

Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Pós Graduação em Física
Departamento de Física – CFM

Transistor de Base Metálica tipo “p” Eletrodepositado

Rafael Gallina Delatorre

Tese apresentada ao Curso de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Florianópolis
Fevereiro 2007

**Sou eu transistor,
Floripa é um circuito,
O país é um chip,
Se a Terra é um rádio,
Qual é a música?**

**(trecho alterado, música
Mundo Livre S. A.)**

Índice

Agradecimentos	5
Resumo	7
Abstract	9
Trabalhos publicados referentes à tese	11
1 Introdução	12
2 Revisão Bibliográfica	18
2.1 Dispositivos Metal – Semicondutor	19
2.1.1 Junções Metal – Semicondutor	20
2.1.1.1 Semicondutores tipo n	20
2.1.1.2 Emissão termiônica de elétrons	24
2.1.1.3 Semicondutores tipo p	26
2.1.1.4 Contatos resistivos	30
2.1.1.5 Comparação entre junções pn e Schottky	31
2.1.1.6 Óxidos semicondutores	32
2.1.2 Transistor de Base Metálica (TBM)	37
2.1.2.1 Transistor de Válvula de Spin (TVS)	46
2.1.3 Transistor de Base Permeável	52
2.2 Eletrodeposição	60
2.2.1 Eletrodeposição Potenciostática	65
2.2.2 Eletrodeposição em semicondutores	68
2.2.3 Eletrodeposição de Óxido de Cobre	69
3 Procedimentos Experimentais	71
3.1 Eletroquímica	72
3.1.1 Célula eletroquímica	72
3.1.2 Deposição de metais em Si-p	72
3.1.3 Deposição de óxido de cobre	75
3.2 Técnicas de Caracterização	77
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria por Dispersão em Energia	77
3.2.2 Microscopia de Força Atômica	78
3.2.3 Espectroscopia Raman	79

3.2.4	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford	81
3.2.5	Difração de Raios X	82
3.3	Medidas Elétricas	84
3.3.1	Configuração do Dispositivo Eletrodepositado	86
4	Resultados	88
4.1	Eletrodeposição das estruturas semicondutor – metal – semicondutor	89
4.1.1	Eletrodeposição da base metálica	89
4.1.1.1	Eletrodeposição de Co em Si-p	89
4.1.1.2	Eletrodeposição de Cu em Si-p	93
4.1.2	Eletrodeposição de óxido de cobre	95
4.1.2.1	Estudos preliminares: eletrodeposição de junções pn	95
4.1.2.2	Eletrodeposição dos transistores de base metálica	102
4.1.2.3	Caracterização da estrutura semicondutor/metal/semicondutor	106
4.1.2.3.1	RBS	107
4.1.2.3.2	Difratometria de Raios X	112
4.1.2.3.4	Espectroscopia Raman	113
4.1.2.3.5	Microscopia de Força Atômica	115
4.2	Caracterização Elétrica das Interfaces	117
4.2.1	Interface Si-p / metal	117
4.2.2	Interface metal / Cu ₂ O	122
4.2.3	Condução de corrente na estrutura semicondutor – metal – semicondutor	126
4.3	Transistor eletrodepositado	131
4.3.1	Medidas em configuração base comum	134
4.3.2	Medidas em configuração emissor comum	142
4.3.3	Transistor magnético	148
4.4	Discussão	152
5	Conclusão	155
6	Proposta para trabalhos futuros	157
7	Referências	158
8	Anexo	165

Agradecimentos

Neste espaço, gostaria de formalizar alguns agradecimentos que precisam ser registrados.

À minha família, em especial meus “velhos” Inez e Rogério, imprescindíveis durante todo tempo de elaboração desta tese, sempre me deixando tranquilo, numa boa, agradeço profundamente.

Ao Prof. André Avelino Pasa, pela atenciosa orientação que vem sendo realizada desde a iniciação científica (lá se vão 10 anos) e que a partir de agora eu deixo de chamar de orientador. Pelas inúmeras formas de auxílio prestadas, e valorosa amizade.

Ao Prof. Walther Schwarzacher, do Grupo de Microestruturas da Universidade de Bristol, na Inglaterra, pela oportunidade de trabalhar durante 6 meses junto ao grupo de Eletrodeposição por ele coordenado, pelas esclarecedoras discussões a respeito de eletroquímica e sobre a interpretação das medidas elétricas nos transistores de base metálica, e pela amizade sincera.

Ao agora Prof. Maximiliano Luiz Munford, da Universidade Federal de Viçosa, pelo imprescindível auxílio no início da aquisição das medidas elétricas nos transistores, e pela amizade.

Ao Prof. Alexandre Lago, e aos alunos de doutorado Roberto Marchiori e de mestrado Leonardo Biazzi, do Laboratório de Materiais da UFSC, pela realização das medidas de espectroscopia Raman.

Ao Prof. Sebastião Gomes dos Santos, do Laboratório de Sistemas Integrados da USP, pela realização das medidas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford.

Ao aluno de mestrado Vagner Stenger, pelo imprescindível auxílio técnico na eletrodeposição dos transistores, e pela amizade.

Aos alunos de mestrado Vinícius Cláudio Zoldan e Ricardo Zandonay, pela realização das microscopias de força atômica e pela amizade.

A Coordenadoria do Curso de Pós Graduação em Física, pelo auxílio nas inúmeras questões burocráticas.

A CAPES pelo auxílio financeiro, em especial durante o estágio na Inglaterra, através do programa PDEE, onde foi especialmente atenciosa.

Aos tios Clarisse Becker Gallina e Doutel Humberto Gallina, por todos os auxílios, em especial durante o período de estágio na Inglaterra.

A minha “minina” Louise pela paciência.

A todos os amigos que conheci, já conhecia, e àqueles que deixei de ter contato durante este período de doutorado, alguns membros do clã dos Gallina, parceiros de copo e de cruz, promovendo aquelas questões paralelas que podem quebrar o bandolim. Que mesmo a distâncias difíceis de cobrir, dão um jeito de se fazer presentes, deixando de ser apenas uma lembrança. Que na hora de dar aquela animada no peão esgotado, lembram que sempre vai haver um copo cheio em algum lugar.

Resumo

O Transistor de base metálica (TBM) é um tipo especial de transistor idealizado e desenvolvido no início da década de 1960, que possui potencial interesse no desenvolvimento atual de dispositivos spintrônicos. O objetivo principal desta tese é desenvolver e caracterizar um TBM tipo p fabricado inteiramente por eletrodeposição, buscando potenciais aplicações na área de spintrônica. A grande variedade de materiais que vêm sendo fabricados por eletrodeposição aumenta significativamente o interesse no estabelecimento desta técnica como alternativa simples e de baixo custo na preparação de filmes finos de alta qualidade. As propriedades elétricas das camadas eletrodepositadas vêm renovando o interesse da indústria nesta técnica, principalmente para aplicações de alta tecnologia.

A estrutura do transistor estudado nesta tese é montada pela eletrodeposição sucessiva de um filme metálico, que pode ser Co ou Cu, na superfície de Si tipo p monocristalino, e de óxido Cu_2O na superfície do filme metálico. Esta montagem caracteriza uma estrutura semicondutor – metal – semicondutor devido às propriedades naturais de semicondutor tipo p do Cu_2O . As eletrodeposições do óxido semicondutor foram conduzidas potenciostaticamente, promovendo reações eletroquímicas de redução, através de eletrólito com sal de cobre e ácido láctico em pH superior a 10, em condições ambientes. As eletrodeposições dos filmes metálicos em Si-p necessitaram da aplicação de luz durante os processos, devido às propriedades de condução do substrato tipo p de Si. Os potenciais de deposição encontrados para a formação da fase Cu_2O foram sempre menos negativos que -0,60 V em relação ao eletrodo de referência, caracterizados por baixas taxas de deposição. A estrutura típica de TBM foi caracterizada quanto à composição e a morfologia por espectrometria de retro-espalhamento Rutherford, espectroscopia Raman, difração de raios X e microscopia de força atômica.

Os dispositivos foram caracterizados eletricamente através de medidas de curvas de transistor e medidas a dois terminais. Os transistores eletrodepositados apresentaram propriedades dependentes das características

da base metálica e do óxido emissor, com ganhos de corrente nas configurações base comum e emissor comum baseados no transporte de buracos através da base metálica. Os altos ganhos de corrente em base comum, aliados com informações obtidas pelas caracterizações morfológicas da base e das medidas elétricas, classificam nestes casos que os dispositivos apresentam um comportamento típico de transistor de base permeável. A investigação das propriedades magnéticas da base demonstrou que a corrente elétrica que atravessa os dispositivos é polarizada em spin, com ganho de corrente dependente da aplicação de campo magnético. Esta propriedade inclui o transistor eletrodepositado no grupo dos dispositivos spintrônicos.

Abstract

The Metal Base Transistor (MBT) is a special kind of transistor first developed in the 1960s, with potential interest for spintronic devices. The main objective of this work is to fabricate a p-type MBT using electrodeposition and characterize the device looking for potential spintronic applications. The increasing variety of materials that can be grown by electrodeposition increases the interest in the establishment of this technique as a simple and low cost alternative for the preparation of high quality thin films. The electrical properties observed in electrodeposited layers is renewing the interest of the industry in this technique, especially for high technology applications.

The structure of the transistor studied in this thesis is defined by the successive electrodeposition of a metallic film, which could be Co or Cu, on p-Si (100), and the metal oxide Cu_2O on the as-deposited metallic surface. This sample defines a semiconductor – metal – semiconductor structure due to the natural p-type semiconductor properties of the Cu_2O . The electrodeposition experiments for the oxide deposition were carried out potentiostatically, by the promotion of reduction reactions, using an electrolyte containing copper sulphate and lactic acid at pH higher than 10, at room conditions. The metallic electrodepositions were performed in the presence of light stimulation, due to the electrical properties of the p-type Si substrate. The deposition potentials found for the formation of the Cu_2O phase were always less negative than -0,60 V related to the reference electrode, resulting in very low deposition rates. The individual layers and the whole structure of the MBT were characterized by Rutherford backscattering spectrometry, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and atomic force microscopy.

The devices were also electrically characterized by obtaining transistor characteristic curves and two terminals measurements. The electrodeposited transistors shows properties dependent on the properties of the metallic base and oxide emitter, when measuring current gains in common base and common emitter configurations, based on hole transport through the base. The high current gains observed in common base configuration, allied with morphological

and electrical characterizations of the base, classify the device as a permeable base transistor (PBT). The investigation of the magnetic properties of the base resulted in a transistor with spin polarized current, showing current gains dependent of the magnetic field imposed to the device. This very special property includes the electrodeposited transistor in the group of the spintronic devices.

Trabalhos publicados referentes a tese

1. R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Zandonay, V. C. Zoldan, W. Schwarzacher, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, A. A. Pasa; *p-type Metal Base Transistor*, Applied Physics Letters **88** 233504 (2006).
2. R. G. Delatorre, M. L. Munford, V. Stenger, W. Schwarzacher, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, A. A. Pasa; *Electrodeposited p-type Magnetic Metal-Base Transistor*, Journal of Applied Physics **99** 08H704 (2006).
3. R. G. Delatorre, M. L. Munford, A. A. Pasa, I. A. Hümmelgen, Q. Zhou, W. Schwarzacher; *Transistor with Organic Emitter and Electrodeposited Gold Base*, aceito para publicação, Physica Status Solidi (2007).

1 Introdução

O objetivo principal desta tese é elaborar um transistor de base metálica (TBM) por eletrodeposição, que é a técnica de crescimento de filmes finos mais estudada no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) da UFSC. Esta meta representa estudo inédito que une as áreas de dispositivos semicondutores e de eletrodeposição. Na abordagem deste objetivo principal, existem algumas características as quais possuem um caráter inédito. Por exemplo, ainda não há referência sobre o emprego de medidas elétricas na caracterização das propriedades retificadoras em junções metal – semicondutor formadas pela eletrodeposição de um óxido semicondutor tipo p em um metal. Além disso, apesar de recentemente haver sido relatada na literatura, pela primeira vez, a observação de um TBM que opera com buracos ao invés de elétrons [23], este estudo é pioneiro no emprego de materiais inorgânicos nos três terminais de um dispositivo com esta propriedade. Este estudo também acrescenta uma forma de elaborar um dispositivo com potenciais aplicações na área da spintrônica, um dos temas mais pesquisados atualmente em física da matéria condensada, tanto experimental quanto teórica.

Os dispositivos semicondutores, especialmente o transistor, foram uma das invenções mais revolucionárias do século XX, responsáveis diretos pela revolução na tecnologia da informação e pelo desenvolvimento de uma nova área científica e tecnológica, a Microeletrônica. O transistor foi inventado na década de 1940, e desde então uma diversidade enorme de dispositivos foram desenvolvidos, na busca de maior velocidade, menor consumo, maior eficiência, menor tamanho (que implica em maior densidade de elementos) e novas funcionalidades [1]. Atualmente um circuito integrado é composto por cerca de 10^9 transistores. Assim, há muito esforço atualmente em direção à área de nanotecnologia, desenvolvendo dispositivos como o transistor de um elétron [2], além de uma nova eletrônica baseada no spin dos elétrons, a spintrônica [4].

Os dispositivos semicondutores também impulsionaram o desenvolvimento da área de sensores, sendo atualmente bastante interdisciplinar, com possíveis aplicações em áreas como Biologia, Medicina, Geologia, Química e Engenharia. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais e novas técnicas de produção influencia diretamente a área de dispositivos, tanto pela criação de alternativas economicamente mais favoráveis, quanto incrementando os métodos de preparo e as propriedades dos dispositivos existentes.

A eletrônica e os dispositivos semicondutores se desenvolveram baseados no controle do transporte de cargas elétricas em circuitos eletrônicos, e recentemente a idéia de controlar o transporte através do spin dos portadores se tornou uma alternativa muito pesquisada, na expectativa de dispositivos com atuação diversificada, mais simples e eficientes, e até mesmo de uma eletrônica totalmente nova. As bases de uma eletrônica de spin, a spintrônica, são antigas [4]. Algumas propriedades da condução elétrica dependente da orientação magnética dos portadores já são conhecidas desde a década de 1930, quando o físico britânico Nevil F. Mott postulou que algumas das propriedades eletrônicas anômalas de alguns ferromagnetos são causadas por uma independência entre a condução de elétrons com spin *up* e com spin *down* [4]. Porém, esta independência normalmente está diluída nas inúmeras formas de espalhamento que sofre o elétron, e foi desprezada.

O estudo dos efeitos magnetorresistivos em multicamadas magnéticas, realizado no final da década de 1980, promoveu o spin dos elétrons para a categoria de propriedade de alto interesse tecnológico. Como consequência destes estudos, se modificou vertiginosamente a tecnologia associada à leitura e gravação de altas densidades de informação, promovendo uma corrida tecnológica que impulsionou definitivamente a indústria de computadores, movendo consigo toda a indústria da informação atual. A propriedade estudada que originou esta revolução é a magnetorresistência gigante (MRG), que juntamente com a observação da magnetorresistência túnel (MRT), na metade da década de 90, originou o termo spintrônica.

A MRG foi primeiramente observada em 1988 [5], em uma estrutura de filmes finos montada na forma de uma multicamada de Fe e Cr, cuja principal propriedade foi registrar alterações gigantescas, em quase 100% a 4,2 K, na

resistência elétrica ao se aplicar um campo magnético durante a medida de corrente. No caso, a resistência da estrutura satura quando o campo magnético aplicado alinha as camadas ferromagnéticas (Fe). Este alinhamento é dependente das espessuras das camadas, que vai estabelecer as condições de acoplamento entre as camadas ferromagnéticas. A observação da MRG promoveu o desenvolvimento de um novo sistema de leitura e gravação em discos rígidos nos computadores, fornecendo cabeças – leitoras capazes de analisar altas densidades de informação. Em menos de 10 anos a partir da descoberta da MRG já se encontravam disponíveis no mercado computadores que utilizavam cabeças leitoras baseadas neste efeito, registrando um dos períodos mais curtos entre a verificação do fenômeno natural e a inovação industrial.

O interesse industrial nestes efeitos magnetorresistivos impulsionou incrivelmente as pesquisas em temas relacionados com a spintrônica, transformando-a em uma das mais importantes áreas de pesquisa em Física atualmente. A consolidação de uma nova eletrônica, totalmente baseada no spin, que é uma aspiração dos pesquisadores da área, se tornará realidade com a evolução de um dos seguintes caminhos: i) substituir a eletrônica convencional, através de uma performance muito mais elevada frente a toda a tecnologia de semicondutores já existente, ou ii) criar uma tecnologia alternativa, com atrativos e aplicações diferenciados. Assim, o desenvolvimento da spintrônica passa por uma propriedade fundamental da tecnologia de semicondutores, que poderá novamente revolucionar a tecnologia atual, que é a amplificação de sinal, ou seja, transistores spintrônicos.

Os transistores comercialmente conhecidos podem ser divididos em duas vertentes, dependendo da geometria do funcionamento, que são os transistores planares, representados pelos transistores de efeito de campo, importantíssimos no desenvolvimento de circuitos integrados, e os transistores verticais. Transistores verticais podem ser elaborados através de junções entre semicondutores (junções pn), que são os transistores bipolares, convencionais a qualquer circuito amplificador, ou podem ser elaborados através de junções metal – semicondutor, caracterizados pelos transistores de base metálica (TBM). Os TBMs não desenvolveram interesse comercial e industrial, e por isso não foram tão pesquisados, devido às inúmeras vantagens dos bipolares para

aplicações em circuitos eletrônicos convencionais, principalmente o altíssimo ganho de corrente. Por outro lado, dispositivos de base metálica, que possuem menor amplificação de corrente, são extremamente promissores como transistores spintrônicos de alta velocidade, pois podem unificar o comportamento ferromagnético de muitos materiais metálicos ou óxidos com as propriedades de amplificação de sinal dos semicondutores. A velocidade destes dispositivos é muito superior à dos bipolares devido ao transporte através da base metálica ser realizado por portadores majoritários.

O esforço na direção de transistores spintrônicos resultou em dois dispositivos semicondutores: o transistor de válvula de spin e o túnel magnético, que utilizam uma válvula de spin ultrafina entre dois semicondutores ou entre um semicondutor e uma junção túnel magnética [3]. Estes dispositivos informam ganhos de corrente dependentes do campo magnético. A válvula de spin foi uma consequência imediata dos estudos sobre os efeitos magnetorresistivos, e é arranjada como uma tricamada na forma de um sanduíche de uma camada não magnética (espaçador) entre duas camadas ferromagnéticas. O acoplamento antiferro e ferromagnético entre as duas camadas ferromagnéticas regula o fluxo de cargas através da aplicação de um campo magnético na tricamada, e, desta forma, atua como uma válvula para o spin.

A pesquisa em transistores de base metálica é um tema recorrente desde a década de 1960, com novas estruturas e propriedades diversificadas, apesar do pouco interesse industrial. Atualmente existem inúmeros dispositivos baseados no conceito da estrutura semicondutor – metal – semicondutor [1], alguns apresentando alto fator de transferência de carga emissor-coletor. Recentemente vêm sendo desenvolvidos alguns dispositivos baseados em materiais alternativos, como os semicondutores orgânicos e os óxidos de metais de transição, que interessam no desenvolvimento de circuitos flexíveis [9, 22, 23] e transparentes [10, 11], respectivamente. Além disso, os óxidos metálicos podem ser importantes para sensores químicos de alta sensibilidade, como em sensores de gás baseados em processos catalíticos [24], que comumente utilizam catalisadores que são óxidos com propriedades semicondutoras (Cu_2O , CuO , V_2O_3 , etc).

Transistores de base metálica são baseados em duas junções retificadoras do tipo metal – semicondutor. No caso da utilização do óxido semicondutor Cu_2O , o comportamento elétrico não linear das uniões com metais já é conhecido desde a década de 1930 [21]. Entretanto, somente a partir dos anos 80 foram estudadas em alguma aplicação de interesse tecnológico, no desenvolvimento de células solares, por ser um semicondutor naturalmente tipo p [19]. A eficiência máxima teórica para uma célula solar baseada neste óxido semicondutor é de 20%, podendo ser útil em aplicações que não demandem muita potência, devido ao baixo custo de produção. No entanto, as inúmeras junções com Cu_2O já estudadas não foram capazes de ultrapassar a barreira dos 2 % de eficiência [20]. Este limite está relacionado com a falta de compreensão no crescimento de junções de qualidade, explicado pelo volume insuficiente de trabalhos na área. A completa otimização de células solares e demais dispositivos baseados em Cu_2O depende de um entendimento mais profundo das propriedades eletrônicas e termodinâmicas dos defeitos pontuais intrínsecos deste material, que determinam as propriedades semicondutoras, e também do estudo do processo de dopagem deste óxido semicondutor, que permanece pouco estudado [20], muito embora seja uma alternativa viável e importante.

Novas técnicas de produção de estruturas semicondutor – metal – semicondutor tentam eliminar uma das principais barreiras no interesse industrial aos transistores de base metálica, que é a produção de junções confiáveis através de métodos mais práticos e de baixo custo. As técnicas de crescimento de filmes finos atualmente empregadas na indústria são extremamente dispendiosas e difíceis de implementar. A eletrodeposição é uma técnica que vem se estabelecendo como uma potente ferramenta no crescimento de estruturas em semicondutores, e que pode controlar espessuras de filmes da ordem de monocamada. Dentre suas aplicações estão: o crescimento de estruturas na forma de multicamadas metálicas [12] e de nanoestruturas [13], com materiais das mais variadas propriedades, como óxidos epitaxiais [14, 17, 18], ligas metálicas [15] e materiais amorfos [16], tanto magnéticos quanto não – magnéticos. As principais vantagens da eletrodeposição estão no baixo custo e na facilidade de implementação, além da facilidade para produções em larga escala. Porém, ainda depende de

estudos que viabilizem o crescimento de camadas epitaxialmente coerentes com o substrato.

A apresentação da tese está dividida em três etapas. A primeira parte apresenta aspectos básicos e uma revisão da literatura nos temas Dispositivos de Base Metálica e Eletrodeposição. A segunda parte descreve como foram realizados os experimentos de crescimento das camadas e medidas elétricas, além das técnicas de caracterização dos materiais empregadas no desenvolvimento do trabalho experimental. A terceira apresenta os resultados encontrados e a discussão dos mesmos, caracterizando os dispositivos quanto a sua real estrutura e composição, além de medidas elétricas que definem o mecanismo de funcionamento do dispositivo.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Dispositivos metal – semicondutor

A principal característica das estruturas metal – semicondutor é a possibilidade de formação, e de não formação dependendo dos materiais escolhidos, de uma barreira de potencial elétrico na interface da união, conferindo propriedades retificadoras, ou resistivas, a estes contatos. A primeira descrição desta barreira de potencial se deve a Walter Schotky, em 1938, razão pela qual é conhecida como barreira Schottky [25]. Muito embora a reconhecida importância destas junções, sua utilização em aplicações como diodos em circuitos eletrônicos esbarrou na confiabilidade, reprodutibilidade e durabilidade das junções pn. Além disso, há que se destacar que a indústria da microeletrônica se desenvolveu baseada na produção de transistores bipolares e, mais tarde, de efeito de campo, que utilizam junções pn, desenvolvendo com isso, a produção de diodos baseados em junções pn.

Nesta seção de revisão algumas propriedades elétricas destas junções serão detalhadas, descrevendo a formação e principais características de junções Schottky com semicondutores tipo n, tipo p, e materiais alternativos como óxidos semicondutores, além de aplicações tecnológicas como transistores de base metálica e transistores de base permeável, e seu emprego na área de Spintrônica.

2.1.1 Junções metal – semicondutor

2.1.1.1 Semicondutores tipo n

Um cristal de Si tipo n é conseguido através da dopagem substitucional com elementos do grupo 15 (IUPAC – VA), que possui um número maior de elétrons de ligação. Este tipo de impureza desestabiliza localmente as ligações entre os átomos da rede cristalina, por possuir um elétron excedente disponível, criando um nível energético ocupado abaixo do nível da banda de condução, dentro do gap. Estes elétrons são promovidos para a banda de condução a temperaturas próximas da ambiente. Desta maneira, o número de elétrons na banda de condução é equivalente ao número de dopantes, e a posição da impureza no cristal é carregada positivamente, criando uma distribuição de cargas positivas fixas na rede, e aumentando a densidade de portadores na banda de condução a temperatura absoluta não nula. Desta forma, é possível controlar a condutividade do material pela densidade de dopantes. O desenho da Figura 2.1 ilustra a rede cristalina bidimensional do Si com um dopante de P, gerando um elétron livre na banda de condução.

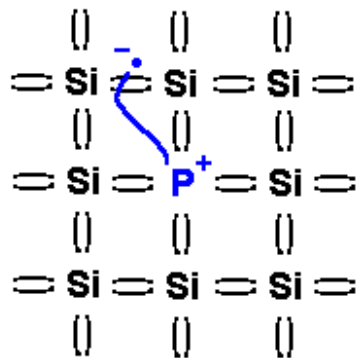


Figura 2.1: Parte de uma rede quadrada bidimensional composta de Si com um dopante de P, simbolizando a promoção de um elétron à banda de condução e a criação de uma carga positiva fixa na posição da impureza.

A forma usual de estudar uma junção metal – semicondutor é através do diagrama de energias. A função trabalho é definida como a energia necessária para retirar o elétron do nível de Fermi do sólido e colocá-lo em repouso no nível de vácuo. A Figura 2.2 mostra o diagrama de energias da junção entre um metal e um semicondutor tipo n, antes (a) e após (b) realizada a união das partes. Na Figura 2.2(a), as energias $q\Phi^M$ e $q\Phi^S$ simbolizam as funções trabalho do metal e do semicondutor, respectivamente. A energia qX^S é chamada de afinidade eletrônica. Com a união dos materiais se estabelece um novo estado de equilíbrio termodinâmico, onde os níveis de Fermi, simbolizados por E_F e E_F^M , se nivelam através do fluxo de cargas, que neste caso se transferem do semicondutor para o metal.

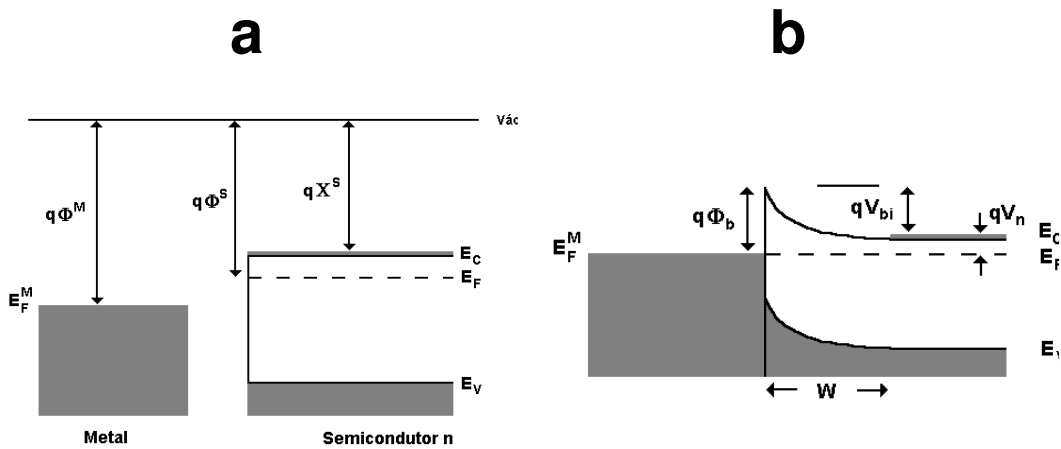


Figura 2.2: Diagrama de níveis de energia no metal e no semicondutor antes (a) e depois (b) da união. Na figura (a), $q\Phi^M$, $q\Phi^S$ e qX^S são a função trabalho do metal, a função trabalho e a afinidade eletrônica do semicondutor, respectivamente. Na figura (b) $q\Phi_b$, qV_{bi} e W são a barreira Schottky, o potencial de banda plana e a profundidade da camada de depleção, respectivamente.

Os elétrons transferidos desequilibram a distribuição de cargas no semicondutor, que fica positivamente carregado, e carregam negativamente o lado metálico. Este estado desequilibrado se estabiliza em uma distribuição de

cargas fixas positivas próximas a interface no semiconductor, de profundidade W (camada de depleção) e no acúmulo de cargas negativas próximas da interface no metal, criando um campo elétrico que impede o fluxo de novos elétrons. No diagrama de energias, este campo elétrico está representado pelo entortamento das bandas de condução e de valência nesta região, de intensidade $q \cdot V_{bi} = E_F - E_F^M$, onde se pode observar uma barreira de potencial de altura $q \cdot \Phi_b$, denominada de barreira Schottky.

Os desenhos da Figura 2.3 ilustram a formação da barreira Schottky, que é resultado da formação da região de cargas espaciais, ou região de depleção, e do campo elétrico. A figura mostra os dois materiais antes, Figura 2.3(a), e depois, Figura 2.3(b), da união. Idealmente, a distribuição de dopantes no semiconductor é homogênea, não acarretando em distorções na altura da barreira, mantendo-a em valor constante em qualquer ponto da interface.

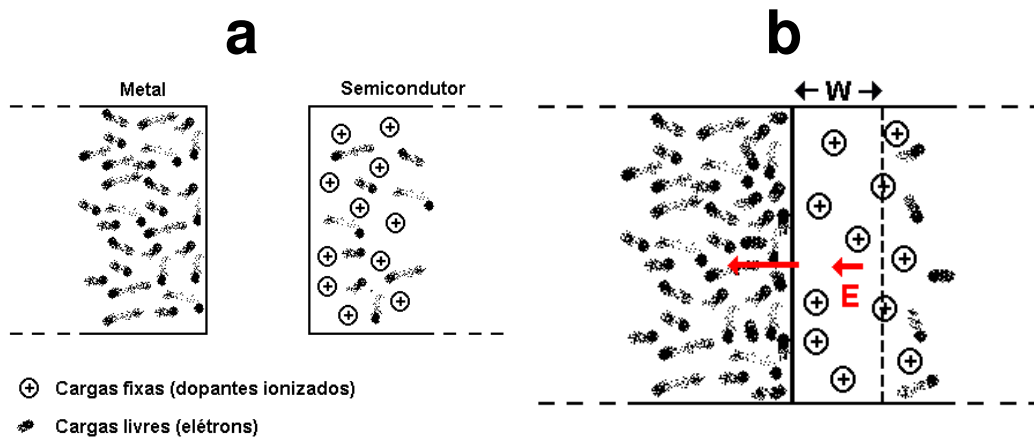


Figura 2.3: Desenhos ilustrativos da formação da barreira Schottky em contatos metal – semiconductor tipo n. Se a distribuição de cargas fixas é homogênea não há distorções na profundidade da camada de depleção e, portanto, na altura de barreira. O campo elétrico varia de zero no início da camada de depleção até um valor máximo na interface entre os materiais.

Os diagramas de energia fornecem uma relação para a altura de barreira, $q \cdot \Phi_b$, que fica definida pela Equação 2.1.

$$\Phi_b = \Phi^M - X^S$$

Equação 2.1

A Figura 2.4 mostra como os diagramas de energia são modificados através da polarização da junção. No caso, V_r e V_d representam as voltagens já relacionadas com a condição de polarização reversa, que impede o fluxo de corrente, Figura 2.4(a), e polarização direta, que libera o fluxo de corrente, Figura 2.4(b), respectivamente. O sentido da polarização determina o aumento ou a diminuição da profundidade da camada de depleção, assim como do campo elétrico na interface, que leva ao comportamento da corrente dependente ou independente da voltagem, respectivamente. A polarização externa diminui ou aumenta a barreira existente ao fluxo dos elétrons sem, porém, eliminar a existência da barreira Schottky, que retorna ao seu estado natural quando se anula o campo externo. O comportamento da corrente em função do potencial fica então exposto na Figura 2.5.

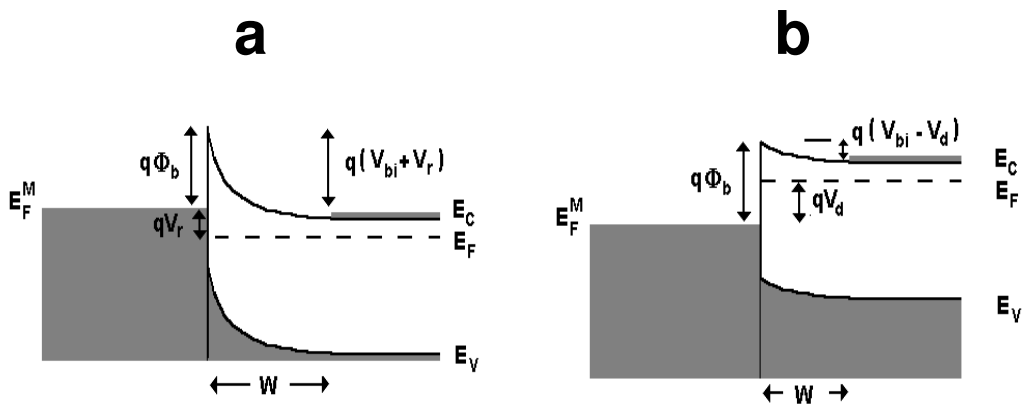


Figura 2.4: (a) Efeito da polarização reversa V_r no diagrama de energia. (b) Efeito da polarização direta V_d no diagrama de energia.

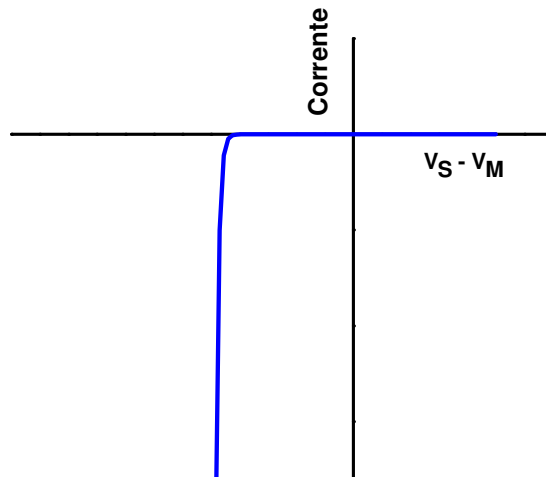


Figura 2.5: Curva de corrente versus tensão resultante em uma união metal – semicondutor tipo n, ilustrando a polarização direta quando o semicondutor está negativo e reversa quando o semicondutor está positivo. No gráfico, V_S é o potencial elétrico no semicondutor e V_M é o potencial no metal.

O caso apresentado nesta explicação representa uma união entre um metal e um semicondutor sem estados de superfície, ou seja, em uma situação ideal. A presença de uma grande densidade de estados de superfície no semicondutor representa a situação limite desta condição ideal. No caso de uma união entre um metal e um semicondutor onde a densidade de estados aceitadores de superfície é suficientemente grande para acomodar qualquer carga adicional proveniente do estabelecimento do equilíbrio entre os níveis de Fermi, a barreira Schottky formada vai ser independente do valor da função trabalho do metal, ou seja, vai depender apenas do semicondutor da união.

2.1.1.2 Emissão termiônica de elétrons

A emissão termiônica de elétrons é o mecanismo dominante na condução elétrica sobre uma barreira Schottky [1]. A teoria de emissão termiônica foi aplicada a junções metal – semicondutor pela primeira vez pelo cientista Bethe, em 1936, e descreve a emissão de elétrons térmicos sobre a

barreira de potencial. A existência de elétrons térmicos, que possuem energia superior à altura de barreira, é prevista pela estatística de Fermi – Dirac, que informa que a densidade de elétrons livres decai exponencialmente com a energia acima da banda de condução. Esta densidade depende ainda da temperatura. Os portadores que se encontram em um estado energético acima da barreira Schottky podem fluir entre os dois materiais livremente, compondo uma corrente líquida nula na interface em equilíbrio termodinâmico. A Figura 2.6 ilustra a emissão de elétrons termiônicos para um lado da interface, do semiconductor ao metal.

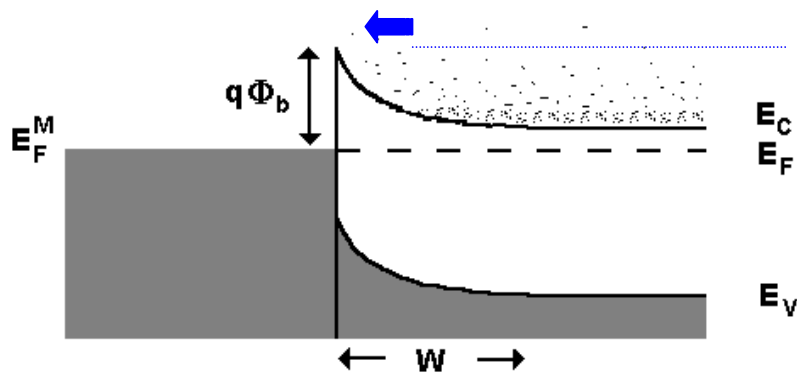


Figura 2.6: Desenho que ilustra os elétrons na banda de condução do semiconductor com energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira Schottky, que estão acima da linha tracejada azul.

Para polarização negativa no semiconductor, que implica em uma junção diretamente polarizada, a densidade de elétrons acima da altura da barreira no lado semiconductor vai depender exponencialmente do valor de V_d , refletida na dependência da corrente. Para polarização positiva V_r , que implica em uma polarização reversa, a razão entre a densidade de portadores com energia acima da barreira no lado metálico com o lado semiconductor satura em um valor dependente da altura da barreira, que reflete a corrente reversa idealmente independente da tensão. Desta forma, para uma distribuição Maxwelliana de velocidades, a previsão da teoria de emissão termiônica para a corrente em função do potencial em uma junção metal – semiconductor fica expressa pela Equação 2.2.

$$i = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-e \cdot \Phi_B}{k \cdot T}\right) \left[\exp\left(\frac{e \cdot V}{k \cdot T}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação 2.2}$$

O fator A^* é denominado de constante de Richardson, e possui valor $110 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ para o caso de Si tipo n [2]. A corrente i_0 é o valor da corrente em um dos sentidos no equilíbrio termodinâmico, sendo determinada pela Equação 2.3.

$$i_0 = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-e \cdot \Phi_B}{k \cdot T}\right) \quad \text{Equação 2.3}$$

O comportamento expresso por estas equações define uma junção Schottky ideal, e desconsidera mecanismos como [25]: oxidação da interface, existência de estados de superfície no semicondutor, altura de barreira dependente do potencial, recombinações na região de depleção, variações da altura da barreira Schottky [27].

Para ajustar os resultados experimentais com a teoria foi introduzido o fator de idealidade, simbolizado pela letra n , que mede o desvio das medidas em relação à teoria [1, 25, 26]. O fator de idealidade surge na Equação 2.2 quando se supõe uma barreira de potencial linearmente dependente da tensão. A equação corrigida fica na forma da Equação 2.4. Para os casos onde a teoria de emissão termiônica explica o transporte de cargas, o fator n é igual a 1.

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{e \cdot V}{n \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right] \quad \text{Equação 2.4}$$

2.1.1.3 Semicondutores tipo p

Um semicondutor tipo p pode ser obtido através da dopagem com elementos do grupo 15 (IUPAC – IIIA) na rede cristalina do Si. Neste caso, o número inferior de elétrons de ligação na impureza (3) faz com que existam

ligações desemparelhadas de átomos da rede, gerando um nível energético aceitador acima da banda de valência. Estes “vazios” trafegam pelo cristal de acordo com o comportamento esperado para uma carga positiva, de valor igual a carga do elétron, e mobilidade distinta. Estes portadores positivos de carga são denominados de buracos ou lacunas. Contrariamente ao semiconductor tipo n, é estabelecida uma distribuição de cargas fixas negativas no cristal e a energia de Fermi fica localizada próxima da energia da banda de valência. A Figura 2.7 ilustra um desenho de uma rede bidimensional de Si com dopante B.

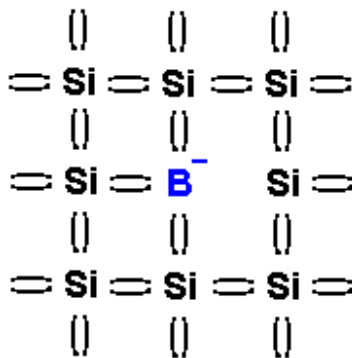


Figura 2.7: Parte de uma rede quadrada bidimensional composta de Si com dopante B, simbolizando a criação de um portador de carga positivo, o buraco, e uma distribuição de cargas fixas negativas.

A união de um semiconductor tipo p com um metal, onde a função trabalho do semiconductor é a maior, está representada pelo diagrama de energia na Figura 2.8. O estado de equilíbrio se estabelece pelo fluxo de elétrons do metal ao semiconductor, equilibrando os níveis de Fermi dos dois materiais, e criando uma camada de cargas espaciais negativas no semiconductor, de profundidade W . Novamente vai ser criada uma barreira de potencial aos portadores de carga na interface, que são buracos que trafegam pela banda de valência. A altura da barreira é $q \cdot \Phi_b$, representada na Figura 2.8.

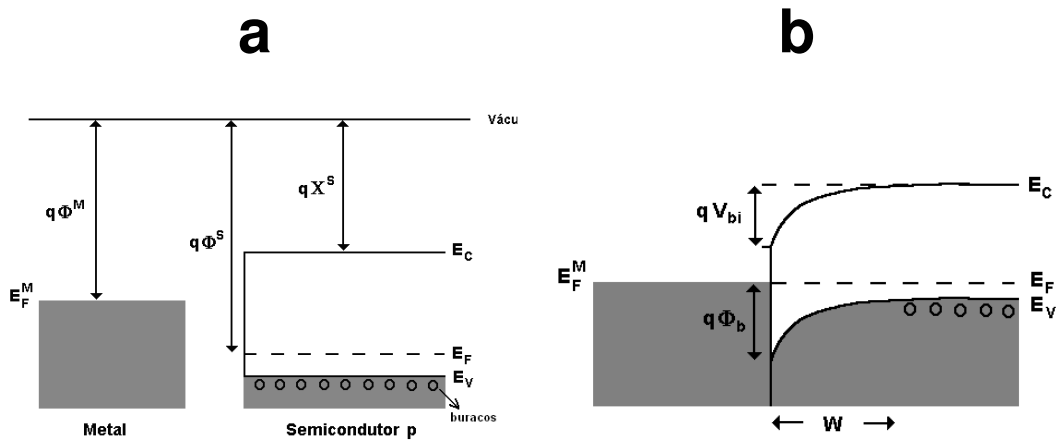


Figura 2.8: Diagrama de energia para o metal e o semiconductor tipo p antes (a) e depois (b) da união. Para este tipo de semiconductor, a barreira existe aos portadores positivos, e por isso fica desenhada para baixo no diagrama.

A Figura 2.9 mostra um desenho semelhante ao da Figura 2.2, para uma junção com semiconductor tipo p, com as cargas fixas negativas e os portadores positivos representados no semiconductor, evidenciando a formação do campo elétrico na junção.

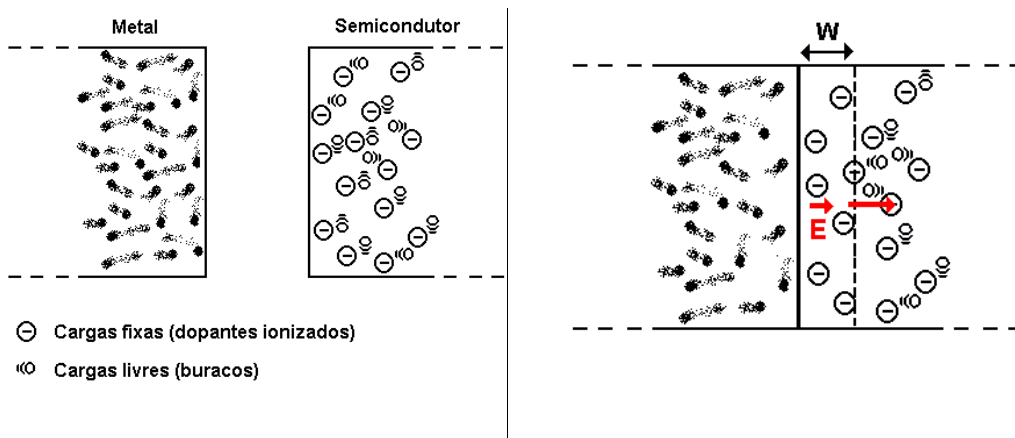


Figura 2.9: Desenhos ilustrativos da formação da barreira Schottky em contatos metal – semiconductor tipo p. Se a distribuição de cargas fixas é homogênea não há variações na profundidade da camada de depleção e, portanto, na altura de

barreira. O campo elétrico varia de zero na interface até um valor máximo no início da camada de depleção, no interior do semicondutor.

O efeito da polarização negativa e positiva no semicondutor está representado, respectivamente, nas Figuras 2.10(a) e 2.10(b), correspondendo à condução reversa e direta da junção. Analogamente às junções de semicondutores tipo n, a condição de polarização direta é atingida quando as bandas de condução e de valência se tornam planas, que é atingida para polarização positiva no semicondutor. O comportamento da corrente em função da voltagem pode ser observado na Figura 2.11.

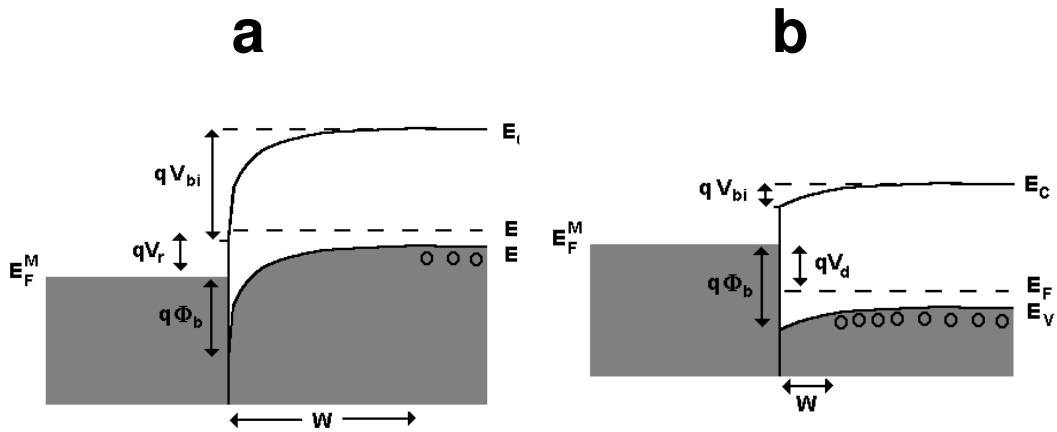


Figura 2.10: (a) Efeito da polarização reversa $q.V_r$ no diagrama de energia da união semicondutor – p / metal e (b) da polarização direta $q.V_d$.

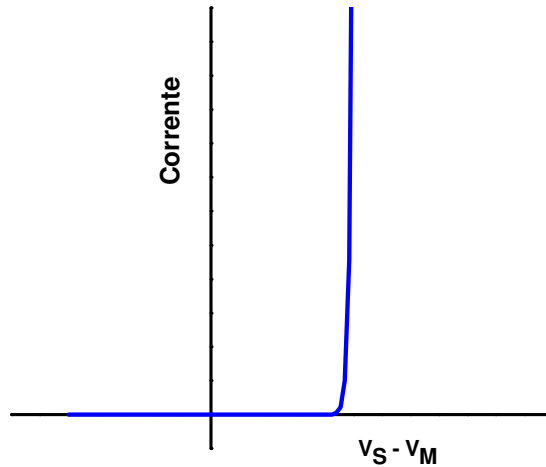


Figura 2.11: Curva de corrente versus tensão resultante em uma união metal – semicondutor tipo p, ilustrando a polarização direta quando o semicondutor está positivo, e reversa quando o semicondutor está negativo. No gráfico, V_S é o potencial elétrico no semicondutor e V_M é o potencial no metal.

Os buracos injetados no metal estão com energia superior à energia do nível de Fermi do metal, e são denominados de buracos quentes (*hot holes*, em inglês), recebendo tratamento semelhante ao dos elétrons quentes, que são injetados de maneira análoga em junções com semicondutor tipo n.

2.1.1.4 Contatos resistivos

Contatos metal – semicondutor resistivos, ou ôhmicos, podem ser formados quando a barreira Schottky é nula, ou é muito estreita de maneira a permitir correntes de tunelamento [25]. Neste tipo de contato o módulo da corrente elétrica independe do sentido da polarização. Contatos ôhmicos são encontrados para valores energéticos específicos dos materiais, como quando $q.\Phi^S > q.\Phi^M$, para semicondutores tipo n, e $q.\Phi^S < q.\Phi^M$, para semicondutores tipo p. Os diagramas de energias para estas duas situações estão desenhados nas Figuras 2.12(a) e 2.12(b).

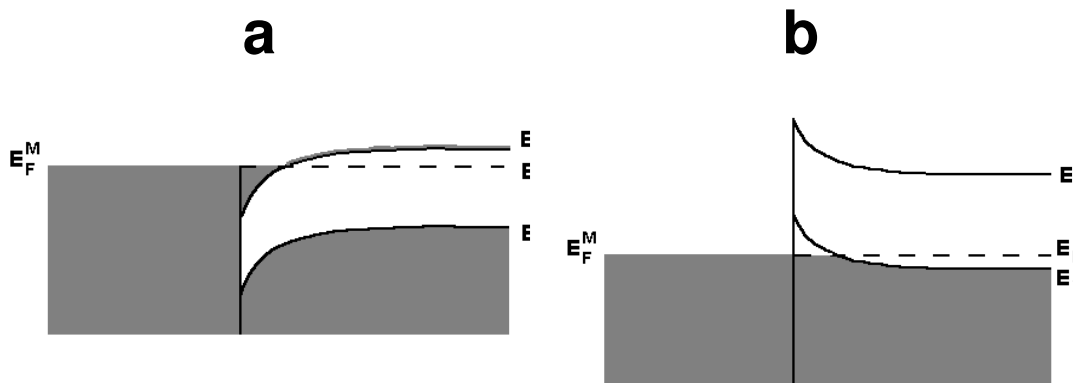


Figura 2.12: Diagrama de energia para uniões metal – semicondutor onde há formação de um contato resistivo, não retificador, para semicondutor tipo n (a) e tipo p (b).

2.1.1.5 Comparação entre junções Schottky e pn

O mecanismo de transporte de cargas por uma interface metal – semicondutor se realiza pela emissão termiônica dos portadores majoritários, que no caso de semicondutores tipo n são elétrons, e em semicondutores tipo p são buracos. Diferentemente, as junções pn transportam corrente dominada pela difusão de portadores minoritários pela interface. Esta diferença de mecanismos determina que as junções Schottky possuam tempos de resposta à alternância do campo elétrico muito mais curtos, o que as indica em dispositivos que trabalham em altas frequências. Usualmente, as barreiras Schottky conseguem operar em até 100 GHz, frequência muito superior ao 1 GHz das junções pn [1].

2.1.1.6 Óxidos Semicondutores

Alguns óxidos de metais de transição estão envolvidos nas primeiras observações de contatos elétricos do tipo retificador, como o óxido cuproso Cu_2O , no período entre 1920 e 1940 [19, 28]. Recentemente, estes materiais vêm sendo investigados em aplicações diretas em dispositivos e sensores [13, 14, 20, 29-34]. As propriedades eletrônicas dos óxidos de metais de transição são determinadas pela natureza dos defeitos pontuais presentes na rede cristalina, podendo determinar propriedades metálicas, isolantes e semicondutoras, tanto tipo n quanto tipo p. Defeitos pontuais são definidos como inomogeneidades da rede cristalina do material, caracterizadas por vacâncias ou pela inclusão de elementos estranhos (dopantes) ou não à rede, em pontos bem localizados.

O Óxido de Cobre (I), ou óxido cuproso, Cu_2O , é conhecido como um material naturalmente semicondutor tipo p de composição não estequiométrica. Resultados experimentais informam a existência de defeitos – pontuais variados, predominando as vacâncias de átomos de Cu neutralizadas (V_{Cu}^x) e a presença de Cu intersticial neutralizada (Cu_i^x) [35-38]. Com uma menor distribuição, também são relatadas vacâncias de Cu de valência simples (V_{Cu}^-) e átomos de O intersticial de valência dupla (O_i^{2-}). Esta distribuição de defeitos determina que o transporte de cargas possa ser dominado por buracos (h^+) ou por elétrons (e^-), dependendo de condições como a pressão parcial do gás oxigênio e a temperatura. Em condições de temperatura superiores a 900 K observou-se a coexistência de buracos e elétrons, revelados por medidas de efeito Hall e poder termoelétrico [37]. A Figura 2.13 mostra uma simulação da célula unitária da rede cristalina do Cu_2O com uma vacância de Cu, obtida através da teoria DFT (“Differential Functional Theory”), e ilustra como um destes defeitos pontuais altera a forma da rede cristalina do material [38].

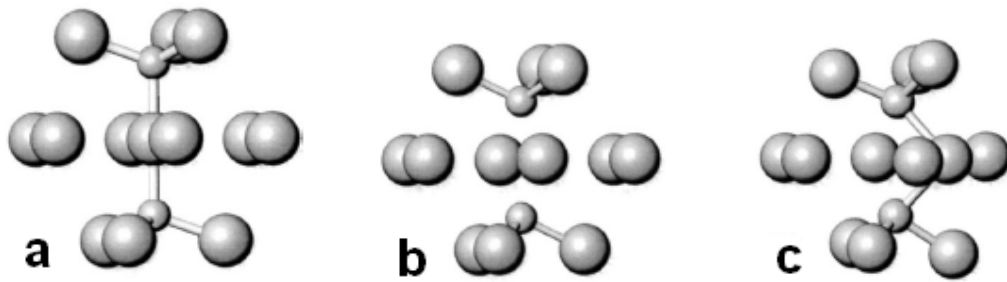


Figura 2.13: (a) Rede cristalina do Cu₂O sem defeitos. (b) Vacância de Cu normal e (c) Cu deslocado. As esferas maiores representam átomos de Cu e as menores átomos de O. Desenhos retirados da referência 38.

A equação de neutralidade local está exposta na Equação 2.7, que indica que a inclinação semicondutora do óxido, dada pela concentração de buracos, p_0 , está relacionada com a concentração de defeitos carregados, representada entre colchetes [35]. Os valores desta relação são altamente dependentes de variáveis termodinâmicas como temperatura e pressão parcial de gás oxigênio.

$$p_0 = [V_{Cu}'] + 2.[O_i''] \quad \text{Equação 2.7}$$

Filmes finos de óxido de Cobre (I) têm sido aplicados como semicondutor alternativo em células solares de baixa eficiência, onde foram observados valores para o gap semicondutor entre 1,9 eV e 2,1 eV [20, 31, 39]. Algumas propriedades elétricas de filmes finos de Cu₂O foram caracterizadas, informando, por exemplo, valores de resistividade entre 10⁹ e 10¹⁴ Ω.cm, que são muito superiores aos valores do material volumétrico, da ordem de 10² a 10⁴ Ω.cm [40]. As mesmas medidas também informam que o mecanismo de transporte de corrente neste material pode ser limitado por carga espacial, onde há uma alta injeção de portadores em uma baixa densidade de estados aceitadores disponíveis no óxido. Neste caso, os resultados indicam a existência de subníveis aceitadores e doadores no gap do Cu₂O, arranjados como ilustrado na Figura 2.14, onde E_a é o valor da energia do nível aceitador e E_d do nível doador. A dinâmica de ocupação destes níveis determina o

mecanismo de condução em filmes deste óxido, de maneira que foi rotulado como um material semi – isolante altamente compensado [40].

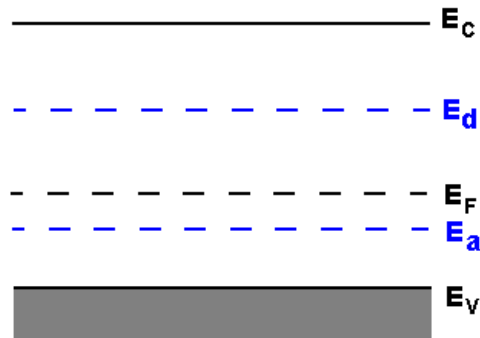


Figura 2.14: Diagrama de energia do Cu_2O , com a inclusão de dois subníveis no gap, um doador (E_d) e um aceitador (E_a), baseado em resultados da teoria de corrente limitada por carga espacial. Diagrama baseado nas informações da referência 22.

Medidas elétricas em junções de Cu_2O e Cu informam valores de barreira Schottky em torno de 0,77 eV [73, 74]. As curvas de diodo nestes sistemas, ou $i \times V$, apresentam um comportamento retificador como o mostrado na Figura 2.15, observado em estruturas de Mo / Cu_2O / Au, no escuro e sob iluminação. O comportamento observado obedece a uma lei de potências do tipo $I \propto V^n$, o que é característico de um mecanismo de transporte limitado por carga espacial [39].

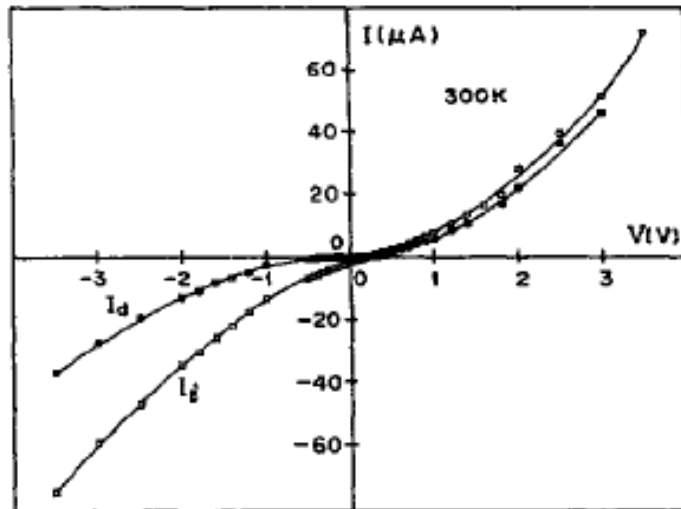


Figura 2.15: Resultados observados em junções Mo / Cu₂O, com luz (I_l) e sem luz (I_d) [39].

Valores de barreira Schottky em estruturas com Cu₂O foram obtidos através da foto-resposta deste material. Os resultados apresentam uma fraca dependência da altura de barreira com o metal utilizado nas junções metal – Cu₂O, provavelmente devido à redução do óxido para uma fase rica em Cu na interface, fazendo com que a junção se comporte como um sistema Cu / Cu₂O em qualquer situação [19]. A Tabela 2.1 relaciona vários metais com valores calculados e medidos para a altura de barreira em junções com Cu₂O. A altura de barreira teórica é obtida pela subtração entre as funções trabalho do semiconductor e do metal. O valor da função trabalho do Co foi retirado da referência 41.

Tabela 2.1

Metal	Função trabalho (eV)	Altura de barreira teórica (eV)	Altura de barreira experimental (eV)
Yb	2,55	2,0	0,68; 0,79; 0,89
Mg	3,60	1,6	0,78; 0,84; 0,85
Mn	3,8	1,4	0,85; 0,88; 0,92
Al	4,25	0,95	0,69; 0,71; 0,85
Cu	4,45	0,75	0,74; 0,78; 0,84
Cr	4,55	0,65	0,79; 0,85; 0,88
Au	4,80	0,40	Ôhmico
Co*	4,65 - 5,00	0,65 - 0,30	X

Valores retirados da referência 19

*Referência 41.

2.1.2 Transistor de Base Metálica

Transistores de base metálica (TBM) são dispositivos de três eletrodos estruturados com um filme metálico ultrafino (base) entre dois semicondutores (emissor e coletor), análogo a um transistor bipolar. TBMs são conhecidos há muito tempo como dispositivos de alta frequência, devido a montagem com duas junções Schottky. As observações fundamentais neste tema foram realizadas pouco tempo após a origem da microeletrônica e da era do silício, na década de 1960 [1], quando se determinou grande parte das propriedades deste dispositivo. A principal desvantagem dos TBMs é a observação de baixos valores de ganho de corrente, ocasionada por efeitos como os espalhamentos na base, a reflexão de origem quanto-mecânica das cargas na interface base / coletor e a interação com fônons do coletor [1, 42-44] .

As principais características de um TBM são determinadas pelo envolvimento de elétrons balísticos em uma estrutura vertical semicondutor / metal / semicondutor. Os elétrons são denominados de balísticos quando seu movimento não sofre resistência. A estrutura de um TBM está ilustrada na Figura 2.16(a). Esta montagem impede o fluxo livre de elétrons entre os semicondutores, devido à existência das duas barreiras Schottky, isolando a base metálica. A Figura 2.16(b) mostra o diagrama de energia equivalente, quando os semicondutores são tipo n, e a função trabalho de cada semicondutor é menor que da base metálica, de modo a obter as duas barreiras Schottky. Neste caso específico, a altura de barreira na junção do coletor é menor que no emissor, indicando a utilização de materiais semicondutores com propriedades distintas.

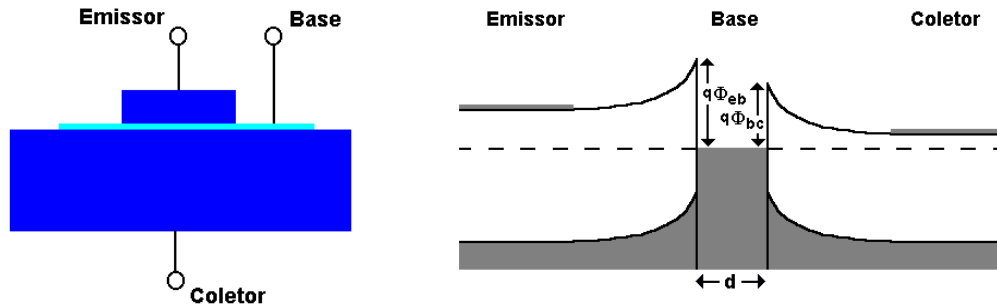


Figura 2.16: Estrutura vertical de um TBM (esquerda) e o correspondente diagrama de energias, ilustrando as duas barreiras Schottky frontais de altura $q\cdot\Phi_{eb}$ e $q\cdot\Phi_{bc}$ (direita).

Com a polarização externa entre os semicondutores, a corrente que flui é determinada pela corrente reversa da junção emissor / base quando o emissor está positivo, e pela corrente reversa da junção base / coletor quando o emissor está negativo. No caso de polarização negativa no emissor, elétrons são injetados por este terminal na base, de acordo com o comportamento da junção direta de um diodo. A energia destes elétrons está $q\cdot\Phi_{eb}$ maior que a energia do último nível ocupado na parte metálica, caracterizando um estado de não equilíbrio térmico, sendo por isso denominados de elétrons quentes. A Figura 2.17 ajuda a visualizar estes elétrons emitidos, mostrando a distribuição de energia dos elétrons na base metálica. A distribuição de estados acima de E_F indica os elétrons quentes, e a distribuição centrada em $E_F + q\cdot\Phi_{eb}$ é originada na emissão pelo semiconductor diretamente polarizado [25]. Devido ao movimento sem colisões nos estágios iniciais desta injeção de cargas, ou seja, para baixas profundidades na camada metálica, estes elétrons quentes possuem movimento balístico.

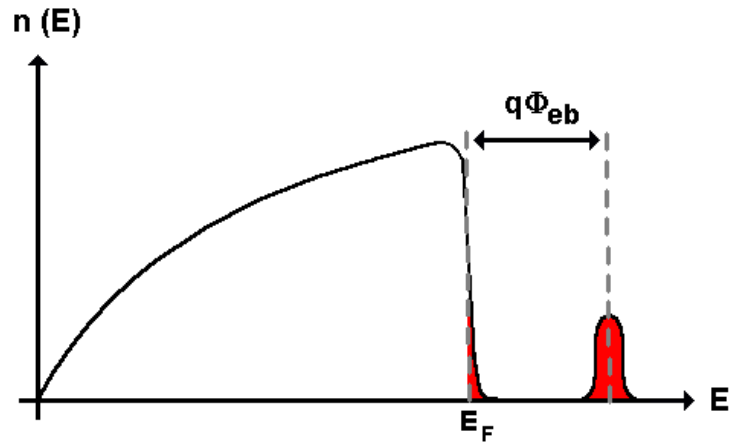


Figura 2.17: Densidade de níveis eletrônicos na base metálica, $n(E)$, em função da energia E destes níveis. A distribuição centralizada em $E_F + q\Phi_{eb}$ simboliza os elétrons quentes provenientes do emissor semiconductor diretamente polarizado.

Desta forma, dependendo da espessura da base, e da energia dos elétrons emitidos, boa parte é transferida balisticamente do emissor ao coletor, incorporando-se na corrente reversa da junção base / coletor. Para que isso ocorra, basta que sua energia ao atingir o coletor seja superior à barreira Schottky existente entre a base e o coletor.

A funcionalização da base cria um “canal de escoamento” para as cargas, impedindo o transporte até o coletor. No caso de um filme metálico muito fino, de tal maneira que os elétrons injetados sejam balísticos em toda, ou quase toda, extensão da camada, vai haver uma divisão do fluxo de cargas entre o coletor e a base. Esta configuração está ilustrada na Figura 2.18.

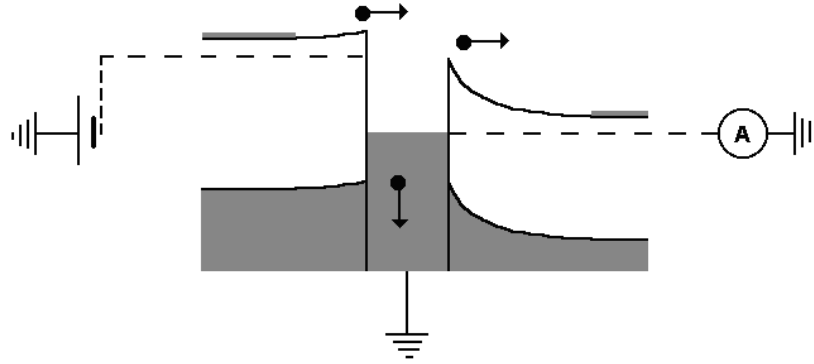


Figura 2.18: Diagrama de energia para a polarização direta do emissor proveniente de uma fonte de tensão externa. As flechas indicam o movimento dos elétrons emitidos que são parcialmente coletados no coletor.

O fator de transporte da base, α_T , é definido como a proporção dos elétrons injetados pelo emissor que se incorpora à corrente do coletor. O fator α_T desvia de seu valor máximo de 1, que implica em transferência total de elétrons ao coletor sem captura pela base, devido a três processos, que são: os espalhamentos balísticos na base, as reflexões quanto-mecânicas na interface base / coletor, e as reflexões no interior do coletor devidas a interações elétron - fônon. Estes processos estão relacionados na Equação 2.8, respectivamente, às contribuições α_B , α_{BC} e α_C .

$$\alpha_T = \alpha_B \cdot \alpha_{BC} \cdot \alpha_C \quad \text{Equação 2.8}$$

A contribuição dos espalhamentos inelásticos na base, α_B , é descrita pela Equação 2.9, onde d é a espessura da base e l_{bm} é o livre caminho médio balístico dos elétrons no metal, que é a distância média entre os espalhamentos sofridos pelas cargas ao atravessar a base e depende da energia dos portadores injetados e da temperatura.

$$\alpha_B = \exp\left(\frac{-d}{l_{bm}}\right) \quad \text{Equação 2.9}$$

Para o caso específico do Au, o l_{bm} para elétrons com energia de 0,85 eV (equivalente a barreira entre Si – Au) foi medido em torno de 22,9 nm e 35,7 nm para temperaturas de 298 K e 105 K [42], respectivamente. Baseado nestes valores, a dependência do α_B com a espessura está mostrada na Figura 2.19. Desta forma, valores altos para o fator de transferência, isto é, próximos de 1, são encontrados apenas para espessuras muito reduzidas, ou seja, inferiores a 10 nm. Outros metais possuem valores diferentes para l_{bm} , como a Ag com 26,5 nm, Pd com 9 nm e Al com 10 nm, medidos a temperatura ambiente e elétrons com 1 eV de energia [43]. Todos estes valores foram encontrados através de medidas elétricas em TBMs fabricados com estes materiais.

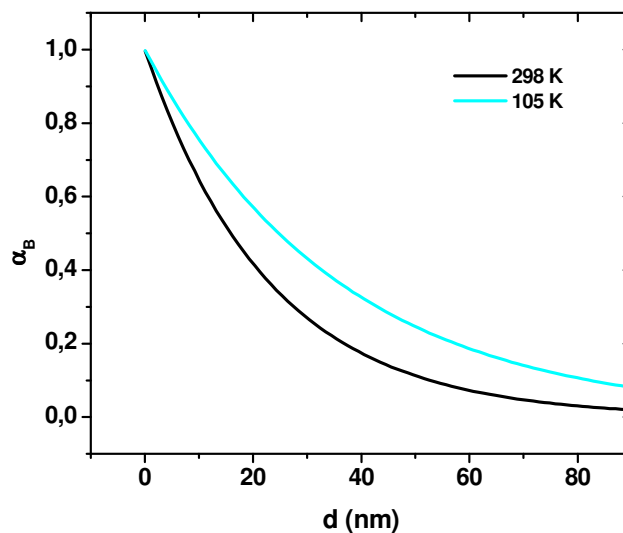


Figura 2.19: Dependência do fator de transferência de carga da base em função da espessura para filmes de Au e elétrons de 0,85 eV, para duas temperaturas diferentes.

A contribuição das reflexões quanto-mecânicas depende da alteração súbita do potencial na interface base / coletor, e é obtida pela Equação 2.10. Ali, ΔE é a diferença entre a energia dos elétrons e a energia de Fermi do metal, E_F , equivalente à energia $q \cdot \Phi_{eb}$ em primeira aproximação [1, 44].

$$\alpha_{bc} \approx 1 - \left[\frac{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q\Phi_{bc}}{\Delta E} \right)}}{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{q\Phi_{bc}}{\Delta E} \right)}} \right]^2 \quad \text{Equação 2.10}$$

Este fator impõe a necessidade de assimetria entre as barreiras Schottky ilustradas na Figura 2.16(b), se considerarmos que os elétrons injetados na base possuem energia igual a $q \cdot \Phi_{eb}$. O valor de α_{BC} varia de zero quando ΔE é igual a $q \cdot \Phi_{bc}$ crescendo assintoticamente até 1 a medida que ΔE aumenta, obtendo valor $\alpha_{BC} \approx 0,97$ para $\Delta E / q \cdot \Phi_{bc} = 2$. Este comportamento está exposto graficamente na Figura 2.20, baseada na Equação 2.10.

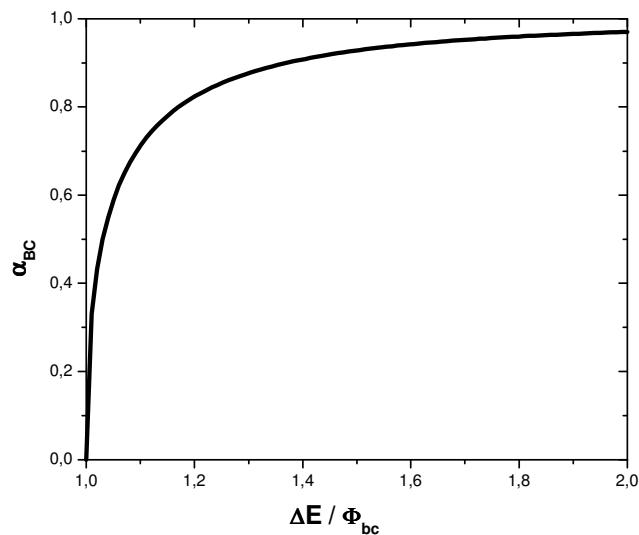


Figura 2.20: Comportamento do fator de transferência de carga das reflexões quanto-mecânicas em função da razão entre a diferença entre as energias dos elétrons emitidos e a energia de Fermi, e a altura de barreira no coletor.

O terceiro fator, α_C , está relacionado com interações elétron – fônon no interior do coletor, que ocorrem para aqueles elétrons que conseguem interagir com a profundidade x_m neste semiconductor. Cálculos através do método de carga imaginária (imagem de força) apontam uma diminuição na altura da

barreira e um aprofundamento da posição de seu valor máximo no interior do coletor devido à interação eletrostática com os elétrons próximos da interface. A Figura 2.21 ilustra a alteração eletrostática da forma da barreira Schottky considerando o elétron no infinito, (a), e o elétron a uma distância x da interface, (b) [25, 26].

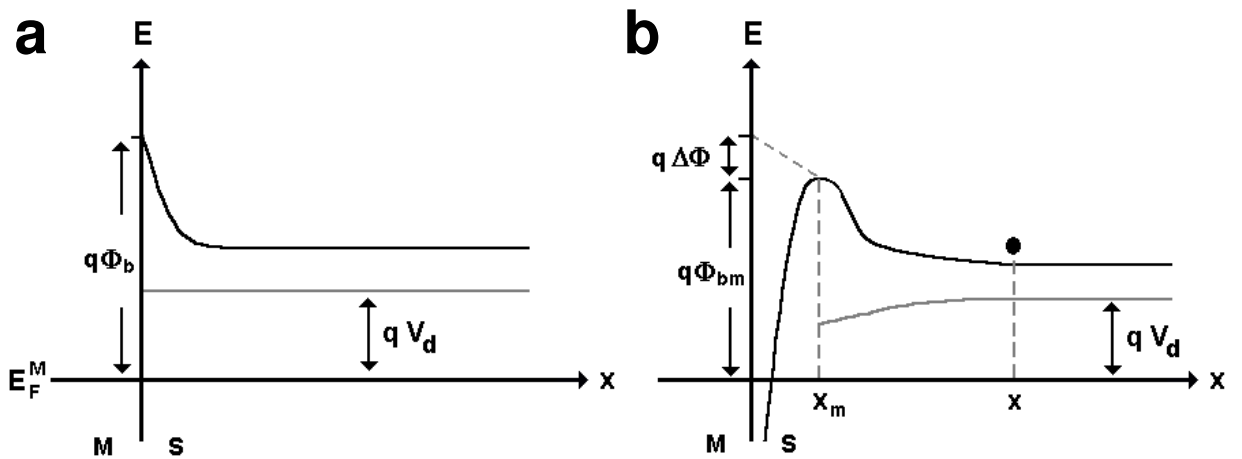


Figura 2.21: Forma da barreira Schottky sem a influência de elétrons próximos da interface (a) e a alteração da forma da barreira devida à proximidade dos elétrons, ocasionando um aprofundamento da posição da barreira no interior do semiconductor e uma diminuição de sua altura (b).

Desta forma, o ponto máximo da barreira estaria localizado a uma distância $x_m \neq 0$ da interface, no interior do coletor. Este fato permite que elétrons balísticos provenientes do emissor sejam espalhados também pela profundidade x_m do coletor, e o fator de transferência deve ser corrigido através da Equação 2.11, onde l_C é o livre caminho médio dos elétrons no coletor, determinado pelas interações elétron – fônon nesta distância [1].

$$\alpha_C = \exp\left(\frac{-x_m}{l_C}\right) \quad \text{Equação 2.11}$$

O valor da profundidade x_m e, desta forma, a intensidade de α_C , é dependente da intensidade do campo elétrico na região de depleção, e diminui para altos valores de campo, e pode ser encontrado através da Equação 2.12. Esta equação está expressa em função do potencial reverso da junção, V_r , da diferença $V_n \equiv (E_C - E_F)/q$, da densidade de impurezas doadoras N_D (se o semiconductor for tipo p, as impurezas são aceitadoras) e da permissividade do semiconductor coletor ϵ_S . Na prática, o valor de x_m não ultrapassa 50 Å para o caso do Si quando em polarização zero [25].

$$x_m = \frac{1}{4} \left[\frac{q}{2\pi^2 \cdot \epsilon_S \cdot N_D \cdot (\Phi_{BC} - V_n - V_r)} \right]^{1/4} \quad \text{Equação 2.12}$$

Os TBMs podem ser utilizados em circuitos nas configurações base comum e emissor comum, ilustrados nos desenhos das Figuras 2.22(a) e 2.22(b). Na configuração base – comum, o transistor é dito polarizado quando a fonte de tensão polariza reversamente a junção base / coletor, enquanto que a fonte de corrente impõe uma corrente direta na junção emissor / base. Assim, a corrente medida no coletor é dependente da corrente injetada no emissor, sendo o ganho de corrente α definido pela Equação 2.13, onde J_C e J_E são, respectivamente, as densidades de corrente no coletor e no emissor.

$$\alpha = \frac{J_C}{J_E} \quad \text{Equação 2.13}$$

Se considerarmos somente a contribuição dos portadores majoritários na corrente, que é uma aproximação real, o valor do ganho é equivalente ao fator α_T .

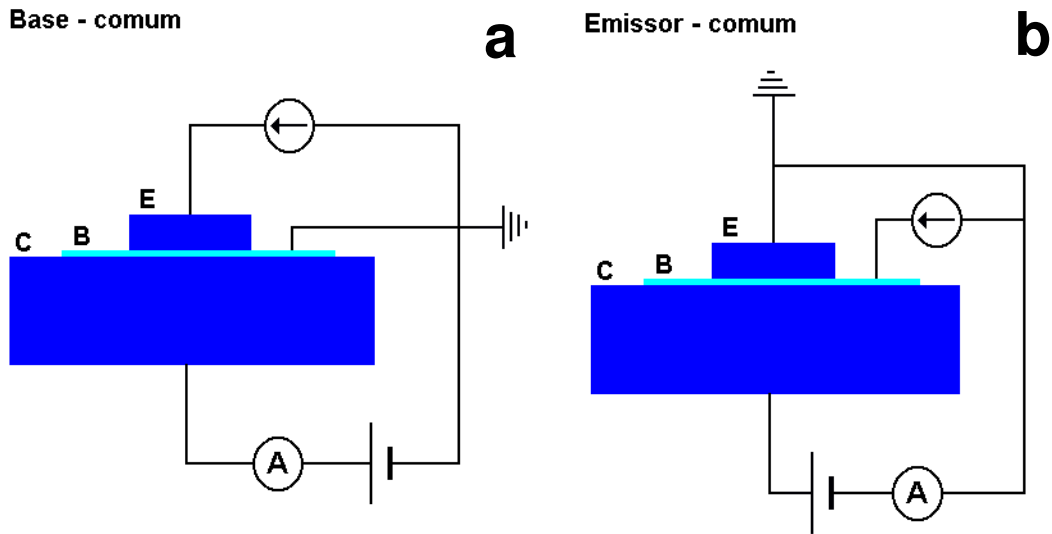


Figura 2.22: Circuito para medidas em configuração base – comum (a) e em configuração emissor – comum (b) em TBMs.

A observação de ganhos em base comum próximos de 1 permite uma alta amplificação de corrente, verificada no circuito em emissor – comum como o da Figura 2.22(b). O ganho de corrente β é definido pela Equação 2.14, onde J_B é a densidade de corrente injetada pela fonte de corrente na base.

$$\beta = \frac{J_C}{J_B} \quad \text{Equação 2.14}$$

Uma relação entre α e β pode ser encontrada analisando as condições de contorno com o transistor polarizado nas duas configurações, resultando na Equação 2.15. A dedução matemática da equação está descrita no Anexo I, ao final do texto da tese. A relação encontrada na Equação 2.15 expõe uma complicada dependência de fatores relacionados ao transporte nas duas interfaces, dada pelas expressões diferenciais no interior do parêntesis.

$$\beta = \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) \cdot \left(1 + \frac{\partial I_C / \partial V_{BC}}{\partial I_C / \partial V_{BE}} \right) \quad \text{Equação 2.15}$$

Para transistores bipolares com junções de alta qualidade, baseados em junções pn, a relação entre os ganhos pode ser simplificada com excelente reprodutibilidade, sendo dada pela Equação 2.16. Nestes casos, quando a junção BC está sob polarização reversa a corrente de coletor é independente da tensão V_{BC} , simplificando a relação.

$$\beta = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Equação 2.16

Esta dependência determina valores bastante elevados de β quando $\alpha \approx 1$, ficando determinada a amplificação de corrente nesta configuração para o transistor. Transistores comerciais indicam números na escala das centenas para este ganho de corrente.

Dispositivos TBMs foram caracterizados na década de 1960, assinalando valores para o coeficiente de transferência de carga em torno de 0,3, obtido em estruturas Si / Au / Ge. Nestes transistores, o contato coletor foi fabricado pela evaporação de Au em Ge, e o contato emissor realizado através de uma ponta fina ajustável de Si, na configuração conhecida por ponto de contato [43]. O valor muito abaixo da unidade neste coeficiente de transferência é atribuído à reflexão quanto-mecânica na interface base / coletor e a interações elétron – fônon no coletor [42-44]. Esta característica dos TBMs desabilita sua aplicação nos circuitos amplificadores de corrente atuais, frente aos transistores bipolares e de efeito de campo, porém indica promissora aplicabilidade em dispositivos de alta frequência e sensores.

Transistor de Válvula de Spin

Um TBM desenvolvido recentemente acabou por ser o primeiro dispositivo semiconductor spintrônico de três terminais, denominado de transistor de válvula de spin (TVS) [3, 45, 46]. O TVS utiliza as propriedades magnéticas da válvula de spin colocada como base do TBM, polarizando o spin dos elétrons coletados e controlando a corrente através do campo magnético submetido à estrutura. A válvula de spin é definida como um arranjo de

multicamadas metálicas onde filmes ultrafinos ferromagnéticos são intercalados por filmes ultrafinos não – magnéticos. Uma válvula de spin pode ser elaborada com dois materiais ferromagnéticos com campos coercivos distintos, por exemplo, uma estrutura NiFe / Au / Co, ou formada pelo mesmo material ferromagnético, como na estrutura Co / Cu / Co, onde uma das camadas ferromagnéticas é mais espessa, determinando um campo coercivo menor.

A propriedade revolucionária destas estruturas está mostrada na Figura 2.23, indicando o comportamento da resistência elétrica a uma corrente transversal em função do campo magnético paralelo à superfície da multicamada, composta por 10 bicamadas Co / Cu [47]. O valor de 8,6 % de variação na magnetorresistência (MR) é determinado pela alteração no arranjo entre as magnetizações das camadas magnéticas, de antiparalela a paralela, como ilustrado no gráfico da Figura 2.23. A interação entre o spin dos elétrons que compõem a corrente que atravessa a estrutura e a magnetização das camadas define qual componente de spin sofre maior espalhamento, sendo este espalhamento máximo quando as camadas estão antiparalelas.

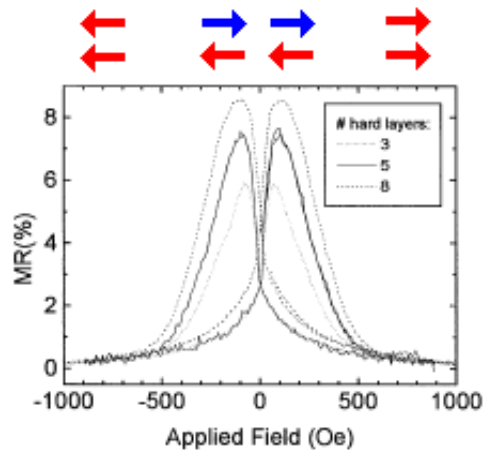


Figura 2.23: Magnetorresistência de válvulas de spin de Co / Cu eletrodepositadas em Si, para um número variável de bicamadas. As setas indicam o alinhamento da magnetização entre camadas magnéticas adjacentes, para aquela região de campos magnéticos. Figura retirada da referência 47.

A primeira experiência com uma válvula de spin na base de um transistor foi relatada em 1995, por Monsma et. al. [46]. A Figura 2.24 mostra o diagrama de energias do TVS publicado em 2000 pelo grupo do Dr. J. C. Lodder [45], elaborado com uma base magnética de Pt / NiFe / Au / Co / Au, com 17,5 nm de espessura total, entre um emissor de Si (100) e um coletor de Si (111). O coletor está representado com uma polarização reversa V_{BC} e o emissor com uma polarização direta V_{BE} .

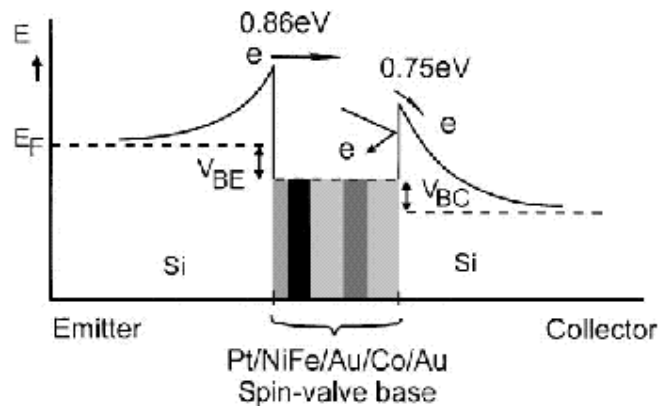


Figura 2.24: Diagrama de energia do TVS publicado por P. S. Anil Kumar et al. [45]. O diagrama mostra a polarização direta V_{BE} aplicada ao emissor e a polarização reversa V_{BC} no coletor.

A resposta deste TVS em um circuito em configuração base comum, medida em temperatura ambiente de 295 K, é mostrada na Figura 2.25, determinando que a estrutura funciona como um TBM e possui um ganho de corrente em base comum de 10^{-6} .

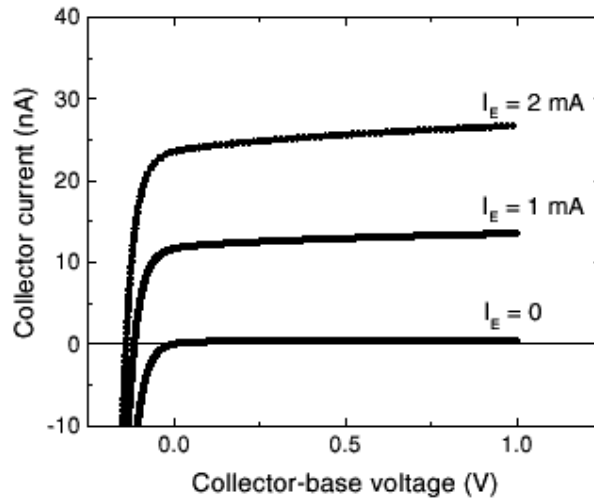


Figura 2.25: Curvas em base comum realizadas no TVS mostrado na Figura 9, retirado na referência 45. O dispositivo é um TBM que trabalha com ganho em base comum de 10^{-6} .

A aplicação de um campo magnético externo cria uma dependência nesta corrente de coletor, e resulta em um ganho de corrente dependente da configuração magnética da válvula de spin, como mostrado nos gráficos da Figura 2.26. O campo magnético é aplicado paralelamente à superfície na válvula.

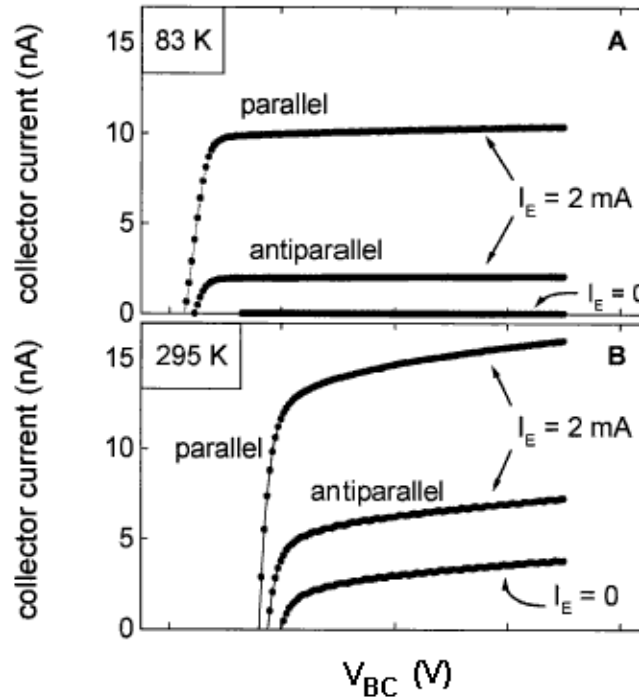


Figura 2.26: Curvas em base comum para o TVS da referência 45. O campo magnético abre (paralelo) e fecha (antiparalelo) a válvula de spin da base, alterando o ganho do dispositivo. A medida mostra que o comportamento pode ser observado em temperatura ambiente, embora se observe uma corrente de fuga para $I_E = 0$.

A atividade spintrônica do dispositivo pode ser acompanhada também na Figura 2.27, que mostra um gráfico obtido com o TVS polarizado e em temperatura ambiente, sendo mantidos fixos os valores de $V_{BC} = 0$ V e $I_E = 2$ mA, e variado o valor do campo magnético externo. A Magnetocorrente (MC) é definida pela Equação 2.17, e encontra valores de até 240 % nesta estrutura, com campo magnético de intensidade de algumas dezenas de Oe. Em temperaturas baixas a MC pode chegar a 400 %, quando é minimizada a influência das correntes de fuga. Na definição de MC, I_C^P é a corrente no coletor com a válvula de spin “aberta” e I_C^{AP} é a corrente do coletor com a válvula de spin “fechada”.

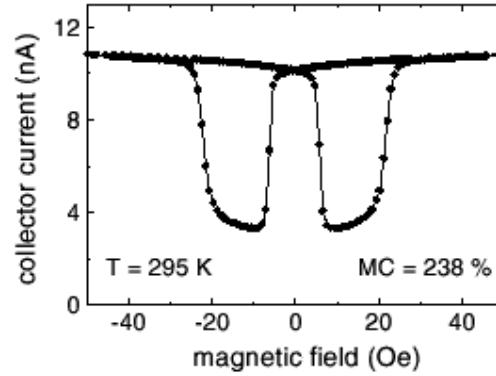


Figura 12: Corrente elétrica medida no coletor em função do campo magnético aplicado, figura retirada da referência [45]. O TVS está polarizado com $V_{BC} = 0$ V e $I_E = 2$ mA.

$$MC = \frac{i_C^p - i_C^{ap}}{i_C^{ap}} \quad \text{Equação 2.17}$$

Os TVSs são dispositivos singulares e muito recentes, baseados no transporte dependente do spin de elétrons energéticos, ou balísticos. A quase totalidade dos estudos em magnetotransporte trata de elétrons com energia no nível de Fermi, como os efeitos magnetorresistivos observados em válvulas de spin isoladas, obtidos em contatos resistivos e não retificadores. Este fato representa uma inovação introduzida pelo TVS, que depende de um tratamento diferenciado do usualmente empregado em fenômenos de magnetotransporte. O sucesso deste dispositivo é atribuído à ação conjunta entre o decaimento exponencial do transporte de elétrons balísticos na base e da forte dependência com o spin no espalhamento elástico e inelástico em ferromagnetos.

2.1.3 Transistor de base permeável

A existência de canais naturais, conhecidos pelo termo em inglês *pinholes*, nos filmes metálicos das bases em estruturas de TBMs definem propriedades de transporte distintas, não mais determinadas pelo transporte de elétrons balísticos [1, 48]. Esses canais naturais são regiões pontuais na base onde o emissor fica diretamente em contato com o coletor, reduzindo a barreira de potencial para os portadores que a atravessam. Este tipo de estrutura gerou uma nova classe de dispositivos baseados em junções metal – semicondutor, os transistores de base permeável (TBP), que, diferentemente dos TBMs funcionam com características de transistores de efeito de campo [1]. Mesmo assim, os terminais de TBPs ainda são nomeados de acordo com os terminais de transistores bipolares, ou seja, emissor, base e coletor ao invés de fonte, porta e dreno.

TBPs podem ter a permeabilidade artificialmente fabricada, através de uma base metálica na forma de grade produzida por litografia. Neste caso, a densidade e a forma dos canais na base são controladas e permitem um estudo detalhado deste dispositivo. Os desenhos da Figura 2.28 ilustram a diferença entre a estrutura de um TBP produzido por litografia, Figura 2.28(a), e uma base naturalmente permeável, Figura 2.28(b). Os valores de x_s e L são definidos no processo de litografia, e determinam a largura e o comprimento do canal do TBP, respectivamente [1].

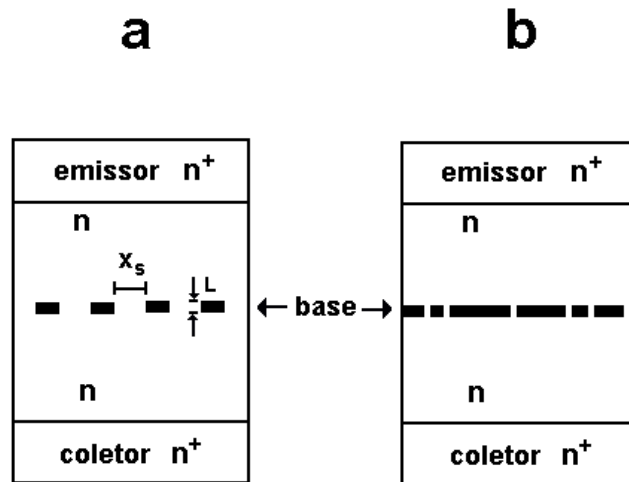


Figura 2.28: Estrutura vertical de dois tipos de TBPs, um construído por litografia (a) e o outro com canais naturais resultantes da falta de uniformidade do filme que compõe a base (b). A região composta por semiconductor tipo n altamente dopado (n^+) é utilizada para ilustrar um contato ôhmico entre o semiconductor e os terminais de medida.

A ação de TBPs artificiais pode ser acompanhada a partir da Figura 2.29, que considera uma grade metálica como base posicionada entre dois semicondutores tipo n , como ilustrado no desenho que acompanha a figura. A camada de depleção que envolve a base é definida pela intersecção entre as camadas de depleção de cada tira da grade metálica. A curta camada de depleção resultante na região entre as tiras da base define a região do canal e é dependente da separação x_s .

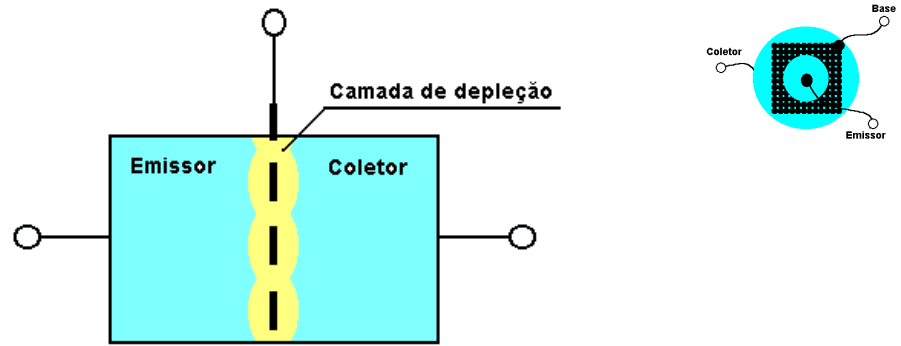


Figura 2.29: Estrutura de um dispositivo TBP artificial, ilustrando a formação da camada de depleção que envolve a base metálica pela união com os semicondutores do terminal emissor e coletor.

A polarização da base define estados ligado e desligado para a estrutura, como ilustrado nas Figuras 2.30(a) e (b), respectivamente. Uma polarização direta diminui a camada de depleção, criando canais com abertura a na base, por onde o fluxo de cargas é livre.

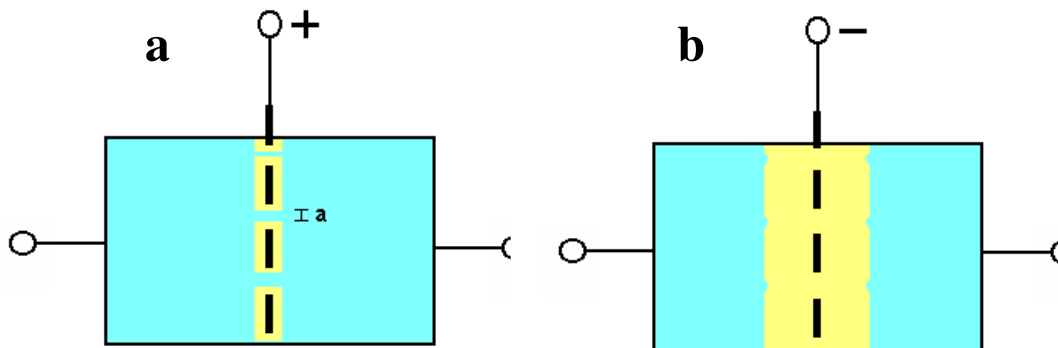


Figura 2.30: Polarização direta na base, conduzindo ao estado ligado do transistor (a), e polarização reversa da base, que conduz ao estado desligado do transistor (b). O emissor e o coletor são semicondutores tipo n.

A tensão V_T é definida como a tensão direta limite entre o estado ligado e o desligado, ou seja, é a tensão positiva aplicada na base a partir da qual se dá a abertura dos canais. De uma forma experimentalmente conveniente, pois

a tensão de banda plana V_{bi} é um valor mensurável, se define V_T de acordo com a Equação 2.18.

$$V_T = V_{bi} - V_P \quad \text{Equação 2.18}$$

A tensão de *pinch off*, V_P , é definida como a tensão de banda plana quando a camada de depleção é igual à metade da separação entre as trilhas da base, x_s . Nesta situação, a intersecção entre as camadas de depleção tem a dimensão de um ponto, e V_P é determinada pela Equação 2.19, dependendo de características litográficas estabelecidas previamente à construção do dispositivo.

$$V_P = \frac{q \cdot N_D \cdot \left(\frac{x_s}{2}\right)^2}{2\epsilon_s} \quad \text{Equação 2.19}$$

O dispositivo é operado em valores positivos de V_T no caso de semicondutores tipo n, e a curva característica do transistor está representada na Figura 2.31. A dependência linear entre I_C e V_C , após a abertura dos canais, é quebrada para valores de V_C variáveis com a tensão na base V_B , que equivale a uma maior ou menor abertura nos canais, saturando o valor da corrente quando satura a velocidade dos portadores que atravessam o canal.

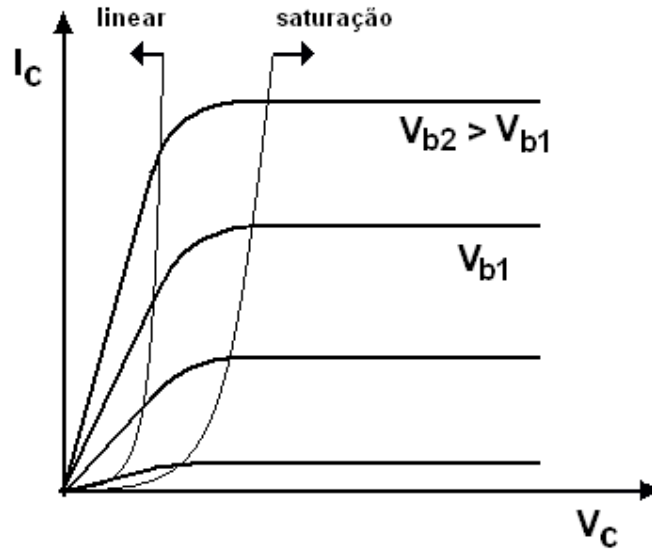


Figura 2.31: Curva característica de um transistor de base permeável, aplicando tensões V_b na base.

O funcionamento dos TBPs está baseado no controle do fluxo de cargas pelo campo elétrico da camada de depleção, atuando de forma semelhante a um transistor de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*). No entanto, como os portadores são injetados em uma estrutura vertical, os terminais são nomeados como os de um transistor bipolar (emissor, base e coletor). A principal vantagem destes dispositivos é a obtenção de canais ultracurtos sem depender das limitações de processos litográficos, e são previstos para operarem em freqüências de até 200 GHz [1]. O desenvolvimento industrial destes dispositivos não ofereceu vantagens suficientes para a troca da tecnologia dos já padronizados transistores FET, principalmente pelo alto custo de produção. No entanto, o estágio atual das pesquisas, produzindo dispositivos cada vez mais eficientes e de baixo custo, pode despertar novamente o interesse da indústria.

Os TBPs naturais são encontrados em bases metálicas ultrafinas, onde são observadas aberturas nanométricas devidas à falta de uniformidade destas camadas. Estas aberturas naturais dos filmes atuam de forma análoga aos canais litograficamente construídos nos TBPs artificiais. No entanto, como estas aberturas são muito pequenas, geralmente nanométricas, estes dispositivos usualmente não operam no modo ligado, ou seja, em tensões

superiores a V_T . Desta forma, as aberturas nos filmes metálicos definem regiões onde a barreira de potencial é reduzida, sem a abertura completa do canal. O diagrama de energia destas estruturas está representado na Figura 2.32. A base da banda de condução, representada em linha cheia, indica a barreira Schottky que existe na região com filme metálico, enquanto que a representada em linha tracejada indica a região das aberturas, definida por um ponto de sela na distribuição do potencial no interior destas aberturas [49].

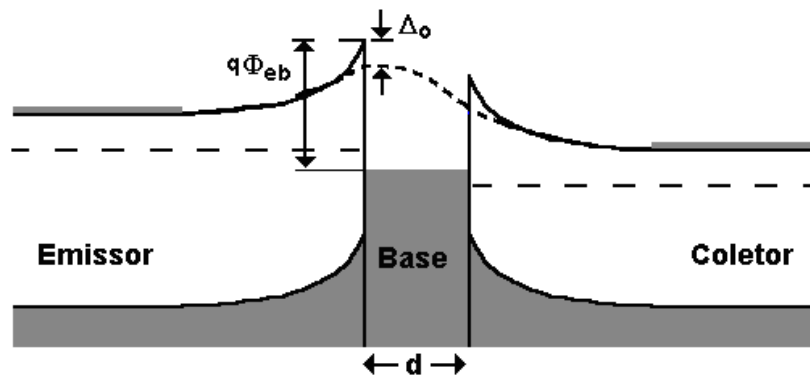


Figura 2.32: Diagrama de energia da região de união emissor / base / coletor em um TBP natural, ilustrando a diferença da forma do fundo da banda de condução quando a estrutura é semiconductor / metal / semiconductor (banda cheia) e quando há uma abertura no filme (banda tracejada).

TBPs naturais misturam conceitos de TBPs artificiais e de TBMs. Neste sentido, o coeficiente de transferência de carga do emissor ao coletor, α_T , quando a base é naturalmente permeável, pode ser tão grande quanto o valor máximo 1. Esta característica é devida a dois fatores principais:

- a) a baixa barreira de potencial sentida pelos portadores que atravessam a abertura, aumentando a densidade de corrente;
- b) o desaparecimento das perdas devidas a espalhamentos por interfaces, representadas nos TBMs pelos fatores α_b , α_{bc} e α_c .

As evidências do transporte através de pequenas aberturas em dispositivos semicondutores de base metálica existem desde a década de 70 [48], mas foi a partir da metade da década de 80 que dispositivos baseados nesta característica receberam interesse pela comunidade científica. Neste período, os altos ganhos em base – comum observados em transistores epitaxiais de silicetos Si / CoSi₂ / Si foram explicados como decorrentes da existência de aberturas na base de CoSi₂ [49-54]. A Figura 2.33 mostra exemplos de curvas em configuração base comum e emissor comum observadas em transistores com base de CoSi₂ [53]. Estes estudos mostraram a dependência do ganho em base – comum com a distribuição das aberturas na base, obtendo valores de α entre 0,01, para bases quase livres de aberturas, e 0,95, para bases preenchidas de aberturas. Estruturas como estas criaram o termo Base Permeável, e iniciaram o estudo dos dispositivos atualmente conhecidos por TBPs.

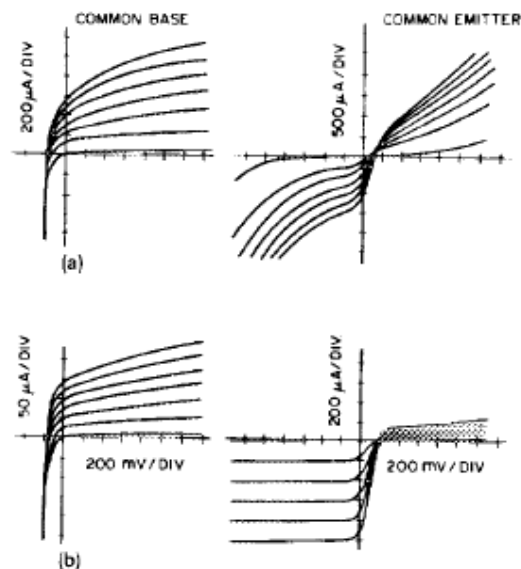


Figura 2.33: Medidas elétricas em configuração base – comum e emissor – comum em transistores de Si / CoSi₂ / Si [53]. (a) $\alpha = 0,6$ e (b) $\alpha = 0,12$ [7]. A variação de α é obtida através da alteração da proporção da área relativa às aberturas na base. Todas as curvas foram realizadas com passos de 200 μA na corrente de emissor, iniciando em $I_E = 0$.

Pesquisas recentes voltaram ao tema TBPs ao apontarem na direção de dispositivos orgânicos [9, 23, 55-57]. A busca de transistores que operem com semicondutores orgânicos, na tentativa da obtenção de dispositivos flexíveis e alternativos, levou a estruturas que funcionam como TBPs, operando tanto com voltagem na base, semelhantes a transistores de efeito de campo [9], quanto com correntes na base, como transistores bipolares [23]. Esta característica é uma peculiaridade dos TBPs, possuindo propriedades dos dois tipos de transistores.

O transporte majoritário de buracos em transistores ainda permanece relativamente inexplorado, sendo somente muito recentemente observados ganhos de corrente em dispositivos baseados em materiais orgânicos [23] e algumas evidências de transporte de buracos balísticos em estruturas inorgânicas [58-60]. Um transistor baseado na injeção de buracos balísticos elaborado com materiais inorgânicos não foi encontrado nas pesquisas realizadas na literatura científica divulgada.

2.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica utilizada industrialmente desde o início do século XIX para produzir revestimentos metálicos, objetivando principalmente proteção contra a corrosão. Há alguns anos a eletrodeposição vem sendo estudada na produção de filmes ultrafinos aplicados em alta tecnologia, como na produção de multicamadas magnéticas [63] e de estruturas com dimensões nanométricas, em substratos semicondutores de conhecida importância como o Si [12, 13, 61] e GaAs [62].

A eletrodeposição de filmes finos em superfícies semicondutoras possui características peculiares atribuídas ao mecanismo de condução elétrica deste tipo de material. No caso das deposições em Si, a pouca afinidade química entre o Si e a maioria dos metais determina que os depósitos metálicos resultantes sejam normalmente pouco aderentes. Na maioria das eletrodeposições em Si o processo de nucleação e crescimento dos depósitos se desenvolve através de um mecanismo baseado na formação de grãos como ilhas tridimensionais, conhecido como mecanismo Volmer – Weber, característica comumente atribuída à baixa densidade de portadores de carga neste eletrodo [61]. A eletrodeposição em semicondutores pode ser mediada por buracos ou por elétrons, dependendo da dopagem, que determinam processos distintos de nucleação e crescimento.

As principais vantagens da eletrodeposição frente às demais técnicas de crescimento de filmes finos estão na simplicidade e baixo custo de implementação da aparelhagem experimental, e na facilidade para produções industriais em larga escala, onde os processos são conduzidos em condição ambiente. Neste sentido, a eletrodeposição já aparece como uma alternativa promissora na produção de estruturas para a indústria microeletrônica, como na produção de interconexões de circuitos integrados [63].

Uma desvantagem da eletrodeposição é a necessidade de substratos com um mínimo de condução elétrica, excluindo algumas aplicações de filmes finos sobre materiais isolantes. Além disso, a produção de camadas

semicondutoras epitaxiais por eletrodeposição ainda é um tema recente de pesquisa [14].

A deposição eletroquímica, ou eletrodeposição, é o processo químico onde elétrons reduzem íons dissolvidos em um eletrólito resultando em materiais sólidos na superfície de um substrato. Estas reações químicas de redução envolvem estímulo elétrico externo e por isso são denominadas de reações eletroquímicas [64].

O processo químico envolvido na eletrodeposição pode ser entendido pelo exemplo simples de uma barra de um metal genérico, Me , mergulhada em uma solução que contenha os íons Me^{+n} dissolvidos. Nesta situação, a reação $Me^{+n} + ne^{-} \rightleftharpoons Me^0$ que se estabelece na superfície do eletrodo até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, resulta no acúmulo de cargas e conseqüente estabilização de um potencial elétrico no eletrodo, conhecido por potencial de equilíbrio. Este potencial pode ser medido ao incluir outro eletrodo na solução e medir a tensão entre os dois.

A inclusão deste segundo eletrodo permite a alteração da situação de equilíbrio, favorecendo a reação de redução $Me^{+n} + ne^{-} \Rightarrow Me^0$ ou a reação de oxidação $Me^0 \Rightarrow Me^{+n} + ne^{-}$, através da manutenção de um potencial elétrico por uma fonte externa de tensão ou corrente. Esta polarização externa é conhecida como sobrepotencial. A reação de redução favorece a formação de material sólido no eletrodo, enquanto que a oxidação dissolve o material.

Um arranjo experimental eletroquímico comumente empregado na produção de filmes finos por eletrodeposição está representado na Figura 2.34, baseado em uma célula eletroquímica de três eletrodos e em um aparelho para o controle do fluxo de corrente e dos potenciais elétricos aplicados, o potenciostato. A polarização imposta pelo potenciostato entre o eletrodo de trabalho (ET) e o contra – eletrodo (CE) é monitorada entre o ET e o eletrodo de referência (ER), e promove o deslocamento de cargas iônicas através do eletrólito que une os eletrodos e completa o circuito. Reações eletroquímicas reduzem ou oxidam estes íons nos eletrodos ET e CE, e são evidenciadas pelo surgimento de uma corrente elétrica no circuito.

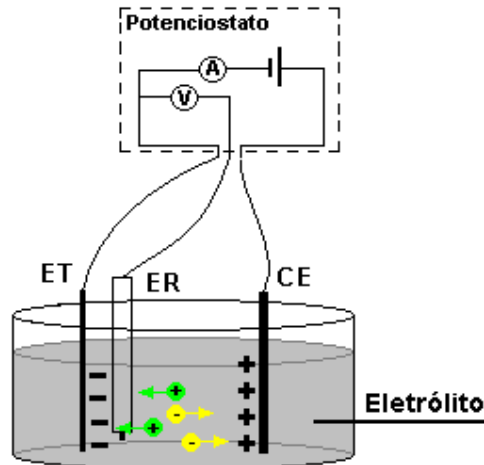


Figura 2.34: Ilustração da célula eletroquímica com três eletrodos e um esquema do controle do potencial e corrente realizado pelo potenciostato. Os três eletrodos representados são o eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de referência (ER) e o contra – eletrodo (CE).

O eletrodo de referência é um equipamento especialmente construído cuja propriedade principal é manter fixo seu potencial de eletrodo, independentemente do eletrólito utilizado. Estes eletrodos possuem alta resistência interna, superior à de voltímetros, de modo que o fluxo de cargas neste terminal é quase anulado. Existem vários tipos comerciais de eletrodo de referência, com potenciais de eletrodo distintos, calibrados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE – *Normal Hydrogen Electrode*), aceito como em potencial zero.

O sinal da corrente resultante da aplicação de um sobrepotencial indica a realização de reduções ou oxidações. A convenção utilizada nestes casos é de corrente negativa para reduções (conhecida por corrente catódica) e positiva para oxidações (conhecida por corrente anódica). Cada sistema eletroquímico, caracterizado pela reação eletroquímica equivalente, vai reagir distintamente ao potencial externo, visto que depende, entre outras coisas, do potencial de equilíbrio. A Tabela 2.2 mostra uma série de reações eletroquímicas e o valor do potencial de equilíbrio equivalente, obtidos em condições padrão de concentração e temperatura, e medidos em relação à

reação de formação de gás hidrogênio (NHE). Este valor também é conhecido por potencial redox de reação [65]. Metais nobres como Au, Pt e Ag possuem potencial redox bastante positivo.

Tabela 2.2

Reação	Potencial vs NHE (V)
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1,68
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,2
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,7996
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,3402
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,0000
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,036
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,409
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,577
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,7628

O processo das reações eletroquímicas é controlado química e termodinamicamente durante uma eletrodeposição, podendo ser visualizado na dinâmica da corrente em função do potencial ilustrada na Figura 2.35. Nesta curva desenhada estão evidenciados os mecanismos de corrente como a ativação da reação eletroquímica (controle por ativação) e a difusão de espécies (controle por transporte de massa). O controle por ativação depende

de propriedades intrínsecas a cada sistema eletroquímico, que podem deslocar a reação para um comportamento de “maior tendência” à oxidação ou redução. O controle por transporte de massa está relacionado com a concentração das espécies no eletrólito, cujo gradiente criado pelo consumo próximo ao eletrodo determina a difusão destas espécies. A Equação 2.20 quantifica este comportamento termodinâmico, sendo conhecida como a 1ª lei de Fick. Nesta equação, J é o fluxo de espécies (Me^{n+} por exemplo) na superfície do eletrodo, C é a concentração da espécie que reduz (Me^{n+}) e D é a constante de proporcionalidade, ou coeficiente de difusão do eletrólito.

$$J = -D \left(\frac{\partial C_{Me^{2+}}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{Equação 2.20}$$

O estabelecimento de um regime estacionário no fluxo de espécies, determinado quando o gradiente de concentração se torna constante, é equivalente à saturação da corrente elétrica resultante das reações eletroquímicas no valor I_L [64, 66]. Para os casos onde a concentração na superfície se torna zero, o processo fica controlado inteiramente pela difusão até a superfície do eletrodo. Desta forma, o valor I_L é diretamente dependente da concentração de espécies no eletrólito.

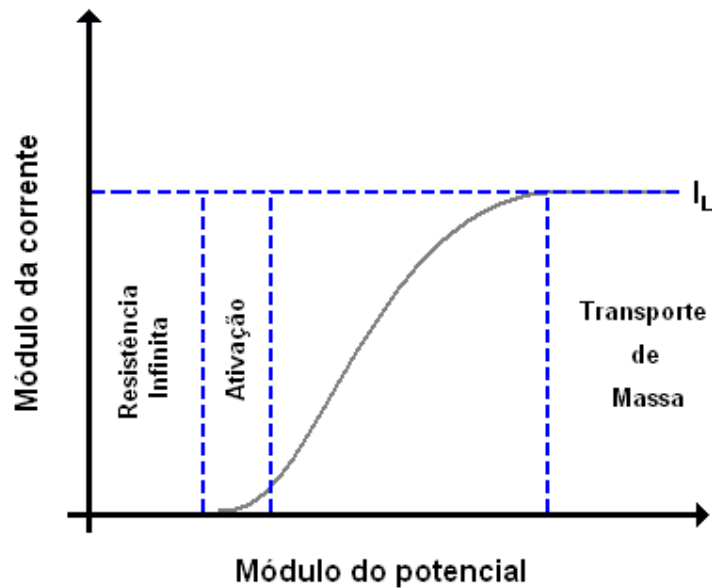


Figura 2.35: Mecanismos de corrente elétrica em uma célula eletroquímica. Estão ressaltadas as regiões de resistência infinita, onde condições energéticas impedem a realização das reações eletroquímicas e a observação de corrente, a região de ativação, onde as reações são ativadas, e a região de transporte de massa, onde a taxa de reação é controlada pelo gradiente de concentração no eletrólito.

2.2.1 Eletrodeposição Potenciostática

A eletrodeposição potenciostática é a técnica de crescimento eletroquímico de filmes onde o potencial elétrico é mantido fixo na célula eletroquímica, aplicado entre os eletrodos de trabalho e de referência. Neste procedimento, a evolução da corrente elétrica na célula com o tempo informa a taxa com que ocorrem as reações eletroquímicas, e fornece algumas informações a respeito do mecanismo de crescimento das camadas, além de determinar a quantidade de carga elétrica envolvida no processo que está diretamente relacionada com a espessura da camada depositada. Esta evolução é estudada em curvas de corrente versus tempo, conhecidas como transientes de corrente.

Um transiente de corrente encontrado durante deposições potenciostáticas possui a forma esquematizada na Figura 2.36. Inicialmente, a formação dos núcleos de crescimento do depósito aumenta a área eletroativa do substrato, posição onde há uma elevada taxa de reação, aumentando a corrente de deposição até o ponto de máxima área eletroativa encontrado no pico de corrente de deposição no tempo t_m . Após o estabelecimento desta área, o decréscimo no módulo da corrente indica a passagem para um regime de competição entre a taxa de reação e o transporte de massa na superfície (difusão).

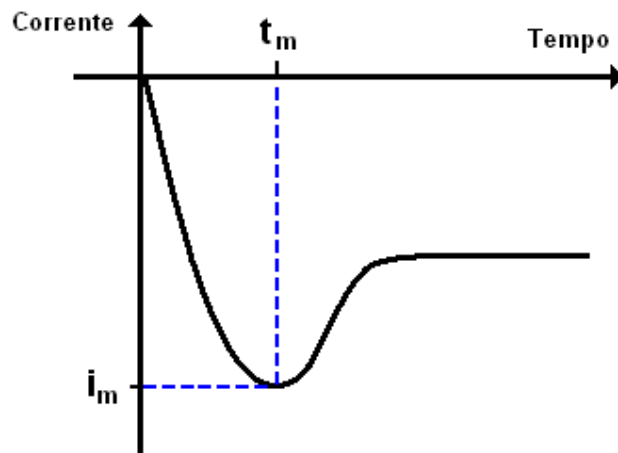


Figura 2.36: Curva representativa de um transiente de corrente obtido potenciostaticamente.

O consumo das espécies na interface eletrodo / eletrólito estabelece o gradiente de concentração próximo à superfície do substrato que gera o transporte difusivo de espécies iônicas. Caso a taxa de reação seja muito elevada, e é estabelecida uma concentração zero na superfície, a difusão de espécies dominará o processo de crescimento da camada, estabelecendo um crescimento sob regime difusivo. Neste regime, o crescimento é independente do potencial de deposição, como ilustram os transientes da Figura 2.37(a). Caso a taxa de reação seja relativamente lenta, o estado estacionário é atingido sob controle da taxa de reação, que varia com o potencial elétrico, e é

conhecido por regime cinético. Os transientes de corrente observados sob este regime estão ilustrados na Figura 2.37(b).

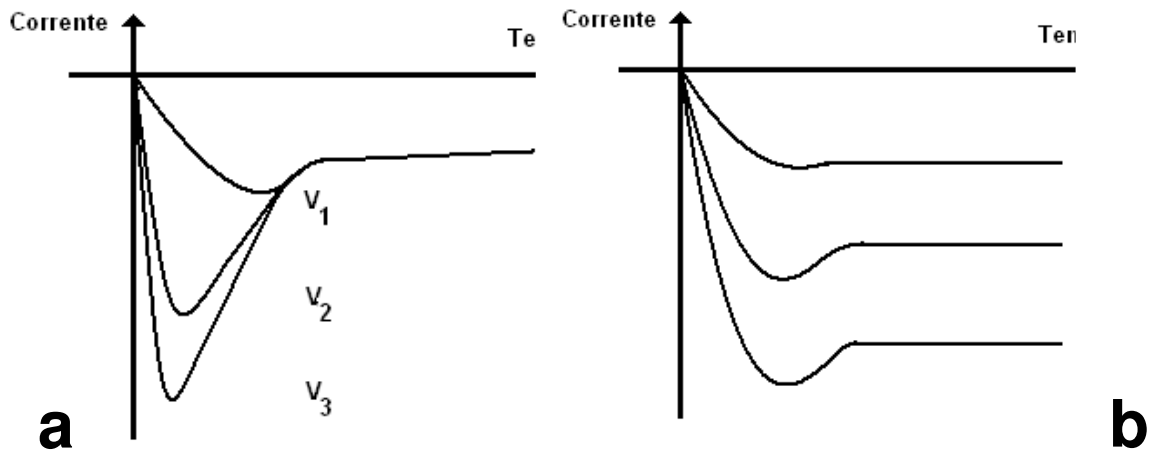


Figura 2.37: Transientes de corrente para três potenciais de deposição (a) sob regime difusivo e (b) sob regime cinético.

Os transientes permitem determinar a carga total, Q , envolvida na formação do depósito, através do cálculo da integral $\int_0^t i \cdot dt$, que é numericamente igual à área abaixo da curva do transiente. Relacionando a reação eletroquímica do processo, as dimensões físicas e a densidade do depósito com o valor da carga total envolvida, pode – se encontrar o valor estimado para a espessura, desde que toda a corrente envolvida na deposição seja resultado da reação eletroquímica de formação de depósito. A espessura, h , da camada depositada é calculada, então, pela Equação 2.21, sendo M e ρ a massa molecular e a densidade volumétrica do depósito, respectivamente, e é a carga do elétron, N_A o número de Avogadro e z o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

$$h = \frac{M \cdot Q}{e \cdot \rho \cdot N_A \cdot z \cdot A} \quad \text{Equação 2.21}$$

2.2.2 Eletrodeposição em Semicondutores

A interface entre eletrólito e os eletrodos semicondutores tipo n e tipo p, polarizados negativamente e positivamente, respectivamente, pode ser analisada através dos diagramas ilustrados na Figura 2.38. A densidade de níveis acima da energia E^0_{redox} no eletrólito, simbolizada por uma distribuição gaussiana, representa os níveis associados à redução das espécies iônicas, enquanto que os níveis inferiores representam a oxidação das espécies iônicas [67]. Se a energia dos portadores no semicondutor for igual a E^0_{redox} , há uma igual densidade de níveis de oxidação e redução no eletrólito, e as reações equivalentes ocorrem em taxas igualitárias. A tensão medida no voltímetro é, então, igual ao potencial de equilíbrio. A aplicação de um sobrepotencial negativo favorece a ocupação dos níveis de redução e um sobrepotencial positivo, os níveis de oxidação. Assim, reduções não são, a princípio, permitidas em semicondutores tipo p enquanto que oxidações não são permitidas em semicondutores tipo n, devido à formação da camada de depleção semelhante ao mecanismo de corrente em um diodo. Os casos contrários estão representados nas Figuras 2.38(a) e 2.38(b).

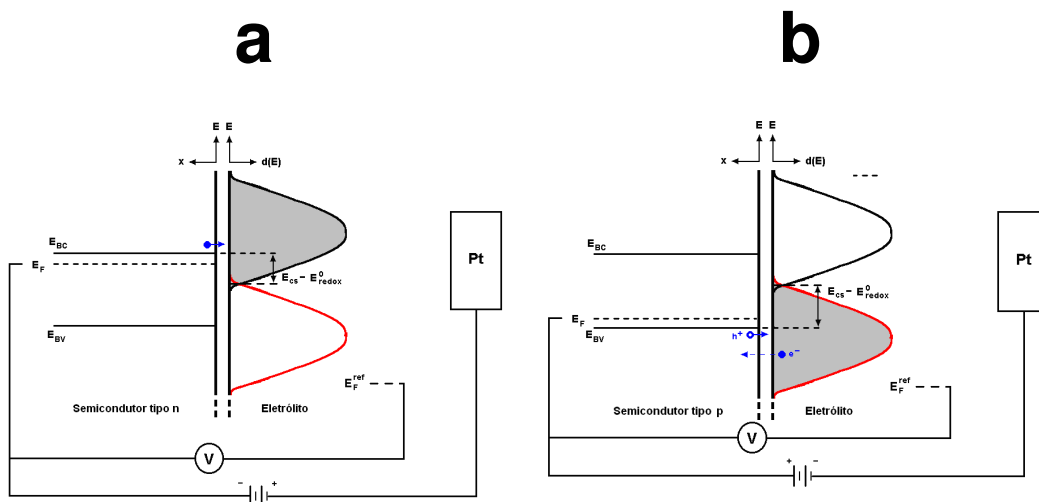


Figura 2.38: Esquema representando o diagrama de energias do semicondutor tipo n (a) e tipo p (b), polarizado diretamente, em

um eletrólito onde se observa reações eletroquímicas. A célula eletroquímica de três eletrodos também está representada no desenho. A energia E_{CS} representa a energia da banda de condução na posição da interface eletrodo/eletrólito.

Reduções em semicondutores tipo p são permitidas no caso de metais nobres, onde a energia E_{redox}^0 é suficientemente positiva, ou sob incidência de luz. A Figura 2.39 apresenta os diagramas que explicam a eletrodeposição de Pt em Si-p [68]. A eletrodeposição sem luz é permitida via buracos na banda de valência do eletrodo semiconductor.

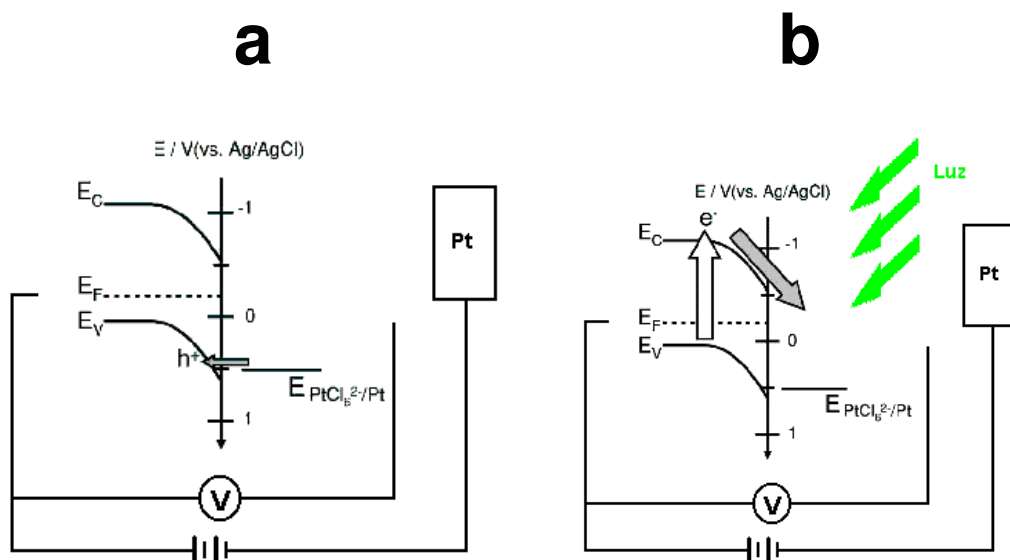
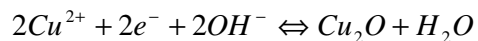


Figura 2.39: Representação para a eletrodeposição de Pt em Si-p, sem (a) e com (b) luz. Desenho baseado na ilustração fornecida na referência 68.

2.2.3 Eletrodeposição de Óxido de Cobre

A reação eletroquímica envolvida na deposição de Cu_2O é a redução de Cu^{2+} representada pela Reação 2.1.



Reação 2.1

A redução do Cu^{2+} também forma depósitos de cobre através da reação $Cu^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cu^0$. O que vai definir a preferência entre o cobre e o óxido cuproso é a acidez do ambiente dos íons de cobre, onde a deposição de Cu_2O é favorecida em ambiente básico [69].

O eletrólito comumente empregado para crescer camadas de Cu_2O utiliza o sal $CuSO_4$, que é uma fonte de íons Cu^{2+} , ácido láctico ($C_3H_6O_3$) e $NaOH$. A complexação dos íons de Cu com o orgânico ácido láctico é necessária para impedir a formação de precipitados de $Cu(OH)_2$ em ambientes básicos [70]. Vários autores utilizaram este eletrólito, alterando algumas vezes a quantidade do sal de cobre e também o procedimento de preparação do mesmo [69, 71-76]; entretanto, existem poucos estudos sobre a eletroquímica envolvida nestes processos, realizados através da análise de varreduras de potencial e transientes de corrente [76].

Outros autores encontraram depósitos compostos por Cu em eletrólitos de pH inferior a 7. Para valores de pH superiores a 9 o depósito cresce na composição de Cu_2O . Nestes casos, se observaram transições na orientação cristalina dos filmes de Cu_2O dependentes do valor do pH do eletrólito [69].

No intervalo entre pH 7 e 9 encontra-se uma região de transição entre as estequiometrias do cobre puro e do óxido cuproso. Nesta situação de transição, o depósito pode crescer naturalmente sob a forma de multicamadas nanométricas altamente ordenadas de Cu / Cu_2O . Estas multicamadas crescem indefinidamente, enquanto as propriedades do eletrólito não se alterem significativamente (pH, concentração de espécies, etc). As espessuras individuais das camadas de cada elemento podem ser controladas na ordem de nanômetros, através dos valores de corrente elétrica de deposição (no caso galvanostático) ou do potencial elétrico (no caso potenciostático) aplicado na célula eletroquímica [77].

3 Procedimentos experimentais

3.1 Eletroquímica

Esta sessão descreve os procedimentos experimentais adotados neste trabalho para o crescimento eletroquímico das camadas na montagem do dispositivo de base metálica, com o detalhamento técnico necessário aos experimentos. Os dispositivos foram confeccionados em duas etapas consecutivas, a primeira desenvolve a base metálica em substratos de Si tipo p e a segunda deposita o óxido semiconductor sobre a base metálica previamente depositada.

3.1.1 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica foi composta no arranjo tradicional com três eletrodos. Como eletrodo de referência foi adotado o eletrodo de calomelano saturado (*Saturated Calomel Electrode – SCE*), que possui uma tensão de -240 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Como contra – eletrodo foi utilizada uma lâmina de Pt de área 6 cm^2 (2 cm x 3 cm), material comumente empregado por ser inerte em larga faixa de potencial. A célula consiste de um recipiente de vidro transparente com aproximadamente 131 cm^3 de volume interno, cuja altura é 3,5 cm.

O potenciostato controla os potenciais aplicados e faz a aquisição dos dados de corrente que percorre a célula. O potenciostato é adaptado para controlar automaticamente as deposições potenciostáticas pela carga, integrando a corrente e informando instantaneamente este valor.

3.1.2 Deposição de metais em Si-p

Eletrólitos:

Os eletrólitos empregados para a deposição dos filmes metálicos na superfície de Si-p empregam sais de Cu e Co dissolvidos em água deionizada como fonte de espécies Cu^{2+} e Co^{2+} , necessárias para as reações

eletroquímicas de redução. Aditivos como Na_2SO_4 e H_3BO_3 são responsáveis por incrementar a condutividade do eletrólito e controlar a morfologia do depósito, respectivamente [12, 78]. Desta maneira, as soluções empregadas estão relacionadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1

Eletrólito Co1	86 mM CoSO_4 + 0,5 M Na_2SO_4 + 0,5 M H_3BO_3
Eletrólito Co2	104 mM CoSO_4 + 0,5 M Na_2SO_4
Eletrólito Cu	104 mM CuSO_4 + 0,5 M Na_2SO_4

As deposições em Si-p foram conduzidas em uma célula iluminada, com auxílio de uma lâmpada tradicional com filamento de tungstênio, de 100 W de potência. A lâmpada foi montada direcionada lateralmente para a superfície do eletrodo de trabalho, como esquematizado na Figura 3.1. Os eletrólitos apresentam transparência suficiente para que a fonte luminosa seja montada fora da célula eletroquímica.

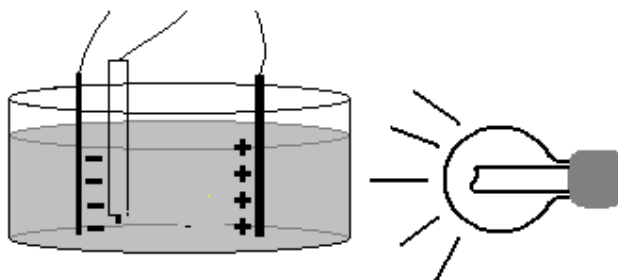


Figura 3.1: Desenho ilustrativo da eletrodeposição foto-assistida adotada neste trabalho.

Preparação das amostras:

O Si utilizado como substrato é dopado com B e tem resistividade de 5 – 25 $\Omega\cdot\text{cm}$, monocristalino orientado na direção (100). As lâminas são adquiridas comercialmente com 125 mm de diâmetro e 600 – 650 μm de espessura, polidas em uma das faces.

Antes da realização das deposições é preciso preparar o eletrodo de Si para que permita o fluxo de cargas. Esta preparação emprega dois procedimentos principais. O primeiro visa garantir que a superfície não esteja isolante devido à presença de óxido de silício (SiO_2). Esta etapa é realizada através do procedimento padrão de remoção do óxido com solução de HF, em concentração de 5 % em volume.

O segundo procedimento prepara o contato resistivo entre o Si e o potenciostato. Este contato foi estabelecido com o auxílio da liga metálica eutética de GaIn, que cria uma interface sem barreira Schottky com o Si. Esta liga é composta por 24 % em peso de In, e é líquida em temperatura ambiente.

O eletrodo de trabalho foi preparado seguindo a seguinte ordem:

1 – Corte das peças de Si-p em lâminas de 1,0 cm x 1,0 cm x 625 μm .

2 – Remoção do óxido nativo na superfície das peças de Si através de mergulho por 15 s em solução de HF. A superfície do Si fica hidrofóbica após este procedimento.

3 – Aplicação da liga eutética GaIn (líquida) na superfície rugosa das peças de Si.

4 – Fixação das lâminas de Si / GaIn em eletrodo de aço inoxidável. O eletrodo também possui a região de contato com uma camada de GaIn. A fixação é feita pela parte rugosa do Si, de maneira que a tensão superficial da liga metálica líquida imobiliza o substrato no eletrodo, e assegura o bom contato elétrico entre ambos.

5 – Isolamento elétrico de todo eletrodo através de fita dupla face, deixando livre apenas uma região circular sobre o Si, visando garantir a realização das reações eletroquímicas. Esta região foi definida através de vazadores manuais, obtidos comercialmente, possuindo uma área aproximada de 0,48 cm^2 . Não foram observados indícios de que a fita tenha sofrido processos de dissolução.

6 – Remoção da capa de proteção da fita dupla face e limpeza da área exposta do silício com água deionizada. O eletrodo está pronto para ser inserido na célula eletroquímica. A Figura 3.2 ilustra o eletrodo em sua forma final.

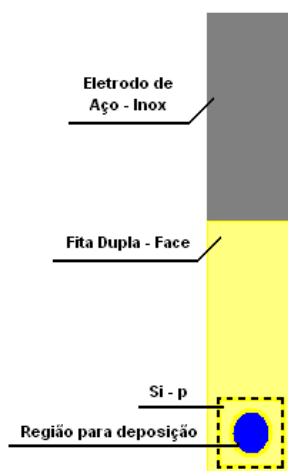


Figura 3.2: Eletrodo de trabalho utilizado nas eletrodeposições de Co e Cu sobre Si-p.

O preparo do ET é realizado antes de cada experimento de eletrodeposição. A etapa de corte da lâmina de Si é realizada previamente, e os substratos são armazenados já no formato utilizado na montagem do eletrodo.

3.1.3 Deposição do óxido de cobre

Eletrólito:

O eletrólito empregado para a produção de camadas de óxido cuproso, Cu_2O , foi desenvolvido por outros autores [72, 95], baseado na dissolução de sal de Cu em solução básica com ácido láctico, na concentração final de 0,4 M $\text{CuSO}_4 + 3 \text{ M } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. A fabricação do eletrólito seguiu os seguintes passos:

- 1 – Mistura de 12,8 g de CuSO_4 (MERCK, P. A.) em 53 ml de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 85 % em volume (Nuclear, P. A.) em béquer.
- 2 – Agitação com agitador magnético por cerca de 1 hora.
- 3 – Adicionada solução 5 M NaOH (MERCK, P.A.), até encontrar o valor do pH do eletrólito.

4 – Completar até o volume final de 200 ml com água deionizada.

Preparação das amostras:

O substrato é a peça de Si-p com um filme metálico, após a eletrodeposição realizada no eletrodo descrito anteriormente. O contato elétrico com o potenciostato é realizado através de um fio metálico de baixa resistência elétrica, soldado na superfície do filme com cola a base de prata, ou simplesmente cola-prata. Após a evaporação do solvente desta cola condutora, o substrato com o terminal metálico é novamente fixado no eletrodo de aço com a fita dupla face. A área livre de deposição foi reduzida neste caso para aproximadamente $0,18 \text{ cm}^2$. A configuração final do ET está exposta na Figura 3.3.

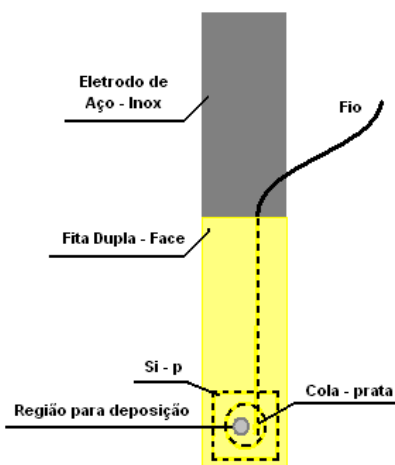


Figura 3.3: Eletrodo de trabalho para as eletrodeposições de óxido de cobre na superfície de Co/Si-p e Cu/Si-p.

3.2 Técnicas de Caracterização

Nesta seção serão descritas as técnicas experimentais utilizadas para caracterizar o material que compõe as estruturas eletrodepositadas. A explicação das técnicas está simplificada tendo em vista que são utilizadas normalmente para a investigação de materiais, sendo sempre que necessário referenciado a fonte das informações.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão em Energia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito importante em ciência dos materiais, fornecendo informações sobre a morfologia de superfícies, com uma escala de resolução lateral que inicia em alguns milímetros e pode chegar a dezenas de nanômetros. A caracterização via microscópio eletrônico é uma forma muito útil de aliar análises de microestrutura do material com análises de composição química, sendo esta última realizada através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*), cujo módulo de análise é acoplado ao MEV.

O modo de funcionamento do MEV é baseado na análise dos produtos detectados provenientes de um feixe de elétrons colimados que varre a superfície de uma amostra condutora. Este feixe possui energia no intervalo de 2 a 30 KeV. Neste processo de varredura do feixe, são gerados elétrons secundários, raios - X característicos e elétrons retro – espalhados.

Os elétrons secundários são as cargas arrancadas da superfície analisada. Estes elétrons, detectados e sincronizados com o feixe inicial, revelam uma imagem que possui sinais claros e escuros diretamente relacionados com a emissividade de elétrons naquele ponto da superfície, que, por sua vez, está relacionada com a morfologia naquele ponto.

Os raios - X são emitidos pelos átomos que compõem a superfície analisada pelo feixe, produtos da troca de órbita dos elétrons mais internos dos

elementos. Assim, sua energia é característica do elemento químico emissor, e fornece a provável composição da superfície. Esta técnica não é precisa na detecção de elementos muito leves, como B, C, etc. A profundidade desta análise de composição depende da energia do feixe de elétrons incidente, e pode chegar a 1 μm . A análise da composição química da amostra recebe o nome de Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS). A Figura 3.4 ilustra o mecanismo de geração da imagem do MEV e detecção dos raios - X que resultam em um espectro de EDS.

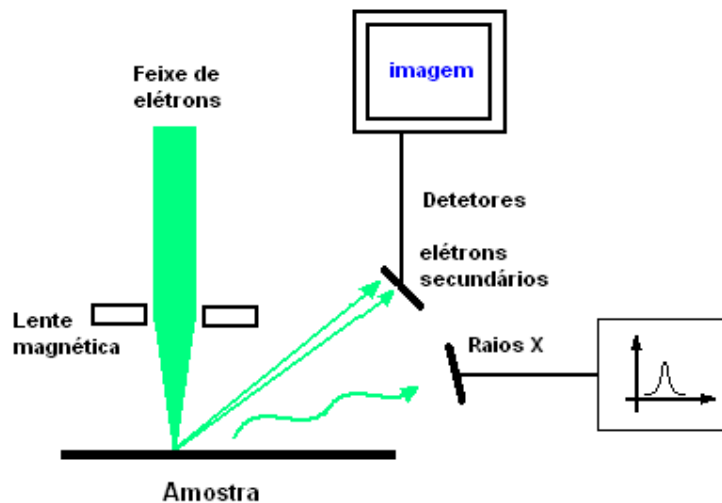


Figura 3.4: Desenho ilustrativo da aquisição de elétrons secundários que formarão a imagem da morfologia da superfície no MEV e da detecção dos raios - X que indicam a composição da superfície através de um espectro.

Detalhes sobre as duas técnicas podem ser encontradas na referência 96.

3.2.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscope – AFM*) faz parte de uma família recente de microscópios que são os microscópios de ponta de prova, e é adequado para análises morfológicas. Esta técnica vem

sendo muito utilizada recentemente em estudos de Física de Superfícies, devido à resolução atômica na altura e lateral nanométrica, que permitem determinar a topologia das superfícies, todo o relevo e as alturas associadas, além da forma do “acidente geográfico” da superfície.

O mecanismo desta técnica envolve a varredura de uma ponta muito fina (alguns átomos na ponta) em contato físico com a superfície. As variações atômicas de altura desta ponta são detectadas pela deflexão de um feixe de luz laser. Toda a varredura desta ponta na superfície é controlada por meio de cristais piezoelétricos. A Figura 3.5 ilustra a configuração básica de funcionamento do AFM.

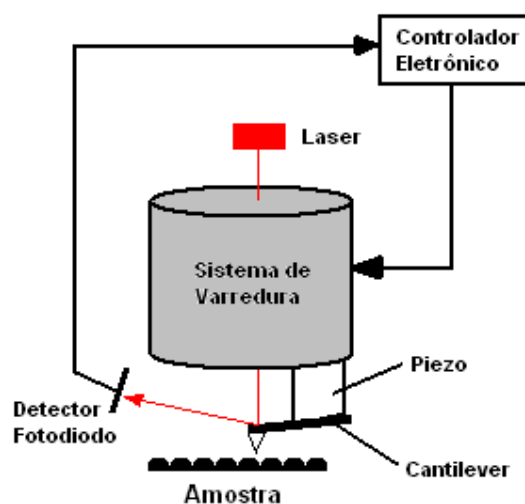


Figura 3.5: Desenho que esquematiza o mecanismo básico de funcionamento de um microscópio de força atômica.

Maiores detalhes sobre a técnica podem ser encontrados na referência 97.

3.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite a análise das energias vibracionais das moléculas que compõe o material através do efeito Raman, observado no espalhamento inelástico de fótons. Esta análise fornece informações que podem estar associadas às diferentes fases do material.

A espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho para confirmar os modos de vibração do óxido de cobre. Neste caso, um feixe de laser com comprimento de onda de 514,5 nm incide em pontos da amostra, sendo detectada a energia do feixe refletido, em todas as direções. A grande maioria da radiação é espalhada elasticamente, e corresponde à banda Rayleigh no espectro. Uma pequena parte dos fótons é absorvida pelos modos de vibração do composto e retorna com energia menor que a inicial, localizando – se na banda Stokes do espectro. A energia desta banda é característica do modo de vibração associado, e pode ser utilizada para definir a presença de fases e de compostos no material da amostra. A Figura 3.6 mostra este espectro e a região onde se observa a banda Stokes.

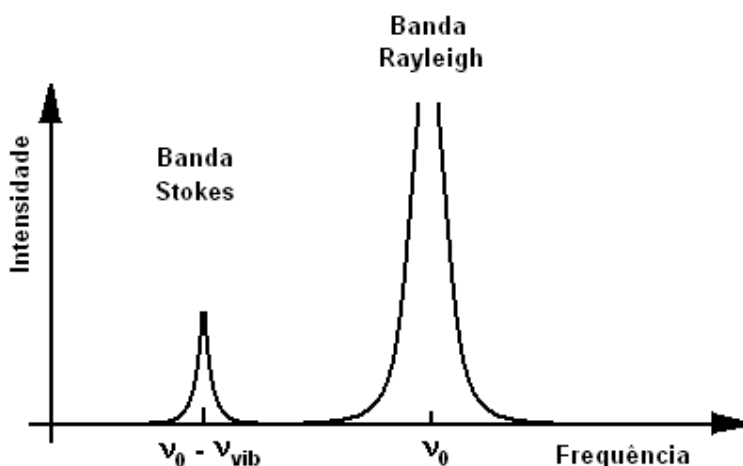


Figura 3.6: Espectro de energias refletidas pela amostra durante um experimento de Espectroscopia Raman, indicando os espalhamentos elásticos (banda Rayleigh) e os inelásticos (banda Stokes). Este último informa a presença de fases de um composto na amostra.

Mais detalhes são encontrados na referência 98.

3.2.4 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A espectrometria de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* – RBS) é uma técnica muito útil no estudo de filmes finos sobre Si, fornecendo valores reais para a espessura e o perfil de profundidade da amostra. O mecanismo de funcionamento utiliza um feixe de partículas α (núcleos de He) que atingem um alvo (amostra) enquanto são detectadas as partículas retroespalhadas.

A energia detectada da partícula α retroespalhada depende da energia da partícula que incide no átomo da amostra, e é função da profundidade de penetração do feixe. Basicamente, as características do retroespalhamento dependem da seção de choque dos átomos que compõem o material, de maneira que a intensidade retroespalhada detectada vai depender fortemente das densidades volumétricas e das massa atômicas.

A Figura 3.7 mostra o espectro esperado para um filme de óxido de cobre sobre Si. As energias das partículas retroespalhadas por átomos de Cu na superfície e na base, respectivamente E_1 e E_2 , são superiores às energias retroespalhadas por átomos de O nas mesmas regiões, respectivamente E_3 e E_4 , devido à diferença nas massas atômicas. O valor dessa diferença em energia pode ser utilizado na determinação da espessura real da camada, e a diferença na altura dos patamares está relacionada com a proporção entre os elementos que constituem o alvo. A posição em energia do patamar referente ao Si vai depender de quanta energia o feixe perdeu ao atravessar a camada inicial. Maiores detalhes sobre a técnica podem ser encontrados na referência 99.

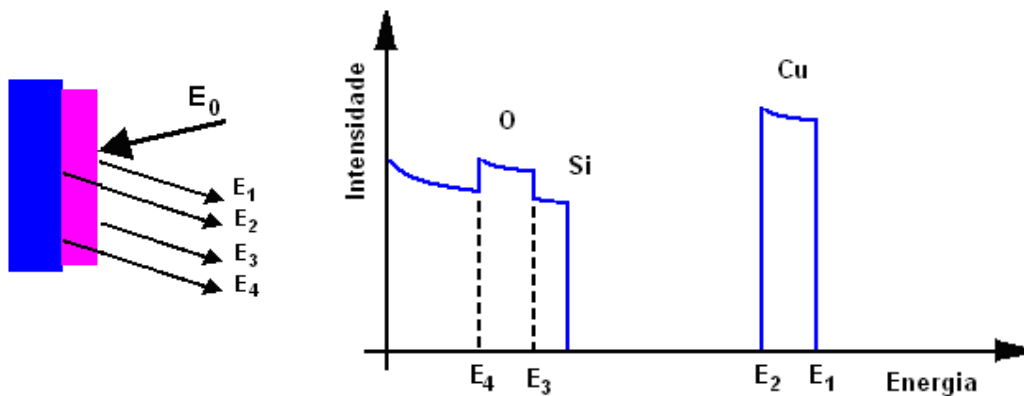


Figura 3.7: Espectro de RBS esperado em um alvo composto por um filme fino de óxido de cobre na superfície de Si. Ao lado está uma representação dos retroespalhamentos detectados e indicados no espectro.

Através do espectro, e dos valores de intensidade, energia do feixe e energias dos patamares é possível determinar valores de espessura e composição das camadas da amostra. Estas análises numéricas dos espectros RBS foram realizadas com auxílio do programa de simulações RUMP (*Rutherford Universal Manipulation Program*) [100]. Este programa ajusta os parâmetros do experimento, como energia inicial do feixe e geometria do arranjo, com as equações existentes para o retroespalhamento de um feixe de partículas α na matéria, dependente essencialmente da seção de choque dos elementos e da perda de energia ao longo da trajetória. Estas análises fornecem curvas de intensidade em função da energia que simulam os espectros experimentais.

3.2.5 Difração de Raios X

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. Uma condição primeira para a observação da difração é que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material

analisado, ou seja, da ordem de Ångströms. A interferência construtiva dos raios X espalhados caracteriza a difração, sendo que, para um cristal, a seqüência ordenada e periódica dos átomos pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller, (hkl). A condição de difração fica, então, estabelecida pela lei de Bragg, na Equação 3.1, onde λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância entre planos, relacionada ao parâmetro de rede segundo a estrutura cristalina do material, θ é o ângulo de incidência da radiação e n um número inteiro.

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

Equação 3.1

A análise de um espectro de difração permite obter informações sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetrias e distâncias atômicas. O difratograma de um cristal, que compreende as posições e intensidades dos picos de difração, é uma característica fundamental do material, servindo para identificá-lo e para a elucidação de sua estrutura. A análise da posição dos picos de difração leva à determinação do parâmetro de rede, orientação cristalográfica e o tipo de célula unitária da rede [101].

3.3 Medidas Eléctricas

Para obtenção das curvas características de transistores foi montada uma bancada de medidas com multímetros e fontes de tensão e corrente, com conexão via cabo GPIB a uma placa de aquisição de dados em um computador. O arranjo dos aparelhos na bancada recebeu algumas adaptações durante o transcorrer dos experimentos, de maneira que o mais adequado está ilustrado na Figura 3.8, para medidas em configuração base comum. A bancada foi montada com os seguintes equipamentos: multímetro Keithley 2000, multímetro digital Agilent 34401A 6½, fonte de corrente Keithley 220, fonte de voltagem programável Keithley 230, cabo Triax Keithley 6011.

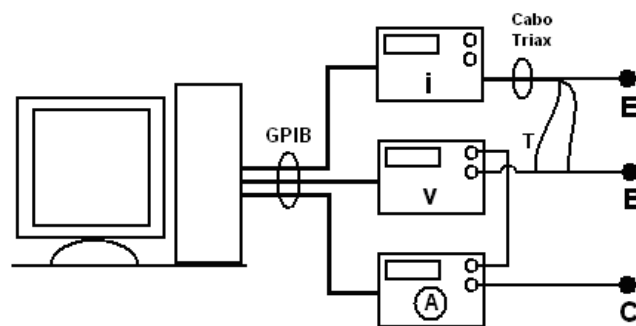


Figura 3.8: Esquema da bancada utilizada na caracterização elétrica dos transistores eletrodepositados.

Medidas elétricas em dois terminais, como curvas de diodo, podem ser obtidas na bancada ou com os potenciostatos utilizados para os experimentos eletroquímicos, que fornecem uma resolução de nA em medidas de corrente elétrica.

Como validação do aparato de medida, o arranjo foi testado na obtenção de curvas características de um transistor pnp comercial BF324. Os terminais E, B e C conectam o transistor no Emissor, Base e Coletor, respectivamente. As curvas encontradas caracterizam adequadamente o dispositivo escolhido, e atestam o funcionamento da bancada de medidas. A Figura 3.8 apresenta as

curvas características deste transistor medidas na bancada implementada no LFFS.

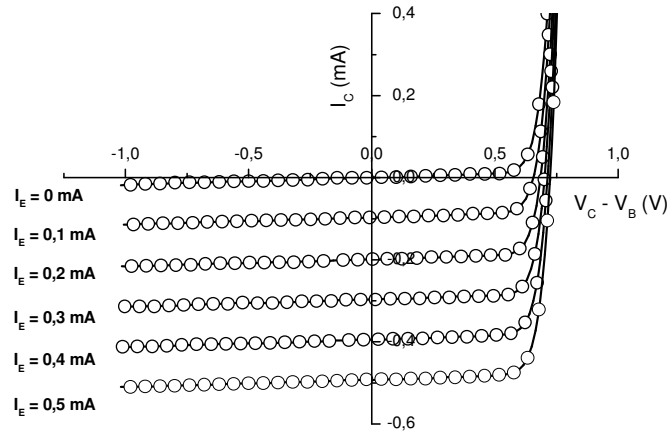


Figura 3.8: Curvas características obtidas através da bancada implementada para medidas elétricas em um transistor comercial pnp, em configuração base comum. As correntes aplicadas no emissor estão indicadas ao lado de cada curva.

As medidas em emissor comum neste mesmo dispositivo de teste foram tomadas trocando a conexão do emissor com a conexão da base no arranjo da bancada. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 3.9.

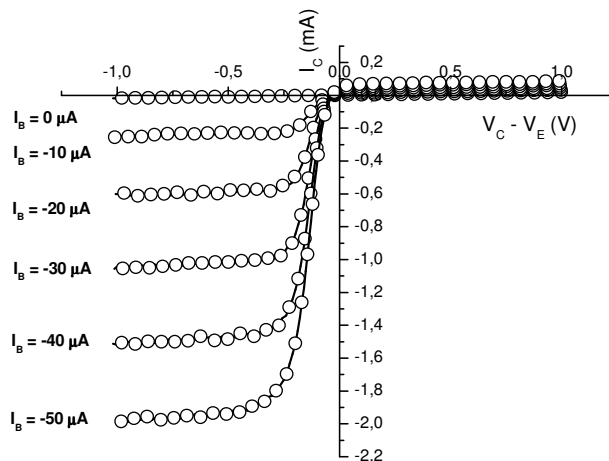


Figura 3.9: Medidas em configuração emissor comum realizadas no transistor comercial pnp, na bancada de medidas. As

correntes aplicadas na base estão indicadas ao lado de cada curva.

3.3.1 Configuração do dispositivo eletrodepositado

Os transistores deste trabalho consistem no arranjo dos materiais, preparados por eletrodeposição na forma de camadas finas ordenadas como semicondutor – metal – semicondutor, e nos terminais para conexão com os aparelhos de medida. A estrutura do dispositivo final está apresentada a seguir.

Dimensões: os substratos de Si-p foram trabalhados com uma área de $1,0 \text{ cm}^2$ ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) e espessura em torno de $625 \text{ }\mu\text{m}$. A área da base metálica fica determinada pela área escolhida para deposição do metal, que foi de $0,48 \text{ cm}^2$, e é a área de contato entre Si-p/metal. A espessura da base é controlada durante as deposições. A área do filme de óxido semicondutor foi definida também durante as deposições em $0,18 \text{ cm}^2$, que é a área da interface metal/ Cu_2O , e a espessura foi controlada pela carga depositada.

Dispositivo final: o dispositivo pronto para a realização das medidas elétricas está ilustrado na Figura 3.10. O contato entre os fios metálicos e os componentes do dispositivo é realizado com a liga Galn, cola à base de prata e cola à base de carbono. A liga metálica de Galn foi utilizada para unir o fio 1 com superfície rugosa da peça de Si-p, criando o contato ôhmico deste componente. O filme metálico foi conectado com cola a base de prata, ou simplesmente cola prata ao fio 2. A área deste contato ficou sempre menor que 5 mm^2 . Para a união do fio 3 com o óxido semicondutor eletrodepositado foi necessária a utilização de cola condutora à base de carbono, ou simplesmente cola carbono, que exibiu as melhores propriedades elétricas para a finalidade de conectar o emissor. A área deste contato é $0,12 \text{ cm}^2$, bem definida através de máscara confeccionada com fita plástica adesiva. Cada uma destas conexões fica isolada eletricamente dos demais elementos do dispositivo por meio de fita plástica adesiva, montada durante as eletrodeposições e mantida para as medidas elétricas. A estrutura do dispositivo pronto para caracterização fica ordenada como Galn / Si-p / Co (Cu) / Cu_2O / Condutor Orgânico.

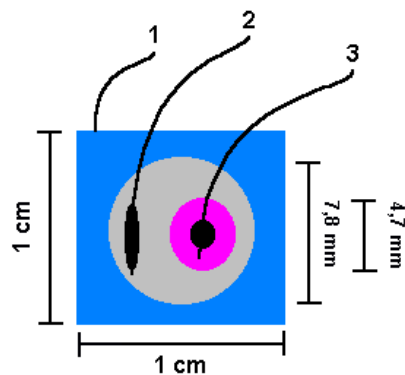


Figura 3.10: Desenho com as dimensões das partes componentes do dispositivo eletrodepositado.

A utilização de cola carbono na conexão com o Cu_2O é justificada na medida mostrada na Figura 3.11, realizada entre dois contatos realizados com esta cola orgânica separados sobre a superfície do óxido semiconductor, exibindo um comportamento próximo do linear, típico de um contato resistivo. Contatos idênticos realizados com cola prata resultaram em comportamento não linear, típico de um diodo. O filme de Cu_2O foi produzido a um potencial de $-0,45 \text{ V vs SCE}$.

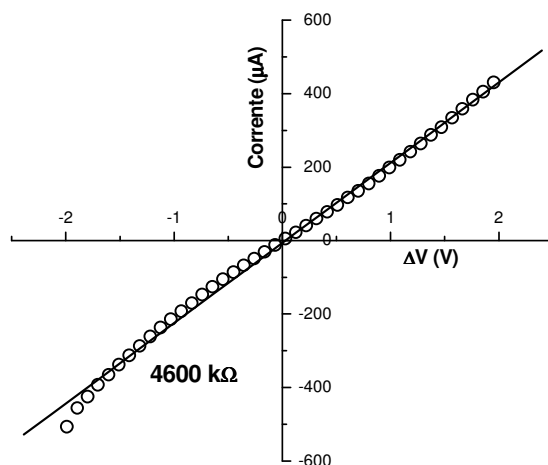


Figura 3.11: Comportamento resistivo de um filme de óxido de cobre conectado por contatos de cola carbono.

4 Resultados

A apresentação dos resultados está dividida em três capítulos. O primeiro capítulo desenvolve a preparação da estrutura do dispositivo, descrevendo as etapas de eletrodeposição e caracterização dos materiais para formação da estrutura Si-p – Co (Cu) – Cu₂O. O segundo capítulo de resultados apresenta medidas elétricas em dois terminais, discutindo os mecanismos de corrente envolvidos nas interfaces preparadas por eletrodeposição, verificando a formação de barreira Schottky e discutindo algumas propriedades do transporte através da base metálica. O terceiro capítulo apresenta as medidas elétricas nos três terminais, estudando as propriedades características de transistores ganhos de corrente em base comum e emissor comum.

4.1 Eletrodeposição de estruturas semicondutor – metal – semicondutor

A apresentação dos resultados sobre a fabricação das estruturas semicondutor – metal – semicondutor por eletrodeposição está subdividida em duas partes principais. A primeira parte mostra o crescimento da primeira junção metal – semicondutor do dispositivo, através da eletrodeposição dos metais Co e Cu em Si-p. A segunda parte trata do desenvolvimento da segunda junção, através da eletrodeposição de óxido de cobre semicondutor na superfície dos metais depositados na primeira etapa.

4.1.1 Eletrodeposição da base metálica

4.1.1.1 Eletrodeposição de Co em Si-p

A eletrodeposição de Co na superfície de Si-n através dos eletrólitos Co1 e Co2, definidos no capítulo de procedimentos experimentais, já é conhecida no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies [12, 78-80]. A deposição deste metal exige a manutenção de correntes catódicas na célula eletroquímica, definindo uma taxa positiva para a reação de redução das espécies Co^{2+} do eletrólito. Correntes catódicas são impedidas em substratos de Si-p devido à formação de uma camada de depleção na interface Si-p / eletrólito, como visto no capítulo 2. Assim, os processos de redução são mantidos em substratos de Si-p através de foto-indução de acordo com o experimento descrito no capítulo de procedimentos experimentais.

A necessidade de iluminação para proporcionar a redução das espécies fica evidente ao realizar uma varredura de potencial da célula eletroquímica. A Figura 4.1 apresenta dois voltamogramas, realizados a uma velocidade de 10 mV/s, com e sem iluminação. As setas indicam o sentido da varredura de potencial. A evolução da corrente na célula iluminada apresenta o comportamento tipicamente encontrado para redução de espécies iônicas sobre Si, com um súbito disparo de corrente e uma saturação ao atingir o

regime controlado pelo transporte de massa, melhor visualizada na corrente na rampa de retorno da varredura.

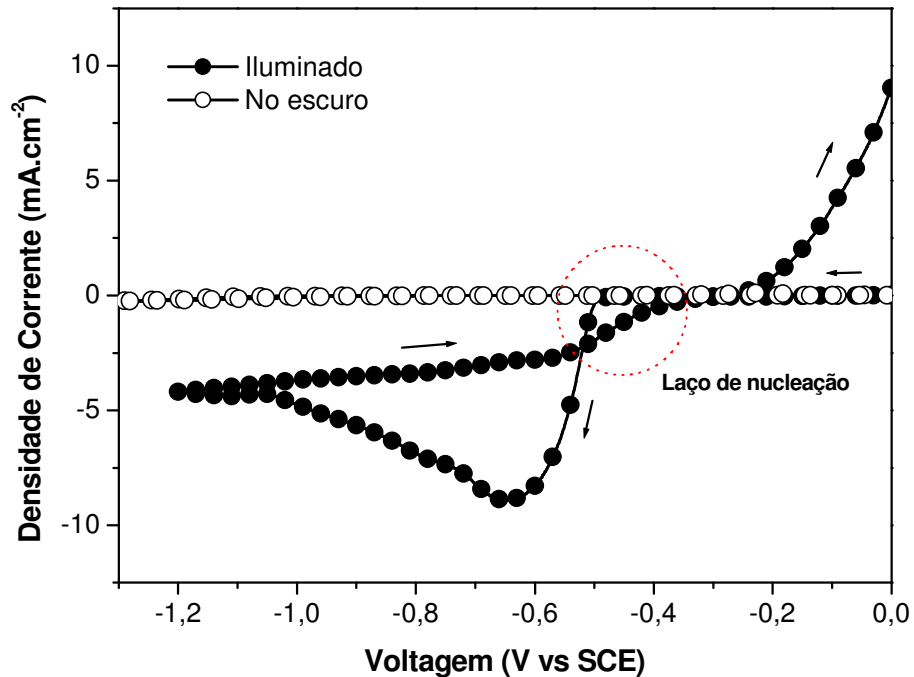


Figura 4.1: Duas varreduras de potencial durante a eletrodeposição de Co em Si-p, a primeira com luz (esferas cheias) e a segunda sem luz (esferas vazias). As setas indicam o sentido da varredura.

A formação do laço de nucleação, indicado na figura, é comumente encontrada nas reduções sobre superfícies semicondutoras. Para reduzir espécies iônicas e formar núcleos de crescimento em Si é necessária uma maior energia do que em metais, daí o início das reduções em potenciais mais negativos. O retorno da rampa de potencial se realiza sobre uma superfície de Co, e a corrente forma o laço típico. Esta característica é uma evidência da formação de depósito.

A corrente anódica observada no retorno da varredura, para potenciais menos negativos que -0,3 V, é devida à reação de oxidação do Co na superfície do Si, ou seja, a dissolução do material depositado, que volta ao eletrólito na forma de Co^{2+} . Desta forma, a reação que ocorre na superfície do Si é totalmente explicada pela reação eletroquímica em duas mãos $\text{Co}^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow \text{Co}^0$.

O crescimento dos filmes é realizado mantendo constante o potencial na deposição, com o substrato sob influência de luz. A Figura 4.2 exibe duas curvas de corrente em função do tempo, chamadas de transientes de corrente, para potenciais de -0,65 V e -0,80 V, com o eletrólito Co^{2+} . Os transientes mostram uma tendência típica em eletrodeposição potencioestática, com saturação para correntes em torno de $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em acordo com o valor de corrente evidenciado no retorno da varredura de potencial da Figura 4.1. A divergência nos estágios iniciais da deposição é devida a diferentes taxas de reação proporcionadas pelos diferentes valores de potencial, e pode estar relacionada com a formação e evolução distinta dos núcleos de Co na superfície do Si.

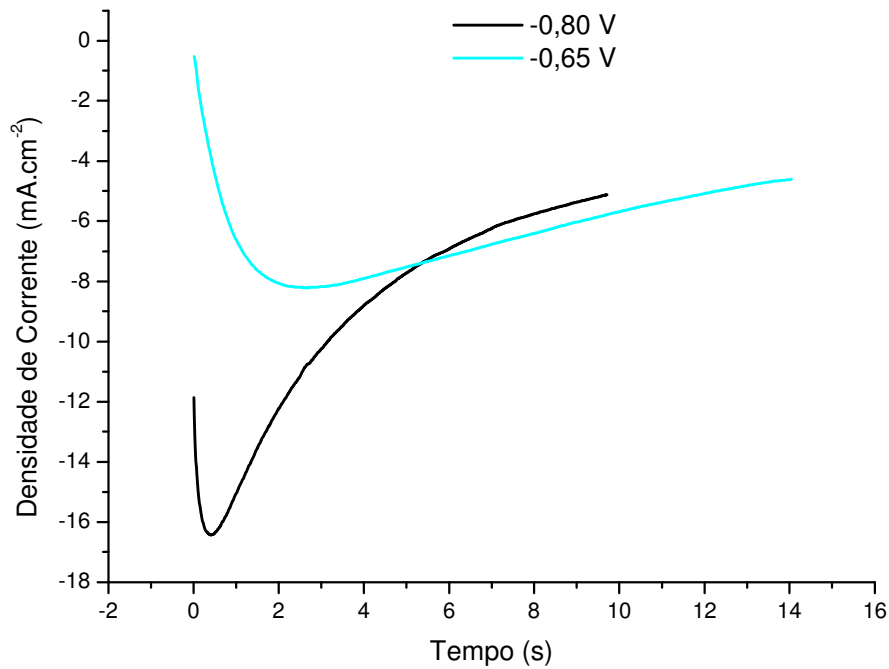


Figura 4.2: Transientes de corrente obtidos durante deposições de Co em Si-p a potenciais de deposição de -0,60 V e -0,80 V.

As camadas metálicas empregadas em transistores de base metálica devem possuir espessura da ordem de dezenas de nanômetros, como visto na seção 2.2.2. A Figura 4.3 mostra uma imagem realizada com o microscópio de força atômica em um filme de Co produzido em -0,60 V com uma carga depositada de 40 mC, equivalente a aproximadamente 30 nm de espessura, de acordo com a reação eletroquímica. O perfil de altura da superfície do filme mostra variações de até 60 nm, quando medido na linha assinalada na imagem, e está mostrado no gráfico na mesma figura. Em uma área de 2 μm^2 a rugosidade média, que é a média quadrática das alturas medidas na superfície, foi de 12,7 nm.

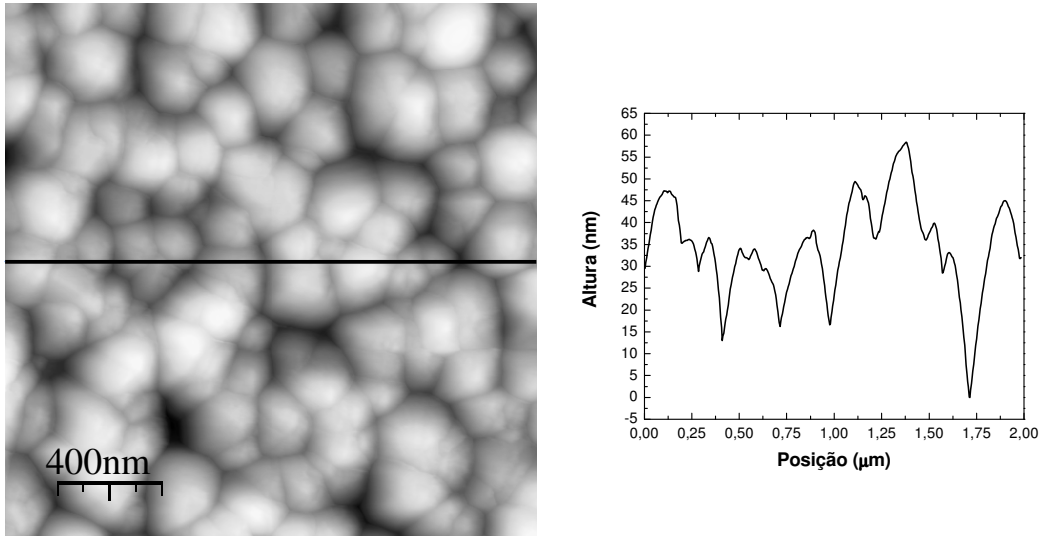


Figura 4.3: Imagem obtida no microscópio de força atômica e perfil de alturas baseados nos dados da imagem, nos pontos sob a linha escura.

4.1.1.2 Eletrodeposição de Cu em Si-p

As reduções de Cu^{2+} presentes no eletrólito Cu1 foram conseguidas com e sem luz, como mostram os voltamogramas da Figura 4.4, confirmando os resultados de outros autores [81, 82]. Os pontos cheios colocados logo acima das curvas indicam o potencial onde se iniciam as reduções, que é mais negativo quando não está sob iluminação externa, indicando que o processo ocorre em energias maiores. As varreduras transcorreram a 10 mV/s, e as setas indicam o sentido. As curvas mostradas são explicadas pela manutenção da reação eletroquímica em duas mãos $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow \text{Cu}^0$.

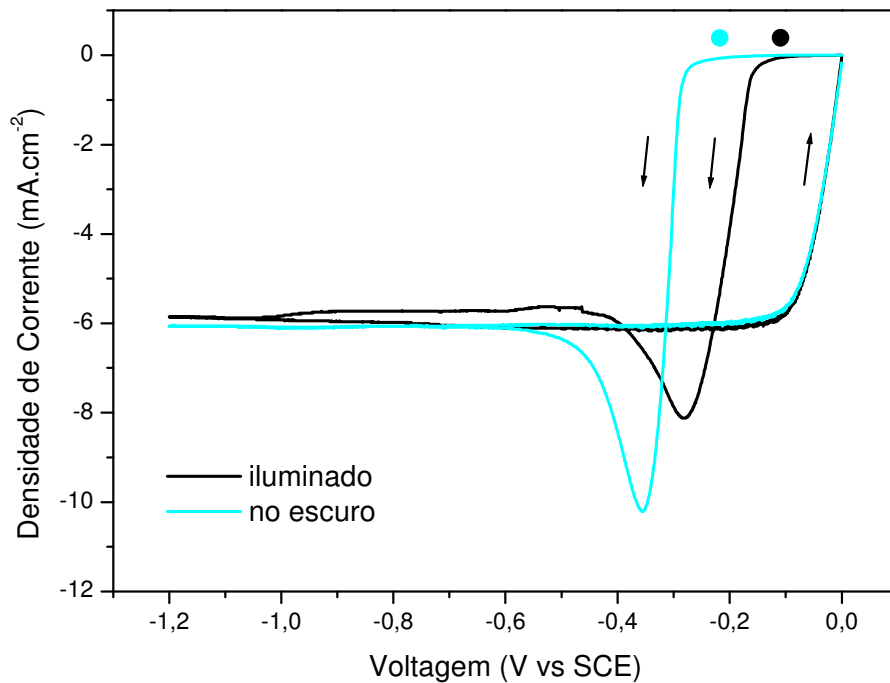


Figura 4.4: Varreduras de potencial durante a eletrodeposição de Cu em Si-p, com e sem luz.

Transientes de corrente referentes a deposições em $-0,60$ V, com e sem iluminação, estão mostrados na Figura 4.5. Em ambos os procedimentos o resultado foi a formação de depósitos com aparência visual típica de Cu. A diferença no comportamento entre os transientes indica, provavelmente, formas distintas de nucleação e crescimento dos filmes. O modelo existente para a nucleação dos depósitos [83], prevê que esta possa se dar progressivamente, com os núcleos se formando gradativamente, ou instantaneamente, com os núcleos sendo formados nos instantes iniciais de deposição. Resultados sobre a eletrodeposição de Pt em Si-p indicam a formação progressiva de núcleos quando não iluminado, enquanto que uma formação instantânea quando iluminado [68].

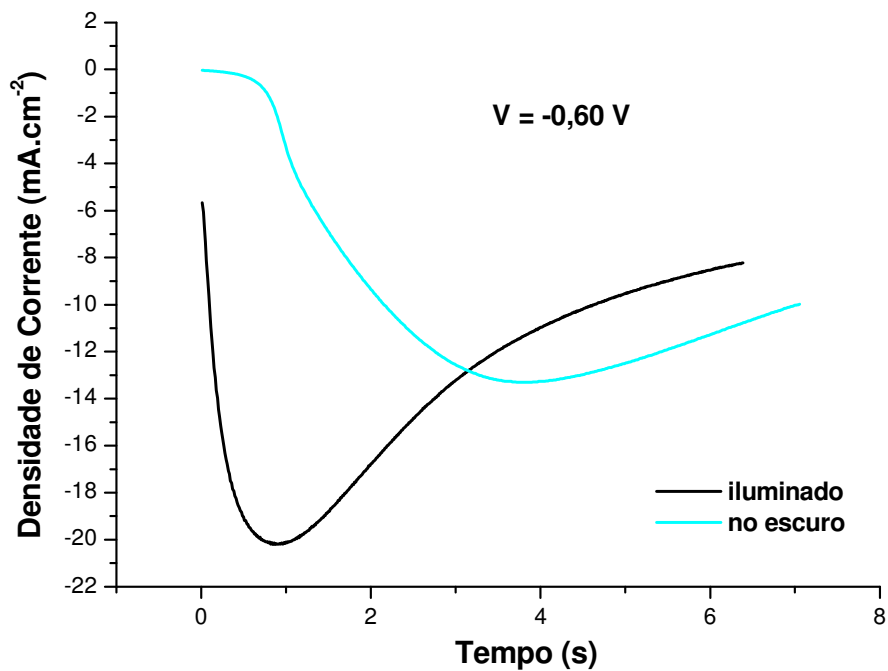


Figura 4.5: Transientes de corrente encontrados durante eletrodeposição de Cu em Si-p à -0,60 V, com e sem luz.

Da mesma forma que a deposição de Pt, a eletrodeposição de Cu no escuro é facilitada por ser um metal nobre, e possuir potencial redox mais positivo que outros materiais, como o Co. Neste caso, as reduções ocorrem através da transferência de buracos para a banda de valência do Si, como comentado na seção 2.2.2 sobre o processo de eletrodeposição em semicondutores.

4.1.2 Eletrodeposição de óxido de cobre

4.1.2.1 Estudos Preliminares: eletrodeposição de junções pn

Previamente ao estudo da produção de camadas semicondutoras de óxido de cobre na superfície de Co/Si-p e Cu/Si-p, que são os substratos de interesse na confecção dos dispositivos de base metálica, serão apresentados

os resultados de experimentos realizados sobre a eletrodeposição deste óxido semiconductor na superfície de Si-n. Este substrato é interessante por uma série de fatores. Um deles é ser semiconductor e permitir a eletrodeposição com correntes catódicas. Além disso, a interface Si-n / Cu₂O forma uma junção pn, o que pode ser interessante na área de microeletrônica. A rugosidade do substrato de Si adquirido comercialmente é muito baixa, da ordem de 0,3 nm, o que facilita a produção de interfaces abruptas.

Os instantes iniciais de contato entre o substrato e o eletrólito, que possui pH básico, é determinante na qualidade da interface. O contato entre o eletrólito e o Si leva à formação de uma camada de SiO₂ e Cu₂O através de reações espontâneas, ou eletroless, dificultando o processo de redução eletroquímica [14]. A Figura 4.6 mostra transientes de corrente obtidos a -0,60 V, em um eletrólito com pH 10. O transiente em linha cheia, revelando correntes quase nulas, foi obtido após a estabilização do potencial de equilíbrio na célula eletroquímica em circuito aberto, o qual variou de -0,30 V a -0,12 V durante cerca de 2 minutos. Esta pouca condutividade do substrato é resultado da formação de camada oxidada por eletroless, que impede a condução elétrica na superfície, como é ilustrado nesta mesma figura. O transiente representado por círculos abertos foi obtido aplicando-se o potencial de deposição alguns instantes antes do mergulho do substrato na célula eletroquímica, impedindo a manutenção das reações de eletroless, resultando em uma alta densidade de corrente catódica. Desta forma, este procedimento foi adotado para as eletrodeposições.

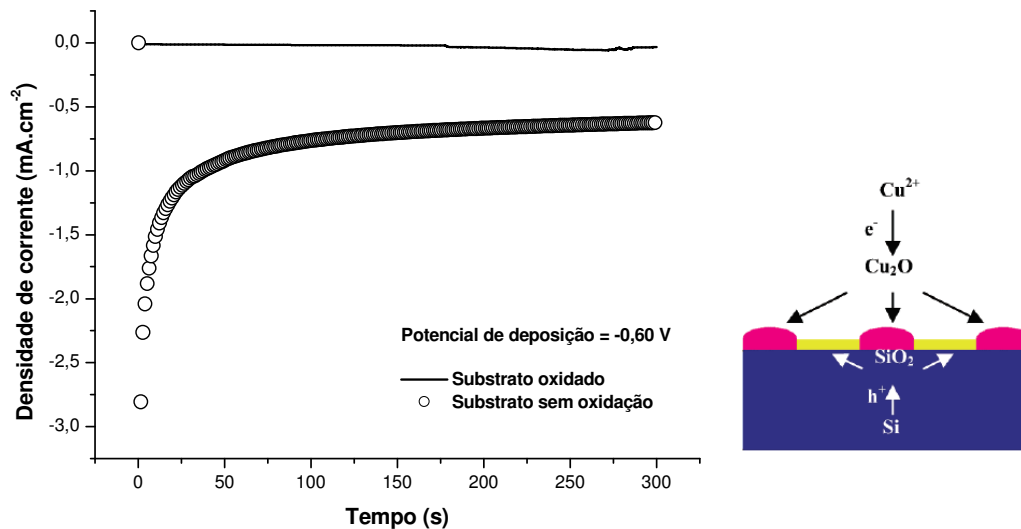


Figura 4.6: Transientes de corrente durante eletrodeposição através do eletrólito láctico de pH 10 na superfície de Si-n, em um potencial de -0,60 V. Na curva representada com linha cheia o potencial foi aplicado com a célula eletroquímica cerca de dois minutos em circuito aberto, e na curva representada por círculos abertos o potencial foi aplicado antes de mergulhar o eletrodo no eletrólito. Ao lado está uma representação das reações de eletroless na superfície do substrato quando a célula fica em circuito aberto [14].

O eletrólito láctico foi estudado em 4 valores de pH, alterado progressivamente com alíquotas de uma solução de 5 M NaOH, e corrigindo com solução de 1:1 H₂SO₄:H₂O. A Figura 4.7 mostra os transientes de corrente encontrados durante deposições aplicando -0,70 V em sistemas contendo eletrólitos com valores de pH de 8,25, 8,60, 9,0 e 10. O aspecto visual das camadas informa que nos dois eletrólitos de pH menos básicos deve ter ocorrido a redução de Cu²⁺ para formação de depósitos de Cu, enquanto que nos eletrólitos de pH mais básicos há formação de depósitos escuros.

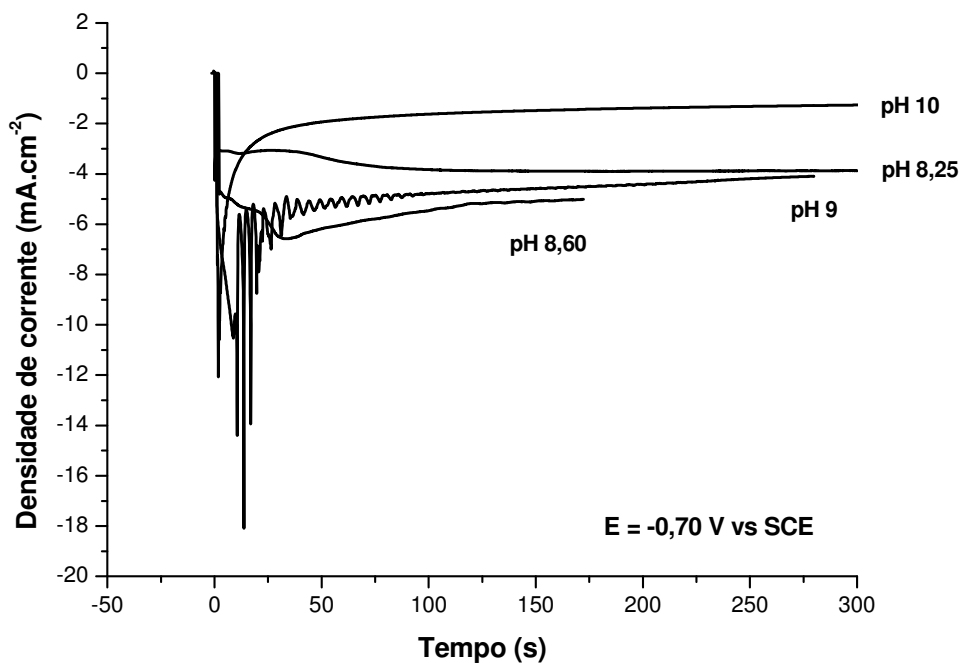


Figura 4.7: Transientes de corrente para eletrólitos com diferentes valores de pH, assinalados na curva, a um potencial de -0,70 V.

As oscilações de corrente observadas nos estágios iniciais das deposições com eletrólito de pH 9 informam um resultado já conhecido na literatura, no qual é verificado o crescimento natural de multicamadas Cu/Cu₂O. Esta auto-estruturação é possível através da alteração local do pH. A reação de formação de Cu₂O ocorre inicialmente à medida que consome espécies de OH⁻, diminuindo o pH nas proximidades da superfície do substrato. Esta diminuição local do pH favorece a formação de Cu⁰, que, por sua vez, não consome OH⁻ e permite o restabelecimento do pH inicial, favorecendo novamente a formação de Cu₂O. Este processo ocorre ciclicamente, e tende a permanecer por tempo indeterminado quando o eletrólito está sob agitação [77].

Os depósitos produzidos com o eletrólito de pH 10 foram caracterizados quanto à morfologia e composição através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de

Raios – X (EDS). Na Figura 4.8 são mostradas as imagens do MEV de filmes produzidos a potenciais de -0,60 V e -1,00 V, juntamente com os transientes de corrente correspondentes. Estes potenciais foram escolhidos por formarem filmes que visualmente aparentam ser constituídos de óxido de cobre e Cu, respectivamente. A comparação das imagens revela uma camada de óxido de cobre com rugosidade muito diferenciada da camada de Cu. Os transientes de corrente informam um comportamento típico de deposições potencioestáticas, com a corrente saturando em valores muito superiores para potencial de deposição mais negativo. Apesar da menor intensidade de corrente, que implica em menor taxa de deposição, os depósitos de óxido de cobre apresentam maior rugosidade.

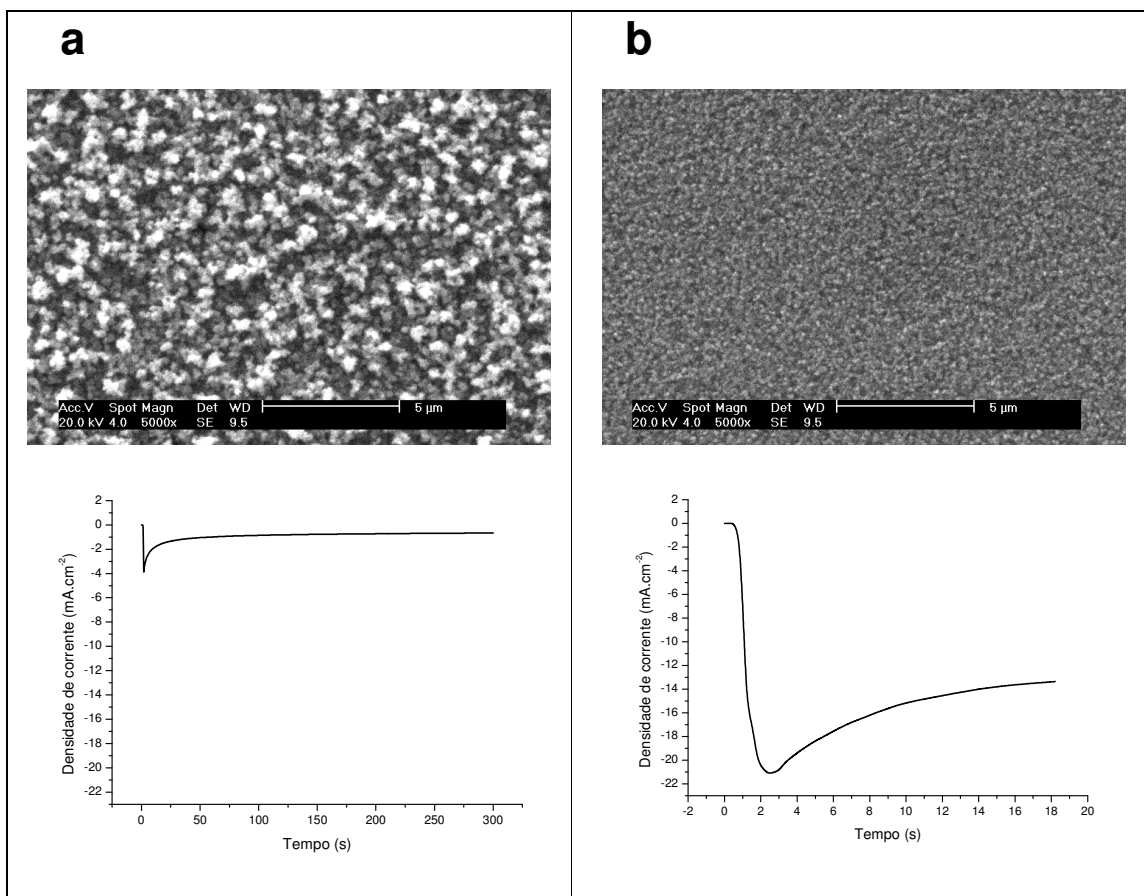


Figura 4.8: Imagem observada por microscopia eletrônica de varredura em filme produzido a $-0,60\text{ V}$ (a) e $-1,0\text{ V}$ (b). Os transientes de corrente observados durante as deposições estão apresentados abaixo das imagens.

Na Figura 4.9 está um resumo dos resultados obtidos por EDS neste eletrólito, onde estão mostrados os valores encontrados para a razão entre a quantidade de átomos de cobre e de oxigênio nos depósitos preparados em diferentes potenciais de deposição, e em função da espessura, a um potencial de $-0,70\text{ V}$. Observa-se que, à medida que o filme cresce, a tendência é formar depósitos com menos oxigênio. Além disso, se o potencial de deposição for alto, no caso mais negativo que $-1,1\text{ V}$, o filme formado é predominantemente de cobre. Constata-se que o Cu_2O cresce em situações onde a corrente de deposição é menor, sendo favorecido para potenciais de deposição menos negativos.

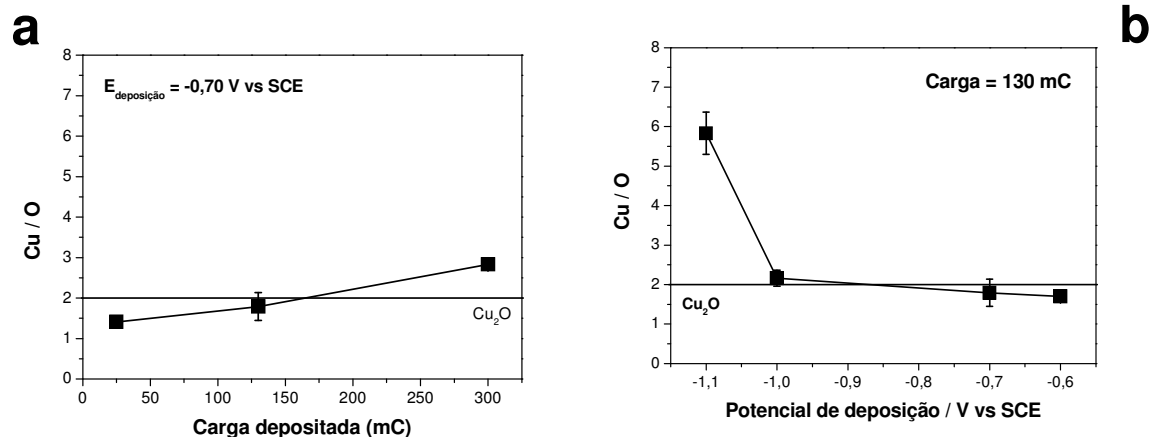


Figura 4.9: Curvas baseadas em dados de espectroscopia de energia dispersiva, em camadas eletrodepositadas a $-0,70 \text{ V}$ (a) e com carga de 130 mC (b).

Esta dependência da composição com o potencial de deposição é confirmada pelas curvas de diodo realizadas na estrutura depositada. A Figura 4.10 mostra estas medidas em depósitos produzidos em diferentes potenciais, mostrando uma tendência que vai de junções Schottky, formadas a potenciais altos, e junções pn, formadas a potenciais baixos. Junções pn, ao contrário das Schottky, envolvem um mecanismo de transporte de portadores minoritários através da interface, o que reflete em correntes reversas menores e uma transição lenta para correntes diretas. Esta transição é lenta decorrente da difusão dos portadores minoritários através da junção. Por exemplo, os buracos atravessam a junção vindos do lado “n” e são anulados por elétrons após percorrerem uma certa profundidade na camada de depleção do semiconductor “p”.

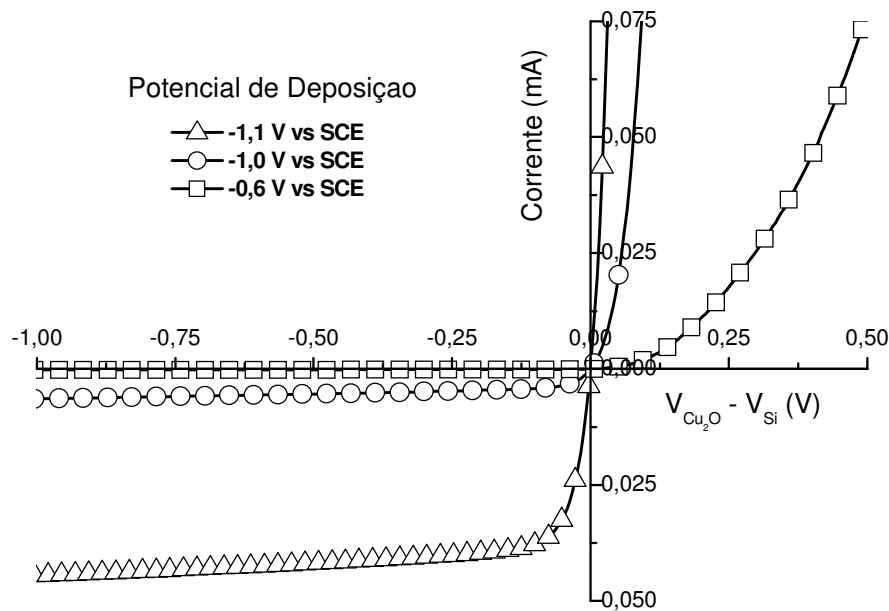


Figura 4.10: Curvas de diodo para depósitos produzidos com o eletrólito de pH 10, em função do potencial de deposição. Correntes reversas: -1,1 V = -38 μ A, -1,0 V = 4,7 μ A, -0,60 V = 0,11 μ A.

O gráfico da Figura 4.10 finaliza a apresentação dos resultados preliminares e a seção seguinte dá prosseguimento ao processo de montagem do transistor.

4.1.2.2 Eletrodeposição dos transistores de base metálica

A última etapa da montagem das estruturas semicondutor – metal – semicondutor é a eletrodeposição de óxido de cobre semicondutor na superfície de filmes de Co, depositados na superfície de Si-p como descrito na primeira parte da apresentação dos resultados. Os contatos para a eletrização do eletrodo estão apresentados na seção de procedimentos experimentais. O eletrólito contém ácido láctico e está com pH 10. A eletrodeposição na superfície de filmes eletrodepositados de Cu apresentou resultados semelhantes.

A varredura de potencial informa dependências na corrente relacionadas com os possíveis processos eletroquímicos na superfície do Co. A Figura 4.11 mostra uma série de voltamogramas realizados com velocidades diferentes. A dinâmica das reações eletroquímicas envolvidas na varredura de potencial indica a formação de dois materiais, na ordem relacionada a seguir. O pH elevado do eletrólito favorece a reação eletroquímica $2Cu^{2+} + 2e^{-} + 2OH^{-} \Leftrightarrow Cu_2O + H_2O$, formando uma camada semicondutora tipo p na superfície. O consumo de OH^{-} diminui o pH local do substrato, favorecendo a reação $Cu^{2+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cu^0$, que é responsável pelo disparo que cria o laço de nucleação. A existência do laço neste caso não é devida à eletrodeposição em superfície semicondutora, mas ocasionada pela defasagem entre a taxa de reação de formação de Cu_2O , ou de consumo de OH^{-} , que é lenta, e a taxa de varredura de potencial, que é rápida. Quando a taxa de varredura é lenta não há laço de nucleação.

Esta análise dos voltamogramas indica uma região propícia para a formação de depósitos de Cu_2O . Esta condição de deposição deve prevenir a formação da fase metálica, de maneira que a deposição deve ser realizada antes da evolução da reação de formação de Cu^0 , que fica favorecida para potenciais mais negativos que -0,60 V, como indica o voltamograma sem laço de nucleação, a 1 mV/s.

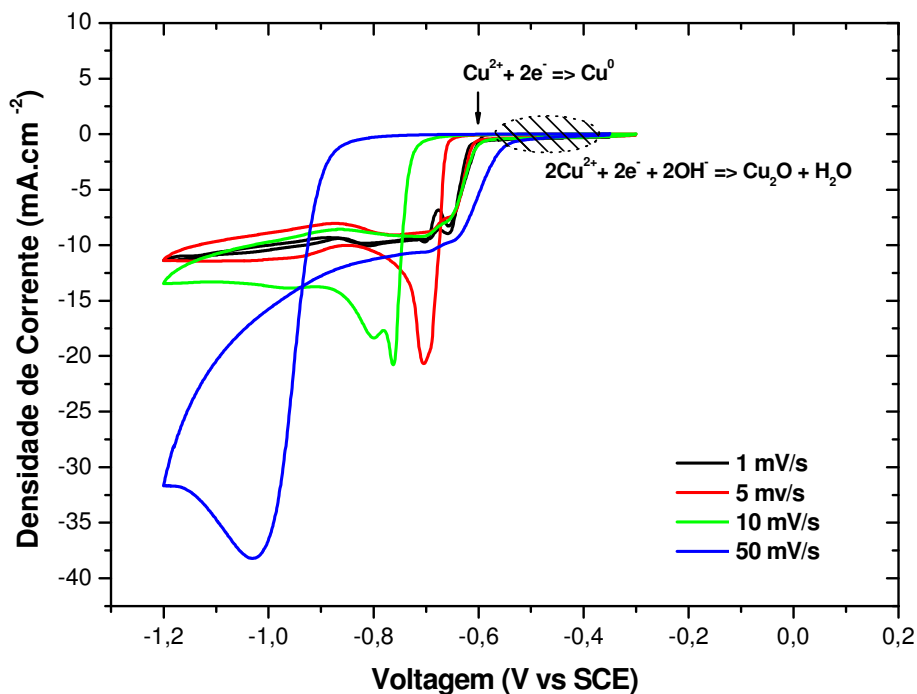


Figura 4.11: Varreduras de potencial a diferentes velocidades na superfície de Co, através do eletrólito láctico com pH 10.

As deposições potenciostáticas foram realizadas a potenciais menos negativos que $-0,60$ V, exibindo transientes de corrente como os mostrados na Figura 4.12. As curvas revelam um controle cinético na corrente de deposição, ou seja, regime controlado pela taxa de reação. A dinâmica das reações utilizada para explicar os voltamogramas pode ser utilizada nos transientes, onde para potenciais próximos de $-0,60$ V há uma troca de mecanismo de crescimento, bem definido nos instantes iniciais, pelo duplo pico de corrente. O primeiro pico é decorrente do consumo de OH^- e formação de Cu_2O , e o segundo é a evolução da formação de Cu, ou de uma mistura dos dois materiais. Para potenciais intermediários existe uma formação de Cu_2O e Cu, e para potenciais menos negativos que $-0,54$ V são esperados depósitos de Cu_2O .

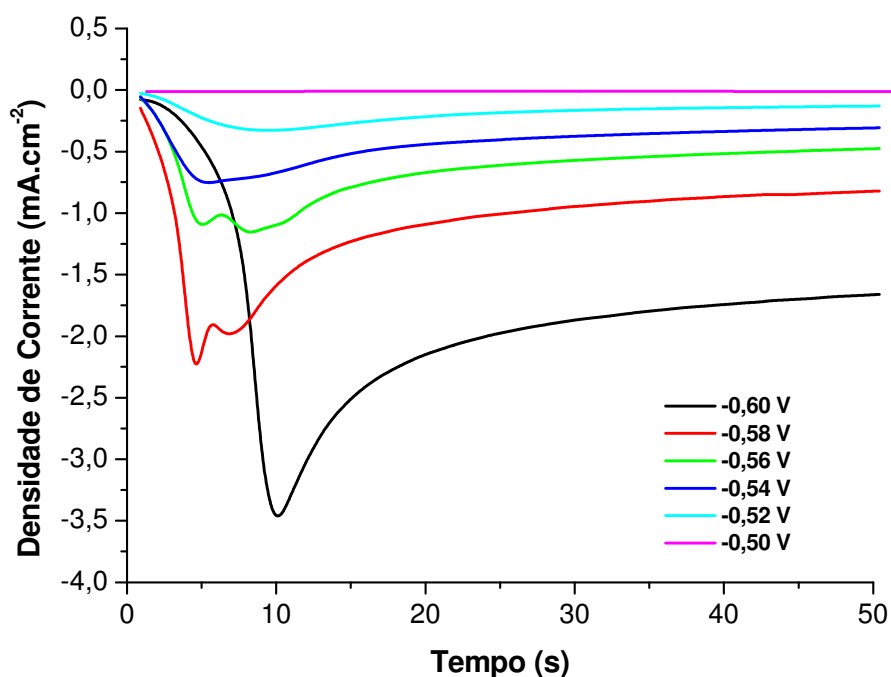


Figura 4.12: Transientes de corrente encontrados para deposições em diferentes potenciais na superfície de Co.

O eletrólito lático de pH 10 também foi utilizado na eletrodeposição em substratos constituídos de filmes Cu sobre Si-p e Au/Si-p. Os filmes de Cu foram preparados por eletrodeposição, de acordo com o exposto anteriormente, enquanto que os filmes de Au foram preparados por evaporação térmica em vácuo de 10^{-5} mBar. Deposições em Au conduzem a resultado interessante, tendo em vista que este substrato constitui material inerte em larga faixa de potencial e pode ser considerado como uma superfície padrão para eletrodeposições. Os resultados, expostos na Figura 4.13 em voltamogramas e transientes de corrente, apresentaram essencialmente o mesmo padrão dos resultados obtidos em superfícies de Co.

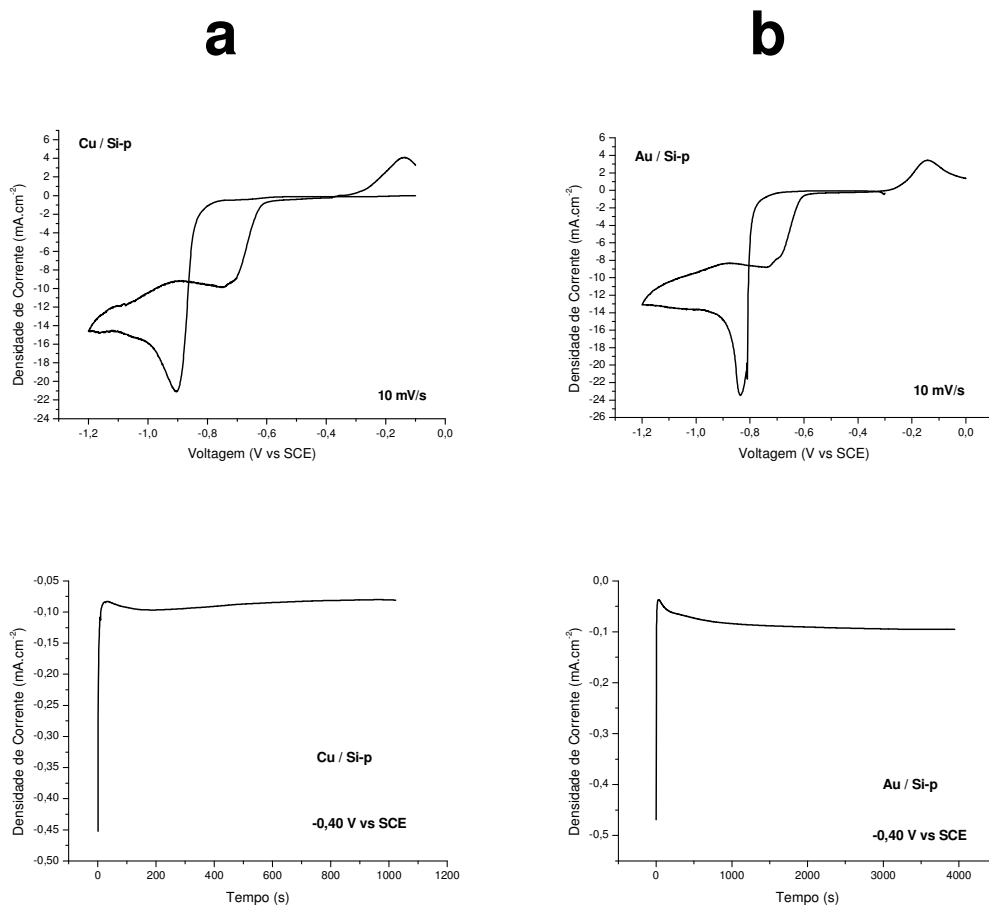


Figura 4.13: Varreduras cíclicas de potencial e transientes de corrente durante eletrodeposições em substrato de Cu/Si-p (a) e Au/Si-p (b). As varreduras evoluíram a 10 mV/s e as deposições potenciostáticas foram conduzidas a -0,40 V vs SCE.

4.1.2.3 Caracterização da estrutura semicondutor / metal / semicondutor

A estrutura semicondutor – metal – semicondutor eletrodepositada foi caracterizada através de análises de partículas alfa retro – espalhadas (RBS), espectroscopia Raman, difratometria de raios X e microscopia de força atômica. Os resultados destas análises fornecem informações a respeito da composição e espessura das camadas individuais, além de permitir a análise

do crescimento do filme de óxido de cobre e da morfologia da camada semicondutora eletrodepositada.

4.1.2.3.1 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Os espectros apresentados na Figura 4.14 foram obtidos em uma série de estruturas com 42 mC de Co (33 nm), produzidos em potencial de $-0,80$ V, e óxidos de cobre com espessuras variáveis, produzido em $-0,50$ V. Os valores no eixo "x" representam os canais correspondentes à energia das partículas alfa retroespalhadas. As linhas tracejadas indicam o canal referente à energia da partícula alfa retroespalhada detectada se a energia da partícula incidente sobre o átomo correspondente for de 2,2 MeV (energia inicial do feixe), ou seja, são os valores esperados se o elemento indicado pela linha estivesse compondo a superfície do alvo. Os diferentes valores de carga depositada determinam camadas de diferentes espessuras.

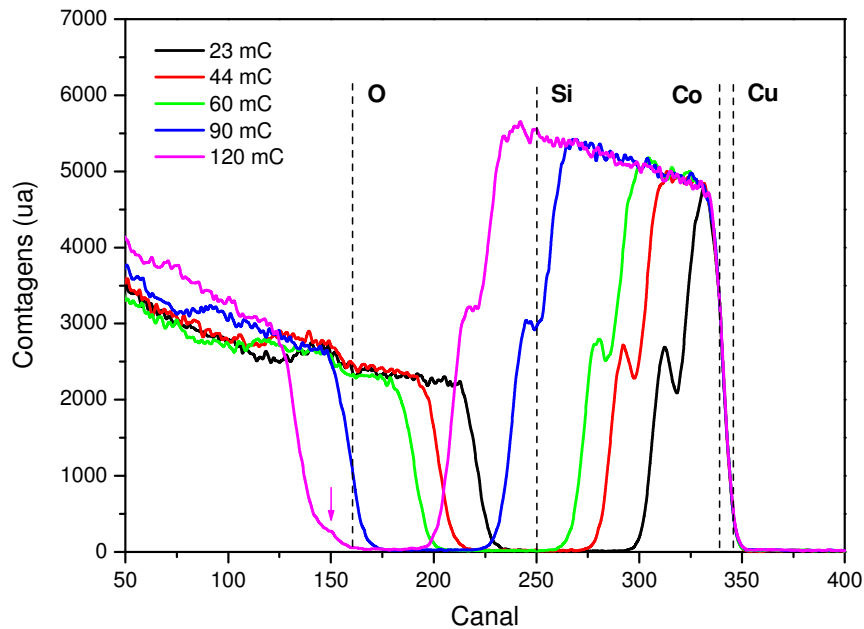


Figura 4.14: Espectros de RBS obtidos com feixe de partículas α de 2,2 MeV, na estrutura final do dispositivo eletrodepositado com diferentes espessuras de óxido. As linhas tracejadas indicam o valor esperado da energia retroespalhada em amostras compostas pelos elementos indicados.

Os patamares indicam a presença de Cu, O, Co e Si. A evolução dos patamares indica uma estrutura onde existe uma primeira camada formada por Cu e O, que cresce em espessura de acordo com a carga depositada. A forma abrupta dos patamares indica interfaces bem definidas, com pouca difusão entre as camadas. O desvio dos patamares de Si e Co, dependente da carga da primeira camada, confirmam a estrutura Si-p / Co / Cu_xO_y , espalhando partículas em energias menores pois estas atravessam uma quantidade variável de óxido de cobre.

A Figura 4.15 apresenta uma curva simulada pelo programa RUMP. O alvo imaginário é composto de uma estrutura montada na forma de $\text{Cu}_{63\%}\text{O}_{37\%}$ / $\text{Co}_{90\%}\text{O}_{10\%}$ / Si, com espessuras individuais de 360 nm para o óxido de cobre e

28 nm para o Co, simulando o espectro obtido para uma amostra com 60 mC de óxido de Cu e 42 mC de Co.

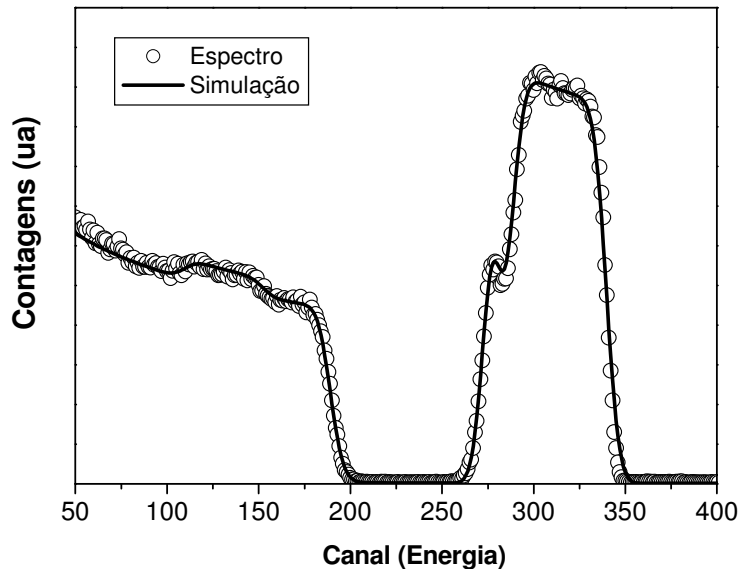


Figura 4.15: Espectro RBS de uma amostra depositada com 60 mC de óxido de cobre e 42 mV de Co, simulado pelo programa RUMP para a estrutura Si / Co_{90%}O_{10%} / Cu_{63%}O_{37%}.

Simulando todos os espectros da Figura 4.14 se determina informações como a eficiência do processo de eletrodeposição, evolução da estequiometria da amostra e taxa de formação de depósito. A eficiência da eletrodeposição envolve a determinação da proporção de corrente de deposição, ou carga depositada, envolvida exclusivamente com a formação de depósito. Através dos espectros encontrados no experimento de RBS é possível encontrar o valor real da espessura de cada camada, sendo o cálculo da eficiência realizado através da equação: $efici\ência(\%) = 100 * \left(\frac{h_{RBS}}{h_{carga}} \right)$, onde h_{RBS} é a espessura obtida por RBS e h_{carga} é a espessura nominal. O gráfico da Figura 4.16 compara os valores de espessura de óxido de Cu encontrados nos espectros de RBS com a espessura calculada através da carga depositada,

utilizando o procedimento descrito na seção 2.2. Os cálculos mostram uma eficiência de 90 % para o processo eletroquímico de crescimento de óxido de cobre. Na maioria dos processos de eletrodeposição este desvio em relação aos 100 % de eficiência é muito maior, sendo ocasionado pela evolução paralela da reação de evolução de gás H_2 . No caso da eletrodeposição de óxido de Cu, como os potenciais aplicados são muito menos negativos que a evolução deste gás (em torno de $-1,2$ V), o valor de 90 % de eficiência pode ser explicado pela deposição preferencial na borda da região de deposição. Assim, a espessura nas regiões centrais está ligeiramente menor, que é a posição focalizada pelo feixe de partículas alfa, como é mostrado no desenho que acompanha o gráfico da Figura 4.16.

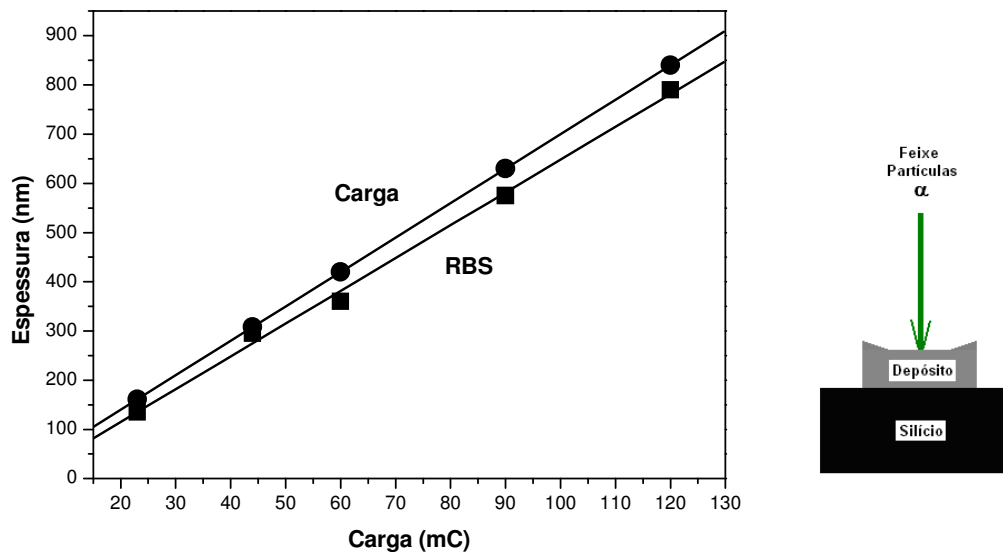


Figura 4.16: Gráfico de espessura em função da carga com dados retirados dos espectros RBS e calculados pelo valor da carga. Ao lado um desenho esquematiza a medida na estrutura idealizada a partir destes dados.

A estequiometria do óxido foi determinada através das simulações dos espectros e está exposta em função da espessura do depósito no gráfico da Figura 4.17. A estequiometria não se alterou com a espessura da camada,

onde se observou uma proporção de aproximadamente 62% de átomos de Cu e 38% de átomos de O. Esta proporção equivale ao óxido na forma $\text{Cu}_{1,63}\text{O}$, relativamente próximo da composição esperada para o óxido cuproso, Cu_2O . A diferença na estequiometria pode estar relacionada a formação de Cu metálico e / ou CuO .

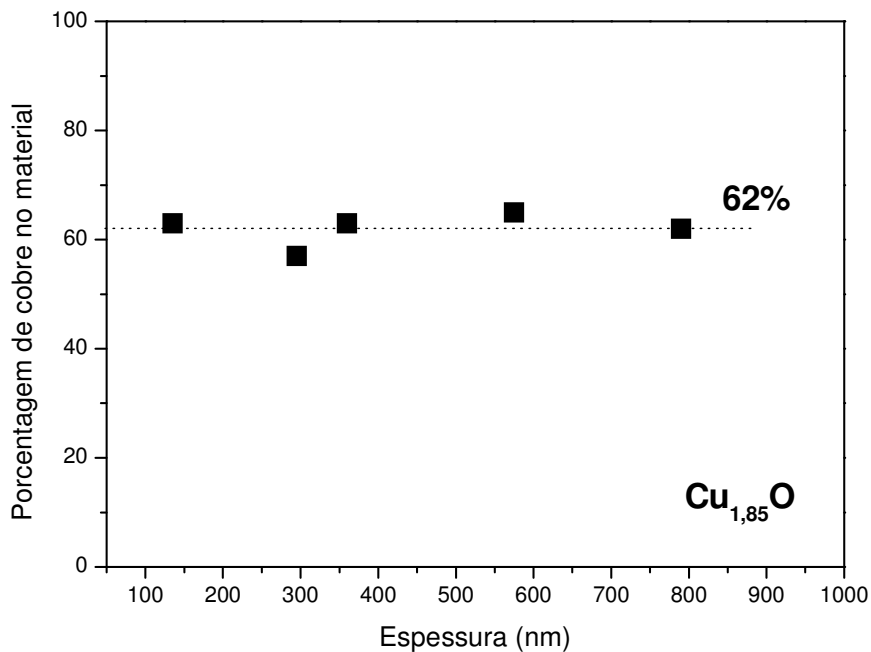


Figura 4.17: Dados da composição do óxido de cobre eletrodepositado, retirados das simulações dos espectros RBS.

Baseado nestas conclusões e nos transientes de corrente obtidos nas eletrodeposições, se encontra a taxa de deposição do processo de produção de camadas de Cu_2O por eletrodeposição. O gráfico de Figura 4.18 mostra a curva de espessura em função do tempo. Após um tempo de deposição inicial, aproximadamente 125 minutos no gráfico, a taxa de deposição se estabiliza em 2 nm/min.

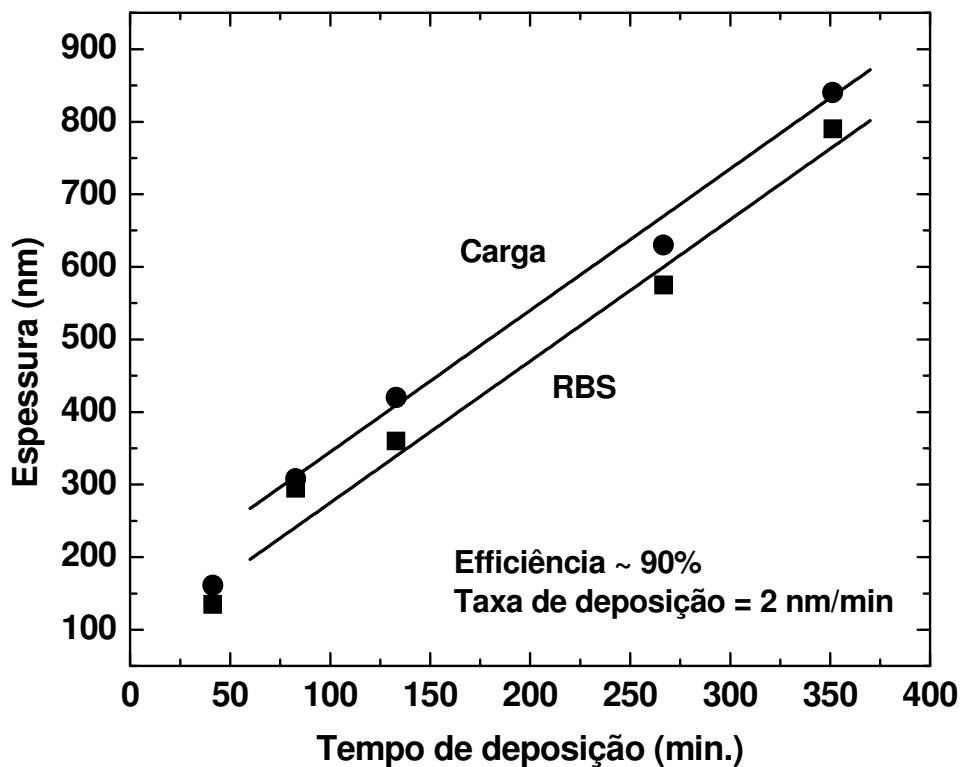


Figura 4.18: Gráfico de espessura em função do tempo para o processo de deposição de Cu_2O , informando a taxa de deposição da camada.

4.1.2.3.2 Difratomia de Raios X

Na tentativa de determinar o arranjo cristalino do composto resultante das deposições, as estruturas foram submetidas à análise por difração de raios X na geometria $\theta - 2\theta$. O depósito analisado consiste de um filme fino de óxido de cobre produzido em potencial de $-0,45 \text{ V}$ com uma espessura de 850 nm . O espectro nesta configuração corresponde ao gráfico da Figura 4.19. O difratograma indica que o depósito se caracteriza por Cu_2O policristalino [14, 73, 74, 84-87]. Uma pequena quantidade de material amorfo pode ser observada a baixos ângulos, onde há um aumento lento na intensidade difratada, juntamente com os picos da estrutura cristalina do Cu_2O .

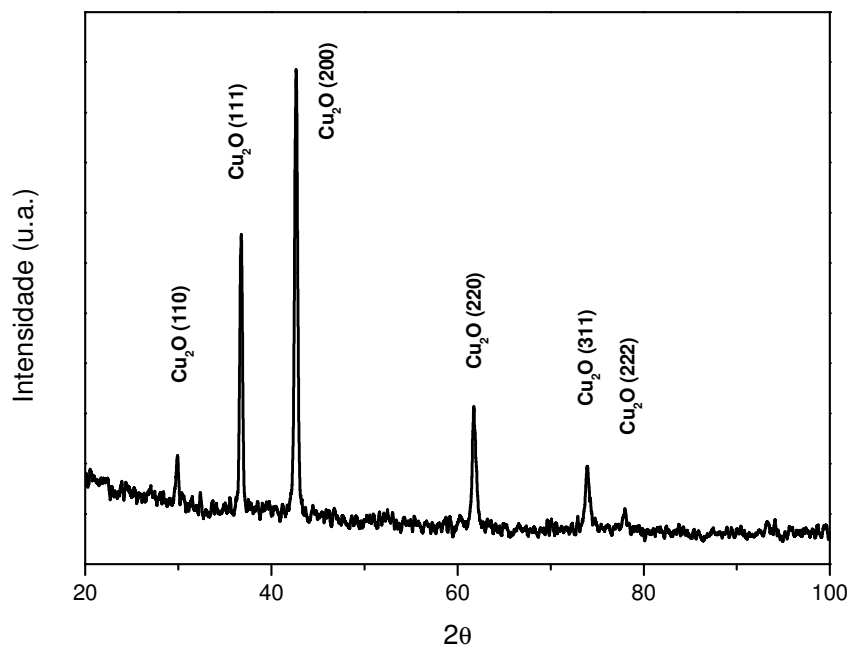


Figura 4.19: Espectro obtido por difração de raios X, com os picos relatados pela literatura [14, 73, 74, 84-87]. A espessura da camada de Cu₂O do dispositivo é de 850 nm.

A análise por difração de raios X confirma a formação de Cu₂O nas deposições, sugerida pelas simulações dos espectros de RBS.

4.1.2.3.3 Espectroscopia Raman

Através da espectroscopia Raman é possível determinar o material da amostra, inclusive em estado amorfo, através da detecção dos modos de vibração da rede cristalina. O espectro Raman obtido em um filme de óxido de cobre com 1300 nm, utilizando potência do laser de 0,2 W, está exposto na Figura 4.20. O potencial de deposição da camada foi de -0,50 V. O espectro informou picos nas posições e com as intensidades claramente relacionados com valores da literatura.

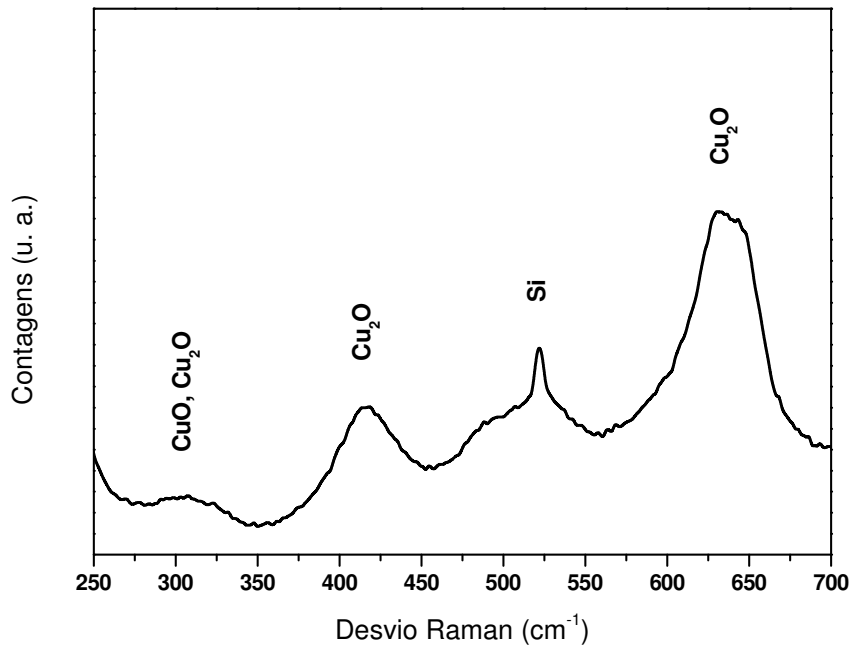


Figura 4.20: Espectro do desvio Raman para um dispositivo $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Co}/\text{Si}$, com $1,3 \mu\text{m}$ de óxido de cobre. Alguns picos podem ser relacionados com a literatura [88-91].

O espectro confirma a existência de óxido de cobre, em uma estrutura que pode ser formada pela coexistência das fases Cu_2O e CuO . A presença de Cu_2O é evidenciada principalmente pelo pico alargado em torno de 626 cm^{-1} [88-90]. Picos estreitos em 300 cm^{-1} e 624 cm^{-1} são também relacionados ao CuO [90, 91]. O pico em torno 414 cm^{-1} não está relatado na literatura, e pode estar relacionado com o Cu_2O , em acordo com a predominância desta fase do óxido no difratograma. A formação de uma pequena porcentagem de CuO explicaria a composição apontada pelos espectros RBS, um pouco desviada da proporção entre Cu e O do Cu_2O . Sendo este o caso, a proporção entre as duas fases de óxido de Cu que reflete o número mais próximo à estequiometria encontrada por RBS seria $2 \text{ Cu}_2\text{O} : 1 \text{ CuO}$. A presença de CuO não fica comprovada através da análise por difração de raios X, a não ser que esta fase esteja amorfizada ou não produza quantidade suficiente para detecção.

4.1.2.3.4 Microscopia de Força Atômica

A morfologia das camadas de óxido de cobre foi obtida através de microscopia de força atômica. A Figura 4.21 mostra uma imagem da superfície de um filme de óxido de cobre com espessura de 250 nm, eletrodepositado a -0,50 V na superfície de um filme de Co de 33 nm eletrodepositado em Si. A imagem mostra uma camada contínua e que o óxido cresce granularmente.

Na mesma figura está o perfil de alturas relacionado à linha mostrada na imagem. A rugosidade média medida pelo AFM em uma região de $1 \mu\text{m}^2$ é de 10 nm, caracterizando uma rugosidade menor que 5% da espessura da camada.

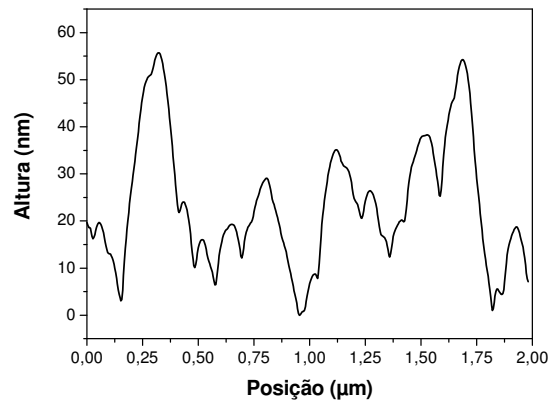
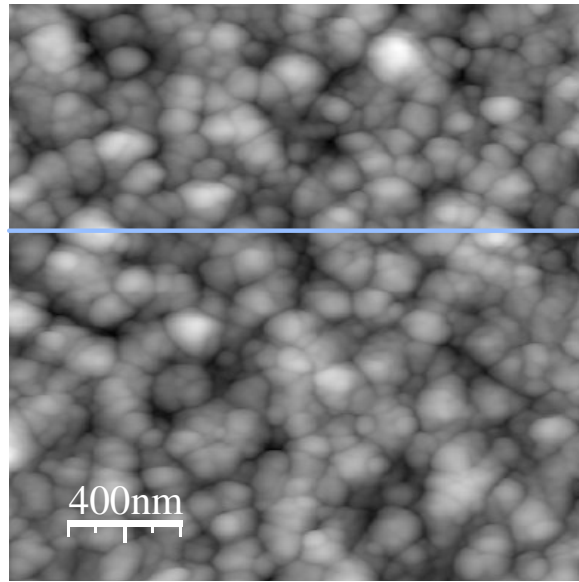


Figura 4.21: Imagem obtida por microscopia de força atômica expondo a morfologia e perfil de alturas de uma camada de Cu_2O de 250 nm de espessura. O perfil foi calculado na linha assinalada na imagem.

4.2 Caracterização elétrica das interfaces

O objetivo desta seção de resultados é apresentar medidas elétricas que caracterizem o mecanismo de condução do transistor eletrodepositado, através de medidas em duas pontas nas duas interfaces do tipo metal – semicondutor formadas nas eletrodeposições, e de medidas do fluxo de cargas através do filme metálico, entre os dois semicondutores.

4.2.1 Interface Si-p – metal

As interfaces tipo metal – semicondutor formadas pela eletrodeposição de um filme metálico em Si-p foram caracterizadas com medidas elétricas, realizadas no esquema ilustrado na Figura 4.22.

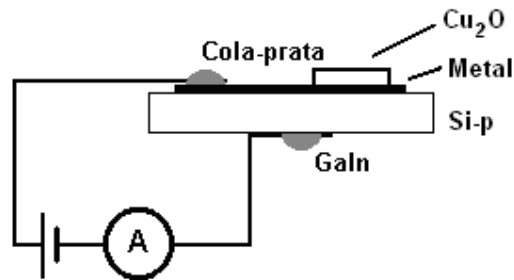


Figura 4.22: Medida elétrica da interface Si-p – metal.

Estas medidas elétricas mostram o comportamento $i \times V$, ou curva de diodo, para as interfaces Co/Si-p e Cu/Si-p. Curvas de diodo típicas para estas estruturas estão apresentadas na Figura 4.23. Neste caso, ambas as interfaces apresentam comportamento típico de junções Schottky com semicondutor tipo p, onde a polarização direta é encontrada para tensões positivas no semicondutor.

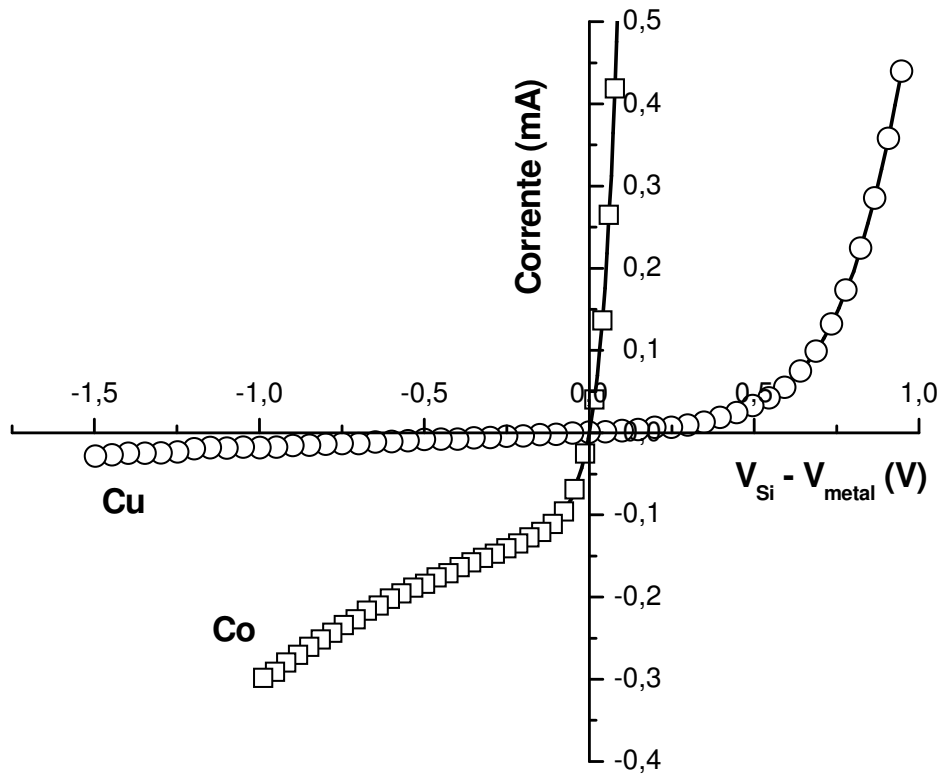


Figura 4.23: Curvas $i \times V$ obtidas em interfaces Co / Si-p e Cu / Si-p preparadas por eletrodeposição.

O fator de idealidade, definido no Capítulo 2, determina se o mecanismo de transporte de cargas através da interface é explicado pela teoria de emissão termiônica, sendo neste caso igual a 1. O valor deste fator é encontrado através da linearização da curva de diodo experimental [26]. No caso, para polarizações diretas tais que $V > \frac{3kT}{e}$ (em torno de 0,075 V a temperatura ambiente), a corrente descrita pela Equação 2.4 do capítulo 2 pode ser resumida pela Equação 4.1. Neste caso, o processo de linearização fica mais simplificado.

$$I \sim \exp\left(\frac{e.V}{n.k.T}\right)$$

Equação 4.1

A Figura 4.24 apresenta a parte direta das curvas de diodo da Figura 4.23 em escala logarítmica no eixo “y”, que informa os valores do fator de idealidade e da corrente de saturação através da determinação dos coeficientes angular e linear, respectivamente, da reta de linearização. O tratamento para a interface Co/Si-p apresentou um comportamento bem linear para voltagens entre 0,075 V e 0,1 V, enquanto que para a junção Cu/Si-p a reta ficou bem representativa para as voltagens entre 0,25 V e 1,0 V. Os fatores de idealidade calculados para as duas interfaces foram $n^{\text{Co}} = 1,6$ e $n^{\text{Cu}} = 6,5$. Estes valores muito acima de 1, especialmente para o caso do Cu, implicam que a teoria de emissão termiônica somente não explica o mecanismo de corrente. Normalmente se observam valores de n que se afastam da unidade em sistemas onde a altura de barreira depende do potencial, em um mecanismo descrito pela força imagem (Nestes casos, o fator de idealidade influencia diretamente no valor da altura de barreira, que diminui à medida que aumenta o valor de n [104]). Outro fator que influencia no valor observado para o fator de idealidade é a presença de uma camada interfacial isolante [1, 26].

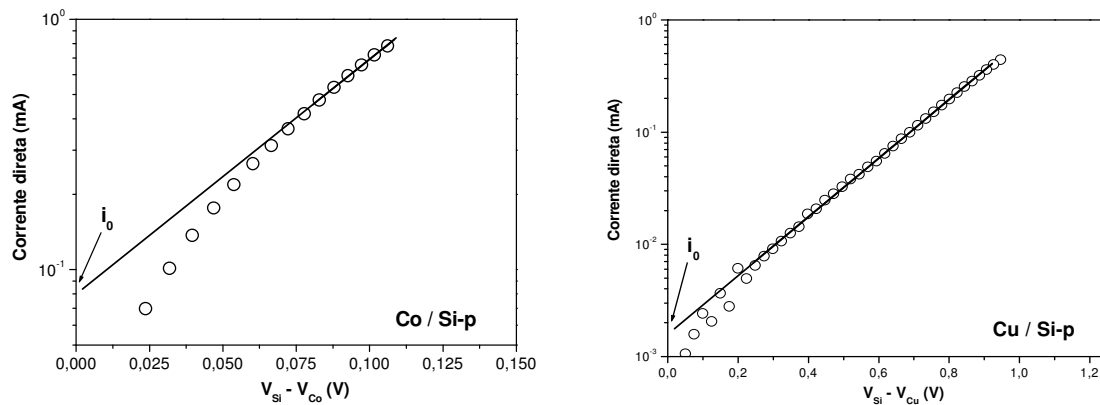


Figura 4.24: Curvas de diodo das interfaces Co/Si-p e Cu/Si-p em escala logarítmica. A intersecção da reta com o eixo “y” indica o valor da corrente de saturação, i_0 , e o coeficiente angular o fator de idealidade, n .

O valor da corrente de saturação permite o cálculo da altura de barreira Schottky da junção através da Equação 2.3 do capítulo 2. Através das curvas da Figura 4.24, as correntes de saturação medidas foram $i_0^{Co} = 80 \mu A$ e $i_0^{Cu} = 1,5 \mu A$. Assumindo o valor da constante $A^* = 30.10^{-4} A.m^{-2}.K^{-2}$ para o Si-p [26], a altura de barreira para as duas interfaces é de $\Phi_B^{Co} = 0,38 eV$ e $\Phi_B^{Cu} = 0,49 eV$.

O valor da altura da barreira do Cu/Si-p é consistente com junções fabricadas por evaporação, que apresentaram valor de $n \sim 1,06$ e altura de barreira à temperatura ambiente de valores $0,54 eV$ [92] e $0,46 eV$ [102].

Junções Schottky feitas com Co e Si tipo n (100) indicam uma altura de barreira de $0,69 eV$ [103]. A altura de barreira para o caso de Co e Si-p pode ser estimada através do cálculo $\Phi_B^n + \Phi_B^p = \Delta E_{GAP}^{Si} = 1,1eV$. Assim, por esta estimativa, a barreira Schottky da junção Co/Si-p é de $0,41 eV$, muito próxima do valor medido para os contatos eletrodepositados. Porém, contatos Co/Si-p fabricados por evaporação em ultra alto vácuo e experimentados através de espectroscopia de fotoemissão ultravioleta [105], informam um valor para a altura de barreira em torno de $0,52 eV$. A diferença entre os valores é aceitável em termos de resultados encontrados por técnicas de medida diferentes. Além disso, normalmente se encontra dispersão nos resultados de medidas de altura de barreira, até mesmo através da mesma técnica de medida e amostras idênticas [105].

Os resultados não se enquadram na previsão da teoria de formação da barreira Schottky, onde a altura de barreira é obtida pela subtração entre as funções trabalho do semiconductor e do metal. Isto pode estar relacionado com a presença de estados de superfície na interface, mas é normalmente atribuído a uma falta de confiabilidade nas medidas das funções trabalho de metais [92]. A Tabela 4.1 relaciona os valores das funções trabalho dos metais Co e Cu com os valores esperados para a altura de barreira, relacionados pela função trabalho do Si de $4,05 eV$ [26].

Tabela 4.1

	Função trabalho (eV) *	Altura de barreira (eV)
Co	5,0	0,95
Cu	4,65	0,60

*Referência 41

A Figura 4.25 apresenta uma comparação entre a primeira varredura realizada na junção Co / Si-p e uma segunda varredura realizada após 6 dias de conservação da estrutura em ambiente inerte de N₂. Estas medidas indicam uma degradação das propriedades retificadoras da interface, visualizada pela alteração dos valores de corrente, determinada pela umidade ou pela formação de algum óxido na interface, mesmo quando mantido em ambiente inerte.

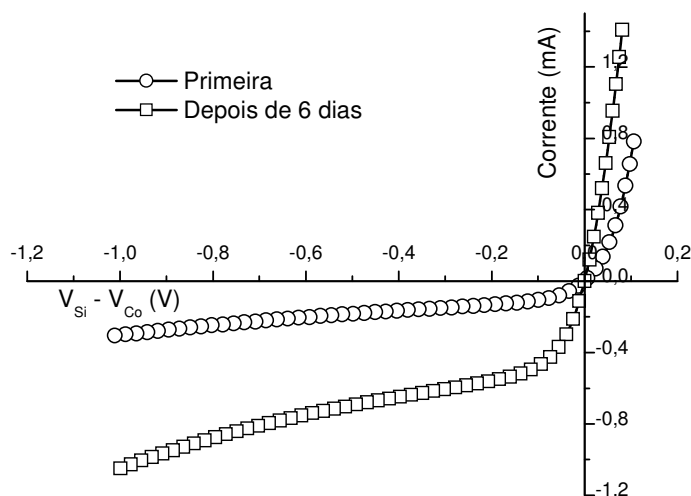


Figura 4.25: Medidas $i \times V$ na interface Co / Si-p, realizadas com 6 dias de intervalo. Neste período a amostra foi mantida em ambiente inerte de N₂.

4.2.2 Interface metal – Cu₂O

As medidas $i \times V$ na interface formada pela eletrodeposição de Cu₂O sobre o filme metálico eletrodepositado em Si-p foram realizadas no sistema esquematizado na Figura 4.26.

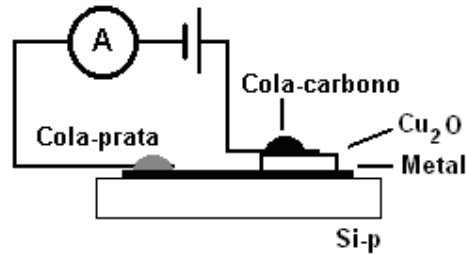


Figura 4.26: Medida elétrica na interface Cu₂O / metal.

As curvas de diodo obtidas evidenciam uma dependência no mecanismo de corrente na interface Cu₂O / Co com o potencial de deposição, e estão mostradas na Figura 4.27, para estruturas com Cu₂O de mesma espessura. Para potenciais de deposição menos negativos que -0,54 V a interface responde como um contato retificador com semicondutor tipo p, ou seja, corrente direta para polarização positiva no óxido. As curvas da Figura 4.27 evidenciam que o óxido depositado apresenta propriedades de semicondutor tipo p determinadas pelo potencial de deposição. Como indicado pelos transientes da Figura 4.12 da seção de resultados de eletroquímica, para potenciais mais negativos pode estar havendo uma maior concentração de Cu no depósito, que altera o comportamento na junção com Co. Medidas elétricas que apresentam um comportamento guiado por uma lei de potência tipo $I \sim V^n$, como apresenta o depósito preparado em -0,56 V, são relatadas na literatura como conduzidas por um mecanismo de transporte limitado por carga espacial [7]. Para potenciais mais negativos que -0,56 V a junção funciona como uma resistência, indicando a alta concentração de Cu no depósito.

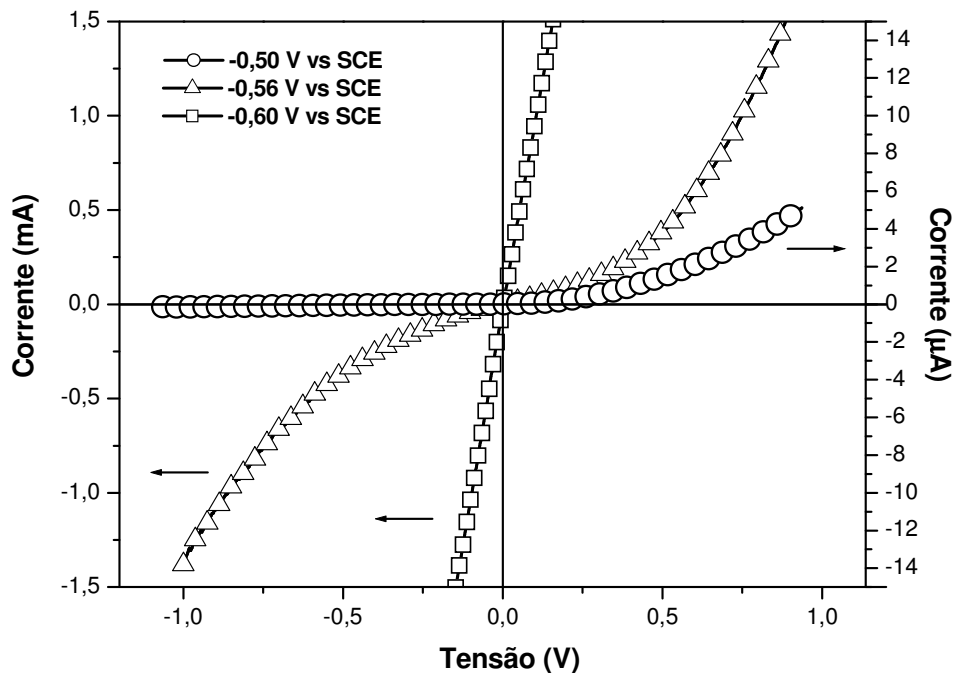


Figura 4.27: Medidas $i \times V$ na interface óxido / Co para camadas de óxido depositadas em diferentes potenciais.

A linearização proposta pela teoria de emissão termiônica, através da Equação 4.1, foi empregada na curva produzida em $-0,50$ V, mostrada pelo gráfico em escala logarítmica da Figura 4.28. O comportamento linear do logaritmo da corrente foi verificado entre $0,09$ V e $0,15$ V, onde os coeficientes angular e linear da reta ilustrada no gráfico indicam um fator de idealidade $n = 2,2$ e uma corrente de saturação $i_0 = 4,64 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}$. Utilizando este valor de i_0 na Equação 2.3, a altura da barreira Schottky na estrutura Co/Cu₂O é de $0,67$ eV à temperatura ambiente. A constante de Richardson efetiva no caso do Cu₂O é $100 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ [73]. A literatura [73, 94] informa valores para o fator de idealidade que podem chegar a até $2,9$ em junções Cu/Cu₂O, atribuído à existência de alguma camada interfacial estranha, que pode ser uma fase oxidada isolante do óxido de cobre, cuja natureza ainda não foi determinada. A altura de barreira nestes contatos foi medida em $0,77$ eV em temperatura de 40 °C.

O valor obtido para a altura de barreira nesta tese é comparável aos valores encontrados por foto-resposta em junções compostas por vários metais (Tabela 2.1), o que indica que pode estar ocorrendo a redução do Cu_2O para uma fase rica em Cu na interface, que determina a barreira Schottky [19].

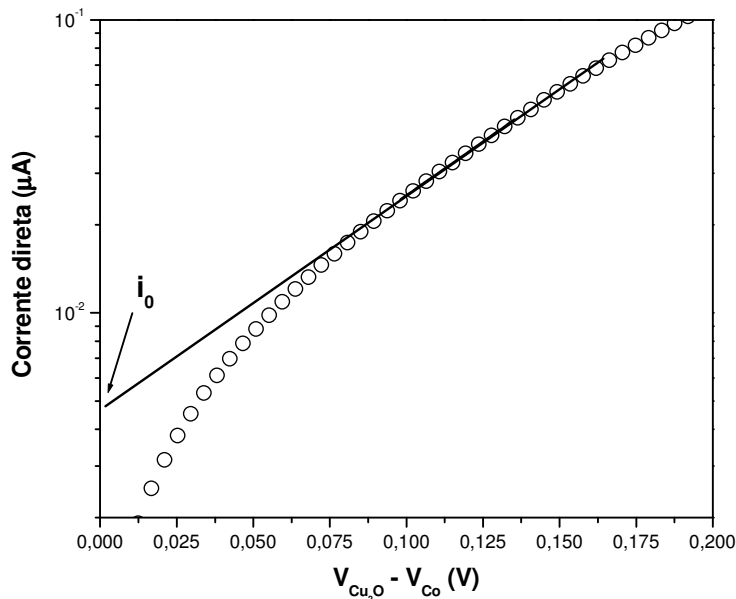


Figura 4.28: Processo de linearização pela teoria de emissão termiônica na medida $i \times V$ em uma junção $\text{Co}/\text{Cu}_2\text{O}$, onde o óxido foi eletrodepositado em $-0,50 \text{ V}$.

A instabilidade das propriedades semicondutoras do óxido pode ser observada em medidas elétricas em função do tempo. A Figura 4.29 apresenta uma série destas medidas, realizadas em uma junção $\text{Co}/\text{Cu}_2\text{O}$, onde o óxido foi eletrodepositado em $-0,50 \text{ V}$. A primeira medida, a curva “a”, apresenta um comportamento típico de diodo Schottky, que tende a perder suas propriedades semicondutoras após sucessivas aplicações de corrente e tensão durante uma série de medidas realizadas no mesmo dia, como mostra a curva “b”. Entretanto, após um período mantido em ambiente inerte (N_2), o diodo volta a indicar propriedades semicondutoras, como mostra a curva “c”, obtida após 6 dias de armazenamento. Estas medidas foram incluídas para informar a

respeito da instabilidade da junção, indicando um período curto para a realização das caracterizações elétricas do transistor.

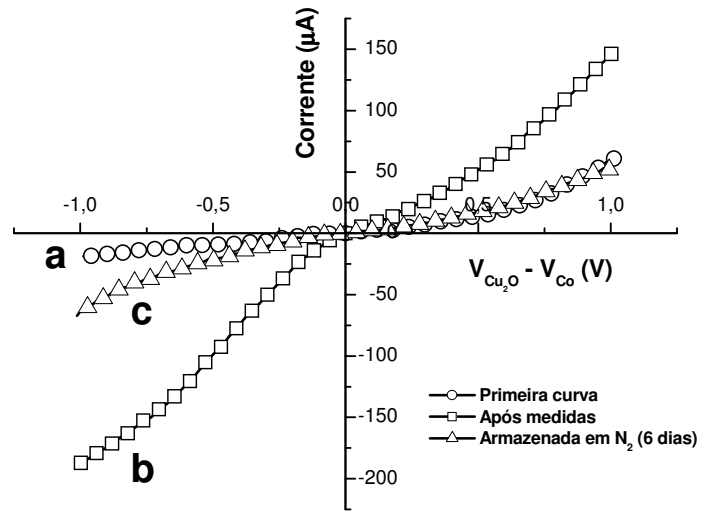


Figura 4.29: Medidas $i \times V$ em uma junção Schottky de $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Co}$ realizadas em instantes diferentes, **a** instantes iniciais, **b** ao longo das medidas realizadas no dia, e **c** após um período de 6 dias armazenada em N_2 .

4.2.3 Condução de corrente na estrutura semicondutor – metal – semicondutor

O gráfico da Figura 4.30 mostra uma medida em dois terminais entre o Si e o Cu_2O . A estrutura medida é composta por 28,8 nm de Co e 125 nm de Cu_2O . Um desenho que ilustra o arranjo experimental utilizado acompanha o gráfico.

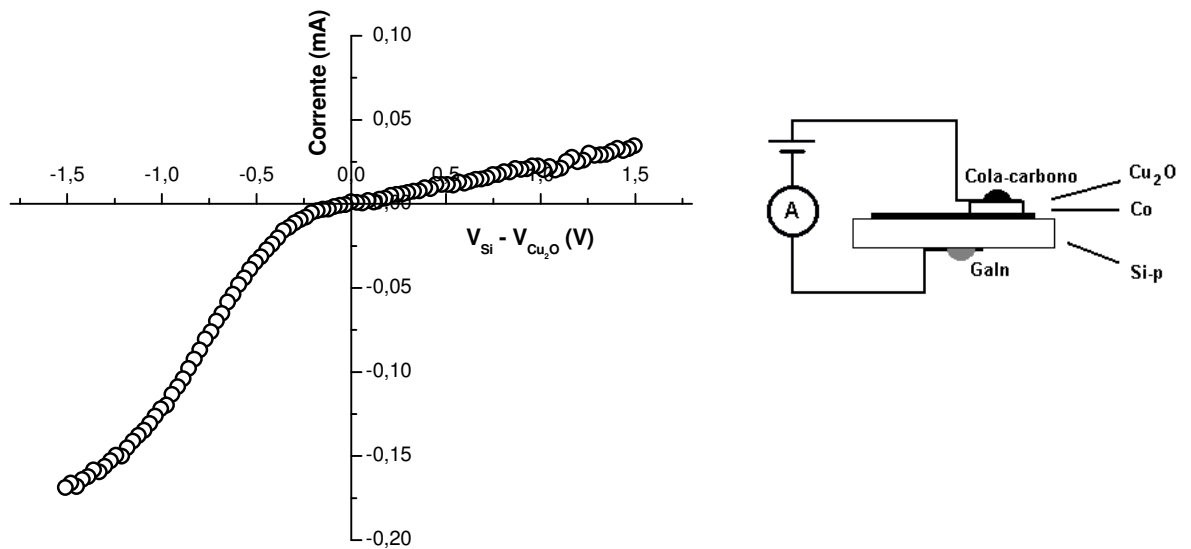


Figura 4.30: Medida de corrente em função da tensão na estrutura exemplificada pelo desenho. O dispositivo é composto por 28,8 nm de Co e 125 nm de Cu_2O .

A curva apresenta o comportamento esperado para uma estrutura de transistor semicondutor – metal – semicondutor, onde a estrutura funciona como um arranjo de dois diodos em série, um representando a interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Co}$ e o segundo representando a interface $\text{Si-p}/\text{Co}$. No caso de polarização positiva no Si, a maioria da tensão aplicada cai na interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Co}$ reversamente polarizada, e esta controla a corrente observada. No caso contrário, para polarização negativa no Si, a corrente medida é determinada pela interface $\text{Si-p}/\text{Co}$, que agora está reversamente polarizada.

Esta duas situações opostas são visualizadas nas saturações da corrente observadas na Figura 4.30.

O gráfico da Figura 4.31 mostra a medida entre os terminais semicondutores da mesma forma obtida na Figura 4.30, juntamente com as curvas de diodo obtidas separadamente para as duas interfaces. Para as curvas de diodo, representadas por símbolos cheios, a tensão do eixo "x" representa $V_{Si} - V_{Co}$ para a interface Si/Co, e $V_{Co} - V_{Cu_2O}$ para a interface Cu_2O/Co . Desta maneira, pode-se visualizar os processos de corrente nas interfaces e relacioná-los diretamente com a corrente que flui entre os dois semicondutores, representada por quadrados vazios, em função de $V_{Si} - V_{Cu_2O}$.

O gráfico da Figura 4.31 mostra claramente a influência dos processos de corrente das interfaces metal-semicondutor na corrente que flui por todo o dispositivo. Pode-se verificar que, mesmo estando com $V_{Si} - V_{Cu_2O} < 0$, que implica na interface Si/Co reversa e altamente resistiva, a corrente que flui no dispositivo é determinada por uma alta queda de tensão na interface Cu_2O/Co , mesmo a interface estando diretamente polarizada. Isto se verifica devido à alta resistência da segunda interface que influencia no valor da corrente neste dispositivo até valores de tensão de $V_{Si} - V_{Cu_2O} \sim -1,4$ V.

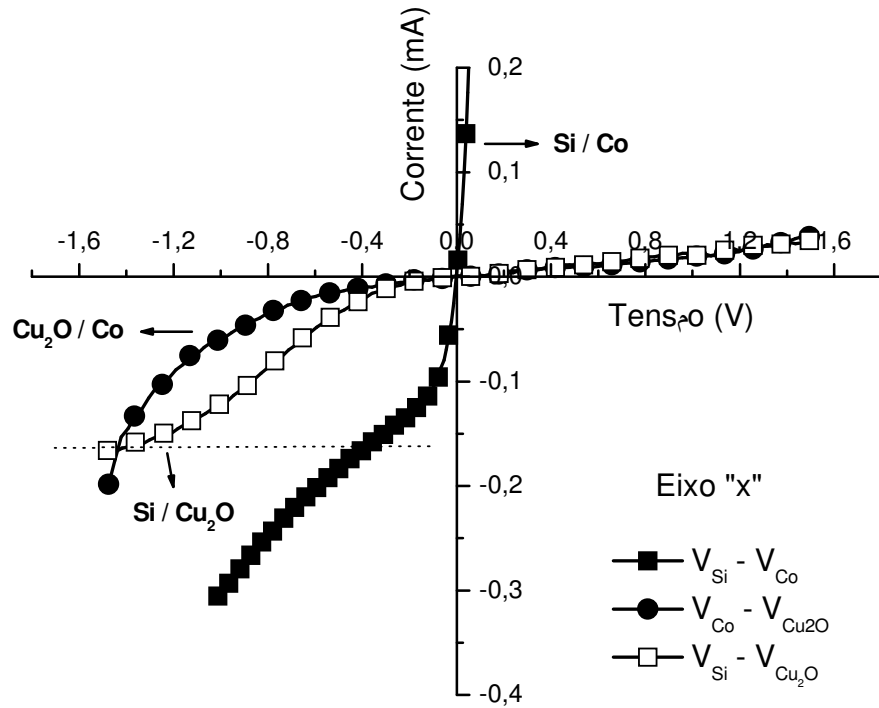


Figura 4.31: Medidas elétricas entre os terminais Co/Si, Cu₂O/Co e Si/Cu₂O. A espessura do Co é de 28,8 nm e do Cu₂O é de 125 nm.

O gráfico da Figura 4.32 mostra a distribuição de tensões no dispositivo durante a medida $i \times V$ entre os terminais do Cu₂O e Si-p, de acordo com o arranjo experimental esquematizado no desenho, em uma estrutura composta de 50 nm de Cu₂O e base de 28,8 nm de Co. Na região onde a queda de tensão V_2 , medida entre o Si e o Co, é constante, a junção Co/Cu₂O domina o processo de corrente na estrutura durante a varredura de tensão, e vice versa. Desta forma, fica indicado que este transistor eletrodepositado está polarizado em configuração emissor comum para tensões mais negativas que -2,0 V, indicada por uma das linhas tracejadas representada no gráfico, que seria uma região de potencial dominada pela junção Si/Co reversamente polarizada. Este comportamento é refletido no valor da corrente. O intervalo de tensão entre as

duas linhas tracejadas indica uma região de troca de domínio, da junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Co}$ para a junção Si/Co .

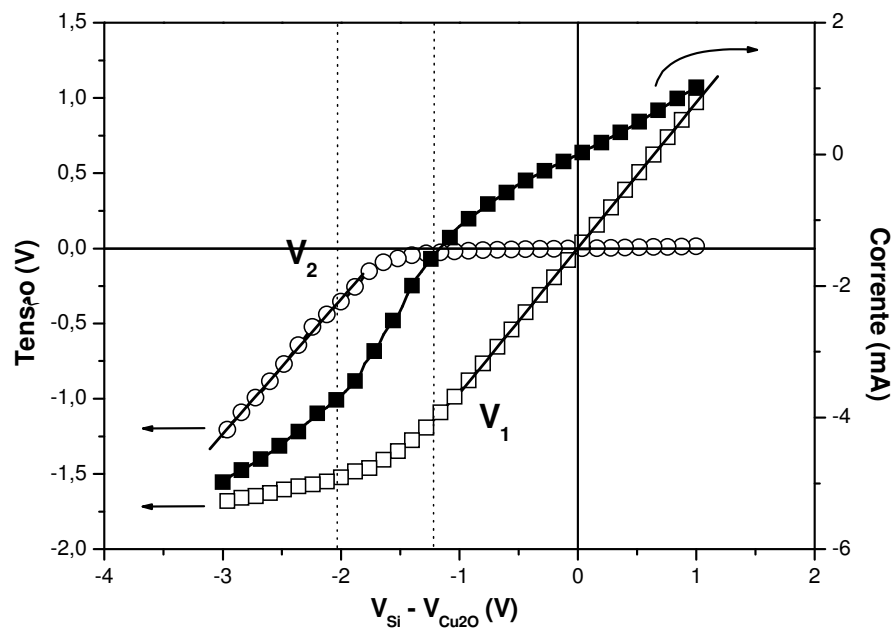
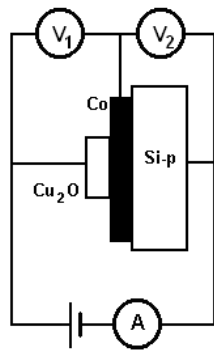


Figura 4.32: Distribuição de potencial no dispositivo. No mesmo gráfico está a corrente observada durante a medida. A espessura do Co é 28,8 nm e do Cu_2O é 50 nm.

A tensão V_1 quando o transistor está polarizado, para uma tensão $V_{\text{Si}} - V_{\text{Cu}_2\text{O}} = -2$ V, estabiliza em torno de -1,75 V. O valor esperado para uma junção ideal é quase nulo, como no caso da junção Si/Co (V_2), indicando a alta resistência do Cu_2O gerando uma queda de tensão neste elemento mesmo em polarização direta.

4.3 Transistor eletrodepositado

Os valores do gap do Cu_2O , indicado pela literatura em torno de 2,0 eV, e do Si em torno de 1,1 eV, aliados com os cálculos da altura de barreira apresentados na seção anterior, sugerem que o transistor eletrodepositado atue de acordo com o diagrama de energias ilustrado na Figura 4.33. O diagrama apresenta as bandas de valência dos semicondutores e a energia de Fermi do metal. Os valores expostos na figura foram determinados experimentalmente.

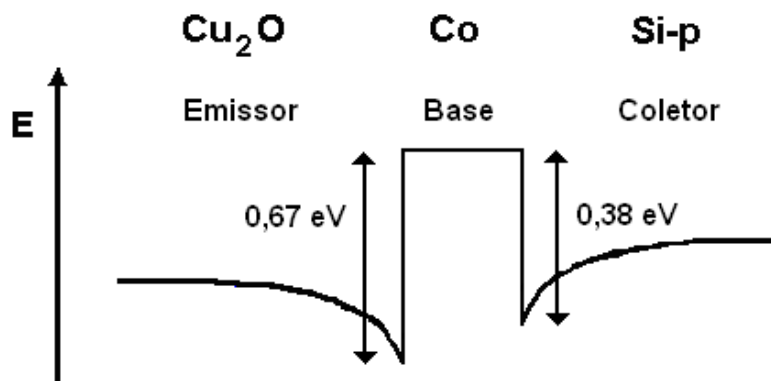


Figura 4.33: Diagrama de energia proposto para o transistor eletrodepositado, com os valores de barreira obtidos experimentalmente.

Este transistor de base metálica (TBM) é ativado para tensões positivas no Cu_2O e negativas no Si, determinando um transporte de buracos entre os semicondutores. Esta configuração e o processo de transporte de buracos pela base pode ser representado no diagrama da Figura 4.34. A proporção de buracos que atingem o Si determina o fator de transferência da base, ou ganho de corrente em base comum.

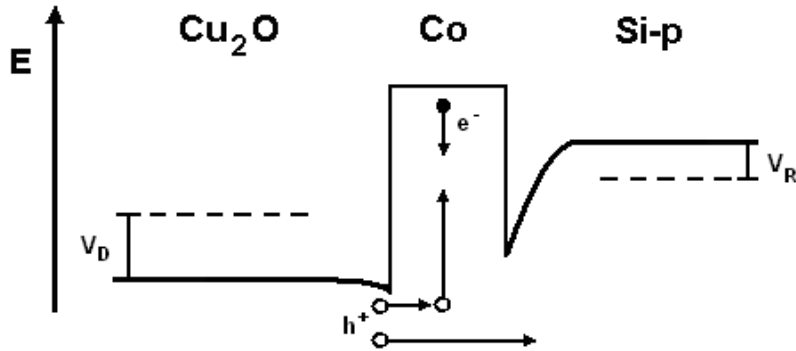


Figura 4.34: Diagrama de bandas de energia para o transistor eletrodepositado polarizado. h^+ representam os buracos injetados e e^- os elétrons da base.

Este mecanismo de funcionamento será discutido em termos de medidas das curvas de transistor, nas configurações base-comum e emissor-comum, obtidas na bancada de medidas com os arranjos experimentais esquematizados na Figura 4.35. O sentido positivo adotado para a corrente em cada terminal está representado pelas setas na ilustração acima das duas configurações. Desta forma, o fluxo de buracos acompanha o sinal da corrente. É importante salientar que todas as medidas elétricas foram realizadas protegidas da influência da iluminação externa, para evitar ruídos e desvios provenientes da foto-geração de pares elétron lacuna, muito comum em uniões metal-semicondutor tipo p.

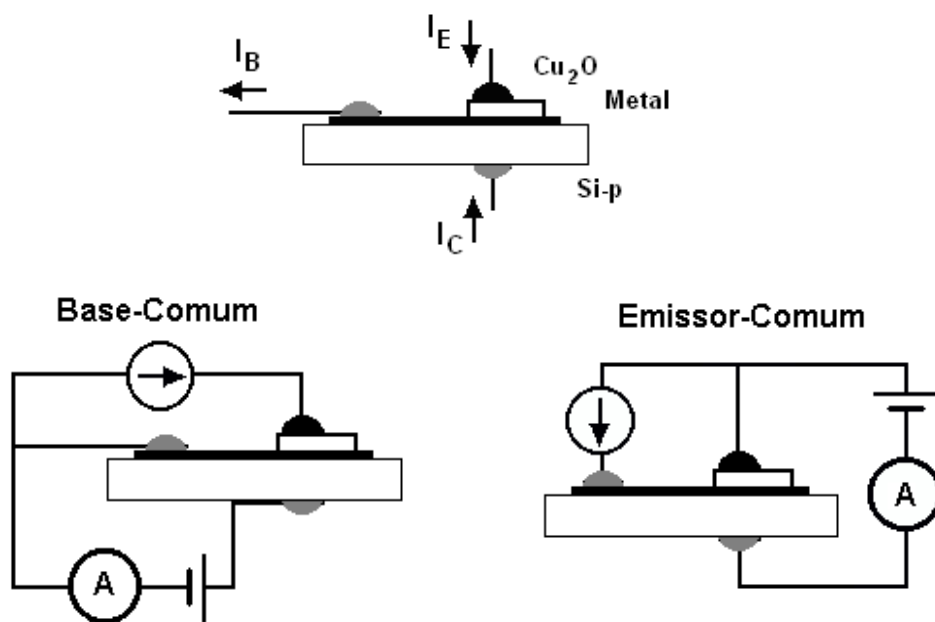


Figura 4.35: Arranjo das medidas em configuração base comum e emissor comum. Acima está um desenho que indica pelas setas o sentido positivo de buracos.

Para facilitar a apresentação das curvas características alguns detalhes da preparação dos transistores serão definidos aqui. As bases de Co foram produzidas em dois potenciais, $-0,60\text{ V}$ e $-0,80\text{ V}$ vs SCE. As bases de Cu foram produzidas a $-0,40\text{ V}$ e $-0,60\text{ V}$ vs SCE. Ambos os processos envolveram iluminação externa da superfície do Si. Os filmes de Cu_2O foram produzidos em potenciais de $-0,40\text{ V}$, $-0,45\text{ V}$ e $-0,50\text{ V}$ vs SCE. Desta forma, definidos estes procedimentos, os resultados sobre as medidas elétricas podem ser descritos em termos apenas das espessuras individuais da base metálica e do Cu_2O .

Na apresentação das medidas das curvas características será adotada a simbologia característica de transistores, nomeando o terminal ligado ao Si-p como **Coletor**, o terminal ligado ao filme metálico como **Base**, e o terminal ligado ao Cu_2O como **Emissor**.

4.3.1 Medidas em Configuração Base-comum

As curvas características de transistor em configuração base-comum, em um dispositivo montado com uma base fina, estão expostas na Figura 4.36. No gráfico, as correntes assinaladas lateralmente às curvas experimentais indicam a corrente imposta ao emissor. A dependência direta da corrente reversa da junção coletor/base com a corrente injetada no emissor determina uma alta taxa de transferência de cargas entre emissor e coletor, e desenha o comportamento característico de um transistor tipo p. Efeitos térmicos ligados à aplicação de corrente nos componentes são desprezíveis, como verificado através de medidas a corrente zero após cada curva obtida a corrente diferente de zero no emissor. Os detalhes do dispositivo são: base de Co de 29 nm eletrodepositada com o eletrólito Co1, e emissor com 400 nm de espessura.

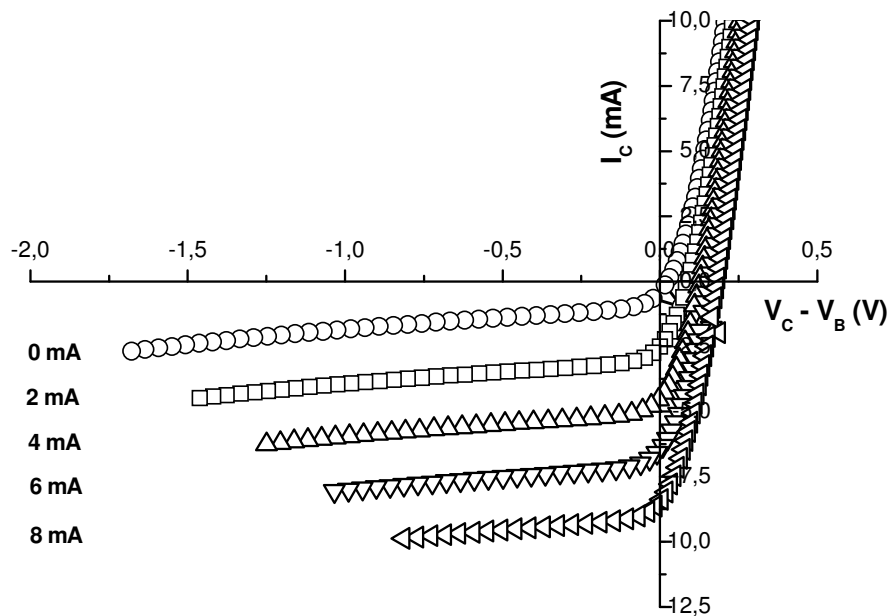


Figura 4.36: Curvas em configuração base comum obtidas em um transistor com base de Co de 29 nm de espessura e emissor de Cu₂O de 400 nm de espessura. As correntes injetadas no emissor estão indicadas ao lado de cada curva.

O ganho de corrente, α , definido como a razão entre a corrente no coletor e a corrente no emissor, foi calculado pela inclinação da reta que resume o comportamento de $I_C \times I_E$, e está representado para duas voltagens no coletor na Figura 4.37. O valor encontrado é igual ao valor máximo permitido, que é 1. Isto implica que toda corrente aplicada ao emissor é transferida diretamente através da base ao terminal coletor.

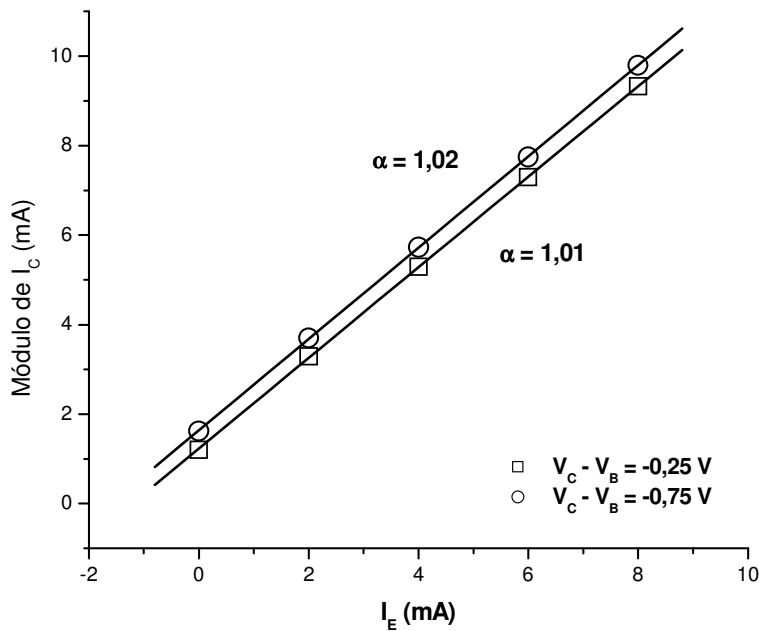


Figura 4.37: Curva de corrente no coletor em função da corrente injetada, e o cálculo do ganho de corrente em base comum, em um dispositivo com 29 nm de Co e 400 nm de Cu_2O .

Dispositivos com filmes de Cu na base revelam resultado equivalente, em um valor distinto para a espessura da base, como pode ser observado na Figura 4.38. A espessura da base é de 11 nm, enquanto que o emissor possui 110 nm. Nesta estrutura, o ganho de corrente também é máximo.

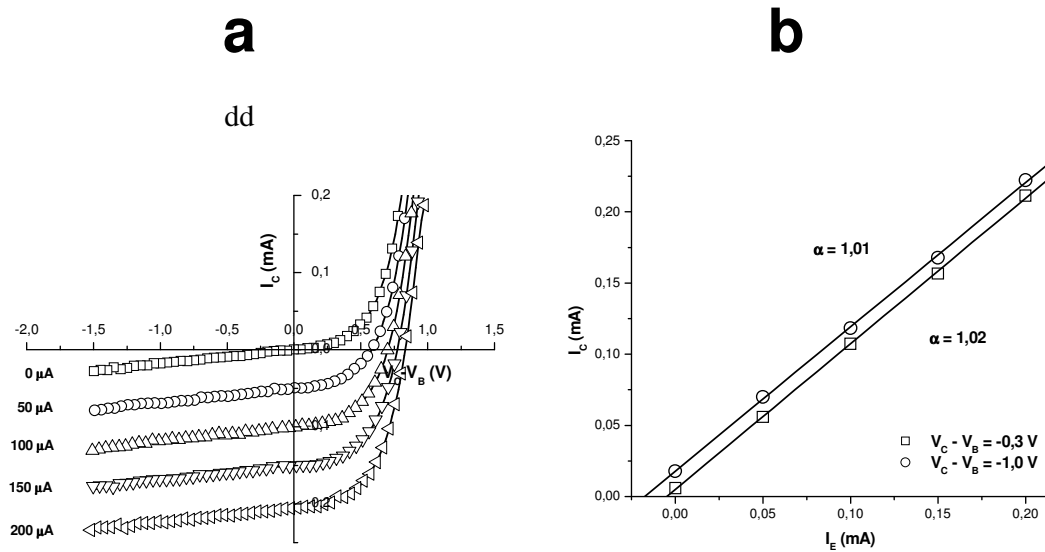


Figura 4.38: Curvas obtidas em configuração base comum (a) e o gráfico utilizado para determinar o ganho de corrente (b) em um dispositivo com 11 nm de Cu na base e 110 nm de Cu_2O no emissor.

Os valores elevados de α condizem com as propriedades de um transistor de alta qualidade. O excesso neste valor, que deveria assumir valor máximo de 1, pode estar associado à alguma queda ôhmica na base metálica, tornando o valor do V_{CB} efetivo menor que o V_{CB} aplicado, relacionado com o eixo “X” nos gráficos. Como é facilmente observado nos gráficos, a corrente de coletor I_C tem um leve aumento com a tensão V_{CB} , de modo que esta diferença entre V_{CB} efetivo e o aplicado pode explicar o ganho maior que 1 observado.

Aumentando a espessura da base se espera uma diminuição na taxa de transferência de cargas. O gráfico da Figura 4.39 mostra as curvas em base comum obtidas em um dispositivo com base de Co de 33 nm. Este filme de Co também foi eletrodepositado com o eletrólito Co1 e o emissor possui 400 nm.

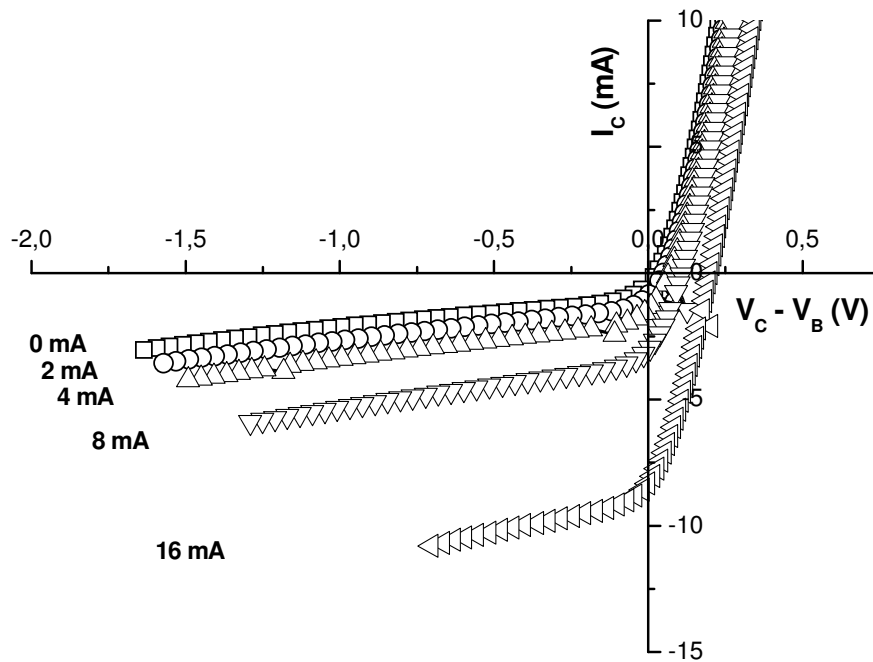


Figura 4.39: Medidas em configuração base comum em um dispositivo com 32,5 nm de Co e 400 nm de Cu_2O .

O ganho de corrente nesta estrutura mostrou uma dependência com a corrente no emissor, iniciando com valores muito baixos quando as correntes no emissor estão na ordem do valor da corrente reversa da junção coletor/base, passando para ganhos elevados em correntes maiores no emissor. As curvas de $I_C \times I_E$ e o cálculo do ganho através da derivada desta curva estão apresentados na Figura 4.40. Esta dependência do ganho de corrente pode estar relacionada com portadores mais energizados para correntes de emissor maiores, o que pode aumentar a transferência de buracos entre os semicondutores.

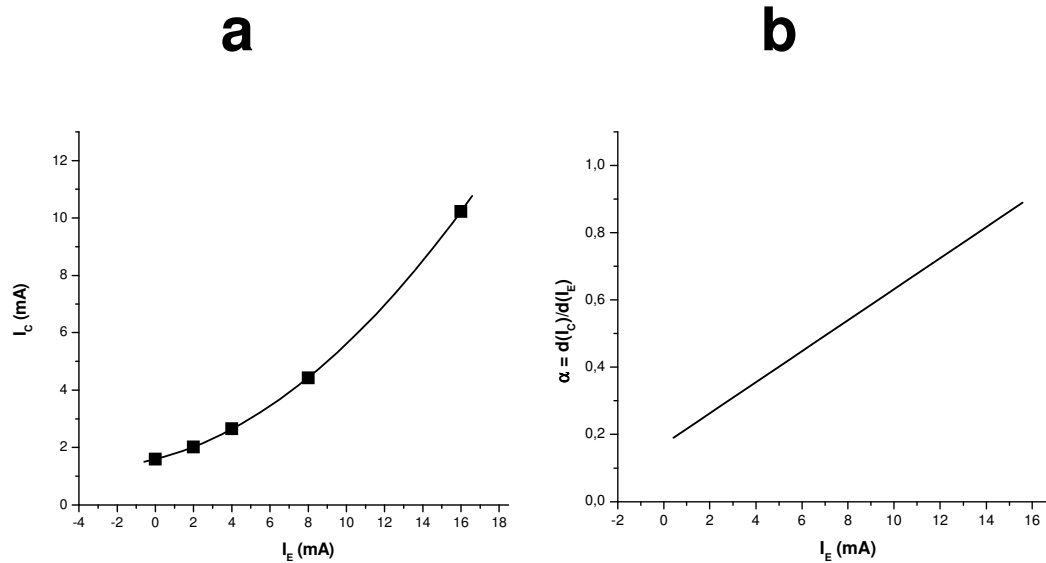


Figura 4.40: Gráfico de corrente no coletor em função da corrente injetada (a) e a determinação do ganho de corrente em base comum através da derivada da corrente no coletor (b).

A transcondutância T é uma propriedade da estrutura semiconductor – metal – semiconductor definida pela equação diferencial 4.2.

$$T = \left(\frac{dJ_C}{dV_{EB}} \right) \Big|_{V_{CB}} \quad \text{Equação 4.2}$$

Através desta definição é bastante simples entender que a transcondutância será diretamente proporcional ao fator de transferência α . Similarmente pode – se definir a transcondutância reversa T_R através da equação diferencial 4.3.

$$T_R = \left(\frac{dJ_E}{dV_{CB}} \right) \Big|_{V_{EB}} \quad \text{Equação 4.3}$$

Sob a ótica da T_R , é bastante simples perceber que para emissões puramente balísticas, onde J_E é independente de V_{CB} , que a T_R é zero. O

conceito de T_R foi utilizado para caracterizar as propriedades de transporte do transistor eletrodepositado. Para isso o valor medido através de um voltímetro de V_{EB} , para uma corrente J_E mantida constante pela fonte de corrente, está posto em função da tensão aplicada V_{CB} na Figura 4.41, para duas estruturas com bases de diferentes espessuras, que resultaram em ganhos de corrente α também distintos. A corrente J_E aplicada ao emissor em ambos os casos foi constante e igual a 4 mA.

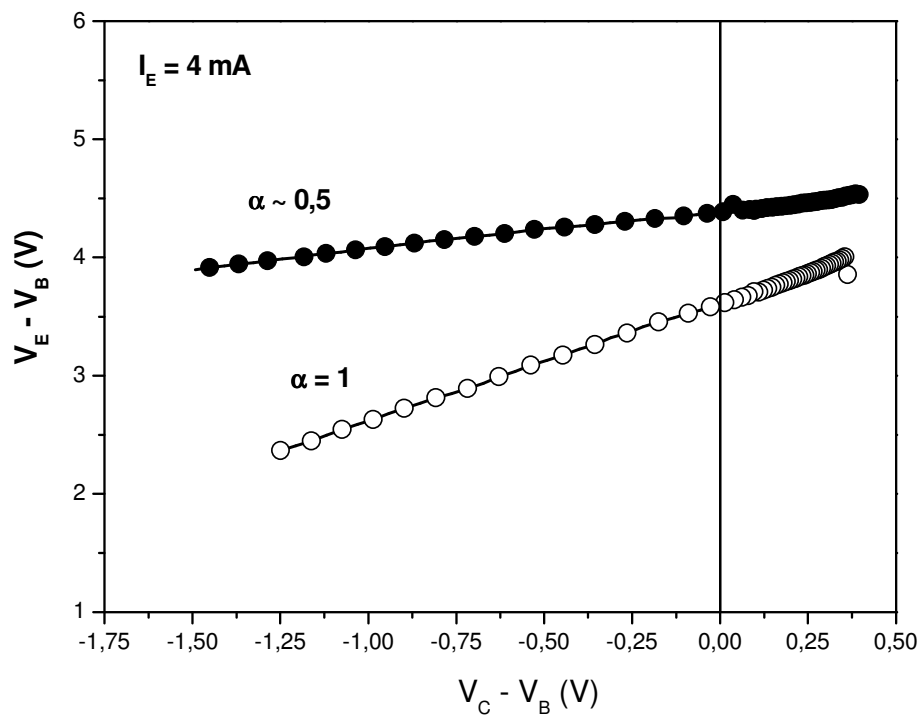


Figura 4.41: Medidas de tensão entre emissor e base durante as medidas elétricas em configuração base comum, em dispositivos que apresentaram diferentes ganhos de corrente.

A medida apresentada na Figura 4.41 oferece uma visualização direta de uma base metálica com propriedades de uma base de transistor permeável. Em ambas as estruturas medidas, a tensão V_{EB} apresenta uma dependência diferente de zero com a tensão V_{CB} aplicada, o que não é esperado para uma

estrutura que funciona puramente pela emissão balística de cargas. Neste gráfico, observam – se duas características que indicam que existe uma maior proporção de buracos emitidos balisticamente no transistor de ganho 0,5 em comparação ao de ganho 1, que são o menor valor da taxa de aumento de $\frac{\partial V_{EB}}{\partial V_{CB}}$ e os maiores valores da tensão de emissor, caracterizando portadores injetados com maior energia. Esta propriedade pode ser explicada pela maior espessura da base metálica neste transistor, que fecha grande parte das aberturas por onde é facilitada a transferência de cargas.

As curvas em configuração base-comum da Figura 4.42 mostram um dispositivo com muito pouca transferência de cargas entre emissor e coletor (baixo ganho de corrente). Este dispositivo possui 29 nm de Co, eletrodepositado desta vez com o eletrólito Co2, e 434 nm de Cu₂O no emissor.

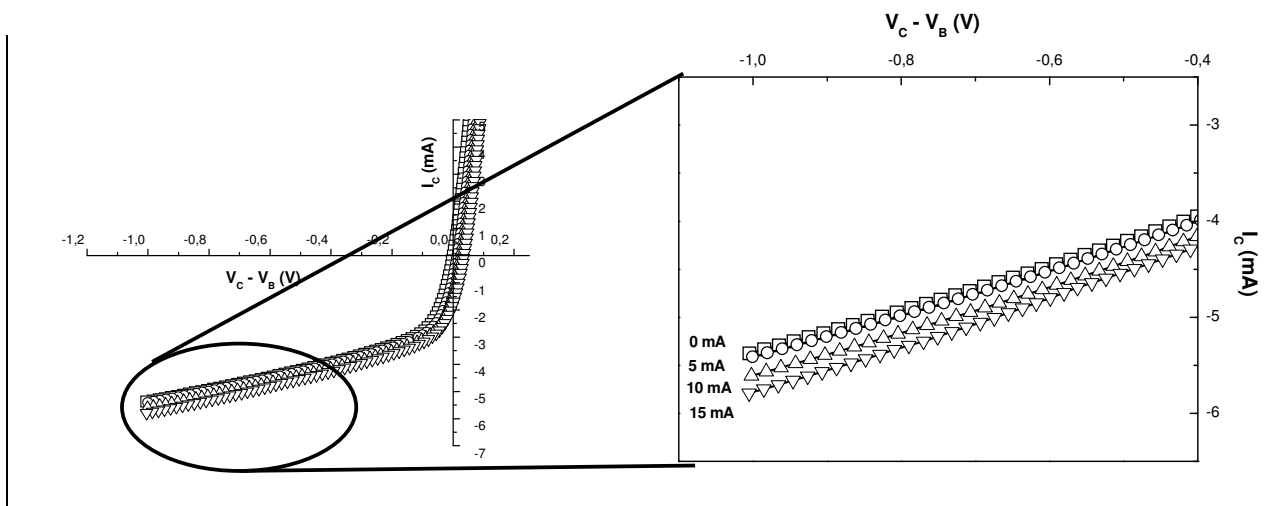


Figura 4.42: Medidas em configuração base comum em um dispositivo com 29 nm de Co e 434 nm de Cu₂O.

O ganho de corrente foi calculado para uma tensão de -0,90 V no coletor, e está exposto na Figura 4.43, mostrando valores muito abaixo de 1.

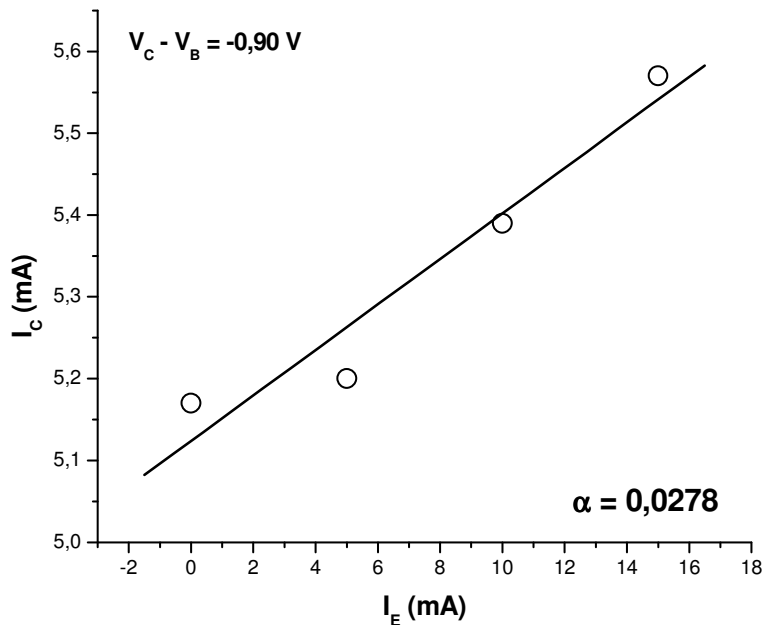


Figura 4.43: Gráfico de corrente no coletor em função da corrente injetada, e o cálculo do ganho em base comum, para um dispositivo com 29 nm de Co e 434 nm de Cu_2O .

Dispositivos com ganho próximo de zero podem envolver uma grande quantidade de buracos injetados balisticamente na base, como indicaram as medidas da Figura 4.41. O fato de se observar ganhos muito diferentes para transistores com bases metálicas de mesma espessura é determinado durante o crescimento da mesma, que pode ser realizado com o estabelecimento de maior, ou menor, permeabilidade devido à utilização de eletrólitos diferentes [78]. Neste caso, foram utilizados eletrólitos com diferentes concentrações de espécies ionizadas de Co, que pode ocasionar um mecanismo diferenciado de nucleação e crescimento, envolvendo estados intermediários entre um processo progressivo, observado em eletrólitos com 26 mM de Co, e um processo instantâneo de nucleação, observado em eletrólitos com 104 mM de Co [78].

As pequenas mudanças no processo de nucleação e crescimento podem ser especialmente determinantes para a morfologia de camadas finas como as utilizadas para compor as bases dos transistores, acarretando em bases permeáveis com características elétricas dependentes do eletrólito

utilizado no crescimento das camadas. Uma evidência da permeabilidade da base pode ser medida através de microscopia de força atômica, como mostrado na Figura 4.3 da parte de resultados de eletroquímica. Esta medida aponta uma rugosidade de 13 nm, que é suficiente para desenvolver uma alta densidade de aberturas em filmes com 33 nm de espessura. Esta mesma imagem revela picos de Co de até 60 nm de altura, quase o dobro do valor da espessura, corroborando a idéia da existência aberturas suficientemente largas para determinar que o dispositivo funcione como um transistor de base metálica.

4.3.2 Medidas em configuração emissor – comum

Medidas elétricas na configuração em emissor-comum, observadas em dispositivos com base de Co, apresentam a forma exposta pelas curvas na Figura 4.44. O dispositivo foi montado com a base de 32 nm de Co, eletrodepositado com o eletrólito Co_2 , e 50 nm no emissor, e foi caracterizado com ganho em base-comum de 0,025. As correntes assinaladas na legenda indicam a corrente aplicada na base metálica.

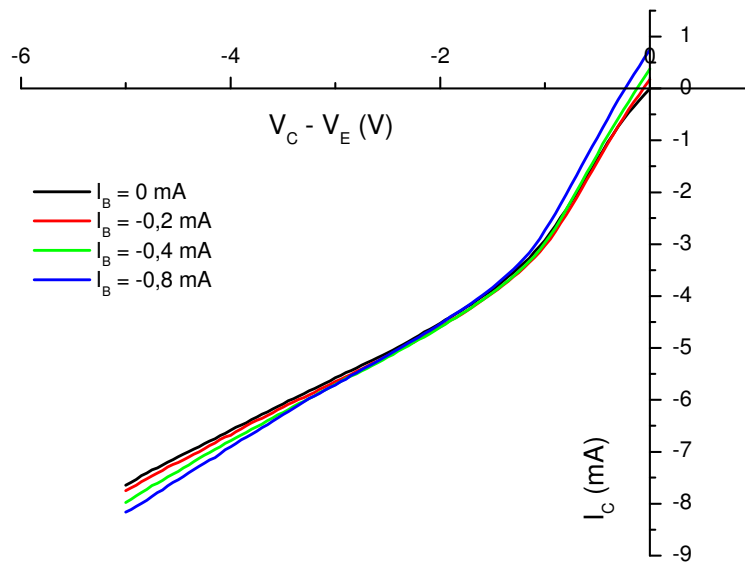


Figura 4.44: Medidas em configuração emissor comum em um dispositivo com 32 nm de Co e 50 nm de Cu₂O.

Qualquer transistor, com base metálica ou baseado em junções pn, opera na maioria dos casos na configuração com o emissor diretamente polarizado e o coletor reversamente polarizado, onde se observam os ganhos de corrente em base comum e emissor comum. No caso do transistor eletrodepositado esta configuração é atingida em tensões de coletor mais negativas, como é novamente mostrado no gráfico da Figura 4.45. Esta curva foi retirada da Figura 4.32 que expõe a distribuição de tensões no dispositivo eletrodepositado, mostrando que quando a junção coletor-base está diretamente polarizada a tensão entre os terminais C e B é praticamente zero, e quando a junção está reversamente polarizada a voltagem aplicada entre C e E cai toda na interface CB, e V_{CB} passa a ter uma dependência linear com V_{CE} . Este tipo de curva é reproduzido em dispositivos elaborados com semicondutores orgânicos [23].

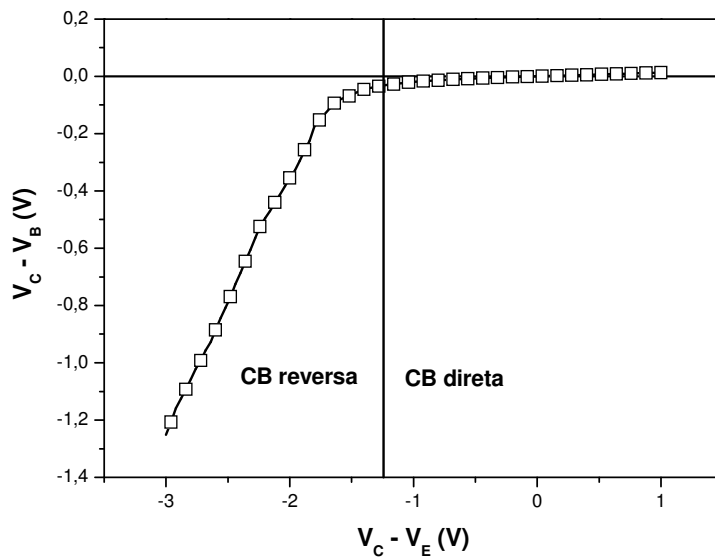


Figura 4.45: Tensão entre coletor e base medida durante a varredura de tensão entre coletor e emissor.

Desta forma, a Figura 4.46(a) apresenta uma ampliação da região em que V_{CE} é mais negativo que -2,0 V. A dependência direta da corrente do coletor com a corrente aplicada na base, evidenciada no espalhamento das curvas no gráfico, condiz com um ganho de corrente β de 0,6. Para V_{CE} menos negativo que -2,0 V não é observado ganho de corrente, pois, como visto no gráfico da Figura 4.45, a região esperada para observar ganho está mais negativa que em torno de -2,0 V. A diferença entre a corrente que flui na estrutura e a corrente na base é de uma ordem de grandeza, distanciando a hipótese de algum efeito térmico no comportamento da corrente de coletor. O cálculo do ganho β está mostrado no gráfico da Figura 4.46(b). O valor obtido para o ganho de corrente em emissor comum é diferente do valor estimado pela Equação 2.16 que relaciona os valores de α e β em um transistor com junções pn ideais. No caso, o valor de β estimado pela equação para um transistor com $\alpha = 0,025$ é $\beta = 0,027$. O ganho $\beta = 0,6$ obtido no transistor eletrodepositado é esperado em um dispositivo com $\alpha \sim 0,4$. Analisando a Equação 2.15, percebe-se que esta relação depende da forma com que a

corrente flui na junção BC, que no caso do transistor eletrodepositado não funciona como nos casos ideais, tornando a estimativa de difícil previsão.

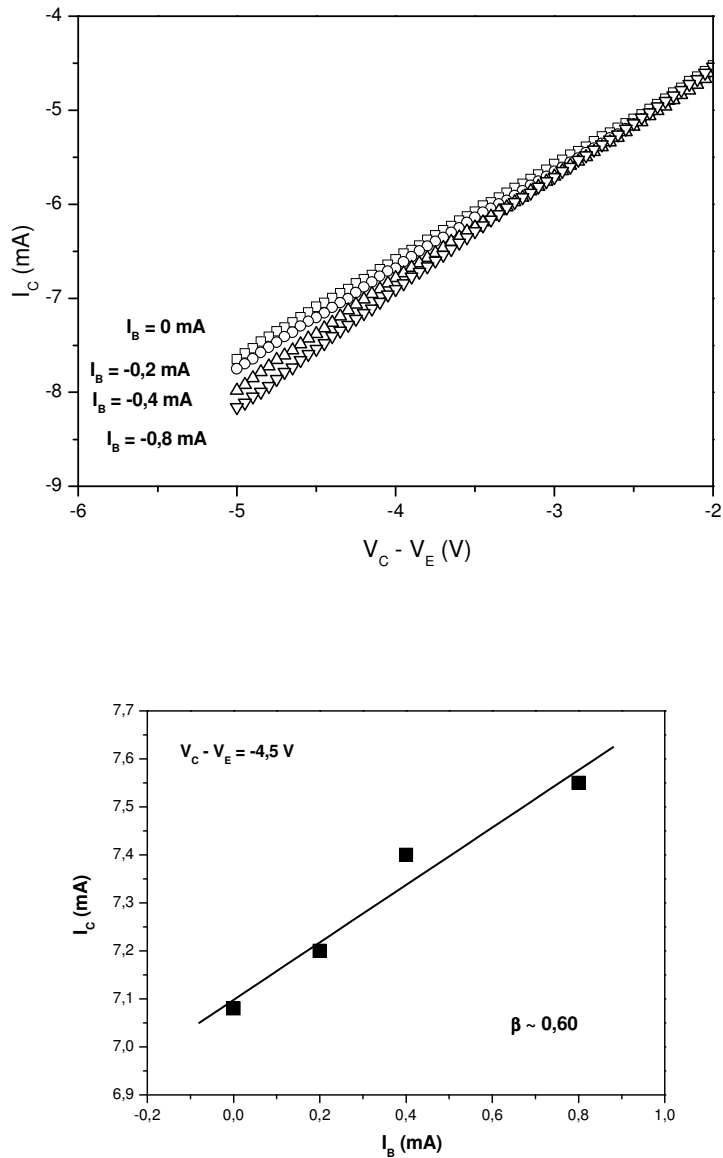


Figura 4.46: (a) Ampliação do gráfico da Figura 4.44, e (b) gráfico de corrente no coletor em função da corrente injetada na base, com a determinação do ganho de corrente em emissor comum, para um dispositivo com 32 nm de Co e 50 nm de Cu_2O .

Os resultados encontrados em dispositivos com base de Cu sugerem um comportamento semelhante aos transistores com base de Co. Na Figura 4.47(a) e (b) estão mostradas as curvas para dispositivos com bases de 22 nm e 11 nm de espessura, e emissores com 110 nm e 100 nm, respectivamente. Os ganhos em base comum foram medidos em torno de 0,005 e de 1, respectivamente. No caso do dispositivo de base mais espessa, na Figura 4.47(a), se observa que a junção CB fica reversamente polarizada para tensões V_{CE} mais negativas que -2,0 V apesar de não evidenciar ganho de corrente em emissor comum. Já no caso da Figura 4.47 (b), para um dispositivo com base bem fina, aparentemente a junção CB não atinge a condição de polarização reversa, que pode ser explicado por um emissor de Cu_2O muito resistivo, cuja resistência é maior que a resistência da junção CB reversa. Neste caso, como a espessura dos emissores dos dois dispositivos representados na figura é praticamente a mesma podem ser eliminados fatores ligados à geometria do dispositivo, e a resistência do emissor fica, então, definida durante a etapa de crescimento eletroquímico.

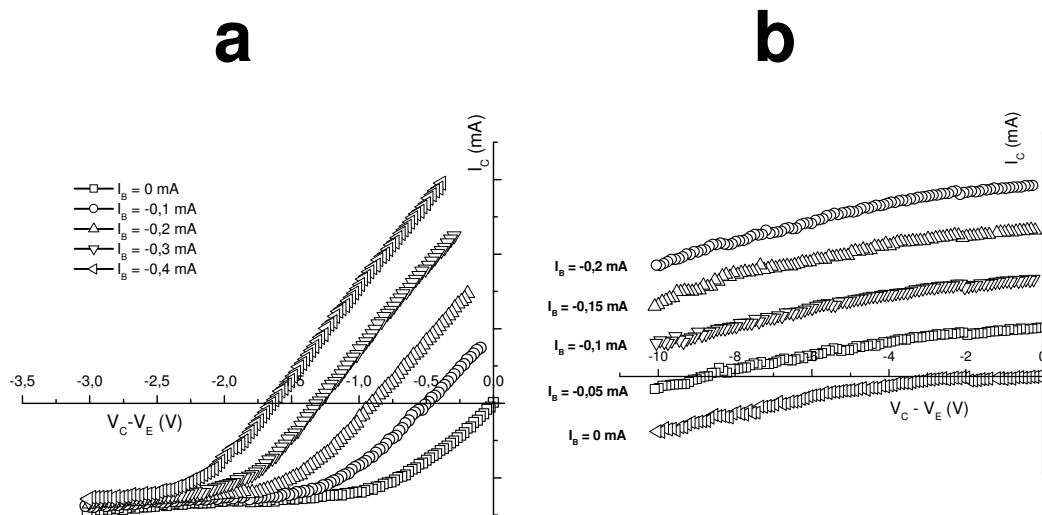


Figura 4.47: Medidas em configuração emissor comum em um dispositivo com 22 nm de Cu e 110 nm de Cu_2O (a) e 11 nm de Cu e 100 nm de Cu_2O (b).

A Figura 4.48 apresenta as curvas encontradas em uma estrutura com base de 29 nm de Co, eletrodepositada com o eletrólito Co1, e 400 nm no emissor. Nesta estrutura o ganho de corrente em base-comum foi medido em torno de 1, e o dispositivo apresenta um comportamento em emissor comum que foge do esperado para um transistor, fornecendo uma dependência entre a corrente de coletor com a corrente na base no sentido contrário do esperado para caracterizar ganho de corrente. Além disso, neste caso toda corrente injetada na base é captada no coletor, em ambos os sentidos do fluxo. Este gráfico foi incluído para ilustrar um caso onde, apesar de apresentar alto ganho em base-comum, o comportamento da corrente em emissor-comum sugere que a junção $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Co}$ não possui características retificadoras, como ficaria evidenciado para $V_{\text{CE}} > 0$. Neste caso, para $V_{\text{CE}} > 0$ a corrente tem as características da polarização direta no Si. Esta medida amplia a importância da aquisição de ganhos em emissor comum como pré requisito básico para a apresentação de dispositivos de base metálica realmente transistores. Além disso, mostra uma certa instabilidade das propriedades semicondutoras do Cu_2O eletrodepositado. Este mesmo raciocínio pode ser utilizado para explicar as medidas em emissor comum nos dispositivos com base de Cu, mostrados na Figura 4.47, onde também pode estar formada uma interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ com características resistivas.

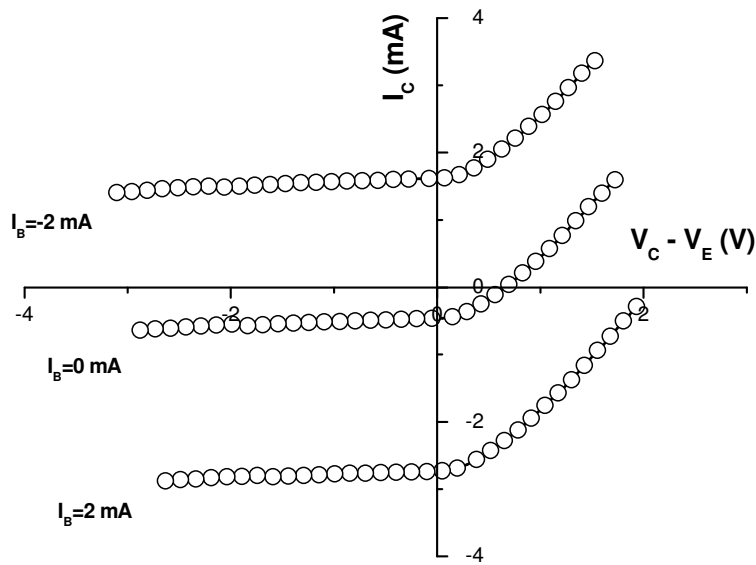


Figura 4.48: Medidas em configuração emissor comum em um dispositivo com 29 nm de Co e 400 nm de Cu_2O .

4.3.3 Transistor magnético

O transistor de base metálica magnético é obtido através da inclusão de propriedades magnéticas à base metálica, como alto campo coercivo. Neste trabalho se procurou encontrar propriedades magnéticas de TBMs com base de Co, material cujo campo coercivo pode chegar a 730 Oe para espessuras em torno de 26 nm [78]. Com este intuito, TBMs de baixo ganho de corrente em base-comum foram elaborados através da eletrodeposição de 33 nm de Co em Si-p, com o eletrólito Co1, e a posterior eletrodeposição de 380 nm de Cu_2O na superfície do Co. A montagem experimental inclui um eletroímã que permite campos de até 1 T, medidos com auxílio de um sensor de efeito Hall, de maneira que a estrutura do transistor é magnetizada no plano da camada magnética. Todos os demais componentes necessários para a realização das medidas não possuem qualquer propriedade magnética, e as medidas foram realizadas no escuro.

O gráfico da Figura 4.49 mostra as curvas características do transistor com e sem a aplicação de um campo magnético de intensidade 800 Oe. As

correntes assinaladas ao lado das curvas indicam a intensidade de corrente injetada na base pelo emissor de Cu_2O . A magnetização imposta na base diminui os espalhamentos dos buracos energizados que atravessam a base, devido à diminuição da magnetorresistência, de maneira que a corrente coletada no Si tende a aumentar quando na presença de campo magnético.

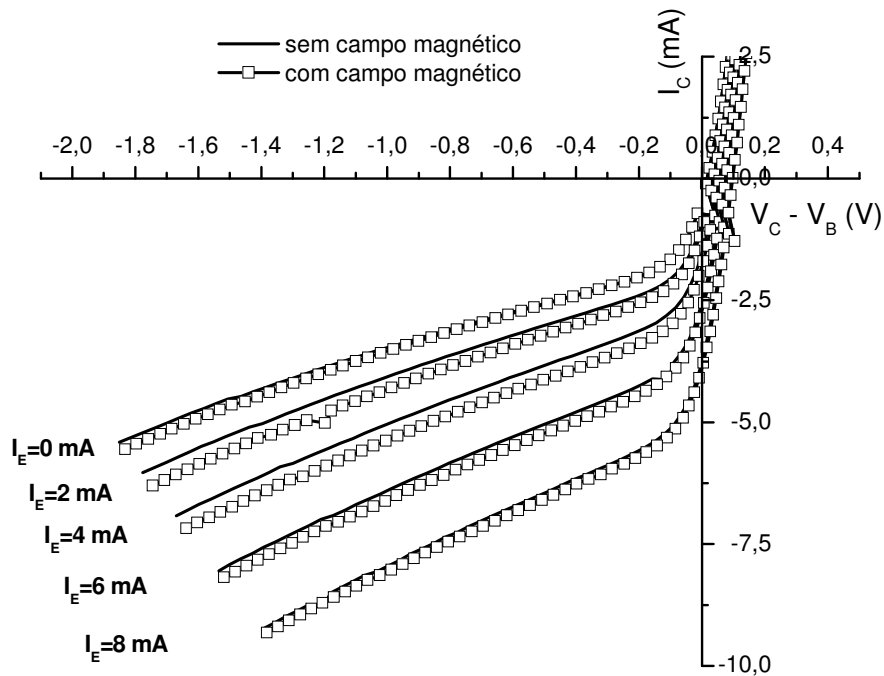


Figura 4.49: Medidas em configuração base comum em um dispositivo com 33 nm de Co e 380 nm de Cu_2O . O campo magnético aplicado foi de 800 Oe.

A ausência de magnetocorrente para corrente zero no emissor indica que a propriedade magnética é verificada principalmente nos portadores energéticos emitidos do Cu_2O . Os cálculos do valor da magnetocorrente, apresentados na Figura 4.50, foram realizados subtraindo esta corrente de fuga, ou a corrente reversa sem a aplicação de corrente no emissor, seguindo a Equação 4.4.

$$\Delta MC = 100 \cdot \left(\frac{I_{Ci}^M - I_{Ci}^{M=0}}{I_{Ci}^{M=0} - I_{C0}} \right)$$

Equação 4.4

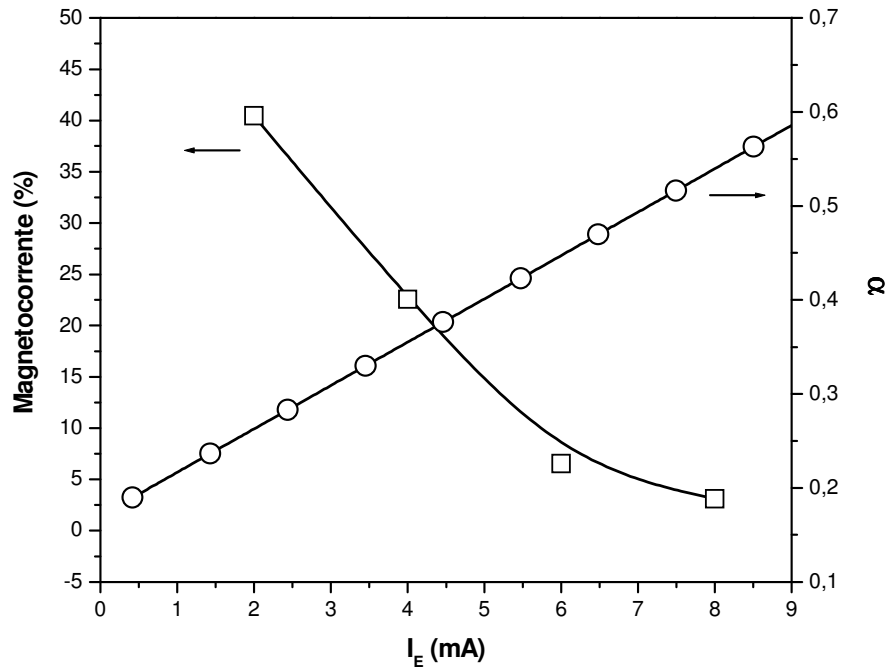


Figura 4.50: Gráficos do ganho de corrente em base comum e da magnetocorrente em função da corrente no emissor.

Nestes resultados se pode identificar uma dependência do valor observado para a magnetocorrente com o ganho de corrente α do dispositivo. Além disso, o ganho α e a magnetocorrente dependem da corrente aplicada no emissor. Dispositivos com menor ganho em base comum apresentam maior proporção de buracos injetados balisticamente na base, que são os portadores que sofrem interferência da magnetização da base no mecanismo de condução. Ou seja, portadores balisticamente emitidos são os responsáveis pelos valores de magnetocorrente, e estão mais presentes em dispositivos com menor ganho em base comum, ou na configuração com menor ganho α , encontrada para menores correntes de emissor. Esta dependência está

relacionada com a energia dos buracos emitidos, que é maior nos dispositivos com menor ganho de corrente em base comum.

4.4 Discussão

A preparação de estruturas semicondutor – metal – semicondutor por eletrodeposição foi implementada em um arranjo com Si-p – Co – Cu₂O, com interfaces bem definidas. A formação de barreira Schottky na interface Cu₂O/Co é dependente das condições de deposição, de maneira que a estrutura típica de um transistor de base metálica foi preparada pela eletrodeposição do Cu₂O à baixas taxas de crescimento, caracterizadas por potenciais de deposição fixos e baixos, onde se observaram propriedades típicas de semicondutor tipo p para o óxido de cobre. As propriedades semicondutoras deste óxido mostraram certa falta de reprodutibilidade relacionada ao processo de crescimento eletroquímico, de maneira que é possível otimizar o funcionamento da interface do Cu₂O através do aprofundamento do estudo das condições de eletrodeposição, em fatores como temperatura, pH e agitação do eletrólito.

As medidas elétricas nos três terminais da estrutura, que caracterizam o comportamento do transistor eletrodepositado através dos ganhos de corrente em base comum e emissor comum, informam que a energia dos portadores injetados pelo emissor de Cu₂O depende da tensão no coletor de Si-p, indicando que o dispositivo funciona como um transistor de base permeável, caracterizado por aberturas naturais na base metálica eletrodepositada. Imagens com microscópio de força atômica confirmam a existência de aberturas em filmes de Co de espessura 33 nm, componentes de transistores que informam um ganho de corrente $\alpha \sim 0,5$. Esta dependência dos buracos injetados com a tensão de coletor é menos intensa em dispositivos com menor fator de transferência da base (ganho de corrente em base comum), evidência direta de uma menor densidade de aberturas na base, e uma maior proporção de buracos balisticamente injetados na base destes dispositivos. Assim, o mecanismo de funcionamento do transistor eletrodepositado pode ser representado pelo diagrama de energia nos desenhos da Figura 4.51, que ilustram o transistor eletrodepositado não polarizado (a) e polarizado (b). O símbolo h^+ representa os buracos injetados. Ao lado dos diagramas estão

representadas as duas formas de injeção de buracos que concorrem quando o dispositivo está polarizado, através da base de Co (h^+ balísticos) ou pelos pontos de barreira diminuída, definidos pelas aberturas na base (h^+ aberturas).

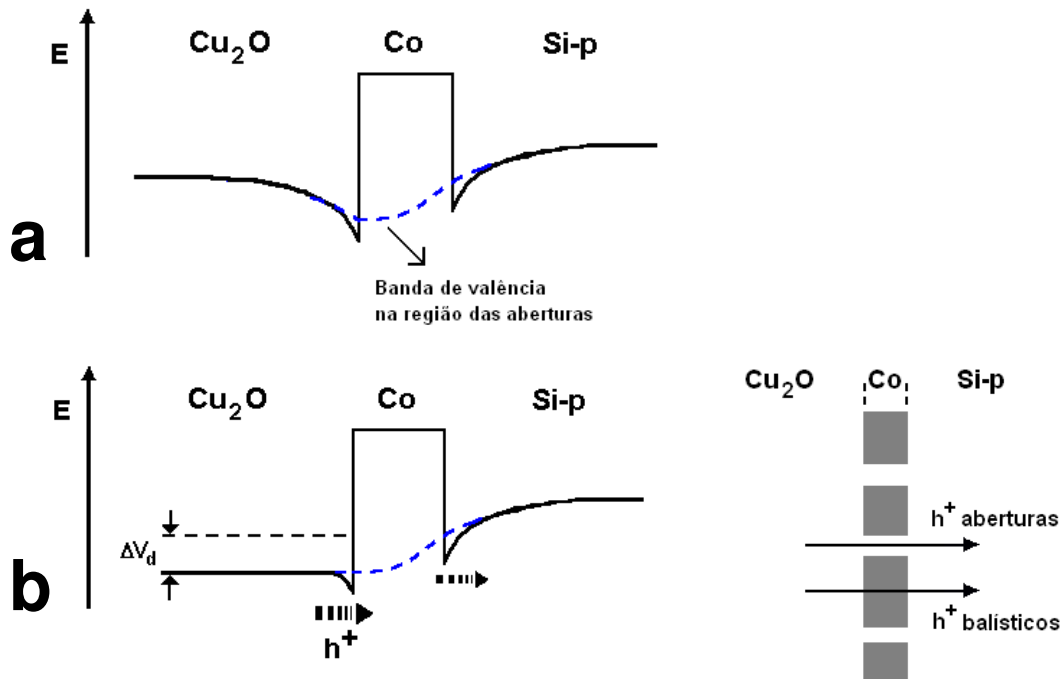


Figura 4.50: Diagramas de energia propostos para explicar o funcionamento do transistor eletrodepositado, sem polarização (a) e com polarização (b). h^+ simboliza os buracos. Ao lado está uma representação da injeção de buracos através das duas bandas de valência representadas no diagrama.

A atividade de polarização dos spins dos buracos injetados depende da interação destes portadores com a base magnética, que vai ocorrer preferencialmente com os buracos balisticamente emitidos através do filme metálico. Desta forma, o dispositivo onde existe baixa densidade de aberturas na base define um potencial transistor spintrônico, que no caso das estruturas estudadas nesta tese são aqueles dispositivos que apresentam baixo ganho de corrente em base comum.

A relativamente alta resistência das camadas de Cu_2O dificulta a observação de ganho de corrente em emissor comum, deslocando a voltagem

de operação para tensões $V_{Si} - V_{Cu_2O}$ mais negativas que -1,0 V. Preparar camadas semicondutoras que forneçam junções Schottky mais rápidas é decisivo para determinar dispositivos que se encontrem polarizados em voltagens de operação mais próximas de 0 V. Isto pode ser verificado com espessuras menores do óxido, ou através da troca do contato elétrico do emissor com o terminal de medida. Neste trabalho, este contato foi realizado com cola carbono, que é relativamente bastante resistiva.

5 Conclusão

A eletrodeposição de óxido de cobre na composição de Cu_2O com propriedades típicas de semicondutor tipo p permitiram o desenvolvimento de um transistor de base metálica baseado no transporte de buracos. Pela primeira vez este tipo de comportamento é observado em estruturas elaboradas com materiais inorgânicos e por eletrodeposição. O funcionamento do transistor eletrodepositado é fortemente dependente de características da base metálica e do óxido emissor, funcionando mais próximo de um transistor de base permeável. Entretanto, algumas características de transistor de base metálica foram encontradas em dispositivos com base menos espessa, quando exibe ganho de corrente em base comum próximo de zero.

A dificuldade na interpretação das medidas elétricas no dispositivo desviou muitas vezes o foco do trabalho, ocasionando, por exemplo, em alterações do arranjo experimental. A dependência das propriedades do transistor com a espessura da base indica que a permeabilidade do dispositivo pode ser controlada através do mecanismo de crescimento da base metálica, altamente influenciado por fatores como a concentração do eletrólito utilizado na deposição. Características do óxido semicondutor utilizado como emissor também influenciam na performance do dispositivo. Fatores ligados à resistência elétrica deste elemento e instabilidade das propriedades semicondutoras da interface dificultaram a observação de ganhos de corrente na configuração emissor comum, imprescindível na caracterização completa do transistor.

O dispositivo descrito nesta tese foi montado pela eletrodeposição de Co e de Cu_2O , fato que também constitui em uma inovação, sustentando ainda mais a eletrodeposição como técnica alternativa na produção de camadas de qualidade, com possibilidade de aplicação em dispositivos semicondutores. Dentre os resultados mais importantes deste trabalho, talvez o mais promissor seja a verificação da polarização de spin da corrente, observada quando aplicado campo magnético, que direciona o dispositivo em uma área de relevância tecnológica direta, que é a spintrônica.

Estas conclusões principais impulsionam e, principalmente, direcionam a continuidade da pesquisa neste tema.

6 Propostas para trabalhos futuros

O resultado do trabalho descrito nesta tese direcionou boa parte da pesquisa realizada no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies, fornecendo um tema fértil de propostas para prosseguimento. O tema transistores de base metálica possui inúmeras variações, podendo ser utilizados outros materiais na sua composição. Atualmente existem vários óxidos semicondutores, tanto tipo n quanto tipo p, com eletrólito já estudado na literatura (ZnO, Fe₃O₄, V₂O₅, AgO). Da mesma forma, há a possibilidade de utilização de materiais orgânicos que possuem propriedades semicondutoras, ou até mesmo condutoras, como componentes alternativos.

O transistor eletrodepositado apresentado nesta tese necessita de estudos adicionais. As propriedades de polarização de spin podem ser melhoradas na obtenção de dispositivos que injetem buracos balisticamente na base. Esta propriedade pode ser alcançada com ganhos de corrente maiores quando encontrada a situação em que a base metálica for livre de aberturas. A eletrodeposição do metal da base mostrou ser determinante na permeabilidade do dispositivo, e pode ser controlada através das inúmeras variáveis do processo, que envolvem a composição do eletrólito, a temperatura e as condições de deposição.

Ainda na produção do transistor por eletrodeposição, o estudo da junção de emissor proporciona estudos adicionais. As propriedades semicondutoras do Cu₂O se mostraram dependentes das condições de deposição, de modo que é possível otimizar este depósito em termos de uma menor resistência e da formação da barreira Schottky reproduzível, confiável e estável. Condições como pH, temperatura e concentração do eletrólito, potencial de deposição, entre outros, preparam depósitos diversificadamente e podem ser utilizados na otimização do dispositivo. Este estudo pode encontrar dispositivos com altos ganhos de corrente, em base comum e emissor comum, melhorando a performance do dispositivo spintrônico.

7 Referências

- 1 K. K. Ng, *Complete Guide to Semiconductor Devices*, 2nd edition, IEEE Press, John Wiley & Sons Publication, 2002.
- 2 L. J. Guo, E. Leobandung, S. Y. Chou, *Science* **275** 649 (1997).
- 3 R. Jansen, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36** R289 (2003).
- 4 M. Ziese, M. J. Thornton (Editores), *Spin Electronics*, Springer, 2001.
- 5 M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61** 2472 (1988).
- 6 J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Physical Review Letters* **74** 3273 (1995).
- 7 N. Garcia, M. Muñoz, Y.-W. Zhao, *Physical Review Letters* **82** 2923 (1999).
- 8 W. F. Egelhoff, L. Gan, H. Etedgui, Y. Kadmon, C. J. Powell, P. J. Chen, A. J. Shapiro, R. D. McMichael, J. J. Mallett, T. P. Moffat, M. D. Stiles, E. B. Svedberg, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **287** 496 (2005).
- 9 S.-Y Fujimoto, K.-I Nakayama, M. Yokoyama, *Applied Physics Letters* **87** 133503 (2005).
- 10 K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Honono, *Science* **300** 1269 (2003).
- 11 R. L. Hoffmann, B. J. Norris, J. F. Wager, *Applied Physics Letters* **82** 733 (2003).
- 12 A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Physica Status Solidi A* **173** 73 (1999).
- 13 M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A. A. Pasa, *Surface Science* **537** 95 (2003).
- 14 J. A. Switzer, R. Liu, E. W. Bohannon, F. Ernst, *Journal of Physical Chemistry B* **106** 12369 (2002).
- 15 R. G. Delatorre, M. L. Sartorelli, A. Q. Schervenski, S. Güths, A. A. Pasa, *Journal*

- of Applied Physics **93** 6154 (2003).
- 16 R. C. da Silva, M. L. Sartorelli, M. Sardela, A. A. Pasa, *Physica Status Solidi A* **187** 85 (2001).
 - 17 R. Liu, A. A. Vertegel, E. W. Bohannon, T. A. Sorenson, J. A. Switzer, *Chemistry of Materials* **13** 508 (2001).
 - 18 T. A. Sorenson, S. A. Morton, G. Dan Waddil, J. A. Switzer, *Journal of the American Chemistry Society* **124** 7604 (2002).
 - 19 L. C. Olsen, R. C. Bohara, M. W. Urie, *Applied Physics Letters* **34** (1) 47 (1979).
 - 20 A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanti, *Applied Physics Letters* **88** 163502 (2006).
 - 21 L. O. Grondahl, *Review of Modern Physics* **5** 141 (1933).
 - 22 Y. Watanabe, K. Kudo, *Applied Physics Letters* **87** 223505 (2005).
 - 23 Y.-C. Chao, S.-L. Yang, H.-F. Meng, S.-F. Horng, *Applied Physics Letters* **87** 253508 (2005).
 - 24 J. Wöllenstein, J. A. Plaza, C. Canè, Y. Min, H. Böttner, H. I. Tuller, *Sensors and Actuators B* **93** 350 (2003).
 - 25 E. H. Rhoderick, *Metal – semiconductor Contacts*, Oxford University Press, 1978.
 - 26 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition, Wiley, New York, 1981.
 - 27 S. Ishizuka, S. Kato, Y. Okamoto, K. Akimoto, *Applied Physics Letters* **80** 950 (2002).
 - 28 N. Serin, T. Serin, *Semiconductor Science and Technology* **17** 1162 (2002).
 - 29 A. O. Musa, T. Akomolafe, M. J. Carter, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **51** 305 (1998).
 - 30 H. Tanaka, T. Shimakawa, T. Miyata, H. Sato, T. Minami, *Thin Solid Films* **469-470** 80 (2004).
 - 31 D. K. Zhang, Y. C. Liu, Y. L. Liu, H. Yang, *Physica B* **351** 178 (2004).

- 32 A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Applied Physics Letters **88** 163502 (2006).
- 33 J. Wagner, Science **300** 1245 (2003).
- 34 K. Arshak, O. Korostynska, Sensors and Actuators A **113** 307 (2004).
- 35 Y. Tsur, I. Riess, Physical Review B **60** 8138 (1999).
- 36 C. Carel, M. Mouallem-Bahout, J. Gaudé, Solid State Ionics **117** 47 (1999).
- 37 O. Porat, I. Riess, Solid State Ionics **81** 29 (1995).
- 38 F. Wright, J. S. Nelson, Journal of Applied Physics **92** 5849 (2002).
- 39 A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, X. Mathew, Thin Solid Films **288** 69 (1996).
- 40 A. E. Rakhshani, Journal of Applied Physics **69** (4) 2365 (1991).
- 41 D. E. Eastman, Physical Review B – Solid State **2** 1 (1970).
- 42 C. R. Crowell, S. M. Sze, Physical Review Letters **15** 659 (1965).
- 43 S. M Sze, C. R. Crowell, G. P. Carey, E. E. LaBate, Journal of Applied Physics **37** 2690 (1966).
- 44 C. R. Crowell, S. M. Sze, Journal of Applied Physics **37** 2683 (1966).
- 45 P. S. Anil Kumar, R. Jansen, O. M. J. van't Erve, R. Vlutters, P. de Haan, J. C. Lodder, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **214** L1 (2000).
- 46 D. J. Monsma, J. C. Lodder, Th. J. A. Popma, B. Dieny, Physical Review Letters **74** 5260 (1995).
- 47 L. Seligman, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, O. I. Kasyutich, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226 – 230** 752 (2001).

- 48 J. Antula, Journal of Applied Physics **43** 1830 (1971).
- 49 J. C. Pfister, E. Rosencher, K. Belhaddad, A. Poncet, Solid State Electronics **29** 907 (1986).
- 50 E. Rosencher, G. Glastre, G. Vincent, A. Vareille, F. Arnaud D'Avitaya, Electronics Letters **22** 699 (1986).
- 51 E. Rosencher, P. A. Badoz, J. C. Pfister, F. Arnaud D'Avitaya, G. Vincent, S. Delage, Applied Physics Letters **49** 271 (1986).
- 52 J. C. Hensel, A. F. J. Levi, R. T. Tung, J. M. Gibson, Applied Physics Letters **47** 151 (1985).
- 53 R. T. Tung, A. F. J. Levi, J. M. Gibson, Applied Physics Letters **48** 635 (1986)
- 54 J. C. Hensel, Applied Physics Letters **49** 522 (1986).
- 55 M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, Advanced Functional Materials **16** 459 (2006).
- 56 K.-I. Nakayama, S.-Y. Fujimoto, M. Yokoyama, Applied Physics Letters **82** 4584 (2003).
- 57 M. S. Meruvia, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, I. A. Hümmelgen, Applied Physics Letters **84** 3978 (2004).
- 58 E. Haq, T. Banerjee, M. H. Siekman, J. C. Lodder, R. Jansen, Applied Physics Letters **86** 082502 (2005).
- 59 B. G. Park, E. Haq, T. Banerjee, B. C. Min, J. C. Lodder, R. Jansen, Journal of Applied Physics **99** 08S703 (2006).
- 60 T. Banerjee, E. Haq, M. H. Siekman, J. C. Lodder, R. Jansen, Physical Review Letters **94** 027204 (2005).
- 61 G. Oskan, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, Journal of Physics D: Applied Physics **31** 1927 (1998).
- 62 O. I. Kasyutich, W. Schwarzacher, V. M. Fedosyuk, P. A. Laskarzhevskiy, A. I. Masliy, Journal of The Electrochemical Society **147** 2964 (2000).
- 63 P. C. Andricacos, N. Robertson, IBM Journal of Research and Development **42** 671 (1998).
- 64 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and*

- Applications*. John Wiley & Sons, Singapura, 1980.
- 65 Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution*, 340 (1952).
- 66 L. F. O. Martins, Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo – n Monocristalino. Dissertação. Departamento de Física, UFSC. 1996
- 67 S. Roy Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York, 1984.
- 68 Y. L. Kawamura, T. Sakka, Y. H. Ogata, *Journal of the Electrochemical Society* **152** (2005) C701.
- 69 Y. Zhou, J. A. Switzer, *Scripta Materialia* **38** (1998) 1731-1738.
- 70 S. Leopold, *In – situ Studies of Spontaneous Potential Oscillations during Electrochemical Deposition of Copper and Cuprous Oxide*. Tese, University of Uppsala, Suécia, 2003
- 71 J. A. Switzer, E. W. Bohannon, T. D. Golden, C. –J. Hung, L. –Y Huang, M. Shumsky, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **451** (1997) 283-288.
- 72 T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. Vanderwerf, R. A. Van Leeuwen, J. A. Switzer, *Chemistry of Materials* **8** (1996) 2499-2504.
- 73 A. P. Chatterjee, A. K. Mukhopadhyay, A. K. Chakraborty, R. N. Sasmal, S. K. Lahiri, *Materials Letters* **11** (1991) 358-362.
- 74 T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, S. Rajendran, M. Jayachandran, m. J. Chockalingam, *Journal of Crystal Growth* **216** (2000) 304-310.
- 75 J. Lee, Y. Tak, *Electrochemical and Solid-State Letters* **3** (2000) 69-72.
- 76 R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, *Thin Solid Films* **500** 241 (2006).
- 77 J. A. Switzer, B. M. Maune, E. R. Raub, E. W. Bohannon, *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 395-398.
- 78 M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman, A. A. Pasa, *Journal of The Electrochemical Society* **149** (2002) C274
- 79 M. L. Munford, L. Seligman, M. L. Sartorelli, E. Voltolini, L. F. O. Martins, W. Schwarzacher, A. A. Pasa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226**

- (2001) 1613.
- 80 P. C. T. D'Ajello, M. L. Munford, A. A. Pasa, Z. G. Kipervaser, *Journal of Chemical Physics* **111** (1999) 4267.
- 81 A. Spiegel, L. Staemmler, M. Döbelli, P. Schmuki, *Journal of The Electrochemical Society* **149** (2002) C432.
- 82 C. Scheck, Y. K. Liu, P. Evans, R. Schad, A. Bowers, G. Zangari, J. R. Williams, T. F. Issacs-Smith, *Physical Review B* **69** (2004) 035334.
- 83 B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochimica Acta* **28** (1983) 879.
- 84 Liu et al., *Semiconductor Science and Technology* **20** (2005).
- 85 E. W. Bohannan, M. G. Shumsky, J. A. Switzer, *Chemistry of Materials* **11** 2289 (1999).
- 86 R. Liu, F. Oba, E. W. Bohannan, F. Ernst, J. A. Switzer, *Chemistry of Materials* **15** 4882 (2003).
- 87 T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, S. Rajendran, P. J. Sebastian, *Semiconductor Science and Technology* **17** 565 (2002).
- 88 H. Y. H. Chan, C. G. Takoudis, M. J. Weaver, *Journal of Physical Chemistry B* **103** 357 (1999).
- 89 F. Texier, L. Servant, J. L. Bruneel, F. Argoul, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **446** 189 (1998).
- 90 Z. H. Gan, G. Q. Yu, B. K. Tay, C. M. Tan, Z. W. Zhao, Y. Q. Fu, *Journal of Physics D: Applied Physics* **37** 81 (2004).
- 91 Y. S. Gong, C. Lee, C. K. Yang, *Journal of Applied Physics* **77** 5422 (1995).
- 92 M. O. Aboelfotoh, B. G. Svensson, *Semiconductor Science and Technology* **6** 647 (1991).
- 93 G. Oskan, P. Searson, *Surface Science* **446** 103 (2000).
- 94 E. S. Ikada, S. K. Adjepong, *Journal of Physics D* **21** 1516 (1988).
- 95 Y. Zhou, J. A. Switzer, *Scripta Materialia* **38** 1731 (1998).

- 96 D. J. O'Connor, B. A. Sexton, R. S. C. Smart, *Surface Analysis Methods in Materials Science*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- 97 G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber; *Physical Review Letters* **56** 930 (1986).
- 98 I. P Herman, *Optical Diagnostics for Thin Film Processing*, Academic Press, New York, 1996.
- 99 W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, London, 1998.
- 100 L. R. Doolittle, *Nuclear Instrumentation Methods* **B9** 344 (1985).
- 101 B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
- 102 B. L. Smith, E. H. Rhodderick, *Solid-State Electronics* **14** 71 (1971).
- 103 J. P. Sullivan, R. T. Tung, D. J. Eaglesham, F. Schrey, W. R. Graham, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **11** 1564 (1993).
- 104 W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, 2^a edição, Berlin, 1995.
- 105 J.-H. Ku, R. J. Nemanich, *Applied Surface Science* **104/105** 262 (1996).

8 Anexo

Analisando o transistor em configuração base – comum, como na Figura A1, na condição transistor polarizado, ou seja, onde a tensão V_{CB} entre base e coletor é fixa e esta interface está reversamente polarizada.

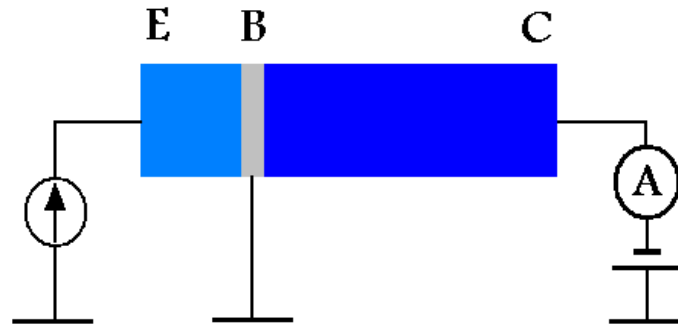


Figura A1: Transistor em configuração base – comum.

Na condição de transistor polarizado:

$$dI_C = \alpha \cdot dI_E \Big|_{V_{CB}}$$

Sabendo que $I_E = I_C + I_B$

$$dI_C = \alpha \cdot (dI_C + dI_B) \Big|_{V_{BC}}$$

$$dI_C = \frac{\alpha}{1 - \alpha} dI_B$$

E com a equação diferencial para I_C

$$dI_C = \left(\frac{\partial I_C}{\partial V_{BE}} \right) dV_{BE} + \left(\frac{\partial I_C}{\partial V_{CB}} \right) dV_{CB} \quad \text{A1.a}$$

Aplicada a condição de $V_{BC} = \text{constante}$ encontra-se a relação A1.b.

$$\left(\frac{\partial I_C}{\partial V_{BE}}\right)dV_{BE} = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)dI_B \quad \text{A1.b}$$

Analisando o transistor em configuração emissor – comum, como na Figura A2, que na condição polarizada está com a tensão V_{CE} mantida fixa.

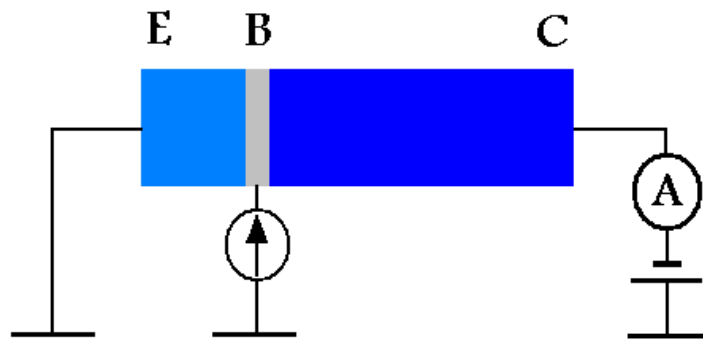


Figura A2: Transistor em configuração emissor – comum.

Na condição de transistor polarizado

$$dI_C = \beta.dI_B \Big|_{V_{CE}}$$

Sabendo que $V_{CE} = V_{BE} + V_{CB}$, e através da equação diferencial A1.a se encontra facilmente a relação A1.c

$$\left(\frac{\partial I_C}{\partial V_{BE}} + \frac{\partial I_C}{\partial V_{BC}}\right)dV_{BE} = \beta.dI_B \quad \text{A1.c}$$

A partir das equações A1.b e A1.c chega-se através de uma operação simples à equação que foi numerada como 4.2, na seção de resultados.

$$\beta = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \left(1 + \frac{\partial I_c / \partial V_{BC}}{\partial I_c / \partial V_{BE}} \right)$$

A1.d