

MICHELLE SOSTAG MERUVIA

**Transistor de Base Metálica e Transistor  
de Válvula de Spin Híbridos  
Orgânico/Inorgânico**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. André A. Pasa  
Co-orientador: Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen

CURITIBA  
2004

## **Agradecimentos**

- Ao “povo” que sempre esteve presente mesmo estando ausente;
- aos colegas de Florianópolis que muito contribuíram para com esta tese;
- aos amigos e colegas do grupo ;
- à CAPES pela bolsa de doutorado;
- ao PADCT/CNPq, ao CT-ENERG/FINEP, ao CT-INFRA/FINEP.

# Índice

Resumo.....página iii

## 1. Introdução

### 1.1 Física da Junção Metal Semicondutor

1.1.1 A junção metal-semicondutor em equilíbrio.....1

1.1.2 Efeitos de uma diferença de potencial aplicada sobre uma junção metal-semicondutor.....5

### 1.2 Junção $p-n$

1.2.1 A junção  $p-n$  em equilíbrio.....9

1.2.2 Efeitos de uma diferença de potencial aplicada sobre uma junção  $p-n$ .....11

1.3 Transistor Bipolar.....13

1.4 Transistor de Base Metálica.....19

1.5 Transistor de Válvula de Spin.....21

1.6 Materiais Orgânicos.....27

1.7 Objetivos.....28

## 2. Materiais e Métodos

2.1  $C_{60}$ .....30

2.2  $Alq_3$ .....34

### 2.3 Preparação do dispositivo

2.3.1 Transistor de Base Metálica.....35

2.3.2 Transistor de Válvula de Spin.....36

2.4 Estrutura de Medidas.....39

## 3. Transistores de Base Metálica

3.1 Introdução.....41

3.2 Resultados e Discussão.....43

3.3 Conclusão.....	58
<b>4. Transistores de Válvula de Spin</b>	
4.1 Introdução.....	59
4.2 Resultados e Discussão.....	61
4.3 Conclusão.....	67
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>68</b>
<b>6. Sugestões de Trabalhos Futuros.....</b>	<b>69</b>
<b>7. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>71</b>

# Resumo

Na tentativa de facilitar os processos de fabricação de dispositivos e, principalmente, diminuir custos de produção, muito se tem feito para estender a eletrônica de estado sólido para além dos tradicionais dispositivos inorgânicos monocristalinos. Isso pode ser observado na variedade de publicações sobre dispositivos totalmente orgânicos e híbridos, que fazem uso simultâneo de materiais orgânicos e inorgânicos, e no envolvimento de grandes empresas, como a IBM e a Kodak, nessa busca. Dispositivos como diodos emissores de luz, transistores de efeito de campo e fotodetectores, são produzidos em laboratórios ao redor do mundo há mais de dez anos e alguns resultados de todo esse esforço já são comercializados. Todo esse investimento decorre da fácil processabilidade e do baixo custo que esta nova opção apresenta. Sob este estímulo, tentamos, através deste trabalho, dar uma contribuição que, esperamos, seja significativa, para esta área que se encontra em processo de expansão.

O presente trabalho tem como objetivo produzir transistores de base metálica e transistores de válvula de spin híbridos, isto é, usar materiais orgânicos e inorgânicos na sua confecção.

Quando se trata de transistores completamente inorgânicos, estes dispositivos podem ser descritos, de forma simplificada, como duas junções Schottky numa estrutura semicondutor inorgânico/metal/semicondutor inorgânico. O processo de injeção de carga nestes dispositivos ocorre por emissão termiônica sobre a barreira formada na interface semicondutor/metal. Nesses dispositivos completamente inorgânicos, a maior dificuldade encontra-se na necessidade de redes cristalinas com alto grau de perfeição e interfaces altamente compatíveis, de modo a reduzir o espalhamento que limita o desempenho desses dispositivos. Os métodos existentes para sua produção são tecnologicamente sofisticados e envolvem ultra-alto vácuo e/ou temperaturas elevadas. Sendo a deposição dos filmes orgânicos muito mais simples, a substituição do semicondutor inorgânico por um orgânico, na junção semicondutor/metal, facilita a etapa mais difícil, que é a deposição do semicondutor sobre o metal.

O desenvolvimento do trabalho teve início com a busca do material orgânico mais adequado para ser usado como emissor, busca que mostrou ser a etapa mais difícil. Depois de várias tentativas frustradas de usar polímeros e blendas, os materiais com os quais foi possível obter os resultados apresentados são duas moléculas orgânicas, C<sub>60</sub> e Alq<sub>3</sub>. Ambas moléculas são reconhecidamente boas transportadoras de elétrons, possuindo níveis de energia adequados para injeção dos mesmos através da interface.

Nos transistores de válvula de spin, após diversas tentativas infrutíferas de usar válvulas crescidas por epitaxia por feixe molecular (MBE – molecular beam epitaxy), a multicamada magnética foi substituída por uma crescida eletroquimicamente, a qual apresenta a vantagem de poder ser feita em uma solução única, a temperatura ambiente e sem a necessidade de alto vácuo.

Alguns pontos críticos, porém, existem nesses sistemas, como por exemplo, a forte dependência da eficiência do dispositivo com as espessuras da camada metálica e da camada orgânica, de forma que a ênfase deste trabalho será em mostrar a viabilidade desses dispositivos híbridos, mostrando que a substituição do emissor inorgânico pelo orgânico, não é apenas possível, como também pode ser bastante eficiente quando otimizada.

# Abstract

In an attempt to facilitate device fabrication processes and mostly reduce production costs, a lot of work has been done to develop the solid state electronics beyond the traditional monocrystalline inorganic devices. That can be observed in the variety of publications on totally organic devices or hybrids, which make simultaneous use of organic and inorganic materials and in the large interest of industries as IBM, Kodak, etc. Devices like light-emitting diodes, field effect transistors and photo detectors have been produced in laboratories around the world over ten years and some of the results achieved so far are already commercially available. All those inventions result from the easy processability and the low cost that this new option offers. Under that stimulus an attempt is made through this work to give a contribution that might be hopefully significant to this area that is truly in an expansion process.

The present work has as purpose the fabrication of hybrid metal-base and spin-valve transistors, i. e., make use of organic and inorganic materials in its fabrication.

In a simplified way the totally inorganic transistors can be described as two Schottky junctions in an inorganic semiconductor/metal/inorganic semiconductor structure. The charge injection process in those devices occurs via thermionic emission over the Schottky semiconductor/metal interface. In those devices the major difficulties appear in the necessity in using crystalline nets with a high degree of perfection and highly compatible interfaces, which reduces the scattering that limits devices performance. The methods available for its production are technologically sophisticated and involve ultrahigh vacuum and/or high temperatures. As the deposition of organic materials is much simpler, the substitution of the inorganic semiconductor for an organic one in the semiconductor/metal junction turns easier the most difficult step, which is the semiconductor deposition on top of the metal.

After some frustrating efforts to use polymer blends, the organic materials that finally lead to good results were two organic molecules,  $C_{60}$  and  $Alq_3$ . Both molecules are recognized as good electrons transporters and present adequate energy levels for electrons injection through the interface.

In the spin-valve transistors after a lot of unfruitful attempts to use valves grown by molecular beam epitaxy (MBE) the magnetic multilayer was substituted by an multilayer electrochemically grown, which offers the advantage of being possible to realize in an only solution at room temperature and in the absence of ultrahigh vacuum.

Some critical points, however, exist in these systems. For example, the strong dependence of device efficiency with the thickness of the organic and the metal layer. In this way, the emphasis of this work will be in showing the viability of these hybrid devices, showing that the substitution of the inorganic emitter by an organic one is not only possible but can be very efficient when the system is optimized.



# 1 INTRODUÇÃO

Por volta da metade do século 20, os interesses da indústria eletrônica, para a qual as válvulas eram de suma importância, ganharam nova direção quando do surgimento de um novo dispositivo de estado sólido, o transistor [1]. O transistor apresenta muitas vantagens sobre as tradicionais válvulas. É mais leve, não utiliza filamentos, que provocam perda de calor, é mais resistente, ocupa menos espaço, dura mais, não exige tempo de aquecimento e opera com menores valores de tensão. A descoberta deste dispositivo revolucionou a indústria eletrônica, permitindo que ela se desenvolvesse de forma vertiginosa.

O transistor, descoberto em 1947 por J. Bardeen e W. Brattain [1], é um dispositivo semicondutor de três terminais, do tipo contato-de-ponta. Este dispositivo possui duas pontas metálicas em contato com um substrato de germânio e tem seu funcionamento baseado nas propriedades já bem conhecidas sobre junções metal-semicondutor. Devido à descoberta do transistor, somada a trabalhos posteriores no mesmo tema, Bardeen, Brattain e W. Shockley foram agraciados como prêmio Nobel em física em 1956.

## 1.1 FÍSICA DA JUNÇÃO METAL-SEMICONDUTOR

### 1.1.1 A junção metal-semicondutor em equilíbrio

Entre um metal e um semicondutor, dois tipos de contatos podem se formar: os contatos conhecidos como contatos ôhmicos e os contatos retificadores. Os contatos ôhmicos possuem uma resistência desprezível independente da polaridade da tensão aplicada. Apesar de muito importantes, considerando que todos os dispositivos semicondutores, assim como circuitos integrados, precisam de contatos ôhmicos para fazer as conexões com outros dispositivos em sistemas eletrônicos, os casos para os quais o contato ôhmico se forma são muito incomuns na prática, e a maioria das formas de combinação entre metais e semicondutores são retificadoras. Esses contatos retificadores

por sua vez, não são menos importantes já que podem ser explorados para fazer dispositivos retificadores práticos com propriedades desejadas.

Quem primeiro sugeriu que as propriedades retificadoras de uma junção metal-semicondutor poderiam surgir devido a uma barreira de potencial resultante de cargas espaciais criadas no semicondutor foi Schottky, em 1938. Essa barreira de potencial, conhecida como barreira Schottky, surge quando da junção de um metal e um semicondutor e depende das suas respectivas funções trabalho, sendo a função trabalho,  $\phi$ , a diferença de energia entre o nível de Fermi,  $E_F$ <sup>1</sup>, do material e o nível de vácuo,  $E_V$ .

Na figura 1.1 mostra-se o que ocorre entre um pedaço de metal e um semicondutor à medida que são aproximados. No diagrama de bandas de energia esquematizado na figura 1.1(a), estão representados um metal e um semicondutor tipo  $n$ , inicialmente separados e eletricamente neutros. Para este caso, o semicondutor possui função trabalho,  $\phi_s$ , menor do que a função trabalho,  $\phi_m$ , do metal em questão. O nível de vácuo,  $E_{VAC}$ , é a energia do elétron em repouso no vácuo, fora do material.  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semicondutor,  $E_{Fm}$  é a energia do nível de Fermi do metal e  $E_C$ ,  $E_V$  e  $E_{Fs}$  são as energias do fundo da banda de condução, do topo da banda de valência e do nível de Fermi do semicondutor, respectivamente

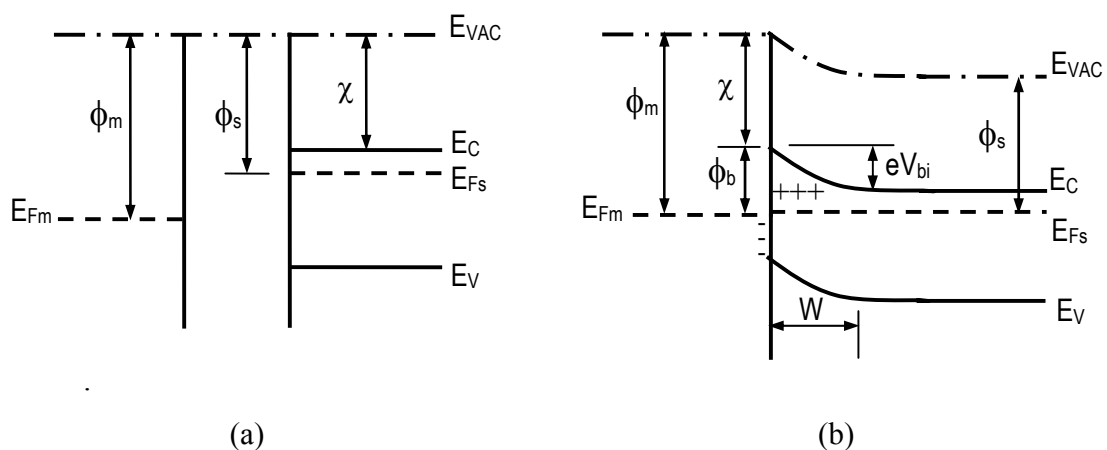


Figura 1.1 Diagramas de bandas de um metal e de um semicondutor tipo  $n$  inicialmente

<sup>1</sup> Neste trabalho, sempre que nos referirmos à energia de Fermi,  $E_F$ , estaremos nos referindo ao potencial químico,  $\mu$ .

separados (a), e após o contato (b), o qual origina um contato retificador.  $\phi_m$  é a função trabalho do metal,  $\phi_s$  é a função trabalho do semiconductor e nesta configuração  $\phi_m > \phi_s$ .  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semiconductor,  $\phi_b$  a altura da barreira Schottky,  $V_{bi}$  é o potencial de “built in”,  $W$  a zona de depleção,  $E_{VAC}$  é a energia do vácuo,  $E_{Fm}$  é a energia de Fermi do metal,  $E_C$ ,  $E_V$ ,  $E_{Fs}$  são as energias do fundo da banda de condução, do topo da banda de valência e do nível de Fermi do semiconductor, respectivamente.

Quando o metal e o semiconductor são colocados em contato, eles devem entrar em equilíbrio termodinâmico, e seus níveis de Fermi devem se igualar. Para que essa situação seja obtida, ocorre a transferência de elétrons do semiconductor, com menor função trabalho, para o metal, figura 1.1(b). Com esta transferência de carga surge no semiconductor uma região de carga espacial positiva, formada por impurezas doadoras ionizadas, chamada também de zona de depleção. O metal por sua vez, fica com um excesso de carga negativa restrito a uma camada de alguns Å de espessura próxima à interface, enquanto que no semiconductor a carga espacial se estende por uma região maior para dentro do semiconductor. As regiões de carga espacial formam uma camada dipolar responsável pelo surgimento de um campo elétrico,  $E(x)$ , associado à diferença de potencial eletrostático intrínseco,  $V_{bi}$ , entre os dois lados, eq. 1.1.

$$V_{bi} = \int_0^W E(x) dx \quad (1.1)$$

Devido à distribuição assimétrica de cargas, esse campo se localiza quase que inteiramente na região de depleção do semiconductor, de forma que as bandas do semiconductor se curvarão e surgirá uma barreira Schottky, dada, idealmente, por  $\phi_b = \phi_m - \chi$ , na interface. A função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semiconductor permanecem inalteradas. Estes efeitos são mostrados na figura 1.1(b).

Outro caso é a junção metal-semiconductor tipo  $n$  com  $\phi_m < \phi_s$ . Desenvolvendo um argumento semelhante ao anterior, obtemos os diagramas de bandas da figura 1.2.

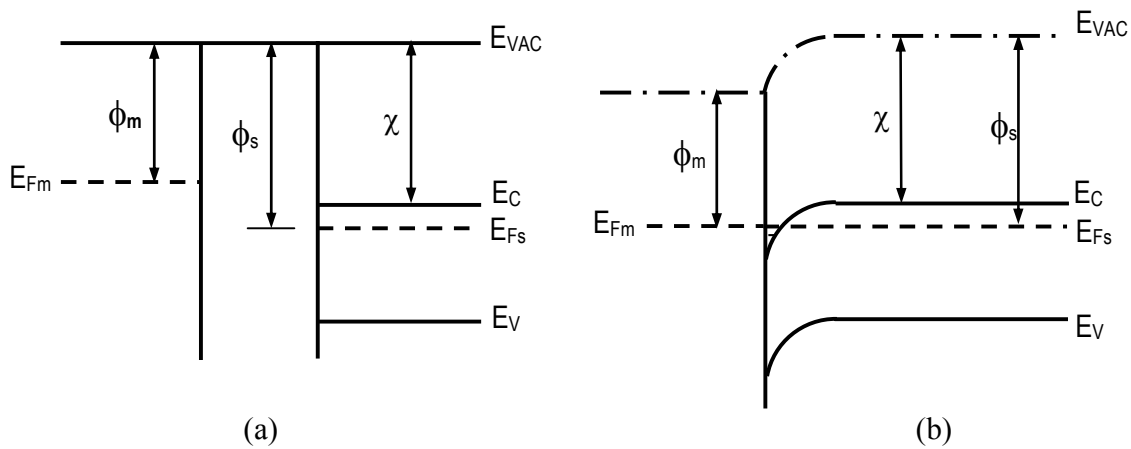


Figura 1.2 Diagramas de bandas de um metal e um semiconductor tipo  $n$  inicialmente separados (a) e após o contato (b). Nesta situação,  $\phi_m < \phi_s$ , o contato originado é ôhmico.

A figura 1.2(a) mostra os diagramas de bandas antes do contato, para os quais os símbolos usados são os mesmos definidos na figura 1.1. Quando colocados em contato, os níveis de Fermi dos materiais devem se alinhar. Para que isso aconteça, deve ocorrer a transferência de elétrons do metal, com função trabalho menor, para o semiconductor. A carga espacial resultante, positiva no metal e negativa no semiconductor, cria uma camada dipolar na interface. Como os elétrons são transferidos do metal para o semiconductor, o qual não possui buracos livres para recombinação, o efeito causado pela transferência de cargas é o preenchimento de níveis eletrônicos no interior da banda de condução, formando uma camada superficial de carga negativa sobre o semiconductor. Esta é conhecida com zona de acumulação. Esta carga superficial negativa é compensada pela carga superficial positiva no metal. Da mesma forma que no caso anterior, este processo só termina quando os níveis de Fermi de ambos os materiais se alinham, e como resultado dessa transferência, as bandas se curvam para baixo.

Cabe lembrar que estas discussões podem ser também estendidas para junções metal-semiconductor tipo  $p$  sendo que, nesse caso, o efeito ôhmico e o retificador ocorrem para  $\phi_s > \phi_m$  e  $\phi_s < \phi_m$ , respectivamente.

## 1.1.2 Efeitos de uma diferença de potencial aplicada sobre uma junção metal-semicondutor

Os efeitos de uma tensão externa,  $V_f$ , aplicada a uma junção metal-semicondutor tipo  $n$  retificadora, para a qual  $\phi_m$  é maior que  $\phi_s$ , podem ser vistos na figura 1.3.

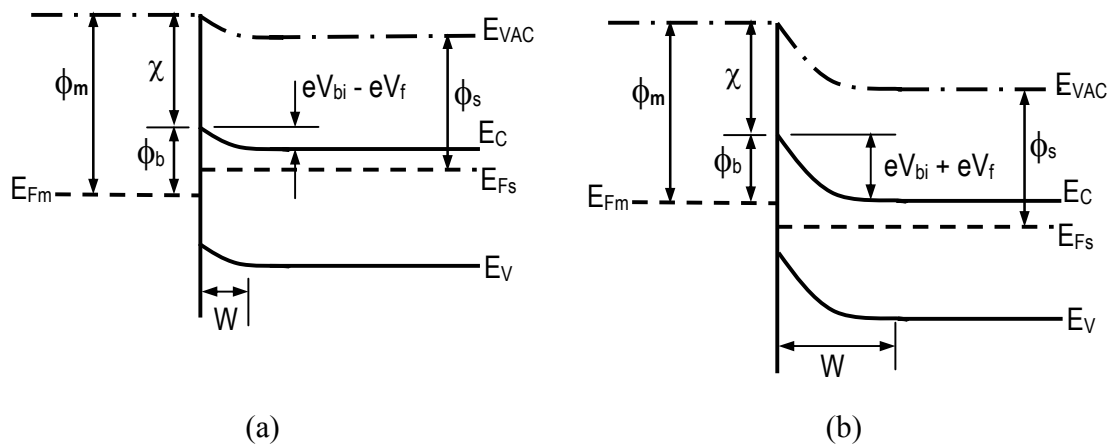


Figura 1.3 (a) Diagramas de bandas de uma junção metal-semicondutor tipo  $n$ , para a qual  $\phi_m > \phi_s$ , sob tensão direta (a), e tensão reversa (b).  $V_f$  é a diferença de potencial externa aplicada e  $W$  a extensão da zona de depleção.

De forma geral, a aplicação de uma tensão externa modifica a espessura da zona de depleção, pois a queda de tensão ocorre quase que inteiramente nessa região. Como consequência, a banda se curva, sendo a variação da curvatura relacionada à espessura da zona de depleção através da eq. 1.2,

$$W^2 = 2\epsilon_s (V_{bi} - V_f) / eN_D, \quad (1.2)$$

onde se supõe que a densidade de carga na zona de depleção é uniforme e que todos os doadores estão ionizados. Na eq. 1.2,  $\epsilon_s$  é a permissividade elétrica do semicondutor,  $V_{bi}$  é

o potencial intrínseco associado ao campo elétrico através de  $E_{\text{máx}} = 2 (V_{\text{bi}} - V_f)/W$ ,  $V_f$  é a tensão externa aplicada e  $N_D$  é a densidade de impurezas dopantes no semiconductor.

Se a junção for polarizada reversamente, isto é, se ao semiconductor for aplicada uma tensão positiva, a barreira de potencial para os elétrons que passam do semiconductor para o metal aumenta de  $eV_f$ , e será igual a  $\phi_m - \phi_s + eV_f$ . Logo, o fluxo de elétrons diminui, a ponto de se tornar desprezível, (figura 1.3(b)). A barreira  $\phi_b$  para os elétrons provenientes do metal continua inalterada e a corrente, nesse caso, depende apenas do fluxo de carga do metal para o semiconductor, ou seja, da barreira  $\phi_b$ , a qual limita a corrente.

Se a junção for polarizada diretamente, isto é, se a tensão aplicada ao semiconductor for negativa, a barreira de potencial para os elétrons provenientes do semiconductor é diminuída. Do seu valor de equilíbrio,  $\phi_m - \phi_s$ , a barreira passa a ter um valor menor, igual a  $\phi_m - \phi_s - eV_f$ , e o fluxo de elétrons do semiconductor para o metal aumenta. Para os elétrons que fluem do metal para o semiconductor a barreira  $\phi_b$  permanece inalterada. A curva  $I(V)$  característica de uma junção sob ação de uma tensão externa é mostrada na figura 1.4.

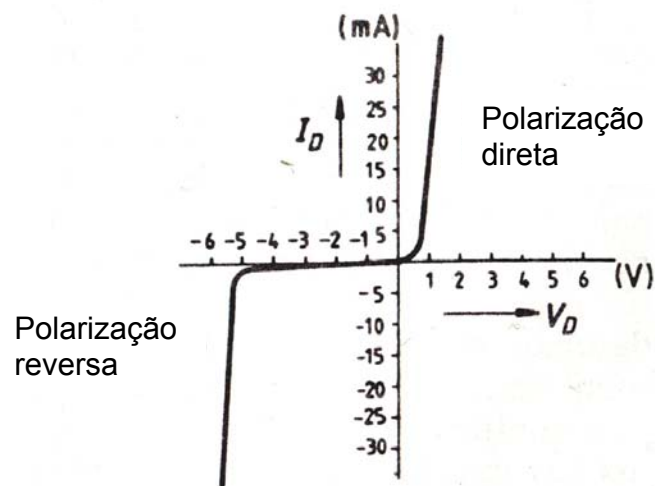


Figura 1.4 Curvas  $I(V)$  características de uma junção Schottky característica. Figura retirada da Ref. [2].

O transporte de corrente em contatos metal-semicondutor sob polarização direta ocorre, principalmente, via portadores majoritários, e o processo de transporte dominante é a injeção termiônica de portadores a partir do semicondutor sobre a barreira de potencial para dentro do metal. A expressão que descreve o comportamento  $J(V)$  do dispositivo é

$$J = J_0(e^{eV/kT} - 1). \quad (1.3)$$

$J_0$ , a densidade de corrente de saturação, é dada por

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp(-e\phi_b/kT), \quad (1.4)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $A^{**}$  é a constante de Richardson e  $\phi_b$  é a altura de barreira. Essa expressão, resultado do modelo proposto por Crowell e Sze [3], leva em consideração, além do processo de emissão termiônica, o processo de difusão comum em semicondutores com baixa mobilidade.

No caso de uma junção metal-semicondutor tipo  $n$  que dá origem a um contato ôhmico,  $\phi_m < \phi_s$ , os efeitos de um potencial externo aplicado sobre a junção serão diferentes do caso retificador. Nesse caso, como não há uma camada de carga espacial no semicondutor, considera-se, então, que a queda de potencial devida à tensão aplicada,  $V_q$ , ocorra ao longo de todo o semicondutor. Quando uma diferença de potencial é aplicada a um semicondutor, a queda de potencial é função da posição,  $x$ , ao longo da extensão,  $L$ , do semicondutor, eq. 1.5,

$$V_q(x) = V_f x/L, \quad (1.5)$$

A variação da energia dos elétrons, então, em qualquer posição é,

$$-e V_f x/L. \quad (1.6)$$

Na figura 1.5, são mostrados os efeitos causados pela aplicação de uma tensão externa sobre a junção. O diagrama de bandas da junção em equilíbrio é o mesmo da figura 1.2(a).

Na polarização direta da junção o semicondutor está polarizado negativamente, o que provoca o aumento da energia potencial dos elétrons no semicondutor, e, devido à queda de potencial sobre toda a extensão do semicondutor, ocorre a deformação das

bandas, como mostrado na figura 1.5(a). Então, sob ação de uma diferença de potencial externa aplicada, não haverá barreira de energia para os elétrons que passam do semiconductor para o metal, e a junção é dita ôhmica.

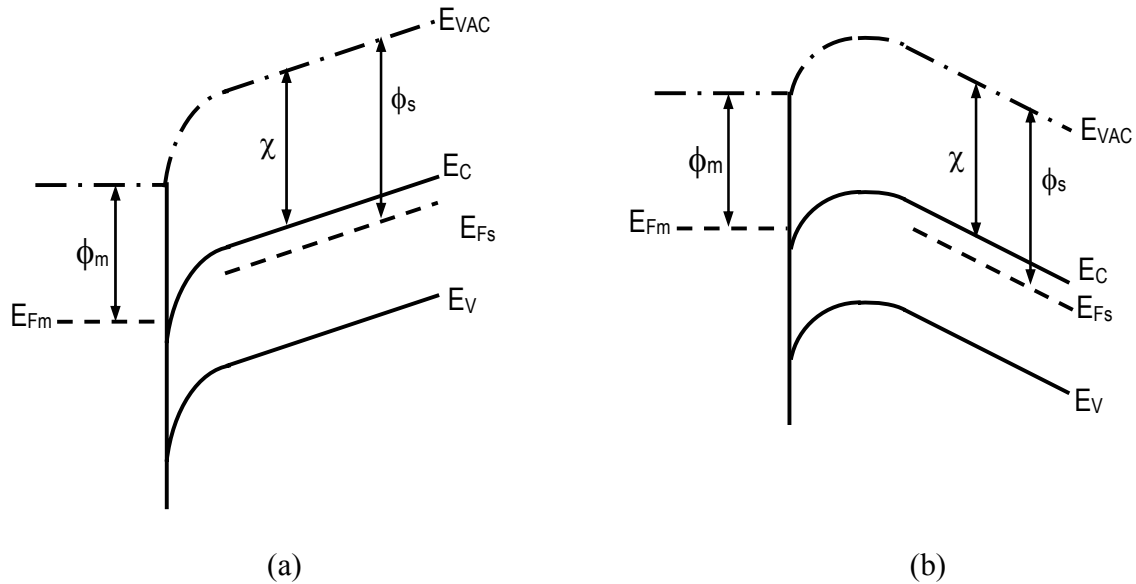


Figura 1.5 Diagramas de bandas de uma junção metal-semiconductor tipo *n*, para a qual  $\phi_m < \phi_s$  (contato ôhmico), sob tensão direta (a), e tensão reversa (b).

A aplicação de uma polarização reversa reduz a energia dos elétrons no semiconductor, causando nas bandas a deformação mostrada na figura 1.5(b). Dependendo da diferença  $\phi_m - \chi$ , pode ocorrer a formação de uma barreira para os elétrons vindos do metal para o semiconductor ultrapassarem. Essas barreiras são, normalmente, pequenas e não apresentam resistência à passagem dos portadores, por isso, tal junção também é dita ôhmica.

O mesmo acontece para uma junção entre um metal e um semiconductor tipo *p* na condição em que  $\phi_m > \phi_s$ , a qual também apresenta as características de um contato ôhmico como o descrito acima.

Para contatos metal-semiconductor ôhmicos, a emissão termiônica também é o processo dominante no transporte de corrente (eq. 1.3) se a dopagem do semiconductor for



baixa. Para contatos onde o semicondutor é altamente dopado a largura de barreira se torna muito estreita, e o tunelamento pode se tornar dominante.

Na época em que o transistor-de-contato foi apresentado, apesar do grande potencial, a estabilidade mecânica do dispositivo era muito frágil. Existia também, a dificuldade de reprodução das características elétricas dos contatos metal-semicondutor, tornando o transistor um dispositivo pouco adequado para produção e aplicação em massa. Atualmente, devido aos avanços tecnológicos e às novas técnicas de preparação de filmes, a obtenção de um contato metal-semicondutor resistente e com características elétricas controláveis é possível, porém diodos Schottky não suportam correntes elevadas. Por isso não servem para circuitos retificadores, sendo a maior aplicação destes dispositivos envolvidas em circuitos que exigem resposta em alta frequência e alta sensibilidade, como, por exemplo, detectores. Pelos problemas que apresentavam, as junções metal-semicondutor foram sendo substituídos por junções  $p-n$ , cuja estrutura foi proposta por W. Shockley em 1948, e atualmente essa junção é a base para a maioria dos dispositivos semicondutores usados em circuitos eletrônicos.

## 1.2 JUNÇÃO $p-n$

### 1.2.1 A junção $p-n$ em equilíbrio

Em quase todos os dispositivos semicondutores existe pelo menos uma região onde há uma transição brusca entre um semicondutor tipo  $p$  e um semicondutor do tipo  $n$ . Essas regiões, denominadas junções  $p-n$ , possuem, como principal característica, a retificação, sendo a retificação apresentada pela junção  $p-n$  diferente da junção Schottky apenas pelo tipo de portador que participa da condução. Na primeira, a corrente é dominada por portadores majoritários, enquanto que na segunda é determinada pelos portadores minoritários, sendo esse um fator importante na escolha do tipo de junção quando se trata da aplicação dos dispositivos.

Na fig. 1.6(a) são mostrados dois semicondutores, um tipo  $n$  e um tipo  $p$ , fisicamente separados antes da junção se formar. A junção  $p-n$  é formada quando os dois semicondutores são colocados em contato. Quando isso acontece, devido ao excesso de cargas positivas e negativas existentes nos lados  $p$  e  $n$ , respectivamente, inicia-se um processo de difusão de portadores. Buracos do lado  $p$  difundem para o lado  $n$  e elétrons difundem do lado  $n$  para o lado  $p$ , provocando a recombinação desses portadores. A recombinação dos elétrons e dos buracos na junção, deixa do lado  $n$  uma região de carga espacial positiva, composta por íons positivos, e do lado  $p$  uma região de carga espacial negativa, composta por íons negativos, figura 1.6(b).

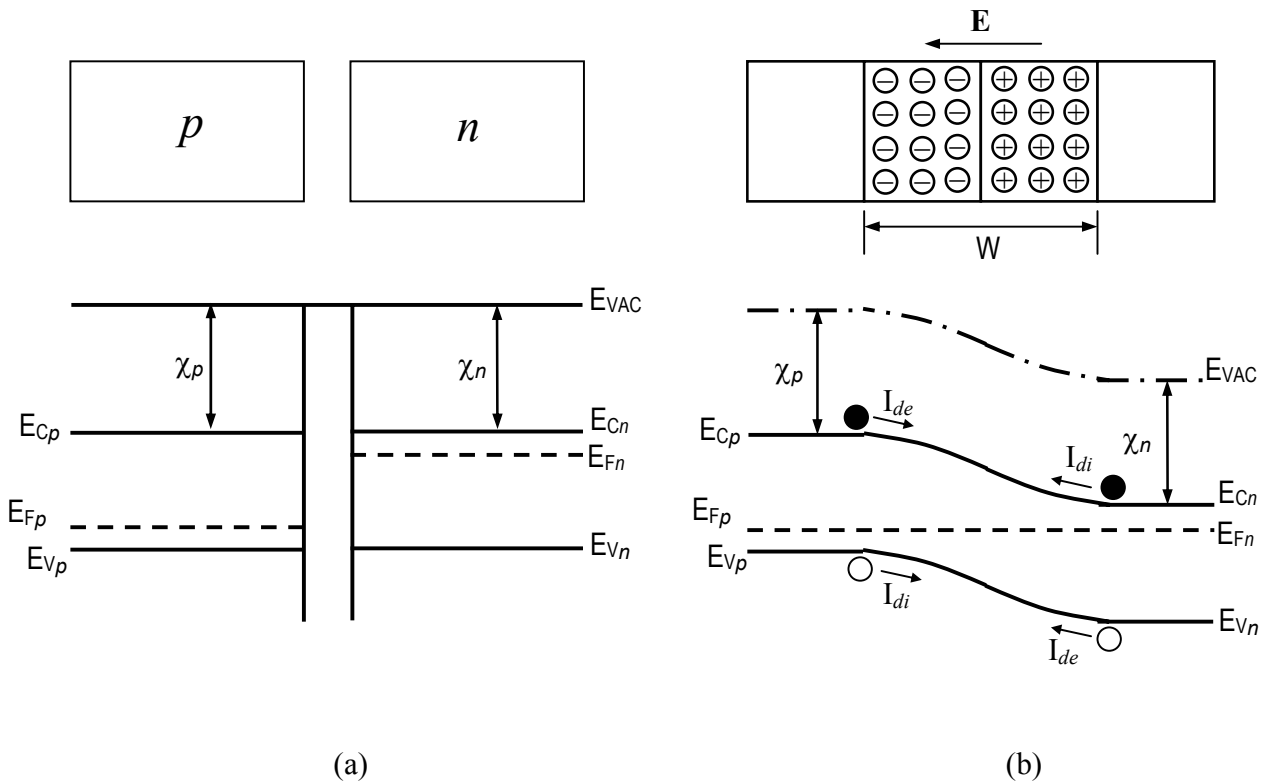


Figura 1.6 Um semicondutor tipo  $p$  e um tipo  $n$  e seus diagramas de bandas inicialmente separados (a), e após o contato, em equilíbrio (b).  $E_{Fp}$  é a energia de Fermi do semicondutor tipo  $p$ ,  $E_{Fn}$  é a energia de Fermi do semicondutor tipo  $n$ ,  $E$  é o campo elétrico na zona de depleção e  $I_{di}$  e  $I_{de}$  são as correntes de difusão e deriva, respectivamente.

Essas regiões de carga espacial ficam confinadas às proximidades da junção e são conhecidas como zonas de depleção,  $W$ . Da mesma forma que na junção Schottky, como consequência do potencial eletrostático intrínseco,  $V_{bi}$ , surge na interface um campo elétrico,  $E$ , que se opõe à corrente de difusão criando uma barreira de potencial para cada tipo de portador.

Devido ao campo elétrico, surgem, também, correntes de deriva de elétrons e de buracos, que se opõe ao sentido das correntes de difusão. Quando o sistema atinge o equilíbrio, isto é, no estado estacionário, as duas correntes, de deriva e difusão, são iguais em magnitude e, como possuem sentidos contrários, a corrente total que atravessa a junção, tanto a de elétrons quanto a de buracos, é nula. Nessa condição, o nível de Fermi é constante através da amostra, como ilustrado na figura 1.6 (b).

## 1.2.2 Efeito de uma diferença de potencial aplicada a uma junção $p-n$

A aplicação de uma tensão externa,  $V_f$ , altera o equilíbrio na junção. Assumindo que a queda de potencial ocorre quase que inteiramente na região de carga espacial, diferenças de potenciais aplicadas em sentidos diferentes, produzem efeitos diferentes sobre a zona de depleção da junção, produzindo, então, correntes de intensidades diferentes.

A aplicação de uma tensão direta sobre a junção, isto é, o semiconductor tipo  $n$  é polarizado negativamente, aumentará a injeção de portadores majoritários na região de depleção, reduzindo-a (fig. 1.7(a)). Devido à redução da zona de depleção, a diferença de potencial eletrostático diminui e as correntes de deriva, geradas pela ação deste potencial, são reduzidas. A barreira de potencial diminui, passando a um valor  $V_{bi} - V_f$ , e as correntes de difusão, de elétrons do lado  $n$  para o lado  $p$  e de buracos do lado  $p$  para o lado  $n$  aumentam, gerando uma corrente composta por portadores minoritários através da junção.

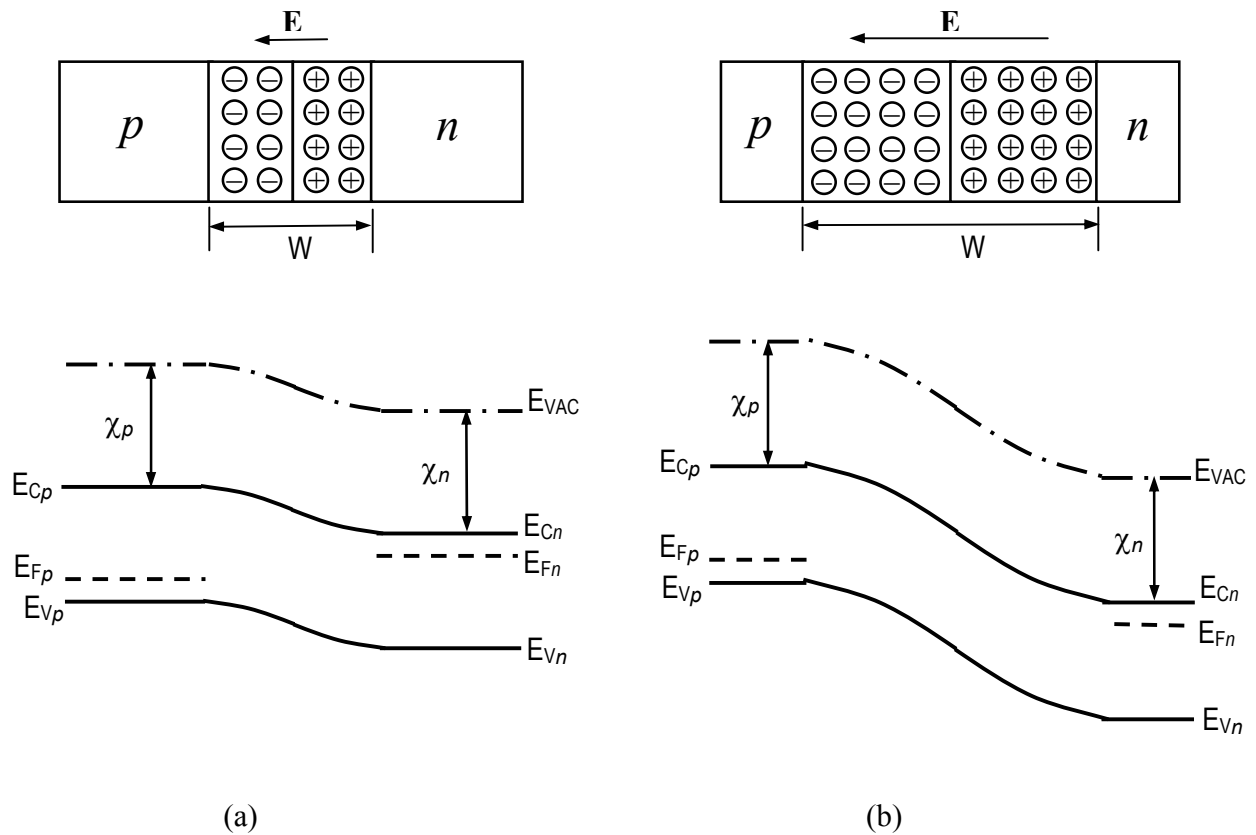


Figura 1.7 Efeitos da aplicação de uma diferença de potencial sobre os níveis de energia de uma junção polarizada diretamente (a) e reversamente (b).

Se a tensão aplicada for reversa, isto é, se o semiconductor tipo  $n$  for polarizado positivamente, a injeção de portadores minoritários na região de depleção diminuirá. O resultado é a ampliação da zona de depleção e o aumento da barreira de potencial, figura 1.7(b), que passa a ter um valor  $V_{bi} + V_f$ . Conseqüentemente, as correntes de difusão serão reduzidas, resultando numa corrente reversa muito pequena. Este comportamento dá à junção  $p-n$  a sua característica principal, a retificação. A curva característica de uma junção sob ação de uma tensão externa é mostrada na figura 1.8.

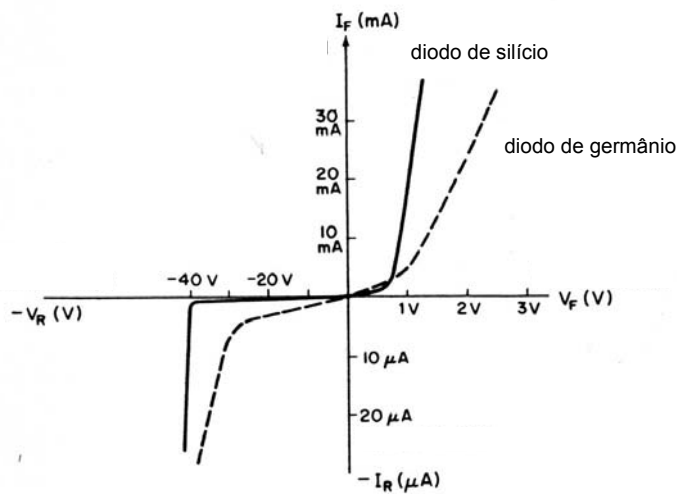


Figura 1.8 Curvas  $I(V)$  características de junções p-n de silício e de germânio. Figura retirada da Ref. [4].

## 1.3 TRANSISTOR BIPOLAR

Quando se tratam de dispositivos, dois semicondutores se destacam, o germânio e o silício. Inicialmente, o germânio era o único semicondutor usado na fabricação de dispositivos semicondutores, tendo sido o silício descoberto apenas durante a segunda guerra mundial. A substituição do germânio pelo silício em muitas aplicações, se deu por muitas razões, estando a principal delas associada a considerações econômicas, pois o silício, na forma de sílica e silicatos, compõe 25% da crosta terrestre, e, em abundância, só fica atrás do oxigênio [5].

O silício se mostrou um substituto adequado já que os dispositivos de silício, comparados aos dispositivos de germânio, apresentam menores correntes de fuga e podem ser usados, sem o comprometimento de suas propriedades, dentro de um amplo espectro de temperatura. Possui, também, uma propriedade importante, que é o rápido crescimento de uma camada de óxido de silício de alta qualidade sobre sua superfície via tratamento térmico, a qual pode ser usada como máscara contra difusão de íons. Além disso, enquanto no germânio todas as impurezas doadoras difundem muito mais rápido que as aceitadoras,

no silício as velocidades de difusão podem ser muito próximas ou quase as mesmas. As vantagens tecnológicas do silício, apesar das melhores mobilidades de elétrons e buracos do germânio e a possibilidade de ser usado a baixas temperaturas, tornaram o germânio pouco prático para aplicações em transistores, de forma que, atualmente, a maioria não apenas dos transistores como dos circuitos integrados são, predominantemente, compostos por silício.

Um transistor bipolar consiste, basicamente, de um emissor, E, de uma base, B, e um coletor, C, como mostra a figura 1.9(a), para um transistor  $n-p-n$ . Normalmente, o transistor, tomando como exemplo um  $n-p-n$ , é fabricado formando-se primeiro uma região tipo  $p$  em um substrato tipo  $n$ ; em seguida, uma região mais dopada,  $n^+$ , é formada na região tipo  $p$ . Contatos metálicos são feitos nas regiões  $n^+$  e  $p$ , através de janelas abertas na camada de óxido, e no fundo da região  $n$ , como mostrado na 1.9(b).

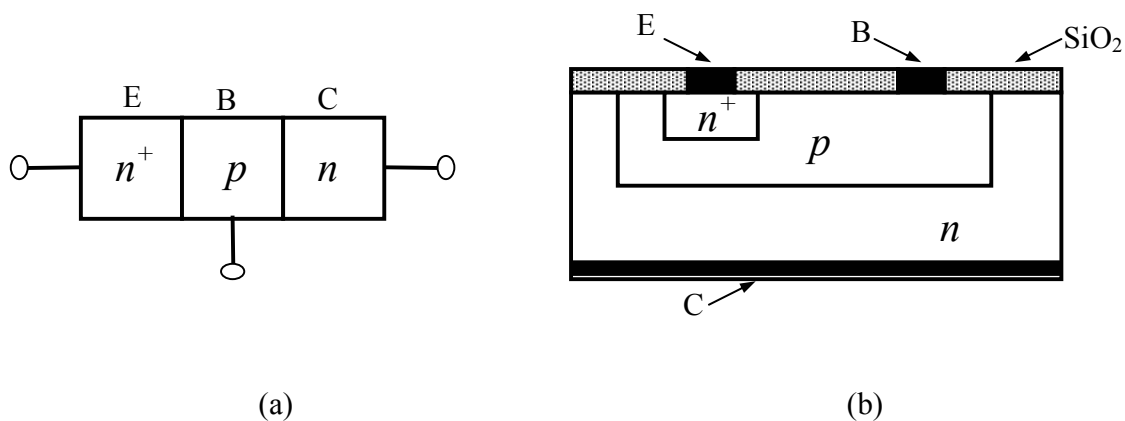


Figura 1.9 (a) Transistor  $n-p-n$  unidimensional idealizado. (b) Estrutura planar típica de um transistor bipolar. As letras E, B e C, indicam, respectivamente, o emissor, a base e o coletor.

As junções num transistor bipolar são crescidas em uma mesma bolacha de silício. Podem ser crescidas na estrutura  $p-n-p$  ou  $n-p-n$ , sendo o modo de operação completamente análogo, já que a diferença está apenas no fluxo de corrente e na polaridade da tensão, que são contrárias. Normalmente, são construídas em estrutura planar (fig 1.9(b)) devido à facilidade de produção, importante tanto quando se trata de produção em massa como em integração.

Apesar de um transistor poder operar em um circuito amplificador de três maneiras diferentes, as configurações mais usadas são a de *base comum* e *emissor comum*, que apresentam características importantes como ganho de corrente, de tensão e de potência.

A figura 1.10(a) mostra um transistor *n-p-n* unidimensional idealizado em equilíbrio, isto é, sem aplicação de tensão, e seu diagrama de bandas correspondente. Nessa situação, o nível de Fermi é constante e não há fluxo de corrente através das junções. A figura 1.10(b) mostra a representação esquemática desse mesmo transistor *n-p-n*, e seu diagrama de bandas respectivo, operando no modo base comum, isto é, o terminal da base é comum aos terminais de entrada e saída do dispositivo. Nessa configuração, a junção emissor-base é diretamente polarizada e a junção base-coletor reversamente polarizada. As setas, na figura 1.10(b), mostram as direções dos fluxos de corrente  $I_E$ ,  $I_B$  e  $I_C$  que são as correntes de emissor, base e coletor, respectivamente.  $V_{EB}$  e  $V_{CB}$  são as tensões na junção do emissor com a base e na junção do coletor com a base.

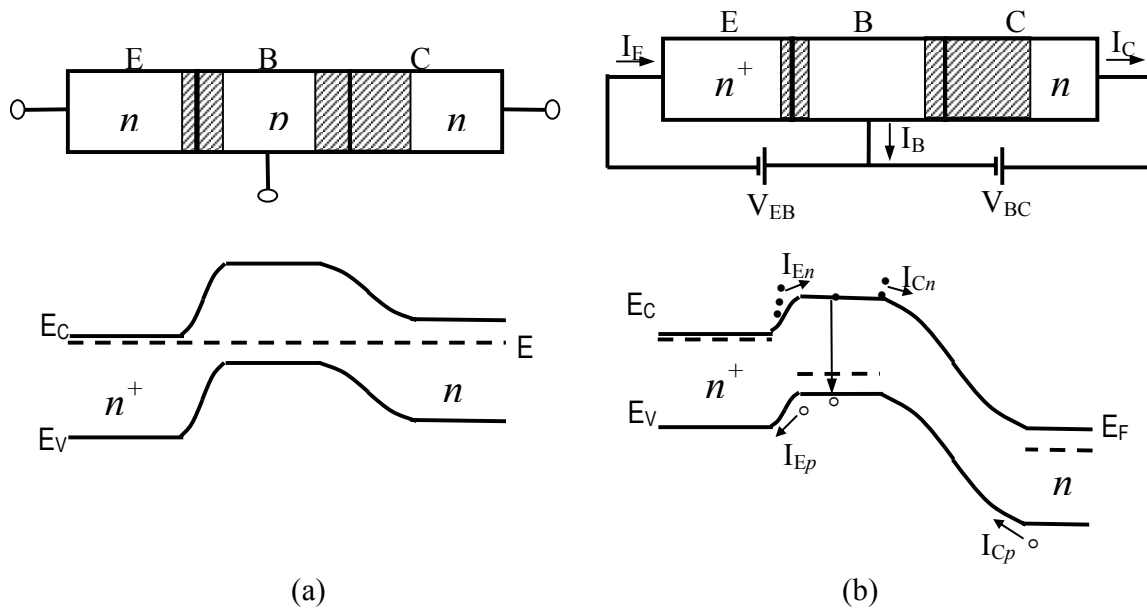


Figura 1.10 Representação esquemática de um transistor bipolar *n-p-n* sem aplicação de tensão e seu diagrama de bandas correspondente (a), e representação esquemática de um transistor bipolar *n-p-n* no modo de operação de base comum e seu diagrama de bandas correspondente (b).

A polarização direta da junção emissor-base provoca a redução da barreira e, conseqüentemente, a injeção de elétrons do emissor  $n^+$  através da junção para dentro da base, e de buracos da base  $p$  para dentro do emissor. Essas duas correntes, de elétrons,  $I_{En}$ , e buracos,  $I_{Ep}$ , constituem a corrente total do emissor,  $I_E = I_{En} + I_{Ep}$ .

Dos elétrons injetados pelo emissor, alguns irão recombinar com buracos na base tipo  $p$ . Para cada elétron-buraco recombinado, outro buraco tem que ser gerado, fazendo com que elétrons sejam drenados da base pelo circuito externo. Este fluxo de elétrons é chamado de *corrente de base*,  $I_B$ . Se a largura da base for suficientemente estreita e a base levemente dopada, relativamente poucas recombinações irão ocorrer, e a corrente da base será muito pequena.

Os elétrons que não se recombinam na base difundem através da mesma como *portadores minoritários*. Normalmente, a largura da base é menor que o comprimento de difusão dos elétrons, de forma que a maioria dos elétrons injetados pelo emissor poderá difundir através da base para alcançar a borda da zona de depleção sem recombinar. Então, ao atingirem a borda da zona de depleção, serão acelerados pelo campo elétrico para o outro lado da junção, dando origem à maior parte da corrente do coletor,  $I_C$ . A essa corrente de elétrons que é coletada,  $I_{Cn}$ , soma-se uma pequena corrente de saturação reversa,  $I_{Cp}$ , devida a elétrons gerados termicamente na base que passarão para o coletor através da junção. Portanto, a corrente total do coletor,  $I_C$ , será igual à  $I_C = I_{Cn} + I_{Cp}$ .

Se a maioria dos elétrons injetados puder alcançar o coletor sem recombinar com buracos na base, então a corrente de elétrons do coletor será muito próxima da corrente do emissor. De acordo com a lei das malhas, há apenas duas correntes independentes para este dispositivo de três terminais, de forma que

$$I_E = I_C + I_B. \quad (1.7)$$

Como  $I_C < I_E$ , tem-se que  $I_B$  pode ser muito pequena, mas não nula.



A diferença, entre as configurações de base e emissor comum é a corrente de entrada. Enquanto na base comum a corrente de entrada é a corrente do emissor, no emissor comum a corrente de entrada é a corrente da base. A figura 1.11(a) mostra a configuração de emissor comum para um transistor  $n-p-n$ , isto é, o cabo do emissor é comum aos circuitos de entrada e saída.

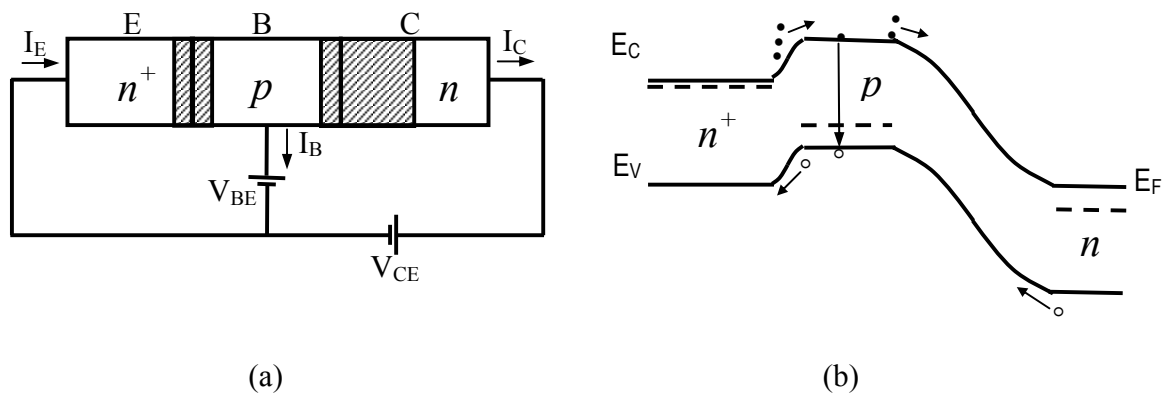


Figura 1.11 Representação esquemática de um transistor bipolar  $n-p-n$  no modo de operação emissor comum (a), e seu respectivo diagrama de bandas (b).

Um parâmetro importante na caracterização de transistores bipolares é o ganho de corrente. Por definição, o ganho de um transistor é a razão entre a corrente de saída e a corrente de entrada, para uma tensão de saída constante.

Na configuração de base comum, a corrente de entrada é a corrente do emissor  $I_E$  e a corrente de saída é a corrente do coletor. O ganho de corrente, então, é dado por  $\alpha \equiv I_C/I_E \big|_{V_{CB} = \text{constante}}$ , e depende, basicamente, de dois fatores: da eficiência de injeção do emissor e da capacidade de transporte da base. Como apenas uma fração dos portadores que deixam o emissor chegam ao coletor,  $I_C < I_E$  e  $\alpha < 1$ . A figura 1.12 mostra as curvas  $I(V)$  características para uma configuração de base comum. Nessa configuração, a corrente de coletor é praticamente igual à corrente do emissor ( $\alpha \approx 1$ ) e praticamente independente de  $V_{CB}$  para um intervalo significativo de tensões. A corrente do coletor permanece praticamente constante até um certo limite de tensão, para o qual ocorre o rápido aumento da corrente. Este rápido aumento da corrente pode ser causado pelo efeito de avalanche,

que cria pares elétron-buraco na zona de depleção da junção base-coletor através de ionização por impacto, ou pelo efeito “punch-through”, causado pela redução da região neutra da base a ponto das zonas de depleção do emissor e do coletor entrarem em contato.

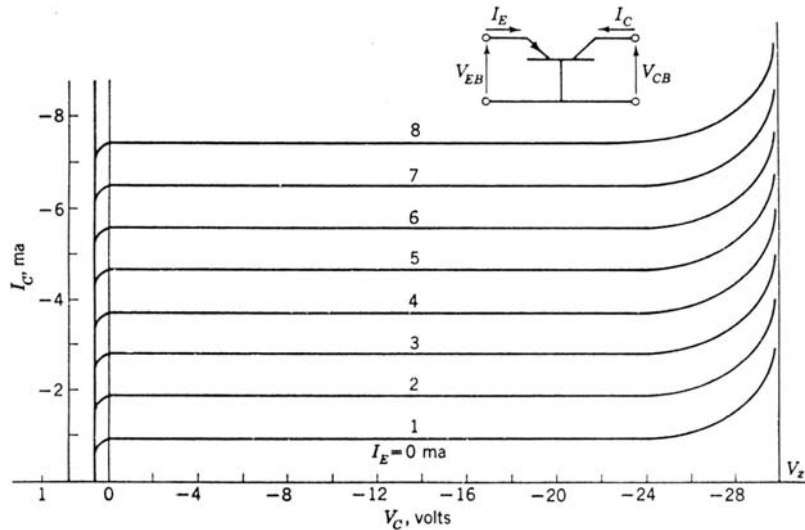


Figura 1.12 Curvas características  $I(V)$  de um transistor  $n-p-n$  operando no modo base comum. Figura retirada da Ref. [6].

Na configuração emissor comum a corrente de entrada é a corrente da base  $I_B$  e a corrente de saída é, novamente, a corrente do coletor  $I_C$ . Neste caso, o ganho de corrente é definido como  $\beta \equiv I_C/I_B \big|_{V_{CE} = \text{constante}}$ . Como  $I_B$  é muito menor que  $I_C$ ,  $\beta$  é muito maior que  $\alpha$ .

Como as correntes do transistor estão relacionadas pela eq.  $I_E = I_C + I_B$ , os ganhos de corrente  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser expressos um em função do outro, de forma que  $\beta = \alpha/(1 - \alpha)$ . Sendo o valor de  $\alpha$ , geralmente, próximo da unidade,  $\beta$  será sempre muito maior do que 1. Dessa forma, uma pequena corrente na base pode dar origem a uma corrente muito maior no coletor, tornando assim, a configuração emissor comum muito mais prática em termos de ganho de corrente. A figura 1.13 mostra as curvas  $I(V)$  características para uma configuração de emissor comum.

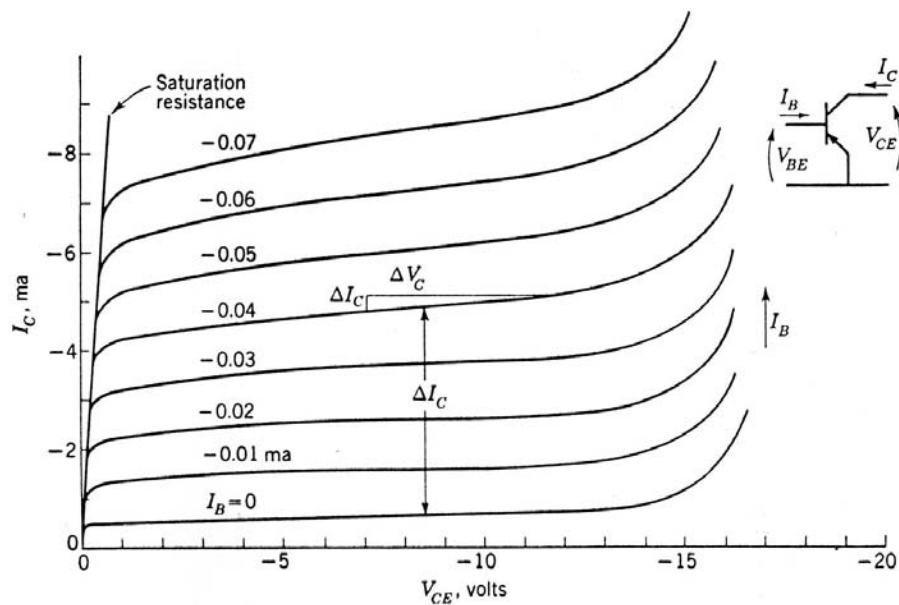


Figura 1.13 Curvas características de um transistor *n-p-n* operando no modo emissor comum. Figura retirada da Ref. [6].

O ganho de corrente nessa configuração, como pode ser visto através da figura, é considerável e, apesar da corrente de base ser mantida constante, a corrente do coletor,  $I_C$ , aumenta com o aumento da tensão,  $V_{CE}$ , entre o emissor e o coletor. O aumento em  $I_C$  deve-se ao aumento dos portadores minoritários que atravessam a junção do coletor a altas tensões, e à diminuição da largura da zona de depleção da base,  $W$ .

O texto até aqui escrito foi construído a partir das referências [2–11].

## 1.4 TRANSISTORES DE BASE METÁLICA

Um contato metal-semicondutor, que forma barreira Schottky, possui característica I-V de diodo, semelhante à junção *p-n*. A diferença entre os dois tipos de contato está na corrente que atravessa a interface, sendo que na barreira Schottky a corrente é composta por

portadores majoritários, enquanto que na junção  $p-n$  a corrente é devida aos portadores minoritários. Nas junções  $p-n$ , devido aos processos de recombinação, os portadores não são removidos imediatamente quando a polarização da tensão aplicada é chaveada bruscamente, limitando a resposta em frequência desses diodos. Por outro lado, nos diodos de barreira Schottky não há portadores minoritários para serem removidos, de modo que o tempo de resposta é muito menor.

Baseados nisso, no início dos anos 60, Rose, Attala e Khang, e Geppert propuseram, separadamente, um dispositivo rápido que operaria em alta frequência, o transistor de base metálica (MBT – “*metal base transistor*”) [12].

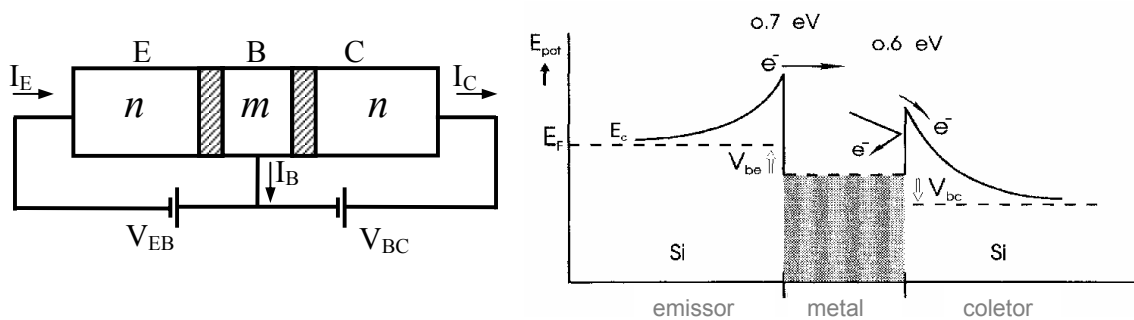


Figura 1.14 Representação esquemática de um transistor de base metálica idealizado na estrutura semicondutor-metal-semicondutor sob tensão aplicada (a), e diagrama esquemático de energias de um transistor de base metálica (b), retirado da Ref. [117].

Possuindo a mesma estrutura vertical usada em transistores bipolares, o transistor de base metálica é formado por duas junções Schottky na estrutura semicondutor-metal-semicondutor. O emissor é uma junção Schottky polarizada diretamente, enquanto que a outra junção, que forma o coletor, é polarizada reversamente, da mesma forma que em um transistor bipolar (fig. 1.14).

A polarização direta do emissor, a primeira junção Schottky, injeta elétrons do semicondutor para dentro da base metálica, perpendicularmente às camadas, através da interface (semicondutor/metal). A energia desses elétrons é determinada pelo valor da barreira Schottky entre o emissor e a base e os que sobrepõem essa barreira entram na base como elétrons “quentes”, isto é, com energias acima do nível de Fermi do metal.

Uma vez dentro da base, esses elétrons podem sofrer interações do tipo elétron-fônon, elétron-elétron ou elétron-impureza, e aqueles que conseguem atravessar a base retendo energia suficiente para sobrepor a segunda barreira Schottky, são coletados. Os que não são coletados permanecem na base e são removidos pela conexão da base. Pode-se dizer, então, que a corrente do coletor depende apenas das energias dos elétrons quentes.

Outro fator importante nesses dispositivos é a razão de transferência de corrente do emissor para o coletor,  $\alpha \equiv I_C/I_E$ , conhecida também como ganho de corrente de base comum. Esta razão de transferência varia exponencialmente com a espessura,  $E_B$ , do filme de acordo com

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-d/\lambda), \quad (1.8)$$

onde  $\lambda$  é o livre caminho médio balístico (a distância média entre eventos de espalhamento no metal) e  $\alpha_0$  é o ganho de corrente extrapolado para espessura zero da base metálica [13], o qual depende da probabilidade de espalhamento na base e da probabilidade de reflexão quantum-mecânica na interface base/coletor. Isso nos leva, novamente, aos requisitos básicos para o bom desempenho do dispositivo, que são a eficiência de injeção do emissor e alta capacidade de transporte da base.

## 1.5 TRANSISTORES DE VÁLVULA DE SPIN

A tecnologia de semicondutores convencional é toda baseada no transporte de informação através da carga do elétron e enfrenta a constante miniaturização de componentes e circuitos integrados, tentando evitar efeitos quânticos na sua operação. Uma tecnologia surgida recentemente, chamada de spintrônica, do inglês “*spintronic*” [14], onde é o spin e não a carga do elétron o responsável pelo controle da informação, oferece uma oportunidade para uma nova geração de dispositivos que combinam a microeletrônica convencional com efeitos dependentes do spin.

A descoberta do efeito magnetorresistivo gigante (GMR) [15, 16, 17] é considerado como sendo o início dessa nova eletrônica baseada no spin do elétron. Este efeito mostrou

que uma corrente elétrica que atravessa uma multicamada magnética, uma seqüência de finas camadas magnéticas separadas por finas camadas não-magnéticas, é fortemente influenciada pela orientação relativa das magnetizações das camadas magnéticas. De fato o que se observa é a diminuição da resistência durante o processo de magnetização, que se torna constante quando a magnetização é saturada, ou seja, quando os momentos magnéticos das camadas ferromagnéticas se alinham paralelamente. Este efeito, primeiramente observado em amostras de Fe/Cr (001) e Fe/Cr/Fe (001) crescidas por MBE [15, 16], é mostrado na figura 1.15, para amostras de Fe/Cr a 4,2K [15], onde se observa a variação da resistência com o campo magnético aplicado paralelamente às camadas.

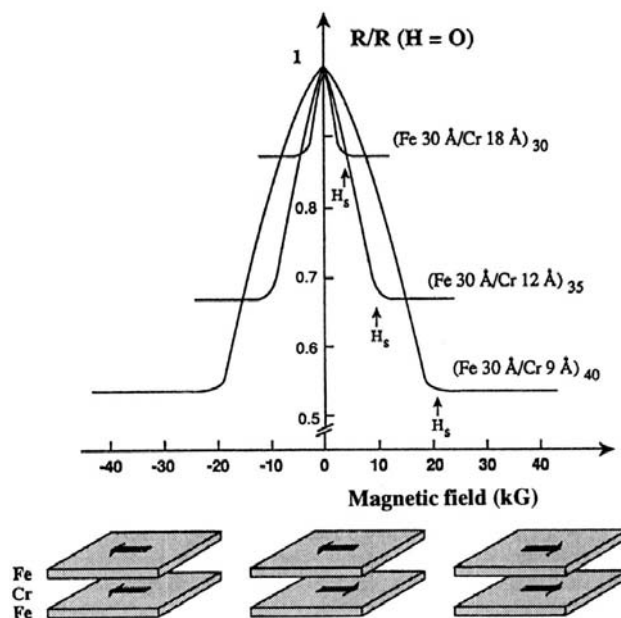


Fig. 1.15 Curvas de magnetorresistência da multicamada Fe/Cr a 4.2K. Esta figura foi retirada da Ref. [15].

Este efeito, também chamado de efeito de válvula de spin [19], é observado em multicamadas compostas por camadas ferromagnéticas e não-magnéticas alternadas. Para que ocorra GMR, é necessário que a configuração antiparalela das magnetizações das multicamadas possa ser trocada para paralela apenas pela aplicação de um campo

magnético externo, ou seja, há que existir acoplamento antiferromagnético (AF) entre as camadas ferromagnéticas. Este acoplamento acontece para determinadas espessuras de camadas não-magnéticas, ou espaçadores, como mostrado na figura 1.16 para uma multicamada [Co/Cu]<sub>30</sub> [20]. A variação da razão da magnetorresistência como função da espessura do espaçador exibe máximos bem definidos, para os quais o acoplamento antiferromagnético é encontrado, sendo que essas oscilações são encontradas em vários sistemas [21, 22].

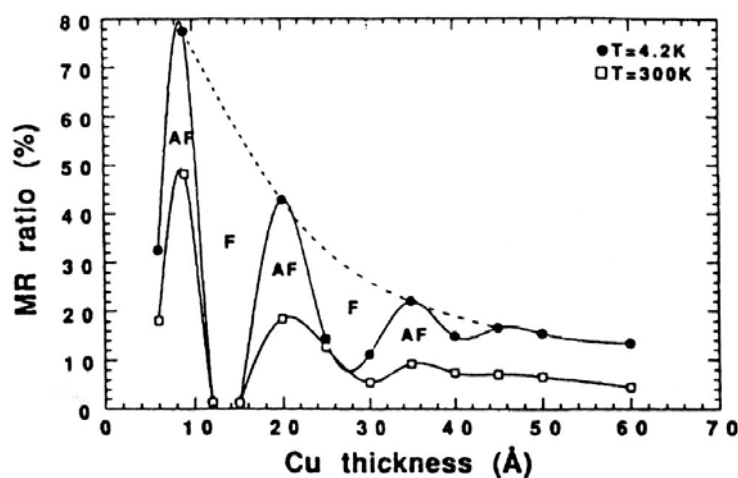
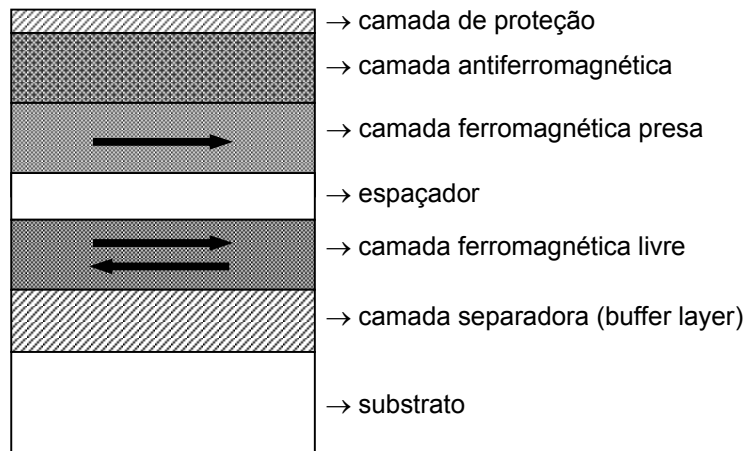


Fig. 1.16 Variação da razão da magnetorresistência de acordo com a espessura do espaçador de Cu de uma multicamada [Co/Cu]<sub>30</sub>. Os círculos pretos são de medidas feitas a 4,2K e os quadrados de medidas feitas à temperatura ambiente, 300K. Figura retirada da Ref. [20].

Outra maneira de se obter o efeito de válvula de spin, é usando-se multicamadas que combinem camadas magnéticas duras e macias alternadas, onde efeitos de magnetorresistência gigante também podem ser obtidos. A primeira estrutura apresentando GMR onde esta combinação é usada é a estrutura de válvula de spin, figura 1.17, apresentada por Dieny *et al.* em 1991 [18].



*Fig. 1.17 Representação esquemática de uma estrutura de válvula de spin.*

Uma válvula de spin, na sua forma mais simples, consiste de uma camada ferromagnética macia separada de uma segunda camada ferromagnética por uma camada intermediária não-magnética, chamada de espaçador, o qual deve ser suficientemente espesso para impedir o acoplamento magnético entre as camadas ferromagnéticas. Uma das camadas ferromagnéticas tem sua magnetização presa por uma camada ferromagnética dura, FeMn por exemplo, enquanto que a magnetização da camada macia é livre para se orientar segundo o sentido do campo externo aplicado. Dessa forma, com a variação do campo magnético aplicado é possível variar as configurações magnéticas relativas entre as camadas.

A operação de uma válvula de spin pode ser entendida através das curvas de magnetização e magnetorresistência da figura 1.18, feitas em uma válvula de spin com a seguinte estrutura: NiFe/Cu/ NiFe/FeMn [18].



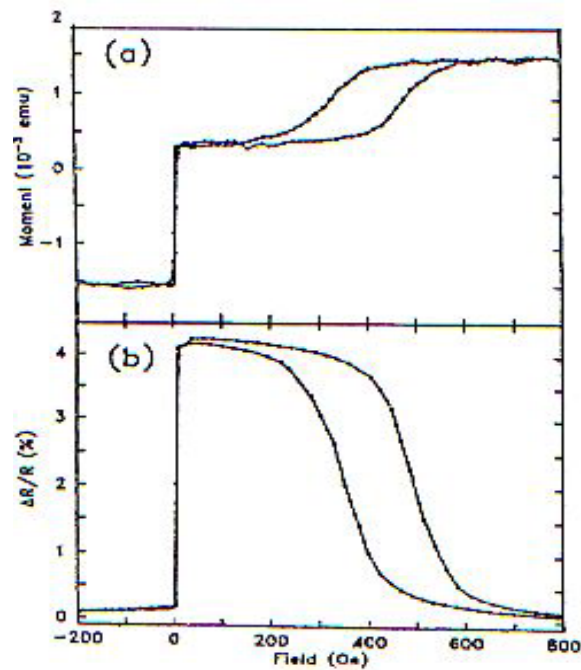


Fig. 1.18 Curvas de (a) magnetização e (b) magnetorresistência de uma válvula de spin com estrutura NiFe/Cu/NiFe/FeMn. Figura retirada da Ref. [18].

Uma das camadas ferromagnéticas tem sua magnetização presa pelo FeMn no sentido negativo. Quando o campo magnético é aumentado de valores negativos para positivos, para valores pequenos de campo próximos de  $H = 0$ , a magnetização da camada macia gira e a da camada dura continua fixa no sentido negativo. Quando a configuração antiparalela das magnetizações é atingida, a resistência aumenta abruptamente. Apenas sob a aplicação de um campo positivo grande a interação de troca entre o FeMn e a camada ferromagnética presa pode ser superada; a camada ferromagnética presa também gira e a resistência retoma seu valor inicial.

O transistor de válvula de spin é um dispositivo de spin híbrido semicondutor-metal ferromagnético de três terminais sensível a campo magnético, que possui a mesma estrutura do transistor de base metálica. O modo de operação do transistor de válvula de spin é também semelhante ao de base metálica, sendo a única diferença a existência de um campo magnético externo aplicado durante as medidas.

O emissor é diretamente polarizado, enquanto que o coletor é polarizado reversamente, como nos transistores bipolares, fig. 1.19.

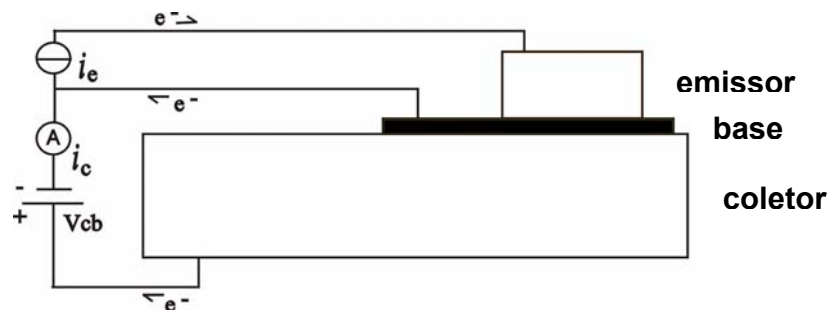


Fig. 1.19 Figura esquemática do transistor de válvula de spin, mostrando o emissor, a base metálica e o coletor de Si.

A corrente é estabelecida entre o emissor e a base, de forma que os elétrons são injetados para dentro da base perpendicularmente às camadas. Como os elétrons têm que sobrepor a barreira Schottky, formada pela interface semiconductor/metal, para entrar na base, eles entram como elétrons balísticos, tendo sua energia determinada pela altura de barreira formada na interface. Essa altura de barreira varia de 0,5 a 1 eV, dependendo da combinação metal/semicondutor [18]. Uma vez dentro da base, a questão é se esses elétrons podem viajar através da base e reter energia suficiente para sobrepor a barreira de energia do coletor, sendo que a probabilidade desses elétrons serem coletados é limitada pelas colisões dentro da base, as quais afetam suas energias e momentos, e pelas reflexões quanto-mecânicas na interface base/coletor. Estes elétrons serão coletados apenas se conseguirem sobrepor a barreira formada pela base/coletor, e se não conseguirem, eles permanecem na base e são removidos.

A fração dos elétrons que são coletados, ou seja, a corrente de coletor  $I_C$ , depende sensivelmente do espalhamento na base, o qual é dependente do spin quando a base contém materiais ferromagnéticos. Este espalhamento é controlado por um campo magnético aplicado externo, o qual muda o alinhamento magnético entre as duas camadas ferromagnéticas da válvula de spin, mudando a corrente do coletor. A corrente resultante da

variação do alinhamento é chamada de magneto-corrente (MC) e é definida como a mudança na corrente de coletor normalizada, isto é,

$$MC = (I_C^P - I_C^{AP}) / I_C^{AP}, \quad (1.9)$$

onde  $I_C^P$  e  $I_C^{AP}$  são as correntes de coletor quando o alinhamento magnético entre as camadas ferromagnéticas é paralelo e antiparalelo, respectivamente.

## 1.6 MATERIAIS ORGÂNICOS

O uso de materiais orgânicos semicondutores em dispositivos eletrônicos iniciou-se em 1987 [23], quando da primeira demonstração de diodos emissores de luz orgânicos (*OLEDs*<sup>2</sup>) eficientes usando Alq<sub>3</sub>. A possibilidade de combinar suas propriedades mecânicas e seu fácil processamento com as propriedades ópticas e elétricas dos metais ou semicondutores, trouxe o interesse científico e tecnológico à área dos materiais orgânicos. Desde então, são estudados intensivamente, não apenas por suas propriedades intrínsecas, mas também pelas possíveis aplicações eletrônicas, dentre as quais encontram-se *LEDs* [23, 24], dispositivos fotovoltaicos [25, 26], transistores de efeito de campo [27, 28] e células solares [29, 30, 31].

Entre as vantagens dos materiais orgânicos estão o baixo custo e o fácil processamento. A princípio, processamento de dispositivos utilizando grandes áreas é possível, o que difere do que pode ser conseguido usando tecnologia de semicondutores inorgânicos cristalinos. Outra diferença importante entre os filmes orgânicos e os semicondutores convencionais é a compatibilidade dos parâmetros de rede, a qual, nos inorgânicos, limita fortemente a combinação de materiais que podem ser usados sem induzir uma alta densidade de defeitos na rede. Filmes finos inorgânicos requerem alta compatibilidade com a rede cristalina do substrato, devido às fortes ligações covalentes ou iônicas entre os átomos. Por outro lado, a maioria dos sólidos orgânicos, cujas interações intermoleculares são do tipo van der Waals, pode ser crescida com alto grau de

---

<sup>2</sup> “*organic light-emitting diodes*”

cristalinidade sobre qualquer substrato sem a preocupação com a compatibilidade da rede [32].

Algumas desvantagens, porém, existem. Em geral, materiais orgânicos reagem rapidamente com água e oxigênio, e a exposição à atmosfera e outros gases pode alterar significativamente suas propriedades elétricas. Também, devido às suas fracas ligações de van der Waals, materiais orgânicos apresentam baixa estabilidade a altas temperaturas, o que limita os métodos de deposição que podem ser usados. Por exemplo, deposição por “*sputtering*” de materiais inorgânicos sobre filmes finos orgânicos provoca danos nos orgânicos. Em alguns casos, porém, o dano pode ser benéfico, como por exemplo, para um filme orgânico transportador de elétrons de um *OLED*, onde os defeitos resultantes da evaporação de um metal sobre o mesmo introduzem estados que facilitam a injeção de elétrons para dentro do filme orgânico [33].

## 1.7 OBJETIVOS

O desenvolvimento dos transistores de base metálica e, mais recentemente, do transistor de válvula de spin, desde suas concepções, vem enfrentando os mesmos problemas: a disponibilidade de materiais adequados, a dificuldade na produção de junções de alta qualidade e de emissores eficientes. Por isso, apesar desses dispositivos apresentarem potencial para aplicação, devido à dificuldade de serem obtidos, a literatura nestes tópicos é limitada.

A proposta deste trabalho é substituir o emissor monocristalino inorgânico por um material orgânico e mostrar que o uso dessas moléculas para injeção de elétrons é viável, facilitando muito a produção dos dispositivos. Os materiais orgânicos utilizados neste trabalho são, o  $C_{60}$  (fulereno) e o  $Alq_3$  [tris-(8-quinolinato)aluminum], duas moléculas semicondutoras que possuem eletroafinidades em torno de 3,9 eV [34] e 2,9 eV [35], respectivamente. Ambas foram escolhidas por terem suas propriedades elétricas bem caracterizadas e, o mais importante, por serem conhecidos transportadores de elétrons com níveis de energia apropriados para injeção em Si, o qual possui eletroafinidade de 4,05 eV. Além disso, as técnicas de deposição são diretas e bem estabelecidas, podendo ser realizadas a temperatura ambiente e sobre vários substratos.

No caso do transistor de válvula de spin propõe-se ainda a substituição das tradicionais válvulas de spin produzidas por *MBE* ou *sputtering*, por multicamadas magnéticas eletrodepositadas diretamente sobre a superfície de Si. Este passo não só facilita em muito a produção do dispositivo, como também pode ser realizado à temperatura ambiente.

As primeiras tentativas de se produzir transistores de spin no Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos do Departamento de Física da UFPR ocorreram em 1999, também em conjunto com o grupo de Filmes Finos e Superfícies da UFSC. Nestes dispositivos foram usadas blendas<sup>3</sup> de C<sub>60</sub> e PMMA<sup>4</sup> e Acetóxi-PPV e PMMA em solução, cujas características elétricas já haviam sido estudadas por outro membro do grupo. Na estrutura dita “sanduíche”, tais blendas apresentavam alta retificação [36], comportamento considerado adequado para injeção de portadores a uma tensão relativamente baixa, < 4 V.

As amostras eram preparadas depositando a blenda a partir de uma solução usando como solventes o tolueno e o clorofórmio – ambos descartados por apresentarem baixa solubilidade –, seguidos pelo clorobenzeno e pelo diclorobenzeno que apresentam maior taxa de solubilização. A deposição dos filmes era feita por “*spin-coating*”<sup>5</sup>. Em alguns casos a solução também foi colocada no ultra-som para dispersar os cristais de C<sub>60</sub>. Problemas, porém, surgiram devido à elevada temperatura de evaporação desses solventes, os quais levavam à cristalização do C<sub>60</sub> antes que se formasse um filme homogêneo. Por problemas de reprodutibilidade das características elétricas das blendas, essa linha de trabalho foi abandonada e optou-se por utilizar apenas o C<sub>60</sub>.

O método de “*spin-coating*” não é apropriado para preparação de filmes formados por moléculas, pois os filmes não são uniformes e são altamente porosos [37, 38], por isso, o processo de preparação adotado foi a evaporação. Este método além de ser mais direto, pode produzir filmes bastante uniformes e com alto grau de pureza, sendo este método, inclusive, utilizado para purificar as moléculas [39].

---

<sup>3</sup> Mistura física de dois ou mais materiais.

<sup>4</sup> PMMA – poli(metacrilato de metila); Acetóxi-PPV – poli(parafenileno vinileno) substituído com grupamento lateral acetóxi.

<sup>5</sup> Neste método o substrato é colocado sobre uma base girante. A solução contendo a blenda dissolvida é colocada no meio do substrato em rotação, de forma que com a ação da força centrípeta a solução se espalhe rapidamente, formando um filme fino e uniforme.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata do conjunto de processos experimentais, abordando materiais utilizados, precauções necessárias e produção das amostras. A seqüência de passos para a preparação, medida e investigação das propriedades das amostras é apresentada em seguida.

O capítulo está organizado da seguinte forma: inicialmente serão apresentados os materiais orgânicos utilizados, seguidos dos métodos de preparo e de medidas dos dispositivos.

### MATERIAIS

#### 2.1 C<sub>60</sub>

Desde sua descoberta em 1985 [40], seguida da descoberta de um método de produção em quantidade suficiente para ser estudada no estado sólido [41], o fulereno, batizado “*buckminsterfullerene*”, tornou-se rapidamente objeto de interesse de pesquisadores devido às suas propriedades físicas e químicas. A intensa atividade de pesquisa envolvendo essas moléculas mostrou que, quando apropriadamente dopados, isto é, através da introdução de estados de energia dentro da banda de energia proibida, os sólidos formados por C<sub>60</sub> podem ter suas propriedades elétricas modificadas. Por exemplo, dopagem do C<sub>60</sub> com metais alcalinos, alcalinos terrosos, ou outras espécies doadoras, pode levar os compostos à condução metálica [42], supercondutora [43] e até ferromagnética [44, 45]. A possibilidade de polimerização das moléculas a partir dos cristais [46] e, principalmente, seu uso em aplicações optoeletrônicas [47] também ajudaram a impulsionar a pesquisa envolvendo estas moléculas, estabelecendo uma nova área de pesquisa, a de C<sub>60</sub> e materiais relacionados.

O fulereno é uma molécula estável e altamente simétrica constituída de sessenta carbonos que assume a estrutura de um icosaedro regular [48] (fig. 2.1.1), a qual lembra uma bola de futebol.



Fig. 2.1.1 Desenho esquemático da molécula de fulereno.

O potencial de ionização da molécula é de 7,6 eV [49, 50] e a afinidade eletrônica de 2,65 eV [51], atribuindo à molécula um caráter semiconductor com sessenta elétrons- $\pi$  delocalizados [52]. Apesar da pequena afinidade eletrônica, o alto potencial de ionização torna bastante improvável a remoção de um elétron, tornando o  $C_{60}$  num aceitador de elétrons capaz de aceitar até 12 elétrons [53, 54].

Em sólidos moleculares, devido às interações entre as moléculas, a estrutura eletrônica é representada como mostrado na figura 2.1.2.

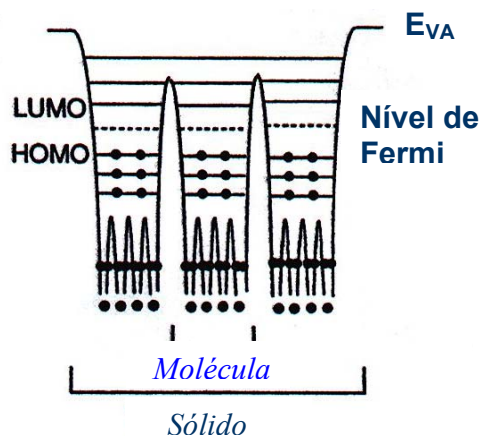


Fig. 2.1.2 Representação esquemática da estrutura eletrônica representativa dos sólidos orgânicos com seus poços de potencial. Figura retirada da Ref. [55].

Como as moléculas interagem fracamente, via forças fracas de van der Waals, os orbitais moleculares ocupados mais altos (HOMO<sup>6</sup> → equivalente à banda de valência) e os orbitais moleculares desocupados mais baixos (LUMO<sup>7</sup> → equivalente à banda de condução) localizam-se dentro de cada molécula [56], de forma que os sólidos de C<sub>60</sub>, assim como os materiais orgânicos de forma geral, são altamente moleculares [57].

Os sólidos de C<sub>60</sub> são, normalmente, obtidos por “*casting*”<sup>8</sup> e espera-se que todos os fatores que afetam a taxa de nucleação e cristalização, como a taxa de evaporação do solvente, a concentração da solução e a rugosidade da superfície do eletrodo, influam na morfologia e estabilidade do filme. A própria composição química do filme pode depender das condições do “*casting*”, já que aparentemente o solvente ou fica preso na rede cristalina do C<sub>60</sub> [58], ou é adsorvido nas interfaces dos microcristalitos [59], mesmo após submissão a tratamento térmico no vácuo.

Levando em consideração tantas variáveis, o método mais simples e confiável para deposição de filmes é a evaporação, que pode produzir filmes bastante uniformes e com alto grau de pureza [39].

A deposição por evaporação de C<sub>60</sub> sobre um substrato, a temperaturas acima de 260 K, geralmente resultará em um filme policristalino onde os domínios cristalinos possuem uma estrutura cúbica de face centrada. Estes filmes não apresentam ordem de longo alcance e os tamanhos de grão podem variar de 60 Å a 140 Å, dependendo da temperatura do substrato durante a deposição [60]. Diferentes graus de cristalinidade também podem ser obtidos, variando do amorfo ao cristalino, apenas controlando-se as condições de crescimento como, por exemplo, a temperatura, a orientação do substrato e a taxa de deposição [46].

---

<sup>6</sup> HOMO – highest occupied molecular orbital

<sup>7</sup> LUMO – lowest unoccupied molecular orbital

<sup>8</sup> “*casting*” - designação em inglês para a técnica onde uma solução é depositada manualmente sobre um substrato em repouso – nesta técnica uma solução contendo o fulereno é depositada sobre a superfície de um eletrodo e os filmes são formados após a evaporação do solvente. Os solventes usados são não polares, como o clorobenzeno, o diclorometano ou o tolueno, nos quais a solubilidade do C<sub>60</sub> é relativamente alta [38].



Estudos experimentais indicam que a interação entre as moléculas de C<sub>60</sub> com vários substratos metálicos é de quimisorção ao invés de van der Waals [61], e que as interações das moléculas de C<sub>60</sub> com o ambiente particular que as cercam, impurezas ou defeitos da rede, influenciam as posições energéticas dos estados eletrônicos, provocando variações nas propriedades e nas características eletrônicas dos filmes dependendo da sua morfologia. Exemplos são apresentados por Faiman *et al.* [62] que observaram experimentalmente que a energia da banda proibida, E<sub>g</sub>, pode variar de 1,3–1,6 eV em filmes cristalinos, a 2,4–2,6 eV em filmes amorfos, com valores intermediários de E<sub>g</sub> dependendo do grau de cristalinidade. Capozzi *et al.* [60] também relatam que a fotoluminescência dos filmes também varia com o seu grau de cristalinidade.

A eletroafinidade dos materiais orgânicos pode ser obtida por espectroscopia de fotoemissão inversa (IPES – “*inverse photoemission spectroscopy*”), mas é comumente dificultado pelos danos causados à amostra pela radiação [55]. Dessa forma, a eletroafinidade é, normalmente, estimada a partir das energias de ionização e do *gap* entre o HOMO e o LUMO. Alguns valores encontrados na literatura são ~3,5 eV [63], ~3,9 eV [34] e 4,1 eV [64] e, assim como a energia da banda proibida, pode variar, dependendo não apenas da morfologia do filme como também da interação com filmes adjacentes e da adsorção de oxigênio.

Os filmes finos de C<sub>60</sub> depositados sobre substratos metálicos comportam-se como um semicondutor tipo *n* [65], com mobilidade elétrica da ordem de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [66]. São também bastante sensíveis ao oxigênio, sendo que este cria armadilhas profundas que modificam a dinâmica do portador e a cinética de recombinação, além de modificar sua estrutura cristalina [67]. A influência do oxigênio nas propriedades do filme pode ser observada em medidas de transporte, as quais mostram que a resistividade do C<sub>60</sub> é fortemente dependente da exposição ao oxigênio, resistividade que é da ordem de  $\rho \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  [68] em filmes não dopados de C<sub>60</sub> expostos ao ar, e  $\rho \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  em filmes livres de oxigênio [69].

## 2.2 Alq<sub>3</sub> [Tris(8-quinolinato)aluminum]

Desde a primeira demonstração de um diodo emissor de luz orgânico (OLED) o Alq<sub>3</sub>, mostrado na figura 2.2.1, vem sendo intensamente utilizado em dispositivos optoeletrônicos [23].

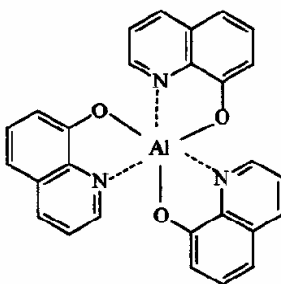


Fig. 2.2.1 Desenho esquemático da molécula de Alq<sub>3</sub>. Figura retirada da Ref. [70].

O Alq<sub>3</sub> é normalmente usado para transportar elétrons, mas pode ser usado também como camada de recombinação radiativa em dispositivos emissores de luz, possuindo mobilidade elétrica da ordem de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [71]. Os filmes são facilmente formados por evaporação e são altamente estáveis [72], porém, a exposição ao oxigênio introduz armadilhas de cargas, as quais podem modificar as características de transporte dos filmes e as barreiras para injeção de carga [73]. O Alq<sub>3</sub> possui energia de LUMO = 2,85 eV e energia de HOMO = 5,63 eV [35], os quais são importantes no momento da escolha dos eletrodos com os quais serão colocados em contato.

# MÉTODOS

## 2.3 Preparação do Dispositivo

### 2.3.1 Transistor de Base Metálica

O passo inicial para a preparação do transistor de base metálica é a limpeza do substrato de silício tipo *n* que atuará como coletor. Este é um processo químico no qual o silício, já cortado em peças de 1 cm x 1 cm, é banhado em uma solução a 5% de HF para remoção da camada de óxido (SiO<sub>2</sub>). Este processo termina quando a superfície polida do silício sai seca, indicando que a camada de óxido foi removida. A peça de silício é, então, seca com nitrogênio e levada diretamente à evaporadora onde é realizada a deposição de um filme de ouro sobre a superfície.

Após o isolamento de uma região do substrato com um polímero isolante (PMMA)<sup>9</sup> para evitar o contato direto do eletrodo metálico de Al com o Au, sobre a superfície do Au deposita-se a molécula orgânica por evaporação<sup>10</sup>, sob uma pressão de  $4 \times 10^{-5}$  Torr a temperatura ambiente.

As espessuras<sup>11</sup> dos filmes de Au e C<sub>60</sub> foram mantidas em torno de 6 nm e 50 nm, respectivamente, e foram medidas com um perfilômetro Dektak 3, cuja resolução nominal é de 1 nm. Sobre o filme de C<sub>60</sub> deposita-se o alumínio usando-se uma máscara de sombreamento, a qual define a área,  $\sim 0,4 \text{ mm}^2$ , e a geometria do emissor, como mostrado na figura 2.3.1.

---

<sup>9</sup> PMMA – poli(metacrilato de metila).

<sup>10</sup> A temperatura de evaporação do C<sub>60</sub> é de, aproximadamente, 434°C [74].

<sup>11</sup> Pela impossibilidade de controlar a taxa de crescimento dos filmes durante a evaporação, as espessuras foram “controladas” através da evaporação de uma quantidade fixa em massa, de forma que as espessuras apresentadas são uma média em torno de valores obtidos. O sistema foi calibrado relacionando-se a espessura obtida com a massa de metal usada.

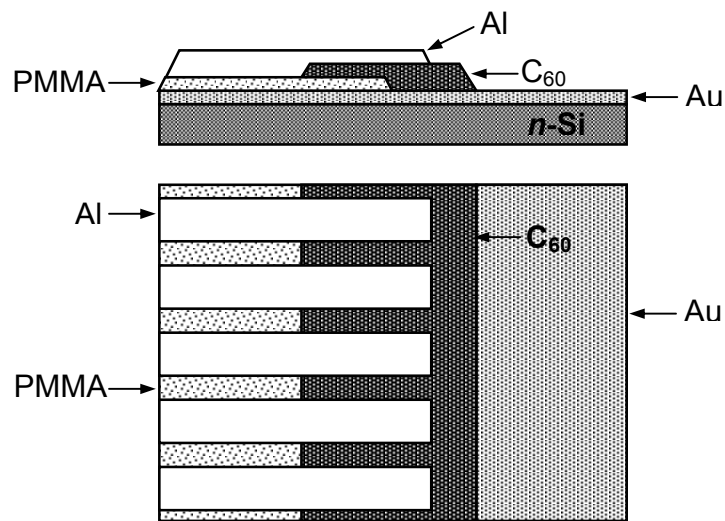


Figura 2.3.1 Estrutura esquemática das amostras.

Após a evaporação do alumínio, as amostras são levadas para uma “glovebox” onde permanecem sob atmosfera de nitrogênio até o encapsulamento [75]. Depois do encapsulamento faz-se o contato ôhmico com o silício usando uma liga eutética de GaIn, e os contatos com o circuito externo são feitos usando fios de ouro colados com cola carbono.

## 2.3.2 Transistor de Válvula de Spin

A preparação do transistor de válvula de spin inicia-se pela deposição da multicamada magnética que atuará como base. Para isso, coloca-se sobre a face polida do silício uma máscara que deixa descoberta apenas a região da superfície sobre a qual será depositada a multicamada. Em seguida, o substrato é limpo em uma solução de HF e imediatamente transferido para uma cela de eletrodeposição. Para a realização das eletrodeposições usa-se uma cela eletroquímica de três eletrodos acoplada a um potenciostato controlado por computador, fig. 2.3.2.

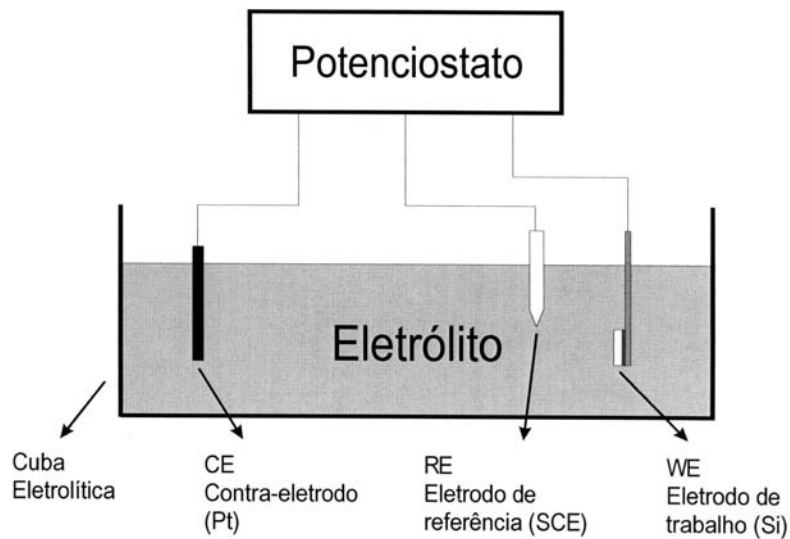
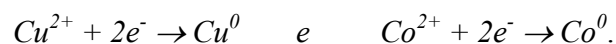


Fig. 2.3.2 Representação esquemática de um sistema de deposição mais uma cuba eletrolítica de três eletrodos.

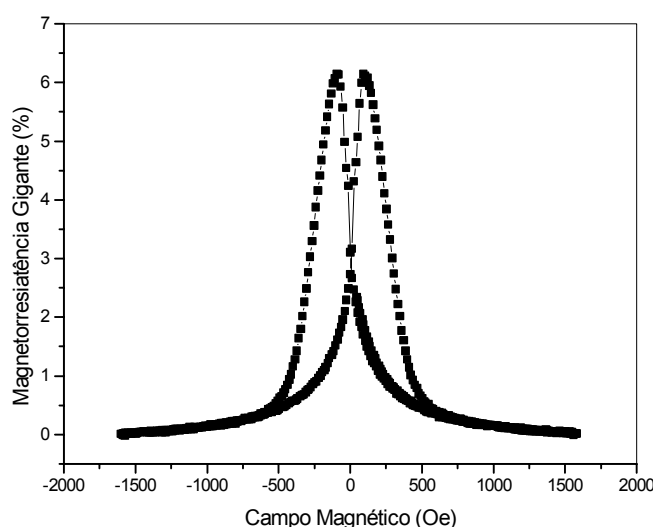
As válvulas de spin utilizadas neste trabalho eram, em sua maioria, tricamadas de Co/Cu/Co crescidas no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As válvulas são depositadas a partir de uma solução aquosa contendo sais dissolvidos desses metais (sulfatos de cobre e cobalto), e o processo básico da eletrodeposição envolve a redução dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  na superfície do silício (eletrodo de trabalho), de acordo com as reações abaixo:



A redução dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , seguida de adsorção sobre o silício, ocorre sob aplicação de potenciais constantes de  $-0,5 \text{ V}$  (Cu) e  $-1,15 \text{ V}$  (Co), medidos em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE –  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ ). O potencial aplicado alterna-se entre os dois valores de potencial para os quais se depositam as camadas de Cu e Co, estando a espessura das camadas diretamente relacionada à carga depositada. Dessa forma, variando-se o tempo de deposição, é possível variar as espessuras das camadas [76]. Como o potencial de redução do cobalto é maior do que o do cobre, não é

possível obter filmes de Co puros a partir de um eletrólito único uma vez que sempre haverá a co-deposição de Cu. Esta dificuldade é contornada utilizando-se eletrólitos com maior concentração de íons de Co em relação à concentração de íons de Cu. Desta forma a concentração de Cu nos filmes de Co é tão baixa que pode ser praticamente desprezada. Para todas as amostras crescidas, a primeira camada é de Co, que adere bem ao substrato e fornece boa cobertura.

Alguns transistores montados possuíam como base válvulas de spin obtidas a partir do empilhamento de 20 camadas alternadas de Cu e Co com espessuras de ( $\sim 6$  nm) e ( $\sim 3$  nm), respectivamente, a não ser pela primeira e pela décima nona camada de Co que possuem, aproximadamente, 17 nm de espessura. Na figura 2.3.3 é mostrado o comportamento magnetorresistivo de uma dessas válvulas de spin, a qual apresenta um efeito magnetorresistivo gigante de  $\sim 6\%$ . Essas medidas são feitas no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) da UFSC usando uma bancada de medidas magnetorresistivas.



*Fig. 2.3.3 Curva de magnetorresistência gigante da válvula de spin eletrodepositada Si/Co (17 nm)/(Cu (6 nm)/Co (3 nm))<sub>8</sub>/Cu (6 nm)/Co (17 nm)/Cu (6 nm).*

Para finalizar a preparação da base, após a eletrodeposição da multicamada, evapora-se um filme de ouro sobre a mesma. Estando a base pronta, o passo seguinte para a

preparação do transistor é a deposição da molécula orgânica,  $C_{60}$  ou  $Alq_3$ , seguida pela deposição do contato metálico, assim como no transistor de base metálica, figura 2.3.1. As conexões finais para a medida também são feitas com fios de ouro colados com cola carbono.

## 2.4 Estrutura de Medidas

A caracterização elétrica dos transistores foi realizada usando uma fonte de tensão programável Keithley 230 e um multímetro Keithley 196, conectados a um computador que armazena os dados colhidos, e uma fonte de corrente programável Keithley 220, operada manualmente.

O circuito utilizado é mostrado na figura abaixo na configuração de base comum. No modo de operação de base comum, a corrente de emissor é determinada diretamente com a fonte de corrente, e a fonte de tensão é usada para aplicar uma diferença de potencial entre a base e o coletor.

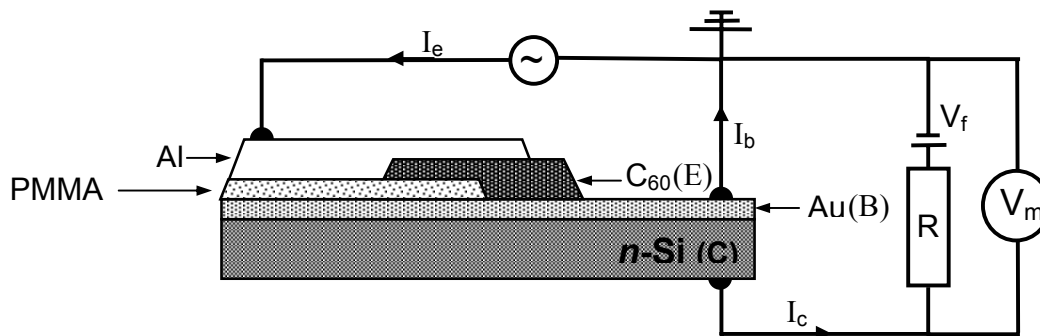


Figura 2.4.1 Diagrama esquemático do circuito utilizado na caracterização dos transistores, na configuração de base comum.  $I_e$  é a corrente do emissor definida por uma fonte de corrente,  $V_f$  é a tensão aplicada entre a base (B) e o coletor (C) pela fonte, (E) é o emissor,  $R$  é um resistor de valor conhecido e  $V_m$  é o multímetro usado para medir a queda de tensão entre a base e o coletor. As flechas indicam os sentidos das correntes de elétrons.

Quando o dispositivo é medido no modo emissor comum, a diferença de potencial é aplicada pela fonte de tensão entre o emissor e o coletor, e a fonte de corrente é usada para controlar a corrente da base.

A tensão de coletor é medida diretamente sobre a fonte de tensão e um resistor colocado em série com ela, utilizando o multímetro. A corrente é, então, calculada fazendo  $V_m = V_f + V_r$ , onde  $V_m$  é a queda de potencial medida pelo multímetro,  $V_f$  é a diferença de potencial aplicada pela fonte, e  $V_r$  é a queda de potencial sobre o resistor de valor conhecido.

Em medidas em que um campo magnético externo aplicado era necessário, a amostra era colocada entre os pólos de dois ímãs, os quais forneciam um campo de 0,2 T, medido com um gaussímetro.

As curvas  $I(V)$  do diodo emissor foram obtidas utilizando o circuito mostrado na figura 2.4.2.

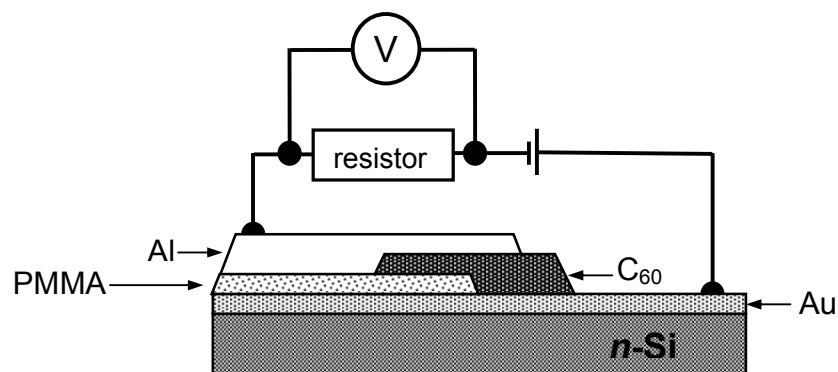


Fig. 2.4.2 Esquema de medidas elétricas e da geometria dos dispositivos Al/C<sub>60</sub> (Alq<sub>3</sub>)/Au.

Nestas medidas, uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos metálicos e a queda de potencial é medida com um voltímetro (V) sobre o resistor em série com a amostra. A corrente que passa pela amostra é determinada através de  $V_R = RI$ , onde  $V_R$  é a queda de potencial sobre o resistor e R é a resistência em série, a qual tem valor conhecido.



# 3 TRANSISTORES DE BASE METÁLICA

## 3.1 Introdução

Da apresentação do transistor de Attala e Kang, em 1962, à realização de um dispositivo estável e reprodutível passaram-se três anos. Algumas tentativas foram feitas nesse intervalo de tempo, mas sem muito sucesso [56-77, 57-78]. Apenas em 1965 um dispositivo, apresentado por Crowell e Sze [55-13], usando filmes de Au evaporados sobre substratos de silício e germânio (111) e pontas de contato de silício como emissor, apresentou ganhos significativos de corrente, além de ser, como já mencionado, estável e reprodutível. Apesar dos ganhos serem baixos, variando entre 0,3 e 0,4, estes resultados mostraram o potencial desses dispositivos, aumentando suas perspectivas de uso.

A partir de então, novos materiais e novas técnicas de fabricação foram propostos [58-79, 59-80], porém, a necessidade de uma base essencialmente monocristalina e epitaxialmente compatível com o substrato, consistia em um dos maiores obstáculos para sua viabilização. Esses fatores são críticos para a boa performance do dispositivo, já que qualquer defeito ou impureza pode agir como um centro espalhador diminuindo enormemente a sua eficiência, e a dificuldade em produzi-los, além da falta de materiais adequados para o propósito, fez com que o interesse nesses dispositivos diminuísse rapidamente.

Numa tentativa de contornar estes problemas, em 1978, Deneuille e Brodsky propuseram um MBT totalmente amorfo [60-81]. A estrutura proposta consistia de um filme de platina evaporado “ensanduichado” entre duas camadas de silício amorfo. Porém, o baixo desempenho do dispositivo foi desanimador, apresentando baixa taxa de injeção, ~ 8 %, e baixíssimo ganho, atribuído à existência de estados localizados dentro do *gap*.

Com o desenvolvimento dos sistemas de epitaxia por feixe molecular (MBE<sup>12</sup>) surgiu a possibilidade de se crescer filmes finos monocristalinos de semicondutores. Porém,

---

<sup>12</sup> MBE – “*molecular beam epitaxy*”

devido às exigências relacionadas à qualidade da interface, o que necessariamente inclui a compatibilidade dos parâmetros de rede entre o substrato e a base, a disponibilidade de materiais adequados para o propósito continuou sendo um problema.

Apenas em 1984, como consequência do desenvolvimento de técnicas de crescimento de silicetos diretamente sobre o silício (MBE ou SPE<sup>13</sup>) [61-82, 62-83], o primeiro transistor “monocristalino” foi apresentado [63-84]. Este dispositivo possuía uma base metálica de  $\text{CoSi}_2$  crescida epitaxialmente sobre Si, sendo que uma das grandes vantagens desta base deve-se à sua estrutura de rede, muito próxima da do silício. Mesmo com um ganho de corrente de apenas  $\alpha = 0,02$ , a possibilidade de se crescer o transistor numa estrutura monocristalina com interfaces bem definidas, renovou o interesse nesses dispositivos. Por esses motivos, os transistores de base metálica usando bases de  $\text{CoSi}_2$  foram muito estudados nos anos 80 [64-85-69-90]. Mas, apesar das técnicas de crescimento de tais filmes levarem a filmes com alta qualidade cristalina, levam também a superfícies e interfaces com morfologias bastante rugosas, muito difíceis de controlar [70-91]. A preparação da base de  $\text{CoSi}_2$  em si também passa a ser um problema quando se pensa em produção em grande escala, pois envolve deposições seqüenciais de Si e Co, sob pressões que variam de  $\sim 10^{-8}$  Torr a  $\sim 10^{-11}$  Torr, e tratamentos térmicos a temperaturas variando de  $650^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  também em ultra-alto vácuo [64-85]. Outro problema é a grande densidade de “*pinholes*” decorrente do processo de crescimento, que para ser solucionado exige uma segunda etapa de evaporação e tratamento térmico [71-92], além da dificuldade de controlar as alturas de barreira Schottky de forma que sejam assimétricas [63-84]. Devido aos problemas citados, os transistores de base metálica de  $\text{CoSi}_2$  produzidos neste período apresentaram ganhos máximos de 0,6 [65-86].

Nesse mesmo período, um transistor de GaAs/Nb/InSb foi apresentado como possuindo  $\alpha = 0,8$  [72-93] e, depois disso, apenas outros dois dispositivos, um de In/Bi(Ba,Rb)O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(Nb) [73-94] e outro de GaN/W/óxido de W [74-95] foram relatados na literatura, sendo que este último apresenta uma corrente de fuga bastante grande. Os ganhos respectivos nesses dispositivos são de  $\alpha \approx 1$ , a baixa temperatura (50 K), e o mais recente, de  $\alpha = 0,99995$ .

---

<sup>13</sup> SPE – “*solid phase epitaxy*”

## 3.2 Resultados e Discussão

Da exposição anterior, percebe-se que, de forma simplificada, o dispositivo deve ser construído de modo que a base metálica tenha espessura apropriada para garantir que a probabilidade do elétron perder qualquer quantia de energia em uma colisão dentro da base seja pequena. Além disso, o emissor deve ser escolhido de forma a injetar elétrons com energia suficiente para que estes atravessem a base balisticamente e possam sobrepor a barreira Schottky do coletor e serem coletados. Se estas condições forem supridas, a probabilidade do elétron chegar à barreira Schottky do coletor com energia suficiente para sobrepor-la e ser coletado, é grande.

O  $C_{60}$ , com eletroafinidade de  $3,9 \text{ eV}^{14}$ , é um bom candidato para emissor, já que, a princípio, pode injetar elétrons com energias de  $\sim 1,2 \text{ eV}$  acima do nível de Fermi do Au, a base metálica. Estes níveis de energia são mostrados na figura 3.2, onde o diagrama de bandas do transistor de base metálica, montado na estrutura vertical Al/ $C_{60}$ /Au/Si, é apresentado.

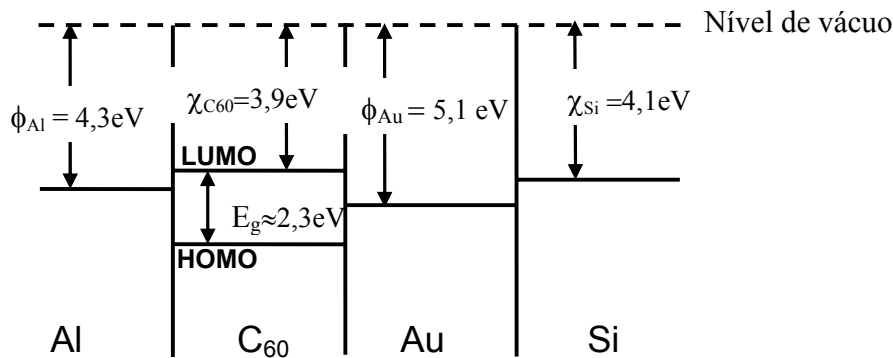


Fig. 3.2 Diagrama de bandas do transistor de base metálica Al/ $C_{60}$ /Au/Si com as respectivas funções trabalho dos metais e afinidades eletrônicas do  $C_{60}$  e do Si.

<sup>14</sup> Por não existir um consenso entre os valores de eletroafinidade encontrados na literatura, estimamos o LUMO de duas maneiras diferentes. A primeira estimativa foi feita usando o método descrito na ref. [96], a partir do primeiro pico de redução eletroquímica do  $C_{60}$  [97], e a segunda foi feita somando o valor da diferença de energia entre o HOMO e o LUMO,  $2,3 \text{ eV}$ , ao potencial de ionização do  $C_{60}$ ,  $\sim 6,2 \text{ eV}$  [98]. Ambas as estimativas levaram a  $\chi \sim 3,9 \text{ eV}$ , valor que coincide com o relatado na ref. [34].

A altura de barreira estimada a partir da figura 3.2, entre o filme de  $C_{60}$  e a base, é um valor ideal, já que essa estimativa foi feita da forma tradicional, isto é, fazendo a diferença entre a função trabalho do metal e o LUMO do material orgânico, sem considerar a possível existência de estados superficiais ou polarização na interface.

Medidas  $I(V)$  foram realizadas em amostras de  $Al/C_{60}/Au$  para caracterizar as propriedades elétricas da junção que será usada como emissor de elétrons quentes. As medidas foram realizadas tanto com a estrutura montada sobre uma lamínula de vidro quanto sobre o silício, na estrutura final do transistor. O resultado representativo dessas medidas é apresentado na figura 3.3, e o comportamento ôhmico observado na figura indica que, aparentemente, não há barreira entre as interfaces de  $Au/C_{60}$  e  $Al/C_{60}$  deste sistema, ou se existe, é muito pequena. Esse comportamento também foi observado em amostras de  $ITO^{15}/C_{60}/Al$  [99], e foi atribuído a uma possível localização do nível de Fermi do  $C_{60}$  abaixo do nível de Fermi do ITO, que possui função trabalho de  $\sim 5,1$  eV .

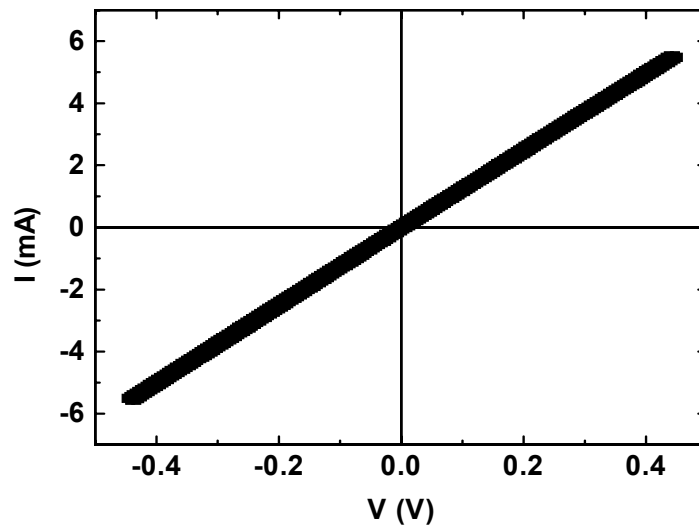


Fig. 3.3 Curva característica  $I(V)$  de um dispositivo  $Al/C_{60}$  (70 nm) /  $Au$ . 1º quadrante  $Al(+)$  e 3º quadrante  $Au(+)$ .

---

<sup>15</sup> ITO - óxido de índio-estanho.

Do diagrama de bandas do sistema, temos que a diferença de energia entre o nível de Fermi do Al e do LUMO do C<sub>60</sub> é pequena,  $\phi_e = 0,4$  eV, mas esperava-se observar algum efeito da barreira da interface Au/C<sub>60</sub>, estimada, inicialmente, como sendo  $\sim 1,2$  eV.

Apesar dos modelos tradicionais não levarem em consideração a interação entre os sólidos na interface, resultados experimentais [55] indicam para uma possível formação de uma camada dipolar que tem um papel importante na determinação da altura de barreira efetiva na junção. Este efeito causa um deslocamento abrupto do potencial elétrico através do dipolo, provocando um deslocamento da energia do nível de vácuo na interface [55]. Uma das origens deste dipolo é a transferência de carga do metal para o material orgânico, atribuída à leve sobreposição das funções de onda do metal e do LUMO do orgânico [100]. Vários experimentos apontam para a transferência de elétrons de substratos metálicos para o C<sub>60</sub> [27, 101, 102], sendo que quantidade de elétrons transferidos para a molécula depende do substrato [62, 103] e, conseqüentemente, o deslocamento do nível de vácuo [100].

Hayashi *et al.* [104], usando o método de Kelvin<sup>16</sup>, observaram uma redução abrupta de  $\sim 0,7$  eV na energia do nível de vácuo em relação ao nível de Fermi do Au, devido à interação com o C<sub>60</sub>. Este deslocamento foi atribuído à transferência de carga do C<sub>60</sub> para o metal. Porém, experimentos de espectroscopia de perda de energia de elétrons<sup>17</sup> [103, 105] e espectroscopia de fotoemissão<sup>18</sup> [106] indicam que a transferência de carga se dá do Au para o C<sub>60</sub>. A quantidade de elétrons transferida foi estimada entre 1 e 0,8 elétrons por molécula e, segundo Rogero *et al.* [107], a transferência de elétrons do Au para o C<sub>60</sub> não altera as posições relativas entre o HOMO e o LUMO, concluindo que os orbitais moleculares não são perturbados fortemente pela interação com o substrato. Dessa forma, o deslocamento mais provável da energia do nível de vácuo ocorreria no sentido de aumentar a altura de barreira na interface, e não diminuí-la.

Outra hipótese é a intercalação que, descobriu-se cedo, modifica fortemente as propriedades eletrônicas do fulereno e pode levar a um material condutor com temperatura de transição supercondutora relativamente alta [46]. Neste processo, a espécie hóspede é introduzida entre as posições intersticiais entre moléculas adjacentes, sendo esta a forma

---

<sup>16</sup> “Kelvin probe method”.

<sup>17</sup> “Electron energy loss spectroscopy”.

<sup>18</sup> “Photoemission Spectroscopy”.

mais comumente usada para dopagem do  $C_{60}$  [108]. Este processo pode ocorrer espontaneamente ou pode ser induzido por um estímulo externo, como pressão de vapor ou um campo elétrico aplicado à amostra [109]. Segundo Firley *et al.* [110], sob a ação de campo elétrico, a intercalação tem início com a difusão de íons metálicos ( $M = Au^+$ ,  $Ag^+$ ,  $In^{3+}$ ) para dentro do filme de  $C_{60}$ , durante o que a corrente elétrica é uma soma da corrente iônica e eletrônica que passam através do mesmo. Os íons ocupam, inicialmente, os sítios octaédricos, seguidos dos sítios tetraédricos, formando uma fase  $M_3C_{60}$ . A difusão dos íons continua até que ocorra a formação da fase estequiométrica  $M_6C_{60}$ , a qual é acompanhada da modificação da estrutura cristalina de fcc para bcc. Quando este estágio é alcançado, a corrente eletrônica se torna dominante, e as características  $I(V)$  são completamente ôhmicas. Este comportamento também foi observado por Katz *et al.* [108, 109], que ainda mostraram que a difusão do Au é dependente da cristalinidade do filme de  $C_{60}$ . Neste caso, em filmes com menores tamanhos de grão, isto é, filmes menos cristalinos, a eletrodifusão é maior, sendo atribuída à difusão predominante via contornos de grão.

A difusão de átomos metálicos também pode ser observada quando o metal é evaporado sobre a camada orgânica, como é o caso do Al evaporado sobre o  $C_{60}$ . Alguns átomos de Al difundem para dentro do  $C_{60}$  e doam carga para formar uma fase condutora  $Al_xC_{60}$  [111], levando a uma interface que não pode ser considerada como um simples contato entre o metal e a camada orgânica. Pelo contrário, ela deveria ser considerada como uma terceira camada resultante de reação ou difusão.

As características elétricas de base comum de um transistor de base metálica típico, Al/ $C_{60}$  (40 nm)/Au (6 nm)/Si, são mostradas na figura 3.4.

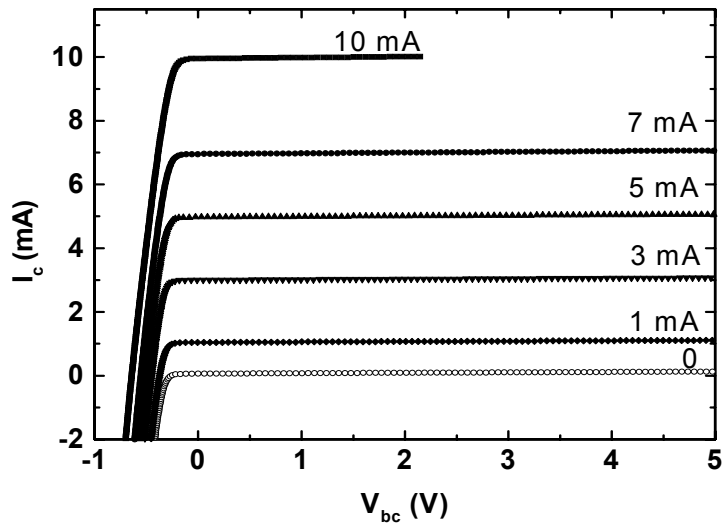


Fig. 3.4 Características de base comum do transistor de base metálica Al/C<sub>60</sub> (40 nm)/Au (~6 nm) /Si com 0,4 mm<sup>2</sup> de área de emissor. As correntes de emissor,  $I_e$ , estão indicadas na figura.

Apesar da possibilidade dos níveis de energia não serem adequados para emissão de elétrons para dentro da base, devido às possíveis interações da base de Au ou do eletrodo de Al com o C<sub>60</sub>, aparentemente, o desempenho do dispositivo parece não ser afetado. Para  $V_{cb}$  suficientemente negativo, uma corrente direta atravessa a junção base/coletor, e a corrente do coletor é grande e negativa. Para  $V_{cb}$  positivo,  $I_c$  é praticamente constante, com valores que se aproximam da corrente do emissor,  $I_E$ .

Isto implica em um ganho,  $\alpha$ , muito próximo de um, comportamento que se esperaria de um transistor ideal. A figura 3.5 resume as características das correntes de coletor *versus* as correntes de emissor.

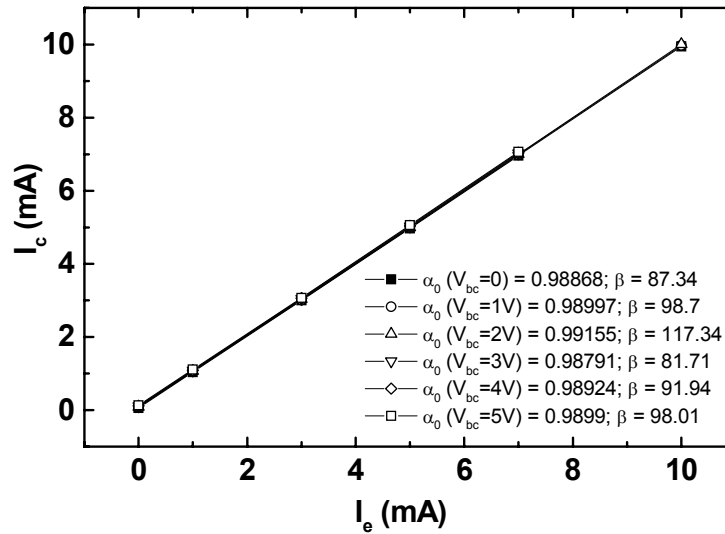


Fig. 3.5 Ganho de corrente de base comum do transistor. As tensões de coletor usadas para o cálculo do ganho estão indicadas dentro do gráfico.

No gráfico mostrado na figura 3.5, são mostrados os fatores de amplificação de  $0,99 \pm 0,002$ , obtidos a temperatura ambiente. Estes resultados são bastante reprodutíveis entre amostras diferentes que possuem as mesmas espessuras de filmes de Au e  $C_{60}$ . Isso significa que aproximadamente 99 % dos elétrons injetados pelo emissor atravessam a base e chegam ao coletor, e este valor equivale a um ganho de corrente de emissor comum de  $\beta = \alpha/(1-\alpha) = 100 \pm 20$ .

Ganhos de corrente tão altos somente haviam sido obtidos anteriormente, ou a baixa temperatura ( $\alpha \sim 1$  a  $T = 50$  K) [88], ou usando uma camada de óxido como coletor em um MBT na estrutura GaN/W/óxido de W ( $\alpha = 0,99995$ ) [95], e indicam uma reflexão quantum-mecânica muito pequena na interface base-coletor.

Se o funcionamento do transistor ocorre por transporte de elétrons quentes através da base, a equação 1.8 e  $\alpha = 0,99$  implicam em  $d/\lambda \leq 0,01$ . Como a espessura da camada de Au para este transistor é de  $\sim 6$  nm, isto significaria  $\lambda \geq 600$  nm. Porém, estudos de microscopia de emissão de elétrons balísticos mostram que para elétrons com energias de 1,5 eV, isto é, energias próximas às esperadas para elétrons emitidos do LUMO do  $C_{60}$  através da interface  $C_{60}/Au$ ,  $\lambda = 9,5 \pm 1$  nm [112]. Isso faz parecer que a maior parte dos



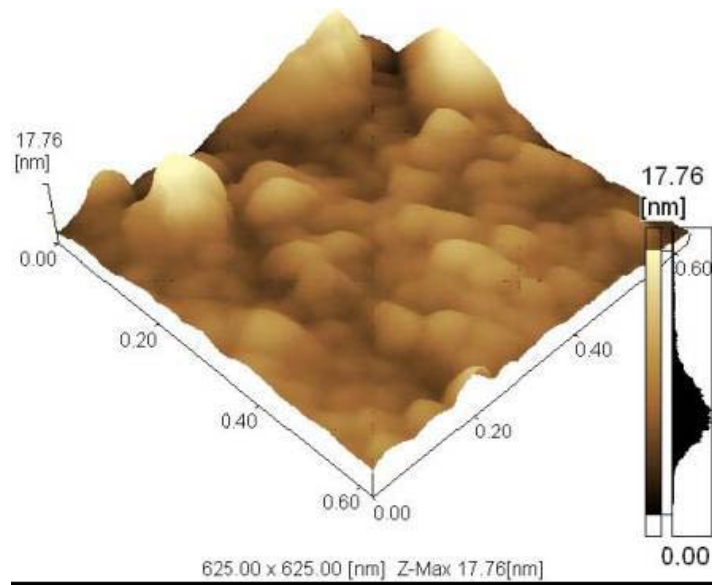
elétrons transportados do emissor para o coletor ou são via buracos na base (“*pinholes*”), como para os MBTs de Si/CoSi<sub>2</sub>/Si, ou que os elétrons que cruzam a base possuem uma energia muito maior do que a estimada inicialmente para elétrons provenientes do C<sub>60</sub>, ou ainda, que existem regiões da base com espessura significativamente menor que a média.

A existência de buracos na base leva à diminuição da barreira de potencial entre o emissor e o coletor, levando a um aumento no ganho de corrente  $\alpha$  acompanhada da perda de eficiência do emissor [75]. Desse modo, dois processos possíveis de transporte de elétrons nestes dispositivos podem existir:

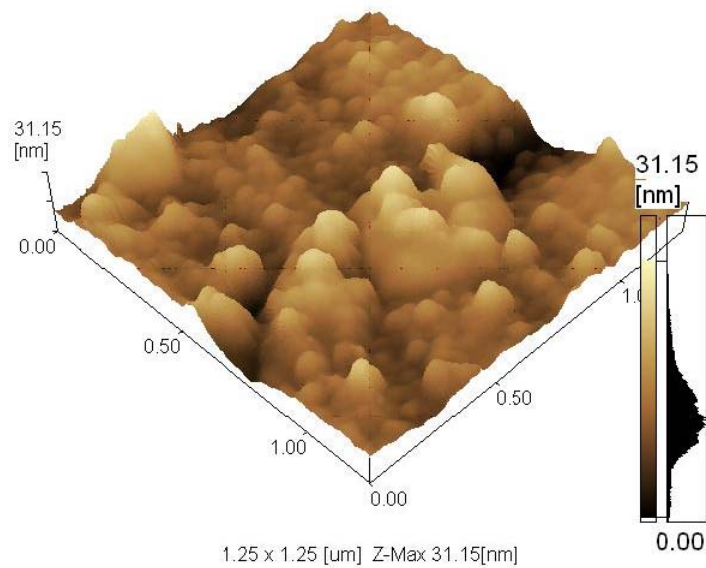
- (1) transporte por injeção de elétrons sobre a barreira Schottky para dentro da base metálica, com a possibilidade de alguns elétrons serem transportados balisticamente através da base, ou,
- (2) transporte de elétrons via buracos na camada metálica, os quais permitem o contato direto entre o semiconductor que forma o emissor e o semiconductor que forma o coletor. Este caso, não pode ser considerado como um curto-circuito, já que pode existir uma barreira de potencial formada na junção entre os semicondutores. Considerando a junção C<sub>60</sub>/Si esta barreira, como obtida experimentalmente [34], deve ser da ordem de 0,3 eV.

Cabe ressaltar que existe ainda a possibilidade de que, para valores elevados de tensão reversa no coletor, elétrons com energia um pouco menor que a da barreira do coletor possam tunelar da base, através da barreira quase-triangular, para dentro do coletor.

Para verificar a qualidade dos filmes de ouro depositados sobre o silício, imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram feitas (fig. 3.6) e, apesar da alta rugosidade do filme, 2,9 nm (~ 50% da espessura nominal), não foram encontradas evidências de buracos na camada de Au e a superfície do silício aparenta estar toda recoberta.



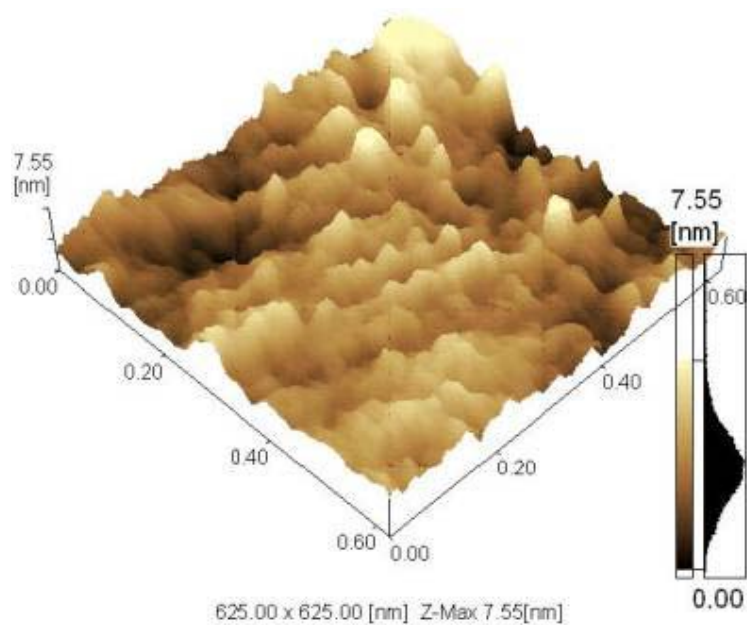
(a)



(b)

*Fig. 3.6 Imagem de AFM de um filme fino de Au com  $\sim 6$  nm de espessura, depositado sobre Si (100). (a) Varredura realizada numa área de  $625 \text{ nm} \times 625 \text{ nm}$  e (b) varredura realizada numa área de  $1,25 \text{ }\mu\text{m} \times 1,25 \text{ }\mu\text{m}$ . A rugosidade média do filme é de  $2,9 \text{ nm}$ .*

Aumentando a área de varredura, fig. 3.6(b), picos de Au de até 31 nm de altura podem ser observados. Esses picos, a princípio não devem causar curtos circuitos, pois a espessura do C<sub>60</sub> (40 nm) é, comparativamente, bem maior e deve cobrir toda a superfície. Na micrografia de AFM da superfície do C<sub>60</sub>, fig. 3.7, observa-se que o filme depositado sobre o Au é bastante uniforme, possuindo baixa rugosidade. Vales são observados em alguns pontos, mas de forma geral, não são profundos o suficiente para permitir o contato entre o metal que recobre o emissor e a base.



*Fig. 3.7 Imagem de AFM de um filme de 40 nm de espessura de C<sub>60</sub> depositado sobre Au. Imagem obtida no modo de contato.*

Aumentando a espessura da base, a corrente de coletor diminui para V<sub>cb</sub> positivo, como pode ser observado na figura 3.8. Isso seria um indício da existência de buracos na base, já que o aumento da espessura acarretaria numa melhor cobertura do substrato e, conseqüentemente, numa diminuição da densidade desses buracos diminuindo a corrente via buracos. Por outro lado, o aumento na espessura aumenta a probabilidade de

espalhamento na base metálica, o que resultaria na redução da corrente de injeção seguida do decréscimo do ganho de corrente,  $\alpha$ .

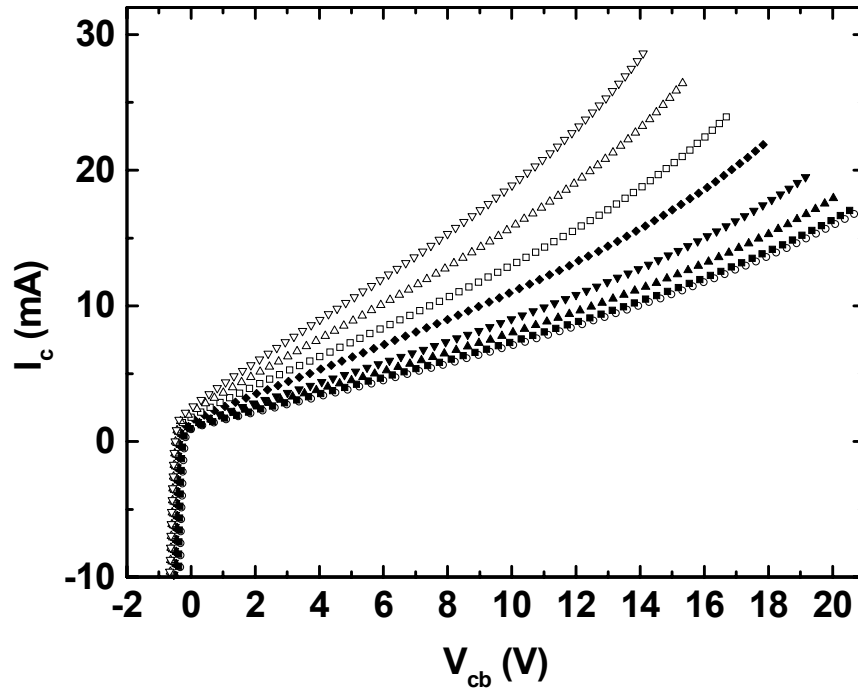


Fig. 3.8 Características de base comum do transistor de base metálica Al/C<sub>60</sub> (40 nm)/Au (13 nm) /Si com 0,6 mm<sup>2</sup> de área de emissor.  $I_e = 0, 10, 30, 50, 70, 80, 90$  e 100 mA de baixo para cima.

Da mesma forma que os resultados anteriores, para valores negativos de  $V_{cb}$ ,  $I_c$  é grande e negativa, porém, para valores positivos de  $V_{cb}$ , a corrente de coletor torna-se fortemente dependente da diferença de potencial entre a base e o coletor e não atinge a saturação.

Apesar da baixa eficiência deste dispositivo, as características elétricas de emissor comum, puderam ser obtidas, e são mostradas na figura 3.9, onde se observa a similaridade com as características de um transistor bipolar com baixo  $\alpha$ , além do deslocamento da queda de tensão entre o emissor e o coletor,  $V_{ce}$ , para polarizações diretas do coletor.

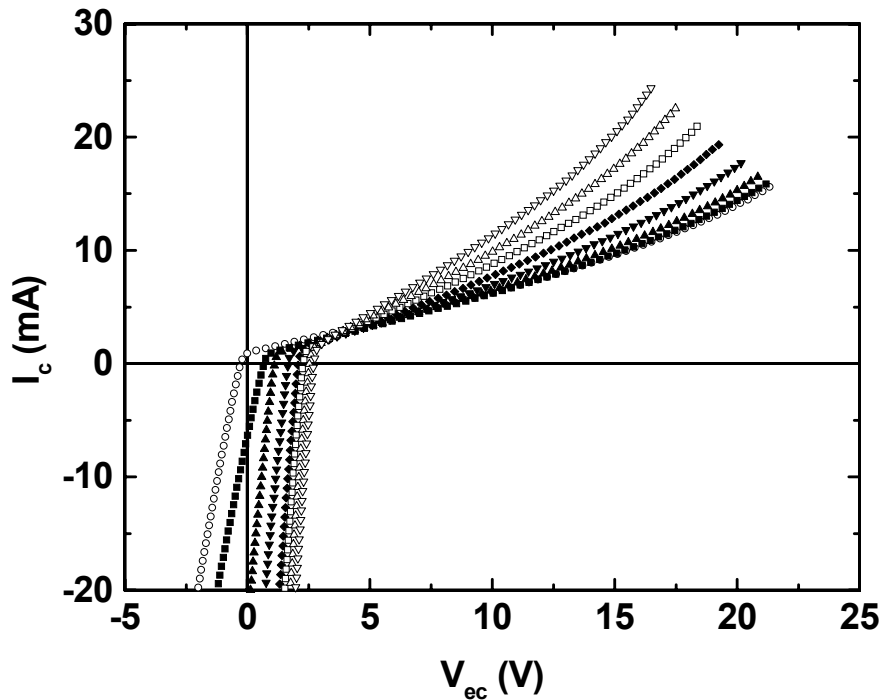


Fig. 3.9 Características de emissor comum do transistor de base metálica Al/C<sub>60</sub> (40 nm)/Au (13 nm) /Si com 0,6 mm<sup>2</sup> de área de emissor. I<sub>b</sub> = 0, 10, 30, 50, 70, 80, 90 e 100 mA de baixo para cima.

Uma outra explicação para o fato da corrente de coletor ser tão grande para espessuras de base pequenas pode estar na alta rugosidade do filme de Au, representada na figura 3.10(a), tomando como exemplo o Alq<sub>3</sub>. Como comentado anteriormente, a transferência de elétrons entre a molécula orgânica e o substrato faz surgir uma camada dipolar na interface. Essa camada reduz ou aumenta a altura de barreira efetiva na junção, dependendo do sentido da transferência de carga, se do substrato para a molécula ou vice-versa. Sabe-se que a interação do Alq<sub>3</sub> com o substrato de Au reduz a altura de barreira para injeção de elétrons da molécula para o metal [55], como mostrado esquematicamente na fig. 3.10(b). Devido à alta rugosidade da superfície do Au, algumas das moléculas depositadas podem penetrar nos vales formados entre os picos. Os elétrons injetados por essas moléculas não serão transferidos para o metal através do contato lateral com o Au, pois encontram a barreira de energia junto à interface e não conseguem sobrepô-la, fig. 3.10(c). As cargas procuram, então, regiões de menor espessura, através das quais o

transporte é favorecido, pois o campo elétrico externo anula a barreira de potencial quando o campo é perpendicular à interface, fig. 3.10(d). Esses elétrons, então, entrariam na base com energias maiores em relação à energia da altura de barreira do coletor. Assumindo que o comportamento observado no  $C_{60}$  seria análogo, o comportamento observado em ambos os semicondutores deveria ser qualitativamente similar.

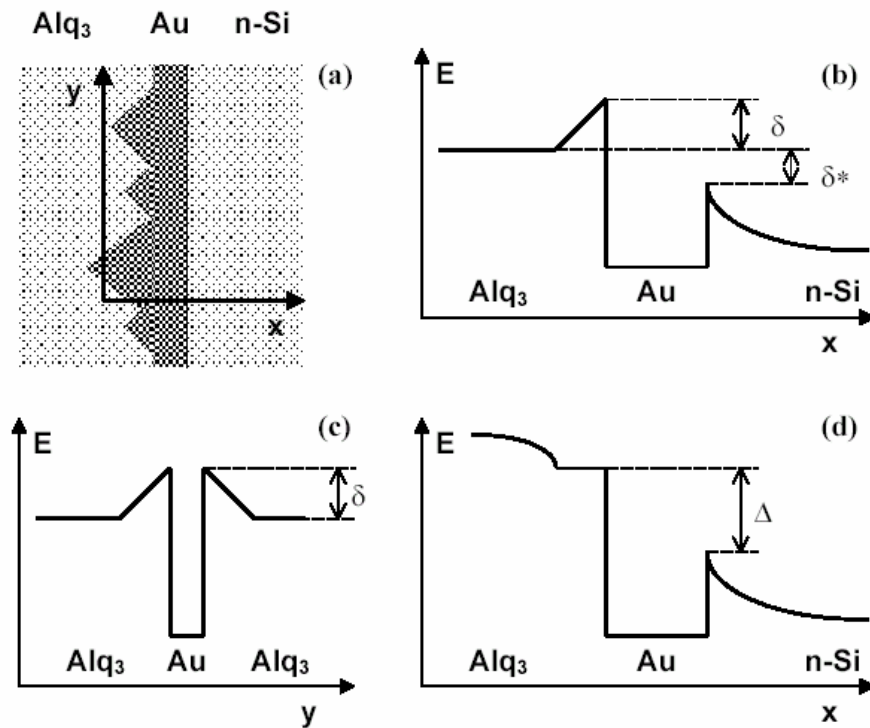


Fig. 3.10(a) Representação esquemática de uma estrutura  $Alq_3/Au/n-Si$ , apresentando interface  $Alq_3/Au$  rugosa; (b) esquema simplificado dos níveis de energia dessa estrutura, na ausência de diferença de potencial aplicada, onde  $\delta$  é a altura de barreira entre o  $Alq_3$  e o  $Au$ .  $\delta^*$  é a diferença de energia entre o LUMO do  $Alq_3$  e a altura de barreira do coletor; (c) esquema simplificado dos níveis de energia ao longo do eixo  $y$ , independentemente da diferença de potencial aplicada; (d) esquema simplificado dos níveis de energia dessa estrutura, na presença de diferença de potencial aplicada, onde  $\Delta$  é a energia com que os elétrons entram na base em relação à barreira de potencial do coletor.

## Alq<sub>3</sub>

Como foi feito para o C<sub>60</sub>, medidas I(V) foram também realizadas em amostras de Al/Alq<sub>3</sub>/Au para caracterizar as propriedades elétricas da junção que será usada como emissor de elétrons quentes. Estes resultados são apresentados na figura 3.11, e o comportamento quase ôhmico observado é também inesperado. A altura de barreira estimada entre o filme de Alq<sub>3</sub> e a base, da maneira tradicional, sem considerar a existência de estados superficiais ou polarização na interface, seria de ~ 2,2 eV, considerando a eletroafinidade do Alq<sub>3</sub> de ~ 2,9 eV [35].

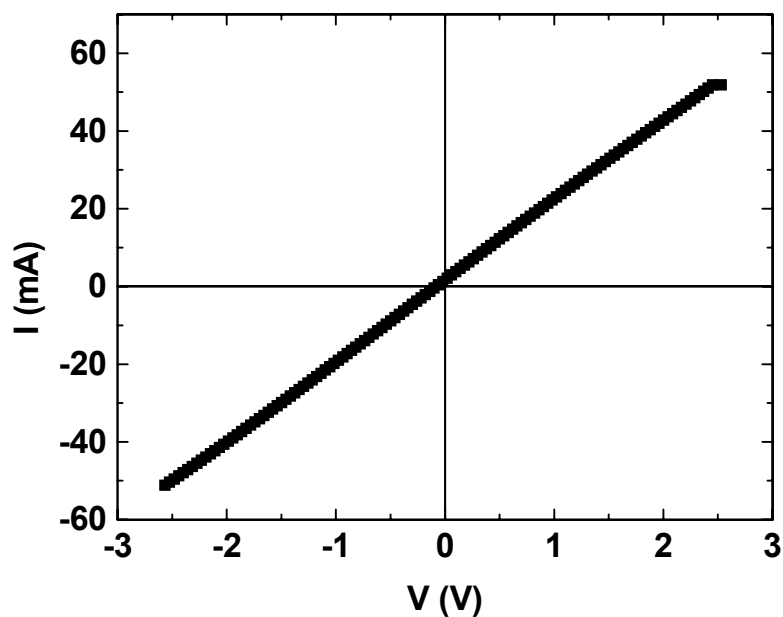


Fig. 3.11 Curva característica I(V) de um dispositivo Al/Alq<sub>3</sub> (80 nm)/Au. 1º quadrante Al(+) e 3º quadrante Au(+).

Por ser bastante usado em LEDs, as interfaces formadas entre o Alq<sub>3</sub> e alguns metais, as quais são muito importantes na eficiência de tais dispositivos, são bastante estudadas [113, 114]. A ação da polarização na interface, devido à transferência de carga do metal para o Alq<sub>3</sub>, é bastante acentuada e no caso da deposição de Alq<sub>3</sub> sobre Au, por

exemplo, a transferência de carga do Alq<sub>3</sub> para o metal, reduz a barreira na interface de ~ 1,15 eV em filmes de Alq<sub>3</sub> com ~ 15 nm de espessura [114].

As interfaces formadas por Alq<sub>3</sub> e Al, também são afetadas pela transferência de carga, sendo que a altura e barreira para injeção de elétrons é significativamente reduzida, ~ 1 eV [55], demonstrando a importância das interfaces nesses sistemas.

As características elétricas do transistor obtidas no modo base comum, são mostradas na figura 3.12.

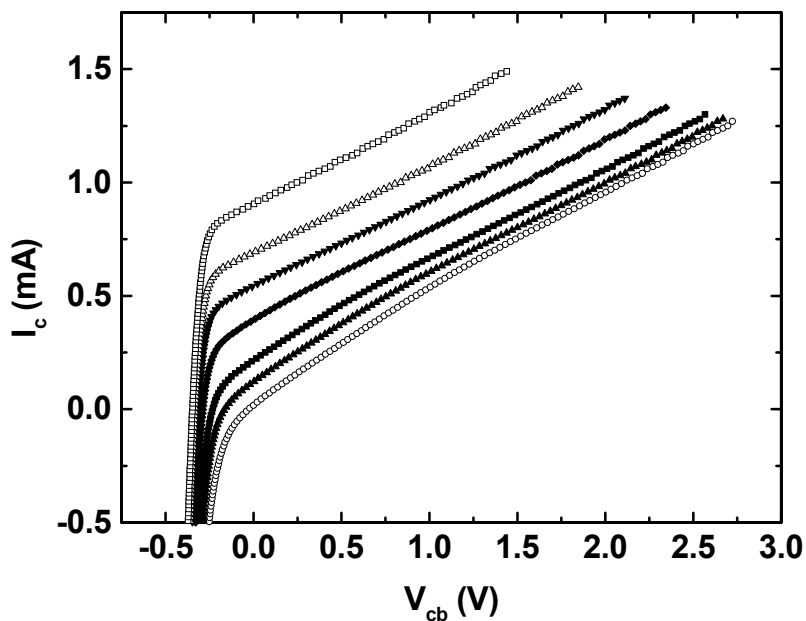


Fig. 3.12 Características de base comum do transistor de base metálica Al/Alq<sub>3</sub> (80 nm)/Au (~ 10 nm) /Si com ~1 mm<sup>2</sup> de área de emissor. I<sub>e</sub> = 0, 0,5, 1, 2, 3, 5 e 7 mA de baixo para cima.

Como nos dispositivos de C<sub>60</sub> com base mais espessa, para valores negativos de V<sub>cb</sub>, I<sub>c</sub> é grande e negativa, porém, para valores positivos de V<sub>cb</sub>, a corrente de coletor é fortemente dependente da tensão entre a base e o coletor e não atingem a saturação de modo que os ganhos não podem ser calculados. Obviamente, este dispositivo é pouco eficiente, pois para elevadas correntes de injeção, obtêm-se correntes de coletor significativamente menores.



Apesar das características de base comum serem semelhantes às do transistor feito com  $C_{60}$ , as características de emissor comum obtidas são muito diferentes, como pode ser observado na fig. 3.13.

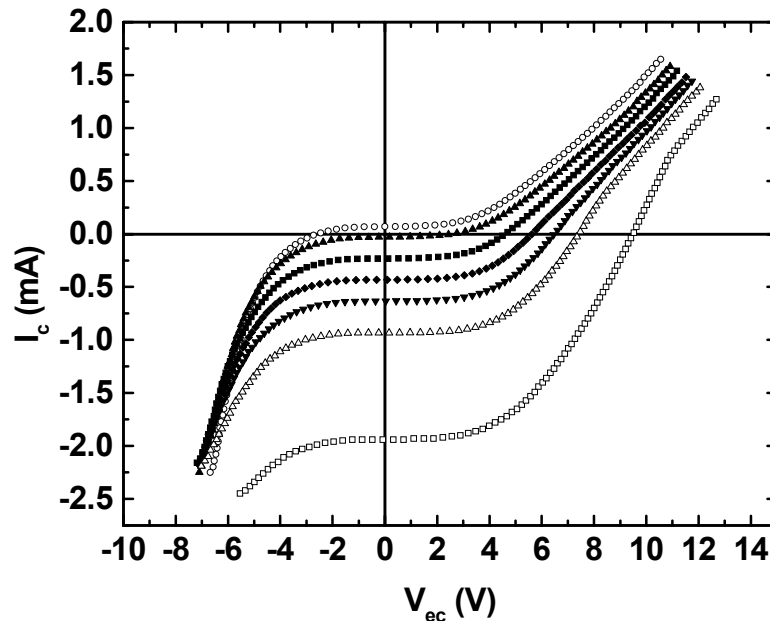


Fig. 3.13 Características de emissor comum do transistor de base metálica Al/ Alq<sub>3</sub> (80 nm)/Au (~ 10 nm)/Si com ~1 mm<sup>2</sup> de área de emissor. I<sub>b</sub> = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1 e 2 mA de cima para baixo.

O que se observa, é o decréscimo da corrente de coletor à medida que a corrente da base aumenta. Este comportamento ocorre devido à resistência ao longo do emissor, a qual provoca uma queda de potencial significativa entre o emissor e a base, deslocando as curvas para potenciais maiores à medida que I<sub>b</sub> cresce, de forma que estas curvas não podem ser comparadas diretamente com as de um transistor de base metálica típico. Além disso, os valores dados relativos ao terceiro quadrante não são confiáveis, pois segundo informações fornecidas pelo fabricante, as fontes usadas não são eficazes quando operam como drenos de corrente.

## Conclusões

Os transistores de base metálica otimizados aqui apresentados combinam alto ganho de corrente, reprodutibilidade e fabricação direta utilizando equipamentos e técnicas de baixo custo. Além disso, esta substituição facilita a produção de tais dispositivos, pois pode ser realizada a temperatura ambiente e sobre vários substratos.

Embora o tipo de transporte dos portadores nos dispositivos não tenha sido definido, pode-se mostrar que o uso de moléculas orgânicas, tanto  $C_{60}$  como  $Alq_3$ , como camadas emissoras de elétrons em transistores híbridos orgânico-inorgânico que funcionam via injeção de corrente através de uma camada muito fina, não é apenas possível, mas é também promissor.

# 4 TRANSISTORES DE VÁLVULA DE SPIN

## 4.1 Introdução

O primeiro transistor usando uma válvula de spin foi apresentado em 1993 por M. Johnson [115, 116, 117], o qual o introduziu como uma nova técnica para estudar a dinâmica de spins. O transistor de Johnson, como é conhecido, usa o separador não-magnético da válvula de spin como base, e as camadas ferromagnéticas externas como emissor e coletor. É um dispositivo útil em análises de transporte e acúmulo de spin, mas que possui limitações práticas como transistor. As mudanças de tensão medidas são pequenas e não possui ganho de potência, sendo o maior problema do dispositivo o fato dele ser ôhmico, pois todas as suas partes constituintes são metálicas [118].

Em 1995, o transistor de válvula de spin foi apresentado como uma nova proposta para investigar as propriedades de transporte do efeito de válvula de spin [119]. Nesse sistema, as medidas de magnetorresistência são realizadas usando uma geometria onde o fluxo de corrente elétrica é perpendicular ao plano das camadas (GMR-CPP – “*current perpendicular to the plane*”), e seria uma alternativa ao método usual de medida de magnetorresistência, que utiliza o método de quatro pontas em geometria planar (CIP – “*current in plane*”). Nessa geometria, as medidas de magnetorresistência são realizadas no plano das camadas (GMR-CIP), a qual apresenta desvantagens como, por exemplo, a redução da magnetorresistência causada por espalhamento superficial difusivo. Além disso, parâmetros fundamentais do efeito, como as contribuições relativas do espalhamento dependente do spin na interface e no meio, são difíceis de se obter [120]. Dessa forma, medidas realizadas usando a geometria CPP resolveriam a maioria desses problemas, principalmente porque os elétrons atravessam todas as camadas magnéticas [121].

O transistor de válvula de spin foi o primeiro dispositivo de spin híbrido semiconductor-metal ferromagnético de três terminais, análogo ao transistor de base metálica, sensível a campo magnético, no qual evidências do transporte de elétrons quentes,

com energias  $\approx 1$  eV acima do nível de Fermi da multicamada de Co/Cu, foram mostradas [119].

O primeiro dispositivo exibiu uma variação relativa de magneto-corrente de 215% medida, porém, à baixa temperatura, 77 K, o que foi necessário devido à alta corrente de fuga [119]. Para obter um dispositivo operando a temperatura ambiente seriam necessários o uso de altas correntes de emissor, a redução da altura de barreira de coletor e o aumento da altura de barreira de emissor, além de melhorar o transporte na base. Através do desenvolvimento de uma técnica de adesão espontânea, evitando a necessidade do crescimento do emissor sobre a base, e com a introdução de um filme fino de platina entre o semicondutor e a base para aumentar a altura da barreira Schottky do emissor, esse dispositivo foi obtido em 1998 [120–123], porém, com uma pequena variação relativa da magneto-corrente, 15%.

Desde então, esforços no sentido de melhorar a performance destes dispositivos vêm sendo feitos [124–126], alguns propondo novos materiais na composição das bases [127, 128]. Variações de magneto-corrente maiores que 350 % e sensibilidades a baixos campos foram obtidos a temperatura ambiente [129], mas a corrente de saída, que limita a aplicação potencial dos SVTs<sup>19</sup>, continua pequena,  $\approx 20$  nA nos melhores dispositivos [125]. A razão para esta baixa corrente de saída é, na sua maior parte, devido à limitada eficiência de coletor, consequência da pequena diferença entre as alturas de barreira Schottky do emissor e do coletor [130].

A baixa corrente de saída e a grande dificuldade em produzir o emissor tornam o transistor de válvula de spin um dispositivo não muito prático para aplicação e fabricação em grande escala, pois barreiras Schottky de alta qualidade no emissor, essenciais ao funcionamento adequado do transistor, não são fáceis de conseguir. Com uma técnica desenvolvida especialmente para este caso, a adesão espontânea, foram produzidos os melhores transistores. Porém, apesar de eficiente, todo o processo é realizado em ambiente de ultra-alto vácuo dentro de uma câmara de MBE, o que não é muito produtivo quando se pensa em produção em larga escala. Desta forma, torna-se necessário procurar uma metodologia alternativa para torná-lo acessível.

---

<sup>19</sup> “*spin valve transistors*”

O primeiro passo nessa direção foi dado em 1990, quando GMR foi observada em amostras de Fe/Cr, Co/Ru e Co/Cr depositadas por “*sputtering*”, ou seja, amostras policristalinas [19]. Até então, as multicamadas eram depositadas apenas por MBE e a compatibilidade das redes dos materiais utilizados era considerada imprescindível, para evitar perdas por espalhamento nas interfaces. Do ponto de vista da aplicação, este foi um passo importante, pois “*sputtering*” é uma técnica simples e de rápida deposição. Recentemente mostrou-se que a técnica de eletrodeposição, fazendo uso de uma solução única, é uma técnica atrativa para a produção de multicamadas que apresentam GMR [131], sendo que a primeira multicamada GMR feita diretamente sobre um substrato semiconductor de silício foi realizada em 1998 [132]. Em 2000 uma estrutura de válvula de spin crescida por eletrodeposição sobre *n*-GaAs com uma mudança na magnetorresistência de 6 % foi apresentada [133]. Atualmente, dos vários métodos que podem ser usados para preparar filmes que exibem magnetorresistência gigante, a eletrodeposição é uma das mais simples e mais baratas de ser implementada, além de apresentar a vantagem de ser uma técnica que permite a possibilidade de se fazer filmes à temperatura e pressão ambientes [134]. Também há a possibilidade de se controlar a espessura das camadas com precisão da ordem de nanômetros [135] e deposição em escala industrial.

## 4.2 Resultados e Discussão

As características de base comum do transistor de válvula de spin Al/C<sub>60</sub> (40 nm)/Au (6 nm)/(Co/Cu/Co) (12 nm)/*n*-Si medidas à temperatura ambiente, para  $I_e = 1$  mA, são mostradas na figura 4.7, juntamente com a medida da corrente de fuga. A corrente de coletor para a qual  $I_e = 0$  é a corrente de fuga, composta basicamente por elétrons da base que adquirem energia térmica suficiente para sobrepor a barreira do coletor. Nesta figura também se mostra a dependência da corrente de coletor com o campo magnético aplicado.

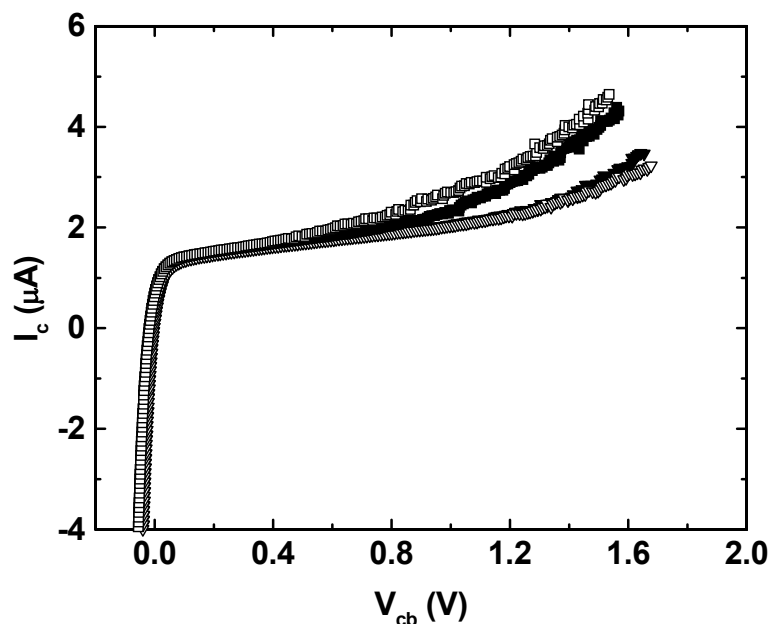


Fig. 4.7 Características de base comum do transistor de válvula de spin com estrutura  $Al/C_{60}$  (40 nm)/Au (6 nm)/(Co/Cu/Co) (12 nm)/n-Si, para  $I_e = 0$  e  $H = 0$  ( $\blacktriangledown$ );  $I_e = 0$  e  $H = 0,2$  T ( $\nabla$ );  $I_e = 1$  mA e  $H = 0$  ( $\blacksquare$ );  $I_e = 1$  mA e  $H = 0,2$  T ( $\square$ ).

Esta corrente de fuga é da ordem de  $2 \mu A$ , a  $1$  V, e não varia apreciavelmente com a aplicação de campo magnético externo, de forma que é característica apenas da junção do coletor. A corrente de coletor para  $V_{cb}$  negativo é grande em magnitude e negativa. Para  $V_{cb}$  positivo na ausência de campo magnético,  $I_c$  é pequena e depende fortemente da variação da queda de potencial entre a base e o coletor. Sem o campo magnético aplicado, o alinhamento das camadas de Co da válvula de spin é antiferromagnético, e a corrente do coletor não depende da orientação de spin dos elétrons. A aplicação de um campo magnético suficientemente grande provoca o alinhamento ferromagnético das camadas, diminuindo a resistência da base e permitindo a passagem de elétrons com uma determinada orientação de spin (spins com sentidos paralelos à magnetização). A corrente de coletor resultante deve ser maior, além de ser dependente do spin dos elétrons. Essa corrente, como pode ser observado na figura 4.7, é semelhante à curva obtida sem campo aplicado, porém maior em valor. A magneto-corrente [ $MC = (I_P - I_{AP})/I_{AP}$ ] calculada para essas curvas é de 15 %.

As mesmas características são observadas para  $I_e = 2$  mA, figura 4.8, porém a diferença entre as correntes sem campo e com campo aplicado é maior, sendo a magneto-corrente neste caso de 22 %.

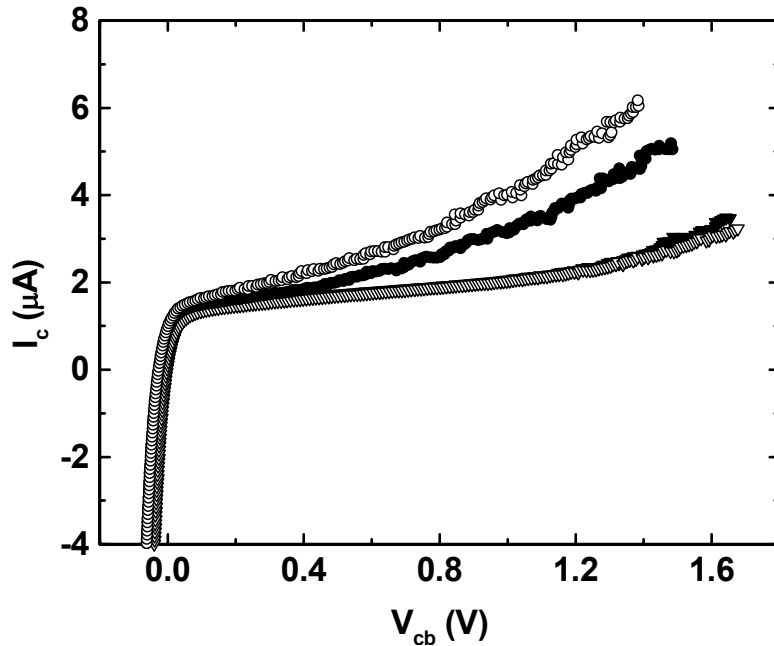


Fig. 4.8 Características de base comum do transistor de válvula de spin para  $I_E = 0$  e  $H = 0$  ( $\blacktriangledown$ );  $I_E = 0$  e  $H = 0,2$  T ( $\nabla$ );  $I_E = 2$  mA e  $H = 0$  ( $\bullet$ );  $I_E = 2$  mA e  $H = 0,2$  T ( $\circ$ ).

A dependência da corrente de coletor com  $V_{cb}$ , observado nas figuras 4.7 , 4.8 e também na 4.9, pode ser um indício de que os elétrons que compõem a corrente não são quentes, pois a corrente de elétrons quentes não depende da variação de  $V_{cb}$ , em outras palavras, não depende da altura de barreira do coletor.

Para estas estruturas também não se espera que existam correntes devidas a buracos existentes na base, pois a espessura da base é grande e o crescimento da mesma é controlado. Neste caso, dois efeitos podem estar ocorrendo: à medida que  $V_{cb}$  aumenta, a largura da barreira na interface base/coletor diminui, facilitando o tunelamento, ou os elétrons quentes injetados termalizam durante a travessia da base, chegando ao coletor como corrente de difusão. Não está claro do porque de tal comportamento, de forma que uma explicação não é possível neste momento pela pouca informação sobre livres caminhos

médios para elétrons balísticos nestas estruturas, e pela incerteza quanto aos níveis de energia do emissor.

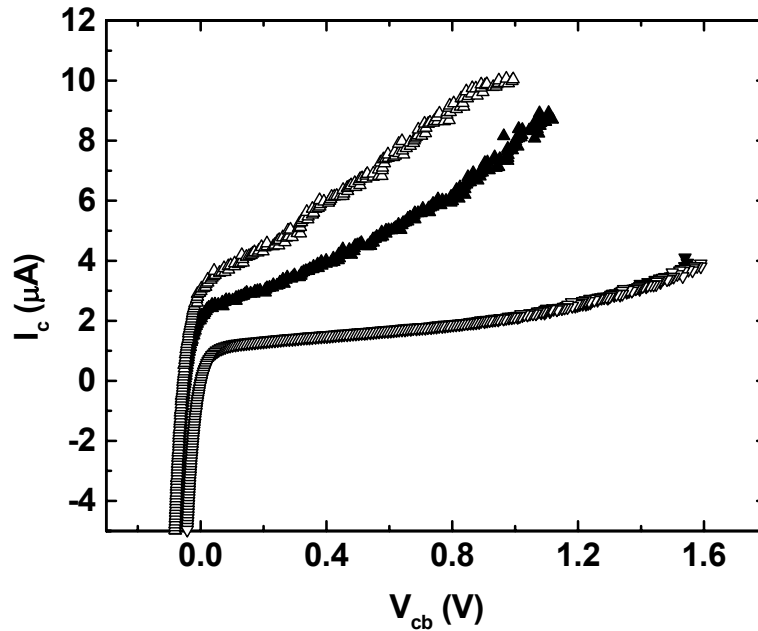


Fig. 4.9 Características de base comum do transistor de válvula de spin para  $I_E = 0$  e  $H = 0$  ( $\blacktriangledown$ );  $I_E = 0$  e  $H = 0,2$  T ( $\nabla$ );  $I_E = 5$  mA e  $H = 0$  ( $\blacktriangle$ );  $I_E = 5$  mA e  $H = 0,2$  T ( $\triangle$ ).

Na figura 4.10 mostram-se as características de base comum do transistor de válvula de spin com campo magnético aplicado. Apesar de pouco eficientes, pois apresentam uma taxa de transferência de corrente injetada de  $\sim 0,2$  % (calculada a partir da fig. 4.9), os resultados obtidos até agora são comparáveis aos existentes na literatura, mas têm como grande vantagem o fato de o processo de fabricação ser muito mais simples e menos dispendioso. Para correntes de emissor de 5 mA (fig. 4.9), a magneto-corrente, para  $V_{cb} = 1$  V, é de 29 %, quase o dobro do primeiro resultado obtido a temperatura ambiente, de 15 %, com emissor inorgânico de Si e  $I_e$  variando de 25 a 100mA [120].



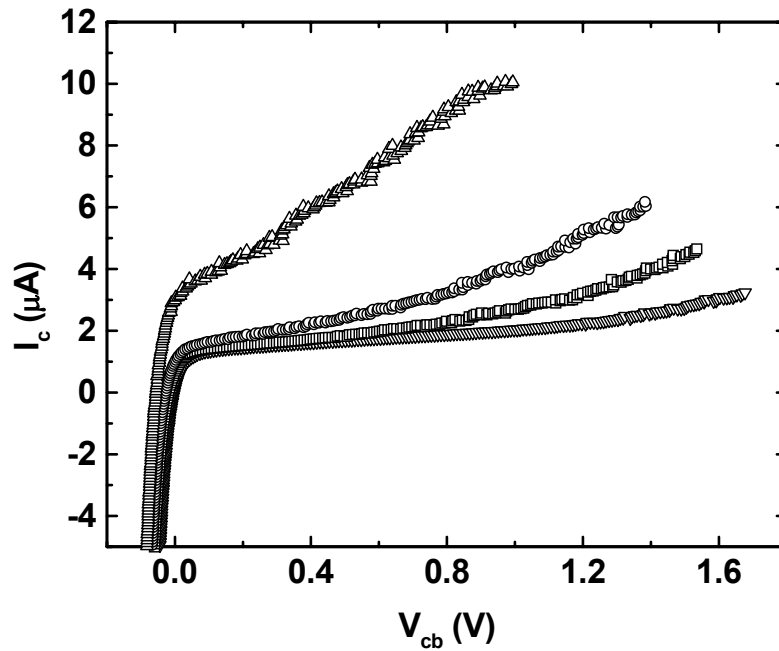


Fig. 4.10 Características de base comum do transistor de válvula de spin com campo magnético de 0,2 T aplicado, para  $I_E=0$  mA ( $\nabla$ ), 1 mA ( $\square$ ), 2 mA ( $\circ$ ) e 5 mA ( $\Delta$ ).

Interessante, porém, é a variação de MC devido à variação da corrente de emissor. A princípio,  $(I_P - I_{AP})/I_{AP}$  não deve variar com a variação da corrente de emissor aplicada, porque a altura de barreira Schottky do coletor e a energia dos elétrons não são afetados pela diferença de potencial aplicada [120]. Porém, esse mesmo comportamento foi observado no transistor possuindo uma válvula de spin de 20 camadas, figura 4.11. Os valores de MC para diferentes correntes de emissor também variam, aumentando à medida que a corrente do emissor aumenta. As magneto-correntes são de 10 % e 37 % para correntes de emissor de 30 e 50 mA.

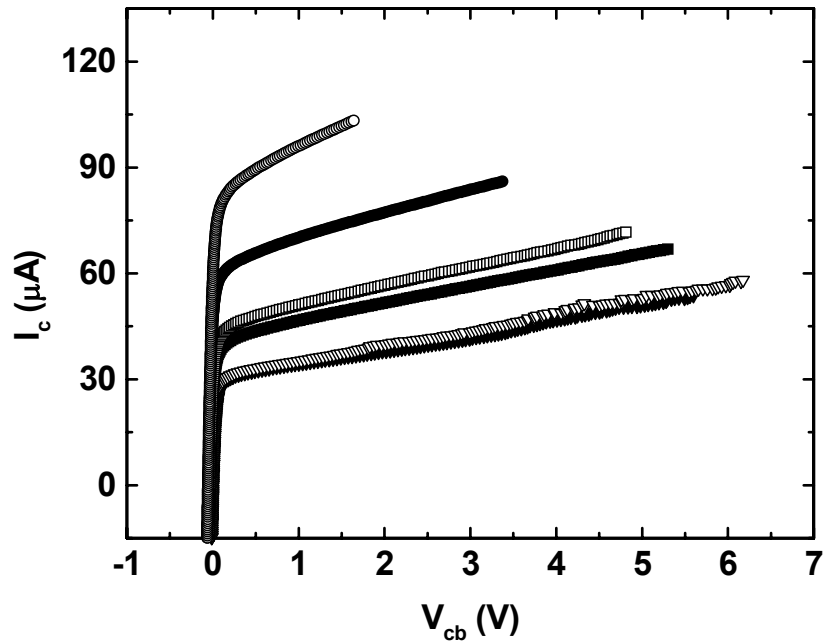


Fig. 4.11 Características de base comum para um transistor contendo uma válvula de spin com estrutura  $Al/C_{60}/Au/(Co/Cu)_{20}/n-Si$ .  $I_e = 0, 30$  e  $50$  mA. As curvas com símbolos cheios são para  $H = 0$ , e as com símbolos vazios para  $H = 0,2$  T.

Nesse transistor com 20 multicamadas, a hipótese de transporte de elétrons quentes é muito improvável, simplesmente por ser a base muito espessa. O mais provável é que os elétrons injetados pelo emissor termalizem à medida que atravessam a base, e sejam transportados por difusão.

Esses resultados obtidos com o transistor de válvula de spin de vinte camadas são também reproduzíveis entre amostras com espessuras de base semelhantes, porém mais estudos precisam ser feitos.

## Conclusão

Os resultados experimentais mostram que o dispositivo funciona, sendo a corrente de coletor dependente do spin. Os valores de magneto-corrente são baixos se comparados aos encontrados na literatura recentemente, porém, são maiores que os primeiros resultados obtidos à temperatura ambiente, em transistores possuindo válvulas de spin crescidas por MBE e emissores formados por adesão espontânea. Por outro lado, devido à incerteza quanto aos níveis de energia para injeção de elétrons no  $C_{60}$  e à pouca informação sobre livres caminhos médios para elétrons quentes em multicamadas magnéticas, não podemos concluir como o transporte nesses sistemas ocorre.

Apesar de não podermos dizer se a corrente é composta por elétrons quentes, como primeiramente imaginado, mostramos que transistores de válvula de spin possuindo bases crescidas eletroquimicamente e emissor orgânico podem ser produzidos de maneira simples e barata, com performance igual àquela de dispositivos produzidos por processos muito mais complicados. Além disso, medidas elétricas preliminares nessas estruturas não otimizadas confirmam o potencial desses dispositivos.

# CONCLUSÕES

## Transistor de Base Metálica

Os transistores de base metálica, apresentados neste trabalho, mostraram a viabilidade do uso de moléculas orgânicas como emissor. Com o sistema otimizado foi possível obter taxas de transferência de portadores de, aproximadamente, 99 %, o que só foi conseguido recentemente usando dispositivos completamente inorgânicos, de difícil construção. Embora não tenha sido possível determinar o mecanismo de transporte nos dispositivos, suas características são altamente reproduzíveis e altos ganhos de corrente podem ser obtidos, mostrando sua viabilidade. Nota-se, também, que o sistema é bastante sensível às condições de preparo e aos materiais usados, constituindo as espessuras, tanto das bases como das camadas orgânicas, um ponto crítico. Porém, a substituição do emissor inorgânico pelo orgânico facilita em muito a produção de tais dispositivos, pois as técnicas utilizadas para sua fabricação são simples e baratas, podendo ser realizada a temperatura ambiente e sobre vários substratos.

## Válvula de spin

Nos transistores de válvula de spin o mecanismo de transporte também não pode ser identificado, porém, os resultados experimentais mostram que esses sistemas são sensíveis a um campo magnético externo aplicado e que as correntes coletadas são dependentes do spin. Os valores obtidos de magneto-corrente chegam a 36 %, os quais, se comparados aos sistemas inorgânicos, são baixos. Esses valores, porém, são maiores que os primeiros resultados obtidos à temperatura ambiente em transistores possuindo válvulas de spin crescidas por MBE e emissores formados por adesão espontânea, técnicas bastante sofisticadas e de alto custo. Além disso, o emissor também é orgânico e as válvulas de spin utilizadas são depositadas eletroquimicamente, de forma que, considerando que o sistema ainda não está otimizado, os resultados, além de inéditos, são muito bons.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O desempenho apropriado dos dispositivos depende da escolha acertada dos parâmetros dentro de limites bastante rígidos, o que inclui a escolha acertada de materiais a serem usados considerando a relação entre a energia dos elétrons quentes e o livre caminho médio desses portadores dentro da base. Em particular com a espessura da base, um compromisso entre a necessidade de prevenir a ruptura elétrica, isto é, bases espessas o suficiente, e as limitações impostas pelo livre caminho médio dos portadores.

<sup>1</sup> Devido à incerteza quanto ao funcionamento do transistor em relação ao tipo de transporte dos portadores, fazer bases cristalinas e uniformes controlando a taxa de deposição do metal, o que não era possível antes no laboratório;

<sup>2</sup> Fazer medidas de transcondutância para estudar as propriedades de injeção do emissor e possível degradação do mesmo durante seu funcionamento, usando Lock-in;

<sup>3</sup> Quando o sistema é exposto ao ar ou feito em baixo vácuo, adsorção ou mesmo absorção de moléculas como oxigênio e água podem ocorrer tanto nos metais como nas moléculas orgânicas. Nas moléculas orgânicas, por exemplo, o oxigênio pode difundir como impureza, tornando-se um centro de recombinação, diminuindo a eficiência do dispositivo. Dessa forma, seria interessante realizar a produção dos dispositivos com o mínimo de exposição ao ar, o que anteriormente também não era possível no laboratório;

<sup>4</sup> Substituir a base metálica por um polímero condutor. Alguns testes já foram feitos e os resultados indicam que é possível.

<sup>5</sup> Substituir a válvula de spin por uma camada única de metal ferromagnético e estudar suas propriedades como transistor de spin, através da variação da direção do campo magnético aplicado. Medidas nesse sistema já foram feitas e os resultados indicam que é possível controlar a amplificação da corrente apenas com a variação da direção do campo magnético aplicado.

A maior vantagem dessa proposta é a redução no número de passos para produção desses dispositivos e na redução de interfaces que o elétron tem que atravessar, diminuindo o espalhamento nas mesmas e aumentando a probabilidade desses elétrons serem coletados.

<sup>6</sup> Explorar mais intensamente o  $\text{Alq}_3$  o qual já mostrou seu potencial de uso como emissor.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Bardeen, W. H. Brattain, *Phys. Rev.* **74**, 230 (1948).
2. F. R. Vassalo, *Componentes Electronicos*, Ediciones CEAC, Barcelona (1987).
3. R. Dalven, *Introduction to Applied Solid State Physics*, Plenum Press, New York (1981).
4. W. D. Cooper e H. B. Weisbecker, *Solid State Devices and Integrated Circuits*, Prentice-Hall, Virgínia (1982).
5. S. M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, John Wiley and Sons, New York (1985).
6. R. A. Greiner, *Semiconductor Devices and Applications*, McGraw-Hill, Tokyo (1961).
7. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, Singapore (1981).
8. E. H. Rhoderick e W. R. Frensley, *Properties of Junctions and Barriers em Device Physics, Handbook on Semiconductors*, vol. **4**, Ed. T. S. Moss, North Holland (1993).
9. P. A. H. Hart, *Bipolar Transistors and Integrated Circuits em Device Physics, Handbook on Semiconductors*, vol. **4**, Ed. T. S. Moss, North Holland (1993).
10. H. Lüth, *Metal-Semiconductor Junctions and Semiconductor Heterostructures em Surfaces and Interfaces*, 3<sup>a</sup> ed., Springer-Verlag, Berlin (1995).
11. S. M. Resende, *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. Universitária da UFPE, Recife (1996).
12. J. C. Pfister, E. Rosencher, K. Belhaddad e A. Poncet, *Solid-State Electronics* **29**, 907 (1986).
13. C. R. Crowell and S. M. Sze, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 659 (1965).
14. Segundo S. Gardelis *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 7764 (1999), a Lucent Technologies foi a criadora deste termo para descrever dispositivos eletrônicos onde o sentido de orientação do spin eletrônico é tão importante quanto sua carga.
15. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
16. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).

17. A. Barthélémy, A. Fert, F. Petroff, *Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers*, vol. **12**, *Handbook of Magnetic Materials*, Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier Science B. V., Amsterdam, The Netherlands (1999)].
18. B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R., Wilhoit, D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43**, 1297 (1991).
19. S.S. P. Parkin, N. More, K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
20. D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, R. Loloee, *J. Magn. Mater.* **94**, L1 (1991).
21. S.S. P. Parkin, R. Bhadra, K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2152 (1991).
22. V. Grolier, D. Renard, B. Bartenlian, P. Beavillain, C. Chopert, C. Dupas, J. Ferre, M. Galtier, E. Kolb, M. Mulloy, J. P. Renard, P. Veillet, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3023 (1993).
23. C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
24. F. Papadimitrakopoulos, X.-M. Zhang, K. A. Higginson, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics* **4**, 49 (1998).
25. T. R. Ohno, Y. Chen, S. E. Harvey, G. H. Kroll, J. H. Weaver, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **44**, 13747 (1991).
26. L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Petterson, M. R. Andersson, O. Ingänas, *Adv. Mater.* **10**, 774 (1998).
27. L. A. A. Petterson, L. S. Roman, O. Ingänas, *J. Appl. Phys.* **86**, 487 (1999).
28. R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 121 (1995).
29. A. Dodabalapur, H. E. Katz, L. Torsi, R. C. Haddon, *J. Appl. Phys.* **68**, 1108 (1996).
30. A. Al-Mohamad, A. W. Allaf, *Synth. Met.* **104**, 39 (1999).
31. E. A. Katz, *Phys. Solid State* **44**, 647 (2002).
32. S. R. Forrest, P. E. Burrows, *Supramolecular Science* **4**, 127 (1997).
33. V. Bulovic, P. Tian, P. E. Burrows, M. Gokale, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2954 (1997).
34. K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin, K. Wu, W. B. Zhao, C. Y. Li, Z. N. Gu, X. H. Zhou, *J. Phys. – Condensed Matter* **7**, L201 (1995).
35. Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1682 (1999).



36. J. R. de Lima, L. O. Péres, J. R. Garcia, J. Gruber, I. A. Hümmelgen, *Solid-State Electron.* **44**, 565 (2000).
37. C. Jehoulet, Y. S. Obeng, Y.-T. Kim, F. Zhou, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4239 (1992).
38. J. Chlistunoff, D. Cliffler, A. J. Bard, *Thin Solid Films* **257**, 166 (1995).
39. V. Bulovic e S. R. Forrest, *Polymeric and Molecular Organic Light Emitting Devices: A Comparison*, vol. **65**, *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press (2000).
40. H. W. Kroto, J. R., Heath, S. C., O'Brien, R. F., Curl, R. E., Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
41. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **347**, 167 (1990).
42. R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, F. A. Thiel, *Nature* **350**, 320 (1991).
43. A. F. Hebard, M. J. Rosseinski, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
44. P. M. Allemand, K. C. Khemani, et al. *Science* **253**, 301 (1991).
45. F. Wudl, J. D. Thompson, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1449 (1992).
46. A. M. Rao e P. C. Eklund, *Optical Studies of Covalently Linked C<sub>60</sub> Solids*, vol. **38**, *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, Ed. P. C. Eklund and A. M. Rao, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany (2000).
47. Y. Wang, *Nature* **356**, 585 (1992).
48. M. M. Dresselhaus, D. Dresselhaus, *Fundamental Properties of Fullerenes*, vol. **38**, *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, Ed. P. C. Eklund and A. M. Rao, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany (2000).
49. D. L. Lichtenberger, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman, L. D. Lamb, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 203 (1991).
50. J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke, I. V. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **188**, 159 (1992).
51. L.-S Wang, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 5 (1992).

52. J. J. Halls, *Photoconductive Properties of Conjugated Polymers*, tese de doutorado, Cambridge, UK (1997).
53. P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1050 (1991).
54. D. M. Cox, S. Behal, M. Disko, S. Gorum, M. Greaney, C. S. Hsu, E. B. Kollin, J. Millar, J. Robbins, W. Robbins, R. D. Sherwood, P. Tindall, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2940 (1993).
55. H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mat.* **11**, 605 (1999).
56. K. C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon, Oxford (1981).
57. J. Weaver, J. L. Martins, T. Kameda, Y. Chen, T. R. Ohno, R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1741 (1991).
58. T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, Y. Achiba, I. Ikemoto, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 321 (1992).
59. E. V. Skokan, V. I. Privalov, I. V. Arkhangel'skii, V. Ya. Davydov, N. B. Tamm, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2050 (1999).
60. V. Capozzi, T. Trovatto, H. Berger, G. F. Lorusso, *Carbon* **35**, 763 (1997).
61. E. A. Katz, D. Faiman, S. Shtutina, A. Isakina, *Thin Solid Films* **368**, 49 (2000).
62. D. Faiman, S. Goren, E. A. Katz, M. Koltun, N. Melnik, A. Shames, S. Shtutina, *Thin Solid Films* **295**, 283 (1997).
63. R. Schwedhelm, L. Kipp, A. Dallmeyer, M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **58**, 13176 (1998).
64. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, *Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells em Polymers – Chemistry, Physics and Engineering*, Ed. G. H. Hadziioannou e P. F. van Hutten, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
65. H. Yonehara, C. Pac, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 575 (1992).
66. C. P. Janet, K. Pichler, R. Newbould, R. H. Friend, *Synth. Met.* **77**, 35 (1996).
67. C. H. Lee, G. Yu, B. Kraabel, D. Moses, V. I. Srdanov, *Phys. Rev. B* **49**, 10572 (1994).
68. J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin, D. R. Huffman, M. I. Fergusson, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 284 (1991).
69. F. Stepniak, P. J. Benning, et al., *Phys. Rev. B* **48**, 1899 (1993).
70. J. A. Freire, M. G. E. da Luz, D. Ma, I. A. Hümmelgen, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000).
71. W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein, W. Riess, *J. Appl. Phys.* **89**, 1704 (2001).

72. Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1682 (1999).
73. M. Kiy, I. Biaggio, M. Koehler, P. Günter, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4366 (2002).
74. C. Pan, M. P. Sampson, Y. Chai, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **95**, 2944 (1991).
75. R. Toniolo e I. A. Hümmelgen, *Macromol. Mat. Eng.*, in press.
76. W. Schwarzacher, D. S. Lashmore, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 3133 (1996).
77. J. J. Casey, R. R. Garnache, J. Lindmayer, J. L. Sprague, *J. Electrochem.Soc.* **110**, C60 (1963).
78. J. M. Lavine, *Jap. J. Appl. Phys.* **3**, 737 (1964).
79. K. J. Miller, M. J. Grieco, S. M. Sze, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 902 (1966).
80. N. Hashimoto, Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1189 (1967).
81. A. Deneuve, M. H. Brodsky, *Thin Solid Films* **55**, 137 (1978).
82. J. C. Bean, J. M. Poate, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 643 (1980).
83. S. Saitoh, H. Ishiwara, S. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 203 (1980).
84. E. Rosencher, S. Delage, Y. Campidelli, F. Arnaud d'Avitaya, *Electron. Lett.* **20**, 762 (1984).
85. E. Rosencher, S. Delage, F. Arnaud D'Avitaya, C. D'Anterroches, K. Belhaddad, J. C. Pfister, *Physica B* **134**, 106 (1985).
86. J. C. Hensel, A. F. J. Levi, R. T. Tung, J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **47**, 151 (1985).
87. S. Delage, P. A. Badoz, E. Rosencher, F. Arnaud D'Avitaya, *Electron. Lett.* **22**, 207 (1986).
88. J. C. Pfister, E. Rosencher, K. Belhaddad, A. Poncet, *Solid-State Electron.* **29**, 907 (1986).
89. R. T. Tung, A. F. J. Levi, J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 635 (1986).
90. E. Rosencher, P. A. Badoz, J. C. Pfister, F. Arnaud D'Avitaya, G. Vincent, S. Delage, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 271 (1986).
91. H. von Känel, J. Henz, M. Ospelt, A. Grühle, *Physica Scripta* **T35**, 287 (1991).
92. J. Henz, M. Ospelt, H. von Känel, *Solid-State Commun.* **63**, 445 (1987).
93. T. Kobayashi, H. Sakai, M. Tonouchi, *Electron. Lett.* **22**, 659 (1986).
94. H. Abe, F. Toda, M. Ogiwara, *IEEE Electron Dev. Lett.* **14**, 100 (1993).

95. K. Mochizuki, K. Uesugi, P. M. Asbeck, J. Gotoh, T. Mishima, K. Hirata, H. Oda, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 753 (2000).
96. L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hümmelgen, *J. Solid State Electrochem.* **7**, 55 (2002).
97. L. Echevoyen, L. E. Echevoyen, *Acc. Chem. Res.* **31**, 593 (1998).
98. N. Sato, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Phys.* **162**, 433 (1992).
99. H. Yonehara, C. Pac, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 575 (1992).
100. N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, A. Elschner, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 70 (2003).
101. W. Zhao, L.-Q. Chen, Y.-X. Li, T.-I. Zhao, Y.-Z. Huang, Z.-X. Zhang, H.-T. Wang, P.-X. Ye, Z.-X. Zhao, *Spectrochimica Acta* **50A**, 1759 (1994).
102. M. Pedio, K. Hevesi, N. Zema, M. Capozzi, P. Perfetti, R. Gouttebaron, J.-J. Pireaux, R. Caudano, P. Rudolf, *Surf. Sci.* **437**, 249 (1999).
103. S. Modesti, S. Cerasari, P. Rudolf, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2469 (1993).
104. N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *J. Appl. Phys.* **92**, 3784 (2002).
105. M. R. C. Hunt, S. Modesti, P. Rudolf, R. E. Palmer, *Phys. Rev. B* **51**, 10.039 (1995).
106. C.-T. Tzeng, W.-S. Lo, J.-Y. Yuh, R.-Y. Chu, K.-D. Tsuei, *Phys. Rev. B* **61**, 2263 (2000).
107. C. Rogero, J. I. Pascual, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *J. Chem. Phys.* **116**, 832 (2002).
108. E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, S. Shtutina, N. Froumin, M. Polak, Y. Strzhemechny, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **75**, 421 (2003).
109. E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, S. Shtutina, N. Froumin, M. Polak, *Phys. Solid State* **44**, 493 (2002).
110. L. Firley, N. Kirova, A. Zahab, *Phys. Rev. B* **59**, (1999).
111. A. F. Hebard, C. B. Eom, Y. Iwasa, K. B. Lyons, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, R. M. Fleming, R. C. Haddon, J. M. Phillips, J. H. Marshall, R. H. Eick, *Phys. Rev. B* **50**, 17740 (1994).
112. R. P. Lu, B. A. Morgan, K. L. Kavanagh, C. J. Powell, P. J. Chen, F. G. Serpa, W. F. Egelhof Jr., *J. Appl. Phys.* **87**, 5164 (2000).
113. K. Sugiyama, D. Yoshimura, E. Ito, T. Miyazaki, Y. Hamatani, I. Kawamoto, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Synth. Met.* **86**, 2425 (1997).

114. S. T. Lee, X. Y. Hou, M. G. Mason, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1593 (1998).
115. M. Johnson, *Science* **260**, 320 (1993).
116. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1435 (1993).
117. M. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2142 (1993).
118. J. F. Gregg, *Introduction to Spin Electronics, Lecture Notes in Physics*, Springer Berlin (2001).
119. D. J. Monsma, J. C. Lodder, Th. J. A. Popma, B. Dieny, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5260 (1995).
120. D. J. Monsma, R. Vlutters, J. C. Lodder, *Science* **281**, 407 (1998).
121. J. C. Lodder, D. J. Monsma, R. Mollema, T. Shimatsu, R. Vlutters, *J. Magn. Magn. Mat.* **175**, 159 (1997).
122. R. Jansen, O. M. J. van't Erve, S. D. Kim, R. Vlutters, P. S. Anil Kumar, J. C. Lodder, *J. Appl. Phys.* **89**, 7431 (2001).
123. J. C. Lodder, D. J. Monsma, R. Vlutters, T. Shimatsu, *J. Magn. Magn. Mat.* **198-199**, 119 (1999).
124. P. S. Anil Kumar, R. Jansen, O. M. J. van't Erve, R. Vlutters, P. de Hann, J. C. Lodder, *J. Magn. Magn. Mat.* **214**, L1 (2000).
125. P. S. Anil Kumar, R. Jansen, O. M. J. van't Erve, R. Vlutters, S. D. Kim, J. C. Lodder, *Phys. C* **350**, 166 (2001).
126. S. D. Kim, O. M. J. van't Erve, R. Jansen, P. S. Anil Kumar, R. Vlutters, J. C. Lodder, *Sensors and Actuators A* **91**, 166 (2001).
127. K. Dessen, H. Boeve, P. S. Anil Kumar, J. de Boeck, J. C. Lodder, L. Delaey, G. Borghs, *J. Appl. Phys.* **87**, 5155 (2000).
128. R. Sato, K. Mizushima, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1157 (2001) R. Sato, K. Mizushima, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1157 (2001).
129. R. Jansen, P. S. Anil Kumar, O. M. J. van't Erve, R. Vlutters, P. de Haan, J. C. Lodder, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3277 (2000).
130. S. van Dijken, X. Jiang, S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3364 (2002).
131. W. Schwarzacher, D. S. Lashmore, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 3133 (1996).
132. A. P. O'Keffe, O. I. Kasyutich, W. Schwarzacher, L. S. Oliveira, A. A. Pasa, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1002 (1998).

133. K. Attenborough, H. Boeve, J. de Boeck, G. Borghs, J. –P. Celis, *Sensors and Actuators A: Phys.* **81**, 9 (2000).
134. M. P. Dariel, D. S. Lashmore, L. H. Bennett, *Electrodeposited Magnetic Multilayers, Magnetic Multilayers*. Ed. L. H. Bennett e R. E. Watson, World Scientific Publishing Company, Singapore (1994).
135. A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Stat. Sol. (a)* **173**, 73 (1999).