad \text{em } y = d,$$

em que N é a densidade de estados de *spin*, \vec{J}_{S1} e \vec{J}_{S2} são as densidades de corrente de *spin* nas interfaces $y = 0$ e $y = d$, respectivamente.

Aqui deve ser enfatizado que a corrente líquida em cada interface é dada por

$$\vec{J}_S = \vec{J}_S^{pumping} - \vec{J}_S^{back}, \quad (5.8)$$

sendo que a corrente de refluxo (\vec{J}_S^{back}) surge da acumulação de *spin*.

Nas interfaces 1 e 2, as correntes de refluxo podem ser escritas como

$$\vec{J}_{S1}^{back} = \frac{g_{1r}^{\uparrow\downarrow}}{4\pi} \vec{\mu}_S(0) \quad \text{e} \quad \vec{J}_{S2}^{back} = \frac{g_{2r}^{\uparrow\downarrow}}{4\pi} \vec{\mu}_S(d), \quad (5.9)$$

em que $g_{1r}^{\uparrow\downarrow}$ e $g_{2r}^{\uparrow\downarrow}$ são as partes reais da condutância de *spin*, nas interfaces YIG/NMC e NMC/NM respectivamente.

Inicialmente, consideremos apenas a bicamada YIG/NMC sem o filme de Pt na qual a segunda condição de contorno é dada $\partial_y \vec{\mu}_S = 0$ em $y = d$. Assim, resolvendo a Eq. 5.7, encontramos facilmente a corrente total de *spin* em $y = 0$ que é dada por

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{J}_S^{pumping}}{1 + \beta g_{1r}^{\uparrow\downarrow}}, \quad (5.10)$$

onde

$$\vec{J}_S^{pumping} = \frac{\hbar g_{1r}^{\uparrow\downarrow}}{4\pi M^2} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{1}{\hbar ND} \frac{1}{\tanh(d/\lambda)_{sp}}$$

Portanto

$$\vec{J}_S^{pumping} = \frac{\hbar}{4\pi M^2} \frac{g_{1r}^{\uparrow\downarrow}}{(1 + \beta g_{1r}^{\uparrow\downarrow})} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \quad (5.11)$$

Aqui nós identificamos como corrente total de *spin*, a quantidade $g_{1eff}^{\uparrow\downarrow} = \frac{g_{1r}^{\uparrow\downarrow}}{1 + \beta g_{1r}^{\uparrow\downarrow}}$. Devemos notar que, quando a corrente de difusão λ_{sp} é muito maior que a espessura da camada NMC, temos, portanto, $\frac{d}{\lambda_{sp}} \rightarrow 0$ e $\beta \rightarrow \infty$, o que leva em $g_{eff} \rightarrow 0$. Neste regime, a corrente de refluxo de *spin*, na camada FM, cancela a corrente da camada NMC e para valores finitos de λ_{sp} , o amortecimento FMR devido ao processo de bombeamento é muito pequeno.

Consideremos agora a estrutura completa YIG/NMC/NM, conforme mostrada na Figura 5.23. O mesmo argumento para calcular a corrente de *spin* bombeada através da interface YIG/NMC, pode também ser usado para calcular a corrente de *spin* na interface NMC/NM. Aplicando as condições de contorno já citadas, teremos como solução para o acúmulo de *spin* $\mu_s(y)$ na equação dada por

$$\mu_s(y) = \left[\frac{\cosh((y-d)/\lambda_{sp})}{\sinh(d/\lambda_{sp})} J_{S1(0)} - \frac{\cosh(y/\lambda_{sp})}{\sinh(d/\lambda_{sp})} J_{S2(d)} \right] \times \frac{2}{\hbar ND}. \quad (5.12)$$

Devido ao fato de $J_{S2(d)} = \frac{g_{r2}}{4\pi} \mu_s(d)$, podemos encontrar a expressão para a corrente de *spin* em $y = 0$ como sendo,

$$\mu_s(d) = \left[\frac{1}{A \sinh(d/\lambda_{sp}) + \cosh(d/\lambda_{sp}) \frac{g_{r2}^{\uparrow\downarrow}}{4\pi}} \right] J_{S1(0)} \quad (5.13)$$

onde $A = \frac{\hbar ND}{2}$. Sendo assim, a corrente de *spin* na interface NMC/Pt pode ser reescrita como

$$J_{S2(d^+)} = \frac{g_{r2}^{\uparrow\downarrow}}{\hbar ND} \left[\frac{1}{\sinh(d/\lambda_{sp}) + \frac{g_{r2}^{\uparrow\downarrow}}{\hbar ND} \cosh(d/\lambda_{sp})} \right] J_{S1}. \quad (5.14)$$

Definindo $c_1 = g_{r1}^{\uparrow\downarrow}/\hbar ND$ e $c_2 = g_{r2}^{\uparrow\downarrow}/\hbar ND$, a condutância efetiva total, na primeira interface no sistema da tricamada é dada por

$$g_{1eff}^{\uparrow\downarrow}(d) = g_{r1}^{\uparrow\downarrow} \left[\delta + \frac{c_2 \tanh(d/\lambda_{sf})}{c_2(1+r) + \tanh(d/\lambda_{sf})(1+rc_2^2)} \right], \quad (5.15)$$

sendo $r = \frac{c_1}{c_2} = \frac{g_{r1}^{\uparrow\downarrow}}{g_{r2}^{\uparrow\downarrow}}$. O parâmetro adimensional δ foi acrescentado de modo que $g_{1eff}^{\uparrow\downarrow}(d)$ possa se ajustar na interface FM/NM quando $d \rightarrow 0$.

Como a corrente de carga medida ao longo da camada de Pt é proporcional à densidade de corrente total de *spin* na interface NMC/Pt, a relação entre as correntes medidas em $y = 0$ e

$y = d$ é proporcional a $\frac{J_{S2}(d^+)}{J_{S1}(d=0)}$, ou seja,

$$\frac{J_{S2}(d^+)}{J_{S1}(d=0)} = \frac{c_2(1+r)}{1+\delta(1+r)} \times \left[\delta + \frac{c_2 \tanh(d/\lambda_{sf})}{c_2(1+r) + \tanh(d/\lambda_{sf})(1+rc_2^2)} \right] \times \left[\frac{1}{\sinh(d/\lambda_{sf}) + c_2 \cosh(d/\lambda_{sf})} \right] \quad (5.16)$$

Para ajustar os dados experimentais da corrente em função da espessura na camada de PANi, foram feitas algumas considerações físicas sobre os parâmetros c_1 c_2 . Devido ao fato da interface PANi/Pt exibir rugosidade de 10^3 a 10^4 vezes maior que a rugosidade da interface YIG/PANi, para o ajuste adimensional $r = \frac{c_1}{c_2}$, foi possível variar a faixa de 10^2 a 10^4 . Os ajustes da Equação ?? aos dados mostrados na curva contínua da Figura 5.22, foram obtidos com $c_2 = 0,8 \pm 0,1$, $\delta = 0,008 \pm 0,001$, $r = 300 \pm 100$, e $\lambda_{sf} = 590 \pm 40$ nm. Para explicar o aumento da largura de linha FMR com o aumento das camadas de PANi e Pt, um parâmetro experimental foi definido, levando em conta o aumento relativo da largura de linha da interface 1 (YIG/PANi) e interface 2 (PANi/Pt), ponderada pela rugosidade relativa da camada de PANi, dividido pela espessura da camada.

Está mostrado na última coluna da Tabela 5.3, que a largura de linha relativa a $\delta H_2/\delta H_1$ multiplicada pela rugosidade média, ponderada pela espessura ($\langle r \rangle/t_{PANi}$), apresenta comportamento em função da espessura da camada de PANi, similar ao exibido pela tensão ISHE, conforme pode ser visto na Figura 5.22. A última coluna mostra o aumento relativo de $\delta H_2/\delta H_1$ multiplicado pela rugosidade da camada de PANi.

Tabela 5.3: Aumento da largura de linha (relativo à camada de YIG) medida como função da espessura da camada de PANi, levando em conta o efeito unicamente da camada de PANi (δH_1) e o efeito quando a camada de Pt é depositada sobre a PANi (δH_2).

$t_{PANi}(nm)$	$\delta H_1(Oe)$	$\delta H_2(Oe)$	$\langle r \rangle nm$	$(\delta H_2/\delta H_1) \times (\langle r \rangle/t_{PANi})$
137 ± 12	0,38	0,62	2,99	$0,035 \pm 0,007$
180 ± 9	0,96	1,31	3,47	$0,026 \pm 0,003$
230 ± 14	0,65	1,19	2,57	$0,020 \pm 0,002$
300 ± 12	0,56	0,92	2,77	$0,015 \pm 0,001$

O mecanismo de transporte de corrente de *spin* em polímeros condutores ainda é um assunto em aberto [6]; entretanto, neste trabalho, foi mostrado que para a PANi altamente dopada, o mecanismo é parecido com aquele que ocorre em metais não magnéticos numa estrutura FM/NM₁/NM₂, [78], onde o bombeamento de *spin* na primeira interface, produz um acúmulo de *spin* que se difunde através da camada NM₁, com um comprimento de difusão, que é proporcional à raiz quadrada do tempo de espalhamento de relaxação do *spin*.

5.6 Caracterização de TiO₂ dopado com In crescido sobre GaAs

As amostras de TiO₂ depositadas sobre substratos de GaAs, preparadas conforme discutido na seção 2.2, foram analisadas através de difração de raios X, usando-se a geometria de incidência a baixo ângulo, que consiste em fazer a radiação incidir praticamente rasante ao plano da amostra, permanecendo fixo o ângulo incidência, enquanto o detector da radiação espalhada realiza a varredura 2θ em relação ao feixe de raios X incidente, permitindo, assim, acessar todos os possíveis planos cristalográficos presente na superfície da amostra. Estas medidas foram realizadas utilizando a radiação K_α do cobre (Cu), na qual o comprimento de onda é $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, proveniente de um difratômetro modelo D8 Discover da Bruker. Em todas as medidas relatadas nesta seção, o ângulo de incidência em relação à superfície da amostra foi $\theta = 0,5^\circ$. Além das medidas de difração de raios X, estas amostras foram analisadas também por espectroscopia Raman, no sentido de verificar, através destes dois tipos de medidas, a influência de In difundido na camada de TiO₂ causando, portanto, sua dopagem.

Cada uma das oito amostras preparadas, possuem características peculiares que devem ser levadas em conta no processo de análise, tais como:

- se a deposição do TiO₂ sobre GaAs foi via PLD ou sputtering;
- se o substrato utilizado é (GaAs (100) n ou GaAs(311)B n);
- se houve ou não a deposição de In sobre TiO₂.

A nomenclatura e os respectivos detalhes de cada amostra são:

- **sput-(100)**: Estrutura composta por TiO_{2(300 nm)}/GaAs; Substrato GaAs (100) n ; TiO₂ depositado por sputtering.
- **sput-(311)B**: Estrutura composta por TiO_{2(300 nm)}/GaAs; Substrato GaAs (311)B n ; TiO₂ depositado por sputtering.
- **sput-(100)-In**: Estrutura composta por In_(50 nm)/TiO_{2(300 nm)}/GaAs; Substrato GaAs (100) n ; TiO₂ depositado por sputtering; In depositado por evaporação térmica.
- **sput-(311)B-In**: Estrutura composta por In_(50 nm)/TiO_{2(300 nm)}/GaAs; Substrato GaAs (311)B n ; TiO₂ depositado por sputtering; In depositado por evaporação térmica.
- **PLD-(100)**: Estrutura composta por TiO_{2(380 nm)}/GaAs. Substrato GaAs (100) n ; TiO₂ depositado por PLD.

- **PLD-(311)B**: Estrutura composta por $\text{TiO}_2(380\text{ nm})/\text{GaAs}$. Substrato GaAs (311)B n ; TiO_2 depositado por PLD.
- **PLD-(100)-In**: Estrutura composta por $\text{In}_{(50\text{ nm})}/\text{TiO}_2(380\text{ nm})/\text{GaAs}$; Substrato GaAs (100) n ; TiO_2 depositado por PLD; In depositado por evaporação térmica.
- **PLD-(311)B-In**: Estrutura composta por $\text{In}_{(50\text{ nm})}/\text{TiO}_2(380\text{ nm})/\text{GaAs}$; Substrato GaAs (311)B n ; TiO_2 depositado por PLD; In depositado por evaporação térmica.

Nas descrições listadas, os sub-índices numéricos entre parênteses e, que estão seguidos da unidade nm, são referentes à espessura da camada. As representações (100) e ((311)B) referem-se a planos cristalográficos, em que B informa que os átomos de superfície são formados por átomos de As.

Basicamente, as análises consistiram em verificar o que ocorre em uma estrutura TiO_2/GaAs quando uma fina camada de In é depositada sobre o TiO_2 . Para isso, alternou-se entre o uso de PLD ou sputtering como técnicas para deposição do TiO_2 , e entre GaAs (100) n e GaAs (311)B n para substratos.

Nas amostras em que TiO_2 foi depositado por PLD, quando comparamos os gráficos **PLD-(100)** e **PLD-(311)B** (ver Fig. 5.27), notamos formação, tanto da fase anatase, quanto do rutilo, independente do substrato utilizado.

No entanto, quando analisamos as quatro amostras relacionadas à técnica PLD, observamos que aquelas em que o In foi depositado sobre os filmes de TiO_2 apresentaram predominância na formação da fase rutilo do TiO_2 , o que pode ser verificado nos gráficos das Figuras 5.27 (b) e (d) referentes às amostras **PLD-(100)-In** e **PLD-(311)B-In**, respectivamente. Além disso, observamos no gráfico 5.27 (a), que a amostra **PLD-(311)B-In** não apresenta nenhum pico referente ao In puro; o que sugere que o In difunde melhor na camada de TiO_2 crescida sobre o substrato GaAs (311)B. O intenso pico referente ao In em $2\theta = 54^\circ$, presente no gráfico **PLD-(100)-In**, nos leva a admitir a existência de In na superfície da amostra, não sendo, portanto, difundido através da camada de TiO_2 crescida sobre GaAs (100).

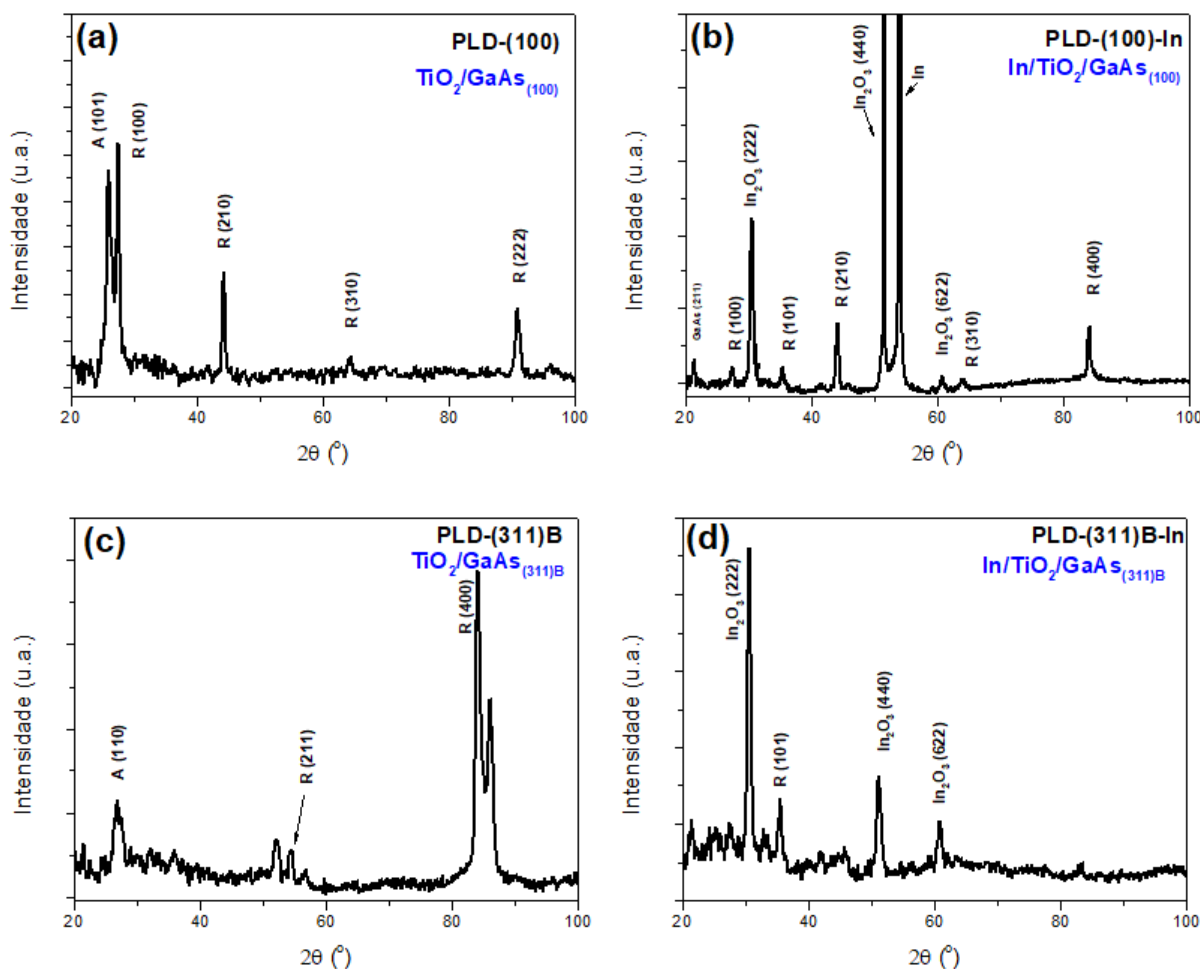


Figura 5.27: Difratomogramas referentes às amostras onde o TiO_2 foi depositado sobre substratos de GaAs através da técnica de laser pulsado (PLD).

Observando agora os difratogramas da Figura 5.28, podemos notar que, nas amostras onde TiO_2 foi depositado por sputtering, coexistem a fase rutilo e anatase, não importando o tipo de substrato utilizado. Entretanto, a intensidade relativa dos picos mostrados nos gráficos **sput-(100)** e **sput-(311)B**, revelam que, quando o substrato GaAs (100) é utilizado, ocorre preferencialmente a formação da fase rutilo e quando o substrato é GaAs (311)B, a fase anatase é preponderante. Observando os difratogramas **sput-(100)-In** e **sput-(311)B-In**, podemos concluir que existe In na superfície das duas amostras, sem difundir completamente na camada de TiO_2 . De forma mais generalizada, através dos gráficos mostrados nas Figuras (5.27) e (5.28), podemos concluir que a técnica PLD combinada com a utilização do substrato GaAs (311)B foi mais favorável à difusão de In na camada de TiO_2 . Outra observação é que a técnica PLD parece favorecer a formação de TiO_2 na fase rutilo e a deposição por sputtering favorece a formação da fase anatase, com exceção da amostra **sput-(100)**.

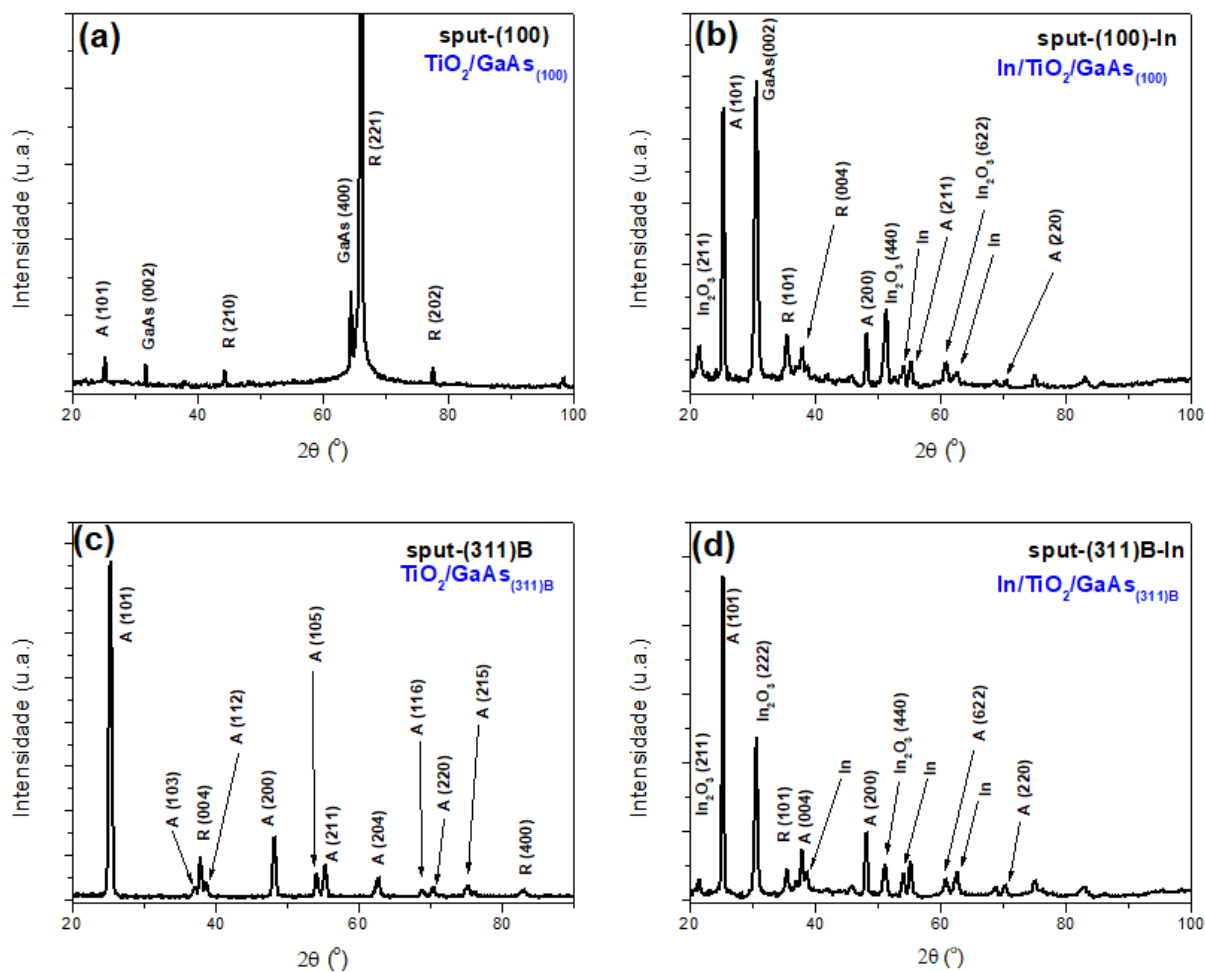


Figura 5.28: Difractogramas referentes às amostras onde o TiO_2 foi depositado sobre substratos de GaAs por sputtering.

Utilizando a fórmula de Scherrer [97] já apresentada na Equação 5.1, calculou-se o tamanho dos cristálitos relacionados à fase anatase do TiO_2 com orientação (101), que aparece em todas as amostras crescidas por sputtering, obtendo tamanhos na faixa de ~ 16 a ~ 23 nm. O cristalito maior foi verificado na amostra **sput(311)B-In**, ou seja, na amostra dopada por In onde o GaAs (311)B foi utilizado como substrato.

O conhecimento das fases TiO_2 ou percentual de cada uma presentes numa amostra, é decisivo para o desenvolvimento de dispositivos com finalidades específicas. Sabe-se, atualmente, que a energia de banda proibida da fase anatase e rutilo é 3,2 e 3,0 eV, respectivamente [102]; assim, a fase anatase possui uma faixa de absorção mais próxima da luz visível, sendo mais adequada, por exemplo, para produção de células solares. No entanto, trabalhos mais recentes apresentam uma proporção otimizada entre a fase anatase e rutilo de 75% e 25%, respectivamente, para essa aplicação [103].

Como caracterização complementar às medidas de difratometria de raios X, medidas de mi-

croscopia Raman foram também realizadas. Nestas medidas, utilizou-se o laser de comprimento de onda de 514,5 nm, obtendo-se os espectros mostrados na Figura 5.29. Nas amostras cujos filmes de TiO_2 foram crescidos por sputtering sobre o substrato de GaAs, nota-se a ocorrência predominante da fase anatase, o que pode ser percebido quando os picos são comparados aos espectros das referências [104, 105], enquanto nas amostras produzidas por PLD, predominou-se a fase rutilo que também é verificada quando comparada com resultados da literatura [104], corroborando com as medidas de difração de raios X já apresentadas inicialmente nesta seção. A espectroscopia Raman destas amostras, diferentemente da difração de raios X, não mostrou nenhuma assinatura do In e/ou óxido de índio.

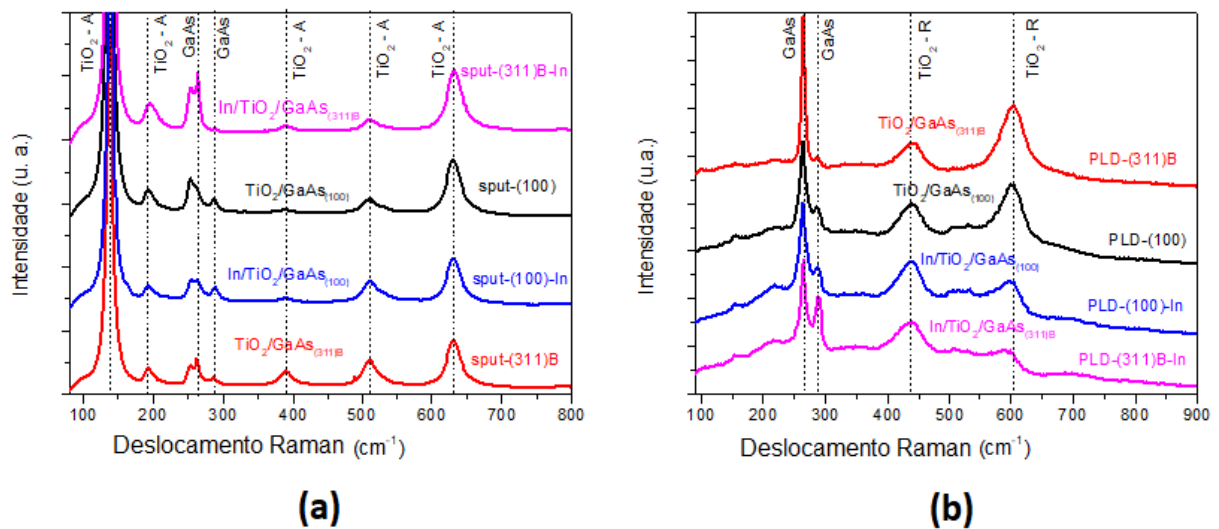


Figura 5.29: Espectro Raman das amostras TiO_2/GaAs e $\text{In}/\text{TiO}_2/\text{GaAs}$. Em cada espectro, além do nome dado à amostra encontra-se também a estrutura de cada uma. As representações nos sub-índices de GaAs (100) e ((311)B) referem-se a planos cristalográficos, onde B informa que os átomos de superfície são formados por átomos de As. Em (a) as amostras crescidas por sputtering e em (b) por PLD.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Conclusões

Neste trabalho, foi implementada a síntese química convencional e modificada da polianilina (PAni), cujas características deste polímero foram analisadas por espectroscopia Raman e difração de raios X, as quais mostraram que os métodos experimentais no processo de síntese foram bem sucedidos. A partir da polianilina diluída em ácido fórmico, filmes de boa qualidade, com espessuras controladas, foram produzidos sobre substratos de vidro, silício e YIG (granada composta de ferro e ítrio). O processo de dopagem dos filmes foi obtido por imersão em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 de concentração $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, o que permitiu um controle na intensidade da dopagem, monitorada por medidas de condutividade. Com esse processo de dopagem foi possível obter filmes de PAni com condutividade de até $1,6 (\Omega\text{cm})^{-1}$.

A partir dos filmes de PAni, estruturas do tipo fitas (fitas de PAni) foram litografadas sobre substrato de vidro. No desenvolvimento dos mecanismos de fotolitografia, por meio de testes de dosagens químicos específicos, foi criado um protocolo para litografia de polianilina sobre vidro. Contudo, este método pode ser aplicado para diferentes tipos de substratos. Com isso, foi possível litografar fitas com largura mínima de $25 \mu\text{m}$. Estas fitas foram utilizadas para verificação de barreira Schottky entre PAni e alumínio, o que mostrou ser possível desenvolver dispositivos eletrônicos a partir destas estruturas litografadas.

Amostras de filmes com dióxido de titânio (TiO_2) foram crescidos sobre substratos de arseneto de gálio (GaAs) através das técnicas de deposição por laser pulsado (PLD) e por *sputtering*. Quanto a orientação cristalográfica dos substratos, utilizou-se GaAs (100) e GaAs (311)B. Com a intenção de dopar filmes de TiO_2 , uma fina camada de índio foi depositada sobre filmes finos de TiO_2 usando evaporação térmica pela técnica de evaporação térmica resistiva. A difusão dos íons de In no filme de TiO foi realizada por tratamento térmico. Caracterização por difração de raios X e espectroscopia Raman mostraram que a difusão de In é mais eficiente nas amostras de

TiO₂ crescidas por PLD. Por outro lado, a fase anatase do TiO₂ é predominante nas amostras crescidas por sputtering. Verificou-se também que os cristalitos maiores aparecem na amostra em que o TiO₂ dopado com In foi crescido por sputtering sobre substrato GaAs(311)B.

Finalmente, foi realizado o experimento de bombeamento de *spin* (*Spin pumping*) usando a técnica de ressonância ferromagnética na estrutura formada por YIG/PAni/Pt e resultados mostraram que a polianilina é capaz de conduzir eficientemente uma corrente de *spin*. Esse importante resultado foi verificado através do sinal de tensão DC medido nas extremidades do filme de platina (Pt) depositado sobre a PAni. Dessa forma, a tensão medida nesse sistema é proveniente da conversão da corrente de *spin* em corrente de carga na camada de Pt pelo efeito Hall de *spin* inverso. Por sua vez, a corrente pura de *spin* é gerada no YIG pelo processo de *spin-pumping* e injetada na camada de PAni até ser detectada no filme de Pt.

Perspectivas

No decorrer deste trabalho de tese, além da PAni convencional, PAni com pontos quânticos de carbono (PAni-Cdots) foi sintetizada, para isso, uma rota de síntese foi modificada. Resultados de difração de raios X mostraram melhor ordenamento cristalográfico da PAni-Cdots, quando comparada à PAni convencional. Este resultado é um indicativo de que as propriedades elétricas e mecânicas da PAni foi modificada com a presença dos *C-dots*. Nesse sentido, propõe-se para trabalhos futuros, uma análise mais detalhada da PAni-Cdots, comparando seus resultados com aqueles obtido ao longo deste trabalho com a PAni convencional. Acredita-se que, além da propriedade cristalina, este polímero possa apresentar propriedades ópticas e elétricas diferentes podendo, portanto, acrescentar um progresso no desenvolvimento de dispositivos.

No processo de fotolitografia das fitas de PAni durante este trabalho, deparou-se com um agravante referente às dimensões das estruturas obtidas. Acredita-se que novos testes de dosimetria possam contribuir para obtenção de estruturas menores, melhorando os resultados até aqui obtidos, ou até mesmo trazer novos resultados.

Apêndice A

Apêndice

Esta seção mostra a primeira página dos artigos publicados, em decorrência deste trabalho de tese (*Efficient spin transport through polyaniline*), e de colaborações com outros grupos de pesquisadores (*Investigation of optical and electrical properties of erbium-doped TiO₂ thin films for photodetector applications*); and (*Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*).

A.1

Journal of Materials Science: Materials in Electronics
https://doi.org/10.1007/s10854-018-0090-1



Investigation of optical and electrical properties of erbium-doped TiO₂ thin films for photodetector applications

Sanjib Mondal^{1,9} · Anupam Ghosh¹ · M. Rizzo Piton² · Joaquim P. Gomes^{3,10} · Jorlandio F. Felix^{3,4} · Y. Galvão Gobato² · H. V. Avanço Galeti⁵ · B. Choudhuri⁶ · S. M. M. Dhar Dwivedi¹ · M. Henini^{7,8} · Aniruddha Mondal¹

Received: 18 May 2018 / Accepted: 19 September 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

We have investigated the electrical and optical properties of erbium (Er³⁺) doped TiO₂ thin films (Er:TiO₂ TFs) grown by sol-gel technique on glass and silicon substrates. The samples were characterized by field emission gun-scanning electron microscopes (FEG-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and current-voltage measurement techniques. FEG-SEM and AFM images showed the morphological change in the structure of Er:TiO₂ TFs and EDX analysis confirmed the Er³⁺ doped into TiO₂ lattice. Broad PL emissions in visible and infrared regions were observed in undoped TiO₂ samples and associated to different mechanisms due to the anatase and rutile phases. PL spectra revealed sharp peaks at 525 nm, 565 nm, 667 nm and 1.54 μm which are related to Er³⁺ emissions in Er:TiO₂ samples. The undoped TiO₂ and Er:TiO₂ TFs based UV-photodetectors were fabricated, and various device parameters were investigated. The doped devices exhibit high photoresponse upon illuminating 350 nm UV light at 2 V bias with faster response time compared to undoped device.

1 Introduction

TiO₂ is an attractive material due to its efficient photo activity, high chemical stability, nontoxicity and cost-effectiveness [1–3]. It has been extensively used for making sensors [4, 5], ultraviolet (UV) detectors [6, 7], low cost solar cells [8] and for applications in photo-electrochemical water splitting [2]. The technological interests of rare earth luminescence are in the field of telecommunications [9], flat panel displays [10], laser materials [11], data storage [12], radiation detection [13], medical applications [14] etc. Several attempts have been made to enhance the

photo activity of TiO₂ into the visible region by doping it with lanthanide materials like erbium (Er), europium (Eu), terbium (Tb) and cerium (Ce) [15–17]. Particularly, incorporation of Er³⁺ ions into TiO₂ semiconductors draws special attention due to some interesting features associated with its unique optical and electrical characteristics. The sharp photoemission from Er³⁺ doped TiO₂ at 1.54 μm due to intra 4*f*-shell transition of Er³⁺ ions, which has been reported by several groups [9, 11, 18], is important for telecommunication applications [18]. In addition, the interaction between the local electric field of the host and the 4*f* electrons is weak. Therefore, the local

✉ Aniruddha Mondal
aniruddhamo@gmail.com

¹ Department of Physics, National Institute of Technology Durgapur, Durgapur 713209, India

² Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP 13565-905, Brazil

³ Department of Physics, Universidade Federal de Viçosa-UFV, Viçosa, Brazil

⁴ Institute of Physics, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil

⁵ Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de São Carlos(UFSCar), São Carlos, SP 13565-905, Brazil

⁶ Department of Electronics and Communication Engineering, National Institute of Technology Nagaland, Dimapur 797103, India

⁷ School of Physics and Astronomy, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK

⁸ UNESCO-UNISA Africa Chair in Nanoscience's/Nanotechnology Laboratories, College of Graduate Studies, University of South Africa (UNISA), Muckleneuk Ridge, P O Box 392, Pretoria, South Africa

⁹ Suri Vidyasagar College, Suri, Birbhum 731101, India

¹⁰ IFNMG - instituto Federal do Norte de Minas Gerais, Januária, MG, Brazil

A.2

PHYSICAL REVIEW B 95, 014413 (2017)

Efficient spin transport through polyaniline

J. B. S. Mendes,¹ O. Alves Santos,² J. P. Gomes,¹ H. S. Assis,¹ J. F. Felix,^{1,3} R. L. Rodríguez-Suárez,^{2,4} S. M. Rezende,² and A. Azevedo^{2,*}¹Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, 36570-900, Viçosa, MG, Brazil²Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil³Instituto de Física, Universidade de Brasília, Núcleo de Física Aplicada, 70910-900, Brasília, DF, Brazil⁴Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago, Chile

(Received 4 September 2016; revised manuscript received 18 December 2016; published 12 January 2017)

By using the spin pumping process, we show that it is possible to transport a pure spin current across layers of conducting polyaniline (PANI) with several hundred nanometers sandwiched between a film of the ferrimagnetic insulator yttrium iron garnet (YIG) and a thin layer of platinum. The spin current generated by microwave-driven ferromagnetic resonance of the YIG film, injected through the YIG/PANI interface, crosses the whole PANI layer and then is injected into the Pt layer. By means of the inverse spin Hall effect in the Pt, the spin current is converted into charge current and electrically detected as a dc voltage. We measured a spin diffusion length in PANI of 590 ± 40 nm, which is very large compared with normal metals, demonstrating that PANI can be used as an efficient spin current conductor and poor charge current conductor, opening the path towards spintronics applications based in this very attractive material.

DOI: [10.1103/PhysRevB.95.014413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.014413)

I. INTRODUCTION

Conductive polymers have been investigated as important materials for applications in molecular electronics and optoelectronics, especially in organic light-emitting diode (OLED) displays. Besides being scientifically interesting, these materials are also attractive because of their unique properties of stability, easy preparation process, and chemical flexibility. Beyond many applications, these materials have attracted increasing attention from researchers working with magnetotransport phenomena and have opened the branch of organic spintronics [1,2]. Due to the low-mass atoms and consequently weak spin-orbit interaction, this class of materials is of interest for spintronics applications because they exhibit long spin-relaxation lifetimes. On the other hand, to develop organic spintronics devices, one needs to overcome the problems of the intrinsic disordered nature of polymers by discovering suitable schemes for injection and manipulation of spin currents in these materials. To date, the organic spintronics investigation has been mainly focused on development of spin valve structures, in which a thin layer of organic semiconductor is sandwiched between two electrodes of ferromagnetic (FM) metals [3–5].

The notorious difficulty to directly inject spins from ferromagnetic electrodes into inorganic semiconductors becomes more serious in organic semiconductors because there is no charge carrier reservoir to define a Fermi level. This difficulty has been circumvented by means of the spin pumping effect (SPE), in which a pure spin current is injected from a FM electrode in contact with the conducting polymer. While SPE [6,7] was first detected by the line broadening [8] of the microwave-driven ferromagnetic resonance (FMR) in bilayers of ferromagnetic/nonmagnetic (FM/NM) metals, it is usually detected by measuring a voltage on the NM layer due to the spin-charge current conversion by means of the inverse spin

Hall effect (ISHE) [9,10]. Whereas spin current injection by SPE has been verified in many types of materials [11–24], only very recently was it observed in organic conductors. The first spin-to-charge conversion in conductive polymers by SPE was achieved in a hybrid structure of the ferrimagnetic insulator yttrium iron garnet, $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) and PEDOT:PSS, a thiophene-based conducting polymer [25]. By depositing Au electrodes on the PEDOT:PSS, it was possible to measure a voltage generated by ISHE directly in the polymer layer. More recently it was demonstrated that a spin current can also be injected in single layers of graphene by SPE and converted into charge current by the inverse Rashba-Edelstein effect [26]. A step forward was recently reported, in which a pure spin current was pumped from a FM electrode and, after passing through the organic medium, was converted into a transverse charge current in a counter electrode of a material that has strong spin-orbit coupling [27–30]. Besides showing that it is possible to inject and transport spins across organic conductors, thus circumventing the resistance mismatch, these works have identified different spin transport mechanisms in organic materials.

In spite of the fact that polyaniline (PANI) is one of the most studied organic semiconductors, its spin transport properties have not yet been reported. In this paper, we report an experimental and theoretical investigation of the spin transport in a heterostructure of YIG/PANI/Pt that involves four different phenomena: (i) pure spin current generation and injection at the YIG/PANI interface; (ii) the transport of spin across very thick polyaniline layers; (iii) the injection of spin through the PANI/Pt interface; and (iv) the conversion of spin to charge current at the Pt layer. The PANI layer, with thickness varying from 137 to 300 nm, is sandwiched between a layer of YIG and a thin film of Pt. Compared with other conducting polymers, polyaniline has many advantages. It presents different doping processes, which makes it more attractive for applications. Due to its unique properties of redox tunability, PANI can be reversibly doped and undoped in simple manners by using different dopants, such as sulfuric

*Corresponding author: aac@df.ufpe.br

A.3

Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties

Anderson J. Pereira,[†] Joaquim P. Gomes,[†] Guilherme F. Lenz,[‡] Ricardo Schneider,^{*,‡} Juliano Alexandre Chaker,[§] Paulo Eduardo Narciso de Souza,^{||} and Jorlandio Francisco Felix^{*,†,||}

[†]Department of Physics, Universidade Federal de Viçosa-UFV, Viçosa, MG 36570-000, Brazil

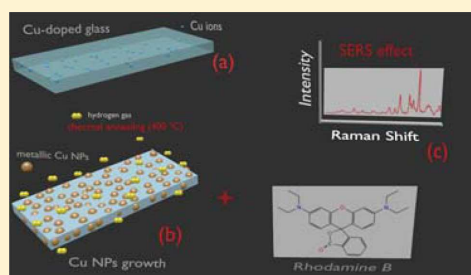
[‡]Departament of Chemistry, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, PR 85902-490, Brazil

[§]Institute of Chemistry, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70904-970, Brazil

^{||}Institute of Physics, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-900, Brazil

Supporting Information

ABSTRACT: We demonstrate air-stable copper-doped nanostructured borophosphate samples, which were prepared by a facile, low cost, and green synthesis method. The thermal annealing, in a reducing hydrogen atmosphere, enables the formation of metallic copper nanostructures, which was confirmed by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and optical absorption. The optical spectra show a main intense surface plasmon resonance (SPR) band centered at 579 nm. The shapes of the nanostructures, morphology, and thickness of the copper nanostructures coating are chosen to be suitable for SERS applications. These samples exhibited very high SERS enhancement factors (EF), depending on thermal annealing time, with excellent reproducibility. The estimated EFs have been found in the range between 10^7 and 10^8 .



INTRODUCTION

Many studies have been dedicated to the borophosphate-based glasses due to their unique features which enable applications from medicine to photonics materials. These classes of glasses are transparent in the UV–mid-IR region of the electromagnetic spectrum and have low dispersion, low refractive indices, and improved chemical stability compared to pure phosphate or borate glasses.^{1,2} Additionally, phosphate glasses are good alternatives to silicate glasses in biomedical applications because of their biocompatibility with the living body. Because of special characteristics, they are an important group of glass materials with several applications in medicine such as in bone repair and reconstruction.³ In our previous study, we have investigated the structure and SERS effect of silver-containing germanophosphate glasses and found that SERS activity of the as-produced glass–silver@core–shell fibers can be easily controlled by setting both the annealing temperature and time.⁴

On the other hand, it has been shown that copper nanoparticles provided an alternative to noble metals (silver, gold, and platinum nanoparticles) because of their low toxicity,⁵ good optical characteristics, and conducting properties.⁶

Additionally, Cu-based substrates are very favorable because of improved physical stability compared to Ag-based systems.⁵

Besides the catalytic applications, copper nanoparticles (CuNPs) have also been used as SERS-active substrates. Recently, Hamad et al.⁷ have used ultrafast laser ablation of copper to obtain Cu nanostructured with SERS activity. Kowalska et al.⁸ fabricated copper nanocrystals by means of a high pressure method, in which their SERS properties were investigated. Mao et al.⁹ have reported a synthetic method for monodisperse CuNPs. They have also demonstrated that the SERS enhancement factor of CuNPs is as high as 10^3 .⁹

In general, colloidal solutions of metal nanoparticles, thin films formed from isolated metal islands of different shape and size, and rough metal substrates are commonly used in SERS studies. These kinds of systems have shown surprisingly large enhancement of Raman signal, capable of producing values over 10^8 (level of enhancement high enough for detecting single molecules). It is important to emphasize that in the literature one can find only few works dedicated to the study regarding

Received: March 21, 2016

Revised: May 14, 2016

Referências Bibliográficas

- [1] L. H. C. Mattoso, “Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades,” *Química Nova*, vol. 19, no. 4, pp. 338–399, 1996.
- [2] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis, “Polyaniline: A historical survey,” *Synthetic Metals*, vol. 36, no. 2, pp. 139–182, 1990.
- [3] A. Khazanchi, A. Kanwar, L. Saluja, A. Damra, and V. Damara, “OLED: A New Display Technology,” *International Journal of Engineering And Computer Science*, vol. 1, no. 2, pp. 75–84, 2012.
- [4] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, U. Walz, M. B. Brodsky, and H. Sowers, “Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 8, pp. 3750–3752, 1987.
- [5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices,” *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, 1988.
- [6] B. Koopmans, “Pumping spins through polymers,” *Nature Physics*, vol. 10, no. 4, pp. 249–250, 2014.
- [7] D. Sun, K. J. Van Schooten, M. Kavand, H. Malissa, C. Zhang, M. Groesbeck, C. Boehme, and Z. Vally Vardeny, “Inverse spin Hall effect from pulsed spin current in organic semiconductors with tunable spin–orbit coupling,” *Nature Materials*.
- [8] K. Ando, S. Watanabe, S. Mooser, E. Saitoh, and H. Siringhaus, “Solution-processed organic spin – charge converter,” *Nature Materials*, vol. 12, no. 5, pp. 1–6, 2013.
- [9] S. W. Jiang, S. Liu, P. Wang, Z. Z. Luan, X. D. Tao, H. F. Ding, and D. Wu, “Exchange-Dominated Pure Spin Current Transport in Alq₃ Molecules,” *Physical Review Letters*, vol. 115, no. 8, pp. 1–5, 2015.
- [10] J. B. S. Mendes, O. Alves Santos, J. P. Gomes, H. S. Assis, J. F. Felix, R. L. Rodríguez-Suárez, S. M. Rezende, and A. Azevedo, “Efficient spin transport through polyaniline,” *Physical Review B*, vol. 014413, no. 1, pp. 1–8, 2017.

- [11] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. Macdiarmid
- [12] E. A. Mott, Nevill Francis e Davis, "Electronic processes in non-crystalline materials," 2012. Description based upon print version of record.
- [13] I. F. L. Dias and M. A. T. Silva, "*Polímeros Semicondutores*". 1ª ed., São Paulo (2012).
- [14] D. J. Maia, M. A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. G. Zarbin, and S. Neves, "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras," *Química Nova*, vol. 23, no. 2, pp. 204–205, 2000.
- [15] Z. A. Boeva and V. G. Sergeyev, "Polyaniline: Synthesis, properties, and application," *Polymer Science Series C*, vol. 56, no. 1, pp. 144–153, 2014.
- [16] T. A. Skotheim and R. J. R., *Handbook of conducting polymers*. 3ª ed., 2007.
- [17] M. P. Freitas and T. C. Ramalho, *Princípios de estrutura eletrônica e orbitais em Química Orgânica*. 1ª ed., 2013.
- [18] S. Roth and W. Graupner, "Conductive polymers: Evaluation of industrial applications," *Synth. Met.*, vol. 57, no. 1, pp. 3623–3631, 1993.
- [19] W. A. Gazotti Jr, M. J. D. M. Jannini, and C. d. T. S. I., "Influence of dopant , pH and potential on the spectral changes of poly (o-methoxyaniline): relationship with the redox processes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 440, no. 1, pp. 193–199, 1997.
- [20] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, Richter, and A. F., "Polyaniline: a new concept in conducting polymers," *Synth. Met.*, vol. 18, no. 1, pp. 285–290, 1987.
- [21] T. Nakajima and T. Kawagoe, "Polyaniline: structural analysis and application for battery," *Synthetic Metals*, vol. 28.
- [22] E. Genies, P. Hany, and C. Santier, "SECONDARY ORGANIC BATTERIES MADE WITH THICK FREE STANDING," *Synth Met*, vol. 28, no. 1, pp. 647–654, 1989.
- [23] N. Kobayashi, K. Teschima, and R. Hirohashi, "Conducting polymer image formation with photoinduced electron transfer reaction," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, no. 3, pp. 497–506, 1998.
- [24] J. P. Ferraris, C. Henderson, D. Torres, and D. Meeker, "Synthesis , spectroelectrochemistry and application in electrochromic devices of an n- and p-dopable conducting polymer," *Synth Met*, vol. 72, pp. 147–152, 1995.
- [25] M. Angelopoulos, "Conducting polymers in microelectronics," *IBM journal of research and development*, vol. 45, no. 1, pp. 57–75, 2001.

- [26] T. . F. Otero, J. M. Sansinena, and J. M. Sansiñena, “Artificial Muscles Based on Conducting Polymers,” *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, vol. 38, no. 2, pp. 411–414, 1995.
- [27] J. F. Felix, D. L. Da Cunha, M. Aziz, E. F. Da Silva, D. Taylor, M. Henini, and W. M. De Azevedo, “Effect of gamma radiation on the electrical properties of Polyaniline/silicon carbide heterojunctions,” *Radiation Measurements*, vol. 71, pp. 402–406, 2014.
- [28] K. . D. Schierbaum, “Application of organic supramolecular and polymeric compounds for chemical sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 19, no. 1, pp. 71–76, 1994.
- [29] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, “Flexible light-emitting-diodes made from soluble conducting polymers,” *Nature*, vol. 357, pp. 477–479, 1992.
- [30] R. Yuan, S. Yang, H. Yuan, and R. Jiang, “Surface field effect of polyaniline,” *Synth Met*, vol. 43, no. 1, pp. 727–730, 1991.
- [31] M. Julliere, “Tunneling between ferromagnetic films,” *Physics Letters*, vol. 54, no. 3, pp. 225–226, 1975.
- [32] J. Nogués and I. K. Schuller, “Exchange bias,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 192, no. 2, pp. 203–232, 1999.
- [33] D. C. Ralph and M. D. Stiles, “Spin transfer torques,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 7, pp. 1190–1216, 2008.
- [34] S. O. Valenzuela and M. Tinkham, “Direct electronic measurement of the spin Hall effect,” *Nature*, vol. 442, no. 7099, pp. 176–179, 2006.
- [35] A. Azevedo, L. H. Vilela Leão, R. L. Rodriguez-Suarez, A. B. Oliveira, and S. M. Rezende, “Dc effect in ferromagnetic resonance: Evidence of the spin-pumping effect?,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, pp. 1–4, 2005.
- [36] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, “Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 18, pp. 1–4, 2006.
- [37] I. Zutíć and H. Dery, “Taming spin currents,” *Nature materials*, vol. 10, no. 9, pp. 647–648, 2011.
- [38] J. B. S. Mendes, R. O. Cunha, O. Alves Santos, P. R. T. Ribeiro, F. L. A. Machado, R. L. Rodríguez, A. Azevedo, and S. M. Rezende, “Large inverse spin Hall effect in the antiferromagnetic metal Ir₂₀Mn₈₀,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 14, pp. 1–5, 2014.

- [39] G. Sharma, D. Pathania, and M. Naushad, "Preparation, characterization, and ion exchange behavior of nanocomposite polyaniline zirconium (IV) selenotungstophosphate for the separation of toxic metal ions," *Springer*, vol. 21, no. 4, 2014.
- [40] I. S. Oliveira and V. L. B. De Jesus, *Introdução à Física do Estado Sólido*. 2^a ed., 2011.
- [41] L. J. Alcácer. 1^a tiragem draft ed.
- [42] L. M. Harwood and T. D. W. Claridge, *Introduction to organic spectroscopy*. 1997.
- [43] W. Brütting, *Physics of Organics Semiconductors*. 2005.
- [44] H. Böttger and V. V. Bryksin, *Hopping Conduction in Solids*. 1985.
- [45] M. Pope and S. C. E., "*Electronic Process in organic crystals and polymers*". 2^a ed., 1999.
- [46] Y. R. Park and K. J. Kim, "Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films: Effects of Co doping," *Thin Solid Films*, vol. 484, no. 1-2, pp. 34–38, 2005.
- [47] S. D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite," *Physical Review B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, 1995.
- [48] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, and M. González, "The "Direct – Indirect" model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface," vol. 129, pp. 247–255, 2007.
- [49] S. Valencia, J. M. Marín, and G. Restrepo, "Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment," pp. 9–14, 2010.
- [50] P. Makkar, R. C. Agarwala, and V. Agarwala, "Wear characteristics of mechanically milled TiO₂ nanoparticles incorporated in electroless Ni-P coatings," *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 5, pp. 1653–1660, 2014.
- [51] X. Zhang, L. Chen, H. Pan, Z. Bao, and X. Zhou, "Light-trapping photoanode using high refractive index rutile TiO₂ microspheres as sandwiched layer," *Thin Solid Films*, vol. 573, pp. 107–111, 2014.
- [52] W. Zhang, "High-performance impedimetric genosensor based on biocompatible TiO₂ nanoparticles supported carbon ionic liquid electrode," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 176, pp. 386–389, 2013.

- [53] X. Shi, K. Tsuru, L. Xu, G. Kawachi, and K. Ishikawa, "Effects of solution pH on the structure and biocompatibility of Mg-containing TiO₂ layer fabricated on titanium by hydrothermal treatment," *Applied Surface Science*, vol. 270, pp. 445–451, 2013.
- [54] D. Robert, "Photosensitization of TiO₂ by MxOy and MxSynanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications," *Catalysis Today*, vol. 122, no. 1-2, pp. 20–26, 2007.
- [55] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [56] X. Chen and S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007.
- [57] Y. Lin, D. Li, J. Hu, G. Xiao, J. Wang, W. Li, and X. Fu, "Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by PANI-Modified TiO₂ Composite," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 9, pp. 5764–5772, 2012.
- [58] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, and W. Chen, "Polyaniline/TiO₂ solar cells," *Synthetic Metals*, vol. 156, no. 9-10, pp. 721–723, 2006.
- [59] N. A. Jumat, P. S. Wai, J. J. Ching, and W. J. Basirun, "Synthesis of Polyaniline-TiO₂ Nanocomposites and Their Application in Photocatalytic Degradation," vol. 25, no. 7, pp. 507–514, 2017.
- [60] S. Srivastava, S. Kumar, V. N. Singh, M. Singh, and Y. K. Vijay, "Synthesis and characterization of TiO₂ doped polyaniline composites for hydrogen gas sensing," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 6343–6355, 2011.
- [61] C. Bian and G. Xue, "Nanocomposites based on rutile-TiO₂ and polyaniline," *Materials Letters*, vol. 61, no. 6, pp. 1299–1302, 2007.
- [62] W. Tang, L. Li, and X. Zeng, "A glucose biosensor based on the synergistic action of nanometer-sized TiO₂ and polyaniline," *Talanta*, vol. 131, pp. 417–423, 2015.
- [63] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B. R. Patton, S. A. Akbar, and P. K. Dutta, "Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 79, no. 1, pp. 17–27, 2001.
- [64] T. Xie, A. Rani, B. Wen, A. Castillo, B. Thomson, R. Debnath, T. E. Murphy, R. D. Gomez, and A. Motayed, "The effects of surface conditions of TiO₂ thin film on the UV assisted sensing response at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 620, pp. 76–81, 2016.

- [65] A. M. Selman and Z. Hassan, "Highly sensitive fast-response UV photodiode fabricated from rutile TiO₂nanorod array on silicon substrate," *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 221, pp. 15–21, 2015.
- [66] F. Li and Y. Gu, "Improvement of performance of dye-sensitized solar cells by doping Er₂O₃into TiO₂electrodes," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 15, no. 1, pp. 11–14, 2012.
- [67] Y. Y. Hui, P. H. Shih, K. J. Sun, and C. F. Lin, "Enhancement of 1.5 μ m emission in erbium-doped spin-on glass by furnace annealing," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 17, pp. 6754–6757, 2007.
- [68] D. S. Lee and A. J. Steckl, "Lateral color integration on rare-earth-doped GaN electroluminescent thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 11, pp. 1888–1890, 2002.
- [69] L. Yang, T. Carmon, B. Min, S. M. Spillane, K. J. Vahala, L. Yang, T. Carmon, B. Min, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, "Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol – gel process Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol – gel process," vol. 091114, no. 2005, pp. 2003–2006, 2010.
- [70] S. G. Krishnan, P. S. Archana, B. Vidyadharan, I. I. Misnon, B. L. Vijayan, V. M. Nair, A. Gupta, and R. Jose, "Modification of capacitive charge storage of TiO₂with nickel doping," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 684, pp. 328–334, 2016.
- [71] A. Ganguly, A. Mondal, B. Choudhuri, T. Goswami, and K. Kumar Chattopadhyay, "Ag nanoparticles patterned tio₂ thin film plasmonic detector for enlarged light detection," vol. 6, 03 2014.
- [72] H. Ishiguro, R. Nakano, Y. Yao, J. Kajioka, A. Fujishima, K. Sunada, M. Minoshima, K. Hashimoto, and Y. Kubota, "Photocatalytic inactivation of bacteriophages by TiO₂-coated glass plates under low-intensity, long-wavelength UV irradiation," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 10, no. 11, p. 1825, 2011.
- [73] S. M. Rezende, "*Notas de Aula Sobre Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin.*," 1999.
- [74] A. M. Portis, "Electronic structure of F centers: Saturation of the electron spin resonance," *Physical Review*, vol. 91, no. 5, pp. 1071–1078, 1953.
- [75] G. L. S. Vilela, "*Geração e Detecção de Correntes Puras de Spin pelos Efeitos de Spin Pumping e Seebeck de Spin*". PhD thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- [76] K. Takanashi, "Creation and control of spin current in solids," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 11, pp. 1–9, 2010.

- [77] A. Brataas, Y. Tserkovnyak, G. E. W. Bauer, and B. I. Halperin, “Spin battery operated by ferromagnetic resonance,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 66, no. 6, pp. 604041–604044, 2002.
- [78] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, G. E. W. Bauer, and B. I. Halperin, “Nonlocal Magnetization Dynamics in Ferromagnetic Hybrid Nanostructures,” *ChemInform*, vol. 36, no. 6, 2005.
- [79] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. Bauer, “Spin pumping and magnetization dynamics in metallic multilayers,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 66, no. 22, pp. 1–10, 2002.
- [80] Z. Sun, D. Ehrenfreund, E. Vally Vardeby, “The first decade of organic spintronics research,” *Royal Society of Chemistry*, vol. 50, pp. 1781–1793, 2014.
- [81] V. Dediu, M. Murgia, F. C. Matocotta, C. Taliani, and S. Barbanera, “Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor,” *Solid State Communications*, vol. 122, no. 3-4, pp. 181–184, 2002.
- [82] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, and J. Shi, “Giant magnetoresistance in organic spin-valves,” *Nature*, vol. 427, no. 6977, pp. 821–824, 2004.
- [83] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. W. Bauer, “Enhanced gilbert damping in thin ferromagnetic films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 117601, Feb 2002.
- [84] J. B. S. Mendes, O. Alves Santos, L. M. Meireles, R. G. Lacerda, L. H. Vilela-Leão, F. L. A. Machado, R. L. Rodríguez-Suarez, A. Azevedo, and S. M. Rezende, “Spin-Current to Charge-Current Conversion and Magnetoresistance in a Hybrid Structure of Graphene and Yttrium Iron Garnet,” *Physical Review Letters*, vol. 115, no. 22, 2015.
- [85] S. Watanabe, K. Ando, K. Kang, S. Mooser, Y. Vaynzof, H. Kurebayashi, E. Saitoh, and H. Siringhaus, “Polaron spin current transport in organic semiconductors,” *Nature Physics*, 2014.
- [86] A. G. MacDiarmid, J. C. Ching, A. F. Richter, and N. L. D. Somasiri, “Synthesis and characterization of the emeraldine oxidation state by elemental analysis,” *Springer*, pp. 105–120, 1987.
- [87] C. V. Rodrigues, J. R. Correa, C. M. Aiube, L. P. Andrade, P. M. Galvão, P. A. Costa, A. L. Campos, A. J. Pereira, G. F. Ghesti, J. F. Felix, I. T. Weber, B. A. Neto, and M. O. Rodrigues, “Down- and Up-Conversion Photoluminescence of Carbon-Dots from Brewing Industry Waste: Application in Live Cell-Imaging Experiments,” vol. 26, no. 12, pp. 2623–2628, 2015.

- [88] S. F. Chung, T. Wen, and A. Gopalan, "Influence of dopant size on the junction properties of polyaniline," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 116, no. 2, pp. 125–130, 2005.
- [89] R. S. Silva, H. M. Cardozo, J. Z. Ferreira, C. A. Ferreira, and A. Meneguzzi, "Filme autossuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas," *Polímeros*, vol. 22, no. 3, pp. 288–294, 2012.
- [90] M. A. C. Mazzeu, L. K. Faria, A. M. Cardoso, A. M. Gama, M. R. Baldan, and E. S. Gonçalves, "Structural and morphological characteristics of polyaniline synthesized in pilot scale," *Journal of Aerospace Technology and Management*, vol. 9, no. 1, pp. 39–47, 2017.
- [91] k. Nakamoto and J. Wiley, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*". 2^a ed., New Jersey (1999).
- [92] F. D. R. Amado, C. C. Silveira, L. F. R. Jr, C. A. Ferreira, and A. Meneguzzi, "Estudo da Obtenção através de Síntese Eletroquímica de Poliaminonaftalenos e Poliaminoantracenos," vol. 18, pp. 244–248, 2008.
- [93] S. Quillard, G. Louarn, and S. Lefrant, "Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline base," *Physical Review*, vol. 50, no. 17, pp. 496–508, 1994.
- [94] C. M. S. Izumi, "*Caracterização Espectroscópica da Polianilina em Diferentes Ambientes Químicos*". PhD thesis, Universidade de São Paulo - Instituto de Química, 2006.
- [95] J. Vivekanandan, V. Ponnusamy, A. Mahudeswaran, and P. S. Vijayanand, "Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods," vol. 3, 01 2011.
- [96] S. Bhadra and D. Khastgir, "Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis," *Polymer Testing*, vol. 27, no. 7, pp. 851–857, 2008.
- [97] R. Lahiri, A. Ghosh, S. M. M. D. Dwivedi, S. Chakrabarty, P. Chinnamuthu, and A. Mondal, "Performance of Erbium-doped TiO₂ thin film grown by physical vapor deposition technique," *Applied Physics A*, vol. 123, no. 9, p. 573, 2017.
- [98] A. Hajibadali, M. B. Nejhad, and H. H. Rad, "Fabrication and Characterization of Polyaniline Based Schottky Diode," 2013.
- [99] R. K. Gupta and R. A. Singh, "Junction Properties of Schottky Diode Based on Composite Organic Semiconductors : Polyaniline-Polystyrene System," pp. 269–273, 2004.

- [100] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. Bauer, “Enhanced Gilbert Damping in Thin Ferromagnetic Films,” *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 11, p. 4, 2002.
- [101] S. M. Rezende, R. L. Rodríguez-Suárez, and A. Azevedo, “Diffusive magnonic spin transport in antiferromagnetic insulators,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 5, pp. 1–11, 2016.
- [102] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surface Science Reports*, vol. 48, no. 5-8, pp. 53–229, 2003.
- [103] E. C. Muniz, M. S. Góes, J. J. Silva, J. A. Varela, E. Joanni, R. Parra, and P. R. Bueno, “Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 3, pp. 1017–1024, 2011.
- [104] F. Forcade, B. Gonzalez, R. Snyders, G. Guisbiers, S. Santana, and Y. E. Vigil, “Composito de CuO/TiO₂ obtenido utilizando una nueva y sencilla tecnica,” *Revista Cubana de Fisica*, vol. 32, no. 2, pp. 91–96, 2015.
- [105] I. Hernández, A. Maubert, L. Rendon Vazquez, P. Santiago, H. Hernández, L. Díaz-Barriga Arceo, V. Garibay Febles, E. González, and L. González-Reyes, “Ultrasonic synthesis: Structural, optical and electrical correlation of tio₂ nanoparticles,” vol. 7, pp. 8832–8847, 09 2012.