

WILSON JOSÉ DA SILVA

Transistores Híbridos com Base Pseudo-Metálica Quimicamente Depositada

Exame de defesa de doutorado apresentada
como requisito parcial à obtenção do grau de
Doutor, área de concentração: Engenharia e
Ciência dos Materiais - PIPE, setor de Tec-
nologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

Co-orientador: Profa. Dra. Regina Maria
Queiroz de Mello.

Curitiba

2009

Resumo

Este trabalho tem como objetivo produzir e otimizar transistores híbridos de base pseudo-metálica utilizando polianilina sulfonada (*SPAN*), polímero autodopado.

O dispositivo consiste de um substrato semiconductor inorgânico de Silício do tipo n, usado como coletor de elétrons. Sobre este é depositado a base pseudo-metálica de *SPAN* e, por último, o emissor orgânico de fulereno C_{60} . A *SPAN* pode ser conseguida com condutividade bastante elevada, levando a dispositivos com melhor desempenho e menor restrição quanto à arquitetura empregada.

Dois modos distintos de operação são investigados: base comum e emissor comum.

Vários dispositivos com diferentes espessuras de base foram confeccionados e comparados, na tentativa de uma melhor compreensão do transporte de elétrons através da base.

Para melhorar o processo de injeção de elétrons do emissor C_{60} , para dentro da base de *SPAN*, foi utilizada uma camada de $\sim 2,5$ nm de V_2O_5 .

Medidas em modo *AC* foram feitas para investigar a faixa de frequência em que o dispositivo opera.

Abstract

The aim of this work is the preparation and optimization of hybrid transistors with pseudo metallic base using sulfonated polyaniline, *SPAN*, a self-doped polymer. The device consists of an inorganic semiconductor substrate, n-type silicon, used as a collector of electrons. On the collector the pseudo-metallic base, *SPAN*, and finally, the organic emitter, fullerene C_{60} , were deposited. The *SPAN* can be achieved with very high conductivity, potentially leading to devices with better performance and lower restrictions concerning architecture.

Two distinct operation modes are investigated: common base and common emitter. Several devices with different base thickness were compared in an attempt to better understand how the transport of electrons through the base can be optimized.

To improve the process of electrons injection from the emitter at the base, a thin layer of V_2O_5 was evaporated on top of C_{60} .

AC Measurements were made to investigate the frequency range in which the device operates.

Agradecimentos

Agradeço à todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho, em especial:

- À minha família: Édina Ferronato, Laura Cecília S. Ferronato, Walewska Chamberlain da Silva e Wilson José da Silva Junior, por acreditar em mim, pelo apoio e por perdoarem minha ausência durante a realização desse trabalho.
- Aos meus pais (in memoriam): Laura de Almeida e Silva e Terûo Ota, pela semente lançada.
- Aos meus irmãos: Wesley Roberto da Silva, Wilson da Silva (BETO), Renata Mitsue Ota e Teruê Adriane Ota, pelo incentivo e por acreditarem em mim.
- Ao José Olímpio da Silva.
- Aos meus Sogros: Antônio Ferronato e Cecília Potulski Ferronato pelo companherismo, por acreditarem em mim e sempre me apoiarem na realização desse trabalho.
- Ao professor Dr. Ivo Hümmelgen pela orientação, sabedoria, sábias discussões e tolerância durante meu aprendizado.
- À professora Dra. Regina Maria de Queiroz Mello do departamento de química da UFPR, pela co-orientação, discussões dos resultados, paciência e por permitir a utilização do seu laboratório.
- Ao professor Dr. Marlio José do Couto Bonfim do departamento de engenharia elétrica da UFPR, pelas discussões e pela utilização do seu laboratório.
- Ao professor Frederico Cunha do departamento de física da UFS, pelas imagens de microscopia de força atômica.

- Ao professor Carlo Frederico de Oliveira Graeff do departamento de física da UNESP de Baurú - SP., pela contribuição na correção desse trabalho.
- À professora Liana Micaroni do departamento de química da UFPR, pela contribuição na correção desse trabalho.
- Ao professor Jacobus Willibrordus Swart, do departamento de engenharia elétrica da UNICAMP, pela contribuição na correção desse trabalho.
- Ao professor Dr. Vitoldo Swinka Filho, do LACTEC, departamento de engenharia de materiais, pela contribuição na correção desse trabalho e por sempre transmitir alegria mesmo em momentos difíceis.
- Doctorate student Abd Rashid bin Mohd Yusoff, for companionship, friendship, wise discussions, and the coffee all the day.
- À Michelle Sostag Meruvia pela amizade e discussões.
- Ao Doutorando José Pedro Mansueto Serbena pelas discussões.
- À Mestranda Luciele Rossi pelas discussões.
- Aos meus amigos do grupo de pesquisa GOOD, ao qual pertenço, pelo companheirismo, cumplicidade, discussão, alegrias e tristezas inerentes ao nosso dia a dia.
- À Capes, que proporcionou a realização desse trabalho.

Estrutura da Tese

A tese está organizada da seguinte forma:

No capítulo 1 é apresentada uma breve introdução a materiais orgânicos conjugados, algumas de suas propriedades, assim como transporte de carga e mobilidade. Dentre os polímeros condutores priorizou-se a Polianilina (*PANI*) e polianilina sulfonada (*SPAN*), este último por se tratar do polímero utilizado neste trabalho.

A molécula de fulereno (C_{60}), bem como algumas de suas propriedades também foram abordadas. Também é feita uma descrição do pentóxido de vanádio (V_2O_5), seus estados de oxidação e utilização neste trabalho. Ainda nesse capítulo foi apresentado um histórico e estado da arte em diodos Shottky, transistores de base metálica, diodos orgânicos e transistores híbridos bem como o funcionamento do transistor.

No capítulo 2 é feita uma descrição das técnicas experimentais utilizadas, que vai do preparo das amostras, onde envolve limpeza, deposição dos filmes orgânicos e metálicos, medidas de espessuras, resistência elétrica dos filmes de *SPAN*, altura de barreira das interfaces, caracterização elétrica dos transistores envolvendo medidas a dois e três terminais até medidas em corrente alternada.

Os resultados referentes aos dispositivos estão descritos no capítulo 3. A análise, conclusões e trabalhos futuros, estão apresentados no capítulo 4.

Nos apêndices estão apresentados as publicações e trabalhos submetidos, decorrentes deste trabalho.

Conteúdo

Resumo	ii
Abstract	iii
Agradecimentos	iv
Estrutura da tese	vi
Sumário	vii
Lista de abreviações	1
Lista de Constantes e Símbolos	3
1 Introdução - Visão Geral do Transistor	8
1.1 Motivação	9
1.2 Objetivo Geral da Tese	9
1.3 Objetivo deste Capítulo	9
1.4 Polímeros e Moléculas Conjugadas	10
1.4.1 Polímeros Conjugados	11
1.4.2 Polianilina	12
1.4.3 Polianilina Sulfonada	13
1.4.4 Fullerenos	14
1.5 Pentóxido de Vanádio	16
1.6 Transporte de Carga em Polímeros Conjugados	16

1.6.1	Mobilidade	18
1.6.2	Corrente Limitada por Carga Espacial	18
1.6.3	Corrente Limitada por Injeção Termoiônica	19
1.7	Junção Metal-Semicondutor	20
1.7.1	Junção Retificadora	21
1.7.2	Contatos Ôhmicos	22
1.7.3	Estado da Arte	22
1.7.4	Transistores Inorgânicos de Base Metálica	22
1.7.5	Diodos Orgânicos	24
1.7.6	Transistores Orgânicos	24
1.8	Níveis de Energia dos Materiais Usados no Transistor Híbrido	29
1.9	Funcionamento do Transistor	30
2	Técnicas Experimentais	34
2.1	Materiais Utilizados	34
2.2	Preparo das Amostras	35
2.2.1	Limpeza dos Substratos de Silício	35
2.2.2	Deposição dos Contatos	35
2.3	Síntese Química da Polianilina Sulfonada	36
2.4	Deposição da Polianilina Sulfonada	36
2.4.1	Medidas de Absorbância na Solução da Síntese	38
2.5	Medidas de Resistência Elétrica da <i>SPAN</i>	38
2.6	Construção das Amostras	39
2.6.1	Diodo Híbrido	39
2.6.2	Transistor Híbrido	40
2.7	Convenção de Medidas Utilizadas nos Transistores	41
2.7.1	Medidas Elétricas nos Transistores Híbridos	41
2.8	Medidas de Espessura e Rugosidade dos Filmes Orgânicos	42
3	Resultados	44

3.1	Medidas de Absorbância	44
3.2	Controle Sobre a Deposição Química da <i>SPAN</i>	45
3.2.1	Microscopia Ótica de Reflexão, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica nos Filmes de <i>SPAN</i>	47
3.3	Medidas de Resistência e Resistência Específica em Filmes de <i>SPAN</i>	47
3.4	Medidas Elétricas nos Diodos Híbridos	51
3.4.1	Retificação nos Diodos	51
3.4.2	Medidas Elétricas de Corrente versus Tensão	52
3.4.3	Medidas Elétricas de Capacitância versus Tensão	55
3.5	Medidas Elétricas em Transistores Híbridos na Configuração <i>Ag/C₆₀/-SPAN/n - Si/ - Ga : In</i>	57
3.5.1	Medidas de Corrente versus Tensão a Dois Terminais	57
3.5.2	Transistor Operando em Modo Base Comum	59
3.5.3	Transistor Operando em Modo Emissor Comum	60
3.6	Alteração No Dispositivo	62
3.7	Medidas Elétricas em Transistores Híbridos na Configuração <i>Ag/V₂O₅/-C₆₀/SPAN/n - Si/Ga : In</i>	63
3.7.1	Medidas de Corrente versus Tensão a Dois Terminais	63
3.7.2	Transistor Operando em Modo Base Comum	65
3.7.3	Transistor Operando em Modo Emissor Comum	66
3.7.4	Medidas de Variação de Espessura da Camada de Base	68
3.7.5	Medidas em Corrente Alternada	71
4	Discussão dos Resultados e Conclusão	76
4.1	Deposição e Medidas de Resistência nos Filmes de <i>SPAN</i>	76
4.2	Medidas Elétricas nos Diodos	77
4.2.1	Retificação nos Diodos	77
4.2.2	Altura de Barreira nos Diodos	77
4.3	Medidas Elétricas em Transistores na Configuração <i>Ag/V₂O₅/C₆₀/-SPAN/n - Si/Ga : In</i>	77

4.3.1	Medidas de Base Comum	77
4.3.2	Medidas de Emissor Comum	78
4.3.3	Medidas de Variação de Espessura da Camada de Base	79
4.3.4	Medidas em Corrente Alternada	79
4.4	Conclusão	80
4.5	Direcionamento Futuro	80
	Apêndice	82
	Apêndice	84
	Bibliografia	86

Lista de Abreviações

<i>SIGLA</i>	NOME
<i>AC</i>	Corrente Alternada
<i>AN</i>	Anilina
<i>APS</i>	Persulfato de Amônio
<i>FTO</i>	Oxido de Estanho Dopado com Fluor
<i>GPIB</i>	Interface Geral de Comunicação
<i>HOMO</i>	Maior Nível Energético Ocupado
<i>ITO</i>	Óxido de Índio e Estanho
<i>LiF</i>	Fluoreto de Lítio
<i>LUMO</i>	Menor Nível Energético Desocupado
<i>LCR</i>	Equipamento Utilizado para Medir Indutância, Capacitância e Resistência Elétrica
<i>MBE</i>	Epitaxia de Feixe Molecular
<i>MGT</i>	Transistor de Porta Metálica
<i>MTB</i>	Transistor de Base Metálica
<i>NBP</i>	N, N' - Diphenyl - N,N' - bis(1-Naphthyphenyl)-1,1' -Biphenyl - 4,4' - Diamine
<i>PANI</i>	Polianilina
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PCBM</i>	Metananofulereno Éster Metílico do Ácido 6,6-feil-C61 Butírico
<i>PEDOT</i>	poli(3; 4) Etilenodioxitiofeno
<i>PTB</i>	Transistor de Base Permeável

<i>SIGLA</i>	NOME
<i>PSS</i>	Poliestirenosulfonato
<i>PMMA</i>	Poli(Metacrilato de Metila)
<i>PVK</i>	Poly(9-vinilcarbazol)
<i>P3HT</i>	poli(3-hexiltiofeno)
<i>SCLC</i>	Corrente Limitada por Carga Espacial
<i>SIT</i>	Transistor de Indução Estática
<i>SPAN</i>	Polianilina Sulfonada
<i>SMS</i>	Semicondutor Metal Semicondutor
<i>SPE</i>	Epitaxia de Fase Sólida

Lista de Constantes e Símbolos

<i>Sigla</i>	Nome	Unidade
A	Área	(cm^2)
A^*	Constante de Richardson	$A/cm^2.K^2$
B_C	Banda de Condução	eV
B_V	Banda de Valência	eV
C	Capacitância	F
d	Espessura da Camada Transportadora	cm
ϵ_0	Permissividade do Vácuo	F/cm
E_C	Energia no Fundo da Banda de Condução	eV
E_F	Energia de Fermi	eV
E_V	Energia no Topo da Banda de Valência	eV
ϵ_S	Constante Dielétrica do Semicondutor	
F	Campo Elétrico	N/C
h	Constante de Planck	J.s
I_B	Corrente de Base	A
I_E	Corrente de Emissor	A
I_C	Corrente de Coletor	A
J	Densidade de Corrente	A/cm^2
J_0	Densidade de Corrente de Saturação	A/cm^2
k	Constante de Boltzmann	J/K
m^*	Massa Efetiva do Elétron	kg
μ	Mobilidade	$cm^2/V.s$
N_C	Densidade Efetiva de Estados na Banda de Condução	cm^{-3}
N_D	Concentração de Dopagem do Semicondutor	cm^{-3}
N_V	Densidade de Estados	cm^{-3}

Lista de Constantes e Símbolos

<i>Sigla</i>	Nome	Unidade
ϕ_b	Altura da Barreira Schottky	eV
ϕ_m	Função Trabalho do Metal	eV
ϕ_S	Função Trabalho do Semicondutor	eV
φ	Altura Efetiva da Barreira	eV
T	Temperatura Absoluta	Kelvin
V_{BE}	Tensão entre a Base e o Emissor	V
V_{CB}	Tensão entre o Coletor e a Base	V
V_{CE}	Tensão entre o Coletor e o Emissor	V
q	Carga Elementar	C
ρ	Densidade	g/cm^2
T	Temperatura Absoluta	Kelvin
χ	Afinidade Eletrônica do Semicondutor	eV
V	Potencial	V
V_0	Potencial de Equilíbrio	V
V_{bi}	Potencial “built in”	eV
V_n	Diferença entre as Energias na B_C e E_F	eV
W	Zona de Depleção	cm

Lista de Figuras

1.1	<i>Cadeias de polímeros</i>	10
1.2	<i>Formação de uma ligação dupla</i>	11
1.3	<i>Esquema de energia em uma ligação dupla entre átomos de carbono</i>	12
1.4	<i>Estrutura molecular da PANI</i>	13
1.5	<i>Estrutura molecular da SPAN</i>	14
1.6	<i>Estruturas moleculares do fulereno</i>	15
1.7	<i>Estruturas esquemáticas dos sólidos orgânicos</i>	15
1.8	<i>Diagrama de energia de um sólido desordenado</i>	17
1.9	<i>Transporte de carga por injeção termoiônica</i>	20
1.10	<i>Diagrama de banda para um metal semiconductor</i>	22
1.11	<i>Diagrama de banda para um semiconductor tipo-n</i>	23
1.12	<i>Representação da curva característica de um diodo orgânico</i>	25
1.13	<i>Representação dos níveis de energia para a o transistor híbrido</i>	30
1.14	<i>Representação do transistor de base metálica.</i>	31
2.1	<i>Arranjo para deposição química do filme de SPAN</i>	37
2.2	<i>Amostra presa ao fixador</i>	37
2.3	<i>Amostra em deposição do filme de SPAN</i>	37
2.4	<i>Circuito usado para medidas elétricas de corrente versus tensão nos dispositivos</i>	39
2.5	<i>Figura representativa de um diodo orgânico</i>	40
2.6	<i>Construção de um transistor orgânico</i>	40

2.7	<i>Convenção de sinais para medidas nos transistores</i>	41
2.8	<i>Esquema para medidas de base e emissor comum</i>	42
2.9	<i>Medida de perfilometria</i>	43
3.1	<i>Curvas de absorbância</i>	45
3.2	<i>Gráfico da absorbância como função do tempo</i>	46
3.3	<i>Dependência da espessura como função do tempo</i>	46
3.4	<i>Microscopia ótica por reflexão dos filmes de SPAN (a)</i>	48
3.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura do filme de SPAN (a)</i>	48
3.6	<i>Microscopia ótica por reflexão dos filmes de SPAN (c)</i>	49
3.7	<i>Imagem de microscopia de força atômica do filme de SPAN</i>	50
3.8	<i>Dispositivo para medida de resistência dos filmes de SPAN.</i>	50
3.9	<i>Curva característica da corrente versus tensão nos diodos orgânicos</i>	51
3.10	<i>Curva de retificação nos diodos orgânicos</i>	52
3.11	<i>Medidas elétricas de corrente versus tensão nos diodos orgânicos</i>	53
3.12	<i>Medidas elétricas de corrente versus tensão nos diodos orgânicos</i>	54
3.13	<i>Medidas elétricas de corrente versus tensão nos diodos orgânicos</i>	54
3.14	<i>Diagrama de energia para uma junção Schottky</i>	55
3.15	<i>Medidas elétricas de capacitância nos diodos orgânicos</i>	56
3.16	<i>Medidas a dois terminais do dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$</i>	58
3.17	<i>Medidas elétricas entre emissor e coletor</i>	59
3.18	<i>Curva característica do dispositivo operando em modo base comum e ganho associado.</i>	60
3.19	<i>Comportamento metálico da Base</i>	61
3.20	<i>Curva característica do dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, operando em modo emissor comum</i>	62
3.21	<i>Alterações na estrutura do transistor</i>	63
3.22	<i>Medidas elétricas a dois terminais entre coletor/base e base/emissor</i>	64
3.23	<i>Medidas elétricas a dois terminais (emissor e coletor)</i>	65
3.24	<i>Curva característica de base comum</i>	66

3.25	<i>Comportamento da base metálica</i>	67
3.26	<i>Comportamento da base metálica e permeável</i>	67
3.27	<i>Curva característica em modo emissor comum com ganho</i>	68
3.28	<i>Medidas de variação de espessura da camada de base para (150 nm)</i>	69
3.29	<i>Ganho para espessura de base a 150 nm</i>	70
3.30	<i>Medidas elétricas no modo base comum (b)</i>	70
3.31	<i>Medidas elétricas em modo emissor comum (b)</i>	71
3.32	<i>Medidas elétricas em corrente alternada</i>	72
3.33	<i>Medidas AC na freqüência de 2 k Hz</i>	73
3.34	<i>Medidas AC na freqüência de 28 k Hz</i>	74
3.35	<i>Medidas AC na freqüência de 130 k Hz</i>	74
3.36	<i>Medidas AC na freqüência de 170 k Hz</i>	75
3.37	<i>Diagrama de Bode</i>	75
4.1	<i>Publicação sobre transistor híbrido com base de SPAN e emissor de fulereno C₆₀</i>	82
4.2	<i>Publicação sobre junções envolvendo filme de SPAN e Silício-n</i>	83
4.3	<i>Publicação sobre transistor híbrido com base de SPAN</i>	84

Capítulo 1

Introdução - Visão Geral do Transistor

O transistor bipolar é um componente eletrônico que começou a se popularizar na década de 1950, tendo sido o principal responsável pela revolução da eletrônica na década de 1960, e cujas funções principais são amplificar e chavear sinais elétricos [1, 2, 3, 4]. O termo transistor vem de transfer + resistor (resistor de transferência), como era conhecido pelo grupo do Bell labs, possui três terminais chamados base, emissor e coletor. São construídos basicamente pela composição de duas ou mais junções retificadoras [5, 6]. O processo de transferência de resistência, no caso de um circuito analógico, significa que a impedância característica do componente varia para cima ou para baixo da polarização pré-estabelecida. Graças a esta função, a corrente elétrica que passa entre coletor e emissor do transistor, varia dentro de determinados parâmetros pré-estabelecidos pelo projetista do circuito eletrônico. Esta variação é feita através da variação de tensão num dos terminais chamado base, que conseqüentemente ocasiona o processo de amplificação de sinal. Um sinal elétrico de baixa intensidade, como os sinais gerados por um microfone, é injetado em um circuito eletrônico (transistorizado por exemplo), cuja função principal é transformar este sinal “fraco” gerado pelo microfone em sinais elétricos com as mesmas características mas com potência suficiente para excitar os altofalantes. A este processo todo se dá o nome de amplificação de sinais.

1.1 Motivação

Produzir transistores inorgânicos de base metálica ou de base permeável, exige alta tecnologia e a implicação direta é a complexidade e o alto custo agregados ao produto. Também necessitam de estruturas com redes cristalinas com alto grau de perfeição e interfaces altamente compatíveis na produção desses transistores. Considerando-se ainda a dificuldade de se encontrar materiais com parâmetros de rede próximos e as técnicas de crescimento sofisticadas, como epitaxia de feixe molecular (MBE) ou epitaxia de fase sólida (SPE), que envolvem ultra-alto vácuo e/ou temperaturas elevadas, obter dispositivos altamente eficientes tornou-se um desafio. Até pouco tempo atrás, devido ao baixo fator de transporte através da base, não se tinha amplificação nos transistores híbridos. Compreender esse mecanismo de transporte é fundamental para se entender o funcionamento dos transistores. Diante dessas dificuldades, o uso de filmes orgânicos, utilizados como emissor de elétrons ou base em transistores híbridos, podem ser de grande interesse. Há uma grande variedade de arquiteturas moleculares, com suas respectivas características físicas e químicas. O interesse é cada vez maior em incorporar materiais orgânicos em dispositivos, porque permite, além do custo, a facilidade de produção.

1.2 Objetivo Geral da Tese

Tendo em vista a complexidade e custos elevados na produção de transistores inorgânicos, o objetivo deste trabalho resume-se a produzir e otimizar transistores híbridos de base pseudo-metálica, utilizando polianilina sulfonada (SPAN), polímero auto dopado, com técnicas de fácil processabilidade e baixo custo de fabricação.

1.3 Objetivo deste Capítulo

Neste capítulo serão discutidas as características que permitem polímeros conjugados como, fulereno (C_{60}) e Pentóxido de Vanádio (V_2O_5), serem utilizados na construção dos transistores híbridos, os mecanismos de transportes de cargas envolvidos, bem como o funcionamento dos diodos e transistores.

1.4 Polímeros e Moléculas Conjugadas

Os polímeros consistem de moléculas com estrutura em cadeias longas, lineares ou ramificadas, que resultam da combinação química de certo número (tipicamente milhares) de unidades mais simples chamadas meros, repetidas de maneira regular ou aleatória [7]. Enquanto que polímeros naturais, como a borracha, são conhecidos desde os tempos imemoriais, só no século XX, com o desenvolvimento da indústria química, tornou-se possível a preparação em larga escala de polímeros sintéticos, com as mais variadas propriedades [8]. Não apenas alterações na natureza química dos monômeros, mas mesmo diferenças estruturais no tipo da organização da cadeia, podem levar moléculas a apresentar propriedades físicas e químicas distintas [1]. Isto está ilustrado na figura 1.1, que mostra as cadeias de dois polímeros muito utilizados: o polietileno e o cloreto de polivinila (*PVC*). O polietileno consiste de monômeros com 2 átomos de carbono e 4 átomos de hidrogênio. A substituição de um átomo de hidrogênio no etileno por outro de cloro resulta no *PVC*, um material completamente diferente. Este exemplo ilustra a enorme diversidade de polímeros existentes.

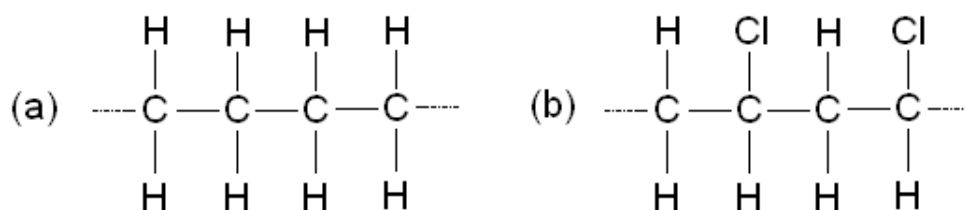


Figura 1.1: Cadeias de dois polímeros, (a) polietileno e (b) cloreto de polivinila. Figura retirada da referência [1].

1.4.1 Polímeros Conjugados

Polímeros conjugados são definidos como macromoléculas que apresentam alternância entre ligações σ e π em sua cadeia principal [9] (ver figura 1.2). Os polímeros conjugados orgânicos pertencem à classe dos materiais, onde cada carbono da cadeia principal da macromolécula polimérica, constituída por uma sequência de N monômeros de um mesmo tipo, está ligado a apenas três outros átomos. Conseqüentemente, apenas três dos quatro elétrons de valência de cada carbono são localizados em orbitais σ , o quarto elétron de valência permanece em um orbital p_z , o qual sobrepõe outro orbital p_z do átomo de carbono vizinho, formando uma ligação π , característica de um estado mais delocalizado [10], ou também chamado de orbital π . Esses orbitais π dão um caráter metálico ou semiconductor ao polímero conjugado, dependendo se há ou não orbitais parcialmente preenchidos [11].

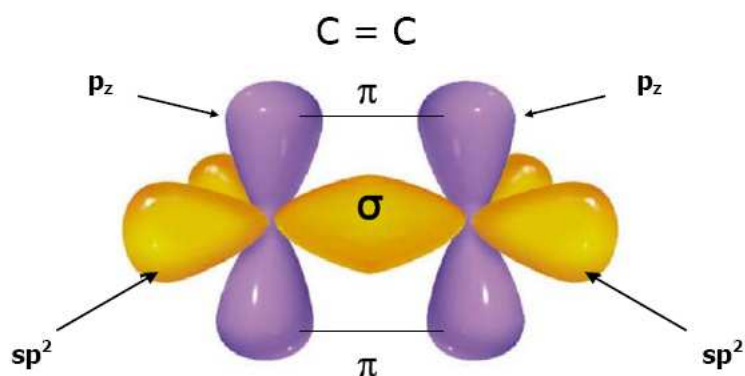


Figura 1.2: Ilustração da formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Figura adaptada da referência [17].

A diferença entre o orbital $\pi-$, ocupado de maior energia, e o orbital $\pi+$, não ocupado de menor energia, forma o que chamamos banda de energia proibida, também conhecida como “*gap*”. O orbital $\pi-$ e o orbital $\pi+$ são também conhecidos respectivamente como *HOMO*, que é o nível energético mais elevado ocupado e *LUMO*, que é o nível energético mais baixo desocupado. Em polímeros conjugados, a banda proibida está tipicamente na faixa de 1,0 a 3,5 eV [9, 12], que corresponde à mesma faixa para os semicondutores inorgânicos usualmente utilizados em aplicações

eletrônicas. Portanto, muitas das propriedades e fenômenos físicos observados em polímeros conjugados [13, 14], são semelhantes às propriedades e fenômenos observados em materiais semicondutores tradicionais e sua condutividade elétrica pode ser controlada pelo seu grau de dopagem química [15], podendo ir de valores típicos de isolantes, até valores característicos de condutores como o cobre [16].

A sobreposição dos orbitais p_z e sp^2 , que formam a ligação dupla, produz uma separação dos níveis de energia, formando na molécula resultante quatro novos orbitais: σ^- (ligante), σ^+ (anti-ligante), π^- (ligante) e π^+ (anti-ligante).

Cada nível pode comportar dois elétrons com spins opostos, assim a configuração mais estável é aquela na qual dois elétrons ocupam cada um dos orbitais menos energéticos, σ^- e π^- , figura 1.3. A diferença entre os orbitais σ^- e σ^+ , é maior do que a diferença entre os orbitais π^- e π^+ , indicando que as ligações π^- são mais fracas do que as ligações σ^- . E essa diferença de energia entre os π^- e π^+ , para o carbono normalmente se encontra na região visível do espectro eletromagnético ou próximo desta. Como a diferença energética dos orbitais σ^- e σ^+ é muito maior, as propriedades ópticas são essencialmente governadas pelos orbitais π^- e π^+ .

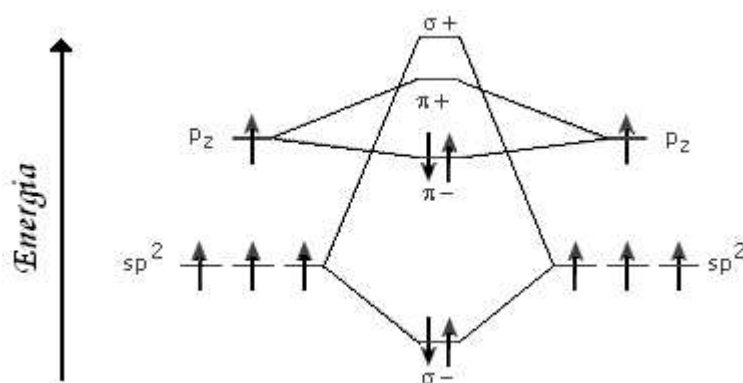


Figura 1.3: Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre átomos de carbono. As setas indicam a ocupação eletrônica nos respectivos orbitais. Figura retirada da referência [18].

1.4.2 Polianilina

A polianilina (*PANI*), destaca-se devido à facilidade de preparação e estabilidade na presença de ar. Assim, ela tem sido objeto de considerável interesse

científico nos últimos anos. Além disso, a *PANI* foi o primeiro polímero condutor cujas propriedades eletrônicas puderam ser controladas externamente por protonação [19]. A partir de meados da década de 80 o estudo da *PANI* como polímero condutor apresentou um avanço considerável [20]. A estrutura molecular da *PANI* pode ser observada na figura 1.4

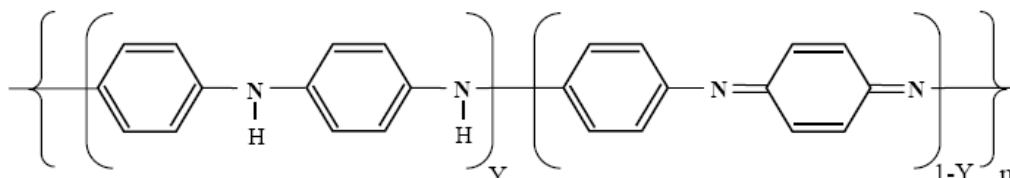


Figura 1.4: Representação esquemática da estrutura molecular da *PANI*.

Em princípio, Y pode variar de 0 até 1, mas duas formas extremas e uma forma intermediária são usualmente diferenciadas na literatura [21]; (1) a forma totalmente reduzida ($Y = 1$), conhecida por leucoesmeraldina; (2) a forma totalmente oxidada ($Y = 0$), a pernigranilina, e (3) a forma parcialmente oxidada ($Y = 0,5$), esmeraldina ou base esmeraldina. Esta fórmula geral mostra somente as formas básicas do polímero. No entanto, a *PANI* pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imínicos e amínicos destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do *pH* da solução ao qual o polímero for exposto, obtendo-se o polímero na forma de sal (forma dopada). Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente a *PANI* em suas diferentes formas, o que confere a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas.

1.4.3 Polianilina Sulfonada

A polianilina sulfonada *SPAN* é a polianilina contendo o grupo SO_3H substituído no anel, figura 1.5. Este polímero, além de ser solúvel em meios aquosos básicos, é suscetível à auto-dopagem. A *SPAN* tem despertado grande interesse devido às suas propriedades físicas peculiares, fácil processabilidade e potenciais aplicações industriais [22, 23]. Além disso, as aplicações da *PANI* em bioeletroquímica, como por exemplo, o uso deste polímero como matriz para a imobilização de materiais bi-

ológicos, são bastante limitadas devido à completa perda de atividade eletroquímica em soluções aquosas neutras. Tal inconveniente não ocorre nos polímeros condutores auto-dopados [24, 25]. Em 1992, foi usado eletrodo de *SPAN* [26], para controle eletrônico do *pH*, devido ao fato de que a *SPAN* se comportar como uma “esponja” de prótons, pois apenas prótons são envolvidos no primeiro processo redox. Em 1998, foi usado *SPAN* para fabricar diodos de junção Schottky [27] e transistores de efeito de campo. Neste trabalho estaremos utilizando *SPAN*, na produção de diodos e transistores híbridos.

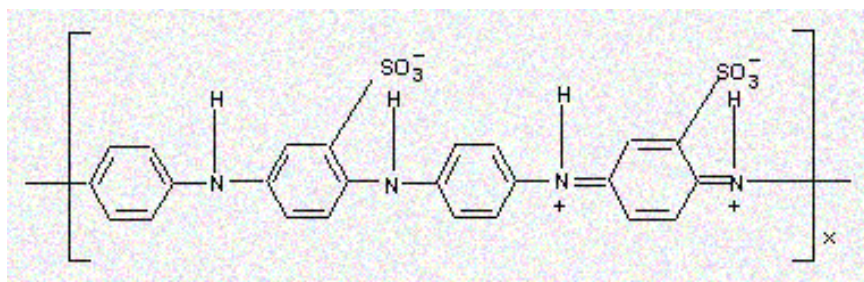


Figura 1.5: Representação molecular da *SPAN* em sua forma condutora.

1.4.4 Fulerenos

Em 1985, Kroto et al.[28], foram os primeiros a relatar a existência da molécula de fulereno C_{60} , figura 1.6, batizada como “buckminsterfullerene”. Rapidamente tornou-se objeto de interesse de pesquisadores, devido às suas propriedades físicas e químicas e tem atraído cada vez mais atenção de teóricos e experimentais. Cientistas focaram suas pesquisas no funcionamento estrutural dessa molécula somente depois de 1990 [29, 30].

Uma molécula de C_{60} é composta de 20 hexágonos e 12 pentágonos, seu diâmetro é de aproximadamente 10\AA . Em compostos de carbono a concentração de elétrons π é grande, pois existe um elétron- π por átomo de carbono. Em outras palavras, existem 60 elétrons $-\pi$ em uma molécula de C_{60} [30, 31, 32].

Quando uma pequena quantidade de C_{60} é introduzida em um sistema polimérico, algumas propriedades dos polímeros são modificadas, como fotocondutividade [33], propriedades mecânicas [34], propriedades ópticas [35] entre outras. O potencial de ionização dessa molécula é de 7,6 eV [36, 37] e a afinidade eletrônica de 2,65 eV [38], atribuindo à molécula um caráter semiconductor com sessenta elétrons-

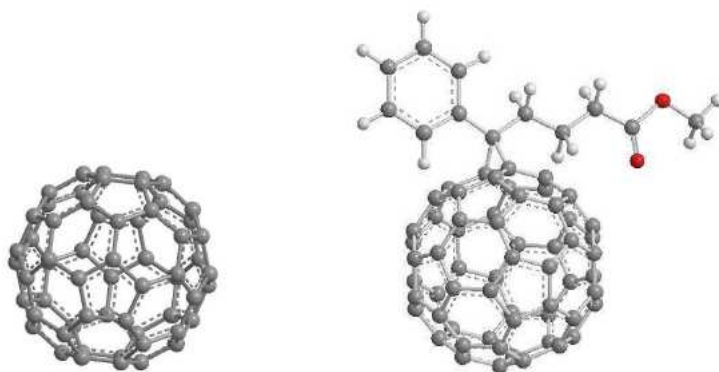


Figura 1.6: *Estruturas moleculares.* (a) *Fulereno C_{60}* ; (b) *metananofulereno éster metílico do ácido 6,6-feil- C_{61} butírico (PCBM).* Figura retirada da referência [30].

π delocalizados [39]. Apesar da pequena afinidade eletrônica, o alto potencial de ionização torna bastante improvável a remoção de um elétron, tornando o C_{60} um aceitador de elétrons capaz de aceitar até 12 elétrons [40, 41]. Em sólidos moleculares, devido às interações entre as moléculas, a estrutura eletrônica é representada como mostrado na figura 1.7. Neste trabalho utilizamos a molécula de C_{60} , como emissor orgânico na construção dos transistores híbridos.

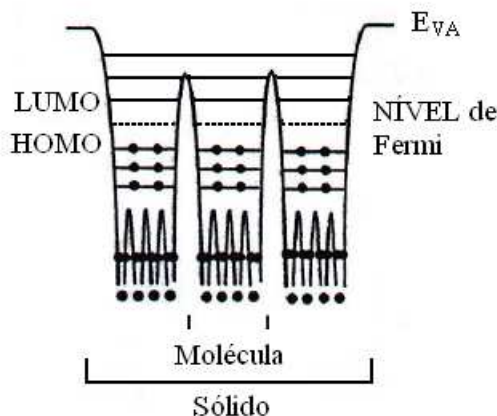


Figura 1.7: *Representação esquemática da estrutura eletrônica dos sólidos orgânicos com seus poços de potencial.* Figura retirada da referência [42].

1.5 Pentóxido de Vanádio

O pentóxido de vanádio é um composto químico que contém em sua molécula 5 átomos de oxigênio, e sua fórmula molecular é $V_2 O_5$, possui aplicações nas áreas metalúrgicas e cerâmicas, entre outros. Na segunda fase da construção dos transistores híbridos, foi utilizado o pentóxido de vanádio na tentativa de melhorar o desempenho do dispositivo. O óxido foi depositado por evaporação térmica a vácuo sobre a camada emissora (C_{60}), objetivando aumentar o processo de injeção de cargas do emissor para dentro da base do transistor. Não se sabe bem ao certo sobre a estrutura e/ou composição do óxido de vanádio após sua deposição, uma vez que seus estados de oxidação são +5 +4 +3 e +2 [43]. É provável que após a evaporação do $V_2 O_5$ sua estequiometria e seus estados de oxidação sejam alterados [44]. Foi demonstrado que uma fina camada de $V_2 O_5$ entre um metal e um semicondutor orgânico melhorou a eficiência de leds orgânicos e em transistores de efeito de campo facilitou a injeção de portadores de carga na camada orgânica [45].

1.6 Transporte de Carga em Polímeros Conjugados

Ao se investigar polímeros conjugados visando sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos, um fator de grande importância é o transporte de carga. Polímeros e moléculas conjugadas são materiais altamente desordenados, o que torna difícil descrever o comportamento desses materiais. É necessário levar em conta não apenas a morfologia do polímero e os diferentes tipos de portadores de carga envolvidos, mas a dimensão das moléculas e os efeitos ocorridos nos diferentes níveis de dopagem [46].

As teorias do transporte de cargas podem ser divididas em dois principais grupos: condutividade metálica e condutividade por “*hopping*”. Esses dois diferentes tipos de mecanismo de condução geralmente são aplicados para diferentes níveis de dopagem. A teoria de condução metálica é usada para explicar o comportamento de polímeros conjugados altamente dopados. Cálculos teóricos bem como resultados experimentais, mostram que as propriedades eletrônicas intrínsecas de polímeros conjugados altamente dopados são metálicas [47, 48]. Na teoria de “*hopping*” para polímeros conjugados não dopados ou levemente dopados [31], o transporte eletrônico é caracterizado pela localização dos estados eletrônicos e pela desordem dos níveis

de energia desses estados. Essa desordem pode ter como causa: a distribuição de comprimentos de conjugação (no caso de polímeros conjugados), a interação entre moléculas e a interação dos elétrons com dipolos elétricos presentes no material. O resultado disso é que o processo de transporte dos portadores de carga em sistemas desordenados, ocorre entre os estados localizados por um mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons, conhecido como “*hopping*” ativado termicamente [49]. O elétron situado em um dado estado eletrônico localizado pode absorver ou emitir um fônon e saltar para outro estado eletrônico qualquer com uma energia diferente da energia do estado inicial. A velocidade dos portadores de carga é um importante parâmetro na eficiência de dispositivos optoeletrônicos. As propriedades de transporte em materiais orgânicos são usualmente caracterizadas através da mobilidade dos portadores que depende do campo elétrico aplicado, da temperatura e de outros parâmetros como a desordem energética e morfológica [50].

A figura 1.8 mostra um diagrama esquemático de uma estrutura de bandas com os estados localizados no “gap”, distribuídos em espaços de energia. O nível de energia de Fermi (E_F) se encontra no centro do gap, os estados abaixo deste nível estão preponderantemente ocupados e os estados acima preponderantemente vazios.

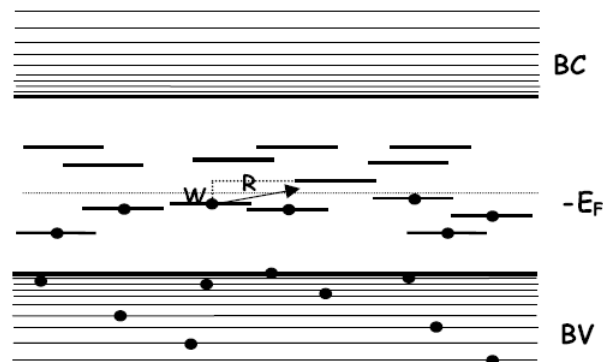


Figura 1.8: Esquema do diagrama de energia em um sólido desordenado para ilustrar a condutividade por *Hopping*. BC: banda de condução, BV: banda de valência, E_F : energia de Fermi, W : distância energética dos estados, R : distância entre os estados. Figura retirada da referência [31].

1.6.1 Mobilidade

O transporte elétrico em dispositivos orgânicos pode ser limitado pela injeção de portadores devido às barreiras de potencial nas interfaces [51]. Quando o campo é muito alto ou as barreiras são muito baixas, o maior limitante de eficiência é a mobilidade efetiva dos portadores de carga nos materiais orgânicos. Comumente as camadas orgânicas não são muito cristalinas e em polímeros, dependendo das condições de preparo, podem formar agregados locais, como no caso de um derivado de politiofeno [52]. Como o transporte de cargas não pode ser descrito em termos de massa efetiva, derivada da estrutura de bandas dos portadores de carga, definimos a densidade de corrente em materiais desordenados em função da mobilidade, que pode ser descrita como:

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{F} \quad (1.1)$$

onde $\langle v \rangle$ é a velocidade média dos portadores de carga e F é o campo elétrico aplicado. A mobilidade em materiais orgânicos, se comparado com os semicondutores inorgânicos mais usados na indústria [53], normalmente é muito mais baixa, pois a grande quantidade de deformidades estruturais e impurezas encontradas em materiais orgânicos [55, 56, 57, 58], criam muitas armadilhas de carga. Estas armadilhas facilitam o aprisionamento de portadores de carga, levando a dois regimes de mobilidade efetiva para cada portador de carga, diferenciando-se entre regime de armadilhas não preenchidas e preenchidas. Nestes dois regimes as mobilidades são diferentes devido à alteração do campo interno, por causa da carga acumulada nas armadilhas e da quantidade de portadores livres disponíveis para o transporte [46, 59].

1.6.2 Corrente Limitada por Carga Espacial

A corrente limitada por carga espacial (*SCLC*) pode ser explicada da seguinte forma: se a quantidade de portadores de carga emitidos pelo catodo ou ânodo for maior que a quantidade de portadores intrínseca no material, este excesso de portadores de carga emitidos vai gerar um campo elétrico reduzindo a taxa de emissão a partir do eletrodo. A corrente elétrica desta forma, não é controlada pelo eletrodo injetor de portadores de carga e sim pelo transporte através do semicondutor. Frequentemente é o caso de diodos de polímeros conjugados, devido à baixa mobilidade [60]. No caso de dispositivos orgânicos, quando o eletrodo forma uma baixa barreira

de potencial $< 0,3$ eV [61] com o material semiconductor e garante injeção suficiente de carga para alcançar corrente limitada por carga espacial em altos campos elétricos, o eletrodo é considerado “ôhmico”. Em um semiconductor livre de armadilhas (defeitos estruturais, impurezas), o transporte de cargas é descrito, em primeira aproximação, pela mobilidade μ , que é a média da velocidade de fluxo do portador por unidade de campo interno.

Para baixos campos a densidade de portadores de carga gerados termicamente ou quimicamente é alta em relação à densidade de portadores presos em armadilhas, nesse caso prevalece a lei de Ohm, e a densidade de corrente passa a depender linearmente do campo aplicado e pode ser escrito como:

$$J = \eta P_0 q \mu F \quad (1.2)$$

onde (ηP_0) é a densidade portadores de carga gerados termicamente, ou quimicamente, q é a carga elementar, μ é a mobilidade e F é o campo aplicado. Em altos campos, a corrente tem uma dependência quadrática com a tensão aplicada. A lei de Mott-Gurney fornece a densidade de corrente limitada por carga espacial sem a presença de armadilhas [62], conforme a equação:

$$J = \frac{9}{8} q \varepsilon_0 \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1.3)$$

onde q é a carga elementar, ε_0 é a permissividade do vácuo, ε a constante dielétrica do polímero, d é a espessura da camada transportadora e V é o potencial aplicado.

1.6.3 Corrente Limitada por Injeção Termoiónica

Em dispositivos onde a altura de barreira para injeção de portadores é maior que a distribuição energética do semiconductor orgânico (tipicamente 0,3 eV), a corrente pode se tornar limitada pela injeção termoiónica [63]. Neste caso, a dependência da corrente pela tensão pode ser descrita pelo modelo de Richardson-Shottky adaptado por Simmons [64], que pode ser visto na figura 1.9. Este modelo leva em consideração a interação do portador com sua carga imagem e a corrente de retrodifusão representado pela equação:

$$J = q N_V \mu F \exp\left(-\frac{\varphi}{\kappa T}\right) \exp\left(\frac{\beta_{TI} F^{1/2}}{\kappa T}\right) \quad (1.4)$$

onde φ e N_V representam a altura efetiva de barreira e a densidade de estados respectivamente, κ representa a constante de *Boltzmann*, T a temperatura absoluta e β_{TI} , pode ser expressa como:

$$\beta_{TI} = (q/kT)(q/\pi\varepsilon)^{1/2} \quad (1.5)$$

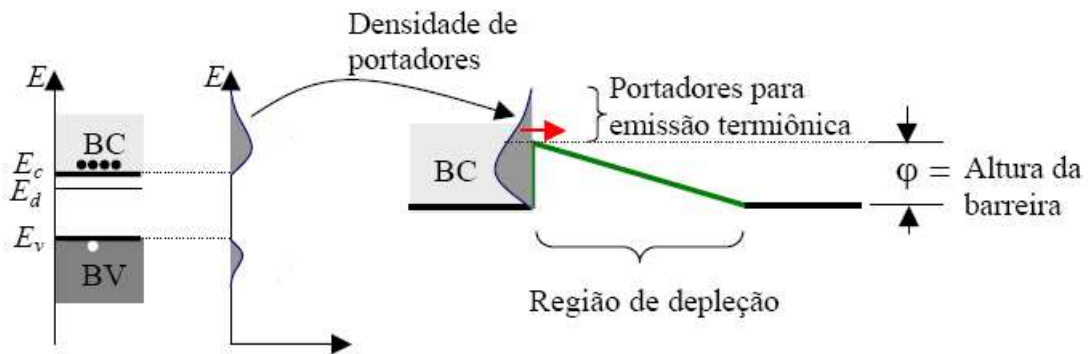


Figura 1.9: Diagrama de energia para ilustrar a condição do transporte de carga por injeção termoiônica. Figura retirada da referência [65].

1.7 Junção Metal-Semicondutor

Quando se faz uma junção entre um metal com função trabalho $q\phi_m$ e um semicondutor com função trabalho $q\phi_s$, ocorre transferência de carga até que os níveis de Fermi (potencial químico) dos materiais se alinhem [1, 5, 53, 66]. A figura 1.10 apresenta a junção entre um metal e um semicondutor tipo n ($\phi_m > \phi_s$). Neste caso, é formada uma região de depleção W perto da junção do lado do semicondutor, onde os doadores não compensados geram uma densidade de carga positiva que iguala a densidade de carga negativa acumulada próxima à superfície do metal. O potencial de equilíbrio V_o , que evita a continuidade do processo de difusão de elétrons desde a banda de condução no semicondutor para o metal, é igual a diferença no potencial entre as duas funções trabalho $\phi_m - \phi_s$. A barreira de potencial ϕ_B para a injeção de elétrons do metal à banda de condução do semicondutor é $\phi_m - \chi$, onde $q\chi$ é a afinidade eletrônica e é medida desde a energia que teria o elétron fora do material, até o limite da banda de condução. Este tipo de barreira é chamado barreira Schottky.

1.7.1 Junção Retificadora

Quando um potencial V é aplicado com polarização direta a uma barreira Schottky formada com um semicondutor tipo n, o potencial de contato é reduzido de V_0 para $V_0 - V$. Os elétrons na banda de condução do semicondutor podem difundir através da região de depleção até o metal, resultando em uma corrente convencional (do metal para o semicondutor), através da junção [1, 5, 53, 66]. Entretanto, com polarização inversa incrementaria a altura da barreira $V_0 + V$, e o fluxo de elétrons desde o semicondutor até o metal passa a ser desprezível. Em ambos os casos, o fluxo de elétrons do metal para o semicondutor é limitado pela barreira ($\phi_m - \chi$). A densidade de corrente (J) [53], nesse caso pode ser escrita como:

$$J = J_0 (e^{qV/nkT} - 1) \quad (1.6)$$

onde V é o potencial aplicado, q é a carga elementar e kT é a energia térmica.

No diagrama de bandas de energia esquematizado na figura 1.10 (a), estão representados um metal e um semicondutor tipo n, inicialmente separados e eletricamente neutros. Para este caso, o semicondutor possui função trabalho, ϕ_s , menor do que a função trabalho ϕ_m do metal em questão. O nível de vácuo, E_{VAC} , é a energia do elétron em repouso no vácuo, fora do material. χ 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 da banda de condução, da banda de valência e o nível de Fermi do semicondutor, respectivamente.

Quando o metal e o semicondutor são colocados em contato, eles entram em equilíbrio termodinâmico, e seus níveis de Fermi devem se igualar. Para que essa situação seja obtida, ocorre a transferência de elétrons do semicondutor com menor função trabalho para o metal, figura 1.10 (b). Com esta transferência de carga surge no semicondutor uma região de carga espacial positiva, formada por impurezas doadoras ionizadas, chamada também de zona de depleção W . O metal por sua vez, fica com um excesso de carga negativa restrito a uma camada de alguns angstroms de espessura próxima à interface, enquanto que no semicondutor a carga espacial se estende por uma região maior para dentro do semicondutor [1, 53, 67].

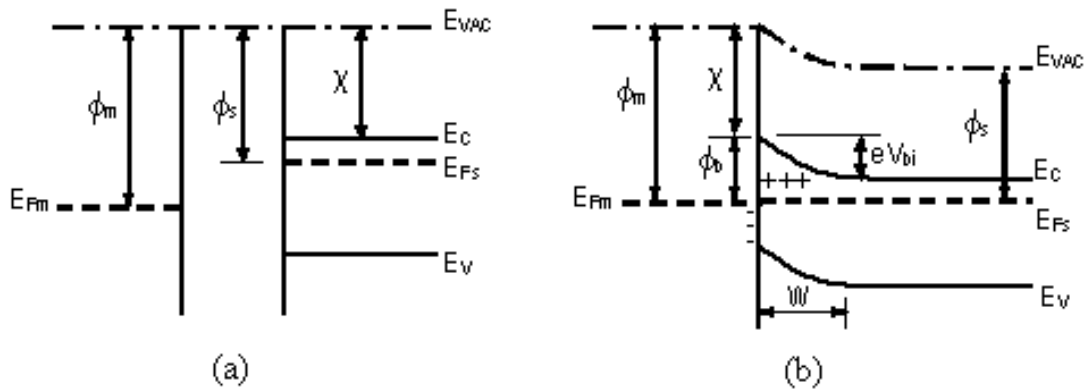


Figura 1.10: Diagramas de bandas de um metal e de um semicondutor tipo-n, inicialmente separados (a) e após o equilíbrio térmico (b), o qual origina um contato retificador. ϕ_m é a função trabalho do metal, ϕ_s é a função trabalho do semicondutor, e nesta configuração $\phi_m < \phi_s$, χ é a afinidade eletrônica do semicondutor, ϕ_b altura da barreira Schottky, V_{bi} é o potencial intrínseco “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 semicondutor, respectivamente.

1.7.2 Contatos Ôhmicos

Junção metal-semicondutor ôhmica ideal é formada quando a carga induzida no semicondutor para alinhar o nível de Fermi é proporcionada pelos portadores majoritários [6, 53, 67], conforme visto na figura 1.11. Por exemplo, no caso em que $\phi_m < \phi_s$ para um semicondutor do tipo - n (figura 1.11 (a)), os níveis de Fermi são alinhados no equilíbrio pela transferência de elétrons do metal ao semicondutor 1.11 (b). Neste caso, a barreira de potencial entre o metal e o semicondutor diminuiu, fazendo com que o transporte dos elétrons seja feito a baixos potenciais.

1.7.3 Estado da Arte

1.7.4 Transistores Inorgânicos de Base Metálica

Em 1928, Julius E. Lilienfeld patenteou um dispositivo que ficou conhecido em 1932 sob o nome de “Amplificador de corrente eletrônica” [68]. O dispositivo

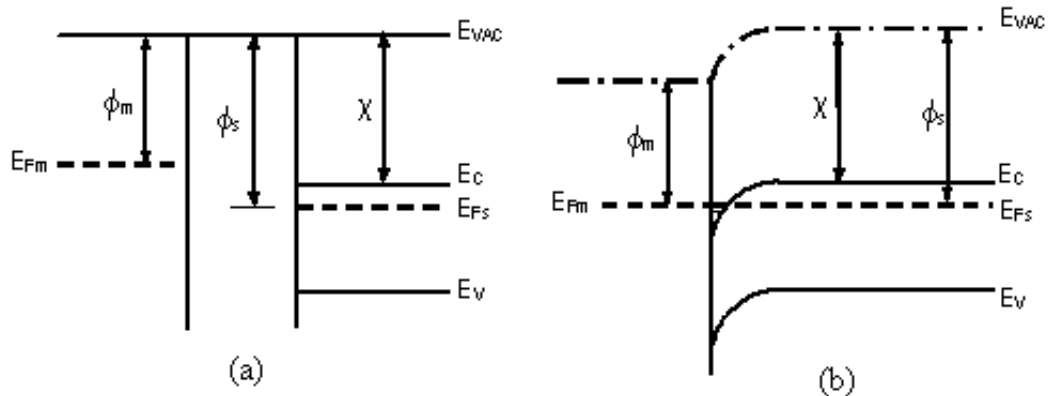


Figura 1.11: Diagramas de bandas de um metal e um semicondutor tipo n inicialmente separados (a) e após o equilíbrio térmico (b). Nesta situação, $\phi_m < \phi_s$, o contato originado é ôhmico.

essencialmente compreende duas camadas semicondutoras e entre elas uma camada de metal, similar a um triodo de estado sólido. Esta concepção serviu de base para os modernos transistores *SMS* (Semicondutor-metal-Semicondutor). Em 1947 Bardeen e Brattain Shockley, investigando propriedades básicas de semicondutores em superfícies de germânio com contato retificadores, reportaram o primeiro transistor de ponta de contato [69]. Ainda na década de 40 Shockley foi o criador do transistor bipolar de junção [70, 71]. Outro transistor de base metálica (*MBT*) foi proposto no início dos anos 60 por Rose, Attala, Khang [72] e Geppert [74] que propuseram de maneira independente, um dispositivo rápido que operaria em alta frequência. Ainda na década de 60, Atalla, Soshea [73] e Moll [75] realizaram estudos teóricos, concluindo que os transistores *SMS*, podem operar à altas frequências. Esse resultado despertou o interesse sobre os *MBT*. Nos anos 60 ainda, Lindmayer [76] propôs um dispositivo conhecido como transistor de porta de metal (*MGT*), que nada mais era do que um transistor *SMS* com uma camada metálica usada como base nesse dispositivo. O melhor ganho em modo emissor comum (β^*) para esses dispositivos foi próximo de 0,4, onde para emissor comum é esperado um ganho maior que 1 para que haja amplificação. Como os dispositivos não apresentavam ganho atrativo, o único dispositivo ainda viável era o transistor de ponta de contato, caro e pouco estável. Com isso perdeu-se o interesse, e os *MBT*s só re-apareceram na década de 70, com as modernas técnicas de deposição por fase sólida (*SPE*) e epitaxia por feixe molecular (*MBE*), capazes de crescer filmes monocristalinos [77]. Mas os ganhos

em modo emissor comum ainda eram muito ruins, menores que 1. A necessidade da compatibilidade dos parâmetros de rede entre o substrato e a base e a falta de materiais adequados ainda eram problemas. No final da década de 70, Deneuville e Brodsky [78] foram os primeiros a contruir um dispositivo que operaria como base metálica, utilizando silício amorfo, obtendo um β^* de apenas 0,08. Na década de 80 o surgimento de técnicas de crescimento de silicetos diretamente sobre o silício [79, 80, 81], possibilitou a construção do primeiro transistor monocristalino crescido por *MBE*, constituído por *Si/C_oSi₂/Si* [82, 83]. Nessa mesma época surgiram outros transistores *GaS/GaS/* [84], *Si/WSi₂/Si* [85], mas o melhor ganho β^* foi de 0,8 [86], para a configuração *Ga/AsNb/InSb*. Em meados da década de 90 um transistor foi proposto [87], na configuração metal-óxido-metal-óxido e o ganho β^* desse dispositivo ficou bem próximo de 1.

1.7.5 Diodos Orgânicos

O primeiro material orgânico no qual se observou alguma propriedade semicondutora foi o antraceno, no qual percebeu-se a fotocondutividade em 1906 [88]. Em 1963 Pope e Kallmann [89] demonstraram os primeiros diodos emissores de luz. Diodos poliméricos de barreira Schottky são compostos de uma fina camada de polímero dopado entre dois eletrodos metálicos, que sob tensão aplicada, fornecem uma corrente que depende tanto da escolha das funções trabalho dos metais, quanto das propriedades semicondutoras dos polímeros [15, 90, 91]. A figura 1.12 mostra a estrutura desse diodo e sua curva característica de corrente versus tensão. Em muitos casos, valores de corrente obtidos no modo direto ($V > 0$), são milhões de vezes maiores que os valores obtidos no modo reverso, o que intensifica a potencialidade desses materiais como candidatos ativos desses dispositivos eletrônicos.

1.7.6 Transistores Orgânicos

Consta na literatura [92], que um dos primeiros transistores orgânicos foram construídos em 1994, e que foi batizado como triodo de grade polimérica (*PGT*), similar aos triodos a vácuo. Seu funcionamento é equivalente ao transistor de base permeável, e o material utilizado para a base é uma blenda de polianilina (*PANI*). Outros materiais foram empregados na construção do dispositivo, como o polímero poli(2-metóxi-5-(2-etilexilóxi)-p-fenileno vinileno) (*MEH – PPV*), conectados à es-

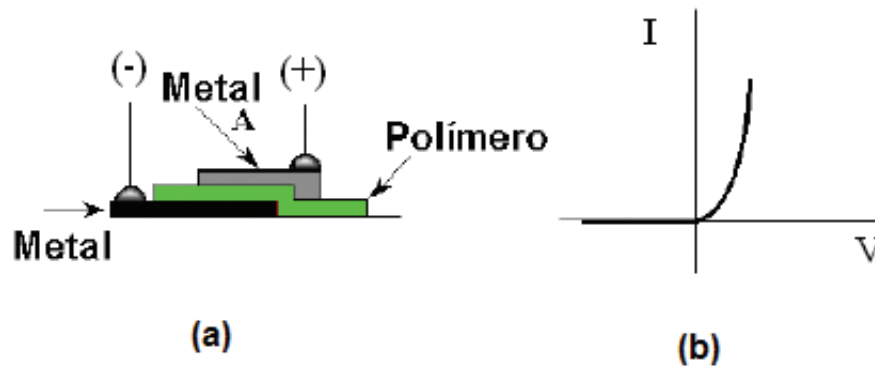


Figura 1.12: Representação esquemática de um diodo orgânico (a) e curva característica (b)

estrutura $Al/MEH-PPV/PANI/MEH-PPV/Ca$. Através dos contatos metálicos, portadores são injetados no emissor $MEH-PPV$, e o controle da corrente é feito pela aplicação de tensão na camada de polianilina, que forma a base do transistor. O dispositivo apresentou um ganho de corrente em modo emissor comum (β^*) de aproximadamente de 4,5. Medidas elétricas em corrente alternada foram realizadas e foi afirmado que o dispositivo respondeu à uma frequência máxima de 10 MHz. Um dos problemas desse dispositivo é faixa de operação em tensão, que foi próxima de 20 V. Como a maior parte dos polímeros ($MEH-PPV$ e $PANI$), utilizados nesse dispositivo são processados em atmosfera ambiente, com técnicas relativamente fáceis, isso permite reduzir o tempo de fabricação, bem como custo final do dispositivo.

Um dispositivo similar foi construído 1997 [93], utilizando um emissor orgânico de fulereno (C_{60}) e contatos metálicos de prata (Al). O dispositivo operou à uma tensão baixa (5 V) entre emissor e coletor (V_{CE}), porém à correntes altas (100 mA), comparadas com os dispositivos inorgânicos . O maior problema desse dispositivo foi o ganho no modo emissor comum (β^*) de 0,3.

Um transistor utilizando materiais orgânicos e inorgânicos foi proposto pelo Laboratório de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná [94]. O dispositivo é de fácil fabricação em relação ao MTB, obteve-se um ganho em modo base comum (α) de 0,95, onde o desejável é que seja o mais próximo de 1 quanto possível. O dispositivo consiste de um substrato de silício tipo n, usado como coletor. Sobre o silício foi depositada a base de ouro (Au) e sobre a base foi depositada a molécula de fulereno C_{60} . O portador majoritário nesse dispositivo é o elétron e sua transferência entre o emissor

e coletor se dá principalmente por pequenas aberturas na camada da base, em lugar de transporte balístico para o caso dos *MTB*.

Um transistor de indução estática (SIT), construído na arquitetura vertical e operando a baixas tensões, foi proposto por Kudo et al (2000) [95]. A construção do transistor se deu utilizando a técnica de sombreamento no momento da evaporação dos materiais, utilizando duas fontes. O dispositivo consiste de uma camada de ftalocianina de cobre (*CuPc*) e sobre esta foi depositada uma fina camada de *Al*, usada como base do dispositivo. A camada da base foi depositada em forma de uma grade e por último novamente uma camada de *CuPc*. A arquitetura em que o dispositivo foi construído se mostrou mais favorável que os atuais dispositivos planares, possibilitando dispositivos mais eficientes e rápidos [96].

Em 2005 Meruvia et al [97], propuseram um transistor híbrido magneto-resistivo que opera via injeção de buracos. Os resultados mostraram que a fração dos buracos que saem do emissor através da base e que chegam ao coletor depende do campo magnético. A corrente de emissor (I_E), para uma dada tensão no emissor (V_E) varia com o campo aplicado.

Em 2005 foi construído um dispositivo de base metálica onde o ganho β^* reportado foi próximo de 180 [98, 99]. O dispositivo consiste de uma camada de 20 nm de *Al* e uma camada de *N,N - dimetil-3,4,9,10 - peryleno tetracarboxílico diimida* ($M_e - PTC$) e eletrodos orgânicos de C_{60} .

Ainda em 2005 [100], foi proposto um dispositivo que operaria com um ganho de corrente em modo emissor comum β^* de 25. A técnica de deposição da estrutura *ITO/P3HT/AlLiF/PVK/Au* foi por centrifugação. A camada isolante de *LiF* (fluoreto de lítio), situada entre a camada de base e a camada emissora, tem por finalidade diminuir o nível de Fermi do *Al* em relação ao *HOMO* do *PVK*, o que aumenta a diferença de energia entre o *PVK* e o *P3HT*, melhorando a estabilidade e favorecendo o transporte da base para o emissor.

Em 2006 Yi et al [101], propuseram um dispositivo onde o emissor é formado por uma camada de 70 nm de tris(8-hidroxiquinolina)alumínio (*Alq3*). Sobre o emissor foi depositada uma fina camada de V_2O_5 e contatos de *Al*. A camada de V_2O_5 teve como objetivo favorecer a injeção de portadores de cargas negativas. Para o coletor foi usado um substrato de *n - Si*, cortado na orientação $\langle 100 \rangle$. Em modo base comum o dispositivo apresentou ganho de 0,999 e em modo emissor comum um ganho de aproximadamente 4000 para uma tensão entre emissor e coletor (V_{CE}) de

aproximadamente 0,6 V e uma corrente de base (I_B), próximo de 0,2 μ A.

Rossi et al (2006) [102], construíram um transistor híbrido de base permeável, onde o emissor é constituído por uma camada de C_{60} , a base de $PEDOT : PSS$, coletor de $n-Si$ e contatos de Ag . O dispositivo apresentou comportamento de base permeável para um V_{CE} próximo de 14 V e I_b próximo de 0,2 μ A. O dispositivo apresentou um ganho de 4000.

Ainda em 2006 Chuan et al [103], construíram um triodo orgânico que opera com altos ganhos, utilizando dois diodos Schottky de pentaceno. O dispositivo consiste de uma camada de Au , usada como coletor. Sobre a camada do coletor foi depositada uma camada (10 nm) de $CuPC$, com o intuito de melhorar a morfologia do eletrodo coletor. Uma fina camada de Al (9 nm), foi usada como base e sobre a camada de base foi usada 0,7 nm de LiF . O papel do LiF nesse dispositivo, foi melhorar a injeção de portadores para dentro da base, o que permitiu a esse dispositivo obter um ganho de corrente em modo emissor comum maior que 48 e uma densidade de corrente de 12,1 mA /cm², para um potencial de -4 V em V_{CE} . Estudos sistemáticos mostraram que para valores de espessuras do LiF até 0,3 nm o dispositivo não obteve ganho e que o ganho maior se deu para uma espessura da camada de LiF de 0,7 nm. Para explicar esse fenômeno, foi assumido que a corrente do emissor é composta por uma corrente de tunelamento e outra termiônica. Para valores de espessura da camada de $LiF < 1$ nm, prevalece a corrente de tunelamento e para valores da camada de $LiF > 1$ nm prevalece a injeção termiônica.

Foi proposto por Feng et al (2006) [104], um dispositivo construído na arquitetura vertical e que opera com injeção de buracos. O dispositivo consiste de uma camada de Au (150 nm) usada como base, sobre a camada de base foi depositada a camada do emissor composta Ag (20 nm) e para o coletor foi usado $p-Si$. Sobre a camada de Au , foi depositada uma camada de 70 nm de fitalocianina de cobre ($CuPc$), proporcionando o dispositivo operar à baixas tensões entre emissor e coletor (~ 3 V) e $I_E \sim 10^{-4}$ A. Isso é um importante resultado, uma vez que baixas tensões de operação são desejáveis, pois produzem baixa dissipação térmica por efeito Joule, produzindo maior estabilidade em seu funcionamento. Em modo base comum o dispositivo apresentou comportamento de base metálica uma vez que $\partial V_{BE}/\partial B_{CB} \sim 1$.

Huang et al [105] (2008), propuseram um transistor híbrido, que funciona como transportador de buracos, de base permeável, na estrutura vertical. O dispositivo consiste de 60 nm de $N, N' - difenil - N, N' - bis(1 - naftilfenil) - 1; 1' -$

bifenil-4;4'-diamina (NPB), utilizada como emissor. Sobre a camada de *NPB*, foi depositada uma liga de *Ca:Al* (1 : 2) (20 nm). A taxa de evaporação dessa liga foi de 0,2 e 0,1 mm/s, respectivamente. Após esse procedimento o dispositivo foi levado à estufa por 5 minutos e então depositada uma camada de *Al* 5 nm, *NPB* (60 nm), V_2O_5 (5 nm), *Al* (120 nm) e feita sua caracterização. Polarizando o dispositivo em modo base comum, foi obtido um ganho $\alpha \equiv \partial I_C / \partial I_E$ de 0,996, muito próximo do ideal que é 1. Ao se polarizar o dispositivo em modo emissor comum e fazer o gráfico de $\beta^*(-V_{CE})$, onde $\beta^* = (I_C - I_L) / I_B$, obteve-se um ganho em modo emissor comum de ~ 270 para $I_B = 1 \mu A$ e $-V_{CE} = 2,5 V$. O dispositivo apresentou comportamento de base metálica e permeável.

Yi et al [106] (2008), construíram um transistor na arquitetura vertical que funciona via injeção de elétrons, operando à baixas tensões, produzindo altos ganhos no modo emissor comum. O dispositivo consiste de uma lâmina de silício do tipo n funcionando como coletor, a base é formada por uma dupla camada *Au* (10 nm) / *Al* (10 nm) e para o emissor foi utilizado uma estrutura *Alq₃* (70 nm) / *LiF* (1 nm), sobre as camadas que compõe a base e contatos de *Al*. Em modo base comum o ganho é entendido como a fração dos elétrons que partem do emissor e que chegam ao coletor. Pode-se escrever o ganho em modo base comum como sendo $\alpha \equiv \partial I_C / \partial I_E$ que foi de 0,998, muito próximo do ideal que é 1, o que indica que o dispositivo tem um alto fator de transporte pela base α_T na estrutura *Al/n-Si/Au/Al/Alq₃/LiF/Al*. Em modo emissor comum o ganho pode ser entendido como $\beta^* = (I_C - I_L) / I_B$ e que nesse caso foi de ~ 4500 , muito alto se comparado com os inorgânicos reportados na literatura. Os autores mostraram que se usar como base *Al* ao invés da estrutura *Au/Al*, o ganho de corrente cai de 0,999 para 0,995 para $V_{CB} = 0$. O gráfico de $I_C(V_{CB})$, apresenta alta corrente de fuga, que os autores atribuem a baixa barreira Schottky entre o *Al* e *n-Si* nesse dispositivo.

Feng et al [107] demonstraram a viabilidade de um dispositivo que opera como transportador de buracos com alto ganho no modo emissor comum e estável. A construção do dispositivo se dá utilizando um substrato de silício do tipo p, usado como coletor. A base é composta pela estrutura *Ca/Ag/Ca* e para o emissor foi usada uma camada de *NPB* (70 nm). Para reduzir a tensão de operação do dispositivo, foi utilizada uma fina camada de V_2O_5 (1 nm). O ganho em modo emissor comum foi de $\beta^* \sim 6 \times 10^4$, para um V_{CE} entre 5 e 7 V, o maior ganho registrado na literatura. A utilização de duas camadas de *Ca* entre a camada de *Ag*, que formam a base do transistor, permitiram altos ganhos de corrente no modo emissor comum

e significativa redução na corrente de fuga. Foi verificado que $|\partial V_{BE}/\partial V_{CB} \sim 1|$, confirmando que o dispositivo opera como base permeável.

Ainda em 2008 Huang et al [108], propuseram um transistor que opera tanto como transportador de elétrons como transportador de buracos. O dispositivo é constituído de uma estrutura de C_{60}/NPB , que funciona como emissor, sobre essa é depositada uma camada de V_2O_5 , que permitiu melhorar a injeção dos portadores. A base é composta pela estrutura $Al/Ca : Al/Al$ e o coletor pela estrutura NPB/C_{60} , sobre esta foi depositada uma camada de V_2O_5 e o eletrodo do coletor é formado por ITO . Ao se verificar a dependência da corrente I_C , para $V_{CB} = 0$ V, foi possível determinar o ganho em modo base comum $\alpha \equiv \partial I_C/\partial I_E$ que foi de 0,999 para o dispositivo operando em injeção de elétrons, indicando que pode haver altos ganhos em modo emissor comum. Existe uma dependência linear ao se fazer a variação do potencial V_E necessária para manter I_E constante durante a varredura de V_{CB} . Foi verificado que o dispositivo funciona como de base permeável em ambos os sentidos, pois ao se fazer $|\partial V_{EB}/\partial V_{CB} \cong 1|$ para $\neq I_E$. O que indica que o transporte de carga ocorre principalmente por pequenas aberturas causadas pela oxidação parcial do Ca na estrutura da base $Al : Ca$ na presença de ar. O dispositivo apresentou grande estabilidade na presença de ar, após 33 dias manteve-se suas características elétricas preservadas no modo base comum. A estabilidade foi atribuída à heterojunção C_{60}/NPB , uma vez que o C_{60} , é estável na presença de ar. Diferentes transistores tem sido fabricados com diversos tipos de materiais orgânicos tanto para o emissor, quanto para a base, seja com transporte majoritário via elétrons [98, 102, 109, 110], ou por buracos [111, 112].

1.8 Níveis de Energia dos Materiais Usados no Transistor Híbrido

A função trabalho da prata é de 4,3 eV [113], a energia da banda de condução e banda de valência para o Si é 5,2 e 4,1 eV [113] e para o V_2O_5 4,7 eV e 2,4 eV respectivamente [114]. Os níveis de energia $HOMO$ e $LUMO$ referente ao C_{60} , foram levantados com base na literatura [116, 117], a partir do primeiro pico de redução eletroquímica do C_{60} . A $SPAN$ é um polímero e possui níveis de energia para o $HOMO$ de 5,6 eV e $LUMO$ igual a 2,1 eV [118], mas quando se trata da polianilina sulfonada, com valores elevados de condutividade, o filme passa a ter

um caráter metálico, de tal forma que não tem sentido ser tratado eletronicamente como um polímero semiconductor, e sim como um “metal”. Então, quando a estrutura $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n-Si$ estiver no equilíbrio, o que implica seus níveis de Fermi alinhados, a função trabalho do polímero estará próxima do nível HOMO e em virtude dos desencontros da literatura, estaremos adotando a função trabalho para a $SPAN$ como sendo o mesmo valor encontrado para o $HOMO$ 5,6 eV, muito embora o valor deva ser menor, sem que se possa precisar a diferença.

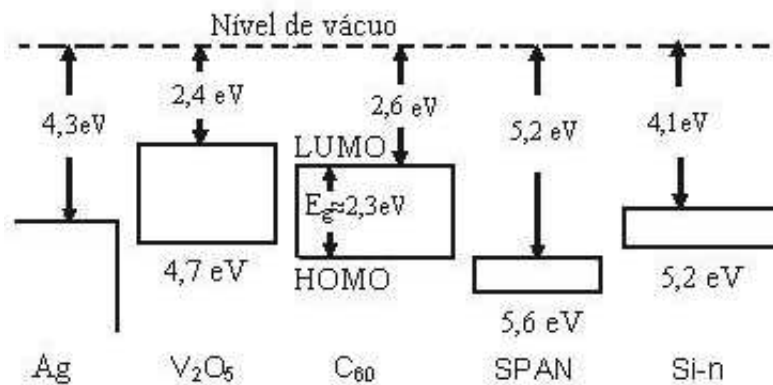


Figura 1.13: Diagrama de bandas do transistor híbrido $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n-Si$ com as respectivas funções trabalho dos metais e afinidades eletrônicas do C_{60} e do $n-Si$.

1.9 Funcionamento do Transistor

O funcionamento do transistor de base metálica pode ser entendido, considerando-se a a figura 1.14, onde é mostrada a polarização do transistor, bem como o diagrama dos níveis de energia. Possuindo a mesma estrutura vertical usada em transistores bipolares, o transistor de base metálica é formado por duas junções Schottky na estrutura semiconductor-metal-semiconductor. 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. A polarização direta do emissor, a primeira junção Schottky, injeta elétrons do semiconductor para dentro da base metálica, perpendicularmente às camadas, através da interface (semiconductor/metal). A energia desses elétrons é determinada pelo valor da barreira

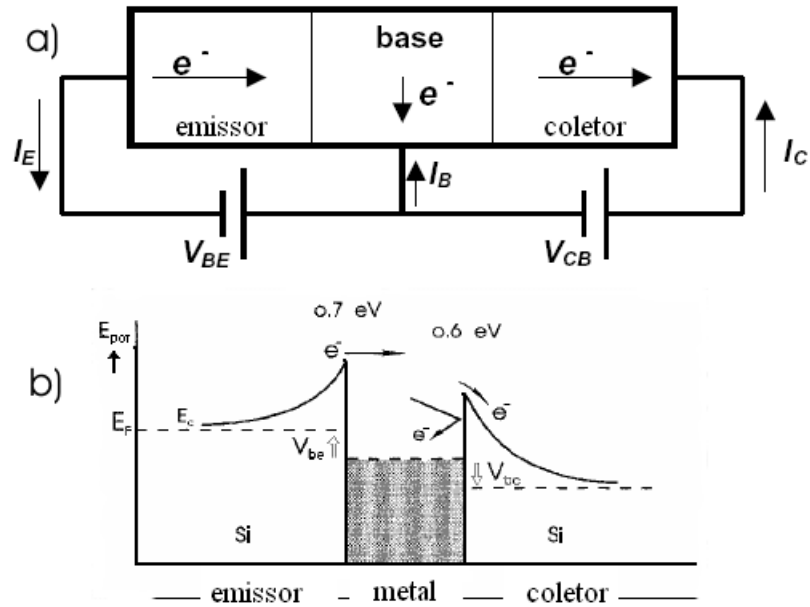


Figura 1.14: Representação idealizada do funcionamento do transistor de base metálica do tipo n (a), e seu diagrama representativo de energia (b). Figura adaptada da referência [42].

Schottky entre o emissor e a base e os que sobrepõe 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 sobrepôr 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 basicamente das energias dos elétrons quentes. Outro fator importante nestes dispositivos é o ganho de corrente no modo base comum [119], que é definido como:

$$\alpha \equiv \frac{\partial(I_C)}{\partial(I_E)} = \frac{\partial(I_{nE})}{\partial(I_E)} \frac{\partial(I_{nC})}{\partial(I_{nE})} \frac{\partial(I_C)}{\partial(I_{nC})} = \gamma \cdot \alpha_T \cdot M \quad (1.7)$$

onde α é o ganho de corrente no modo base comum, n denota os elétrons, γ é a eficiência do emissor, α_T é o fator de transporte pela base e M é um fator multiplicativo do coletor. α_T varia exponencialmente com a espessura do filme, de acordo

com a equação:

$$\alpha_T = A_0 \exp(-d/\lambda) \quad (1.8)$$

onde A_0 é um pré-fator, λ é o livre caminho médio balístico [53, 120], d é a espessura da camada da base. Como a interface ($SPAN/n - Si$) forma Barreiras Schottky com energia próxima de 1 eV e diodos Schottky são portadores majoritários, o valor de M esperado é ~ 1 . Dessa forma o menor valor para (α_T) , para um dado ganho (α) , ocorre quando assumimos que a eficiência do emissor (γ) é igual a 1. Note que, no limite quando $d \mapsto 0$, $A_0 \mapsto 1$, o que corresponde o total de transmissão e, o menor livre caminho médio (λ) , pode então ser calculado. 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. Assim, espera-se que quanto mais fina a camada da base maior o ganho de corrente obtido. Para os transistores de base metálica, devido ao efeito de blindagem do campo elétrico na camada metálica, é esperado que a tensão entre emissor e base seja independente da tensão entre coletor e base [119, 121] conforme a equação:

$$\frac{\partial(I_E)}{\partial(V_C - V_B)} = 0 \quad (1.9)$$

Logo, basta realizar uma medida à corrente I_E constante da tensão entre emissor e base $(V_B - V_E)$ em função da tensão entre coletor e base $(V_C - V_B)$. Se a derivada obtida for numericamente igual a zero, o transistor é considerado de base metálica, do contrário o transistor é de base permeável.

No modo emissor comum o eletrodo aterrado é o emissor. Para uma determinada corrente de base, varia-se a tensão entre emissor e coletor de forma a modular a corrente no coletor. A curva característica é dada pela corrente do coletor versus a tensão entre emissor e coletor, para diferentes correntes de base. A eficiência de um dispositivo operando no modo emissor comum, conhecido como β , é definida como:

$$\beta = \frac{\partial I_C}{\partial I_B} \quad (1.10)$$

onde β é o ganho de corrente, I_C é a corrente de coletor e I_B é a corrente de base. O

ganho de corrente β é, em geral, maior que 1. Isto quer dizer que para uma determinada corrente de base, uma corrente maior é drenada pelo coletor. Dessa forma, obtém-se amplificação de corrente. Os ganhos de corrente α e β estão relacionados da seguinte forma:

$$\beta = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1.11)$$

$$\alpha = \frac{\beta}{1 + \beta} \quad (1.12)$$

onde α é o ganho no modo base comum. Logo, para se obter um alto ganho de corrente em modo emissor comum é preciso ter ganho de corrente em modo base comum próximo de 1.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 Materiais Utilizados

Os substratos utilizados neste trabalho são vidro, com uma camada de óxido de estanho dopado com fluor (*FTO*) e silício do tipo n. As lâminas de vidro, bem como *FTO* e silício são cortadas nas dimensões de 25 mm × 10 mm. A camada de (*FTO*) tem espessura média de 0,64 μ m, rugosidade média de 25 nm e resistência entre 10 e 20 Ω/\square .

O silício utilizado é dopado com doadores negativos (fósforo), possui resistividade que varia de 8 – 12 $\Omega.cm$, sendo comumente chamado de silício tipo-n (*n – Si*) < 100 >. O n-Si foi utilizado como coletor de elétrons nos transistores construídos neste trabalho.

Os metais utilizados são o alumínio (Al) e a prata (Ag) cujas funções trabalho são 4,3 e 4,3 eV [114], respectivamente, e tem alto grau de pureza (> 99%) . O Al e Ag, foram usados como contato superior. Afim de contornar a resistência de contato entre os eletrodos semicondutores e o sistema de medida, foram inseridos materiais que favorecem o contato ôhmico entre o semicondutor e o metal no circuito de medida. Dessa forma, sobre o substrato silício foi depositada a liga eutética de gálio e índio (Ga:In). Como a liga se forma à temperatura de 29,6° C [115], é facilmente depositada com um cotonete sobre superfície desejada.

2.2 Preparo das Amostras

2.2.1 Limpeza dos Substratos de Silício

Inicialmente as lâminas são colocadas em banho de ultra-som em acetona por 20 minutos para remoção de sujeira e gordura. Na sequência, as lâminas são colocadas novamente em banho de ultra-som por 20 minutos em isopropanol, removendo resíduo de acetona que possa ter ficado nas lâminas. Para a remoção da camada superficial de óxido de silício é utilizada uma solução de ácido fluorídrico (*HF*) diluído em água mili-Q, a uma concentração de 5 %. A lâmina de silício é mergulhada na solução, e após 5 s é retirada perpendicularmente à superfície da solução. Como o silício é hidrofóbico, se a lâmina sair seca, sem gotas da solução, a lâmina está limpa e basta secar no ar comprimido. Sabendo que o óxido de silício é hidrofílico, se ao retirar a lâmina da solução e a lâmina apresentar gotas em sua superfície, ainda existe camada de óxido na lâmina e portanto o processo deve ser repetido.

2.2.2 Deposição dos Contatos

A deposição dos metais utilizados neste trabalho foi feita por evaporação térmica a vácuo ou sublimação (materiais orgânicos). A pressão é de aproximadamente 6×10^{-6} Torr e a temperatura do substrato é ambiente. Cada material possui um cadinho específico para ser evaporado. O material necessário a ser evaporado foi pesado numa balança de precisão Microtec HR-202. A evaporação se dá quando, uma corrente elétrica passa sobre o cadinho, provoca seu aquecimento. A técnica permite obter filmes bastante homogêneos com espessuras da ordem de nm. A espessura do filme pode ser determinada controlando-se a quantidade de material evaporado, ou variando-se a distância do substrato até o cadinho. Deve-se tomar o cuidado ao se variar a altura do cadinho para se obter espessuras controladas, pois se a distância for muito pequena, os filmes não serão homogêneos. Ao se evaporar um material sobre uma amostra, as moléculas se espalham por aproximadamente um cone esférico, então é preciso que a distância do cadinho até o substrato, para um determinado tamanho de amostra, seja suficiente de modo que ao se evaporar o filme, todos os pontos da superfície da amostra possam ser considerados aproximadamente equidistantes da fonte (cadinho).

2.3 Síntese Química da Polianilina Sulfonada

Filmes de *SPAN* foram preparados segundo a referência [122], porém os valores das concentrações relatados aqui, são 10 vezes menores que a proposta inicial no artigo, e a redução nas concentrações se deram acidentalmente. Buscava-se no início simplesmente reproduzir o experimento proposto no artigo. O método consiste na copolimerização entre um monômero auto-dopante que é o ácido metanílico ($SO_3H - C_6H_4 - NH_2$) e anilina ($C_6H_5NH_2$). A copolimerização e a formação do filme ocorrem simultaneamente em uma solução aquosa de persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$).

As concentrações usadas nesse trabalho são: $0,436 \text{ g.L}^{-1}$ de $SO_3H - C_6H_4 - NH_2$, $5,071 \text{ g.L}^{-1}$ de $(NH_4)_2S_2O_8$ e $0,116 \text{ mL.L}^{-1}$ de $C_6H_5NH_2$ na presença de H_2O . O preparo da *SPAN* foi realizado para uma quantidade de 500 mL e os procedimentos estão descritos abaixo:

Em uma balança de precisão foi colocado um béquer de 500 mL e pesado $0,245 \text{ g}$ de $(SO_3H - C_6H_4 - NH_2)$. Em seguida o béquer foi preenchido com água purificada até aproximadamente 400 mL e levado ao ultra-som por 3 minutos. Após esse tempo, a solução do béquer foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL, em seguida foi adicionada $65 \mu\text{L}$ de anilina ($C_6H_5NH_2$). Completou-se o balão com água purificada até 500 mL e este foi levado à geladeira por uma hora, a uma temperatura de aproximadamente 5°C .

Em um béquer de 80 mL, foram pesados $2,85 \text{ g}$ de $(NH_4)_2S_2O_8$ e preenchido com 62 mL de água purificada, posto no ultra-som por 3 minutos e em seguida foi levado à geladeira por uma hora. Uma vez transcorrido esse tempo, os frascos foram retirados da geladeira e postos em um béquer com 1000 mL. Despeja-se primeiro o balão volumétrico, em seguida o béquer menor, misturando-os por aproximadamente um minuto.

2.4 Deposição da Polianilina Sulfonada

Para a deposição do filme de *SPAN* foi montado um arranjo experimental, figuras 2.1, 2.2 e 2.3, o qual contém quatro amostras presas a fixadores metálicos em quatro béqueres com 100 mL de solução. Cada amostra fica instalada na superfície da solução e em contato com o líquido na posição horizontal.



Figura 2.1: Arranjo experimental, contendo 4 amostras de Silício-n, com os substratos em contato com a superfície na parte superior do menisco da solução.



Figura 2.2: Amostra de silício sobre uma lâmina de vidro presa ao fixador para deposição química da SPAN.

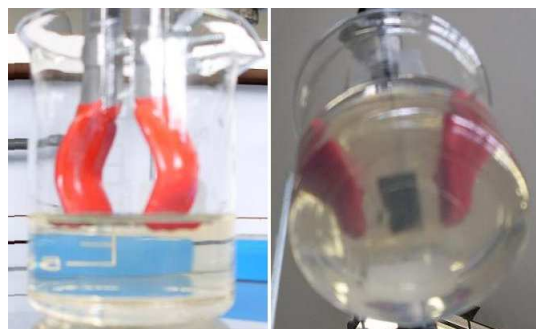


Figura 2.3: Amostra de silício em contato com a solução na parte superior do menisco, para deposição química do filme de SPAN.

2.4.1 Medidas de Absorbância na Solução da Síntese

Para se verificar como o filme de *SPAN* se deposita sobre o substrato de silício, e ter um controle de sua espessura, foi montado um experimento conforme visto na figura 2.1. Medidas de absorbância da solução foram realizadas retirando-se amostras da solução no instante em que iniciou a reação e nos intervalos de 18 h, 24 h, 42 h e 67 h após o início da reação. Os substratos foram retirados em tempos diferentes, de modo que se tenha espessuras diferentes. As medidas de absorbância para esse caso foram feitas utilizando um espectrofotômetro HP8452A. O intervalo de varredura utilizado para as medidas foi de 200 a 600 nm.

Define-se a transmitância como sendo [123]:

$$T = \frac{\phi'}{\phi_0} \quad (2.1)$$

onde ϕ_0 é o feixe de luz incidente na solução e ϕ' é a o feixe de luz que sai da solução. A absorbância é definida como:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (2.2)$$

em que A representa a absorbância e T a transmitância.

2.5 Medidas de Resistência Elétrica da *SPAN*

Para determinar a resistência elétrica dos filmes de *SPAN*, foram realizadas medidas elétricas de corrente versus tensão a dois terminais e os equipamentos utilizados foram uma fonte de tensão Keithley 230 e um multímetro Keithley 196. O método consiste em aplicar uma rampa de tensão na forma de degrau, com intervalo de 1/100 da tensão máxima aplicada no dispositivo. O sistema é controlado por um programa de computador, que via interface GPIB, comunica o computador aos equipamentos de medição (fonte e multímetro). A figura 2.4, mostra o circuito utilizado nas medidas elétricas.

$$V_a = V_f - V_r \quad (2.3)$$

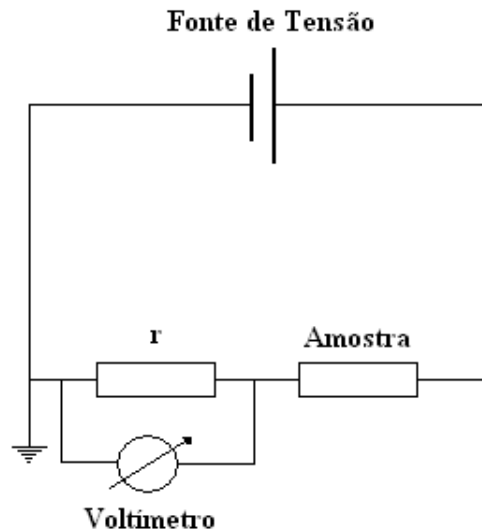


Figura 2.4: *Figura mostrando o circuito representativo para as medidas elétricas de corrente versus tensão nos dispositivos orgânicos.*

onde V_a é a tensão na amostra, V_f é a tensão na fonte, V_r é a tensão no resistor r , que tem valor nominal conhecido, podemos então escrever a corrente como sendo:

$$I = \frac{V_r}{r} \quad (2.4)$$

2.6 Construção das Amostras

2.6.1 Diodo Híbrido

A construção do diodo orgânico foi realizada na arquitetura vertical conforme apresentada na figura 2.5. Foi depositado sobre o substrato Si-n, a polianilina sulfonada (*SPAN*). Sobre parte da camada de *SPAN* foi depositada uma camada isolante de poli(metacrilato de metila) (*PMMA*) (aproximadamente a metade da superfície). Após ter secado o *PMMA* em atmosfera ambiente, foram depositados por evaporação térmica os contatos de *Al*, a deposição da liga eutética de *Ga : In* sobre a outra face do n-Si e a colagem dos fios de *Au* sobre os contatos de *Al*.

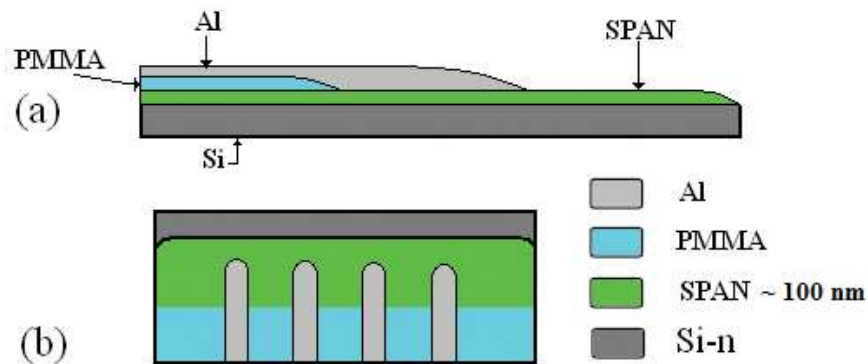


Figura 2.5: Figura representativa mostrando a construção de um diodo orgânico. A espessura da camada de SPAN foi de 100 nm.

2.6.2 Transistor Híbrido

O transistor é construído utilizando um substrato de Si-n, que atuará como coletor de elétrons, sobre o substrato é depositado quimicamente o polímero SPAN ver 2.6, que funcionará como base do transistor. Sobre a SPAN é depositado o filme de C_{60} . Em seguida, parte da superfície do filme é isolada depositando-se uma camada isolante de PMMA. Após secado o PMMA em atmosfera ambiente, depositam-se por evaporação térmica os contatos de Ag e em seguida cola-se os terminais de Au e faz-se a sua caracterização elétrica.

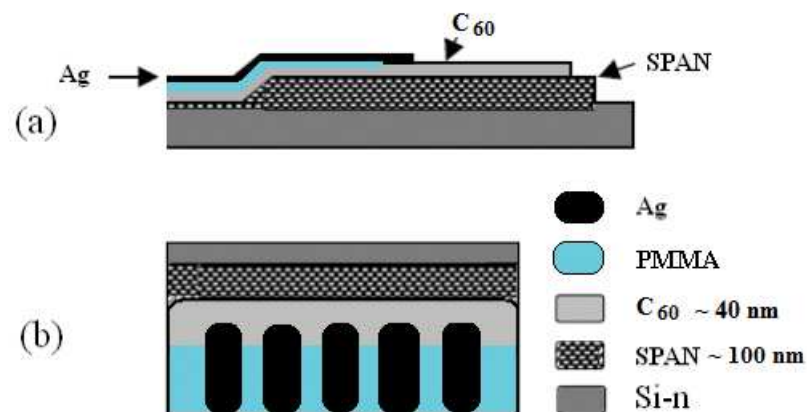


Figura 2.6: Figura representativa mostrando as etapas da construção de um transistor híbrido n-p-n, na arquitetura vertical. As espessuras das camadas de SPAN bem como da camada de C_{60} são 100 nm e 40 nm aproximadamente.

2.7 Convenção de Medidas Utilizadas nos Transistores

Nas medidas realizadas nestes dispositivos, uma interface está polarizada diretamente, enquanto a outra está polarizada reversamente. Foi utilizada uma convenção para representar todas as correntes positivas, para o transistor operando no modo ativo direto, nos modos base comum e emissor comum. Representamos: I_E , I_B e I_C como as correntes convencionais do emissor, base e coletor respectivamente. V_{BE} , V_{CB} e V_{CE} representam as tensões entre base e emissor, coletor e base, coletor e emissor, e são escritas como: $V_{BE} = V_B - V_E$, $V_{CB} = V_C - V_B$, $V_{CE} = V_C - V_E$. Então, no modo base comum, quando V_{BE} e V_{CB} são positivos I_E e I_C também são. Para o modo emissor comum, quando V_{BE} e V_{CE} são positivos I_E e I_C também são, conforme pode ser verificado na figura 2.7

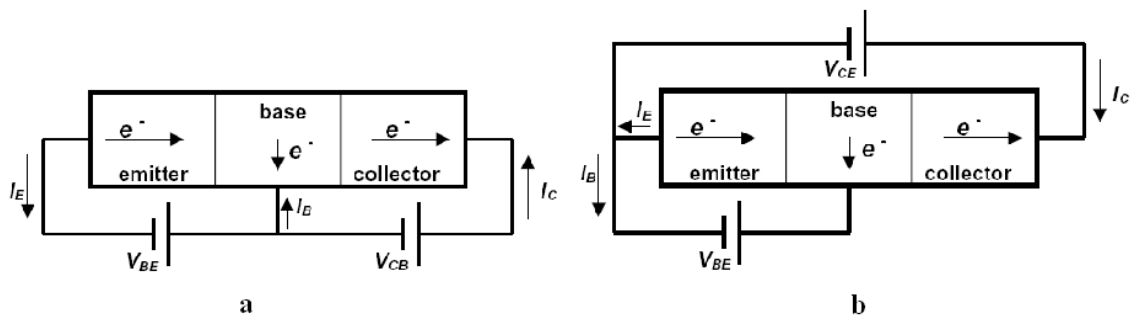


Figura 2.7: Convenção de sinais utilizada para os transistores neste trabalho: a) transistor polarizado no modo base comum e b) transistor polarizado no modo emissor comum. As setas indicam o sentido positivo das correntes. Enquanto operando diretamente polarizada as correntes do transistor são todas positivas.

2.7.1 Medidas Elétricas nos Transistores Híbridos

Para estas medidas, foram utilizados um analisador de parâmetros semicondutores da Agilent Technologies, modelo 4155C. Foram feitas medidas a dois e três terminais. As medidas a dois terminais consistem em aplicar uma rampa de tensão entre dois eletrodos e medir a corrente que passa através deles. As medidas foram feitas entre os três terminais do transistor, dois a dois: base/emissor, base/coletor e coletor/emissor. Para as medidas a três terminais, foi aplicada uma rampa de cor-

rente ou tensão entre dois terminais, medido a tensão ou corrente em cada terminal, enquanto o terminal excedente foi mantido em modo comum. Dois modos distintos foram investigados: o modo base comum e o modo emissor comum. No modo base comum, o eletrodo da base é comum, aplica-se uma rampa de tensão entre base e coletor e mede-se corrente no coletor, para diferentes valores de corrente entre emissor e base [94, 102, 126]. Em modo emissor comum o emissor é comum, aplica-se uma rampa de tensão entre emissor e coletor e mede-se a corrente que passa pelo coletor, para diferentes valores de corrente entre emissor e base, conforme pode ser visto na figura 2.8, que ilustra a medida nos dois diferentes modos de operação.

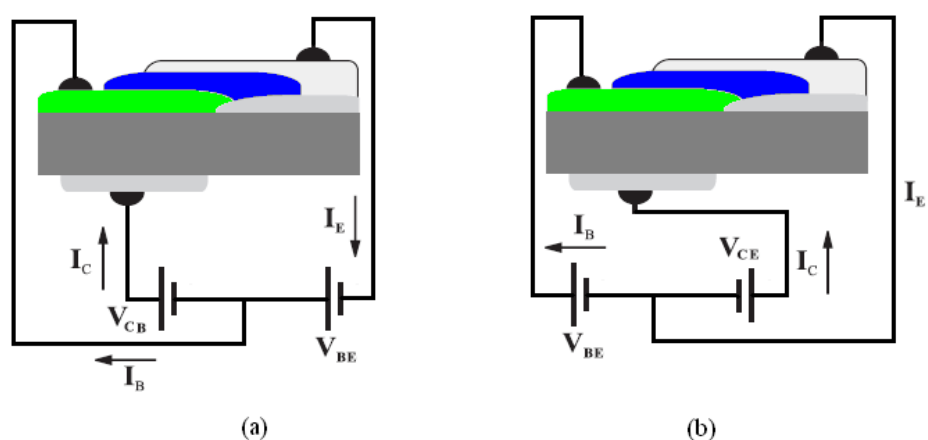


Figura 2.8: Figura representativa do transistor orgânico, polarizado para as medidas elétricas: (a) modo base comum e (b) modo emissor comum

2.8 Medidas de Espessura e Rugosidade dos Filmes Orgânicos

Para as medidas de espessura foi utilizado um perfilômetro Dektak3 da Veeco Instruments. O equipamento possui uma ponta de diamante de $12,5 \mu\text{m}$ de raio e ao percorrer a superfície da amostra traça o perfil desejado. Nas medidas da espessuras é feito um risco com um objeto metálico afim de retirar todo o filme sobre o substrato, conforme pode ser visto na figura 2.9. Quando se faz o perfil da superfície, a medida de espessura é a diferença entre o fundo do risco e a linha média da superfície.

As medidas de rugosidade foram feitas utilizando o mesmo perfilômetro uti-

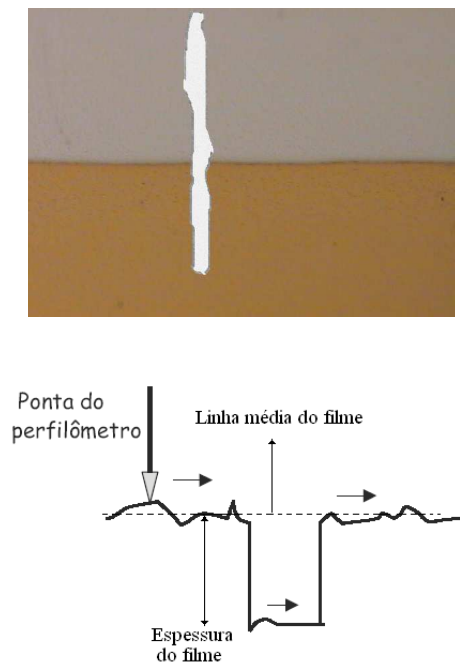


Figura 2.9: *Esquema representativo de uma medida de espessura. A figura representa uma amostra com um risco feito, o desenho mostra o perfil obtido pelo perfilômetro.*

lizado para fazer as medidas de espessuras. Nas medidas de rugosidade uma ponta de diamante percorre a superfície da amostra, medindo o perfil das imperfeições da superfície do filme. A rugosidade é a média aritmética R_a descrita, ver equação [17]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |m - z| dx \quad (2.5)$$

sendo:

$$m = \frac{1}{L} \int_0^L z dx \quad (2.6)$$

onde L é a distância percorrida pela ponta do perfilômetro, m é a linha média e z é a posição vertical do perfilômetro em relação a superfície do filme [17, 18].

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, referentes ao método de deposição química da *SPAN*, medidas elétricas nos diodos e transistores híbridos. As medidas realizadas estão relacionadas da seguinte maneira: Quanto à deposição química da *SPAN* - resultados referentes à absorvância da solução como função do tempo, a dependência da espessura do filme de *SPAN* em função do tempo, a taxa de crescimento do filme, resistência elétrica e a microscopia ótica por reflexão e microscopia eletrônica dos filmes obtidos. Quanto aos diodos - os resultados apresentados são referentes aos métodos utilizados para o cálculo da altura de barreira. Também será mostrado resultado referente a retificação dos diodos e fator de idealidade. Quanto aos transistores, os resultados apresentados são referentes às medidas elétricas a dois terminais, três terminais, nos modos base comum e emissor comum. Ainda para os transistores serão apresentados resultados quanto à variação de espessura da camada de base e medidas elétricas no modo AC.

3.1 Medidas de Absorvância

Enquanto o polímero se depositava sobre o substrato de *Si*, medidas de absorvância foram feitas na solução em diferentes momentos para que fosse possível acompanhar crescimento do filme. O filme que se deposita encontra-se em sua forma mais condutora (esmeraldina) [127].

A região compreendida entre ~ 200 nm e ~ 300 nm (figura 3.1) apresenta a formação de oligômeros (pré-polímero), insolúveis e que se concentram mais na região superficial da solução. Os oligômeros reagem entre si e para um comprimento

de onda λ próximo a 318 nm observa-se a transição $\pi - \pi^+$, associada aos níveis *HOMO* e *LUMO*. Esta transição está presente tanto nos oligômeros quanto nos polímeros [128].

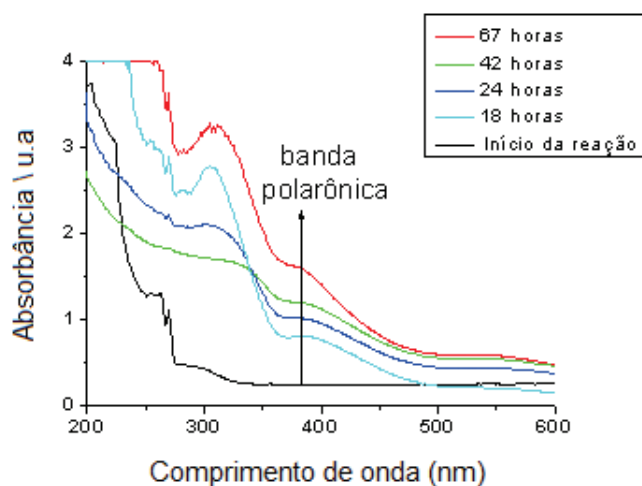


Figura 3.1: *Curvas de absorvância do filme de SPAN como função do comprimento de onda, mostrando evolução da síntese. Cada curva representa uma medida de absorvância na solução para um dado intervalo de tempo.*

Outra transição acontece em aproximadamente 400 nm e se estende da origem da banda polarônica à banda π^+ , essa fase está presente apenas nos polímeros e por isso ela foi escolhida para acompanhar a síntese. Como consequência da lei de Beer, tem-se que quanto maior a intensidade da banda, maior é a espessura do polímero [129], ver figura 3.2.

3.2 Controle Sobre a Deposição Química da SPAN

Foram crescidos filmes de *SPAN* em diferentes espessuras (δ), apenas retirando-se as amostras em tempos (t) diferenciados da solução (ver figura 3.3). Medidas de perfilometria foram realizadas nos filmes e com isso pode-se verificar a dependência da espessura do filme de *SPAN* como função do tempo. Os pontos representados por quadrados vazios figura 3.3, são dados experimentais, e a linha contínua representa um ajuste feito por regressão linear dos dados experimentais. A taxa de crescimento

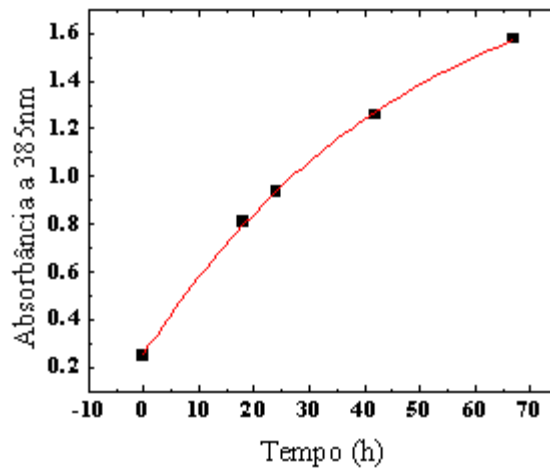


Figura 3.2: Gráfico da absorvância da solução de SPAN como função do tempo. Os pontos representam as medidas de absorvância para cada intervalo de tempo e a linha contínua foi conseguida por ajuste polinomial dos dados obtidos experimentalmente.

calculada $d\delta/dt$ da SPAN foi de 1,2 nm/h para uma espessura de até ~ 80 nm.

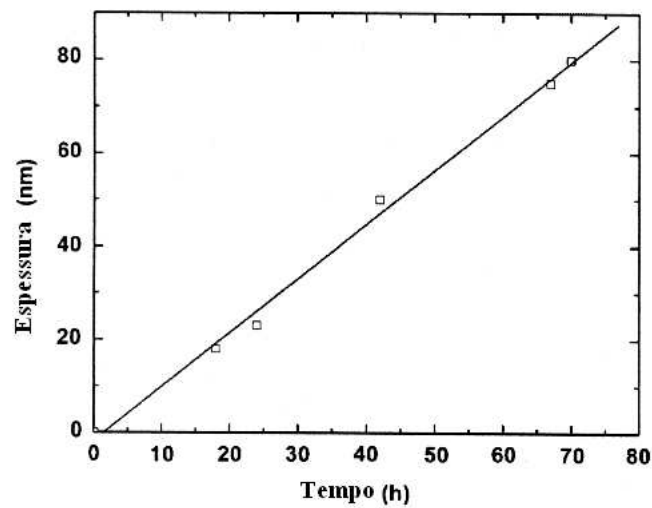


Figura 3.3: Gráfico mostrando a dependência da espessura da SPAN como função do tempo de deposição.

3.2.1 Microscopia Ótica de Reflexão, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica nos Filmes de *SPAN*

Os filmes obtidos por deposição química, se mostraram bastantes homogêneos para espessuras de ~ 10 nm até ~ 100 nm. A figura 3.4 mostra um substrato de *Si* tipo n, sobre o qual foi depositada uma camada de ~ 100 nm de *SPAN* e feita imagem de microscopia ótica por reflexão.

A figura evidencia uma região onde aparece a borda do filme, e o que se percebe é alto grau de homogeneidade em toda a superfície investigada. Foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura, com diferentes ampliações, visando uma melhor compreensão quanto à superfície do filme estudado, figuras 3.5 (a) e (b).

Uma vez que os dispositivos funcionaram melhor para camadas de base espessas (~ 200 nm, como será visto na sequência do trabalho), valores estes que estão muito diferentes se comparados com a literatura [92 - 112], houve a necessidade de investigar a morfologia do filme de *SPAN*, para essa espessura. Foram feitas imagens de microscopia de reflexão e microscopia de força atômica, resultados que podem ser vistos nas figuras 3.6 e 3.7. A figura 3.6 revela regiões de buracos presentes nos filmes de *SPAN* e que é confirmado através da figura de microscopia de força atômica 3.7.

3.3 Medidas de Resistência e Resistência Específica em Filmes de *SPAN*

Para se estimar a resistência do filme de *SPAN*, foi construído um dispositivo na arquitetura mostrada na figura 3.8. O dispositivo consiste de um substrato contendo *ITO*, sobre este foi depositado o filme de *SPAN*. Para fazer o isolamento entre os contatos metálicos e a *SPAN*, foi depositada uma camada de *PMMA*, evaporados os contatos de *Al* e feita sua caracterização elétrica. Foram realizadas medidas elétricas de corrente versus tensão a dois terminais, aplicando-se uma rampa de tensão na forma de degrau, com intervalo de 1/100 da tensão máxima aplicada no dispositivo. Foram realizadas medidas elétricas de corrente versus tensão a dois terminais, aplicando-se uma rampa de tensão na forma de degraus, com intervalo de

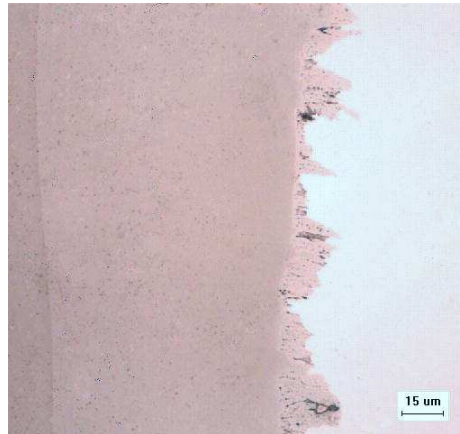


Figura 3.4: Imagem de microscopia óptica por reflexão do filme de SPAN com ~ 100 nm de espessura, depositado sobre uma lâmina de silício. A figura destaca uma região da borda do filme.

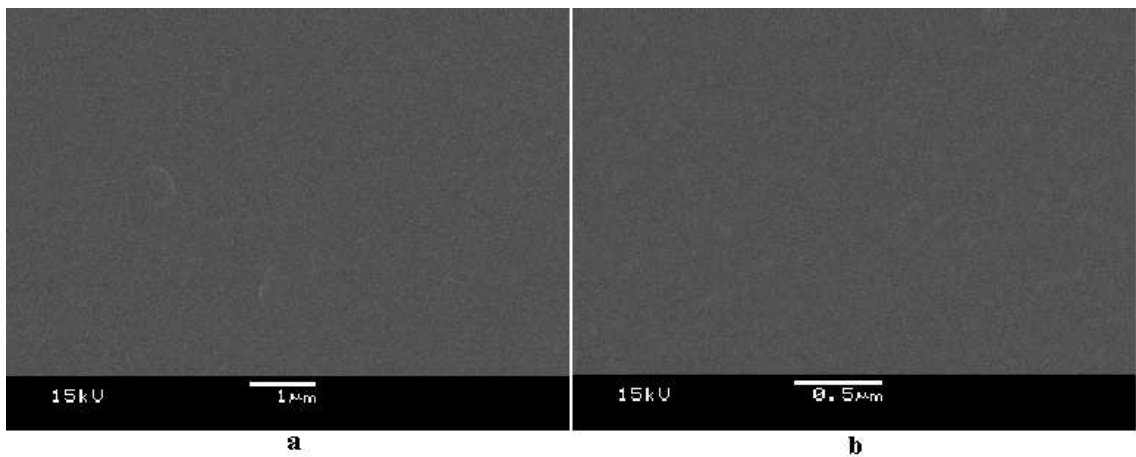


Figura 3.5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura, do filme de SPAN com ~ 100 nm de espessura, depositado sobre uma lâmina de silício tipo n. A barra de calibração foi ajustada em (a) para $1 \mu\text{m}$, enquanto que em (b) foi de $0,5 \mu\text{m}$.

$1/100$ da tensão máxima aplicada no dispositivo. Fazendo-se o gráfico da corrente I versus tensão V , a resposta obtido tem um comportamento linear e tomando-se a derivada parcial da corrente (I) em relação à tensão (V), obtém-se o inverso da resistência total do sistema, expressa como

$$R^{-1} = \frac{\partial I}{\partial V} \quad (3.1)$$

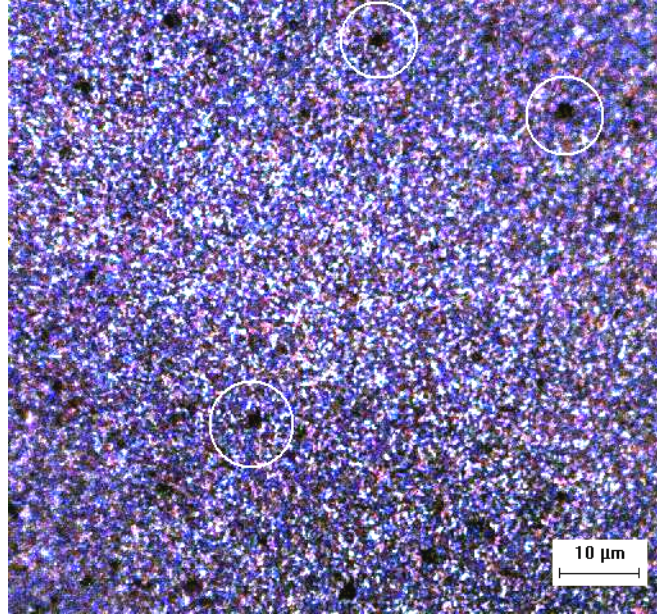


Figura 3.6: Imagem de microscopia ótica por reflexão do filme de *SPAN* com ~ 200 nm de espessura, depositado sobre uma lâmina de silício. A figura foi retirada de uma região mais ao centro do substrato contendo o filme, as regiões marcadas com círculos, destacam os buracos existentes no filme e estão presentes em grande parte do filme.

A a equação 3.1, pode ser escrita como as parcelas que estão contribuindo para a resistência total do sistema

$$R = 2r_c + \rho \frac{l}{A} \quad (3.2)$$

onde r_c representa a resistência de contato, ρ é a resistência específica da *SPAN*, l é a espessura do filme e A é a área do filme sob o contato. Levantando-se a resistência total do sistema para vários contatos de uma mesma amostra, pode-se então fazer o gráfico da resistência total da amostra (R) versus a espessura (l) do filme próxima a cada contato. Fazendo um ajuste linear desses dados podemos então calcular a resistência específica do filme através da equação

$$\frac{\partial R}{\partial l} = \frac{\rho}{A} \quad (3.3)$$

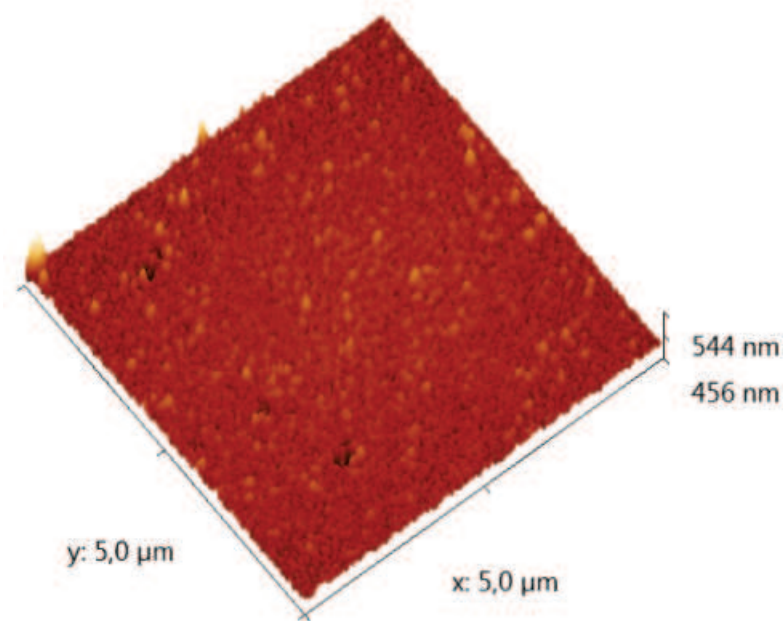


Figura 3.7: Imagem de microscopia de força atômica do filme de *SPAN*, no modo não contato. A espessura do Filme é de ~ 200 nm e foi depositado sobre uma lâmina de silício.

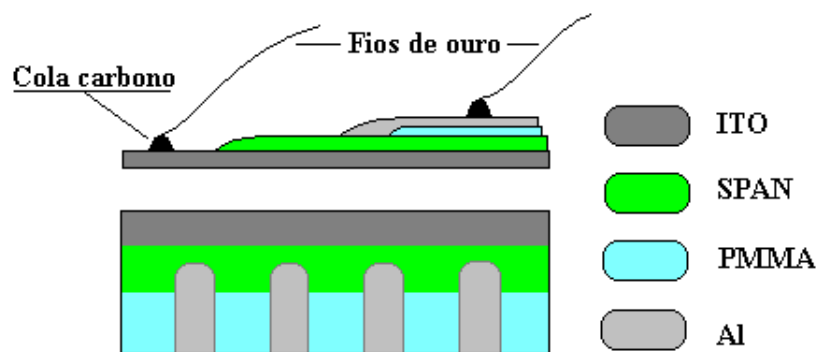


Figura 3.8: Geometria do dispositivo usado para fazer medidas de resistência elétrica dos filmes de *SPAN*.

Medidas de resistência e resistência específica para 4 dispositivos estão representados na tabela abaixo.

<i>Espessura nm</i>	Resistência ($k\Omega$)	Resist. espec. ($\Omega.m$)
200	79	1250
100	98	950
80	125	1400
40	180	975

3.4 Medidas Eléctricas nos Diodos Híbridos

3.4.1 Retificação nos Diodos

Um dos fatores importantes na caracterização eléctrica dos diodos é a retificação e para determinar o quanto o dispositivo retifica, foram feitas medidas de corrente versus tensão nos dispositivos $Al/SPAN/n - Si/Ga : In$ (figura 3.9). Tomando-se o logaritmo do valor absoluto da corrente versus tensão aplicada, resultado que pode ser visto na figura 3.10, foi possível determinar a taxa de retificação para esse dispositivo que foi de $\sim 10^2$ a 2 V.

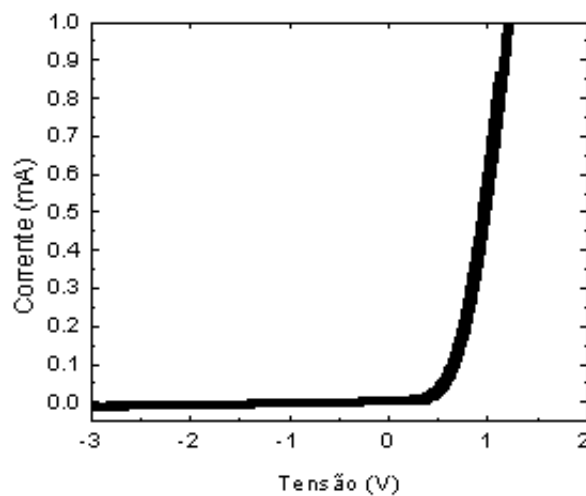


Figura 3.9: Curva característica da corrente versus tensão em um diodo híbrido $Al/SPAN/n - Si/Ga : In$.

3.4.2 Medidas Eléctricas de Corrente versus Tensão

As medidas de corrente versus tensão, foram efetuadas utilizando uma fonte de tensão Keithley 230 e um multímetro Keithley 196 e a intenção é determinar a altura de barreira na interface do dispositivo *SPAN/n-Si*. Para os diodos híbridos, a barreira formada entre o alumínio e SPAN é do tipo Ôhmico, [130]. Isso nos permite escrever na equação 1.6, a densidade de corrente do semiconductor para o metal como sendo:

$$J_{S \rightarrow M} = A^* T^2 \exp[(qV - q\phi_B)/kT] \quad (3.4)$$

onde: $A^* = A/cm^{-2}K^{-2}$ é a constante de Richardson - Schottky, T é a temperatura absoluta, q é a carga elementar, V é o potencial aplicado (nesse caso é a tensão reversa), ϕ_B é a energia da altura de barreira, (figura 3.14) e k é a constante de Boltzmann. Ao fazer o gráfico de I versus V dos dados obtidos experimentalmente e tomar o logaritmo da corrente I , é obtida a figura 3.11. A extrapolação dos dados obtidos por regressão linear para $V = 0$ na figura 3.11, permite calcular a altura de barreira ϕ_B , que para essa amostra onde a espessura do filme foi de 100 nm, apresentou uma barreira de $1,14 \pm 0,05$ eV.

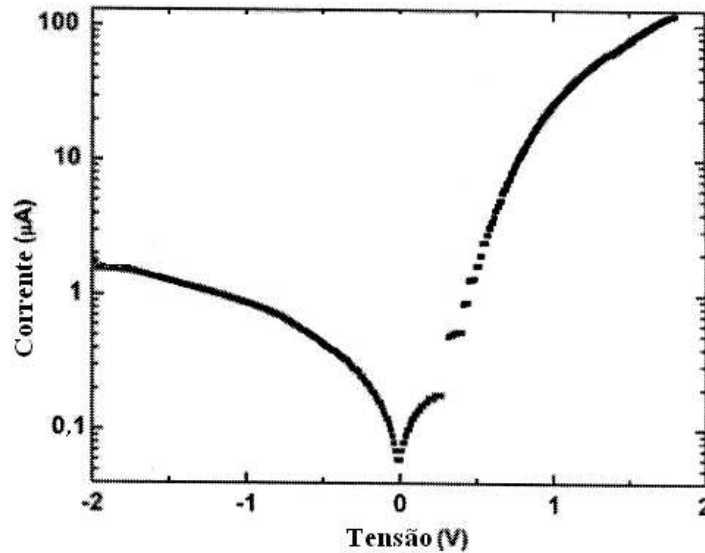


Figura 3.10: Curva característica de retificação em um diodo híbrido *Al/SPAN/n-Si/Ga : In*.

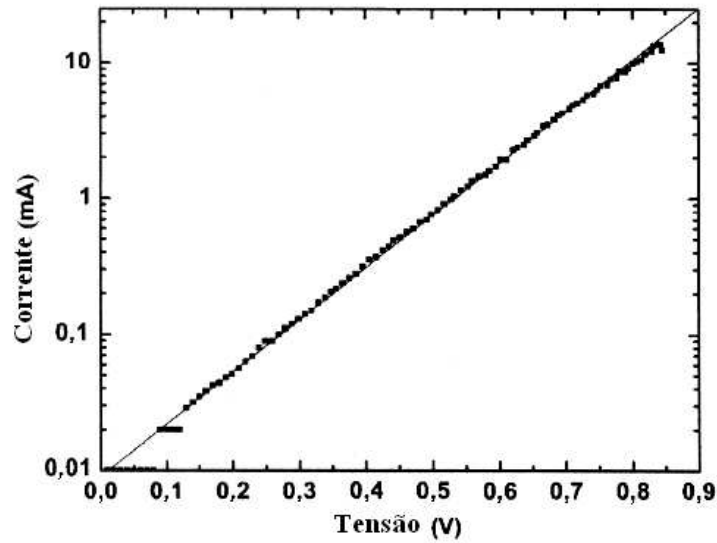


Figura 3.11: Medidas de corrente versus tensão nos dispositivos orgânicos $Al/SPAN/n - Si/Ga : In$. Para essa medida, foi considerado o Al positivo e Si ligado ao terminal comum.

Uma outra forma de escrever a curva $I(V)$, é considerar na equação o fator de idealidade [131]:

$$J = J_0 \exp(qV/nkT) [1 - \exp(-qV/kT)] \quad (3.5)$$

onde n é o fator de idealidade. A introdução do fator de idealidade n é justificada por levar em conta o desvio dos valores experimentais obtidos através da teoria da emissão termiônica. O fator de idealidade possui valores que variam de acordo com o mecanismo de transporte de corrente [66, 131]. Um diodo é chamado ideal quando o valor do fator de idealidade for igual ao valor correspondente do mecanismo de transporte de corrente que descreve o dispositivo. Deste modo, para um diodo ideal descrito pela teoria da emissão termiônica o valor é igual a uma unidade, enquanto que através do modelo de recombinação de portadores, por exemplo, o valor é igual a 2 [132]. Portanto, para obtenção dos valores do fator de idealidade n de um diodo, realiza-se o ajuste das curvas características J/V através da equação 3.5

Através da polarização direta de um diodo orgânico ver figura 3.12 tomando-se o logaritmo da corrente pode-se verificar uma região linear. Ao se fazer um ajuste linear da curva, o coeficiente angular da reta representa o fator de idealidade (n) que

para essa medida foi de 1,327, o que pode ser visto na figura 3.13.

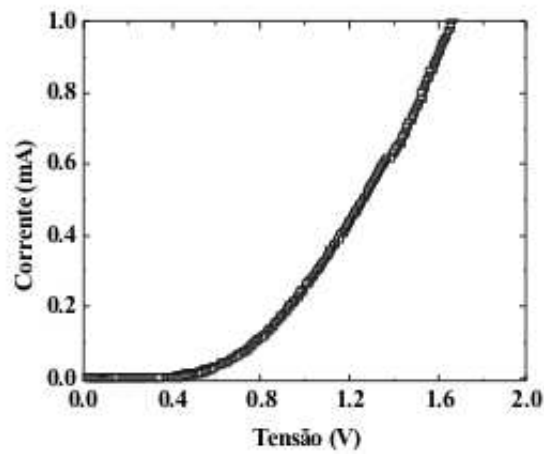


Figura 3.12: Medidas de corrente versus tensão em um diodo orgânicos, polarizado diretamente e na estrutura Al/SPAN/n – Si/Ga : In. Para essa medida, foi considerado o Al positivo e Si ligado ao terminal comum.

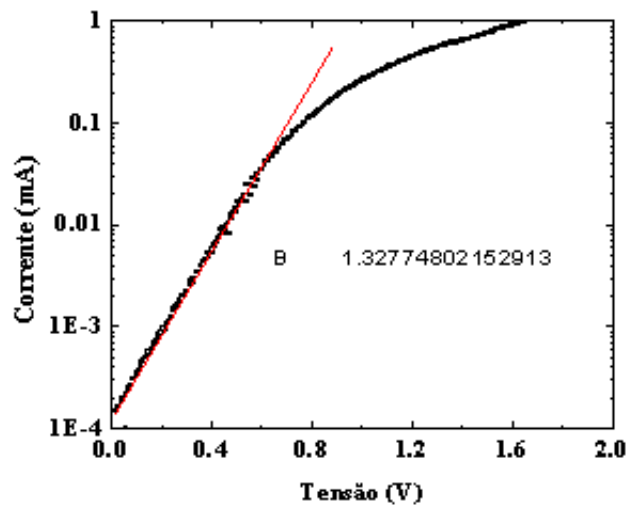


Figura 3.13: Medidas de corrente versus tensão em um diodo orgânicos Al/SPAN/n – Si/Ga : In, polarizado diretamente e tomado o logarítmo da corrente para determinação do fator de idealidade (n). Para essa medida, foi considerado o Al positivo e Si ligado ao terminal comum.

3.4.3 Medidas Eléctricas de Capacitância versus Tensão

Assim como nas medidas de corrente versus tensão, as medidas de capacitância foram realizadas para estimar a altura de barreira dos dispositivos ϕ_B , (figura 3.14) e depois comparar os resultados entre si. As medidas foram realizadas utilizando um LCR Agilent, 4284 e a frequência de operação foi de 1 M Hz.

O método reside no fato de que existe uma grande dependência da capacitância com a tensão reversa na região de depleção de um dispositivo de junção semiconductor [53, 124, 125]. A concentração de dopagem (N_D) do semiconductor então pode ser escrita através da equação

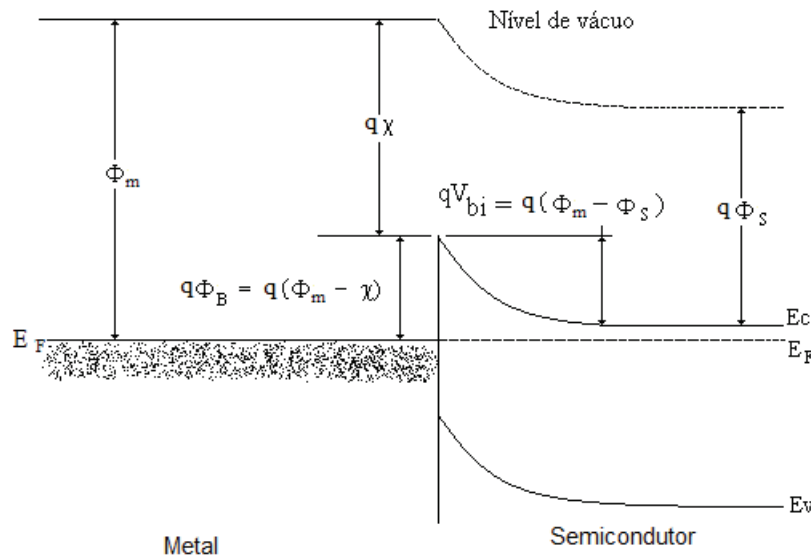


Figura 3.14: Diagrama de energia para junção Schottky onde: ϕ_m é a função trabalho do metal, ϕ_B a altura de barreira da junção metal semiconductor, $q\chi$ é a eletroafinidade do semiconductor, V_{bi} o potencial de difusão intrínseco (“built-in”), ϕ_s a função trabalho do semiconductor, E_C a energia na banda de condução, E_F a energia no nível de Fermi e E_V a energia na banda de valência.

$$N_D = \frac{2}{q\epsilon_S S^2} \left[-\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right] \quad (3.6)$$

onde q é a carga elementar, ϵ_S é a permissividade do semiconductor, S^2 é a área ativa do contato e C é capacitância por unidade de área da junção Schottky. Fazendo-se o gráfico da capacitância versus tensão aplicada, (o que pode ser visto na figura 3.15

(a)), e da equação 3.6, ao se plotar o gráfico $(1/C^2)$ versus V e se N_D for constante na região de depleção, deve-se obter uma linha reta, resultado que pode ser visto na figura 3.15 (b).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{q\epsilon_S N_D} \quad (3.7)$$

Na equação 3.7, V_{bi} é o potencial de difusão intrínseco (“built-in”) ver figura (3.14). A extrapolação dos dados de $C^{-2}(V)$, para $C^{-2} = 0$, o que pode ser visto na figura 3.15 (b), nos permite o cálculo de V_{bi} .

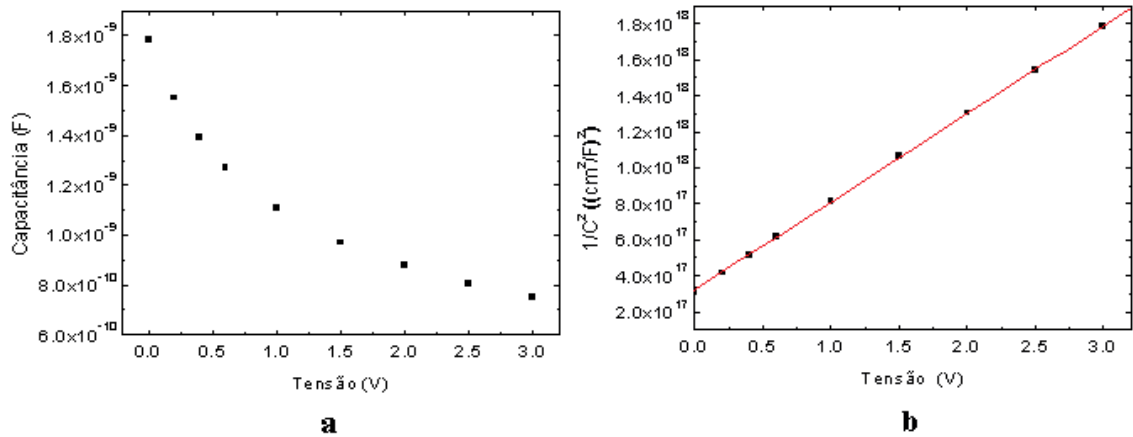


Figura 3.15: (a) Medidas de capacitância versus tensão. (b) Gráfico de $1/C^2$ versus tensão aplicada, para o dispositivo Al/SPAN/n – Si/Ga : In. Nessa medida foi considerado o Al positivo e Si ligado ao terminal comum.

A altura de barreira de potencial é então conseguida usando a equação

$$\phi_B = V_{bi} + V_n \quad (3.8)$$

V_n é a diferença entre a energia na banda de condução (E_C) e a energia no nível de Fermi (E_F). Além disso

$$V_n = E_C - E_F = kT \ln \left[\frac{N_C}{N_D} \right] \quad (3.9)$$

Na equação 3.9, N_C é a densidade efetiva de estados na banda de condução. Para o caso do silício utilizado, os valores encontrados são $N_D = 12 \times 10^{14} cm^{-3}$ e $N_C = 4 \times 10^{19} cm^{-3}$. A altura de barreira foi calculada para várias amostras tanto pelo método de corrente versus tensão, como capacitância versus tensão e alguns dos resultados podem ser observados na tabela abaixo.

$SPAN$ (nm)	método $I \times V \phi_B$ (eV)	método $C \times V \phi_B$ (eV)
~ 40	$0,93 \pm 0,07$	$1,15 \pm 0,07$
~ 60	$0,98 \pm 0,12$	$1,22 \pm 0,13$
~ 100	$1,14 \pm 0,05$	$1,25 \pm 0,07$

3.5 Medidas Elétricas em Transistores Híbridos na Configuração $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/ - Ga : In$

Medidas elétricas a dois e três terminais foram realizadas no dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$ para investigar o comportamento das barreiras, faixa de operação, tipo de base bem como o ganho associado ao modo base e emissor comum.

3.5.1 Medidas de Corrente versus Tensão a Dois Terminais

As medidas elétricas de corrente como função da tensão aplicada, foram efetuadas para todas as combinações dos terminais dos transistores (emissor - base, base - coletor e emissor - coletor). As figuras 3.16 (a), 3.16 (b) e a figura 3.17, representam os resultados da caracterização a dois terminais do dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$ operando a dois terminais. As espessuras das camadas da base e do emissor têm ~ 100 nm e ~ 40 nm, respectivamente.

A figura 3.16 (a) mostra a medida entre coletor $n - Si$ e base $SPAN$, onde o coletor foi ligado ao terminal comum. A resposta obtida é retificadora, como esperado em um diodo. No modo direto o silício injeta elétrons muito bem na $SPAN$ e no modo reverso a $SPAN$ não consegue injetar elétrons no silício. Esse tipo de resposta é esperada se considerarmos as funções trabalho dos dois materiais, pois a barreira de energia na interface para a injeção de elétrons do silício para a $SPAN$ é reduzida quando se aplica uma tensão direta, e existe uma barreira crescente para injeção de elétrons da $SPAN$ para o silício. A figura 3.16 (b), mostra a medida elétrica entre

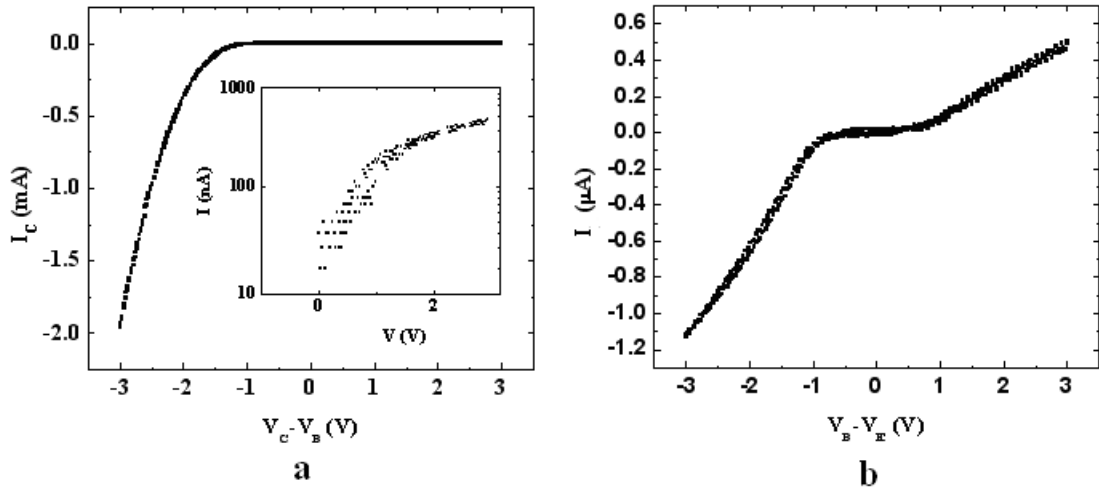


Figura 3.16: Medida elétrica realizada a dois terminais no dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$. a) curva característica da corrente de coletor versus tensão ($V_C - V_B$), o coletor é o $n - Si$ e base é $SPAN$ que está ligada ao terminal comum. A figura menor (interna), representa a variação da parte positiva da tensão. b) curva característica da corrente versus tensão ($V_B - V_E$), onde a base é $SPAN$ e o emissor é formado pela interface Ag/C_{60} , com o emissor (C_{60}) ligado ao terminal comum. Nessa medida a camada emissora tem espessura de ~ 40 nm e a camada de base tem ~ 100 nm.

a base ($SPAN$) e emissor (Ag/C_{60}), sendo o emissor ligado ao terminal comum. No modo direto, o emissor C_{60} injeta elétrons para a $SPAN$ e a tensão reversa, onde deveria apresentar uma barreira, a $SPAN$ também está injetando elétrons no emissor C_{60} , para $V_B - V_E$ menor que -1 V. A figura 3.17 representa uma medida entre o emissor C_{60} e o coletor Si , onde o emissor está ligado ao terminal comum. A resposta obtida na figura 3.17 é retificadora e representa a medida entre emissor C_{60}/Ag e coletor Si , com a camada da base $SPAN$ entre os dois eletrodos que permaneceu desligada (aberta). Nessa medida o eletrodo ligado ao terminal comum é o emissor. Para valores negativos de $V_C - V_E$, elétrons estão sendo transferido do Si para o C_{60} e para valores positivos de $V_C - V_E$ existe uma barreira do C_{60} para o Si , oferecendo resistência ao fluxo de elétrons.

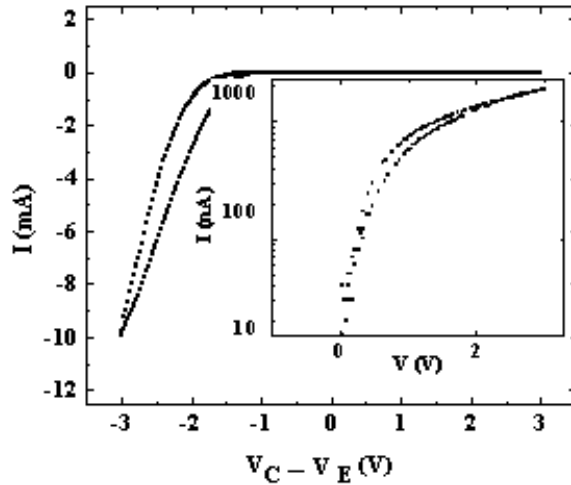


Figura 3.17: Medidas elétricas realizadas a dois terminais no dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, mostrando a curva característica da corrente versus tensão ($V_C - V_E$). O emissor é formado pela interface $Ag/C_{60}/SPAN$ e coletor $n-Si$, sendo o emissor está ligado ao terminal comum. A figura menor (interna), representa a variação da parte positiva da tensão. A espessura da camada do emissor foi de ~ 40 nm.

3.5.2 Transistor Operando em Modo Base Comum

No modo base comum o eletrodo ligado ao terminal comum é a base. Para uma determinada corrente de emissor, varia-se a tensão entre base e coletor de forma a modular a corrente através do coletor. A curva característica do dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$ é, então, dada por I_C versus V_{BC} , para diferentes I_E . A figura 3.18, apresenta a curva característica para esse dispositivo operando no modo base comum (3.18 (a)), bem como o ganho no modo base comum (3.18(b)).

O ganho de corrente em modo base comum pode ser definido pela equação 1.7, ao plotar o gráfico de I_C versus I_E , o ganho de corrente é obtido calculando-se a derivada $\frac{\partial I_C}{\partial I_E}$ dos dados. Da figura 3.18 (b), pode-se calcular o ganho que foi de 0,96 para um valor ideal igual a 1.

Para determinar a característica de base do dispositivo (metálica ou permeável), foi fixada uma corrente de emissor e verificado se existe uma dependência com a tensão aplicada entre coletor e base, e a tensão de emissor. Não havendo

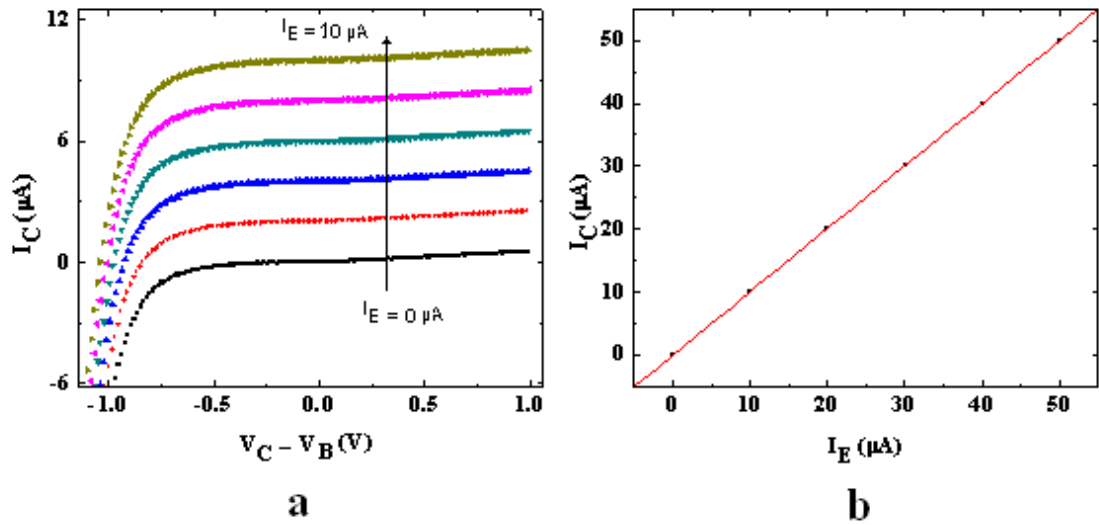


Figura 3.18: a) curva característica de um transistor $Ag/C_{60}/SPAN/n-Si/Ga:In$, operando em modo base comum, com injeção de corrente. b) ajuste linear mostrando o ganho de corrente em modo base comum = 0,96, para $(V_C - V_B) = 0$. A espessura de camada de base foi de ~ 100 nm e a espessura da camada do emissor foi de ~ 40 nm.

a dependência, a base do transistor é considerada de caráter metálica. Na figura 3.19 é mostrado o comportamento da base do dispositivo construído neste trabalho. Em um transistor de base metálica o transporte é feito controlando-se as alturas de barreiras nas junções e esse controle se dá variando o potencial nas junções. Em dispositivos onde a base é permeável, a base é vista em núcleos (como uma grade), por onde os elétrons irão passar. O transporte nesses dispositivos se dá variando-se o potencial na camada da base, gerando um campo elétrico nessa região, de forma similar ao triodo.

3.5.3 Transistor Operando em Modo Emissor Comum

No modo emissor comum o eletrodo comum é o emissor. Para uma determinada corrente de base, varia-se a tensão entre emissor e coletor de forma a modular a corrente que chega ao coletor. A curva característica é, então, dada por I_C versus $V_C - V_E$, para diferentes I_B . Para esse dispositivo, a espessura da base foi ~ 100 nm e camada do emissor foi de ~ 40 nm. A figura 3.20 representa a curva característica

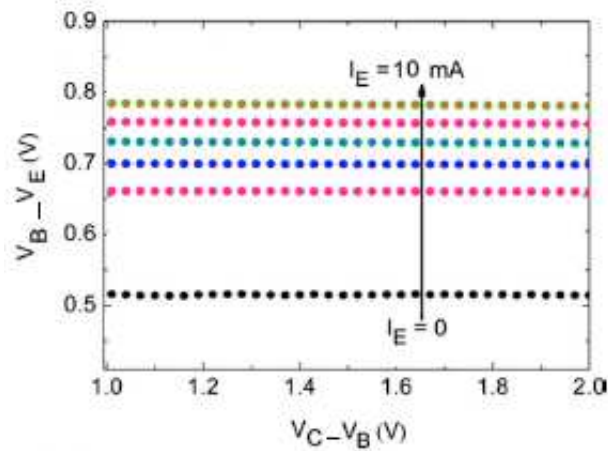


Figura 3.19: Comportamento de caráter metálico da base dos dispositivos construídos neste trabalho. A espessura da camada de base foi de ~ 100 nm e a espessura da camada do emissor foi de ~ 40 nm.

para um dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, mas esse gráfico deveria estar no primeiro quadrante. A princípio imaginava-se que o dispositivo estaria apenas fora de sua faixa de operação, e que ajustando-se a tensão entre coletor e emissor o dispositivo poderia funcionar corretamente. Várias amostras foram construídas com espessuras de base variando de ~ 30 nm até ~ 100 nm na tentativa de encontrar o melhor ajuste entre emissor e coletor, no entanto, todas as mostras degradavam para valores acima de 10 V. Esta característica (emissor comum) é observada na maior parte dos dispositivos construídos com espessura de base variando de ~ 30 nm até ~ 100 nm.

Como não se obteve ganho no modo emissor comum, algumas mudanças no dispositivo foram efetuadas (camada de base e emissor), na tentativa de melhorar o funcionamento do transistor: A camada de base que anteriormente era de ~ 100 nm, passou para uma espessura maior. Foram experimentados valores que variaram de ~ 120 nm até ~ 230 nm. Também foi depositada por evaporação térmica uma fina camada de V_2O_5 ($\sim 2,5$ nm), sobre a camada emissora, objetivando melhorar o processo de injeção de portadores de carga para dentro base [44, 45, 108, 122]. O acréscimo na espessura da camada de base teve como objetivo aumentar as tensões entre o emissor e coletor, bem como a corrente da base. Vários dispositivos foram construídos e os resultados referentes às suas medidas são mostrados a seguir.

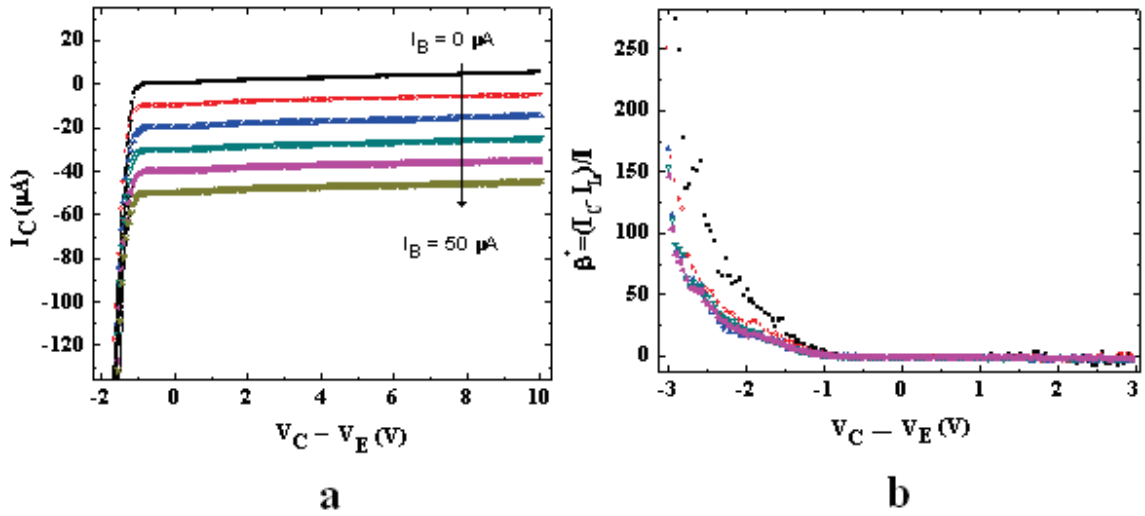


Figura 3.20: a) curva característica de um transistor $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, operando em modo emissor comum, com injeção de corrente. b) ajuste linear mostrando o ganho de corrente em modo emissor comum. As espessuras das camadas de base e emissor são ~ 100 nm e ~ 40 nm respectivamente.

3.6 Alteração No Dispositivo

Como os dispositivos não funcionaram em modo emissor comum, algumas mudanças foram realizadas, na tentativa de obter ganho nesse modo de operação. Foi depositada uma fina camada de V_2O_5 ($\sim 2,5$ nm), com o intuito de melhorar a injeção de portadores. A espessura da camada de base que antes era de base de ~ 100 nm passou para ~ 200 nm, foram testados valores de espessuras entre ~ 80 nm a ~ 230 nm. O motivo inicial foi investigar o comportamento das curvas em modo emissor comum, para valores maiores de V_{CE} em relação aos valores que já se vinha praticando. A alteração do dispositivo bem como os valores de espessura para cada camada pode ser verificado na figura 3.21.

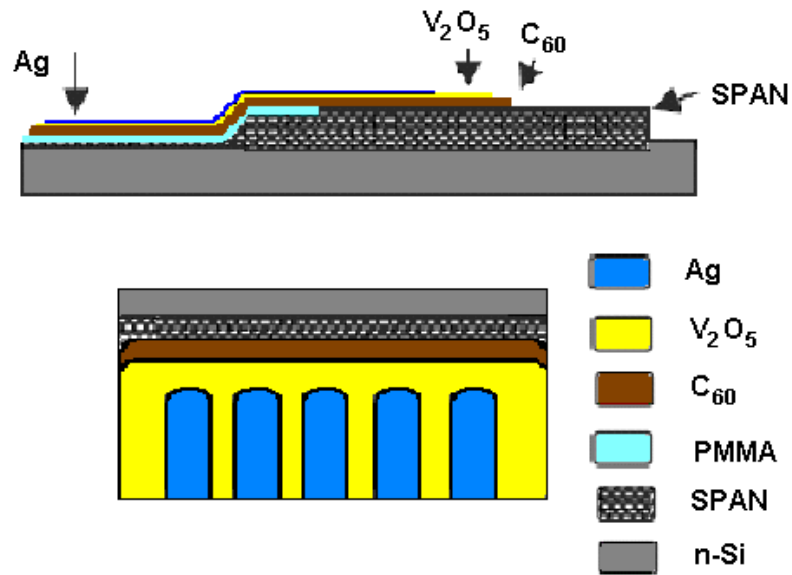


Figura 3.21: Estrutura do dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$. As espessuras das camadas de base e emissor são ~ 200 nm e ~ 40 nm respectivamente e V_2O_5 de $\sim 2,5$ nm.

3.7 Medidas Elétricas em Transistores Híbridos na Configuração $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$

3.7.1 Medidas de Corrente versus Tensão a Dois Terminais

Medidas elétricas a dois e três terminais foram realizadas no dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$ para investigar o comportamento das barreiras, faixa de operação, tipo de base bem como o ganho associado ao modo base e emissor comum.

As medidas elétricas executadas nesses dispositivos foram exatamente iguais às anteriores e a figura 3.22 (a), representa os resultados de medidas para a interface $n - Si$ (coletor) e $SPAN$ (base).

Percebe-se através da figura 3.22 (a), que para valores negativos de $(V_C - V_B)$, elétrons são injetados com grande facilidade para dentro da base (modo direto), e no modo reverso a $SPAN$ não consegue injetar elétrons no silício, conforme já discutido. Logo a resposta obtida nesse caso é retificadora como esperado em um diodo, a espessura

da camada de base $SPAN$ utilizada nesse dispositivo foi de 200 nm. A figura 3.22 (b), mostra o dispositivo operando na configuração emissor ($Ag/V_2O_5/C_{60}$) e a base ($SPAN$), em que o emissor é aterrado. As camadas do emissor e V_2O_5 têm espessuras de 40 nm e 2,5 nm respectivamente. A última medida a dois terminais foi entre emissor, que é composto pela estrutura ($Ag/V_2O_5/C_{60}$), e o coletor $n - Si/Ga : In$ (ver figura 3.23). A base que está entre o coletor e emissor permanece desligada.

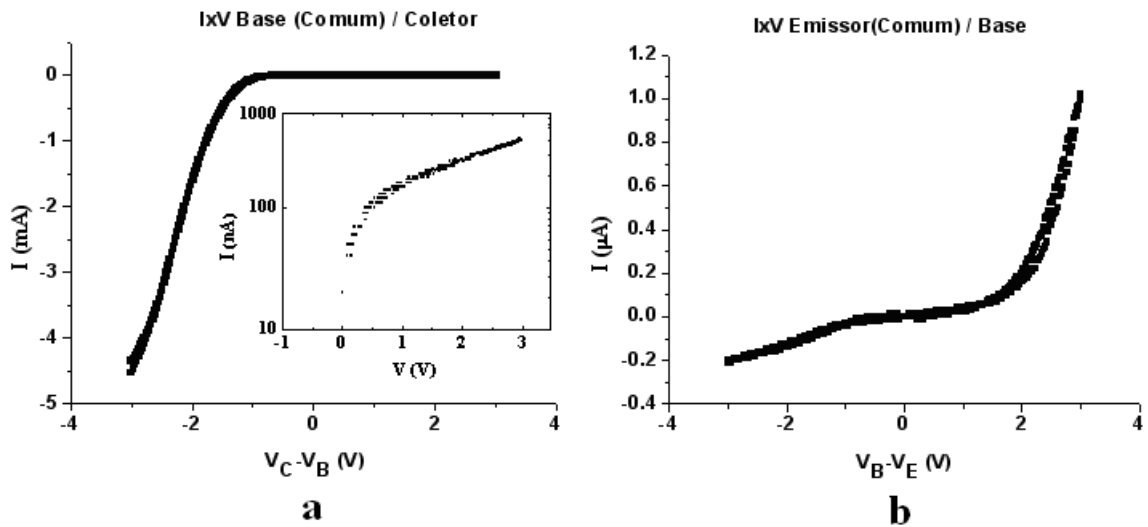


Figura 3.22: Medidas elétricas realizadas a dois terminais no dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$: a) curva característica da corrente versus tensão ($V_C - V_B$), o coletor é o $n - Si/Ga : In$ e base é $SPAN$ que está ligada ao terminal comum. A figura menor (interna), representa a variação da parte positiva da tensão. b) curva característica da corrente versus tensão ($V_B - V_E$), onde a base é $SPAN$ e o emissor é formado pela interface $Ag/V_2O_5/C_{60}$, com o emissor (C_{60}) ligado ao terminal comum. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 de $\sim 2,5$ nm.

A resposta obtida é retificadora, a figura 3.23 representa a medida entre emissor $Ag/V_2O_5/C_{60}$ e coletor $n - Si$. A camada da base $SPAN$ entre os dois eletrodos permaneceu desligada e o eletrodo ligado ao terminal comum é o emissor C_{60} . Para valores negativos de $V_C - V_E$, elétrons estão sendo transferido do Si para o C_{60} e para valores positivos de $V_C - V_E$ existe uma barreira do C_{60} para o Si , oferecendo resistência ao fluxo de elétrons. As camadas do emissor e V_2O_5 têm espessuras de ~ 40 nm e $\sim 2,5$ nm respectivamente.

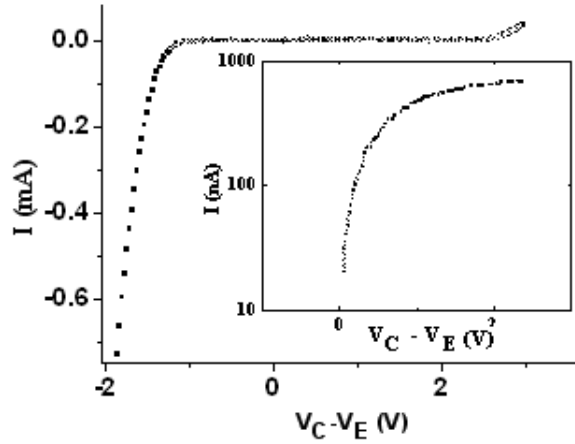


Figura 3.23: Medida elétricas realizadas a dois terminais no dispositivo $Ag/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, mostrando a curva característica da corrente versus tensão ($V_C - V_E$). O emissor é formado pela interface $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN$ e coletor $n - Si/Ga : In$, sendo o emissor ligado ao terminal comum. A figura menor (interna), representa a variação da parte positiva da tensão. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 de $\sim 2,5$ nm.

3.7.2 Transistor Operando em Modo Base Comum

Para realizar essas medidas aterrmos a base comum e o funcionamento pode ser entendido da seguinte maneira: para uma determinada corrente de emissor I_E , varia-se a tensão entre base e coletor ($V_B - V_C$) de forma a modular a corrente através do coletor I_C . A curva característica do dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, operando no modo base comum é, então, dada por I_C versus ($V_C - V_B$), para diferentes I_E , ver gráfico 3.24 (a). O ganho no modo base comum é a razão entre a corrente de coletor e a corrente de emissor (ver gráfico 3.24 (b)), que nesse caso foi de 0,87. Para esse dispositivo a camada da base foi de ~ 200 nm, a camada do emissor de ~ 40 nm e a camada de V_2O_5 de $\sim 2,5$ nm.

Ainda no modo base comum, fazendo ($V_B - V_E$) versus ($V_C - V_B$), todos os dispositivos revelaram um caráter de base metálica (figura 3.25), para um dado intervalo de ($V_C - V_B$) que para esse caso foi (0 a 2,5 V), podendo chegar até 3,0 V. A partir dos dados experimentais da figura 3.25, podemos verificar que

$\partial(V_B - V_E)/\partial(V_C - V_B) \cong 0$ e esse resultado pode ser usado para distinguir os transistores de base metálicas (*MBTs*) dos transistores de base permeáveis (*PBTs*).

No entanto para valores de $(V_C - V_B)$ compreendidos entre (2,5 a 5,5 V), os dispositivos iniciam uma transição para o caráter de base permeável, resultado que pode ser visto na figura 3.26, se fizermos $\partial(V_B - V_E)/\partial(V_C - V_B)$. Vemos que a derivada é maior que zero, embora menor que o valor máximo que é 1, situação em que a base seria totalmente permeável.

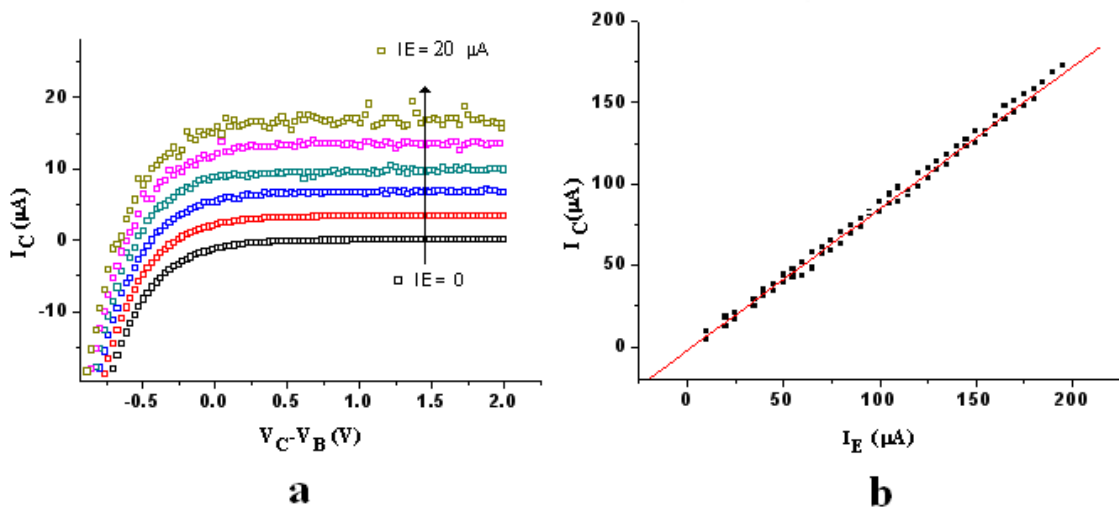


Figura 3.24: a) curva característica de um transistor *Ag/V₂O₅/C₆₀/SPAN/n – Si/Ga : In*, operando em modo base comum, com injeção de corrente. b) ajuste linear mostrando o ganho de corrente no modo base comum, que para esse dispositivo foi de 0,87. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 de $\sim 2,5$ nm.

3.7.3 Transistor Operando em Modo Emissor Comum

Para as medidas em modo emissor comum, o terminal comum é o emissor, e para uma determinada corrente de base, varia-se a tensão entre emissor e coletor modulando-se a corrente que chega do coletor. A curva característica em modo emissor comum é conseguida fazendo-se I_C versus $(V_C - V_E)$, para um conjunto de valores de corrente de base I_B , figura 3.27 (a).

As espessuras das camadas são as mesmas já comentadas anteriormente. O

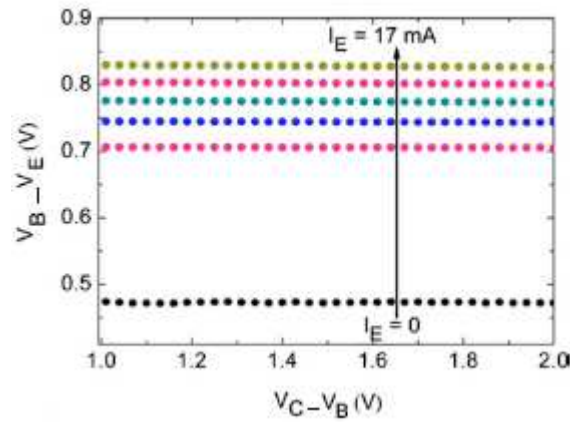


Figura 3.25: Medida elétrica de $(V_B - V_E)$ versus $(V_C - V_B)$ para vários I_E , revelando o caráter metálico da base nos dispositivos construídos. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm.

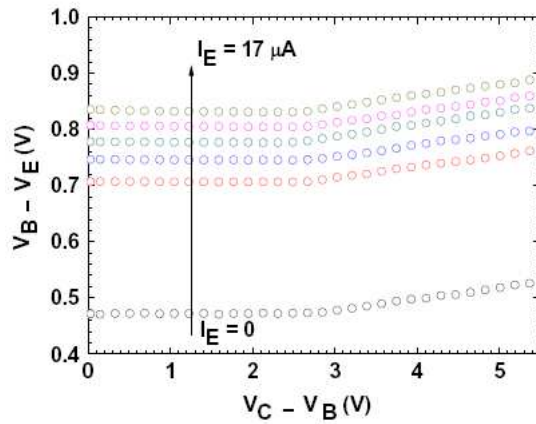


Figura 3.26: Medida elétrica de $(V_B - V_E)$ versus $(V_C - V_B)$ para vários I_E , revelando o caráter metálico da base de 0 V até 2,5 V e a partir deste, o comportamento é de base permeável até 5,5 V. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm

ganho de corrente em modo emissor comum (figura 3.27 (b)) para o intervalo de tensão entre 1 V a 5 V se manteve constante, em torno de 7,5. Foram construídas 12 amostras e essa característica no modo emissor comum, bem como no modo base comum, foi observada em 10 dos dispositivos estudados.

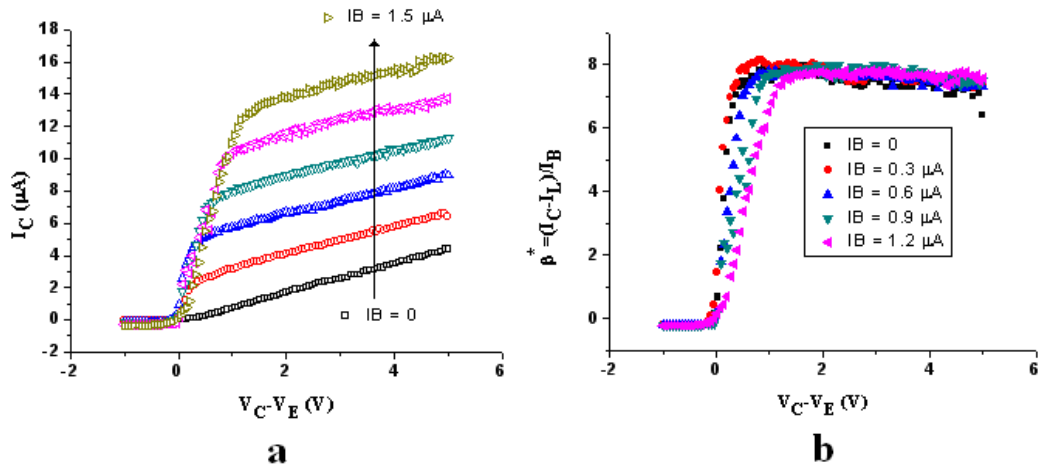


Figura 3.27: a) curva característica de um transistor $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, operando em modo emissor comum, com injeção de corrente, b) ganho de corrente no modo emissor. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 foi de $\sim 2,5$ nm.

3.7.4 Medidas de Variação de Espessura da Camada de Base

Devido às mudanças ocorridas no dispositivo, houve ganho em modo emissor comum, mostrando que o dispositivo está funcionando como um transistor. As medidas apresentadas a seguir foram feitas para investigar a influência que a base exerce sobre o ganho no modo emissor comum. Então o que se fez foi contruir amostras com valores de espessura de base menores e maiores do que se vinha fazendo (~ 200 nm).

Os valores de espessuras da camada de base utilizados para comparação foram ~ 150 nm e ~ 250 nm e feita a sua caracterização. O dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$ com espessura de base de ~ 150 nm, nos modos base comum e emissor comum, podem ser vistas nas figuras 3.28 (a) e 3.28 (b), respectivamente.

No modo base comum o ganho de corrente foi de $\alpha = 0,8$ e pela equação 1.11 é possível estimar o ganho em modo emissor comum β^* ficando próximo de 4, resultado que pode ser comprovado através da figura 3.29.

Muito embora o ganho em modo emissor comum apresente um comportamento bastante ruidoso se comparado aos resultados obtidos para espessura da camada base de ~ 200 nm, o gráfico preserva a estabilidade do ganho para um $(V_C - V_E)$

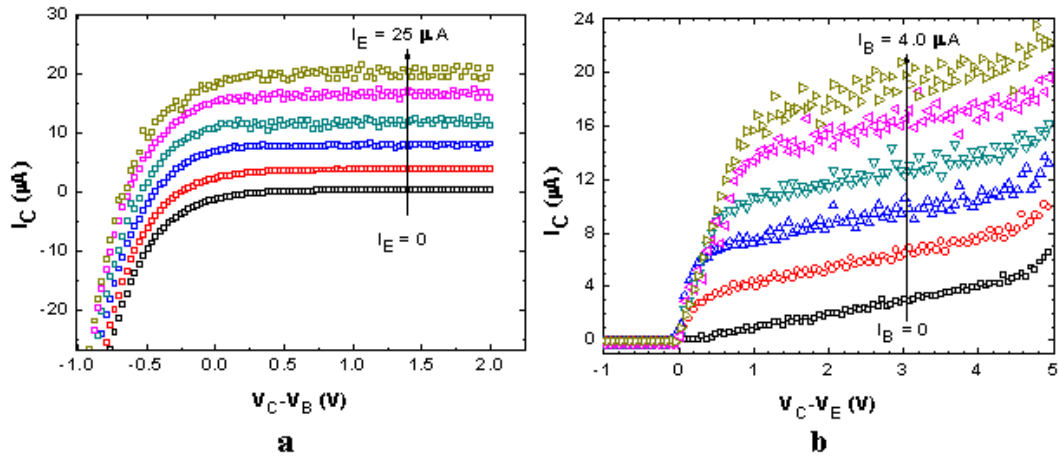


Figura 3.28: Curva característica do dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$. a) curva característica de um transistor, operando em modo base comum, b) curva característica no modo emissor comum. A espessura da camada de base nesse dispositivo foi de ~ 150 nm, para a camada do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 de $\sim 2,5$ nm. Para esse dispositivo o ganho β^* foi de ~ 4 .

compreendido entre (1 e 3 V) e, para valores acima desse intervalo, o ganho decresce com o aumento de $(V_C - V_E)$.

De um modo geral a curva característica em modo emissor comum (figura 3.28 (b)), apresenta grande similaridade em relação aos melhores resultados obtidos até o momento. No entanto, para valores de $(V_C - V_E)$ maiores que 4,5 V, surge grande corrente de fuga. Ainda no gráfico em modo emissor comum, percebe-se que as curvas estão bastante ruidosas, na medida em que a corrente de base I_B aumenta.

Os resultados a seguir, são referentes aos dispositivos construídos com espessura de base de ~ 250 nm. As curvas características para o dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, nos modos base comum e emissor comum, podem ser visualizadas através das figuras 3.30 (a) e 3.30 (b), respectivamente.

No modo base comum (figura 3.30 (a)), observa-se que não existe valor de saturação para a corrente de coletor I_C , que cresce com o aumento de $(V_C - V_B)$. O dispositivo apresenta alta fuga, que pode ser comprovada verificando a grande corrente de coletor para a corrente de base nula. No modo emissor conforme a figura 3.30 (b), também não existe valor de saturação para a corrente de coletor I_C e, na medida que se varia a corrente de base I_B , há pouca modulação no emissor. O ganho

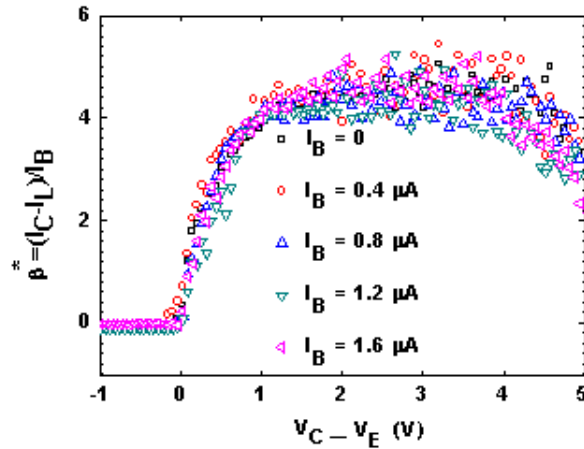


Figura 3.29: Ganho em modo emissor comum para o dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$. As espessuras para as camadas de base, emissor e V_2O_5 , são respectivamente: ~ 150 nm, ~ 40 nm e $\sim 2,5$ nm. O ganho β^* para essa espessura de base foi de ~ 4 .

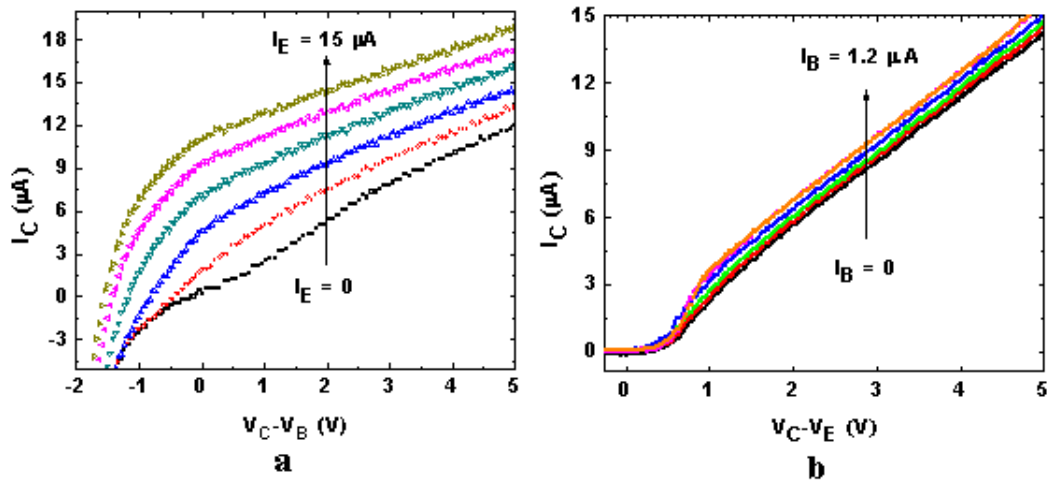


Figura 3.30: a) curva característica de um transistor $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, operando em modo base comum, b) curva característica no modo emissor comum. A espessura da camada de base foi de ~ 250 nm, emissor ~ 40 nm e V_2O_5 de $\sim 2,5$ nm.

no modo emissor comum (ver figura 3.31), não se apresentou constante, com apenas um pico para um $(V_C - V_E)$ em torno de 0,5 V. Para valores maiores de $(V_C - V_E)$, o ganho deixa de existir. Percebe-se ainda uma forte dependência do ganho β^* com a corrente de base I_B , para um dado $(V_C - V_E)$.

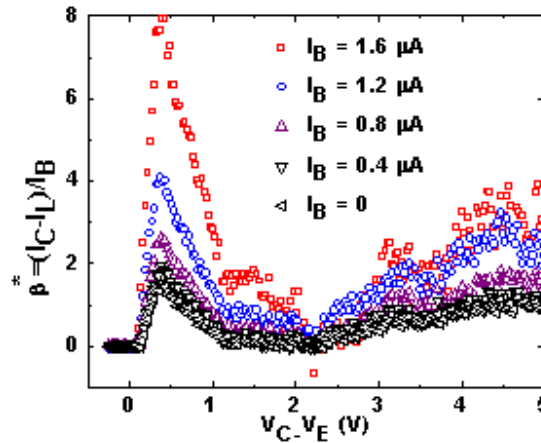


Figura 3.31: Ganho em modo emissor comum do dispositivo *Ag/V₂O₅/C₆₀/SPAN/n – Si/Ga : In*. A espessura da camada de base foi de ~ 250 nm, emissor ~ 40 nm e V_2O_5 de $\sim 2,5$ nm.

3.7.5 Medidas em Corrente Alternada

Medidas em modo AC foram feitas com a finalidade de verificar para qual faixa de frequência que o circuito contendo o dispositivo (*Ag/V₂O₅/C₆₀/SPAN/n – Si/Ga : In*) opera. A medida refere-se ao ganho de tensão como função da frequência e para realizar essa medida, foi construído um circuito elétrico, cujo diagrama pode ser visualizado na figura 3.32. O transistor Q_1 está configurado no modo emissor comum, os componentes que polarizam a base desse transistor são uma fonte de corrente E_1 fixada em $1 \mu A$ e o resistor R_1 de $100 k \Omega$, que ajusta a tensão na base do transistor. O capacitor C_1 de $0,1 \mu F$ retira as componentes DC provenientes do gerador de funções. Ainda conectado à base do transistor tem-se o gerador de funções, que determina a forma, amplitude e frequência do sinal aplicados. O resistor R_2 de 50Ω em paralelo com o gerador garante o casamento da impedância de entrada do circuito. A polarização do emissor é feita através de uma fonte de tensão E_2 , fixada em $-5 V$ e um capacitor C_2 de $0,1 \mu F$, cuja finalidade é garantir o aterramento do

emissor para sinais alternados. No coletor do transistor está ligado um osciloscópio que fará o registro do sinal na saída do transistor. Os equipamentos utilizados nessa medida foram um analisador de parâmetros da Agilent 4155, um osciloscópio LeCroy LT 584 1 G Hz 4 canais e um gerador de funções Agilent E4432B (1 Hz - 3 G Hz).

Aplicando-se na base do transistor Q_1 (figura 3.32), um sinal AC de amplitude constante, pode-se determinar o ganho do dispositivo dividindo-se a tensão do coletor do transistor, pela tensão da base do transistor, para uma dada frequência.

A figura 3.33(a) mostra um sinal AC de 2 k Hz e amplitude 0,4 V, aplicado à base do transistor e sua resposta pode ser vista no coletor do transistor (figura 3.33) (b). A amplitude do sinal na base foi de 0,4 V, enquanto que na saída foi obtido uma amplitude de 3,6 V, conseqüentemente um fator de amplificação em tensão de 9.

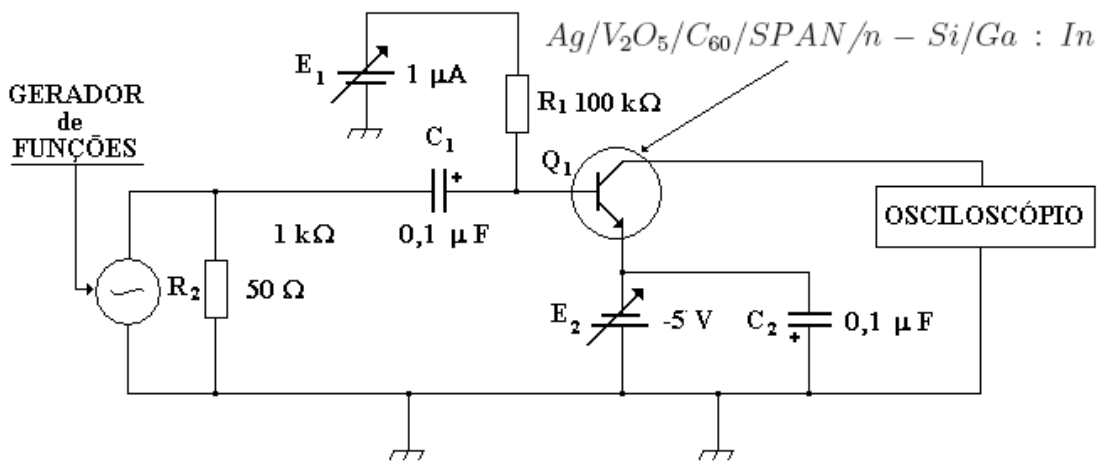


Figura 3.32: Diagrama elétrico para caracterização do circuito contendo o dispositivo $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$, em modo corrente alternada. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 foi de $\sim 2,5$ nm.

Para determinar a frequência de corte do circuito, de forma análoga, verificou-se para qual frequência de entrada, de amplitude (V_I), teremos na saída (V_S) a condição ($V_I/\sqrt{2}$), resultado que pode ser visto na figura 3.34 (b), o ganho nessa frequência foi de ~ 6 .

O ganho unitário do circuito em tensão, fator importante na caracterização de transistores operando em modo AC, foi determinado verificando para qual frequência de entrada de amplitude (V_I), teremos na saída (V_S), a condição ($V_I = V_S$) (figura 3.35) (b).

Para investigar até qual frequência o circuito responde, ou seja, qual a máxima frequência aplicada na entrada do circuito, verifica-se na saída um sinal que preserve alguma característica do sinal de entrada. Foi verificado que o sistema responde até aproximadamente 170 k Hz (figura 3.36 (b)).

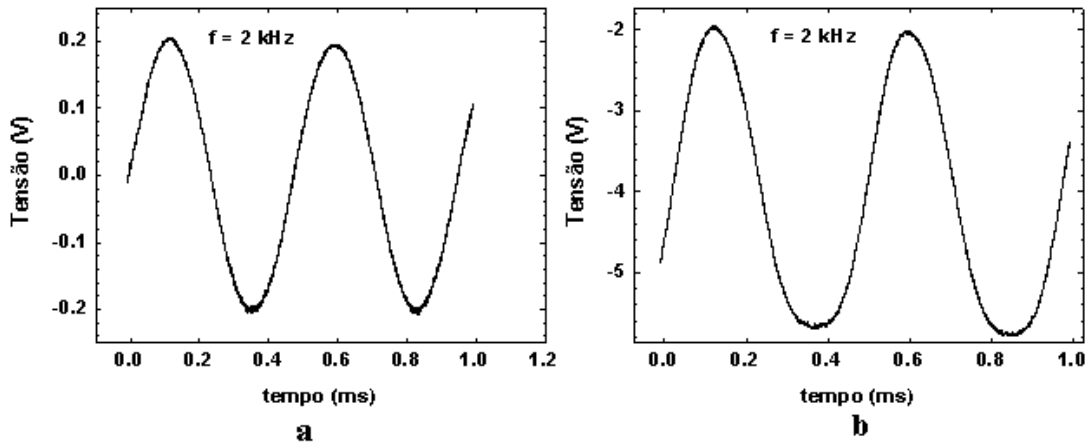


Figura 3.33: a) Sinal senoidal de 2 k Hz aplicado na base do dispositivo ($Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$), amplitude do sinal 0,4 V. b) Resposta no coletor com amplitude de 3,6 V. O ganho em tensão para essa frequência foi de ~ 9 . A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 foi de $\sim 2,5$ nm.

Os resultados decorrentes destas medidas estão apresentados no gráfico de Bode (figura 3.37), que consiste em repetir o processo anterior para várias frequências do sinal aplicado na base do transistor. O ganho em tensão do circuito para a primeira frequência medida ($f_O = 2$ kHz), permaneceu menor que 10. A frequência de corte (f_C) do circuito medido variou de 28 k Hz a 34 k Hz, dependendo do dispositivo (figura 3.37 (a) e (b)). Ainda na mesma figura, pode-se verificar que o ganho unitário de tensão (f_T), foi para uma frequência de aproximadamente 130 k Hz.

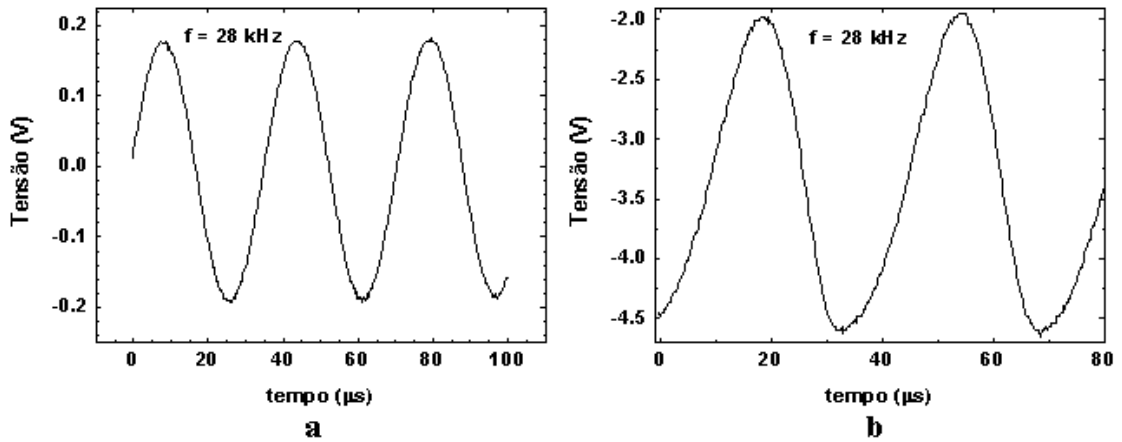


Figura 3.34: a) Sinal senoidal de 28 kHz aplicado na base do dispositivo ($Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$), amplitude do sinal 0,4 V. b) Resposta no coletor com amplitude de 2,5 V. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 foi de $\sim 2,5$ nm. O ganho em tensão para essa frequência foi de ~ 6 .

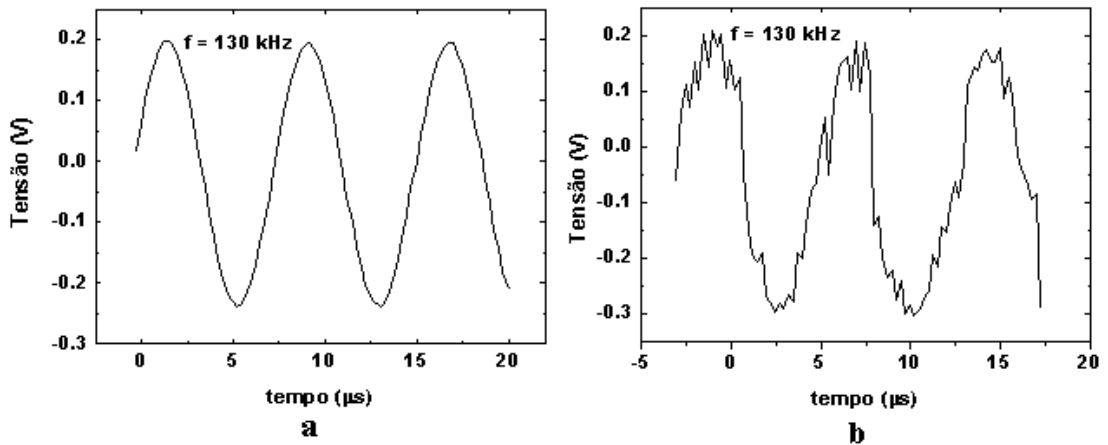


Figura 3.35: a) Sinal senoidal de 130 kHz aplicado na base do dispositivo ($Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$), amplitude do sinal 0,4 V. b) Resposta no coletor com amplitude de 0,5 V. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 foi de $\sim 2,5$ nm.

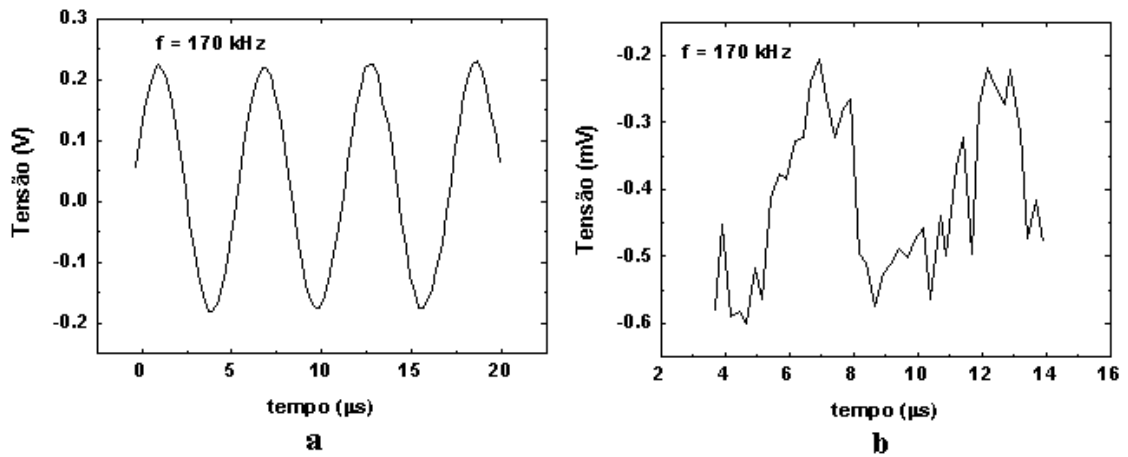


Figura 3.36: a) Sinal senoidal de 170 k Hz aplicado na base do dispositivo ($Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$), amplitude do sinal 0,4 V. b) Resposta no coletor com amplitude de $\sim 0,35$ mV. A espessura da camada de base foi de ~ 200 nm, do emissor ~ 40 nm e V_2O_5 foi de $\sim 2,5$ nm.

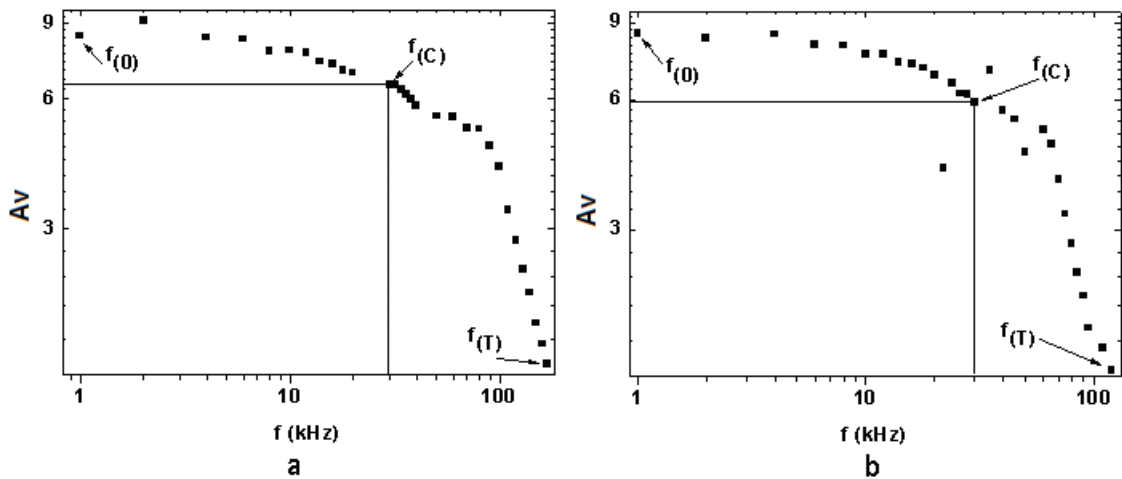


Figura 3.37: As figuras (a) e (b) representam o diagrama de Bode do circuito para dois dispositivos construídos na estrutura $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si_n/Ga : In$. Onde: (f_0) representa o ganho na frequência inicial da medida, (f_C) o ganho na frequência de corte do circuito e (f_T) ganho unitário do circuito (f_T).

Capítulo 4

Discussão dos Resultados e Conclusão

4.1 Deposição e Medidas de Resistência nos Filmes de *SPAN*

A técnica utilizada para deposição dos filmes produzidos neste trabalho, permitiu fazer filmes de boa aderência nos substratos, altamente reprodutivos. Quanto à morfologia dos filmes, se mostraram bastante homogêneos para espessuras de até ~ 100 nm, como pode ser observado na figura 3.4. Na medida que se aumenta a espessura do filme e conseqüentemente sua rugosidade superficial, há formação de grãos em determinadas regiões, e o filme cresce em torno dessas regiões isoladas (figuras 3.6). Esse comportamento é usualmente observado nos filmes metálicos mas também em polímeros [133, 134, 135, 141]. Como a espessura da camada da base é crítica, é necessário controlar com rigor o momento da retirada dos filmes da solução. Mesmo para os filmes com espessuras ~ 200 nm, a microscopia de força atômica 3.7, mostrou que esses filmes continuam planos, sofrendo uma variação máxima de 88 nm. A partir dos dados experimentais obtidos da figura 3.3, que representa a dependência da espessura dos filmes de *SPAN* como função do tempo, pode-se encontrar a taxa com que o filme se deposita sobre o substrato de *Si* (1,2 nm/h), garantindo alta reprodutibilidade bem como filmes altamente planares. Medidas de resistência elétrica foram feitas em amostras que variaram sua espessura de ~ 40 nm a ~ 250 nm. O valor de espessura para a camada de base que apresentou o maior ganho em modo

emissor comum foi de ~ 200 nm.

4.2 Medidas Eléctricas nos Diodos

4.2.1 Retificação nos Diodos

A retificação nos diodos construídos neste trabalho foi da ordem de 10^2 , baixa se comparado com os valores encontrados na literatura que pode chegar a 6×10^4 e operando à tensões próximas de 2 V [136, 137]. O baixo fator de retificação pode ser atribuído a corrente de fuga presente em todos os diodos construídos nesse trabalho. A corrente de fuga pode ser originada da deposição indesejada de SPAN nas laterais da amostra. O valor do coeficiente (n), fator de idealidade encontrado pela extrapolação dos dados experimentais da figura 3.13, que para esse caso foi de 1,327, revelou que o tipo de transporte nos diodos orgânicos produzidos nesse trabalho é preponderantemente por emissão termiônica. No entanto como o valor para o coeficiente (n) ultrapassou a unidade, condição ideal para um diodo cujo transporte se dá por emissão termiônica, a diferença é atribuída à presença de outro mecanismo de transporte (recombinação), [132].

4.2.2 Altura de Barreira nos Diodos

Nas medidas de altura de barreira, tanto o método de I por V , como o método C por V , expressaram valores médios próximos de 1 e V, o que está em acordo com valores encontrados na literatura [136, 137, 138] e são fortemente dependentes dos materiais utilizados.

4.3 Medidas Eléctricas em Transistores na Configuração $Ag/V_2O_5/C_{60}/SPAN/n - Si/Ga : In$

4.3.1 Medidas de Base Comum

Pôde-se verificar nas curvas características em modo base comum, para diferentes valores de corrente de emissor I_E (figura 3.24 (a)), que para valores positivos de tensão entre coletor e base ($V_C - V_B$), cargas negativas estão sendo transferidas do

emissor para o coletor. Para valores negativos de tensão entre coletor e base ($V_C - V_B$), elétrons estão sendo transferidos do coletor para a base, através da barreira Schottky. O ganho de corrente α , pode ser conseguido plotando-se o gráfico de I_C versus I_E , na melhor das condições foi de 0,87 (figura 3.24 (b)), o que indica uma reflexão baixa na interface base coletor. Ainda no modo base comum o gráfico de $V_B - V_E$ versus $V_C - V_B$, revelou o caráter da base metálica dos dispositivos construídos nesse trabalho (figura 3.25). Como $\partial(V_B - V_E)/\partial(V_C - V_B) = 0$ para I_E constante, concluímos que o dispositivo estudado apresenta caráter de transistor de base metálica, para um intervalo de $(V_C - V_B)$ compreendido entre 0 - 2,5 V. Para valores acima 2,5 V até 5 V, a base deixa de blindar totalmente o campo, pois $\partial(V_B - V_E)/\partial(V_C - V_B) \neq 0$ e o comportamento da base se mostra parcialmente permeável, resultado que pode ser visto na figura 3.26.

4.3.2 Medidas de Emissor Comum

Os valores de ganho de corrente em modo emissor comum (β^*), se mostraram promissores, tendo em vista que não há relatos na literatura de um dispositivo orgânico ou inorgânico de base metálica com ganho maior que a unidade. Muito embora o ganho foi menor que 10, esse valor se manteve estável para um intervalo grande de tensão (0,5 V a 5 V) entre coletor e emissor. O ganho também se mostrou extremamente dependente das características da base, bem como da camada de V_2O_5 . O óxido melhorou a injeção dos portadores de carga na camada emissora e seu valor de espessura otimizado ficou em 2,5 nm. Tanto para valores abaixo quanto acima de $\sim 2,5$ nm de V_2O_5 , o ganho em modo emissor comum decresce. Muito embora não se saiba ao certo a estrutura do V_2O_5 após sua deposição, uma vez que seus estados de oxidação são +5, +4, +3 + 2, é provável que após a evaporação sua estequiometria bem como seus estados de oxidação sejam alterados [44]. Os dispositivos relatados na literatura, orgânicos ou inorgânicos apresentam grande dependência do ganho em modo emissor comum em relação a V_{CE} . Os melhores resultados reportados na literatura em termos de estabilidade do ganho no modo emissor comum, foram apresentados por Feng et al [107], onde o dispositivo mostrou ganho estável para valores de V_{CE} entre 0,5 V a 1,5 V e Serbena et al [139]. Embora o ganho foi apenas ~ 2 , suas características elétricas se mostraram bastante estáveis.

4.3.3 Medidas de Variação de Espessura da Camada de Base

Os dispositivos com ~ 150 nm de espessura de base são eletricamente estáveis, muito embora as medidas eléctricas mostrem um ruído bastante pronunciado, conforme pode-se ver nas figuras 3.28 (b) e 3.29. O entendimento do menor ganho no modo base comum (α) e também do ganho reduzido no modo emissor comum (β^*) nesse caso não é fácil, uma vez que a literatura[1, 6, 44, 45, 119, 94, 102, 109, 110, 111] nos mostra que espessuras menores deveriam nos levar a α mais próximos de 1 e conseqüentemente grandes β^* . A altura da barreira formada pela interface SPAN /n – Si é do tipo Schottky e depende da espessura da camada de SPAN, sendo maior no caso de camadas espessas, que corresponderia a um deslocamento dos níveis de energia da SPAN, favorecendo a injeção de portadores minoritários no emissor, o que reduz α e conseqüentemente β^* . Os dispositivos com ~ 250 nm de espessura de base são altamente instáveis do ponto de vista eléctrico. O ganho está concentrado em uma pequena faixa de ($V_C - V_E$) e fortemente dependentes da corrente de base, portanto sem aplicações práticas (figura 3.31). Na figura 3.27 (b) percebe-se que o ganho β^* revela um patamar para $V_C - V_E$ entre 1 e 5 V e que não depende da corrente de base para valores de I_B até $1,2 \mu A$. A constância do valor de β^* sugere que o dispositivo possui aplicações práticas pois reduz a deformação do sinal durante o procedimento de amplificação e modulação. Muito embora os dispositivos operem em sua forma otimizada para uma espessura da camada de base de ~ 200 nm, ao se calcular o menor livre caminho médio do elétron para dentro da base de SPAN, foi suposto que a maior parte dos elétrons estão passando através dos orifícios presentes na amostras (figuras 3.6 e 3.7), dessa forma para efeito dos cálculos utiliza-se o valor da espessura do filme como sendo ~ 100 nm. O menor livre caminho médio então foi de ~ 718 nm

4.3.4 Medidas em Corrente Alternada

O resultado do estudo em AC, revelou que o transistor pode operar com ganho de corrente em sinais alternados. O dispositivo opera em amplificação máxima ($\beta^* \approx 6$), até uma frequência de aproximadamente 28 k Hz. O ganho β^* se manteve maior do que 1 para uma frequência próxima de 130 k Hz e opera à uma frequência máxima de 190 k Hz e, a partir dessa frequência, não é possível distinguir o sinal na saída devido ao ruído.

4.4 Conclusão

Os filmes de *SPAN* construídos nesse trabalho são de alta qualidade e aderência nos substratos, sendo possível fazer diodos e transistores com aplicação prática. Os transistores de caráter de base metálica aqui reportados, combinam ganho de corrente, reprodutibilidade e fabricação direta utilizando equipamentos e técnicas de baixo custo. Além disso, o dispositivo pode ser construído à temperatura ambiente e os filmes crescidos sobre vários substratos. Os portadores majoritários nos dispositivos desse trabalho são de elétrons, e pode-se mostrar que o uso de moléculas orgânicas, tanto C_{60} como camada emissora, quanto *SPAN* como camada de base nos transistores híbridos orgânico-inorgânico, funcionam via injeção de corrente. Tais fatos permitem concluir que esses dispositivos não são apenas possíveis, como também promissores.

4.5 Direcionamento Futuro

Sabe-se que o desempenho 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-se a relação entre a energia dos elétrons quentes e o livre caminho médio desses portadores dentro da base. A espessura da camada da base é crítica e tem um compromisso entre a necessidade de prevenir a ruptura dielétrica do material, o que significa bases espessas o suficiente, e as limitações impostas pelo livre caminho médio dos portadores. Nesse caso é importante investigar com profundidade as interfaces do dispositivo e para isso uma medida importante seria a espectroscopia de admitância. Outra medida importante que contribuiria para a melhor caracterização dos dispositivos contruídos nesse trabalho é verificar o ganho de corrente em modo AC. Essa análise permite caracterizar o dispositivo, excluindo o circuito externo de polarização, fornecendo informações apenas do dispositivo. Bases espessas, como é o caso dos dispositivos construídos nesse trabalho 200 nm (*SPAN*), o efeito da capacitância presente nas interfaces pode estar agindo sobre o desempenho dos dispositivos. Uma possibilidade de investigação, é verificar a relação entre a frequência com a área do contato e a frequência com a distância entre os contatos. Como a frequência varia com o inverso da capacitância e a capacitância é proporcional a área do contato, é possível verificar se existe e qual é essa dependência. Uma tentativa para reduzir a faixa de operação do dispositivo

seria construir bases menos resistivas. Foi demonstrado [140] que SPAN lavada com carbonato de propileno aumenta sua condutividade.

Ainda a estabilidade térmica em dispositivos comerciais é de grande importância, pois garantem seu bom desempenho. Para verificar a estabilidade do dispositivo quanto à temperatura, é importante fazer medidas variando a temperatura, para identificar sua faixa de operação em uso contínuo.

Apêndice

Artigos Publicados

APPLIED PHYSICS LETTERS 93, 053301 (2008)

Hybrid metal-base transistor with base of sulfonated polyaniline and fullerene emitter

Wilson J. da Silva,¹ Ivo A. Hümmelgen,^{1,a)} Regina M. Q. Mello,² and Dongge Ma³

¹*Group of Organic Optoelectronic Devices, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-990 Curitiba PR, Brazil*

²*Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba PR, Brazil*

³*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, People's Republic of China*

(Received 25 June 2008; accepted 15 July 2008; published online 4 August 2008)

We demonstrate hybrid vertical architecture transistors that operate like metal-base transistors, using *n*-type silicon as the collector, sulfonated polyaniline as the base, and C₆₀ fullerene as the emitter. Electrical measurements suggest that the sulfonated polyaniline base effectively screens the emitter from electric field variations occurring in the collector leading to the metal-base transistor behavior. These devices operate at low voltages and show common-emitter current gain equal to 8, which is independent of the base current up to values of $\sim 1.5 \mu\text{A}$ and constant at collector voltages between 1 and 5 V. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2967731]

Figura 4.1:

J Mater Sci: Mater Electron
DOI 10.1007/s10854-008-9645-x

Sulfonated polyaniline/n-type silicon junctions

Wilson J. da Silva · Ivo A. Hümmelgen ·
Regina M. Q. Mello

Received: 10 January 2008 / Accepted: 8 February 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract Sulfonated polyaniline thin films are deposited on n-type silicon substrates at a rate of 1.2 nm/h. The sulfonated polyaniline/n-Si junctions were characterized by current–voltage and capacitance–voltage measurements and present Schottky barrier behavior with an energy barrier ranging from 0.9 to 1.3 eV, depending on sulfonated polyaniline film thickness and method.

Figura 4.2:

Apêndice

Artigos Submetidos para Publicação

Artigo submetido para Applied Physics Letters - 2009

**Very High Magnetocurrent in Tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum-Based
Bipolar Charge Injection Devices**

Abd Yusoff, Wilson J. da Silva, José P. M. Serbena, Michelle S. Meruvia, Ivo A.
Hümmelgen¹

*Group of Organic Optoelectronic Devices, Departamento de Física, Universidade
Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-990 Curitiba PR, Brazil*

PACS: 73.40.Vz; 85.30.De; 85.40.Xx

¹ Corresponding author. E-mail: iah@fisica.ufpr.br. Phone/Fax: +55-41-3361 3645

Figura 4.3:

Bibliografia

Bibliografia

- [1] S. M. Resende., *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos* (Universitária FPE, 1996)
- [2] A. P. Malvino *Electronic Principles*, (McGraw-Hill, Inc, 1984)
- [3] T. F. Botgart Jr, *Dispositivos e Circuitos Eletrônicos v.1.*, (Makron Books, 2001)
- [4] A. S. Sedra, K. C. Smith, *Microelectronic Circuits 4^a ed*, (Saunders HBJ Publishers, 2000)
- [5] H. Lüth, *Metal-Semiconductor Junctions and Semiconductor Heterostructures em Surfaces and Interfaces*, (Springer-Verlag, Berlin, (1995)
- [6] R. Dalven, *Introduction to Applied Solid State Physics*, (Plenum Press, New York, 1981)
- [7] S. V. Canevarolo, *Ciência dos Polímeros* (Artliber, 2002)
- [8] R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers* (Chapman and Hall, 1994)
- [9] I. A. Campbell, *Introduction to Synthetic Polymers*(Oxford, 1994)
- [10] M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Physical Review B*, **64** 085201, (2001)
- [11] Pron, A.; Ronnou, P., *Progress in Polymers Science*, **27**, 135-190, (2002)
- [12] Su, W. P., Shrieffer, J. R. and Heeger, A. J., *Phys Rev. Lett.*, **42**, 169, (1979)
- [13] Y. Furukawa, *Electronic Spectra of Conjugated Polymers and Oligomers handbook of Electronic and Photonic Materials Device*, **8**,3003, (Academic Press, 2001)

- [14] W. R. Saleneck, J. L. Bredas, *Conjugated Polymers*, Solid State Communications, **82**, 31, (1994)
- [15] M. Pope, Ch. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, (Oxford University Press, 1999)
- [16] Richard D. MacCullough, Stephanie Tristram-Nagle, Shawn P. Williams, Renae D. Lowert and Manikandan Jayaramant, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4910-4911, (1993)
- [17] F. M. Nodari, *Propriedades Opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamada*, Dissertação de Mestrado, UFPR, (2002)
- [18] A. R. V. Benvenho, *Propriedades de Injeção e Transporte de Portadores de Carga no Poli(1,10-decanodióxi-2-metóxi-1,4-fenileno-1,2-vinileno-3,6-dimetóxi-1,2-vinileno-3-metóxi-1,4-fenileno)*, Dissertação de Mestrado, UFPR, (2001)
- [19] J. Yue, Z. H Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, A. G. Macdiarmid, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2665-71, (1991)
- [20] Mattoso, L. Henrique C. *Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados*, Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos (1993)
- [21] W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 2385, (1986)
- [22] X. L. Wei, Y. Z. Wang, S.M. Long, C. Bobeczko, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2545-55, (1996)
- [23] A. J. Epstein, *Insulator-Metal Transition and Metallic State in Conducting Polymers*, Vol. I (CRC Press, New York, 2007)
- [24] A. A. Karyakin, A. K. Strakhova, A. K. Yatsimirsky, *J. Electroanal. Chem.*, **371**, 259-265, (1994)
- [25] P. A. Kilmartin, G. A. Wright, *Synth. Met.*, **88**, 153-162, (1997)
- [26] J. Yue, A. J. Epstein., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, v.**112**, 1540-2, (1992)
- [27] M. Narasimhan, M. Hagler, V. Cammarata, M. Thakur., *App. Phys. Lett.*, **72**, 1063-5, (1998)

- [28] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley, *Nature* **318**, 162, (1985)
- [29] W. Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990)
- [30] M. S. Dresselhaus, G.Dresselhus, P.C.Eklund, (Cambridge University Press, 1999)
- [31] S. Roth, *One-Dimensional Metals*, (VCH Weinheim, 1995)
- [32] P. C. Eklund, A. M. Rao (Eds). *Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites*, (Springer, 1999)
- [33] K. Yoshino, X. H. Yin, K. Muro, S. Kiyomatsu, S. Morita, A. A. Zakhidov, et al., *Jpn. J. Appl. Phys* **32**, 357, (1993)
- [34] A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, et al, *Nature* **423**, 703, (1993)
- [35] J. Shinar, Z.V.Vardeny, Z.H.Kafafi, editors, *Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials*, (Marcel Dekker, 2002)
- [36] D. L. Lichtenberger, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman, L. D. Lamb., *Chem. Phys. Lett.*, **176**, 203, (1991)
- [37] J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke, I. V. Hertel., *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 159, (1992)
- [38] L. S. Wang, J. Conceicao, C. Jin, and R. E. Smalley, *Chem.Phys. Lett.*, **182**, 5, (1992).
- [39] J. J. Halls, *Photoconductive Properties of Conjugated Polymers*, tese de doutorado, (Cambridge, UK, 1997)
- [40] P. M Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diede, **113**, 1050, (1991)
- [41] 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)
- [42] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mat.*, **11**, 605, (1999)

- [43] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, (Pergamon, Oxford 1990)
- [44] M. Yi, S. Yu, C. Feng, T. Zhang, D. Ma, M.S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronic*, **8**, 311-316, (2007)
- [45] C. Feng, Yi. Mingdong, Yu. Shunyang, I.A. Hümmelgen, T. Zhang, D. Ma. , *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, 2037-2043, (2008)
- [46] Z. Deng, S. T. Lee, D. P. Webb, Y. C. Chan, and W. A. Gambling., *Synth. Met.*, **107**, 107, (1999)
- [47] L. Pietronero, *Synth. Metals*, **8**, 225, (1983)
- [48] Y. W. Park, A. Denenstien, C. K. Chiang, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Sol.State. Commun.*,**29**, 747, (1979)
- [49] H. Böttger and V. V. Bryksin, *Hopping Conduction in Solids*, (Akademie Verlag Berlin, 1985)
- [50] S. V. Novikov, *J.Polym. Sci*, **41**, 2584, (2003)
- [51] K. Kao and H. Hwang. *Electrical Transport in Solids, with particular reference to organic semiconductors*, (Pergamon Press, 1981)
- [52] A. Salleo, T. Vhen, A. Völlkel, Y. Wu, P. Liu, B. Ong, and R. Street., *Phys.Rev.*, B **70**, 115311, (2004)
- [53] M. S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, (John Wiley, 1981)
- [54] H. Sher and E. Montroll, *Phys.Rev.B*, **12**, 2455, (1975)
- [55] R. Marcus, *Ann.Rev.Phys. Chem.*, **15**, 155, (1964)
- [56] T. Holstein, *Annals of Physics*, **281**, 706, (1959)
- [57] D. Emin. *Adv. Phys.*, **24**, 305, (1975)
- [58] H. Nalwa, editor. *Handbook of Advanced Eletronic and Photonic Materials and Devices*, Academic Pres, 10 edition, Cap. **1**, 15 (2001)
- [59] M. Lampert, *Phys.Rev.*, **103**, 1648, (1956)

- [60] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vlegaar, *Applied Physics Letters*, **68**, 3308, (1996)
- [61] G. G. Mallianas, J. R. Salem, P. J. Brock, C. Scott, *Physical Review B* **58**, 13411, (1998)
- [62] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D* **3**, 151, (1970)
- [63] P. Davis, I. Campbell, and D. Smith, *J. Applied Physics*, **82**, 6319, (1997)
- [64] J. Simmons, Richard-shottky, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 967, (1965)
- [65] R. F. Bianchi. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, Tese Doutorado, USP, (2002)
- [66] E. H. Rhoderick e W. R. Frensley, *Properties of Junctions and Barriers em Device Physics*, Handbook on Semiconductors, vol. 4, (T. S. Moss, North Holland, 1993)
- [67] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (Seventh Edition, Wiley, 1996)
- [68] J. E. Lilienfeld, *U.S patent* **1**, 877, 140
- [69] J. Bardeen, W. H. Brattain, *Physical Review*, **74**, 230, (1948)
- [70] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.*, **28**, 435, (1949)
- [71] W. Shockley, *Proc. IRE*, **40**, 1365, (1952)
- [72] M. Atalla, D. Kahng, *IEEE Device Research Conference*, IEEE **ED-9**, 507, (1962)
- [73] M. Atalla, R. W. Soshea, *Solid State Electronics*, **6**, 245, (1963)
- [74] D. Geppert, *Proc. IRE*, **50**, 1527, (1962)
- [75] J. L. Moll, *IEEE Comparison of Hot Electron and Related Amplifiers*, *Transactions on Electron Devices*, **10**, 299, (1963)
- [76] J. Lindmayer, *Proceedings IEEE*, **52**, 1751, (1964)
- [77] J. A. Roth, C. L. Anderson, *Applied Physics Letters*, **31**, 689, (1977)
- [78] A. Deneuveille, M. H. Brodsky, *Thin Solid Films*, **55**, 137, (1978)

- [79] H. Ishiwara, K. Hikosaka, S. Furukawa, *Journal of Applied Physics*, **50**, 5302, (1979)
- [80] S. Saitoh, H. Ishiwara, S. Furukawa, *Applied Physics Letters*, **37**, 203, (1980)
- [81] J. C. Bean, J. M. Poate, *Applied Physics Letters*, **37**, 643, (1980)
- [82] K. K. Ng, *Complete Guide to Semiconductor Devices*, (Wiley Interscience, New Jersey, 2002)
- [83] E. Rosencher, S. Delage, Y. Campidelli, F. A. d'Avitaya, *Electronic Letters*, **20**, 762, (1984)
- [84] G. E. Derkits Jr., J. P. Harbison, J. Levko, D. M. Hwang, *Applied Physics Letters*, **48**, 1220 (1986)
- [85] P. A. Badoz, D. Bensahel, L. Guerin, C. Puissant, J. L. Regolini, *Applied Physics Letters*, **56**, 2307 (1990)
- [86] T. Kobayashi, H. Sakai, M. Tonouchi, *Electronic Letters*, **22**, 659 (1986)
- [87] H. Abe, F. Toda, M. Ogiwara, *IEEE Device Letters*, **14**, 100 (1993)
- [88] A. Pochettino, *Acad. Linei Rend*, **15**, 355, (1906)
- [89] M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem.Phys*, **38**, 2042, (1963)
- [90] J. H., Burroughes, C. A., Jones, R. H., Friend D., *Nature*, **335**, 8 137, (1988)
- [91] N. C., Greenham, R. H., Friend, *Sol. Stat. Phys*, **49**, 1, (1995)
- [92] Y. Yang, A. J. Heeger, *Nature*, **353**, 372-344, (1994)
- [93] J. Mc Elvain, M. Keshavarz, H.Wang, F.Wudl, A. J. Heeger, *Journal of Appl.Phys. Lett*, **81**, 6468, (1997)
- [94] M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Schwarza-cher, *Appl.Phys. Lett*, **84**, 3978, (2004)
- [95] K. Kudo, D. X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka, *Synthetic Metals*, **111**, 11 (2000)
- [96] K. Kudo, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka, *Thin Solid Films*, **393**, 362 (2001)

- [97] M. S. Meruvia, A. R. V. Benvenho, I. A. Hümmelgen, J. A. Gomez, C. F. O. Graeff, R. W. C. Li, L. H. J. M. C. Aguiar, J. Gruber, *Physica Status Solidi. A, Applied Research* v. **202**, n. 14, p. R158-R160, 2005.
- [98] S. Fujimoto, K. Nakayama, M. Yokoyama, *Applied Physics Letters*, **87**, 133503, (2005)
- [99] K. Nakayama, S. Fujimoto, M. Yokoyama, *Applied Physics Letters*, **88**, 153512 (2006)
- [100] Y. Chao, S. Yang, H. Meng, S. Horng, *Applied Physics Letters*, **87**, 233508, (2005)
- [101] M. Yi, S. Yu, D. Ma, C. Feng, T. Zhang, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Journal of Applied Physics*, **99**, 106102, 2006.
- [102] L. Rossi, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, W. Schwarzacher, A. A. Pasa, *J. App Phys*, **100**, 024504 , (2006)
- [103] C. Yang, T. Min, S. Sheng, M. Wu, *Applied Physics Letters*, **89**, 183511, (2006)
- [104] C. Feng, M. Yi, S. Yu, D. Ma, *Applied Physics Letters*, **88**, 203501, (2006)
- [105] J. Huang, M. Yi, D. Ma, I. A. Hümmelgen, *Applied Physics Letters*, **92**, 232111, (2008).
- [106] M. Yi, J. Huang, D. Ma, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, **9**, 539544, (2008)
- [107] C. Feng, M. YI, S. YU, I. A. Hümmelgen, T. ZHANG, D. MA, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, 20372043, (2008)
- [108] J. Huang, M. Yi, I. A. Hümmelgen, D. Ma, *Organic electronic, Organic Electronics*, **10**, 210, 2009.
- [109] M. Yi, S. Yu, D. Ma, C. Feng, T. Zhang, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Journal of Appl.Phys. Lett*, **99**, 106102, (2006)
- [110] M. Yi, S. Yu, C. Feng, T. Zhang, D. Ma, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, v. **8**, 311, (2007)

- [111] C. Feng, M. YI, S. YU, D. MA, T. ZHANG, M. S. MERUVIA, I. A. Hümmelgen, *Applied Physics Letters*, **88**, 203501, 2006.
- [112] C. Yang, T. Ou, S. Cheng, M. Wu, S. Lin, I. Chan, Y. Chan, *Appl.Phys. Lett*, **89**, 183511, (2006)
- [113] Herbert B. Michaelson, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4729, (1977)
- [114] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.W. Chu, Y. Yang, *Applied Physics Letters*, **88**, 073508, (2006)
- [115] C. E. T. White, H. Okamoto, *Phase Diagrams of Indium Alloys and their Engineering Applications, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams, 1st edition, ASM International, Materials, Park,OH, p.2*, (1992)
- [116] L. Echevoyen, L. E. Echevoyen, *Acc. Chem. Res.* **31**, 593, (1998)
- [117] N. Sato, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Phys.* **162**, 433, (1992)
- [118] M. Onoda, K. Yoshino, *Jpn.J.Appl. Phys.* **34** , 260-263, (1995)
- [119] M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Advanced functional materials*, vol. **16**, n4, 459-467, (2006)
- [120] C. R. Crowell and S. M. Sze, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 659, (1965)
- [121] E. Rosencher, P. A. Badoz, J. C. Pfister, F. A. d'Avitaya, G. Vicent, S. Delage, *Applied Physics Letters*, **49**, 271, (1986)
- [122] C. H. Yang, L. R. Huang, Y.K. Chih, W.C. Lin, F. J. Liu, T. L., *Polymer* **48**, 3237, (2007)
- [123] J. K. Meyer - *Introduction to Classical and Modern Optics* - (Prentice Hall, 1995)
- [124] S. Dimitrijević., *Understanding semiconductor devices*, (Oxford university, press, 2001)
- [125] K. D. Schroder. *Semiconductor material and device characterization third edition*, (John Wiley and sons, 2006)

- [126] J. P. M. Serbena, *Propriedades elétricas de blendas moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-2,1,3-bensotiadiazol e tris-(8-hidróxido quinilina) alumínio*, Dissertação de Mestrado, UFPR, (2005)
- [127] W. S. Huang, A.G. Macdiarmid, *Polymer*, **34**, 9, 1833-45, (1993)
- [128] D. S. Boudreaux, R. R. Chance, J. F. Wolf, L. W. Shacklette, J. L. Bredas, B. Themans, J. M. André, R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **85**, 8, 4584-90, (1986)
- [129] A. P. Monkman, D. Bloor, G. C. Stevens, J. C. H. Stevens, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1337-45, (1987)
- [130] R. M. Q. Mello, I. A. Hümmelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. **5**, 718, 546-549, (2001)
- [131] E. H. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts*, (Oxford University Press, 1980).
- [132] J. P. Sullivan, R. T. Tung, M. R. Pinto, W. R. Graham, *Journal of Applied Physics*, **70**, (12), p7403-7424, (1991).
- [133] L. F. Omartins, R. M. Q. Mello, Sartorelli, L. Maria, I. A. Hümmelge, A. A. PASA, *Physica Status Solidi A-Applied Research*, Alemanha, v. **201**, n. 5, p. 902-907, (2004)
- [134] B. J. Hwang, R. Santhanam, C. R. Wu, and Y. W. Tsai, *J. Solid State Electrochem.* **5**, 280, (2001)
- [135] B. J. Hwang, R. Santhanam, C. R. Wu, and Y. W. Tsai, *Electroanalysis* **13**, 37, (2001)
- [136] J. R. Cárdenas a, E.A. de Vasconcelos, W. M. de Azevedo, E. F. da Silva, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, S. Santedicola Ribeiro, K. Abreu Silva, *Appl. Surf. Sci.*, (2008), [doi:10.1016/j.apsusc.2008.07.038]
- [137] J. M. G. Laranjeira, H. J. Khoury, W. M. de Azevedo, E. F. da Silva Jr, E. A. de Vasconcelos *Radiation Protection Dosimetry*, 102-103, N. 1-4, (2002)
- [138] J. . Lupton, I. D. W. Samuel. *Temperature-dependent device model for polymer light emitting diodes significance of barrier height Synthetic Metals*, 111 - 112, 381 - 384, (2000)

- [139] J. P. M. Serbena, J. Huang, D. MA, W. Z. Yuan, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, **10**, p. 357-362, (2009)
- [140] D. Fossatti, *Dispositivo Eletrocromico híbrido contruído por polianilida sulfonada e pentóxido de vanádio*, Dissertação de Mestrado, UFPR, (2006)
- [141] P. Meakin, *Fractals, Scling and Growth far from Equilibrium*, (Cambridge University Press, Cambridge, UK., 1998)
- [142] A. L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, (Cambridge University Press, Cambridge UK, 1995)
- [143] J. Krug, *Origins of scale invariance in growth processes*, *Advances in Physics* **46**, 139, (1997)
- [144] A. Brunde, S. Havlin, *Fractals in Science*, (Springer-Verlag, Berlin, 1994)
- [145] F. Family, T. Vicsek, *Dynamics of Fractal Surfaces*, (World Scientific, Singapore, 1991)
- [146] F. Family, *Dynamic scaling and phase transitions in interface growth*, (*Physica A* **168**, 561 1990)
- [147] F. Family, *Rough surfaces: scaling theory and universality*, in *Universalities in Condensed Matter Physics*, edited by R. Jullien, L. Peliti, R.R. and N. Boccaro (Springer-Verlag, Berlin, 1998)