

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

APLICAÇÃO DE CONTATOS ORGÂNICO-INORGÂNICO PARA  
CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES.

Flávio César Vicentin

Orientador: Prof. Dr. Marcio Alberto Araujo Pudensi

*Este exemplar  
corresponde a redação final  
da tese defendida pelo aluno  
Flávio César Vicentin e  
aprovada pela comissão julgadora  
12/2/90  
Marcio Pudensi*

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Janeiro de 1990

145  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
BIBLIOTECA

Aos meus pais,  
Azael e Conceição,  
e à Selma.

*"Ora, àquele que é poderoso para fazer infinitamente mais do que tudo quanto pedimos, ou pensamos, conforme seu poder que opera em nós." (Efésios 3:20)*

## AGRADECIMENTOS:

- Ao Prof. Marcio A.A. Pudensi pela orientação, amizade e constante interesse pelo trabalho.
  
- Ao Prof. L.P. Cardoso e ao J.M. Sasaki pelas medidas de RX.
  
- Ao Pedrinho e ao Laerte pela fabricação das peças para a evaporadora.
  
- Ao Totó pelas evaporações dos contatos ôhmicos das amostras.
  
- À Márcia, à Elaine, à Eneida, ao Lino e ao João Hermes pelo apoio técnico e ajuda em muitas ocasiões.
  
- Ao Clóvis e ao Chiquito pela automatização das medidas CxV.
  
- Ao Zé Pereira, à Dina, ao Eduardo e ao pessoal da Administração pela contribuição no desempenho de suas funções.
  
- Aos meus pais, Azael e Conceição, que lutaram e deram de si mesmos para que eu chegasse até aqui.
  
- À Selma, pelo carinho e incentivo em todos os momentos.
  
- Ao CPqD-Telebrás, à Fapesp e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Este trabalho trata da caracterização elétrica de dispositivos formados por um semicondutor orgânico (3,4,9,10 perileno-tetracarboxílico dianidrido - PTCDA) sobre semicondutores inorgânicos (Si, GaAs, InP e InGaAs) através de medidas de corrente *versus* tensão (IxV) e capacitância *versus* tensão (CxV).

Com as medidas IxV analisamos a teoria de transporte de cargas desenvolvida para estes dispositivos e com as medidas CxV determinamos o perfil de portadores dos semicondutores inorgânicos usados.

Estudamos também com estes dispositivos, heteroestruturas de  $Ga_{1-x}Al_xAs/Ga_{1-y}Al_yAs$  determinando a descontinuidade da banda de condução e a densidade de cargas na interface para três diferentes concentrações de alumínio.

Os resultados obtidos mostram a aplicabilidade e reprodutibilidade destes dispositivos na análise de semicondutores inorgânicos.

## ÍNDICE

	página
1. Introdução	01
2. O PTCDA e suas características	03
3. Transporte de cargas em dispositivos OI	06
3.1. Introdução	06
3.2. Mecanismos de transporte na barreira Schottky	07
3.3. Corrente limitada pela carga espacial	13
3.4. Distribuição de potencial em heterojunções OI	23
4. Caracterização de heterojunções por medidas CxV	35
4.1. Introdução	35
4.2. Teoria do perfil de portadores dado por CxV	36
5. Purificação do PTCDA	42
5.1. Introdução	42
5.2. Purificação por gradiente de sublimação	42
5.3. Caracterização do PTCDA	45
6. Preparação dos dispositivos orgânico-inorgânico	48
6.1. Introdução	48
6.2. Contato ôhmico e limpeza dos substratos	48
6.3. Deposição do filme de PTCDA	50
7. Resultados e discussões	57
7.1. Introdução	57
7.2. Dispositivos tipo metal/PTCDA/metall	58
7.3. Dispositivos tipo metal/PTCDA/semicondutor	62
7.4. Dispositivos tipo metal/PTCDA/heteroestrutura III/V	71
8. Conclusões	75
9. Referências	77

## 1. INTRODUÇÃO

Sabemos que, juntamente com a fabricação de dispositivos semicondutores ou pesquisas relacionadas com a obtenção de novos materiais, é essencial conhecer-se e aplicar-se técnicas de caracterização de semicondutores que sejam eficientes e confiáveis.

Os cristais obtidos pelos vários métodos de crescimento e que podem ser usados na fabricação de dispositivos devem, então, ser muito bem caracterizados, a fim de evitar-se futuros problemas ou corrigir-se eventuais falhas no sistema de crescimento.

As várias técnicas para caracterização de semicondutores são colocadas em duas categorias: os testes destrutivos e os não-destrutivos. É aparente que os testes não-destrutivos oferecem muitas vantagens. A principal é que permitem a caracterização do material, podendo o mesmo ser utilizado posteriormente na fabricação de um dispositivo, sem nenhuma alteração de suas propriedades iniciais. Assim, pode ser feita uma correlação entre as propriedades do material e as características do dispositivo.

Neste trabalho desenvolvemos uma técnica alternativa de caracterização elétrica de semicondutores, usando para isso um material orgânico que, depositado sobre a superfície de um semicondutor inorgânico, forma um contato bloqueante na interface orgânico-inorgânico (dispositivo OI), possibilitando assim, a realização de várias medidas elétricas. Após isso podemos remover facilmente o filme orgânico, sendo portanto, um teste não-destrutivo.

Além da aplicação imediata desta técnica em materiais como Silício e em compostos do grupo III-V, que são largamente usados no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD), vemos também a característica puramente científica deste trabalho, já que compostos orgânicos aplicados ao estudo e à fabricação de dispositivos semicondutores constituem uma linha de pesquisa recente e desconhecida no Brasil.

O composto orgânico que usamos é o 3,4,9,10 perilinetetracarboxílico dianidrido (PTCDA), que também é um semicondutor e pode ser depositado sobre a superfície de vários semicondutores inorgânicos sem ocasionar (até o presente momento) mudanças em suas propriedades<sup>(1-4)</sup>. O PTCDA e o semicondutor formam uma heterojunção orgânico-inorgânico (OI-HJ), sendo possível a aplicação de, em alguns casos, tensões reversas extremamente altas possibilitando, portanto, uma depleção profunda de portadores no interior do semicondutor. Por exemplo, Forrest e colaboradores conseguiram medir algumas características de semicondutores, tais como a concentração de portadores livres, a espessura de camadas epitaxiais e a densidade e energia de níveis profundos<sup>(5,6)</sup>.

Estudaremos neste trabalho a teoria de transporte de cargas dos dispositivos orgânico-inorgânico, fazendo uma comparação desta teoria com os resultados experimentais, bem como a aplicação destes contatos tanto ao estudo de semicondutores homogêneos como de heteroestruturas.

## 2. O PTCDA E SUAS PROPRIEDADES

Apresentamos aqui como é o filme de PTCDA quanto à sua estrutura cristalina e molecular, às suas propriedades elétricas e como formamos contatos ôhmicos com este filme orgânico.

Lovinger e colaboradores<sup>(7)</sup> determinaram que as moléculas de PTCDA são essencialmente planares e cristalizam-se numa estrutura monoclinica. A célula unitária possui duas moléculas e tem os seguintes parâmetros de rede:  $a=3.72\text{\AA}$ ,  $b=11.96\text{\AA}$ ,  $c=17.34\text{\AA}$  e  $\beta=98.8^\circ$ . A figura (2.1a) mostra a estrutura molecular do PTCDA e a figura (2.1b,c) esquematiza como estas moléculas estão arranjadas na estrutura cristalina. O PTCDA forma infinitas pilhas de moléculas planares, uniformemente espaçadas, nas quais os átomos de uma molécula são localizados diretamente acima dos mesmos átomos da molécula abaixo dela [ver fig. (2.1b)].

A superposição dos orbitais pi, comparada com a de outros compostos orgânicos, é significativa no PTCDA, e é responsável pela delocalização de portadores entre as moléculas de uma dada pilha. Isto leva a uma mobilidade de portadores relativamente alta na direção de empilhamento. As falhas de empilhamento, impurezas químicas, ruptura na periodicidade da rede, resultam em quebras na continuidade da superposição dos orbitais pi, ocorrendo assim, uma redução na mobilidade. A separação entre moléculas vizinhas, como mostrado na figura (2.1b), impede a condução paralela ao plano do substrato. Isto é consistente com a grande anisotropia na condutividade do PTCDA.

De fato, sua resistividade na direção paralela à interface OI ( $\rho_{\parallel}$ ) é da ordem de 1000 vezes maior que a resistividade na direção perpendicular ( $\rho_{\perp}$ )<sup>(8)</sup>, implicando numa grande anisotropia (2-3 ordens de grandeza) na mobilidade de portadores nestas direções. Uma consequência de  $\rho_{\parallel} \gg \rho_{\perp}$  é a supressão do espalhamento de corrente lateral sob o contato superior. Assim, não é necessária a separação física dos diodos OI, isto é, a clivagem do semiconductor para obter-se o isolamento elétrico entre os diodos, e a área ativa de cada diodo é determinada simplesmente pela área do contato superior.

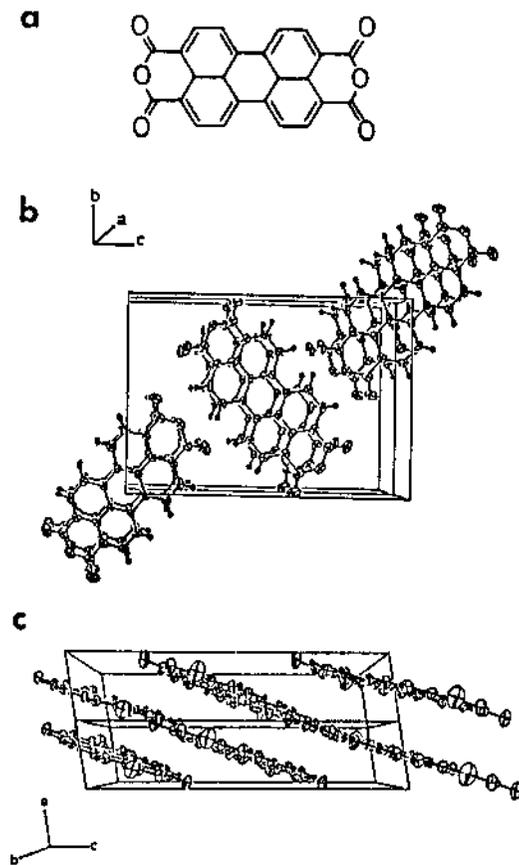


Figura 2.1 - (a) Fórmula estrutural do PTCDA; (b) e (c) duas vistas em perspectiva do arranjo molecular na célula unitária do PTCDA<sup>(7)</sup>.

Como veremos no capítulo 3, para podermos injetar portadores no interior do filme de PTCDA devemos ter na superfície deste filme um contato ôhmico. Forrest e colaboradores<sup>(3)</sup> estudaram o comportamento de vários metais depositados sobre o PTCDA (Al, Au, Sn, Ag, Ti e In) e concluíram que somente o índio e o titânio fornecem contatos ôhmicos estáveis e reproduzíveis. O ouro e o alumínio formam contatos bloqueantes quando depositados sobre o PTCDA.

Os diodos OI fabricados com índio ou titânio podem ser guardados por alguns dias sem apresentarem qualquer degradação em suas características IxV. Dessa forma usamos no nosso trabalho contatos de índio, com exceção de uma amostra onde usamos contato de titânio.

Estão resumidas na tabela (2.1) algumas propriedades físicas e elétricas do PTCDA.

Propriedade	Símbolo	Unidade	Valor
Cor			Vermelha
Temperatura de sublimação	$T_s$	$^{\circ}\text{C}$	450
Célula unitária			Monoclínica
Eixos principais	a	Å	3.72
	b	Å	11.96
	c	Å	17.34
	$\beta$		98.8
Densidade	d	$\text{g}/\text{cm}^3$	1.69
Permissividade	$\epsilon_o$	$\text{pF}/\text{cm}$	0.37
Mobilidade perpendicular ao substrato	$\mu_{\perp}$	$\text{cm}^2/\text{Vs}$	$10^{-7}$ a 1.4
Concentração de portadores livres a $T=300\text{K}$	$p_o$	$\text{cm}^{-3}$	$5 \times 10^{14}$
Mínima resistividade perpendicular	$\rho_{\perp}$	$\Omega.\text{cm}$	$1 \times 10^5$

Tabela 2.1 - Propriedades físicas e elétricas do PTCDA<sup>(2)</sup>.

### 3. TRANSPORTE DE CARGAS EM DISPOSITIVOS OI

#### 3.1. Introdução

O dispositivo OI consiste de um material semiconductor onde é feito o contato ôhmico em um dos lados e no outro lado é evaporado o filme orgânico, sendo então sobre este filme orgânico depositados contatos ôhmicos circulares (ver figura 3.1).

O transporte de cargas por todo este dispositivo OI pode ser compreendido dividindo-o em duas partes. A primeira parte consistindo do semiconductor e da barreira de energia formada na interface OI e a outra parte consistindo do filme orgânico. Assim, são usados dois tipos distintos de mecanismos de transporte: na primeira parte é usada a teoria de barreira Schottky tradicional e no filme orgânico é usada a teoria de corrente limitada pela carga espacial. Nas seções 3.2 e 3.3 revisaremos os conceitos básicos dos mecanismos de transporte numa barreira Schottky (seção 3.2) e de correntes limitadas pela carga espacial (seção 3.3). Na seção 3.4 determinaremos a distribuição de potencial nos diodos OI, aplicando os conceitos apresentados nas seções 3.2 e 3.3.

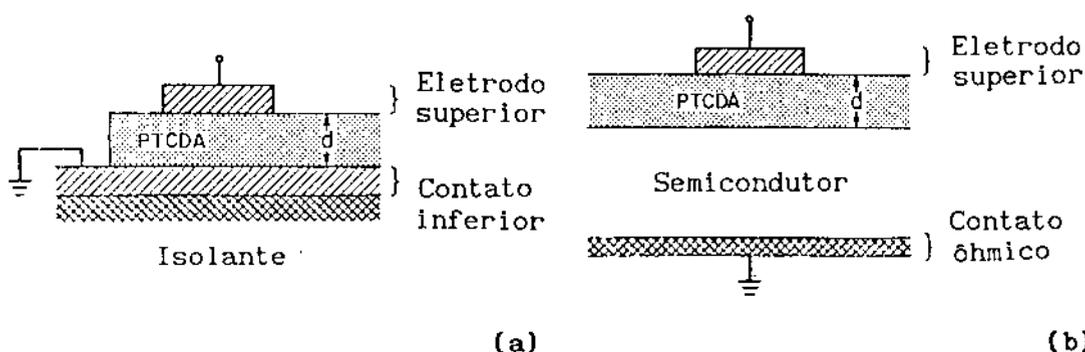


Figura 3.1 - Seção transversal do dispositivo (a) metal/PTCDA/metal e (b) metal/PTCDA/semiconductor.

### 3.2. Mecanismos de transporte na barreira Schottky

As várias maneiras pelas quais elétrons podem ser transportados através de uma junção metal-semicondutor, sob polarização direta, são mostradas esquematicamente, para um semicondutor tipo n, na figura 3.2. Os mecanismos são:

- (a) emissão de elétrons sobre a barreira;
- (b) tunelamento quântico através da barreira;
- (c) recombinação na região de carga espacial;
- (d) recombinação na região neutra (injeção de buracos).

É possível fazer diodos Schottky em que o processo (a) é o mais importante, e tais diodos são geralmente referidos como "aproximadamente ideais". Os processos (b), (c) e (d) causam desvios neste comportamento ideal.

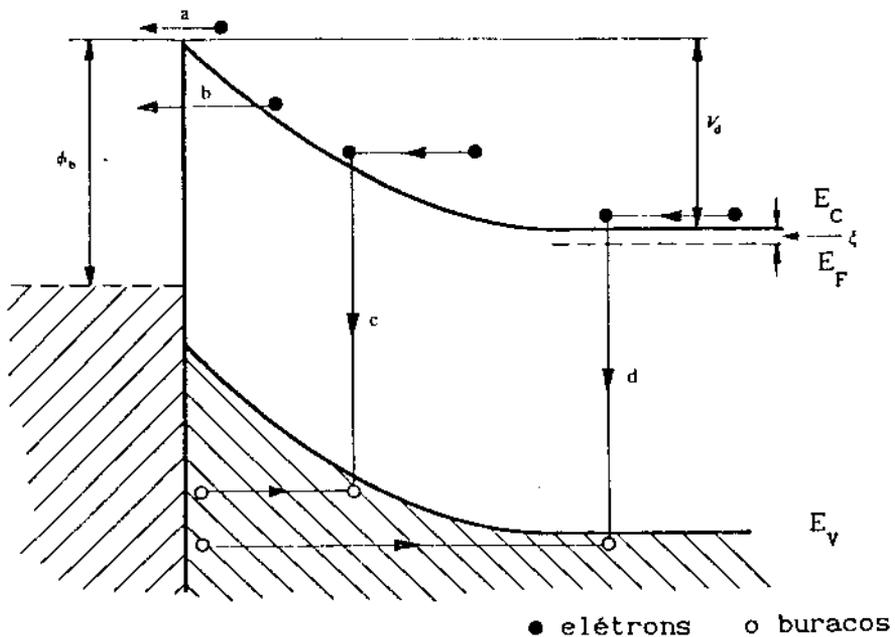


Figura 3.2 - Processos de transporte em uma barreira Schottky diretamente polarizada<sup>(9)</sup>.

### 3.2.1. Emissão sobre a barreira

Os elétrons, antes de serem emitidos sobre a barreira para dentro do metal, devem primeiramente ser transportados até a interface. Ao atravessarem a região de depleção do semiconductor, seu movimento é governado pelos mecanismos de difusão e arraste ("drift") pelo campo elétrico da barreira. Quando os elétrons chegam na interface, sua emissão para dentro do metal é determinada pela razão de transferência desses elétrons através da fronteira entre o metal e o semiconductor. Estes dois processos são efetivamente em série, e a corrente é determinada predominantemente por aquele que causa o maior impedimento ao fluxo de elétrons.

De acordo com a teoria de difusão de Wagner e Schottky e Spence<sup>(9)</sup>, o primeiro destes processos é o fator limitante. Contudo, de acordo com a teoria de emissão termoiônica de Bethe<sup>(9)</sup> o segundo é o mais importante. A diferença entre as duas teorias está ligada ao comportamento do quase-nível de Fermi de elétrons na banda de condução do semiconductor. Considerando a teoria de difusão, a concentração de elétrons de condução no semiconductor imediatamente adjacente à interface não é alterada pela polarização aplicada. Isto é equivalente a assumir que na interface o quase-nível de Fermi do semiconductor coincide com o nível de Fermi do metal. A suposição feita para a teoria de emissão termoiônica é que o quase-nível de Fermi de elétrons na interface não coincide com o nível de Fermi do metal, e é possível agora considerar que o quase-nível de Fermi conserva-se plano por toda a região de depleção.

### a) A teoria de difusão

Para derivar a característica corrente vs tensão de acordo com a teoria de difusão, escrevemos a densidade de corrente na região de depleção da maneira usual como<sup>(10)</sup>:

$$J = q n \mu_n E + q D_n \frac{dn}{dx} \quad (3.1)$$

onde  $n$  é a concentração de elétrons,  $\mu_n$  a mobilidade,  $D_n$  a constante de difusão,  $E$  o campo elétrico na barreira, e  $-q$  a carga do elétron. Podemos escrever a corrente da forma da eq. (3.1) somente se a mobilidade e a constante de difusão são independentes do campo elétrico.

Introduzimos agora o quase-nível de Fermi para elétrons,  $\Phi_n$ , definido por<sup>(10)</sup>:

$$n = N_c \exp[-q(\Phi_n - \phi_c)/kT] \quad (3.2)$$

onde  $N_c$  é a densidade efetiva de estados na banda de condução,  $\phi_c$  é o potencial do mínimo da banda de condução, e usamos a aproximação de Boltzmann para a função de Fermi-Dirac. Fazendo uso da relação de Einstein  $\mu_n/D_n = q/kT$ , é possível escrever a eq. (3.1) na forma:

$$J = -q \mu_n n \frac{d\Phi_n}{dx} \quad (3.3)$$

Combinando as equações (3.2) e (3.3), e usando a aproximação de depleção podemos escrever:

$$J = q N_c \mu_n E_{\max} \exp(-q \Phi_{Bn}/kT) [\exp(qV/kT) - 1] \quad (3.4)$$

onde  $V$  é a queda de tensão no dispositivo. Na aproximação de depleção, assumimos que a densidade de portadores livres cai abruptamente de um valor igual à densidade de portadores no "bulk" do semiconductor para um valor na região de depleção, que é desprezível comparado com a concentração de doadores ou

aceltadores ionizados. Vemos pela eq. (3.4) que a densidade de corrente varia exponencialmente com a tensão, como acontece com uma junção p-n, e que a densidade de corrente de saturação (pré-fator do termo exponencial da tensão) depende do campo elétrico máximo.

#### b) A teoria de emissão termoiônica

Na teoria de emissão termoiônica de Bethe<sup>(9)</sup>, a suposição feita é que o processo limitante da corrente é a transferência real de elétrons através da interface entre o semiconductor e o metal. Os efeitos de difusão e arraste ("drift") são desprezíveis, o que é equivalente a assumir uma mobilidade infinita. Segue da eq. (3.3) que  $d\Phi_n/dx$  é muito pequeno, tal que o quase-nível de Fermi para elétrons mantém-se plano pela região de depleção e coincide com o nível de Fermi no "bulk" do semiconductor. A concentração de elétrons no lado do semiconductor, na interface, é dada por<sup>(10)</sup>:

$$n = N_c \exp[-q(\Phi_{Bn} - V)/kT]$$

Para um semiconductor com superfícies de energia-constante esféricas, estes elétrons terão uma distribuição isotrópica de velocidades, e a consideraremos como sendo a distribuição de Maxwell. O número de elétrons incidentes por segundo por unidade de área é igual a  $nv/4$ , onde  $v$  é a velocidade térmica média de elétrons no semiconductor<sup>(9)</sup>. A densidade de corrente,  $J_{sm}$ , devido aos elétrons passando do semiconductor para o metal é, portanto:

$$J_{sm} = \frac{q N_c v}{4} \exp[-q(\Phi_{Bn} - V)/kT]$$

Há também o fluxo de elétrons do metal para o semiconductor,  $J_{ms}$ , que não é afetado pela polarização porque a barreira  $\Phi_{Bn}$ , vista pelo metal, mantém-se inalterada. Na ausência de polarização, a corrente do semiconductor para o metal equilibra esta corrente, então:

$$J_{ms} = \frac{q N_c v}{4} \exp[-q\Phi_{Bn}/kT]$$

Portanto  $J = J_{sm} - J_{ms}$  e sendo <sup>(9)</sup>:

$$v = \left[ \frac{8 k T}{\pi m_n^*} \right]^{1/2} \quad e \quad N_c = 2 \left[ \frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2}, \text{ temos:}$$

$$J = A^* T^2 \exp(-q\Phi_{Bn}/kT) [\exp(qV/kT) - 1] \quad (3.5)$$

onde  $A^*$  é a constante de Richardson, dada por:

$$A^* = \frac{4 \pi m_n^* q k^2}{h^3} \quad (3.6)$$

e  $m_n^*$  é a massa efetiva do elétron no semiconductor e  $h$  é a constante de Planck. Pela eq. (3.5) notamos que a densidade de corrente varia exponencialmente com a tensão, como no caso da teoria de difusão, mas agora a densidade de corrente de saturação depende da temperatura.

Concluimos, portanto, que a altura da barreira,  $\Phi_{Bn}$ , determinada pela teoria de difusão e pela teoria de emissão termoiônica não terá o mesmo valor. No nosso trabalho a teoria de transporte para diodos OI levará em conta a emissão termoiônica e a difusão, simultaneamente.

### 3.2.2. Tunelamento quântico através da barreira

A existência de soluções para a equação de Schrödinger com energia no "gap" do semiconductor possibilita que elétrons atravessem a barreira de potencial por tunelamento quântico. Este

tunelamento pode se dar de duas maneiras: as chamadas Emissão Campo e Emissão Termoiônica-Campo.

A Emissão Campo ocorre quando em um semiconductor a baixas temperaturas e degenerado, isto é, altamente dopado, elétrons próximos ao nível de Fermi atingem o metal por tunelamento. A Emissão Termoiônica-Campo ocorre quando o mesmo semiconductor degenerado está a uma temperatura relativamente maior e o tunelamento ocorre acima do nível de Fermi, onde a largura da barreira é menor.

Desprezaremos o processo de tunelamento no nosso trabalho, já que usaremos semicondutores com baixa concentração de portadores (não-degenerados) a temperatura ambiente.

### **3.2.3. Recombinação na região de depleção**

A recombinação na região de carga espacial normalmente ocorre via estados localizados, principalmente aqueles com energias próximas ao centro do "gap".

A corrente de recombinação é uma causa comum do desvio de diodos Schottky do comportamento ideal. Esta componente de recombinação é mais importante para altas barreiras de energia, nos materiais em que os portadores têm um tempo de vida curto, a baixas temperaturas, e para pequenas tensões diretas aplicadas.

### **3.2.4. Recombinação na região neutra**

Se a altura da barreira Schottky em um material tipo n é maior que a metade do "gap" de energia, a região do semiconductor adjacente ao metal torna-se tipo p e contém uma alta concentração

de buracos. Podemos esperar que alguns desses buracos difundam para a região neutra do semicondutor, sob polarização direta, dando surgimento à injeção de buracos. A injeção de buracos é geralmente desprezível nos diodos aplicados na prática.

### 3.3. Corrente limitada pela carga espacial

Certos compostos orgânicos apresentam, de maneira similar a materiais semicondutores, uma estrutura de bandas de energia e um "gap" separando o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução.

Consideremos um dispositivo formado por uma camada de semicondutor orgânico entre dois eletrodos metálicos, sendo que pelo menos um desses contatos metálicos seja ôhmico [fig. (3.1a)].

A partir de resultados experimentais<sup>(2)</sup> observou-se que a relação corrente vs tensão é linear e obedece à lei de Ohm para baixos valores do campo, já que nesta situação a quantidade de portadores injetados é desprezível em relação à concentração de portadores em equilíbrio, e o nível de Fermi fica praticamente inalterado. Mas esta relação corrente vs tensão torna-se não-ôhmica para altos valores do campo aplicado e este comportamento, que corresponde a altas densidades de corrente é, em geral, devido a dois efeitos: (a) existirá entre os eletrodos uma concentração relativamente grande de portadores em trânsito até o eletrodo coletor. Estes portadores constituem uma carga espacial, em exata analogia com as cargas espaciais encontradas em diodos a vácuo, por exemplo; (b) a outra causa da não-linearidade da característica corrente vs tensão é encontrada na existência de

"traps" (armadilhas). Eles podem ser devido a uma grande quantidade de defeitos do cristal, tais como impurezas, falhas de empilhamento, deslocamentos, e outros defeitos da rede, os quais fazem surgir níveis de energia altamente localizados dentro da banda proibida. Se o "trap" tem uma carga líquida positiva, ele constitui em "trap" de elétrons, e vice-versa.

Embora a carga elétrica líquida seja uma condição suficiente para um centro agir como "trap", não é uma condição necessária. A maioria dos "traps" em cristais orgânicos não têm carga. A característica essencial é a existência de uma região localizada de baixa energia potencial. Tais "traps" fazem surgir um nível de energia localizado entre o nível de Fermi e o mínimo da banda de condução, como é mostrado na figura (3.3). Os "traps" podem ser profundos ou rasos. Se a distância a partir do mínimo de energia do nível eletrônico [indicada no lado direito da fig. (3.3)] até o mínimo da banda de condução é grande comparada com  $kT$ , falamos em "traps" profundos, e vice-versa. Portanto os "traps" T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> são rasos, e T<sub>3</sub> e T<sub>4</sub> são profundos. O principal efeito dos "traps" rasos é a redução da mobilidade dos portadores, já que a energia térmica é suficiente para emitir um portador a partir de tais centros.

Enquanto a concentração de "traps" não for muito grande, um aumento no campo aplicado (e, portanto, na concentração de portadores injetados do contato ôhmico para dentro do sólido) deslocará o equilíbrio entre "traps" ocupados e desocupados em direção ao primeiro; a um certo valor do campo, todos os "traps" estarão virtualmente preenchidos por todo o tempo. Embora os

"traps" preenchidos possam ser eletricamente neutros, eles usualmente não o são e, portanto, o sistema de "traps" ocupados constitui uma carga espacial dentro do sólido. Em contraposição à carga espacial móvel causada pela grande quantidade de portadores, a qual resulta numa dependência da corrente com o quadrado da tensão, descrita pela lei de Child-Langmuir<sup>(11)</sup>, a distribuição de cargas que surge do preenchimento de "traps" é imóvel e fixa no espaço.

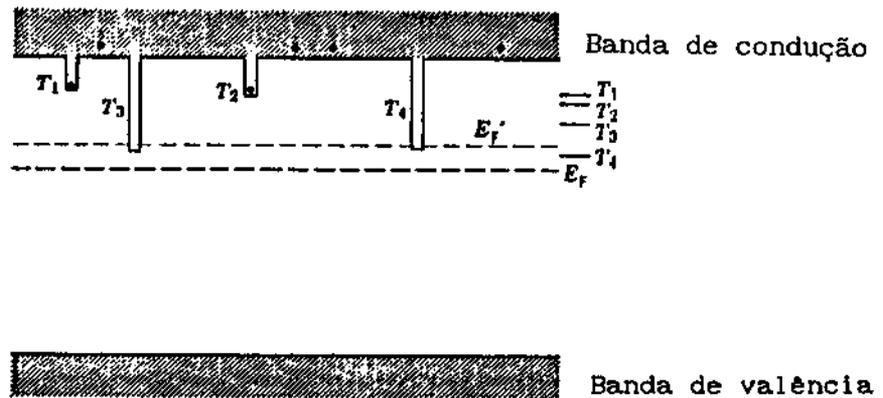


Figura 3.3 - Diagrama de níveis de energia de um semiconductor com "traps"<sup>(11)</sup>.

A teoria exata para a solução de problemas com correntes limitadas pela carga espacial é baseada em 3 equações: uma equação de fluxo de corrente, a equação de Poisson e uma equação de estado relacionando a concentração de elétrons livres com a concentração de elétrons presos em "traps". Estas equações são, respectivamente<sup>(10)</sup>:

$$J = q \mu_n n E + q D_n \frac{dn}{dx} = \text{constante} \quad (3.7)$$

$$\frac{\epsilon}{q} \frac{dE}{dx} = (n - n_o) + (n_t - n_{to}) \quad (3.8)$$

$$n \text{ e } n_t \text{ estão em equilíbrio termodinâmico} \quad (3.9)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do sólido;  $n_t$  é a concentração de elétrons presos em "traps";  $n_o$  e  $n_{t_0}$  são, respectivamente, as concentrações de elétrons livres e presos em "traps" em equilíbrio térmico e elétrico (sem tensão aplicada).

O sistema de equações (3.7)-(3.9) é muito difícil, ou talvez impossível, de ser resolvido analiticamente. A fim de simplificar e tornar possível a solução destas equações, substituímos a equação de fluxo de corrente (3.7) por uma equação mais simples, obtida desprezando-se a contribuição de difusão para a corrente. Portanto a eq. (3.7) é substituída por:

$$J = q n \mu_n E = \text{constante} \quad (3.10)$$

Com esta simplificação, a condição de contorno para a descrição de correntes limitadas pela carga espacial é:

$$E=0 \text{ em } x=0 \quad (3.11)$$

Este conjunto de equações, (3.8)-(3.10) com a condição de contorno (3.11), fornece o suporte matemático para a resolução de problemas com correntes limitadas pela carga espacial.

Consideraremos agora estes efeitos mais detalhadamente. A forma geral da característica corrente vs tensão de um sólido orgânico eletricamente neutro, contendo um mesmo tipo de "traps" todos de igual energia é mostrada na figura (3.4), em um gráfico log-log. A baixas tensões aplicadas a injeção de portadores a partir do contato é desprezível e a corrente obedece à lei de Ohm, correspondendo na figura (3.4) à região A-B' ou A-B. Na ausência de "traps" a corrente torna-se limitada pela carga espacial para a tensão correspondente ao ponto B'. Esta é a tensão na qual a concentração de portadores livres injetados torna-se

consideravelmente maior que a concentração de portadores majoritários termicamente gerados. A lei de Child-Langmuir é então obedecida, e a densidade de corrente segue a linha B'-D-E. Esta lei é obtida para um sólido livre de "traps", onde as concentrações de elétrons presos em "traps" em equilíbrio e com tensão aplicada são nulas ( $n_{t_0}=0$  e  $n_t=0$ , respectivamente) e com uma concentração desprezível de portadores livres em equilíbrio, ou seja,  $n_p \approx 0$ . Assim, a partir da integração direta das eq. (3.8) e (3.10) e usando a condição de contorno (3.11), obtemos:

$$J = \frac{9 \epsilon \mu_n V^2}{8 t^3} \quad (3.12)$$

onde  $t$  é a distância entre os eletrodos (espessura do filme orgânico).

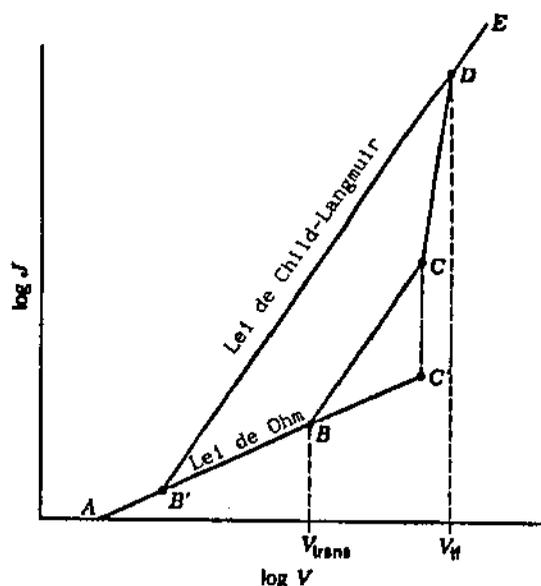


Figura 3.4 - Característica corrente vs tensão para sólidos contendo "traps"<sup>(11)</sup>.

Portanto, num sólido livre de "traps", a corrente será proporcional ao quadrado da tensão aplicada e segue a linha B'-D-E

na figura (3.4). Se somente "traps" rasos estão presentes, apenas uma fração de portadores injetados a partir do contato estarão livres num dado instante; a parte restante estará imóvel no interior dos "traps". Como estamos considerando um estado estacionário, é estabelecida uma distribuição de equilíbrio entre os portadores livres e aqueles em "traps". Então, podemos escrever a fração  $\theta$  da carga espacial total que mantém-se livre:

$$\theta = \frac{n}{n_t} = N_c/N_t \exp[-(E_c - E_t)/kT] \quad (3.13)$$

onde  $n$  é a concentração de portadores injetados no interior da banda de condução, que é a concentração de portadores livres;  $N_t$  representa a concentração de "traps" rasos, os quais são assumidos terem a mesma energia  $E_t$ ;  $E_c$  é a energia do mínimo da banda de condução. A equação (3.12) ainda pode ser aplicada para descrever o sistema, sendo que agora  $\mu_{ef}$  representa uma mobilidade efetiva definida como:

$$\mu_{ef} = \mu_n \theta \quad (3.14)$$

onde  $\mu_n$  é a mobilidade dos portadores livres.

Devido à presença de "traps", a concentração de portadores na banda de condução cai bastante. A corrente, contudo, ainda obedece a relação de  $V^2$  da lei de Child-Langmuir.

Contudo, é provável que um sólido orgânico também possua "traps" profundos. Consideraremos primeiramente uma distribuição uniforme de "traps" rasos e profundos situada no interior da banda proibida. Mostraremos a seguir que  $\theta$  é dependente da tensão, e que a corrente limitada pela carga espacial (SCL) aumenta com a tensão numa taxa mais rápida que a dada pela lei de Child-Langmuir.

A injeção de portadores na banda de condução causa um

deslocamento do nível de Fermi acima de sua posição de equilíbrio indicada por  $E_F$  na figura (3.3). Esta discussão refere-se a um regime de não-equilíbrio, portanto o termo "quase-nível de Fermi" deve ser usado no lugar do termo "nível de Fermi". Enquanto a corrente mantém-se baixa, ou seja, a concentração de portadores na banda de condução conserva-se baixa, este deslocamento é desprezível. Contudo ele pode não ser desprezível quando a corrente torna-se limitada pela carga espacial, desde que aproximadamente todo o excesso de portadores injetados está preso nos "traps". O nível de Fermi move-se acima de seu valor de equilíbrio por uma energia da ordem de  $kT$ .

Vamos considerar um regime de corrente onde a quantidade de portadores injetados é insuficiente para manter todos os "traps" preenchidos. Como o nível de Fermi é a energia livre termodinâmica por elétron, seu deslocamento  $\Delta E_F$  a partir da posição de equilíbrio será dado por<sup>(12,13)</sup>:

$$\frac{\Delta E_F}{kT} \cong \frac{Q/q}{N_t A t} \quad (3.15)$$

onde  $Q$  é a carga total injetada e  $N_t$  a concentração de "traps" e  $A$  é a área do contato.

A carga total injetada no contato será dividida em três partes, se tanto "traps" profundos como rasos estão presentes. Existirão portadores livres na banda de condução, portadores em alguns "traps" rasos, e portadores em alguns "traps" profundos.

Desde que consideramos um estado estacionário, a concentração de portadores livres na banda de condução,  $n$ , pode ser escrita como:

$$n = N_c \exp[-(E_c - E'_F)/kT] \quad (3.16)$$

Introduzindo agora, por simplicidade,

$$\alpha = \frac{C}{N_t q A t} \quad (3.17)$$

e escrevendo  $n_0$  para a concentração inicial de portadores em equilíbrio, sem aplicação do campo elétrico, e assumindo que a concentração de portadores presos em "traps" é aproximadamente igual à concentração total de elétrons injetados, ou seja,  $n_t = Q/qAt = CV/qAt$ . Então a fração  $\theta$  da carga espacial total injetada, que mantém-se livre para transportar corrente, pode ser escrita como:

$$\theta = \frac{q n_0 A t}{V C} \exp(\alpha V) \quad (3.18)$$

onde  $C$  é a capacitância do sistema, considerado como um capacitor de placas paralelas.

Vemos, portanto, a partir da equação (3.18) que  $\theta$  torna-se dependente da tensão. A densidade de corrente  $J$  dada pela eq. (3.12) fica:

$$J = \frac{q}{8} \frac{V \mu_n \epsilon}{t^2} [(q n_0 A/C) \exp(\alpha V)] \quad (3.19)$$

e é visto que a distribuição de "traps" uniforme, incluindo "traps" profundos, faz com que a densidade de corrente dependa exponencialmente da tensão, em vez da dependência com  $V^2$ , como acontece na ausência de "traps" profundos.

No caso de uma distribuição não-uniforme incluindo "traps" profundos, a corrente limitada pela carga espacial (SCL) será proporcional a  $V^m$ , com  $m > 2$ <sup>(11)</sup>.

Retornando à figura (3.4), vemos que podemos entender facilmente sua forma seguindo-se o movimento do nível de Fermi através da banda proibida como função da tensão aplicada. Como já vimos, a baixas tensões aplicadas, o excesso de cargas injetadas

para dentro do sólido é desprezível (não há uma separação significativa de  $E'_F$  em relação a  $E_F$ ) e a lei de Ohm é obedecida [região AB da fig. (3.4)]. A corrente tornar-se-á não-ohmica acima de uma certa tensão de transição,  $V_{trans}$ , no ponto B, e o sistema neste ponto entrará no regime limitado pela carga espacial, no qual a concentração de portadores livres em excesso iguala-se à concentração de portadores em equilíbrio térmico. Esta situação corresponde a um desvio de  $E'_F$  em relação a  $E_F$  de aproximadamente  $kT$ . A tensão de transição,  $V_{trans}$ , é dada por:

$$V_{trans} = \frac{8 q n_o t^2}{9 \epsilon} \quad (3.20)$$

Quando a tensão é aumentada além de  $V_{trans}$  um excesso adicional de portadores são injetados para dentro do sólido, fazendo com que o nível de Fermi,  $E'_F$ , mova-se para perto da banda de condução. Enquanto  $E'_F$  mantém-se abaixo de  $E_t$ , a razão  $\theta$  é uma constante independente da tensão aplicada. Segue disso que  $J \propto V^2$  nesta faixa de tensão [região BC da fig. (3.4)].

Quando a tensão é aumentada além do ponto C, o nível de Fermi entra na região onde existem níveis profundos, e a razão  $\theta$  deixa de ser constante e torna-se uma função de  $V$ . Neste trecho a corrente aumenta rapidamente com a tensão [região CD da fig. (3.4)]. O ponto D define outra tensão crítica,  $V_{tr}$ , correspondendo ao completo preenchimento dos estados de defeitos de densidade  $N_t$ , e é dada por<sup>(12)</sup>:

$$V_{tr} \cong \frac{q t^2 N_t}{2 \epsilon} \quad (3.21)$$

Para tensões aplicadas abaixo de  $V_{tr}$ , o excesso de cargas injetadas acima do equilíbrio é mantido principalmente nos estados de defeitos, os "traps". Logo que a tensão excede o valor

$V_{tf}$ , os "traps" cessam de ter este importante papel, já que eles estão completamente preenchidos e conservam-se preenchidos; a característica, então, entra novamente na região determinada pela lei de Child-Langmuir, desde que agora o sólido é virtualmente livre de "traps". Isto corresponde a parte D-E da figura (3.4). Na realidade esta passagem não é tão rápida como indicada e a relação  $J \propto V^2$  é válida para tensões superiores a aproximadamente  $2V_{tf}$ .

A concentração de "traps",  $N_t$ , é uma quantidade muito importante; ela pode ser obtida a partir da determinação experimental de  $V_{tf}$ , da característica corrente vs tensão, e, usando a equação (3.21) na forma :

$$N_t \cong \frac{2 \epsilon V_{tf}}{q t^2} \quad (3.22)$$

Deve ser notado que a densidade de "traps", e sua medida a partir da característica corrente vs tensão, é independente da mobilidade e da massa efetiva dos portadores. Estas quantidades entram na expressão da densidade de corrente [eq. (3.12)].

No interior da região BC, limitada pela carga espacial, a densidade de corrente é dada pela lei de Child-Langmuir considerando-se "traps", sendo que agora  $\mu_{ef} = \mu_n \theta$ , onde  $\theta$  é dado pela equação (3.13). Logo, esta lei transforma-se em:

$$J = \frac{9}{8} \frac{V_n^2 \mu_n \epsilon}{t^3} \left\{ N_c / N_t \exp[-(E_c - E_t)/kT] \right\} \quad (3.23)$$

Outro método para estimarmos o valor de  $N_t$  é baseado no gráfico de  $\ln(r)$  vs  $1/T$ , onde  $r$  é expressão dentro das chaves na equação (3.23). Isto requer que a medida do trecho BC da característica corrente vs tensão seja feita em função da temperatura; este método também fornece o valor de  $E_T = E_c - E_t$ , a

profundidade do nível de "traps".

Algumas vezes a característica corrente vs tensão segue a linha A-B-C'-D-E [fig. (3.4)], indicando a presença dos níveis de defeitos abaixo da posição de equilíbrio do nível de Fermi,  $E_F$ . O aumento abrupto da curva JxV é determinado, neste caso, pela concentração de portadores minoritários em equilíbrio.

### 3.4. Distribuição de potencial em heterojunções OI

#### 3.4.1. Transporte de cargas na camada orgânica

Analisando o transporte de cargas através da barreira de heterojunção orgânico-inorgânico (OI-HJ), adotando como substrato um semiconductor tipo p, Forrest e colaboradores<sup>(2)</sup> assumiram que a corrente nos diodos OI é limitada a baixos níveis, pela difusão e emissão termoiônica sobre a descontinuidade da banda na OI-HJ. Neste regime a concentração de portadores injetados é desprezível comparada com a concentração de portadores em equilíbrio, assim o efeito de cargas espaciais não existe (seção 3.3). E para baixas tensões aplicadas na camada orgânica, a corrente é dada pela combinação dos regimes ôhmico e limitado pela carga espacial. O diagrama de bandas de um diodo OI (considerando um substrato tipo p) é mostrado na figura (3.5).  $V_D$ ,  $V_o$  e  $V_{ss}$  são as quedas de tensão no semiconductor, na camada orgânica e na camada interfacial entre o semiconductor e a camada orgânica, respectivamente;  $t$ ,  $\delta_{ss}$  e  $W_D$  são as espessuras da camada orgânica, da camada interfacial e da região de depleção, respectivamente;  $\Delta E_V$  é a descontinuidade da banda de valência e  $E_{Fp}$  é o quase nível de Fermi.

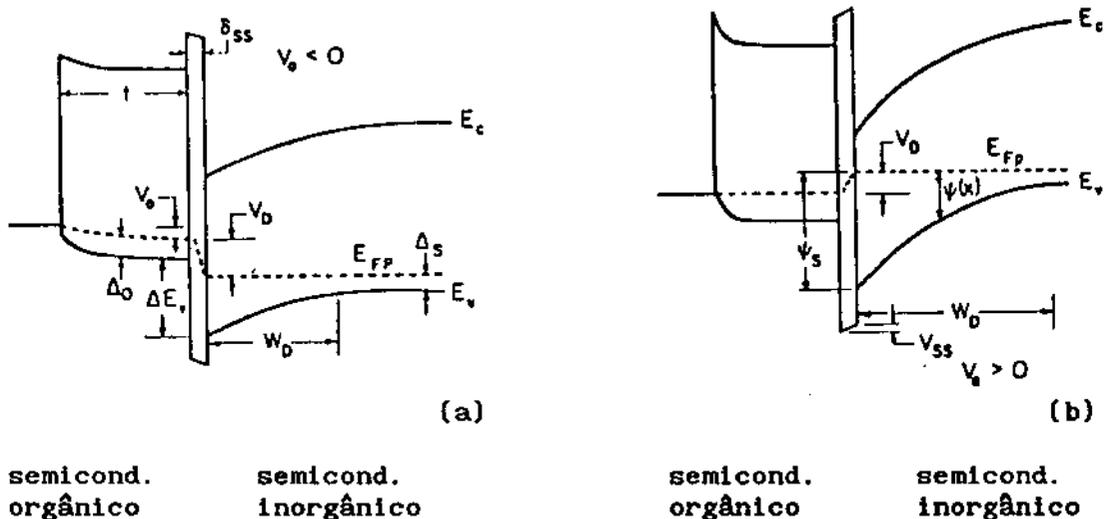


Figura 3.5 - Diagrama de bandas de energia proposto para uma OI-HJ sob (a) polarização direta e (b) reversa<sup>(8)</sup>.

Determinaremos agora a equação de transporte no interior do filme orgânico, usando a teoria de correntes limitadas pela carga espacial, conforme apresentamos na seção 3.3.

A distribuição de potencial e o campo elétrico no interior do filme orgânico são determinados usando a equação de Poisson [eq. (3.8)] onde assumiremos somente injeção de portadores majoritários (buracos) e o caso do material livre de "traps". Em função da posição  $x$ , temos pela equação (3.8):

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q [p(x) - p_0]}{\epsilon_0} \quad (3.24)$$

onde  $p_0$  é a concentração de buracos livres em equilíbrio;  $p(x)$  é a concentração de buracos, consistindo da soma de  $p_0$  com os buracos injetados ( $p_{inj}$ ) a partir do contato em  $x=0$ ; e,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do semiconductor orgânico. O campo aparece devido a  $p_{inj}$ , pois considerando-se somente  $p_0$  vemos que o filme é eletricamente neutro e, portanto,  $E=0$ .

Assumindo uma mobilidade constante ( $\mu_p$ ) para valores pequenos de E, então a densidade de corrente que aparece devido ao campo E sobre todas as cargas no interior do filme ( $p_o + p_{inj}$ ) é, conforme a equação (3.10):

$$J = q p(x) \mu_p E(x) \quad (3.25)$$

a qual, pela conservação da carga, é independente da posição (assumindo que não existem cargas em "traps"), e a condição de contorno é dada pela equação (3.11). As equações (3.24) e (3.25) têm a seguinte solução para a queda de tensão,  $V_o$ , através do filme orgânico de espessura  $t$ <sup>(12)</sup>:

$$\frac{q^3 p_o^3 \mu_p^2 V_o}{\epsilon_o J^2} = - \frac{u_t^2}{2} - u_t - \ln(1-u_t) \quad (3.26)$$

onde:

$$J = \frac{q^2 \mu_p p_o^2 t}{\epsilon_o [-u_t - \ln(1-u_t)]} \quad (3.27)$$

e

$$u_t = \frac{p_o}{p(t)} \quad (3.28)$$

que está relacionado com a concentração de buracos em  $x=t$ .

Para resolvermos as equações (3.26) e (3.27), primeiramente escolhemos um valor de J a partir do qual o parâmetro  $u_t$  é determinado através da equação (3.27). Este valor é então substituído na equação (3.26), a partir da qual a queda de tensão no filme orgânico,  $V_o$ , é calculada. Os resultados deste cálculo são mostrados na fig. (3.6), onde J é plotado como função de  $V_o$ , para filmes orgânicos com mobilidades de buracos de  $\mu_p = 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , concentração de portadores livres de  $5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , e espessura de 1000 Å. Estes valores são típicos de diodos OI usando o PTCDA como camada orgânica<sup>(2)</sup>.

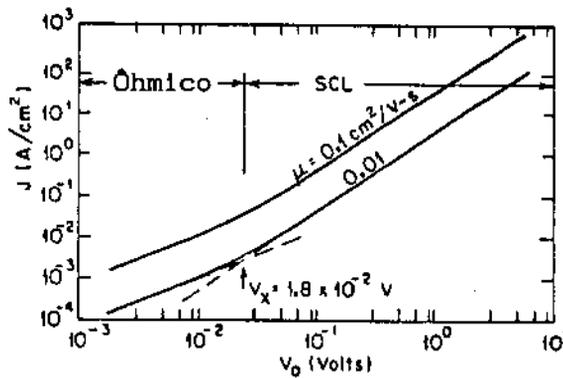


Figura 3.6 - Densidade de corrente ( $J$ ) vs tensão ( $V_0$ ) de um filme orgânico de  $1000 \text{ \AA}^{(8)}$ .

Pela figura (3.6), o transporte no regime ôhmico (para  $V_0 < V_x \cong 0.02 \text{ V}$  e  $\mu_p = 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) é distinguível do regime limitado pela carga espacial (SCL) em altas tensões. Assim, para  $V_0 < V_x$  temos  $J \propto V_0$ , enquanto que para  $V_0 > V_x$ ,  $J \propto V_0^2$ . Este resultado gráfico está em bom acordo com as observações das características J-V de dispositivos do tipo metal/PTCDA/metall<sup>(2)</sup>. Um importante aspecto deste gráfico é a baixa densidade de corrente ( $J \leq 2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  para  $\mu_p = 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) em que se dá a transição do regime ôhmico para o SCL. Portanto, para pequenas polarizações direta e reversa em que o diodo OI tem uma barreira de potencial,  $\Phi_B$ , pequena, a posição do quase-nível de Fermi para buracos no filme orgânico é determinada pela quantidade de cargas injetadas no contato ( $p_{inj}$ ), ao invés da concentração de portadores em equilíbrio ( $p_0$ ).

Para calcular a distribuição de potencial [ $\psi(x)$ ] por todo o filme, devemos substituir  $V_0$  por  $\psi(x) \leq V_0 = \psi(t)$  na equação

(3.26), e resolver para  $u(x) < u_t$ . Então  $x$  é encontrado usando [conforme eq. (3.27)]:

$$\frac{q^2 p_0^2 \mu_p x}{\epsilon_0 J} = -u(x) - \ln[1-u(x)] \quad (3.29)$$

Um gráfico de  $\psi(x)$  é mostrado na fig. (3.7a) com os mesmos parâmetros do filme da fig. (3.6), com  $\mu_p = 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Aqui,  $\psi(x)$  é mostrado para três tensões diferentes,  $V_0$ , correspondendo aos regimes ôhmico, de transição e SCL. No regime de transição,  $V_0 \cong V_x$ .

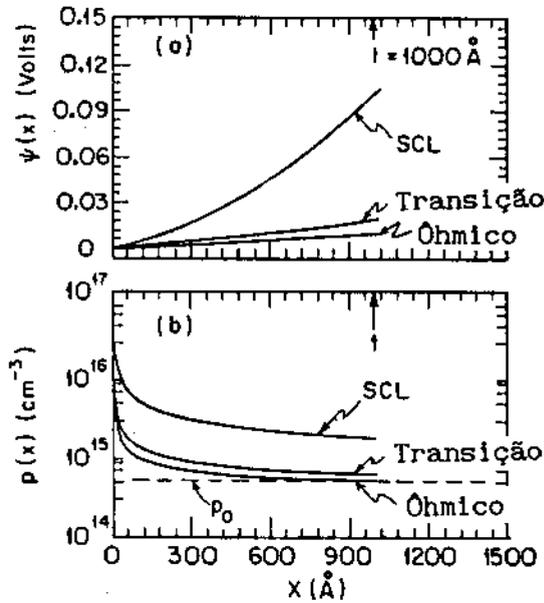


Figura 3.7 - (a) Distribuição de potencial versus posição no interior do filme orgânico para três regimes de tensão aplicada. A mobilidade do filme de  $1000\text{\AA}$  é de  $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ; (b) Distribuição de buracos livres calculada para o mesmo filme<sup>(8)</sup>.

Como esperado, no regime ôhmico o potencial aumenta quase linearmente com a distância a partir do contato de metal, em  $x=0$ , até a heterointerface OI, em  $x=t$ . Contudo há uma não-linearidade de  $\psi(x)$  próximo a  $x=0$  devido aos efeitos de injeção de cargas. No regime SCL, o potencial aumenta de maneira quadrática com a distância, indicando uma quantidade grande de cargas injetadas.

A fim de determinarmos a distribuição de cargas como função de  $x$ , o valor de  $u(x)$  para um dado  $\psi(x)$  e  $J$  é substituído na eq. (3.28), que é então resolvida para  $p(x)$ . Os resultados são mostrados na fig. (3.7b) para os mesmos regimes considerados na fig. (3.7a). Como esperado, as cargas se acumulam próximo ao contato metálico e decrescem com a distância em direção da heterointerface OI, onde atingem o valor mínimo de  $p(t)$ . No regime ôhmico,  $p(t) \cong p_0$ . Para o transporte no regime SCL,  $p(t)$ , que é a soma da concentração de cargas injetadas ( $p_{inj}$ ) com a de cargas em equilíbrio ( $p_0$ ), pode ser consideravelmente maior que  $p_0$ .

Na ausência de efeitos de recombinação e sob condições estacionárias,  $J$  é independente de  $x$ . A densidade de corrente no lado orgânico da heterojunção (em  $x=t$ ) é dado por<sup>(8)</sup>:

$$J(t) = J = q [p_s(V_D) - p_s(0)] \langle u_c \rangle \quad (3.30)$$

onde  $p_s(V_D)$  é a densidade de buracos na interface OI ( $x=t$ ), isto é, no ponto mínimo da banda de valência na superfície do semiconductor inorgânico [fig. (3.5)].  $V_D$  é a queda de tensão no substrato inorgânico;  $p_s(0)$  é a densidade de buracos de quase equilíbrio em  $x=t$ , ou seja, é a densidade que deveria existir se fosse possível alcançar o equilíbrio sem alterar a magnitude ou

posição do mínimo de energia potencial<sup>(14)</sup>. A equação (3.30) sugere que a corrente injetada do substrato para dentro do filme orgânico é limitada pela taxa com que os portadores são transportados em direção aos contatos. Este limite é determinado pela velocidade média dos portadores,  $\langle v_c \rangle$ , no interior do filme orgânico, e para valores baixos de  $V_o$  é dada aproximadamente por:

$$\langle v_c \rangle = v_{co} = \frac{V_o \mu_p}{t} \quad (3.31)$$

A equação (3.31) é a velocidade de arraste ("drift") no regime ôhmico, onde a difusão é negligenciada, e novamente assumindo que  $\mu_p$  é independente de E. A altas tensões aplicadas é apropriado usar a expressão correta para a velocidade média dos portadores, ou seja:

$$\langle v_c \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t v_c(x) dx = \frac{1}{t} \int_0^t \mu_p(x) E(x) dx \quad (3.32)$$

Vemos que o tratamento acima considera apenas arraste. Contudo, a difusão torna-se importante para  $V_o \leq kT/q$ . Desde que  $V_x$  é aproximadamente igual a  $kT/q$ , isto sugere que a difusão é importante sob condições de operação do diodo a baixas tensões. Quando a difusão de buracos na camada orgânica é significativa, a velocidade de arraste é substituída por<sup>(10)</sup>:

$$\langle v_c \rangle = \left( \frac{D_{po}}{\tau_{po}} \right)^{1/2} = \left( \frac{\mu_p k T}{q \tau_{po}} \right)^{1/2} \quad (3.33)$$

onde  $D_{po}$  e  $\tau_{po}$  são a constante de difusão e o tempo médio de vida dos buracos no interior do filme orgânico, respectivamente. Determinou-se recentemente<sup>(8)</sup> que  $\tau_{po} < 10^{-7}$  s para o PTCDA, resultando numa velocidade média de portadores devido à difusão no filme orgânico de 500 cm/s para  $\mu_p = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

### 3.4.2 Transporte de cargas no semiconductor (Emissão termoiônica e difusão)

Determinaremos a equação de transporte no interior do semiconductor inorgânico, considerando juntamente as teorias de difusão e emissão termoiônica, apresentadas na seção 3.2.

A densidade de corrente no lado inorgânico da heterojunção é dado por<sup>(10)</sup>:

$$J = q D_{ps} \left[ \frac{q p E}{k T} - \frac{dp}{dx} \right] \quad (3.34)$$

onde  $D_{ps}$  é a constante de difusão para buracos no semiconductor inorgânico;  $E$  é o campo elétrico;  $k$  é a constante de Boltzmann; e  $T$  é a temperatura absoluta.

Na aproximação de Boltzmann, para o caso não degenerado, a concentração de buracos é dada por<sup>(10)</sup>:

$$p = N_{vs} \exp \left[ - \frac{q(\phi_v - \Phi_p)}{k T} \right] \quad (3.35)$$

onde  $N_{vs}$  é a densidade efetiva de estados na banda de valência para o semiconductor inorgânico;  $\Phi_p$  é o quase-nível de Fermi para buracos; e  $\phi_v$  é o potencial do máximo da banda de valência.

As equações (3.34) e (3.35) não são aplicáveis à interface OI, pois nesta região o potencial muda rapidamente em distâncias comparáveis ao livre caminho médio dos portadores (buracos). Nesta região a distribuição de portadores não pode ser descrita por um quase-nível de Fermi, nem ser associada com uma densidade de estados efetiva. A barreira atua como um reservatório de buracos. Contudo, podemos descrever o fluxo de corrente no semiconductor em termos de uma velocidade de recombinação efetiva no mínimo de energia potencial, que é associada com a emissão termoiônica e é introduzida como uma condição de contorno para

descrever a ação de coletor de portadores do composto orgânico na barreira OI<sup>(14)</sup>. Assim temos a equação (3.30).

Usando as equações (3.30), (3.34) e (3.35), chegamos a:

$$J = \left[ \frac{q N_{vs} \langle v_c \rangle}{1 + \langle v_c \rangle / v_d} \right] \exp\left[-\frac{q \Phi_{Bp}}{k T}\right] \left[ \exp\left[-\frac{q V_D}{k T}\right] - 1 \right] \quad (3.36)$$

Aqui,  $\Phi_{Bp}$  é o potencial de difusão devido a barreira OI-HJ e  $v_d$  é a velocidade de difusão no material inorgânico, dada por:

$$v_d = \frac{\mu_{ps} k T}{q} \left[ \int_t^{t+W} \exp[q(\phi_v - \Phi_{Bp})/kT] dx \right]^{-1} \quad (3.37)$$

onde  $W$  é a largura da região de depleção.

A equação (3.36) é similar ao resultado considerando emissão termoiônica (TE) sobre a barreira OI [conforme a eq. (3.5)], com exceção que o prefator para TE é simplesmente  $A^* T^2$ , onde  $A^*$  é a constante de Richardson. Se  $J_{TE}$  é a densidade de corrente devido a emissão termoiônica sobre a barreira OI, considerando-a do tipo Schottky, e levando em conta que na maioria dos casos  $\langle v_c \rangle / v_d \ll 1$  então<sup>(10)</sup>:

$$\frac{J}{J_{TE}} = \langle v_c \rangle (2\pi m_p^* / kT)^{1/2} \quad (3.38)$$

onde  $m_p^*$  é a massa efetiva de buracos no semiconductor inorgânico. Fazendo  $\langle v_c \rangle = 10^3$  cm/s,  $m_p^* = m_0$  ( $m_0$  é a massa do elétron em repouso), e  $T = 300K$ , obtemos  $J/J_{TE} = 3.7 \times 10^{-4}$ . Quando a tensão direta é aumentada,  $\langle v_c \rangle$  também aumenta [eq. (3.32)]. Neste caso,  $J/J_{TE}$  aproxima-se de 1, o que implica que o mecanismo de condução, sob forte injeção de portadores, aproxima-se de um diodo Schottky ideal. Assim, o material orgânico torna-se degenerado devido a presença da alta densidade de cargas injetadas, e então o seu comportamento é o mesmo que um contato metálico. A razão  $J/J_{TE}$  é uma medida qualitativa da validade do uso da aproximação Schottky

para analisar o transporte no diodo OI. Claramente, esta aproximação falha para uma baixa injeção de corrente, onde  $\langle \mu_c \rangle$  torna-se pequeno.

Usando as equações (3.27) e (3.36) de corrente vs tensão, podemos calcular a distribuição de potencial por todo o diodo OI, assumindo que não há uma significativa quantidade de cargas armazenadas em "traps" no volume do dispositivo. Neste caso as equações (3.27) e (3.36) são iguais. A tensão aplicada é dada por<sup>(15)</sup>:

$$V_a = V_D + V_{ss} + V_o \cong n V_D + V_o \quad (3.39)$$

onde  $V_{ss}$  é a queda de tensão sobre qualquer camada interfacial (óxido ou "trap") existente entre as camadas orgânica e inorgânica e  $n$  é o fator de idealidade do diodo ( $n > 1$ ).

A figura (3.8) mostra as várias componentes da tensão em polarização direta como função da tensão aplicada, assumindo dois valores da altura de barreira. Outros parâmetros usados neste cálculo são similares aos da fig. (3.7). Considerando o Si-p, temos que  $N_{vs} = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ;  $T = 300\text{K}$ ,  $n = 1.5$  e  $\langle \mu_c \rangle$  é dada pelo maior valor entre as equações (3.32) e (3.33), a qual é função da tensão sobre o filme orgânico. Como esperado, para baixa polarização direta a tensão aplicada fica predominantemente sobre o semiconductor inorgânico (ou seja,  $V_D > V_{ss}, V_o$ ). Para altas tensões aplicadas, o transporte dominante na camada orgânica é o SCL, ocasionando uma grande queda de tensão sobre o filme orgânico. A transição entre o regime ôhmico e SCL no filme é evidenciado pela mudança da inclinação das curvas no valor  $V_a$ , na figura (3.8), onde todas as componentes da tensão são aproximadamente iguais.

Abaixo deste ponto de transição, esperamos que a característica  $J \times V$  dependa exponencialmente de  $V_a$  ( $\cong V_D$ ) como indicado pela eq. (3.36). Para altas tensões temos que  $V_a \cong V_o$ , e neste caso  $J \propto V_a^2$ , típico do transporte SCL.

Sob polarização reversa,  $V_o$  e  $V_{ss}$  são consideravelmente menores que  $V_D$  devido a pequenas correntes de fuga características das estruturas OI-HJ<sup>(2)</sup>.

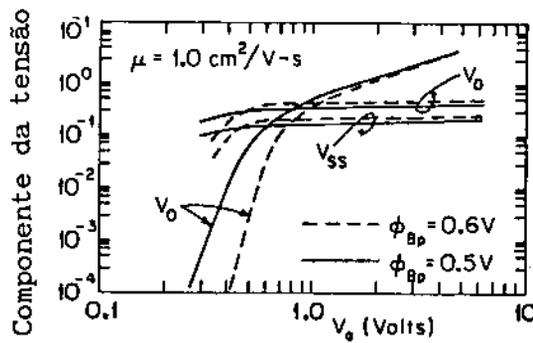


Figura 3.8 - Componentes da tensão vs tensão aplicada para um diodo OI em polarização direta<sup>(8)</sup>.

### 3.4.3 Transporte de cargas considerando "traps"

Têm-se observado muitos efeitos os quais sugerem que "traps" são importantes no transporte de corrente na camada orgânica. Estes efeitos incluem<sup>(2)</sup>:

1. Dependência aparente da mobilidade com o contato metálico;
2. Ativação térmica da mobilidade;
3. Dependência da mobilidade com a cristalinidade do filme orgânico;

4. Energia de ativação térmica da condutividade do material orgânico significativamente menor que a metade da energia da banda proibida.

Usamos no nosso trabalho, nas equações onde aparece a mobilidade do material orgânico, o valor da mobilidade efetiva,  $\mu_{ef}$ , no lugar de sua mobilidade considerando o caso livre de "traps",  $\mu_p$ . Esta mobilidade é dada por [conf. eq. (3.14)]:

$$\mu_{ef} = \theta \mu_p \quad \text{com} \quad \theta = p/p_t \quad (3.40)$$

onde  $p_t$  é o número de buracos capturados em "traps".

Aplicamos o modelamento apresentado neste capítulo para analisar a característica  $I \times V$  dos diodos OI que preparamos, usando vários tipos de semicondutores. Esta característica é fitada pela teoria apresentada, onde o parâmetro variável é a mobilidade efetiva do filme, que obtemos a partir deste "fitting", como veremos no capítulo 7.

## 4. CARACTERIZAÇÃO DE HETEROJUNÇÕES POR MEDIDAS CXV

### 4.1. Introdução

As descontinuidades de bandas que aparecem na interface de heterojunções (HJ) são parâmetros essenciais para a construção de novos dispositivos de heteroestrutura. As descontinuidades da banda de valência e de condução agem como uma barreira de potencial para elétrons e buracos. O confinamento ou separação de portadores, obtido pela utilização deste fenômeno, tem proporcionado a fabricação de novos dispositivos que possuem características superiores aos dispositivos de homojunção convencionais. Algumas das aplicações de HJs são: transistores bipolares de heterojunção<sup>(16)</sup>, transistores de alta mobilidade de elétrons<sup>(17)</sup>, lasers<sup>(18)</sup> e LEDs<sup>(19)</sup> de heterojunção.

Para a aplicação de HJs na fabricação de dispositivos é necessária a avaliação quantitativa das descontinuidades das bandas entre os dois semicondutores.

Muitas técnicas experimentais têm sido usadas para a determinação da descontinuidade das bandas:

- i) Espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS) tem sido usada para medir a descontinuidade da banda de valência de algumas heterojunções.
- ii) Espectroscopia de absorção no infra-vermelho realizada para GaAlAs/GaAs.
- iii) A característica corrente vs tensão (I x V) de heterojunções p-n pode fornecer informações qualitativas a respeito do alinhamento das bandas.

iv) Existem duas técnicas fundamentais de capacitância vs tensão<sup>(20)</sup> para a determinação da descontinuidade das bandas: o método da intersecção e o método do perfil de portadores dado por CxV.

No nosso trabalho determinamos a descontinuidade da banda de condução na heterojunção  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}/\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As}$  usando o PTCDA e o perfil de portadores fornecido pelas medidas de capacitância vs tensão. Assim, descreveremos a seguir este método.

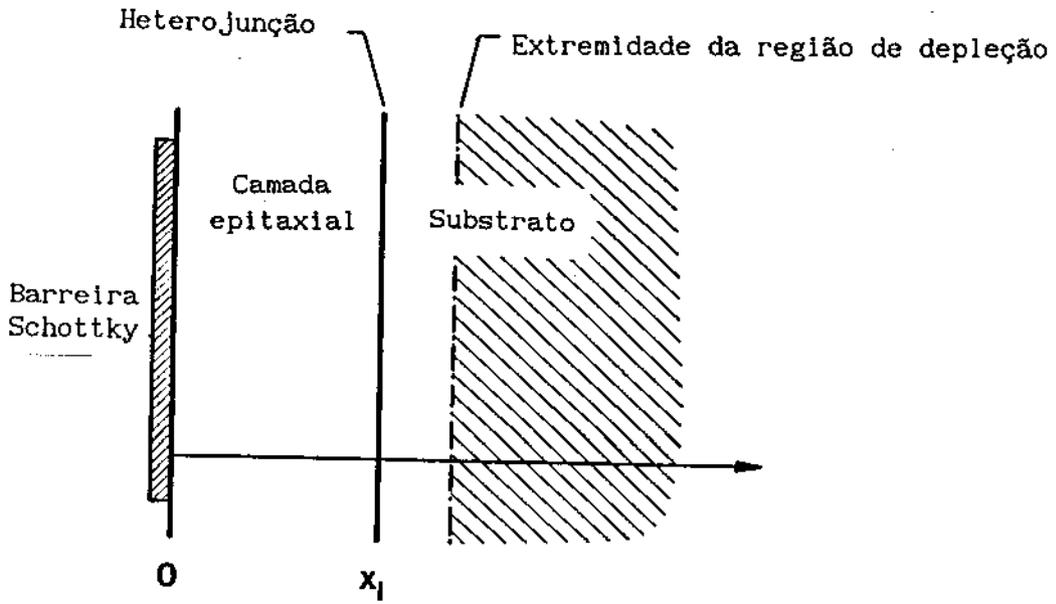
#### 4.2. Teoria do perfil de portadores dado por CxV

A determinação da descontinuidade das bandas usando o perfil de portadores dado por CxV foi originalmente feita por Kroemer e colaboradores<sup>(21)</sup>. Este método é usado exclusivamente para heterojunções de mesmo tipo (p-p ou n-n).

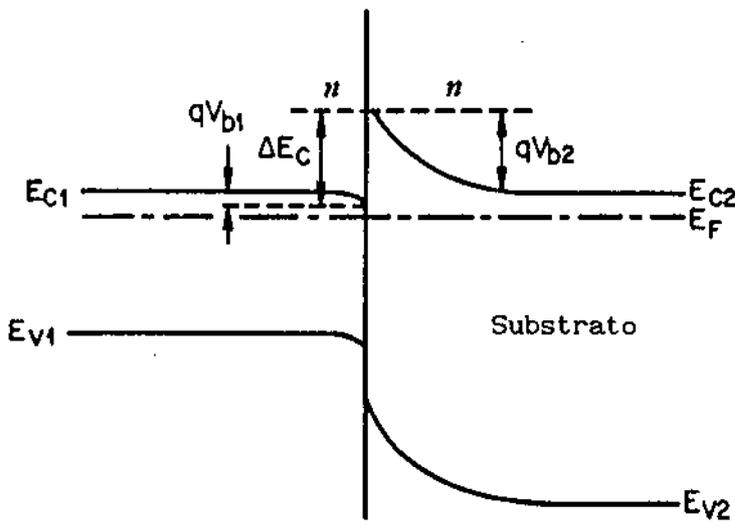
O perfil de portadores destas HJs é comumente obtido usando-se a região de depleção gerada pela barreira Schottky (BS) adjacente. Com uma mudança na polarização reversa sobre a BS, a extremidade da região de depleção varia ao longo do intervalo onde a HJ está localizada [ver fig. (4.1)]. Na realidade a transição entre o final da região de depleção e o início da região neutra não é abrupta, como é assumido na aproximação de depleção, mas acontece de acordo com um comprimento característico, o comprimento de Debye<sup>(22,23)</sup>. A largura aparente da região de depleção,  $\hat{x}$ , pode ser determinada pela medida da capacitância:

$$\hat{x} = \frac{\epsilon A}{C} \quad (4.1)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do semiconductor,  $A$  é a área do contato e  $C$  é a capacitância.



(a)



(b)

Figura 4.1 - (a) Heterojunção com contato  $0I$ ; (b) diagrama de bandas da HJ de (a).

A concentração de portadores livres,  $\hat{n}$ , na posição  $\hat{x}$ , é determinada pela expressão convencional dada pela medida  $CxV$ <sup>(21)</sup>:

$$\hat{n}(\hat{x}) = \frac{2}{q \epsilon A^2} \left[ \frac{d}{dV} (C^{-2}) \right]^{-1} \quad (4.2)$$

O perfil aparente é, portanto, construído a partir de um conjunto de pares de números,  $\hat{n}$  e  $\hat{x}$ . Se a concentração de portadores livres,  $n(x)$ , varia significativamente sobre uma distância da ordem do comprimento de Debye, o verdadeiro  $n(x)$  será uma média local, num intervalo de alguns comprimentos de Debye, formando, assim, o perfil aparente  $\hat{n}(\hat{x})$ <sup>(24)</sup>. Este efeito é especialmente pronunciado em perfis através de heterojunções, devido aos grandes gradientes de concentração ao redor da interface. No caso de semicondutores uniformemente dopados<sup>(23)</sup>,  $\hat{n}(\hat{x})$  iguala-se a  $n(x)$ .

Embora  $\hat{n}(\hat{x})$  e  $n(x)$  possam ser bastante diferentes, pode-se mostrar que a quantidade de carga e a diferença de potencial eletrostático da distribuição de carga são conservados<sup>(22)</sup>. Isto possibilita a determinação do valor da descontinuidade da banda,  $\Delta E$ , de uma HJ a partir do perfil de portadores aparente, por meio de integrações numéricas.

#### 4.2.1. Determinação da descontinuidade das bandas

A estrutura geralmente usada para obter-se o perfil de portadores através de HJs de mesmo tipo, consiste de duas camadas: o "substrato" e a "camada epitaxial", a qual forma uma heterojunção em  $x = x_1$ , como mostrado na figura (4.1). A posição variável é tomada com respeito à posição da BS. Todas as constantes correspondentes à camada epitaxial, ou seja, a camada dentro da qual a depleção é primeiramente formada, são definidas

aqui com o sub-índice 1. O sub-índice 2 é usado para as constantes referentes ao substrato.

Para a estrutura dada, com uma heterojunção n-N e uma barreira OI (no lugar da BS), a descontinuidade da banda de condução pode ser determinada a partir de<sup>(21)</sup>:

$$\Delta E_c [1 \rightarrow 2] = \frac{q^2}{\epsilon} \int_0^{\infty} [N_d(x) - \hat{n}(\hat{x})] (x - x_1) dx - kT \ln \left[ \frac{N_2 N_{c1}}{N_1 N_{c2}} \right] \quad (4.3)$$

onde  $N_d(x)$  é o perfil de portadores, assumido ser conhecido e manter-se constante longe da HJ;  $N_1$  e  $N_2$  são os valores assintóticos dos níveis de concentração na camada epitaxial e no substrato;  $N_{c1}$  e  $N_{c2}$  são as densidades de estados efetivas na banda de condução da camada epitaxial e do substrato, respectivamente.

Se a banda de portadores majoritários apresenta uma descontinuidade para cima quando vai do substrato em direção à camada epitaxial, então a descontinuidade da banda de condução,  $\Delta E_c$ , terá um valor positivo na equação (4.3). Esta convenção foi escolhida porque corresponde a um  $\Delta E_c$  positivo para o caso de maior interesse, ou seja, uma camada epitaxial tipo n de GaAlAs sobre um substrato de GaAs.

#### 4.2.2. Determinação da densidade de cargas na interface

Crescimento interrompido ou acúmulo de átomos de impurezas durante o crescimento do substrato, podem causar o aparecimento de uma camada de cargas na interface<sup>(25)</sup>. Esta camada de cargas pode ser tratada como se fosse infinitesimalmente fina, sendo  $\sigma_1$  a densidade de cargas na interface. A determinação de  $\sigma_1$  a partir de  $\hat{n}(\hat{x})$  pode ser feita por integração numérica, pois a

carga é conservada na transição de  $n(x)$  para  $\hat{n}(\hat{x})$ . A condição de neutralidade de carga numa heterojunção n-N fornece<sup>(21)</sup>:

$$\sigma_1 = -\int_0^{\infty} [N_d(x) - \hat{n}(\hat{x})] dx \quad (4.4)$$

As densidades de cargas na interface tipicamente encontradas estão na faixa de  $10^{10}$  a  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (21).

#### 4.2.3. Geração do perfil de portadores

O perfil de portadores aparente, obtido pela medida CxV através de uma HJ, revela três regiões características. Como mostrado na figura (7.6), as porções planas representam os níveis de dopagem no substrato (direita) e na camada epitaxial (esquerda), enquanto a parte do meio é uma característica da distribuição de portadores em torno da interface. Neste trabalho caracterizamos amostras onde o substrato (que também será uma camada de GaAlAs) e a camada epitaxial são uniformemente dopados, o que simplifica os cálculos.

A formação de cada parte do perfil de concentração aparente, durante a medida, é apresentada abaixo. Será assumido que a barreira HJ é suficientemente pequena, tal que ela não impede seriamente o fluxo de portadores em regime AC durante a medida de capacitância.

A medida é iniciada aplicando-se uma pequena tensão DC ao dispositivo OI. Na faixa de tensão em que a depleção não é grande o suficiente para afetar a distribuição de portadores na HJ, os portadores depletados são provenientes somente da camada epitaxial, então a medida de  $\hat{n}(\hat{x})$  iguala-se à concentração de portadores da camada epitaxial,  $N_1$ .

Aumentando-se a tensão reversa aplicada atingimos a HJ. Assim, ocorre simultaneamente, a depleção de portadores a partir da região de acúmulo de cargas e da extremidade da região de depleção em torno da interface. O perfil de portadores aparente é então gerado pela média da distribuição real de portadores. A resolução depende da magnitude do comprimento de Debye. As características das regiões de acúmulo e de depleção em torno da heterojunção podem ser observadas no perfil aparente.

Para tensões aplicadas suficientemente grandes, a maioria dos portadores depletados vêm do substrato. A HJ é assumida estar totalmente depletada, então a concentração de portadores no substrato está sendo medida.

Os dados obtidos pela medida CxV podem agora ser usados para determinar os valores de  $\Delta E_c$  e  $\sigma_1$ , com auxílio das equações (4.3) e (4.4). Isto será feito nos dispositivos que analisaremos no capítulo 7.

## 5. PURIFICAÇÃO DO PTCDA

### 5.1. Introdução

A fim de obtermos diodos OI reprodutíveis, estáveis e de alta qualidade, é necessário purificar o material orgânico antes de depositá-lo sobre qualquer substrato. É interessante notar que quando o PTCDA é pirolizado acima de 500 °C, os grupos anidrido carboxílico são perdidos, resultando em um material polímero preto e condutivo<sup>(26)</sup>. Observamos que, caso o material não fosse previamente purificado, no final da evaporação uma grande porcentagem de PTCDA, decomposto a um pó preto, restava no bote de aquecimento (resistência de nióbio - ver cap. 6). Após o processo de purificação do PTCDA, observamos pouco ou nenhum produto decomposto no bote.

Os métodos aplicáveis à purificação são limitados devido à relativa insolubilidade do PTCDA. Métodos de sublimação convencionais não são adequados, já que a maioria das impurezas sublimariam junto com o material desejado. Assim o método de gradiente de sublimação<sup>(27)</sup> é usado, fornecendo o produto com melhor qualidade. Descreveremos agora este método.

### 5.2. Purificação por gradiente de sublimação

A purificação por gradiente de sublimação é um método simples e barato. O material a ser purificado será sublimado numa região onde existe um gradiente de temperatura, sendo que os componentes do material inicial serão condensados em zonas de temperatura correspondentes às suas pressões de vapor. Pequenas

diferenças estruturais entre os componentes do material podem levar a mudanças significativas na volatilidade, tal que moléculas similares podem ser frequentemente separadas.

O sistema de purificação que usamos está esquematizado na figura (5.1). Este sistema consiste de: um tubo de quartzo com 17mm de diâmetro interno e 200mm de comprimento, selado em uma das extremidades; uma bomba de vácuo criogênica (Varian-modelo 941-6002); cabeça sensora e medidor de vácuo primário (Varian-modelo NRC 802-A); um pequeno forno resistivo; termopar e termômetro para o controle da temperatura do forno.

Para purificar o PTCDA, colocamos uma pequena quantidade do produto comercialmente encontrado<sup>(28)</sup>, que é um pó de cor vermelha, na extremidade selada do tubo de quartzo, previamente limpo. Sobre a superfície do PTCDA colocamos um pedaço de lã de vidro, a fim de evitarmos que o PTCDA contamine descontroladamente a parede do tubo, quando o vácuo é aplicado. Conectamos o tubo com PTCDA ao sistema de vácuo e esperamos a pressão atingir  $10^{-2}$  torr. O tubo é, então, colocado no forno que é ligado, sendo que a temperatura na extremidade do tubo que contém o PTCDA é mantida a 425-450 °C, já que a temperatura de sublimação deste composto é 450 °C. O sistema é mantido nesta condição por um tempo de, no mínimo, 20 horas. Terminado este tempo o tubo é resfriado até a temperatura ambiente, simplesmente desligando-se o forno. Somente após isto o vácuo é desligado e o tubo aberto, para retirarmos o material purificado.

Durante a purificação, o material inicial sublima-se e deposita-se numa região do tubo de menor temperatura, já que ao

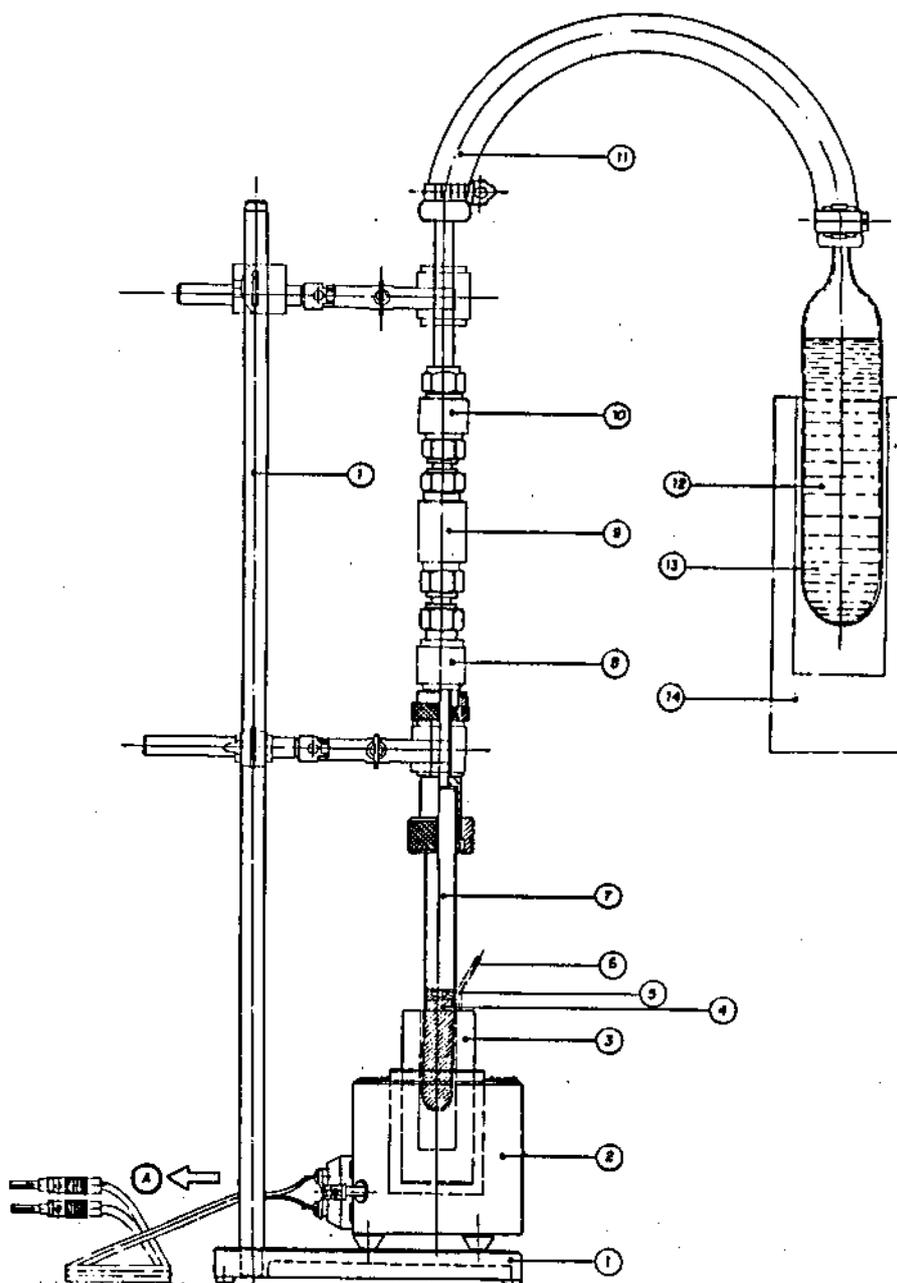


Figura 5.1 - Sistema de purificação por gradiente de temperatura. (1) Suporte; (2) aquecedor; (3) suporte de cobre; (4) PTCDA; (5) lã de vidro; (6) termopar; (7) tubo de quartzo; (8) cabeça sensora de vácuo; (9) válvula manual; (10) válvula de segurança; (11) tubo de borracha; (12) "molecular sieve"; (13) bomba criogênica; (14) reservatório com nitrogênio líquido. (A): para o variac.

longo do tubo desenvolve-se um gradiente de temperatura. As paredes do tubo mostram, no final do processo, bandas de materiais de diferentes cores. A região de interesse é a mais próxima à extremidade quente do tubo, onde o PTCDA depositou-se, recristalizando-se novamente. Este material, de coloração verde, é retirado do tubo e está pronto para ser evaporado sobre qualquer substrato.

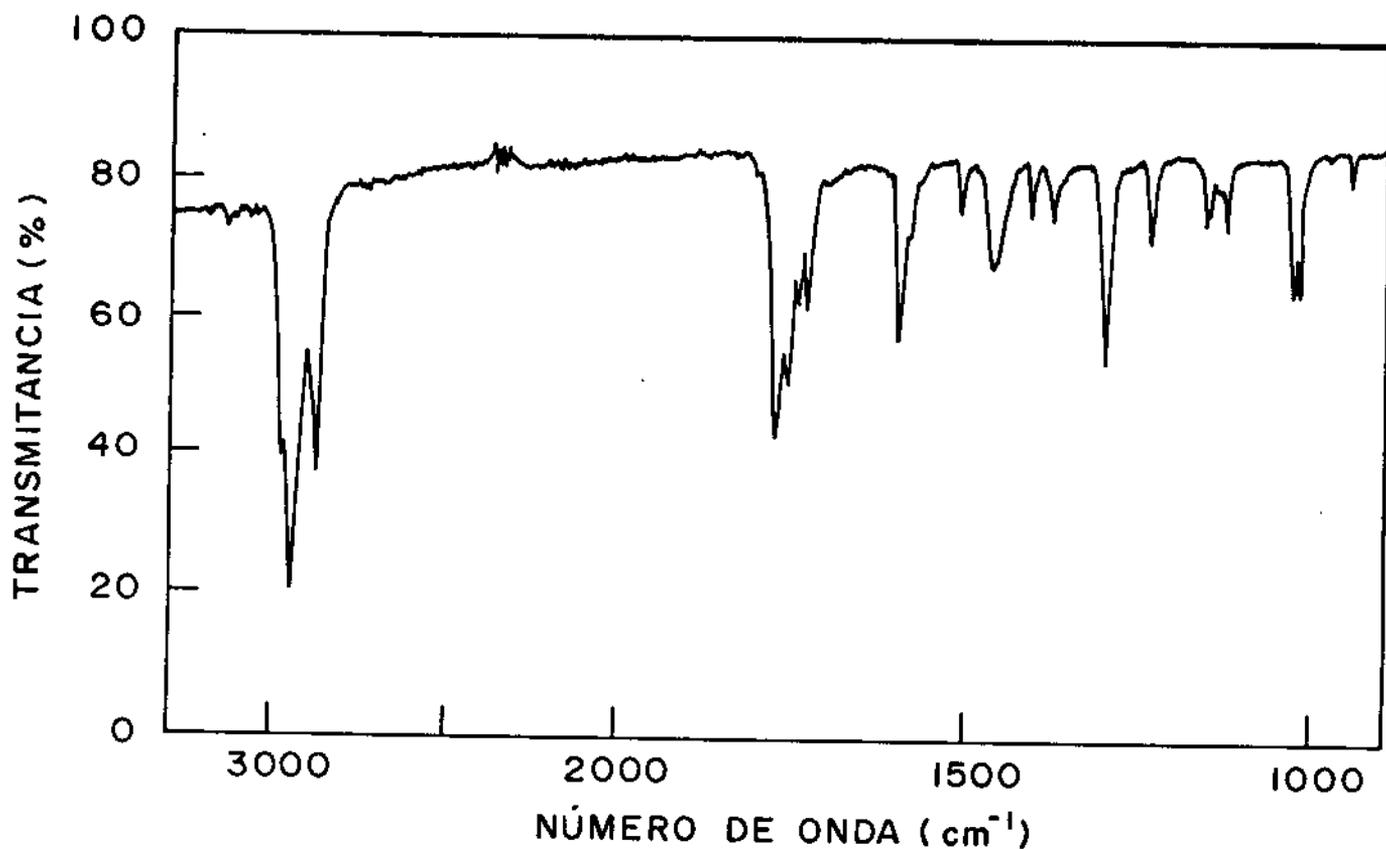
### 5.3. Caracterização do PTCDA

A caracterização que fizemos, a fim de verificarmos se o material usado antes e após a purificação descrita anteriormente não sofreu nenhuma transformação estrutural, é a extração do espectro de absorção no infravermelho. A seguir, descreveremos resumidamente o que envolve estes espectros de absorção.

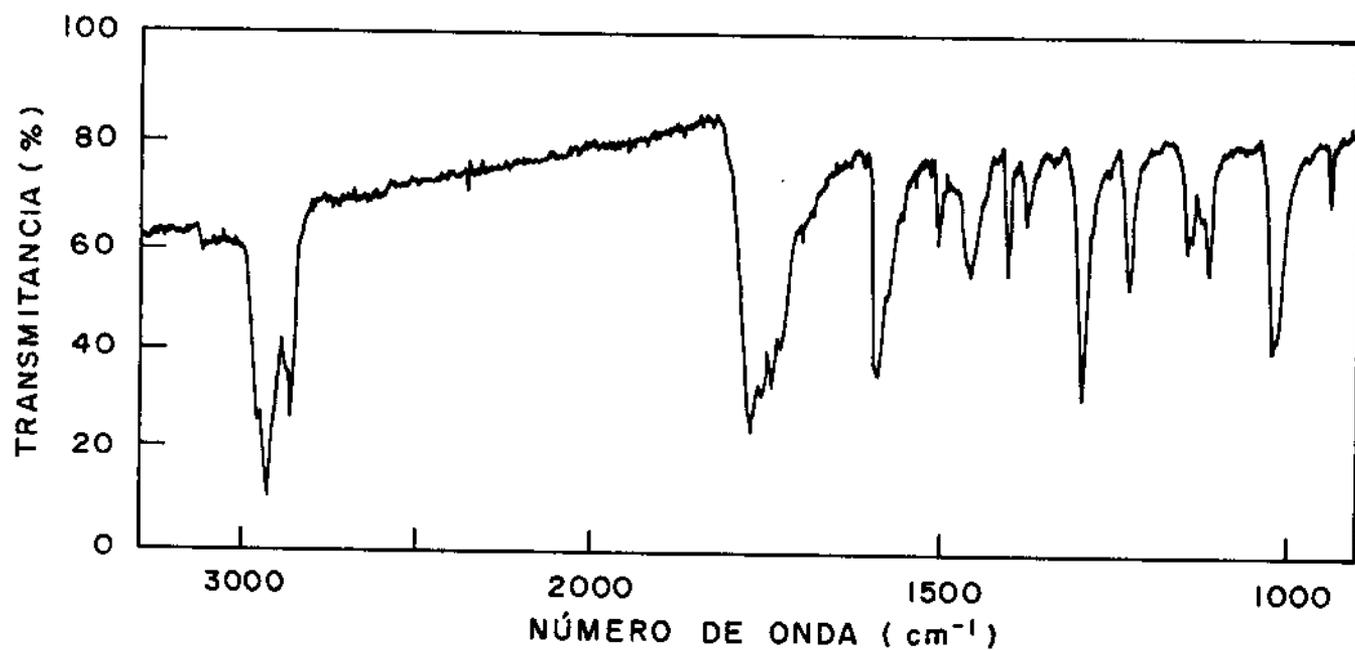
Os compostos orgânicos absorvem energia eletromagnética na região do infravermelho. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para causar a excitação de elétrons mas ela faz com que os átomos e os grupos dos compostos orgânicos vibrem em torno das ligações covalentes que os unem. As vibrações são quantizadas e, quando elas ocorrem, os compostos absorvem energia infravermelha em determinadas regiões do espectro. Os espectros no infravermelho contêm tantos picos que a possibilidade de que dois compostos diferentes apresentem o mesmo espectro é extremamente pequena. Neste sentido, o espectro no infravermelho tem sido comparado a uma "impressão digital" de uma molécula. Deste modo, se duas amostras dão o mesmo espectro elas são, então, amostras de um mesmo composto.

Tiramos os espectros de absorção no infravermelho do PTCDA não purificado (figura 5.2a) e do PTCDA purificado por gradiente de sublimação (figura 5.2b). Estes espectros foram obtidos no Instituto de Química da Unicamp usando-se um espectrômetro Specord M80 da Zeiss, e as condições de operação do aparelho estão indicadas nas figuras.

Observando a região de número de onda entre 1100 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à região de "impressão digital", concluímos que o composto orgânico não sofreu nenhuma transformação estrutural após o processo de purificação, sendo ainda o PTCDA.



(a)



(b)

Figura 5.2 - Espectros de absorção no infra-vermelho. (a) PTCDA não-purificado; (b) PTCDA purificado.

## 6. PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS ORGÂNICO-INORGÂNICO

### 6.1. Introdução

Existem muitos trabalhos publicados tratando da fabricação de dispositivos usando barreiras de contato orgânico-inorgânico, os quais apresentam características elétricas e mecânicas altamente reprodutíveis<sup>(1,2,29)</sup>. Muitos compostos orgânicos depositados sobre vários substratos semicondutores já foram testados. No nosso trabalho usamos unicamente o PTCDA como material orgânico e procedemos a sua deposição sobre alguns substratos semicondutores.

A primeira etapa para a fabricação de um dispositivo OI é a purificação do composto orgânico, que já foi descrita no capítulo 5. A seguir o substrato semicondutor deve ser preparado, quanto ao contato ôhmico e à sua limpeza. Isto é feito antes de colocá-lo na evaporadora para a deposição do filme de PTCDA e será discutido na seção 6.2. Na seção 6.3 mostramos como é evaporado o filme de PTCDA, como é a sua estrutura e a caracterização deste filme através de difração de raios X.

### 6.2. Contato ôhmico e limpeza dos substratos

Para ser possível a injeção de cargas no dispositivo OI, é necessário colocar-se dois contatos ôhmicos, o primeiro junto ao semicondutor inorgânico e o segundo sobre o filme de PTCDA. Trataremos agora do primeiro contato ôhmico. Este contato é feito depositando-se um filme de metal ou liga metálica sobre uma das superfícies do semicondutor, seguido de um tratamento térmico

("alloying"). Para cada semicondutor é usado um determinado metal ou liga metálica seguido do "alloying". Estes processos são conhecidos e usados rotineiramente nos nossos laboratórios, resultando em contatos ôhmicos de boa qualidade. A tabela (5.1) mostra os substratos semicondutores que usamos no nosso trabalho, com os respectivos metais e "alloying".

Semicondutor	Tipo	Metal/liga metálica	"Alloying"
Si	p	Alumínio	425 °C / 15 min.
GaAs	n	AuGeNi	460 °C / 3 min.
InP	n	AuGeNi	460 °C / 3 min.
GaSb	p	AuZn	250 °C / 15 min.

Tabela 6.1. - Preparação dos contatos ôhmicos.

Antes de colocarmos os semicondutores no interior da evaporadora, para a deposição do filme orgânico, é essencial procedermos uma completa limpeza destas amostras. Primeiramente limpamos as amostras com solventes orgânicos, utilizando a seguir, soluções ácidas ("etch") para a remoção da camada de óxido existente na superfície onde será depositado o filme de PTCDA. A seguir descrevemos todas as etapas de limpeza das amostras que analisamos:

- a) Ferver durante 5 min. em: tricloroetileno, acetona e metanol;
- b) lavar com isopropanol e água deionizada;
- c) secar com nitrogênio U (ultra puro);
- d) mergulhar numa solução de 1:4-HF:H<sub>2</sub>O DI durante 30 segundos;
- e) lavar com água deionizada e secar com nitrogênio U.

A limpeza usada para o GaInAsSb-n é diferente da limpeza

usada para as demais amostras, descrita acima. Esta limpeza consiste de:

- a) Ferver durante 5 min. em acetona;
- b) lavar com metanol e isopropanol e secar com nitrogênio U;
- c) mergulhar durante 2 min. em HF;
- d) lavar com metanol e isopropanol e secar com nitrogênio U.

Um tratamento de superfície alternativo, com o propósito de reduzir a densidade de estados superficiais (passivação de defeitos) é aplicado após o "etch" com solução de HF nas amostras de GaAs e InGaAs. Este tratamento consiste em mergulhar a amostra em  $H_2O_2$  (30%). O tempo de exposição em água oxigenada é de 30 segundos para o GaAs e de 2 minutos para o InGaAs. Após isto as amostras são novamente lavadas com água deionizada e secadas com nitrogênio U<sup>(29)</sup>. Esta exposição resulta na formação de uma fina camada de óxido na superfície<sup>(30)</sup> a qual, no caso de dispositivos OI, pode formar um aumento na barreira de contato. Esta camada de óxido é praticamente transparente ao tunelamento de elétrons, permitindo portanto, o fluxo de portadores.

Após a limpeza, as amostras são imediatamente colocadas na evaporadora e o vácuo é ligado.

### 6.3. Deposição do filme de PTCDA

#### 6.3.1. Evaporadora

Para a evaporação do PTCDA e do índio usamos uma evaporadora convencional. Tínhamos disponível em nossos laboratórios uma evaporadora inacabada, a qual recuperamos a parte

elétrica e instalamos o sistema de vácuo, os medidores de pressão, o medidor de espessura do filme depositado, o suporte de amostras e o bote de aquecimento. Esta evaporadora está esquematizada na figura (6.1).

O sistema de vácuo consiste de uma bomba mecânica, uma bomba difusora, um "trap" de nitrogênio líquido, válvulas e conexões. Devido a impossibilidade de instalarmos este sistema abaixo da campânula, optamos por conectá-lo à campânula através de um tubo flexível com 65mm de diâmetro [ver fig. (6.1)]. O sistema de vácuo foi testado e quando seu funcionamento estava dentro das condições aceitáveis, a pressão no interior da campânula atingiu o valor de aproximadamente  $10^{-5}$  torr.

Como será discutido na próxima seção, a espessura e a taxa de evaporação do filme de PTCDA devem ser bem controladas. Assim, instalamos na evaporadora um medidor de espessura com cristal oscilador. Tomamos o cuidado de colocar o cristal do medidor próximo às amostras, a fim de evitar-se grandes erros nas medidas de espessura. O bote de aquecimento, onde o PTCDA é colocado para a sublimação, é de nióbio. Este bote é uma célula de Knudsen, possuindo duas tampas, sendo a primeira com 9 furos laterais de aproximadamente 1mm de diâmetro e a segunda tampa possuindo apenas um furo central com 5mm de diâmetro. O bote de aquecimento é mostrado na figura (6.2). Um bote deste tipo é necessário a fim de obter-se um filme uniforme e isento de grãos de PTCDA na sua superfície.

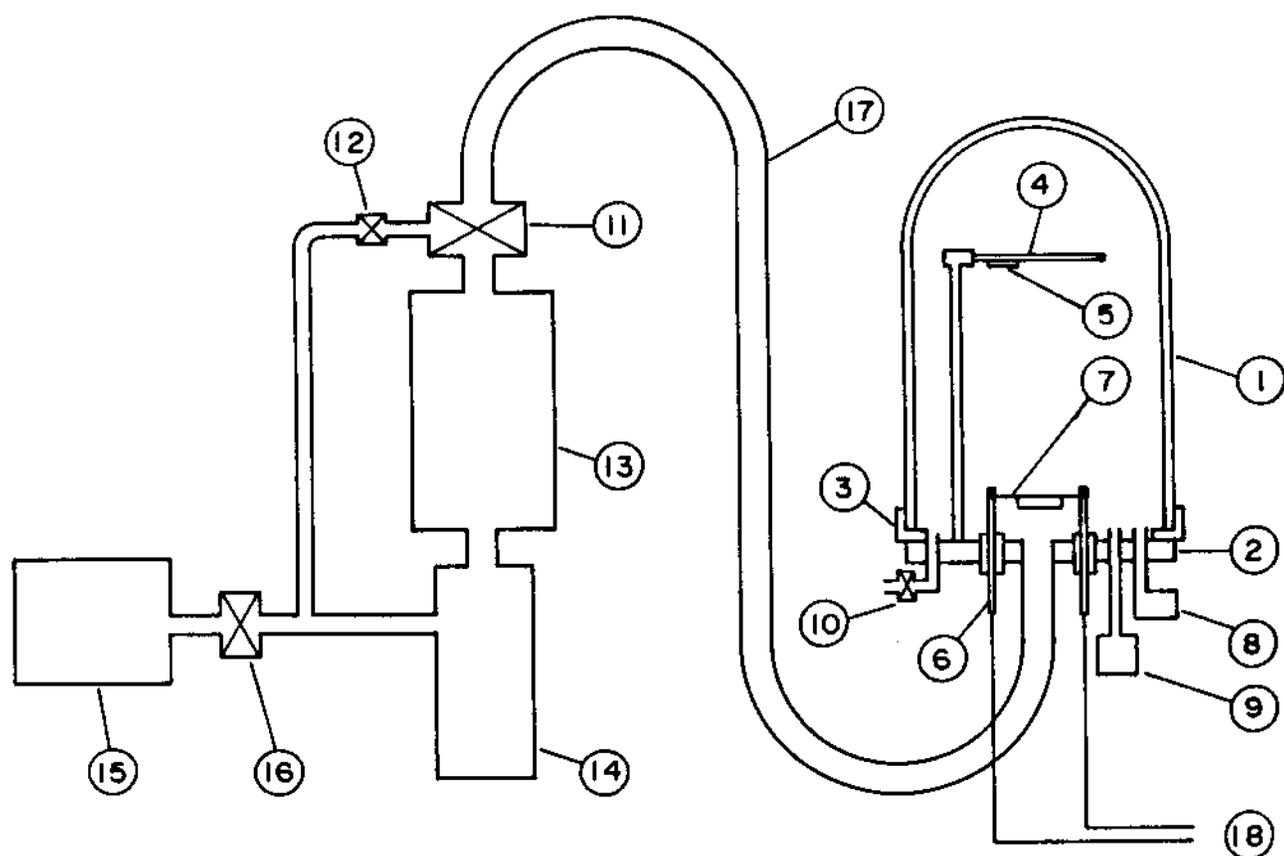


Figura 6.1 - Esquema da evaporadora. (1) campânula de vidro; (2) base de aço; (3) anel de vedação; (4) suporte de amostras; (5) cristal do medidor de espessura; (6) eletrodos; (7) bote de nióbio para aquecimento; (8) cabeça sensora do medidor de vácuo primário; (9) cabeça sensora do medidor de vácuo secundário; (10) válvula para entrada de nitrogênio; (11) válvula borboleta; (12) válvula manual; (13) "trap" de nitrogênio líquido; (14) bomba difusora; (15) bomba mecânica; (16) válvula solenóide; (17) tubo metálico com 65mm de diâmetro; (18) sistema elétrico.

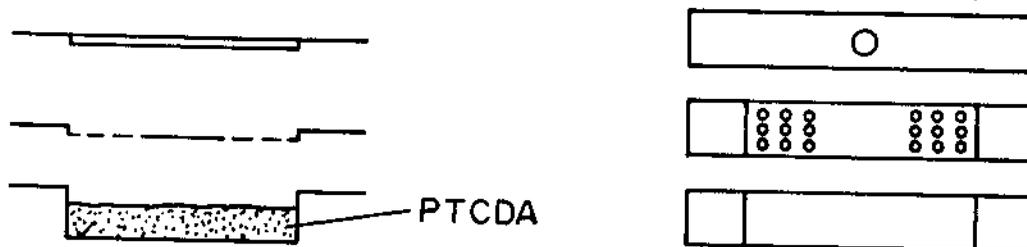


Figura 6.2 - Bote de aquecimento.

### 6.3.2. Evaporação do filme de PTCDA e dos contatos de índio

Como já citado, imediatamente após a limpeza, as amostras são colocadas na evaporadora e o PTCDA purificado é colocado no bote de aquecimento. Então o sistema de vácuo é ligado, e quando a pressão atinge  $10^{-5}$  torr, depositamos uma camada de aproximadamente 1000Å de PTCDA à uma taxa de deposição maior que 10Å/s, sendo que estes parâmetros são monitorados durante a deposição com o monitor de cristal oscilador, onde a densidade do PTCDA é assumida de  $1.7 \text{ g/cm}^3$  <sup>(31)</sup>. Para todas as evaporações, a distância entre a amostra e bote de aquecimento é mantida em 23cm.

Após o filme orgânico ter sido depositado, a evaporadora é aberta e é feita uma rápida limpeza nas paredes da câmara e na base metálica, a fim de remover-se restos de PTCDA depositado nestas partes. O bote de nióbio é substituído por um bote de tungstênio, com índio. O índio é limpo previamente, mergulhando-o em HF durante 5 minutos, lavando-o com água deionizada e secando-o com nitrogênio U. Sobre as amostras é colocada uma máscara de sombra com furos de diâmetros de 160 e 210µm ou 550 e 1100µm, dependendo das características do dispositivo final que desejamos

obter. Em seguida o vácuo é ligado e, quando a pressão atinge aproximadamente  $10^{-5}$  torr, contatos circulares de índio com uma espessura de 2000-4000Å são depositados sobre o filme de PTCDA, formando assim os contatos ôhmicos.

### 6.3.3. Caracterização do filme de PTCDA

Quando um filme de PTCDA é depositado sobre um substrato, suas características quanto a orientação e cristalinidade podem ser conhecidas através da difração de raios-X. A estrutura destes filmes é influenciada pela taxa de deposição, distância entre a fonte e o substrato na evaporação e, possivelmente da temperatura do substrato.

No estado cristalino, os planos (102) são orientados preferencialmente a um ângulo de  $11^\circ$  a partir do plano normal ao substrato<sup>(2,7)</sup>. Portanto, o pico de difração correspondendo à reflexão (102) é a característica predominante no padrão de difração obtido para filmes de PTCDA.

Forrest e colaboradores<sup>(3)</sup> observaram que para filmes depositados rapidamente (50-100Å/s), uma orientação preferencial é evidente, com um alinhamento quase perfeito das moléculas. Contrariamente a isto, filmes depositados lentamente (2Å/s) não mostraram alinhamento preferencial dos planos moleculares, sendo altamente policristalinos. Em geral, a perfeição da orientação (que é medida pela intensidade do pico cristalino) aumenta com a taxa de deposição do filme, possivelmente porque taxas mais rápidas fornecem um tempo menor para as moléculas associarem-se em aglomerados ("clusters") antes de atingirem o substrato<sup>(7)</sup>.

O padrão de difração de RX para um filme de PTCDA com aproximadamente 1000Å de espessura exibe um pico de difração [figura (6.3)] em  $2\theta=27.8^\circ$  ( $d=3.20\text{\AA}$ ), o qual corresponde à reflexão (102). A figura (6.3a) mostra o padrão de difração que obtivemos depositando-se o PTCDA purificado por gradiente de sublimação (capítulo 5) sobre um substrato de vidro, e a figura (6.3b) mostra o padrão obtido por Forrest e colaboradores<sup>(3)</sup>. Com este resultado concluímos que a taxa de deposição que estamos usando (10-20Å/s) e a distância entre o substrato e a fonte (23cm) são adequados, pois os filmes obtidos são cristalinos.

Realizamos diversas medidas de RX em filmes de PTCDA e observamos que o PTCDA não-purificado quando depositado diretamente sobre um substrato nos fornece filmes não cristalinos. Submetemos, então, o PTCDA não-purificado a um tratamento térmico, simplesmente colocando-o a uma temperatura de 400 °C durante 1 hora, e verificamos que o filme obtido com este PTCDA é cristalino. Uma hipótese para explicar esta observação é que, como o PTCDA é sensível à umidade, ele absorveria moléculas de água do ambiente, que formariam pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio localizados nas extremidades da molécula de PTCDA. O filme de PTCDA obtido usando-se o composto diretamente não seria cristalino, pois as moléculas de água ligadas ao PTCDA quebrariam a continuidade da rede, distorcendo-a. Quando o PTCDA é aquecido a uma temperatura suficiente (400 °C), as pontes de hidrogênio são rompidas e a água deixa o PTCDA, que depois de depositado sobre um substrato, forneceria um filme cristalino.

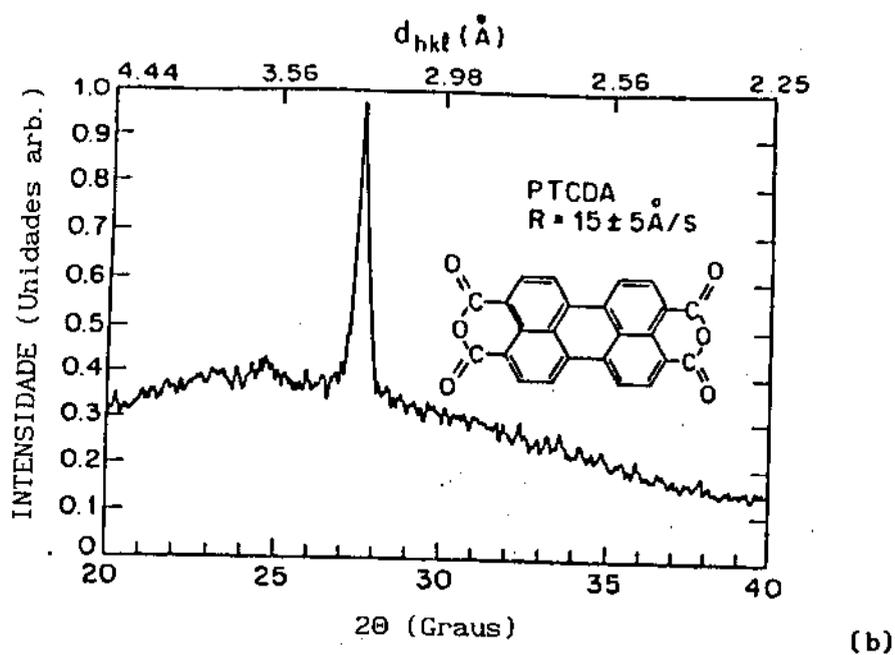
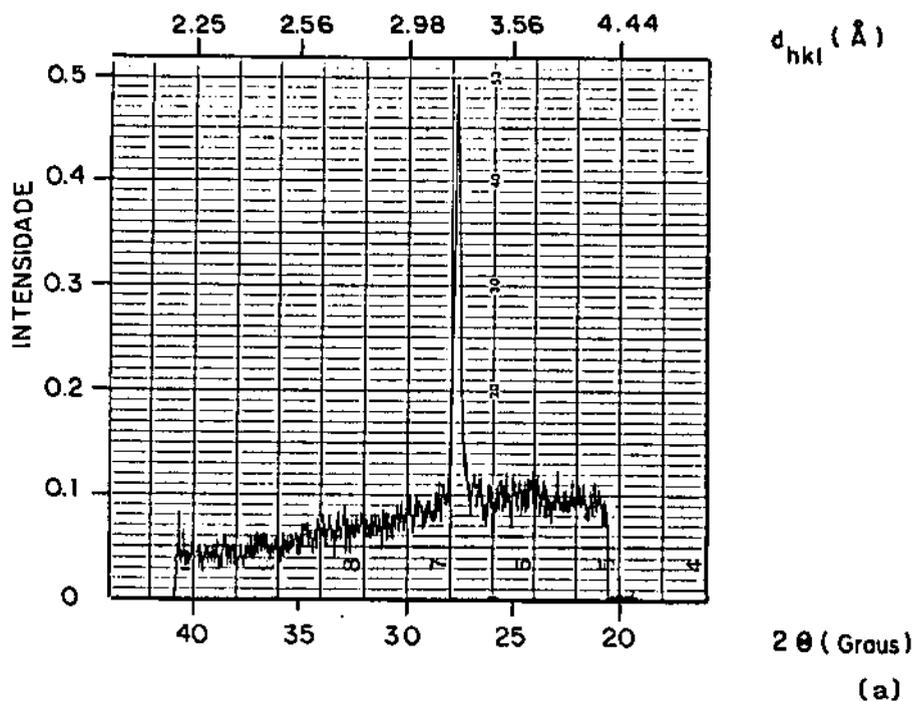


Figura 6.3 - Padrão de difração de RX para o PTCDA. O pico em  $2\theta=27.8^\circ$  corresponde à reflexão nos planos (102). (a) Padrão que medimos,  $V=40KV$  e  $i=20mA$ ; (b) padrão obtido por Forrest<sup>(3)</sup>.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1. Introdução

Os dispositivos que fabricamos e estudamos [ver fig. (3.1)] foram de três tipos: (a) metal/PTCDA/metálico; (b) metal/PTCDA/semicondutor e (c) metal/PTCDA/heteroestrutura.

Cada um dos dispositivos, logo após terminados os processos de fabricação, são submetidos a medidas elétricas de corrente vs tensão ( $I \times V$ ) e capacitância vs tensão ( $C \times V$ ).

**Medida  $I \times V$**  - Pela observação da curva  $I \times V$  em polarização direta e reversa no traçador de curvas Tektronix - type 576 verificamos a existência da propriedade retificadora do contato OI e, se isso ocorrer, determinamos a tensão de ruptura. Levantamos a característica  $I \times V$  em polarização direta medindo a tensão aplicada no diodo OI, com um voltímetro Fluke 8000A, para cada valor de corrente, fornecida por uma fonte Keithley 225. Dessa característica determinamos a altura da barreira, o fator de idealidade e a mobilidade do filme orgânico.

**Medida  $C \times V$**  - Determinamos o perfil de portadores medindo-se a característica  $C \times V$  do diodo OI (em polarização reversa). Este sistema de medidas foi completamente automatizado no nosso trabalho, usando-se um capacitômetro HP 4271A e um microcomputador PC. Assim, obtemos diretamente as curvas  $C \times V$ ,  $C^{-2} \times V$  e o perfil de portadores. O hardware foi desenvolvido pelo Eng. Clóvis E. M. de Oliveira e o software pelo aluno Paulo C. Chiquito, juntamente com a minha colaboração.

Para estas medidas, o dispositivo é colocado numa caixa

metálica que é aterrada, com a finalidade de minimizar-se as interferências. Esta caixa possui um sistema de ponta de prova, a qual movimenta-se nas direções xyz. Sobre o contato superior de índio colocamos a ponta de prova de ouro, pois se usarmos pontas comuns de tungstênio danificamos facilmente o filme de PTCDA. Com a ponta de ouro o filme não sofre nenhum dano. O contato elétrico inferior é feito pelo simples apoio da amostra, que já possui um contato ôhmico em toda a superfície do substrato, em um bloco metálico usado como base das amostras.

Cada amostra preparada possui vários diodos OI (individualizados pelos contatos superiores de índio). Os resultados que apresentamos aqui correspondem ao valor médio das medidas realizadas de 4 a 6 diodos OI de cada amostra. Temos também em cada amostra diodos OI com dois diâmetros diferentes e as medidas são feitas para estes dois diâmetros.

## 7.2. Dispositivos tipo metal/PTCDA/metal

A fim de medirmos a concentração de portadores em equilíbrio,  $p_0$ , e a mobilidade em filmes de PTCDA purificado por gradiente de sublimação [conf. cap. 5], fabricamos diodos do tipo Ti/PTCDA/Au e In/PTCDA/Au.

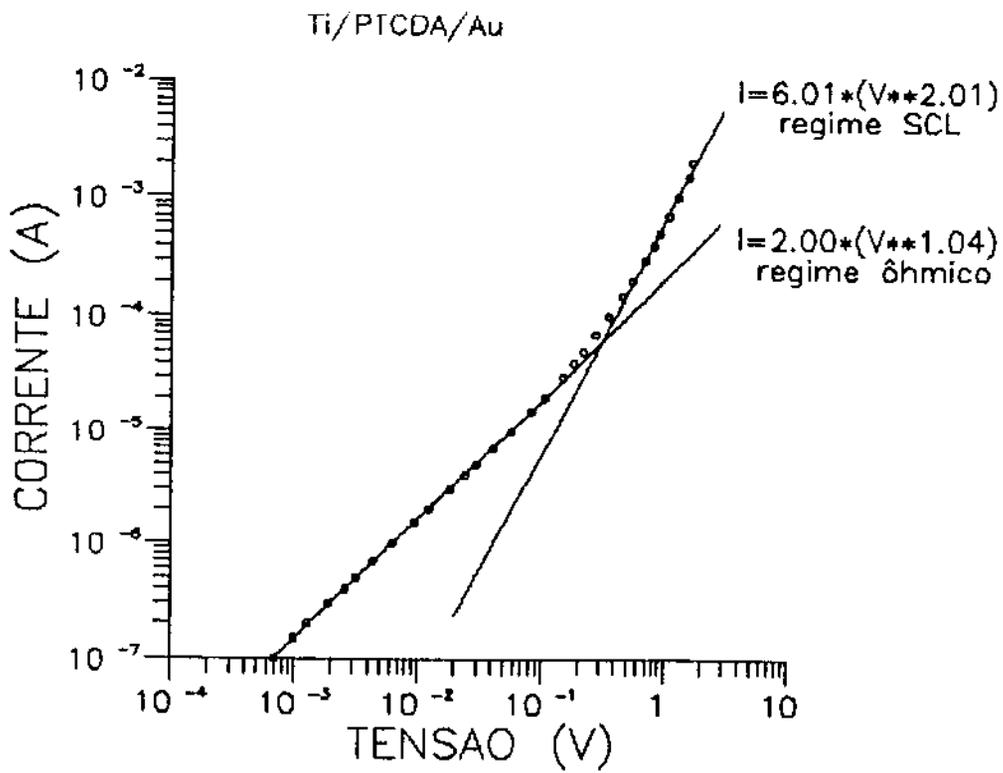
Um esquema deste dispositivo é mostrado na fig. (3.1a), onde depositamos sobre um substrato semi-isolante polido uma camada de ouro que é, para o PTCDA, um contato bloqueante. A seguir evaporamos, sobre o ouro, um filme de PTCDA com aproximadamente 1000Å de espessura e, então, depositamos os contatos ôhmicos de índio ou titânio usando uma máscara de sombra

com círculos de 160 e 210 $\mu\text{m}$  de diâmetro. Levantamos a característica IxV tanto de diodos com PTCDA purificado como para não-purificado.

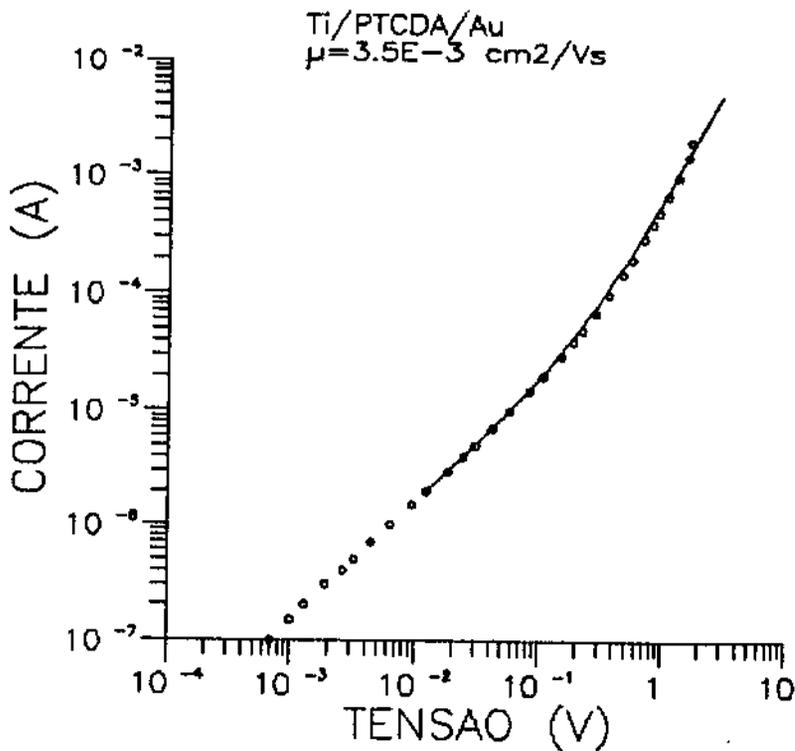
A figura (7.1) mostra a característica IxV em polarização direta para um diodo com PTCDA purificado. Podemos dividi-la em duas regiões: regime ôhmico e regime SCL. Para uma visualização clara destes dois regimes traçamos, em linha cheia, as retas com suas expressões que fitam os pontos experimentais, representados por círculos, em cada trecho [fig. (7.1a)]. Vemos que no regime ôhmico o expoente da tensão é 1.04 e no regime SCL é 2.01, o que está em perfeito acordo com a teoria apresentada [eq. (3.12)]. A partir da intersecção das duas retas deste gráfico determinamos o valor da tensão de transição, já definida no capítulo 3. O valor desta tensão é 0.32V. Usando agora a eq. (3.20) trocando  $n_0$  por  $p_0$ , já que o PTCDA é um semiconductor tipo p, e fazendo  $V_{\text{trans}} = 0.32\text{V}$  e  $\epsilon = 0.37\text{pF/cm}^{(8)}$  chegamos a  $p_0 = 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Comparando o valor de  $p_0$  dos nossos filmes ( $p_0 = 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) com o valor obtido por Forrest<sup>(8)</sup> ( $p_0 = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) vemos que existe uma grande diferença na concentração de portadores livres, sugerindo que o nosso método de purificação deve ser melhorado, possivelmente em relação ao tempo de purificação que deve ser aumentado. Mas este valor de  $p_0$  não comprometeu em momento algum o desempenho dos nossos dispositivos, como apresentaremos adiante.

A figura (7.1b) mostra os mesmos pontos experimentais da fig. (7.1a), além de mostrar também a curva teórica obtida a partir das equações (3.26-27), onde o parâmetro variável é a mobilidade, sendo que o seu valor foi  $\mu_{ef} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .



(a)



(b)

Figura 7.1 - Característica  $I \times V$  para Ti/PTCDA/Au. O diâmetro do contato é de  $210 \mu\text{m}$  e a espessura do filme é de  $1000 \text{ \AA}$ . (a) Divisão entre regime ôhmico e SCL; (b) curva teórica.

A figura (7.2) mostra a característica  $I \times V$  em polarização direta para o diodo com PTCDA não-purificado. Vemos claramente que podemos dividi-la, também, em duas regiões. A primeira região, para tensões aplicadas abaixo de 3V, obedece à lei de Ohm, já que a corrente é proporcional à tensão aplicada (experimentalmente  $I \propto V^{1.09}$ ). Para tensões superiores a 3V, a corrente sai do regime ôhmico aumentando rapidamente sua dependência com a tensão e entra no regime limitado pela carga espacial. Nesta região (SCL) a dependência da corrente não é de  $V^2$  como prevê a lei de Child-Langmuir [eq. (3.12)], mas é proporcional a  $V^4$ , podendo se enquadrar no caso discutido na seção 3.3, de uma distribuição não uniforme de "traps" profundos, onde  $I \propto V^m$ , com  $m > 2$ .

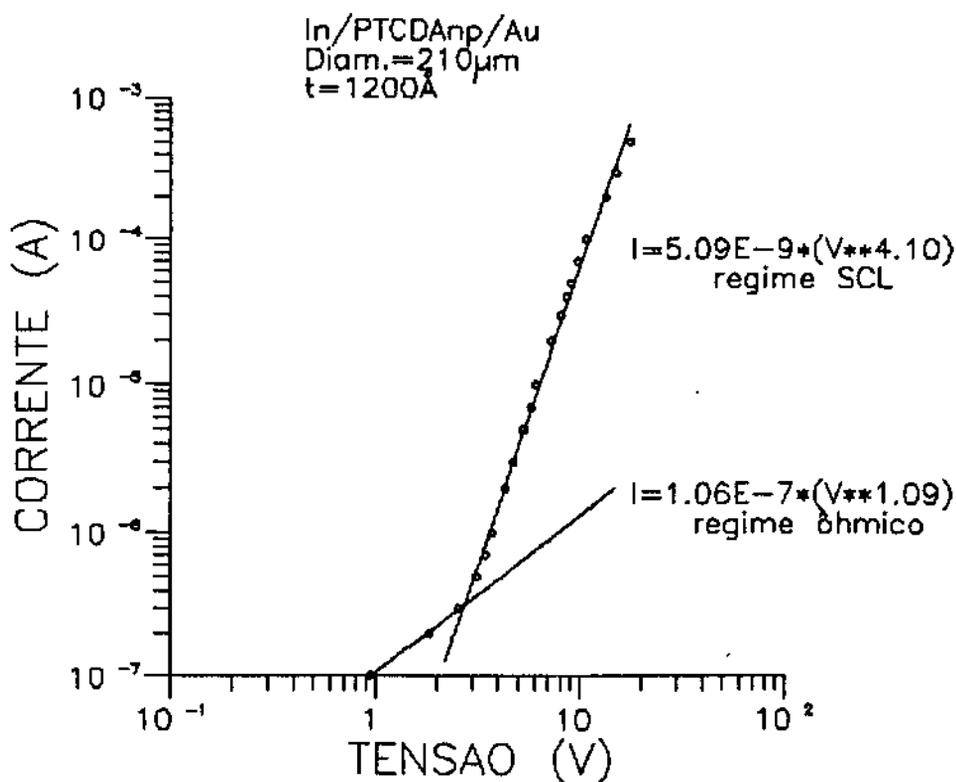


Figura 7.2 - Característica  $I \times V$  para In/PTCDA não-purificado/Au.

### 7.3. Dispositivos tipo metal/PTCDA/semicondutor

O processo de fabricação destes diodos OI é semelhante ao do item anterior, sendo que o substrato sobre o qual o PTCDA é evaporado é agora um semicondutor [ver fig. (3.1b)].

Os vários semicondutores que analisamos neste trabalho estão listados na tabela (7.1), onde mostramos o tipo de semicondutor e a concentração de portadores especificada pelo fabricante.

Como citado anteriormente, após a fabricação, estas amostras são submetidas a medidas IxV e CxV (para vários diodos OI de cada amostra). Mostraremos nas figuras a seguir resultados típicos de cada amostra e resumiremos, no final, os resultados médios de todas as medidas realizadas.

# Amostra	Semicondutor inorgânico	Tipo	Orientação	Concentração de portadores (cm <sup>-3</sup> )
1	Si	p	100	2.8x10 <sup>16</sup>
2	Si	p	100	5-8x10 <sup>14</sup>
3	GaAs	n	100	1.6x10 <sup>18</sup>
4	GaAs	n	111	3.4x10 <sup>18</sup>
5	InP	n	100	2-5x10 <sup>16</sup>
6	InGaAs	n	100	3.0x10 <sup>15</sup>
7	GaInAsSb	n	100	2.0x10 <sup>17</sup>

Tabela 7.1. - Dados dos semicondutores usados.

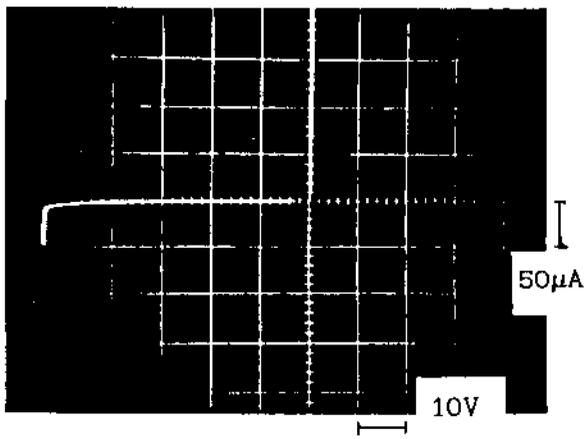
#### 7.3.1. Medidas de Corrente versus Tensão

A figura (7.3) mostra as curvas IxV obtidas do traçador para as várias amostras que analisamos. A fim de eliminarmos a possibilidade de que o filme de PTCDA tenha se rompido durante a

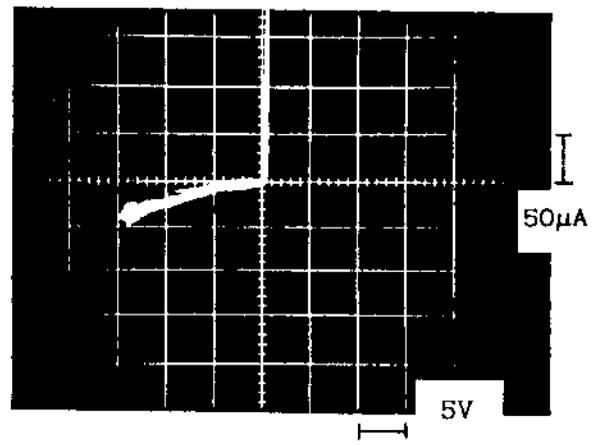
evaporação do índio, ficando então este metal em contato direto com o semicondutor e formando uma barreira Schottky do tipo In/semicondutor, caracterizamos, também, algumas amostras deste tipo. No caso de Si-p e GaAs-n (#1 e #3), fabricamos diodos Schottky de índio sobre o semicondutor, sendo estes de mesmo diâmetro e próximos aos diodos OI. Estas curvas são mostradas nas figuras (7.3b) e (7.3d), onde verificamos uma nítida diferença com as curvas usando o PTCDA. Concluimos, portanto, que o PTCDA está desempenhando um papel importante na característica do dispositivo.

Observamos também, que no caso do Si a tensão de ruptura medida se aproxima do valor teórico para junções abruptas. Por exemplo, a amostra #2 possui uma tensão de ruptura de 400V e o valor teórico é de  $450V^{(10)}$ .

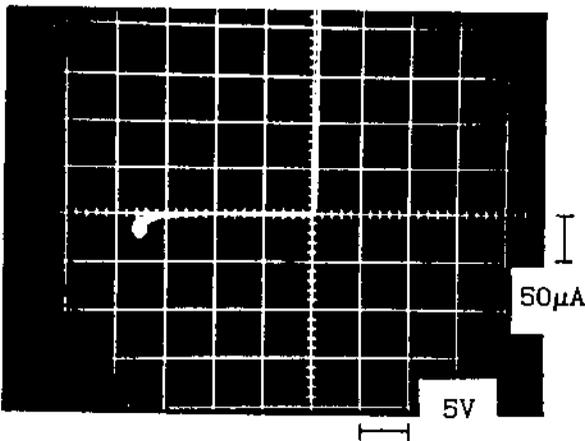
Na figura (7.3f) temos a curva IxV para o caso de In/PTCDA/GaInAsSb-n. Originalmente pensava-se que a camada de GaInAsSb crescida sobre o substrato de GaSb-p fosse do tipo p. Porém, os resultados de IxV e CxV mostraram que a camada de GaInAsSb é do tipo n. Deste modo, a estrutura que analisamos é, na verdade, um diodo "back-to-back" tendo com o PTCDA sobre o GaInAsSb-n uma barreira OI e com o GaInAsSb/GaSb uma heterojunção n-p. Com uma tensão negativa aplicada sobre o PTCDA, a junção GaInAsSb-n/GaSb-p fica polarizada diretamente, conduzindo portadores. Assim, o fator limitante no transporte de cargas é a barreira OI, que está polarizada reversamente. Isto é observado na parte esquerda da fig. (7.3f). Trocando a polaridade esperamos que a junção n-p limite a corrente, até atingir-se sua tensão de



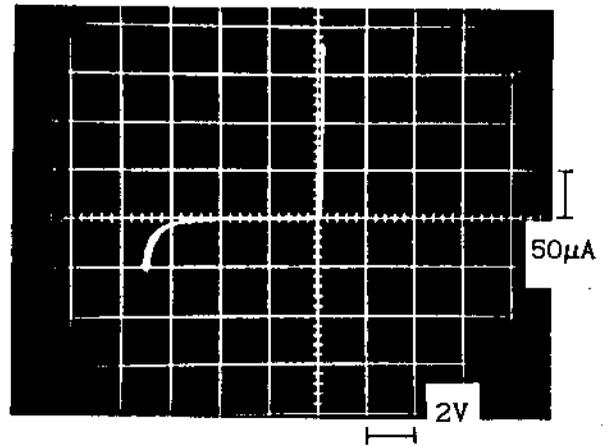
(a)



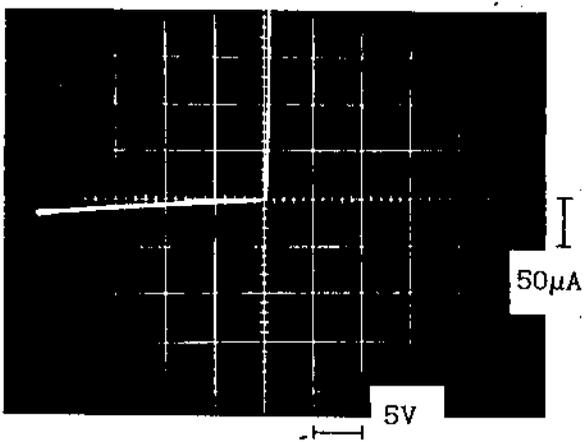
(b)



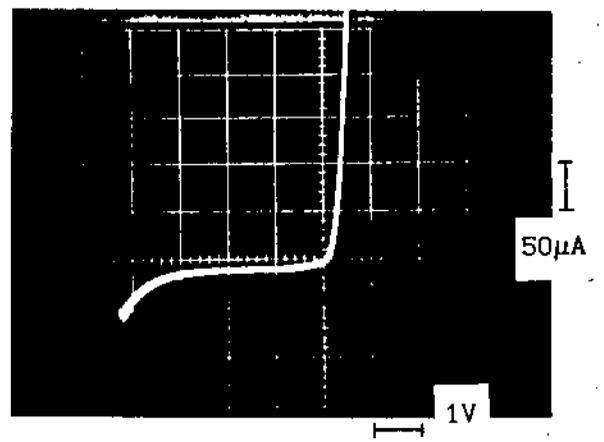
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 7.3 - Curvas  $I \times V$ . (a) In/PTCDA/Si-p (#1); (b) In/Si-p (#1); (c) In/PTCDA/GaAs-n (#3); (d) In/GaAs-n (#3); (e) In/PTCDA/InP-n (#5); (f) In/PTCDA/GaInAsSb-n (#7).

ruptura, pois a barreira OI está, agora, polarizada diretamente. Como vemos na figura, para pequenas tensões positivas aplicadas a corrente já é alta, sugerindo que a tensão de ruptura desta junção é bastante pequena. Como temos nesta estrutura duas barreiras envolvidas, não calculamos a altura de barreira e o fator de idealidade.

A tabela (7.2) fornece os valores da tensão de ruptura para cada amostra, obtidos a partir das curvas da figura (7.3).

#	Semicondutor	Tensão de rup. (V)	$q\phi_B$ (eV)	Fator de idealidade	Conc. port. média ( $\text{cm}^{-3}$ )
1	Si-p <sub>(100)</sub>	53	0.46±0.02	1.92±0.02	1.1×10 <sup>16</sup>
2	Si-p <sub>(100)</sub>	400	0.48±0.02	1.86±0.09	9.4×10 <sup>14</sup>
3	GaAs-n <sub>(100)</sub>	18	0.38±0.02	1.9±0.3	3.6×10 <sup>18</sup>
4	GaAs-n <sub>(111)</sub>	*	0.40±0.02	1.5±0.1	1.8×10 <sup>18</sup>
5	InP-n <sub>(100)</sub>	>25	0.19±0.02	1.2±0.1	1.4×10 <sup>18</sup>
6	InGaAs-n <sub>(100)</sub>	30	0.17±0.02	1.6±0.2	2.7×10 <sup>15</sup>
7	GaInAsSb-n <sub>(100)</sub>	4	*	*	1.5×10 <sup>17</sup>

\* Valor não medido.

Tabela 7.2 - Resultados experimentais das amostras analisadas.

Nas figuras (7.4) mostramos a característica  $I \times V$  e o resultado teórico para algumas amostras analisadas. Os demais parâmetros constam em cada gráfico. Os pontos experimentais são representados por círculos e a curva teórica é a linha cheia, obtida usando-se as equações de transporte [eqs. (3.26-27) e (3.36)] e a equação de queda de tensão em todo o diodo OI [eq. (3.39)], onde o parâmetro de ajuste da curva é a mobilidade.

Como podemos ver nestas figuras, a teoria desenvolvida

no capítulo 3 prevê bem os resultados experimentais para o caso de Si-p, InP-n e InGaAs-n, isto é, que o transporte de cargas no dispositivo OI pode ser explicado considerando-se que na camada orgânica os processos dominantes são do tipo SCL e que no semiconductor inorgânico e na barreira OI os processos são de emissão termoiônica juntamente com difusão de portadores. Porém, para o GaAs-n [fig. (7.4d)] o resultado não é satisfatório. Isto acontece possivelmente devido a defeitos na superfície deste material. Caso isto aconteça, aparecem níveis de energia na superfície do semiconductor que podem ser populados à medida que aumentamos a tensão aplicada, desde que o nível de Fermi no semiconductor cruze estes níveis de defeitos. Isto faz com que a mobilidade dos portadores seja alterada, devido ao espalhamento por estes níveis, podendo acontecer valores de mobilidade diferentes nas diversas faixas de tensão aplicada. Estes fatores provocam um desvio entre o resultado experimental e o teórico, já que no modelamento que desenvolvemos para o transporte de cargas pelo dispositivo OI não levamos em conta defeitos no semiconductor inorgânico.

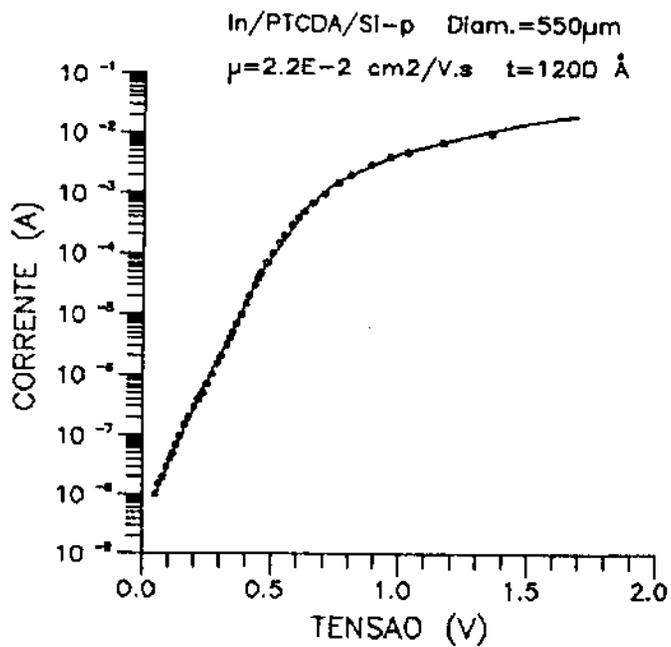
A partir das características IxV e das equações de transporte [eqs. (3.26), (3.27) e (3.36)] determinamos a altura da barreira,  $q\Phi_B$ , o fator de idealidade, n, e a mobilidade efetiva do filme,  $\mu_{ef}$ . Alguns destes parâmetros estão resumidos na tabela (7.2). Podemos observar desta tabela que não houve, no caso do GaAs-n, nenhuma dependência das características do diodo OI com a orientação do semiconductor inorgânico, já que os resultados de altura de barreira e fator de idealidade para o GaAs(100) são os

mesmos que para o GaAs(111), dentro dos erros experimentais.

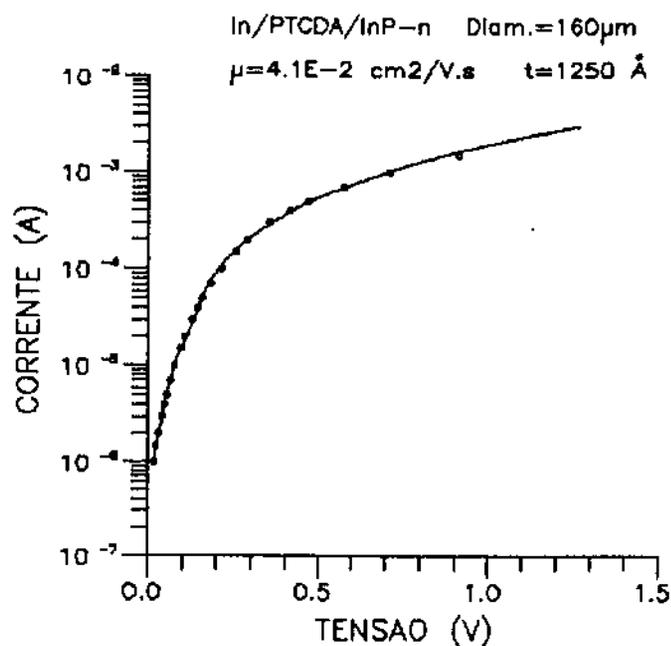
Como podemos notar pela tabela (7.2), as alturas de barreira obtidas na interface OI são menores, comparadas com barreiras tipo metal/semicondutor. Por exemplo, no caso de Au/GaAs-n tem-se  $q\Phi_{Bn} = 0.90 \text{ eV}^{(10)}$ , enquanto no caso de PTCDA/GaAs-n temos  $q\Phi_{Bn} = 0.39 \text{ eV}$ . Apesar disso, as correntes de fuga nos diodos OI são baixas, pois não estão somente limitadas pela emissão termoiônica, como no caso de barreiras Schottky, mas dependem dos processos de difusão no semicondutor inorgânico e de correntes limitadas pela carga espacial na camada orgânica.

Em alguns casos os valores de queda de tensão calculados teoricamente eram inferiores aos valores experimentais, principalmente para altas correntes injetadas. Observamos que isto acontecia para as amostras mais resistivas ( $J > 8 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  para #2 e #6). Assim, adicionamos à equação da tensão no diodo OI [eq. (3.39)] um termo referente à queda de tensão no substrato semicondutor, devido à sua resistência em série R, e resolvemos este problema. Dessa forma a equação (3.39) transforma-se em:

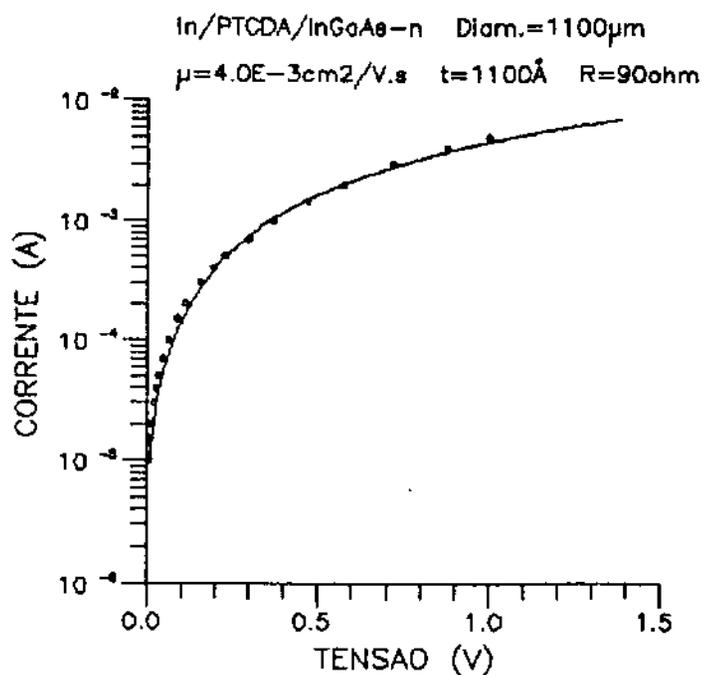
$$V_a = nV_D + V_o + Ri$$



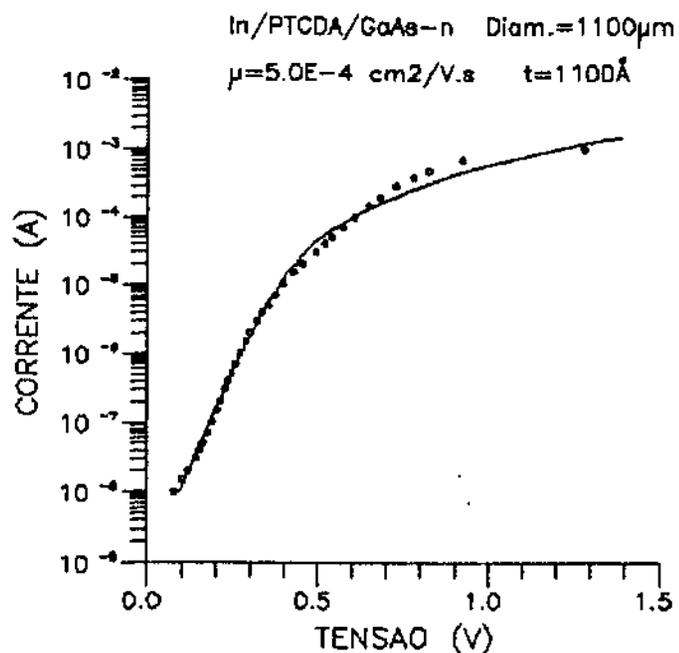
(a)



(b)



(c)



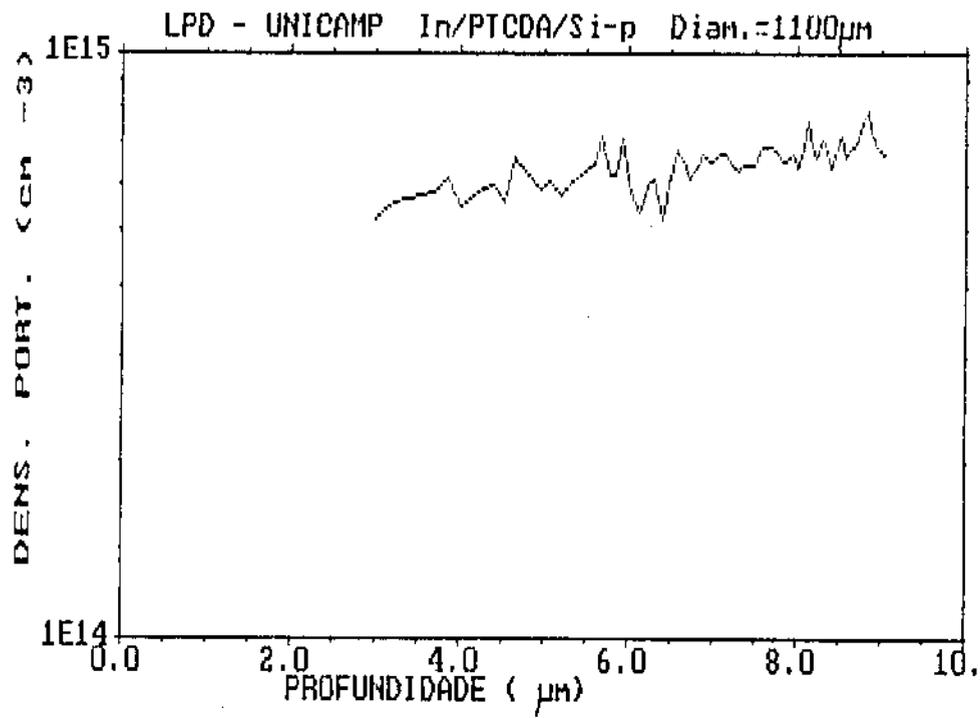
(d)

Figura 7.4 - Características IxV. (a)In/PTCDA/Si-p (#1);  
 (b)In/PTCDA/InP-n (#5); (c)In/PTCDA/InGaAs-n (#6);  
 (d)In/PTCDA/GaAs-n (#3).

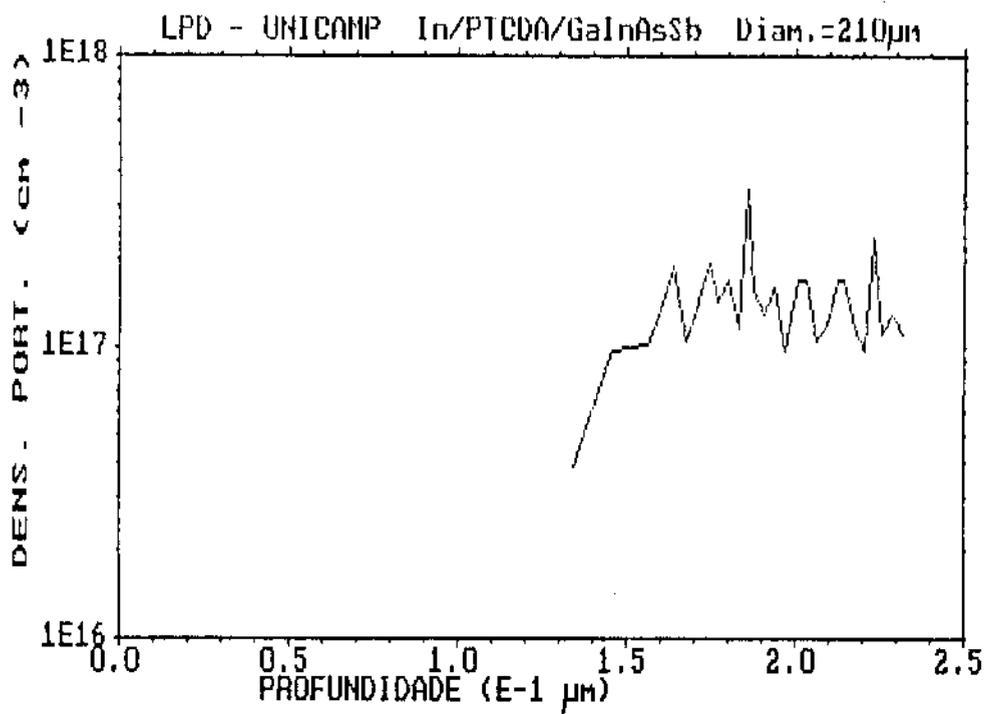
### 7.3.2. Medidas de Capacitância *versus* Tensão

As medidas de  $C_{xV}$  são realizadas pelo sistema automatizado, que nos fornece, usando as equações (4.1) e (4.2), o perfil de portadores de cada amostra. Alguns perfis típicos são mostrados na figura (7.5) e os valores médios da concentração de portadores obtidos, levando-se em conta todas as medidas são mostrados na tabela (7.2), que podem ser comparados com os valores da tabela (7.1). Vemos, portanto, que os valores medidos estão em perfeito acordo com os valores fornecidos pelo fabricante (que é um valor médio em todo o "wafer") para cada amostra, dentro dos erros experimentais.

A fim de verificarmos a reprodutibilidade das nossas medidas  $I_{xV}$  e  $C_{xV}$ , procedemos à preparação de diodos OI usando a mesma amostra de GaAs-n (#3) em dias diferentes. Isto é possível devido ao fato de que a amostra já caracterizada pode ser limpa, usando-se uma solução de KOH (1 molar), e processada posteriormente na fabricação do diodo OI. Os resultados obtidos para a altura de barreira, o fator de idealidade e o perfil de portadores foram os mesmos nas duas caracterizações.



(a)



(b)

Figura 7.5 - Perfis de portadores para: (a)Si-p (#2) e (b)GaInAsSb-n (#7).

#### 7.4. Dispositivos tipo metal/PTCDA/heteroestrutura III/V

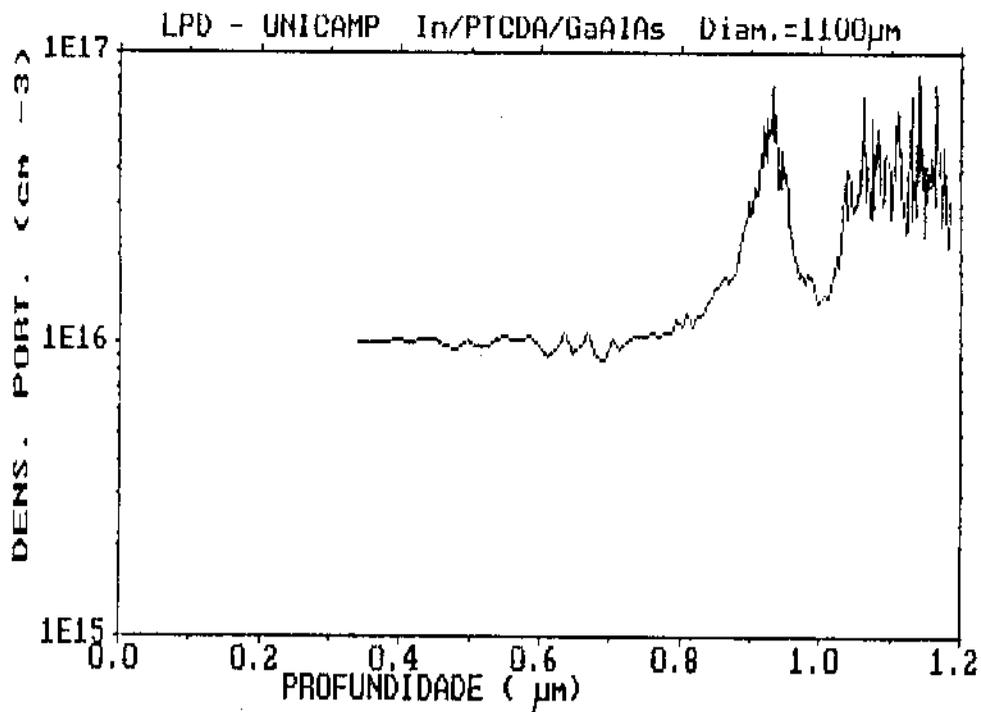
As três heteroestruturas que analisamos foram crescidas por LPE no CPqD - Telebrás e são formadas por um substrato de GaAs-n sobre o qual cresceu-se a primeira camada epitaxial de GaAlAs-n com 42% de alumínio e a seguir uma segunda camada de GaAlAs-n com porcentagens de alumínio de 6, 15 e 17% e espessura de aproximadamente 1 $\mu$ m.

Fabricamos com estas heteroestruturas diodos OI da maneira já descrita e através de medidas CxV obtivemos o perfil de portadores. Na figura (7.6a) é mostrado um perfil de portadores típico usando-se o PTCDA e na figura (7.6b) é mostrado o perfil, para a mesma amostra, medido por CxV eletroquímico (Polaron), que é um método destrutivo. Observamos que as duas técnicas de medida do perfil de portadores fornecem o mesmo resultado para regiões longe da interface e que a posição da interface é ligeiramente diferente nas duas curvas. A partir do perfil de portadores e das equações (4.3) e (4.4) determinamos os valores da descontinuidade da banda de condução,  $\Delta E_c$ , e da densidade de cargas na interface,  $\sigma_i$ , para cada amostra. Estes resultados são mostrados na tabela (7.3).

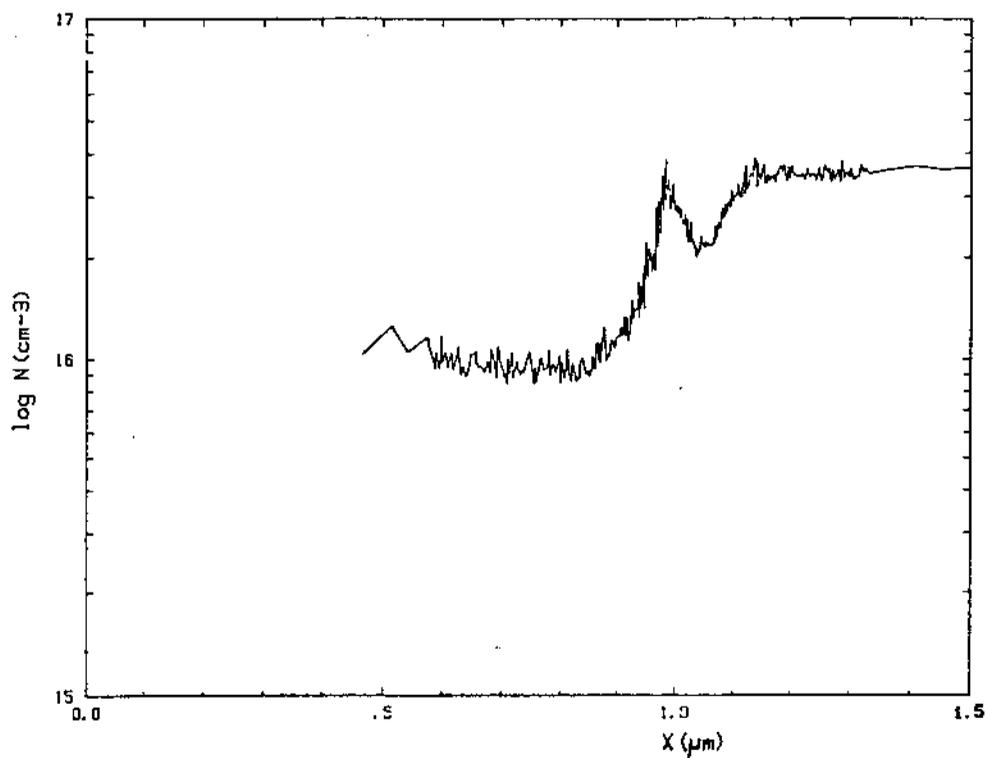
#HJ	% Al 2. <sup>a</sup> camada	$\Delta E_c$ (eV)	$\sigma_i$ (cm <sup>-2</sup> )	$\Delta E_c/\Delta E_g$	Tensão de rup. (V)
1	6	0.27 $\pm$ 0.03	-(8 $\pm$ 5) $\times 10^{10}$	0.60	30
2	15	0.16 $\pm$ 0.03	-(4 $\pm$ 1) $\times 10^{10}$	0.47	70
3	17	0.14 $\pm$ 0.01	-(4.5 $\pm$ 0.4) $\times 10^{10}$	0.45	*

\* Valor não medido.

Tabela 7.3 - Resultados para as heteroestruturas analisadas.



(a)



(b)

Figura 7.6 - Perfil de portadores (a) usando o PTCDA e (b) por Polaron.

O resultado da tabela (7.3) para a descontinuidade da banda de condução referente à amostra #HJ1 (6% de alumínio) está de acordo com o valor encontrado na literatura para heteroestruturas de GaAs/GaAlAs, onde  $\Delta E_c \cong 0.60 \Delta E_g^{(32)}$  ( $\Delta E_g$  é a diferença em energia dos "gaps" da primeira e segunda camadas). O valor da densidade de cargas na interface,  $\sigma_1$ , para as três amostras analisadas está dentro da faixa esperada para este parâmetro, que é de  $10^{10}$  a  $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$ , conforme já mencionamos no capítulo 4. Não temos explicação, até o presente momento, para os valores de  $\Delta E_c$  obtidos para as amostras #HJ2 e #HJ3, que são menores que os esperados, embora os valores esperados deste parâmetro referem-se à heteroestrutura de GaAs/GaAlAs e não à de GaAlAs/GaAlAs por nós estudada.

Fabricamos também, diodos OI usando uma heteroestrutura de  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$  onde a espessura da camada de InGaAs é de  $1.5\mu\text{m}$ . O perfil de portadores desta HJ é mostrado na figura (7.7). Como podemos ver, a medida só pôde ser realizada até um pouco além da interface, devido ao fato de se atingir a tensão de ruptura. Assim, sem o valor correto da concentração de portadores na camada de InP, não foi possível determinar  $\Delta E_c$  e  $\sigma_1$  neste caso.

Mais uma vez comprovamos a reprodutibilidade do diodo OI, pois os resultados obtidos para uma mesma HJ usada em duas evaporações de PTCDA distintas foram idênticos.

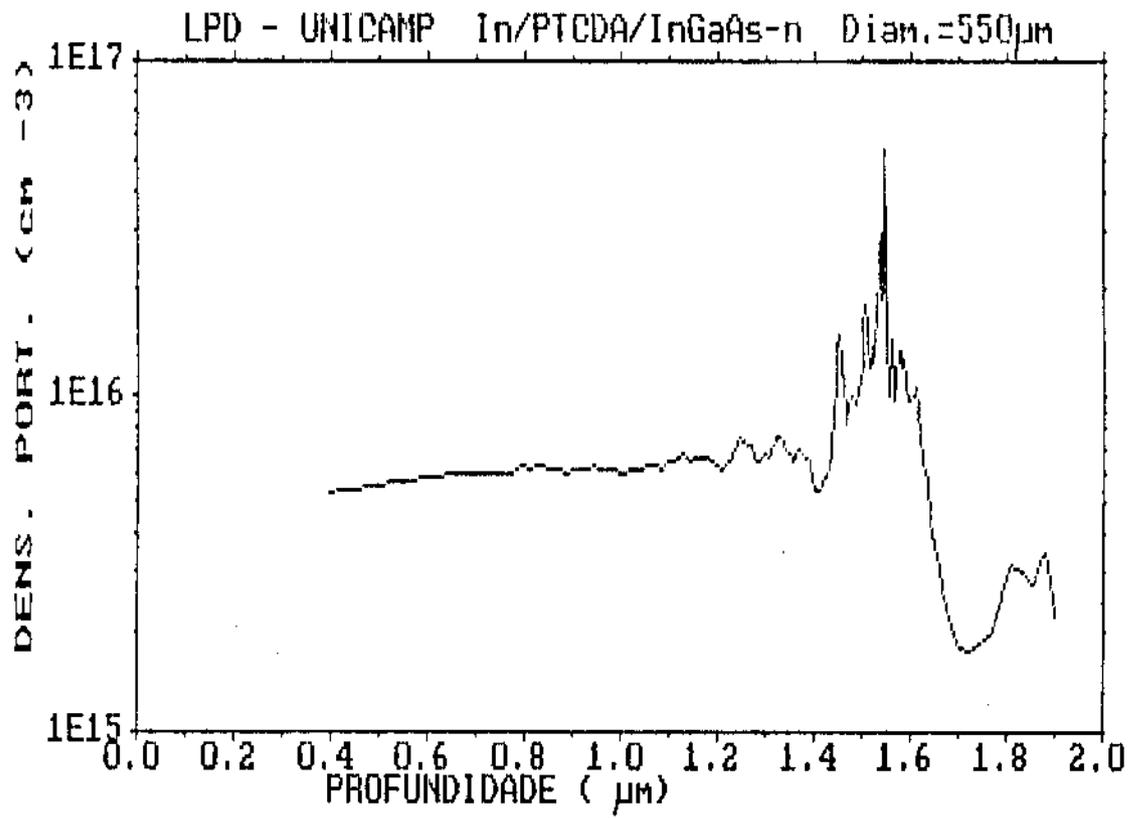


Figura 7.7 - Perfil de portadores para InGaAs/InP.

## 8. CONCLUSÕES

Desenvolvemos neste trabalho, um método alternativo de caracterização elétrica de semicondutores aplicando o composto orgânico PTCDA, utilizando as suas várias vantagens: ele é não destrutivo; possui uma alta resolução lateral não sendo necessário separar os diodos OI fabricados; pode ser aplicado a qualquer semicondutor (tipo p ou n) e possibilita analisar-se uma grande profundidade no material (larga região de depleção).

Para a fabricação dos dispositivos OI montamos um sistema de purificação do PTCDA, uma evaporadora para a deposição do PTCDA e dos contatos de índio e realizamos a caracterização do material orgânico e do filme evaporado. Para a caracterização elétrica destes dispositivos fizemos medidas IxV e CxV. Colaboramos com a automatização do sistema de medidas CxV e realizamos medidas do perfil de portadores em Si, GaAs, InP, InGaAs e GaInAsSb, além de analisarmos heteroestruturas de  $Ga_{1-x}Al_xAs/Ga_{1-y}Al_yAs$  e de  $In_{1-x}Ga_xAs/InP$ , com resultados muito bons.

Estudamos também, a teoria de transporte de cargas nestes dispositivos OI e verificamos que ela prevê de maneira satisfatória os nossos resultados experimentais.

Esta técnica de caracterização apresenta, ainda, outras potencialidades, como a realização de medidas a altas frequências e a várias temperaturas<sup>(6)</sup> e a possibilidade de analisar superfícies de semicondutores<sup>(29)</sup>. No caso de análise de superfícies, esta técnica é de especial interesse, já que as superfícies a serem estudadas não sofrem nenhuma transformação

durante a preparação do dispositivo OI, mantendo suas características originais. Isto acontece porque o PTCDA é evaporado sobre o semicondutor a uma energia bastante baixa (a temperatura de evaporação é de 450°C), não ocasionando danos na superfície da amostra.

## 9. REFERÊNCIAS

1. S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, W.L. Feldmann, E. Yanowski, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, pág. 90, 1982;
2. S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, vol. 55, pág. 1492, 1984;
3. S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, vol. 56, pág. 543, 1984;
4. P.H. Schmidt, S.R. Forrest, M.L. Kaplan, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, pág. 769, 1986;
5. S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, J.V. Gates, *J. Appl. Phys.*, vol. 57, pág. 2892, 1985;
6. M. Stavola, J.M. Parsey, S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, M.S.S. Young, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, pág. 506, 1985;
7. A.J. Lovinger, S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, vol. 55, pág. 476, 1984;
8. S.R. Forrest, F.F. So, *J. Appl. Phys.*, vol. 64, pág. 399, 1988;
9. E.H. Rhoderick e R.H. Williams, "*Metal-Semiconductor Contacts*", Oxford, Clarendon Press, 1988;
10. S.M. Sze, "*Physics of Semiconductor devices*", New York, Wiley, 1981;
11. F. Gutmann e L.E. Lyons, "*Organic Semiconductors*", New York, Wiley, 1967;
12. M.A. Lampert, *Phys. Rev.*, vol. 103, pág. 1648, 1956;
13. A. Rose, *Phys. Rev.*, vol. 97, pág. 1538, 1955;
14. C.R. Crowell, S.M. Sze, *Solid-State Electronics* vol. 9, pág. 1035, 1966;

15. S.R. Forrest, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, vol. 59, pág. 513, 1986;
16. H. Kroemer, *Proc. IEEE*, vol. 70, pág. 13, 1982;
17. T. Mimura, *Surf. Sci.*, vol. 113, pág. 454, 1982;
18. H.C. Casey e M.B. Panish, "*Heterostructure Lasers*", New York, Academic Press, 1978;
19. H. Kressel e J.K. Butler, "*Semiconductor Lasers and Heterojunction LEDs*", New York, Academic Press, 1977;
20. H. Kroemer, *Surf. Sci.*, vol. 132, pág. 543, 1983;
21. H. Kroemer, Wu-Yi Chien, J.S. Harris, D.D. Edwall, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, pág. 295, 1980;
22. H. Kroemer, Wu-Yi Chien, *Solid State Electron.*, vol. 24, pág. 655, 1981;
23. W.C. Johnson, P.T. Panousis, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-18, pág. 965, 1980;
24. M. Nishida, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-26, pág. 1081, 1979;
25. R.C. Miller, W.T. Tsang, O. Munteanu, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, pág. 374, 1982;
26. M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, C.H. Chen, W.M. Walsh Jr., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, pág. 867, 1980;
27. D.W. Firsich, *J. Hazard. Mater.*, vol. 9, pág. 133, 1984;
28. Obtido da Aldrich Chemical Co., Inc.;
29. S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, vol. 60, pág. 2406, 1986;
30. L.G. Meiners, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 19, pág. 373, 1981;
31. S.R. Forrest, M.L. Kaplan, P.H. Schmidt, *Ann. Rev. Mater.*

*Sci.*, vol. 17, pág. 189, 1987;

32. G. Duncan, *J. Vac. Sci. Technol. B3*, pág. 1224, 1985.