

Vagner Stenger

Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de
Óxido de Cobre

Florianópolis
2008

RUGOSIDADE SUPERFICIAL DE CAMADAS ELETRODEPOSITADAS
DE ÓXIDO DE COBRE

VAGNER STENGER

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROF. CARLOS AUGUSTO SILVA DE OLIVEIRA, DR. SC.
Departamento de Eng. Mecânica – UFSC
Coordenador do PGMAT

PROF. ANDRÉ AVELINO PASA, DR.
Departamento de Física – UFSC
Orientador

BANCA EXAMINADORA

PROF. ALOÍSIO NELMO KLEIN, DR. ING.
Departamento de Eng. Mecânica – UFSC
Presidente

PROF. ALEXANDRE LAGO, DR. RER. NAT.
Departamento de Eng. Mecânica – UFSC
Membro

PROF. ALEXANDRE DA CAS VIEGAS, DR.
Departamento de Física – UFSC
Membro

Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Mecânica

Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de
Cobre

Vagner Stenger
Mestrando

André Avelino Pasa
Orientador

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis
Dezembro de 2008

Quando você para de brincar de mexer
Você envelhece.

Jorge Ben Jor – Mexe Mexe

Agradecimentos

Neste espaço quero agradecer às pessoas que de alguma maneira participaram positivamente na realização deste projeto.

Em primeiro lugar, e sempre, aos meus pais Nelcio José Stenger e Alvina Deretti Stenger pela confiança, pelo interesse, pelo inesgotável apoio e insubstituível amor de pai e mãe. A minha irmã Daniele Stenger Wulff, também pelo interesse, incentivo e carinho sempre manifestado. Família, muito obrigado.

Ao Prof. Dr. André Avelino Pasa, que atuando com um orientador ideal não economizou nos “puxões de orelha” ou elogios, nas horas certas. E também pela amizade não só manifestada em momentos de alegria, mas também como esforço e compreensão em momentos difíceis e delicados.

Ao Dr. Rafael Gallina Delatorre, pelos incontáveis conhecimentos transmitidos em uma co-orientação informal e pela amizade.

Ao Prof. Walther Schwarzacher, Grupo de Microestruturas, Universidade de Bristol, Inglaterra e à doutoranda Manon Lafouresse, pelas discussões a respeito da técnica de Scaling e realização das medidas de Difratometria de Raios-X.

Ao Prof. Dr. Alexandre Lago do LABMAT, e aos alunos de doutorado Roberto Marchiori e Leonardo Biasi, por toda a atenção imprescindível durante as medidas de espectroscopia Raman.

Ao doutorando Vinícius Cláudio Zoldan “Borda”, e mestrando Ricardo Zandonay “Zando”, pela obtenção das imagens de AFM, pelas inúmeras discussões técnicas, científicas, políticas, econômicas e até algumas fora do contexto deste trabalho. Enfim, pela amizade dentro e fora do laboratório.

Aos cientistas do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies: Renê, Dorico, Christian, Clodoaldo, Joaquim, Alexandre, Joãozinho por fazerem deste laboratório um lugar emocionante e formarem um grupo animado.

Aos amigos bacharéis em Física da UFSC: Marlon Gordinho, Marcelo Japonês, Anderson Psicopata, Clebson Enxaqueca, Germano Maionese, Everton Careca pela companhia agradável e cômica durante mais de seis anos de permanência na universidade.

A todos os amigos e amigas de Jaraguá do Sul. Às mulheres, solteiras, que embelezaram e perfumaram o ambiente. Em especial à galera da Patronagem: Juliano, Master, João, Sapo, Gu, Celo, Vilsu, Gui, Morotti, Michel, Marca, Juberça que em algum momento mereceram minha fiel amizade. Valeu Galera.

À coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela oportunidade.

Ao suporte financeiro fornecido pelo CNPq.

Índice

Resumo	9
Abstract	10
1. Introdução	11
2. Revisão Bibliográfica	13
2.1 Semicondutores	14
2.1.1 Semicondutores Intrínsecos	15
2.1.2 Semicondutores Extrínsecos	17
2.1.3 Óxidos Semicondutores	19
2.2 Dispositivos Semicondutores	20
2.2.1 Transistores de Base Metálica	22
2.2.2 Transistores de Válvula de Spin	23
2.2.3 Transistores de Base Permeável	24
2.3 Eletrodeposição	26
2.3.1 Mecanismos de Eletrodeposição	27
2.3.2 Métodos de Eletrodeposição	29
2.3.3 Eletrodeposição Potenciostática	30
2.3.4 Eletrodeposição de Óxido de Cobre	34
2.4 Teoria de Invariância por Escala	35
2.4.1 Modos de Invariância por Escala	37
2.4.2 Obtenção das Imagens	41
3. Procedimento Experimental	43
3.1 Eletroquímica	44
3.1.1 Eletrodo de Trabalho	44
3.1.2 Eletrólito	46
3.1.3 Célula Eletroquímica	47
3.2 Técnicas de Caracterização	47
3.2.1 Microscopia de Força Atômica	48
3.2.2 Espectroscopia Raman	49
3.2.3 Difractometria de Raios-X	50
4. Resultados e Discussões	53

4.1 Voltamogramas e Transientes	54
4.2 Espectroscopia Raman	61
4.3 Difractometria de Raios-X	64
4.4 Scaling	68
4.4.1 Análise das Imagens de AFM pela teoria de Invariância por Escala	71
5. Considerações Finais	79
6. Conclusão	80
7 Referências Bibliográficas	82

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a eletrodeposição de filmes finos de óxido de cobre sobre diferentes substratos bem como a evolução da rugosidade dos depósitos para aplicações futuras em dispositivos eletrônicos. Devido à alta qualidade dos contatos elétricos exigida e as diversas junções entre materiais que podem ser formadas, a presente investigação é de extrema importância para o emprego do Cu_2O nas aplicações citadas acima.

Os filmes finos de Cu_2O foram obtidos com a técnica de eletrodeposição potencioestática, para uma solução eletrolítica contendo 0,4 M CuSO_4 (sulfato de cobre), 3,0 M $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (ácido láctico) e 5,0 M NaOH (hidróxido de sódio). O pH desta solução foi mantido em um valor próximo a 10, para que fosse possível atingir uma concentração de vacâncias de cobre que deixam o material semiconductor com condução característica do tipo p.

A investigação das amostras deu-se a partir da confirmação do material depositado ser o óxido de cobre do tipo I, ou seja, Cu_2O ao invés de CuO . Os dados que levam a esta confirmação foram obtidos analisando as amostras com técnicas que permitissem extrair informações físicas e químicas dos depósitos, como: Difractometria de Raios X e Espectroscopia Raman. Quanto à evolução da rugosidade das amostras, a Teoria de Invariância por Escala (“Scaling”) foi aplicada em imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica. Os filmes foram crescidos sobre três diferentes substratos, Si tipo n e p (com alta densidade de dopantes) e níquel (evaporado sobre Si_n).

Os resultados desta investigação mostraram que o material contém em sua maior parte Cu_2O com orientação preferencial na direção [200], conforme observado por difratometria de raios-X. Espectros Raman também apresentaram a fase CuO , possivelmente com estrutura amorfa (picos largos) e em menor quantidade (picos de baixa intensidade). Para o estudo da evolução da topografia superficial das camadas depositadas foram observados baixos valores de rugosidade evoluindo com a espessura e a mudança de regime de escalonamento anômolo para o normal, com o aumento da condutividade do substrato.

Abstract

The objective of this work is to study the electrodeposition of thin films of copper oxide on different substrates and its roughness evolution, for future applications in electronic devices. Due to the high quality of the electric contacts required, and the various junctions than can be formed with different materials, the current investigation is extremely important for the future use of copper oxide in electronic devices.

The Cu_2O thin films were obtained by potentiostatic electrodeposition, with an electrolyte solution containing 0.4 M CuSO_4 (copper sulfate), 3.0 M $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (lactic acid) and 5.0 M NaOH (sodium hydroxide). The pH of the solution was kept close to 10, in order to reach copper vacancy concentrations typical of p-type semiconductors.

The investigation started by confirming that the electrodeposited material was type I copper oxide, i. e. cuprous oxide. The data that allowed this confirmation were obtained through analyzing the samples with experimental techniques that allows the determination of the physical and chemical properties, such as X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy. Regarding the roughness evolution of the deposits, scaling theory was applied to describe the time and length dependent roughness obtained from Atomic Force Microscopy images. Films were grown in three different substrates, silicon n type and silicon p type with high doping density, and nickel (evaporated on silicon n type).

The results of this investigation show that the material consists mostly of Cu_2O with preferential orientation in the direction [200], as observed by X-ray diffractometry. Raman spectra also showed the presence of the CuO phase, possible by in amorphous state, with broad and low intensity peaks. Concerning the surface evolution of the samples, low roughness values that increase with thickness and scaling regime going from anomalous to normal were observed with the increase of the substrate conductivity.

1 Introdução

Esta dissertação tem como objetivo principal obter filmes finos de óxido de cobre do tipo I (Cu_2O) por meio da técnica de eletrodeposição, confirmar a fase do óxido depositada e a partir daí estudar a evolução da rugosidade com o crescimento da espessura dos filmes.

O óxido cuproso é um material cerâmico com comportamento semicondutor do tipo p, e valor de gap em 2,3 eV [1]. A particularidade de ser fotovoltaico o tornou um material alvo de estudos na década de 1980. Buscava-se fabricar células solares com eficiência que pudesse alcançar 20%, no entanto os valores obtidos não foram superiores a 2% [2]. A dificuldade de obtenção de junções de qualidade e a falta de entendimento das propriedades semicondutoras deste material podem ter contribuído significativamente para os baixos valores de eficiência observados [3]. Na atualidade, estudos no sentido de compreender a influência dos defeitos puntiformes (vacâncias) sobre as propriedades semicondutoras e de buscar formas de controlar o processo de criação destes defeitos (dopagem), vêm sendo realizados para uma adequada descrição das características óticas e eletrônicas do óxido de cobre I [4, 5-11]. Estas características combinadas à possibilidade de obtenção dos filmes pela técnica de eletrodeposição, de baixo custo e de fácil implementação, tornam este material interessante para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

Os dispositivos eletrônicos tiveram seu desenvolvimento totalmente relacionado à investigação e ao emprego dos materiais semicondutores em suas estruturas. Estudos iniciais ligados ao comportamento elétrico de junções entre metais e semicondutores deram origem ao dispositivo que iniciou a era da microeletrônica, o transistor. Desde então, transistores e novos dispositivos com características distintas surgiram a partir do uso de semicondutores dos mais variados tipos, sejam eles óxidos de metais de transição ou os semicondutores poliméricos. O material de interesse deste trabalho, um óxido semicondutor, já foi empregado com sucesso como emissor em um dispositivo do tipo transistor de base metálica, inclusive sendo o autor desta dissertação de mestrado co-autor em um dos trabalhos [12, 13].

A técnica de eletrodeposição, responsável pelo crescimento do óxido cuproso, é bem conhecida no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies e se mostrou eficaz para o crescimento de filmes finos em dispositivos, pois garante depósitos com boa qualidade (baixa rugosidade, homogeneidade, e aderência) favorecendo a obtenção de junções confiáveis [14], além do seu baixo custo de produção [15]. Desta forma, filmes finos de Cu_2O com diversas

espessuras foram crescidos sobre diferentes substratos a fim de avaliar a rugosidade, bem como sua evolução com o crescimento da camada. Este tipo de estudo é de interesse tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico, pois permite a descrição do processo de crescimento e a determinação de regimes adequados de crescimento para obtenção de camadas apropriadas para aplicação em dispositivos eletrônicos.

A presente dissertação está dividida em três partes principais. A primeira delas apresenta uma revisão bibliográfica dos temas mais importantes aqui citados, como: o que são e como funcionam os materiais semicondutores; como surgiram e alguns tipos de dispositivos semicondutores; a eletrodeposição e seus mecanismos e a apresentação da teoria de invariância por escala. Na segunda parte o procedimento experimental é detalhado: preparação da célula eletroquímica com os eletrodos de trabalho e eletrólito; funcionamento das técnicas de caracterização e suas funções. Após, na terceira parte os resultados são apresentados, relacionados com dados da bibliografia e discutidos. Finalizando, uma conclusão de todo o trabalho é apresentada.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Semicondutores

Com relação à condução elétrica dos materiais, a convenção clássica os divide em isolantes, condutores e semicondutores. Como os sólidos são formados por níveis de energia distribuídos em bandas, estas por sua vez divididas em banda de valência e banda de condução, separadas pelo gap (região proibida). O que irá definir a condutividade de cada material é a ocupação parcial ou total (com portadores de carga) destas bandas [16]. Por exemplo: para o caso de um condutor, teremos o preenchimento parcial dos estados ocupados da banda de condução, enquanto que, no isolante teremos ocupação total dos níveis de energia localizados dentro da banda de valência. A Figura 2.1 mostra uma representação da ocupação das bandas em um isolante e condutor. A linha tracejada representa a localização do nível de Fermi (E_F), nível a partir do qual não existem estados ocupados a uma temperatura $T = 0$ K. E E_{gap} representa a energia do gap, maior nos isolantes do que em semicondutores.

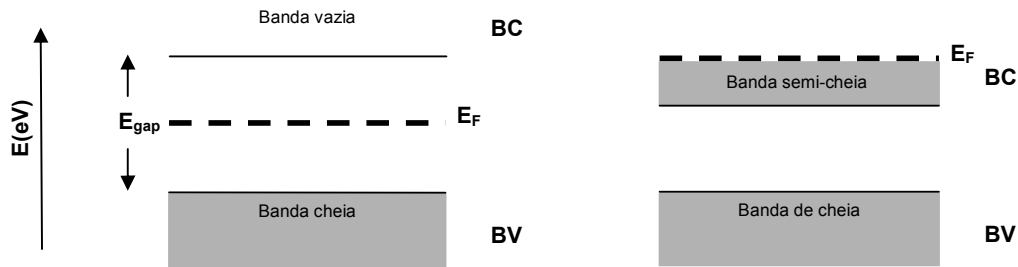


Figura 2.1: bandas ocupadas em um isolante (a) e em um condutor (b). Áreas sombreadas representam as faixas de energia ocupadas nas bandas de valência (BV) e de condução (BC).

Um sólido pode se comportar como isolante a temperatura $T = 0$ K, tendo todos os estados da banda de valência ocupados, mas alterar sua condutividade com aumento da temperatura. Quando isso acontece os elétrons desta banda ganham energia e podem saltar para níveis adjacentes localizados na banda de condução. Esta migração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução irá depender da quantidade de energia fornecida aos elétrons e também da energia que separa as duas bandas mencionadas (gap). Ou seja, somente

ocorrerá a transição da banda de valência para a banda de condução se os elétrons receberem uma quantidade de energia igual ou superior a energia do gap [17].

Após ocorrer uma transferência, os elétrons que saíram da banda de valência deixam, em suas posições, estados que se comportam como partículas portadoras de carga elétrica positiva, conhecidos como buracos. Tanto os elétrons na banda de condução, quanto os buracos na banda de valência podem gerar correntes elétricas quando submetidos a ação de um campo elétrico externo [16]. Logo, a condução do material irá depender da quantidade de elétrons que irão transpor a energia do gap, sendo que, este número será tão maior quanto maior for a temperatura e quanto menor for a energia de separação entre as bandas, conforme descrito anteriormente.

Os materiais que se comportam como isolantes a temperatura $T = 0 \text{ K}$ e que por apresentarem um baixo valor de energia de gap, $E_g \sim 2 \text{ eV}$, passando a conduzir significativamente com o aumento da temperatura, são chamados de semicondutores.

2.1.1 Semicondutores Intrínsecos

Semicondutores são muito empregados na indústria eletrônica, mas apresentam uma subdivisão que os distingue consideravelmente em relação a sua aplicação como um dispositivo. Os semicondutores podem ser classificados em intrínsecos e extrínsecos. O semicondutor é dito intrínseco quando é puro, ou seja, não foi submetido a processos de dopagem para aumentar a condutividade elétrica. Como o determinante para a condutividade do semicondutor é o número de portadores que migram da banda de valência para a de condução e este número depende exponencialmente da temperatura, o semicondutor do tipo intrínseco tem seu uso limitado a poucos dispositivos. Semicondutores intrínsecos bem conhecidos são silício, germânio e arseneto de gálio (GaAs), com energias de gap de 1,12 eV, 0,66 eV e 1,43 eV, respectivamente [16]. A Figura 2.2 mostra a variação da concentração dos portadores com a temperatura para os três semicondutores citados acima.

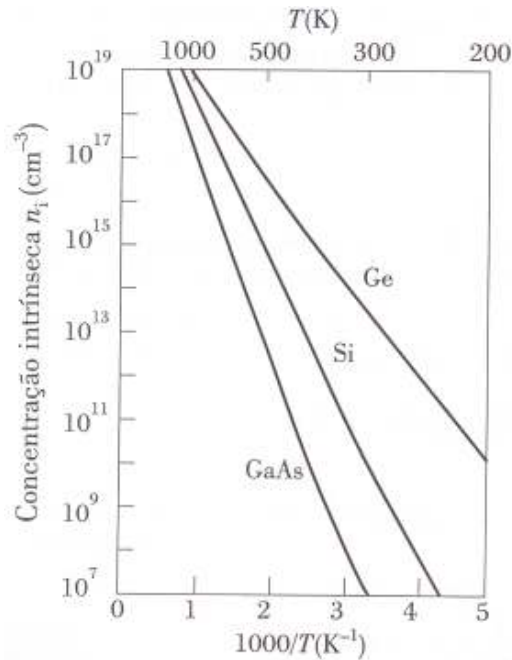


Figura 2.2: Variação da concentração de portadores com a temperatura em semicondutor intrínseco de Ge, Si e GaAs [16].

Existem vários processos para excitar os elétrons da banda de condução e os levar até a banda de valência. O mais familiar é através da excitação térmica, porém podemos ter também um processo dominado por absorção de fótons, onde um fóton com energia $\hbar\omega$ é absorvido pelo semicondutor e fornece a energia necessária para um elétron subir da banda de valência para a de condução. Independente do processo empregado para a excitação eletrônica, ele ocorre por geração de pares elétron-buraco e de forma dinâmica. Ou seja, na mesma taxa em que elétrons são levados para a banda de condução e buracos são criados na banda de valência, ocorre uma recombinação destes pares.

Desta maneira, podemos afirmar que o número de portadores de carga negativa (n) e número de portadores de carga positiva (p) são iguais entre si, e resultam na concentração total de portadores no semicondutor intrínseco. Valores típicos de concentração para portadores em semicondutores intrínsecos à temperatura ambiente como os exemplos do silício, germânio e arseneto de gálio estão entre 10^7 e 10^{13} cm^{-3} , enquanto que para metais podem chegar a 10^{22} cm^{-3} .

2.1.2 Semicondutores Extrínsecos

A classe dos semicondutores responsável pelo amplo uso deste material na eletrônica é a dos semicondutores extrínsecos. Um semicondutor é dito extrínseco quando apresenta impurezas em sua rede cristalina. Estas impurezas, também chamadas de dopantes pelo fato de serem introduzidas de forma controlada no cristal com o intuito de aumentar sua condutividade, sem que esta dependa fortemente da temperatura, justificam o emprego dos semicondutores na fabricação de inúmeros dispositivos eletrônicos.

Os dopantes tratam-se de átomos substituintes àqueles da rede cristalina original, que tenham uma camada eletrônica interna semelhante a dos átomos substituídos para que não causem uma perturbação grande no cristal. Dependendo da valência do átomo utilizado na dopagem, o semicondutor poderá ser do tipo n (negativo) ou do tipo p (positivo). Esta característica está relacionada aos portadores majoritários existentes no cristal, elétrons para o tipo n e buracos para o tipo p.

Quando um átomo de fósforo (P), por exemplo, que possui cinco elétrons na camada de valência, é introduzido na rede cristalina de um semicondutor como o silício (Si), apenas quatro dos seus elétrons de valência farão parte da ligação covalente com o Si. O elétron restante estará fracamente ligado ao átomo e poderá ser ionizado a ponto de ficar livre para se movimentar no cristal como se estivesse na banda de condução [16]. Assim, os níveis de energia para os elétrons não ligados da impureza estarão muito próximos, abaixo, da banda de condução [16]. Neste caso, damos o nome de doadores para os dopantes, por fornecem elétrons, e o semicondutor será do tipo n, já que a condução é devida às partículas negativas.

Se, ao invés de átomos com cinco elétrons na camada de valência, forem utilizados aqueles com três elétrons, como o exemplo do boro (B), teremos uma das quatro ligações do Si incompleta. Para satisfazer estas ligações pendentes em níveis de energia pouco acima da banda de valência do cristal, elétrons são incorporados para completar as ligações, deixando buracos na banda de valência. Agora os dopantes são chamados de aceitadores já que promovem a coleta de elétrons, e sendo a condução determinada por buracos na banda de valência, o semicondutor será do tipo p. Este tipo de dopagem implica no surgimento de níveis de energia acima da banda de valência [16].

A Figura 2.3 a seguir representa as configurações do cristal e das bandas de energia para os dois casos citados. Conforme explicações anteriores: no caso (a) átomos de fósforo substituem alguns dos átomos de silício do cristal e formam estados doadores que fornecem

elétrons para a banda de condução. No caso (b) os átomos de silício são substituídos por átomos de boro, deixando estados aceitadores que recebem elétrons da banda de valência.

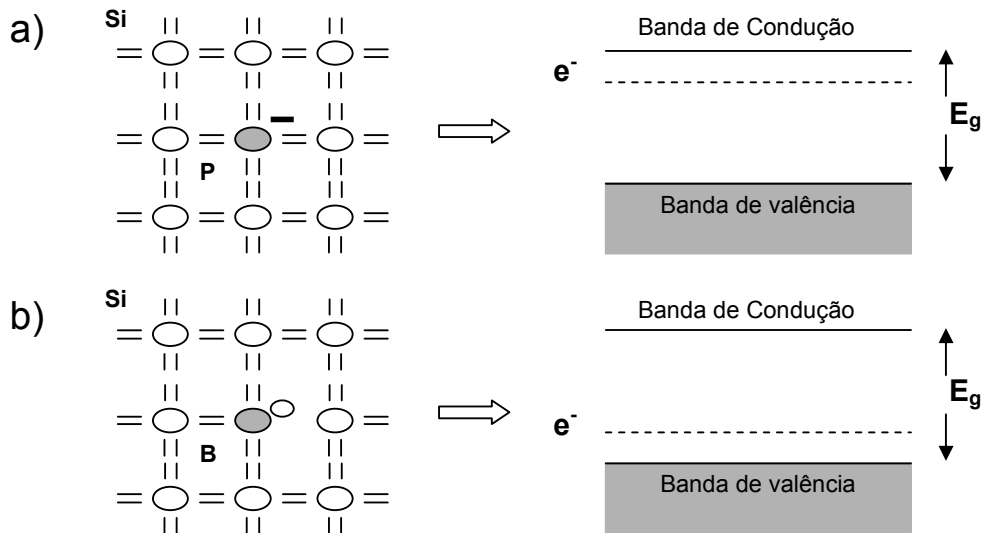


Figura 2.3: modelos esquemáticos da estrutura cristalina de um semicondutor de Si tipo n (a) e tipo p (b) contendo os dopantes fósforo (P) e boro (B), respectivamente. Bem como os níveis de energia (linhas tracejadas) gerados por estas impurezas no gap do semicondutor.

As técnicas mais utilizadas na dopagem de semicondutores são a difusão em alta temperatura e a implantação iônica. No primeiro caso, um gás contendo átomos da impureza a ser introduzida, e o material semicondutor, são aquecidos em forno a uma temperatura entre 400°C e 700°C [16]. Isso faz com que os átomos dopantes presentes no gás penetrem por difusão para o interior do cristal. A desvantagem deste método se deve a falta de definição na fronteira entre o material puro e a sua porção dopada, provocada pelo processo de difusão ativado termicamente. O segundo processo consiste na aceleração de um feixe de íons até energias na faixa de $10 - 100\text{ keV}$ contra o alvo semicondutor. Pela perda de energia gradativa durante a penetração os íons se depositam segundo um perfil gaussiano, preferencialmente sob a forma de intersticiais no interior do material. Etapas posteriores de tratamento térmico incorporam estes elementos à rede colocando-os em posições substitucionais onde atuarão como dopantes. Este é um método alternativo ao primeiro por

permitir o controle da profundidade de implantação dos íons pelo controle da energia de aceleração dos íons.

2.1.3 Óxidos Semicondutores

Iniciada a era da microeletrônica a partir da criação e utilização de dispositivos desta categoria, veio a necessidade de se investigar materiais com melhores propriedades para atuarem nos dispositivos e elevarem seu desempenho. Materiais semicondutores como silício, tiveram grande participação no desenvolvimento de dispositivos semicondutores, principalmente a partir de 1974 [18].

Em geral, a classe dos semicondutores é amplamente pesquisada para aplicações tecnológicas. Materiais compostos, como os óxidos de metais de transição estão entre os primeiros a apresentarem características de contatos retificadores, anos de 1920 a 1940, e ainda despertam interesse para aplicação, como nos supercondutores [19].

A existência dos óxidos metálicos na natureza é vasta e com propriedades diversas. Com relação às características da rede, existem inúmeras estruturas cristalinas e variadas constituições atômicas. Por parte do comportamento eletrônico, podemos ter óxidos com condutividades variando desde as muito baixas, encontradas em isolantes de alto gap, passando pelas típicas de semicondutores e condutores, até àquelas altíssimas suportadas nos supercondutores. Logo, nota-se um potencial interesse na utilização desta classe específica de materiais para produção de dispositivos.

A origem desta diversidade no comportamento eletrônico pode ser explicada pelos defeitos puntiformes da rede e suas propriedades. Um defeito puntiforme é entendido como uma falta local de homogeneidade da rede cristalina, onde átomos da estrutura cristalina são substituídos por elementos dopantes, como acontece nos semicondutores extrínsecos, ou deixam vacantes posições de rede formando defeitos conhecidos como vacâncias e intersticiais [3].

O óxido de cobre (I), Cu_2O , é normalmente um material semicondutor do tipo p. Apesar de não estar esclarecida a natureza dos defeitos puntiformes responsáveis pela condutividade do óxido de cobre [5], os estudos experimentais realizados neste sentido apontam para a existência simultânea de vacâncias com valência simples do átomo de cobre (V_{Cu^-}) [7], átomos intersticiais de oxigênio duplamente carregados (O_i^{2-}) [8], e vacâncias de átomos de cobre neutras (V_{Cu^x}) [6] com a presença de cobre neutro intersticial (Cu_i^x) [9, 10]. Estes

defeitos puntiformes possibilitam que a condução seja dada por elétrons ou buracos. Em estudo realizado por Porat e Riess [5] foi observado através de medidas termoelétricas e de efeito Hall que a condução do Cu_2O sob condições normais de temperatura e pressão é dominada por buracos.

Um estudo recente de Wang e colaboradores indicou que o pH da solução poderia controlar o tipo de condução (n ou p) do óxido de cobre eletrodepositado [11]. Em um trabalho posterior, Wang e Tao provaram ser possível este controle [4]. Neste experimento eles obtiveram duas camadas do material diferenciadas apenas pelo seu tipo de condução. A partir de eletrólito com $\text{pH} = 6.8$ foi obtida uma camada do óxido semicondutor Cu_2O tipo n e para o mesmo eletrólito para pH igual a 11.0, uma do tipo p.

O estudo prévio descrito no parágrafo anterior sugere que o valor do pH da solução pode controlar a quantidade de oxigênio incorporado ao Cu_2O durante a eletrodeposição. Desta forma, um semicondutor do tipo n seria obtido a partir de um eletrólito com pH ácido, que possui pouco oxigênio em solução. Isto dificultaria a incorporação do oxigênio ao depósito durante o processo de crescimento e favoreceria a formação das vacâncias de oxigênio. Para o caso oposto, um elevado valor de pH refere-se a uma solução com muito oxigênio, capaz de popular suficientemente o material e deixar as vacâncias de cobre dominarem [11]. Ao que tudo indica a condução por buracos se deve as vacâncias de cobre, e a condução por elétrons as vacâncias de oxigênio.

2.2 Dispositivos Semicondutores

A importância do uso de materiais semicondutores está no desenvolvimento e aplicação de novos dispositivos. Foi assim que ocorreu com o dispositivo dominante na atual eletrônica, o transistor. Antes da sua criação, o dispositivo que atuava com função semelhante era a válvula triodo. Porém, o triodo passou a ser substituído pelos chamados dispositivos de estado sólido, que seriam os transistores e diodos construídos com semicondutores [16].

O transistor propriamente dito começou a ser desenvolvido a partir de estudos iniciais das propriedades retificadoras de contatos metal/semicondutor. Realizando estudos neste tema, no ano de 1947, os pesquisadores Brattain e Bardeen observaram pela primeira vez a característica de amplificação em suas amostras. Notaram que em contatos retificadores de

germânio com metais, a corrente no diodo semicondutor variava com a passagem de uma corrente através de outro contato metálico próximo ao primeiro. Por esta particularidade de ter uma transcondutância variável, o dispositivo de amplificação foi denominado transistor [16].

Um transistor é basicamente um dispositivo composto por três terminais, que tem por função o controle de sinais elétricos. Atualmente existem dois tipos principais de transistores: o transistor de efeito de campo e o transistor bipolar de junção. Esse segundo é o mais importante de todos os dispositivos semicondutores da atualidade [16]. Fabricado com uso da tecnologia planar (crescimento de camadas dopadas para formar junções sobre o mesmo substrato) o transistor bipolar de junção, ou somente transistor bipolar, é constituído de três camadas semicondutoras de dopagens distintas que resultem em duas junções com polaridades opostas [16]. As camadas são chamadas de emissor, base e coletor, e formam os três terminais do dispositivo. Figura 2.4 apresenta a foto de um transistor comercial e um esquema simbólico da estrutura formada por emissor/base/coletor.

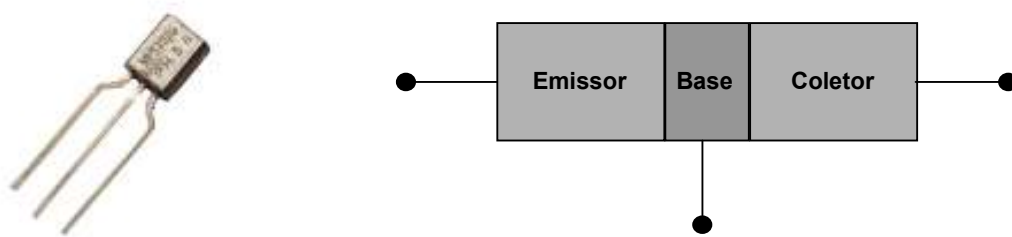


Figura 2.4: foto de um transistor comercial e a representação da estrutura típica com emissor, base e coletor.

O dispositivo inicial sofria problemas com a degradação dos contatos, pela umidade do ar, e também era prejudicado pelo elevado nível de ruídos internos. Cerca de um ano depois de sua criação, o transistor sofreu a primeira evolução. Estudos teóricos de W. Shockley propuseram um transistor construído numa configuração de junção, fazendo com que fosse interessante investir em técnicas de fabricação de transistores, e conseqüentemente tornando-os dispositivos comerciais [16].

Hoje encontramos transistores com diferentes princípios de funcionamento. Aqui será dada atenção a alguns tipos específicos destes dispositivos, justamente por serem possíveis de construir utilizando o material de estudo deste trabalho, conforme mostrado na Figura 2.5.

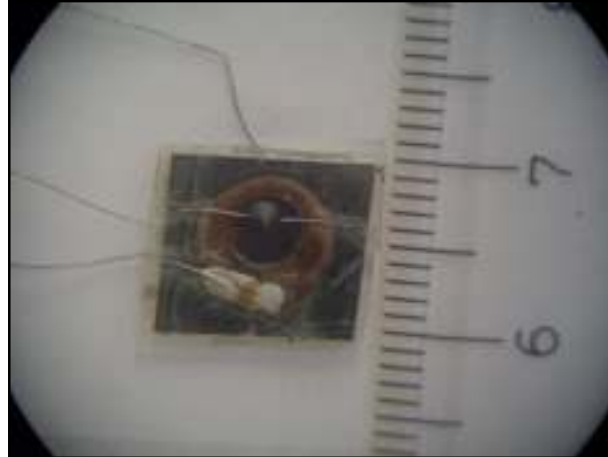


Figura 2.5: Transistor de base metálica fabricado por eletrodeposição de Cu_2O (emissor) e de Co (base) em Si tipo p no trabalho de doutorado intitulado “Transistores de Base Metálica tipo “p” Eletrodepositados”, cujo autor é R. G. Delatorre (Referência 3).

2.2.1 Transistores de Base Metálica

Durante a década de 60, logo após o surgimento da microeletrônica, um tipo especial de transistor ganhou atenção dos estudos da área. Foi nessa época que os transistores de base metálica (TBM) tiveram suas propriedades características desvendadas [20].

Um TBM assemelha-se a um transistor bipolar quanto a seu funcionamento, porém, difere em relação à estrutura do dispositivo. Montado essencialmente com uma camada metálica atuando como eletrodo de base, e semicondutores como emissor e coletor, os TBM's formam assim duas junções Schottky, [21] o que lhes confere a possibilidade de serem empregados como dispositivos de alta frequência [3], sendo esta a sua principal atuação. Como desvantagem mais relevante de um TBM, temos os baixos valores de ganho de corrente, motivados por fatores como o espalhamento dos portadores no metal da base e a interação com fônons do coletor [20].

No início, os TBMs eram fabricados com a técnica de evaporação, o que não lhes conferia junções de qualidade entre metais e semicondutores. Durante as décadas de 70 e 80,

foram fabricadas interfaces com MBE que resultaram em dispositivos com alto ganho de corrente, mas que não foram industrializados devido ao alto custo de fabricação.

Importante destacar que dentre as características de um TBM, as mais importantes estão relacionadas a existências de elétrons/buracos balísticos para a estrutura semiconductor / metal / semiconductor. O que acontece é que elétrons/buracos provindos do semiconductor que atua como emissor, possuem energia mais elevada que a energia do nível de Fermi. Então, estes elétrons/buracos após serem ejetados do emissor para a base se deslocam sem colisões a curtas distâncias e por isso são chamados de elétrons/buracos balísticos. Na Figura 2.6 podemos visualizar a estrutura de um TBM bem como o diagrama de energia formado pelas barreiras Schottky das junções metal / semiconductor com os elétrons balísticos.

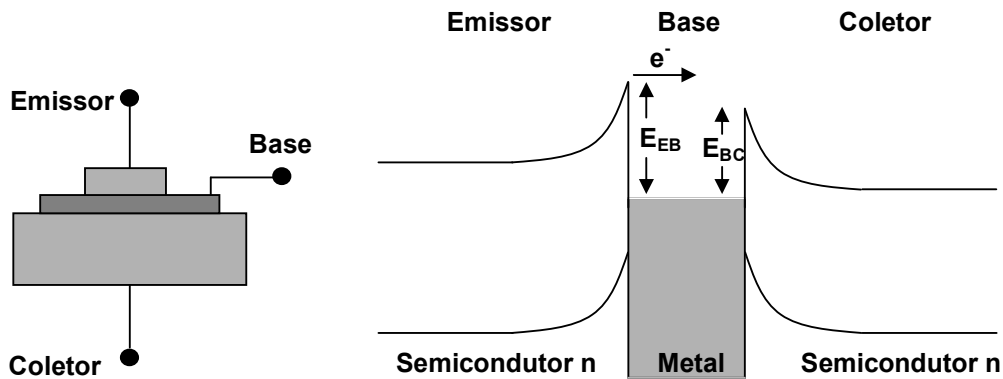


Figura 2.6: Estrutura de um TBM tipo n, isto é, semiconductor n/metal/semiconductor n, e o seu diagrama de energias, com as barreiras Schottky nas junções e elétrons balísticos.

2.2.2 Transistores de Válvula de Spin

Bem mais recente que os TBMs, um novo tipo de transistor foi desenvolvido a partir de propriedades novas para o campo da microeletrônica e denominado de transistor de válvula de spin (TVS). Os transistores de válvula de spin (TVS) fazem uso do efeito da magnetorresistência em seu funcionamento. A propriedade magnetorresistiva de um material diz que a sua resistência elétrica varia conforme a aplicação de um campo magnético externo. Este efeito se dá por meio da interação do spin de cada elétron que forma a corrente com a magnetização do material. Ou seja, a resistência elétrica é dependente do campo magnético

aplicado externamente que altera o estado de magnetização de regiões ferromagnéticas do transistor.

A estrutura usualmente empregada em transistores para proporcionar o efeito magnetorresistivo é chamada de válvula de spin (SV), sendo composta por camadas magnéticas que se alternam com camadas não-magnéticas. Para uma SV, necessariamente as camadas magnéticas devem apresentar campos coercivos distintos, o que pode ser conseguido utilizando materiais ferromagnéticos diferentes ou diferentes espessuras do mesmo material. Assim o máximo espalhamento dos elétrons ocorre para magnetização antiparalela das camadas magnéticas [22].

Aplicada como terminal da base, esta estrutura forma um transistor de base metálica com a propriedade de filtragem dos spins, conforme observado em 1995 por Monsma et al. [23, 24].

Como a válvula de spin é fabricada pela junção de diferentes metais, o TVS terá como princípios de funcionamento tanto o espalhamento dos spins nos ferromagnéticos, quanto o decaimento dos elétrons balísticos ao longo da profundidade da base [3].

2.2.3 Transistores de Base Permeável

Outra variação possível no funcionamento dos TBMs é que o transporte de cargas seja realizado através de canais existentes na base metálica e não mais através dos elétrons balísticos. Os canais podem ser encontrados naturalmente em bases metálicas ultrafinas, em regiões onde o recobrimento metálico não é completo ou então serem fabricadas no dispositivo por meio de técnicas de litografia. Através destas regiões o terminal do emissor fica em contato direto com o coletor, fazendo com que diminua a barreira de potencial na interface, facilitando a passagem dos elétrons.

Relatos da funcionalidade deste tipo de dispositivo existem desde a década de 70 [25], porém somente a partir dos anos 80 foi dado maior interesse aos dispositivos atualmente chamados de Transistores de Base Permeável (TBP), onde se explicou as características de determinado transistor a partir de aberturas em sua base [26, 27].

Um TBP funciona com princípio semelhante a um transistor de efeito de campo (FET – ‘Field Effect Transistor’), ou seja, com o controle do fluxo de carga através dos canais por meio do campo elétrico. O que ocorre é que a base com os canais, sendo naturais ou artificiais, funciona como uma grade separando coletor e emissor. A camada de depleção

formada nesta região será resultante da sobreposição das camadas de depleção individuais de cada segmento da grade. Quando a grade for polarizada, teremos uma alteração da camada de depleção, podendo aumentar ainda mais, e assim dificultando a passagem dos elétrons ou também diminuir de forma a aumentar a largura dos canais que permitem a passagem dos elétrons [3]. A Figura 2.7 mostra uma representação do TBP, bem como seus estados de polarização da base.

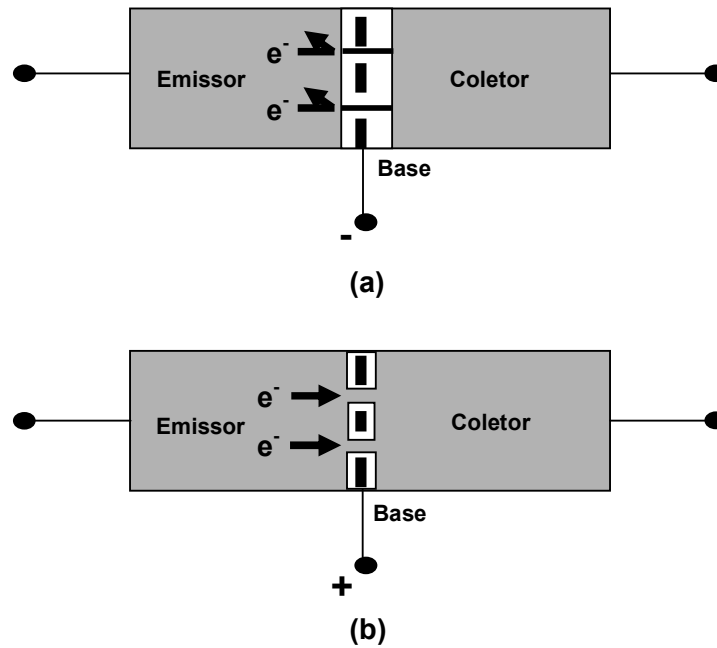


Figura 2.7: Esquema de funcionamento de um TBP com os canais fechados (a) e abertos (b), respectivamente.

Apesar de atuarem de forma semelhante a um transistor de efeito de campo os TBPs não emplacaram como dispositivos usuais. O alto custo de produção não foi vantajoso do ponto de vista industrial, sendo então mantidos os já bem desenvolvidos FETs. Porém, nos estágios atuais de pesquisa, busca-se o desenvolvimento de dispositivos construídos com materiais semicondutores alternativos, como os orgânicos que viabilizaram a idéia de recuperar os TBPs [28, 29].

2.3 Eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição, usada para o crescimento dos filmes finos, tem sua origem datada em 1805. Foi nessa época que o professor italiano Luigi V. Brugnatelli pela primeira vez eletrodepositou um metal na superfície de um substrato metálico [30].

Com o passar dos anos essa técnica veio a se desenvolver e na atualidade é amplamente empregada em aplicações diversas, desde os simples revestimentos em objetos metálicos de uso comum, tais como talheres e ferramentas, até a fabricação de dispositivos avançados como as interconexões em circuitos integrados de alta escala de integração [30].

Esta técnica consiste no crescimento de determinado material em substrato sólido, o eletrodo, imerso num banho contendo os íons do material a ser depositado, o eletrólito. As camadas crescem devido às reações eletroquímicas, ou seja, reações químicas motivadas pela passagem de corrente elétrica. Tais reações ocorrerão na interface do eletrodo com o eletrólito e sempre terão envolvida a transferência de cargas elétricas entre os dois meios.

A movimentação das cargas pode ser no sentido de correntes catódicas, provocando a redução das espécies, ou correntes anódicas, envolvendo a oxidação das espécies. Para entender melhor este processo vamos considerar duas reações bastante simples:



Onde: M^+ é o íon metálico

M^0 é o átomo metálico neutro

Para o caso da Equação 2.1, íons positivos presentes no eletrólito receberão elétrons do eletrodo de trabalho, que estará sob potencial negativo, e sofrerão redução. A corrente elétrica circulante neste processo será do tipo catódica, ou, convencionalmente chamada de corrente negativa. Para o segundo caso, um potencial positivo aplicado ao eletrodo de trabalho atrai os íons negativos e provoca sua oxidação. Neste caso, a corrente será anódica.

2.3.1 Mecanismos de Eletrodeposição

A eletrodeposição pode ser desmembrada em uma seqüência de etapas que explicam como se forma o depósito neste processo. Tomando como exemplo a mesma reação de redução da Equação 2.1. De início, o que se espera é a presença de espécies disponíveis na superfície do eletrodo, bem como, a posterior transferência de elétrons nessa superfície, que ocasiona uma reação de eletrodo.

A presença de espécies na superfície do eletrodo se deve a um transporte dos íons disponíveis no eletrólito para aquela região. Este transporte, também chamado de transporte de massa, pode ocorrer de três formas [31]:

- Difusão: é o movimento dos íons devido a um gradiente de concentração na solução. Este gradiente é estabelecido pelo consumo das espécies, próximo a superfície do eletrodo. Assim, na reação da Equação 2.1 os íons M^+ terão alta concentração no volume da solução e baixa nas proximidades do eletrodo.
- Migração: é o movimento das espécies promovido por um gradiente de potencial elétrico. A corrente que provoca as reações eletroquímicas também circula pelo eletrólito, fechando o circuito.
- Convecção: é o deslocamento das espécies acompanhando o movimento de massa na solução. O líquido da solução pode circular devido a flutuações na temperatura e a agitação através de forças mecânicas, entre outros.

Os elétrons que são esperados na interface com o eletrólito são provenientes do eletrodo sólido, geralmente um metal ou semicondutor, capazes de fornecer elétrons para a reação eletroquímica.

A eletrodeposição é um processo de crescimento de depósito em superfície que pode ser descrito por uma série de passos, os quais serão citados a seguir em ordem de acontecimento [21]:

1. Transporte dos íons da solução para a superfície do eletrodo
2. Transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito

3. Formação de adátomos
4. Difusão dos adátomos na superfície do eletrodo
5. Aglomeração dos adátomos e formação de núcleos
6. Incorporação de adátomos no núcleo formado
7. Evolução das características morfológicas do depósito

O processo se inicia quando íons solvatados na solução chegam até a superfície e recebem elétrons desta. Neste ponto temos a formação dos adátomos, ou seja, de elementos com características de átomo que se encontram adsorvidos na superfície, mas que ainda não foram incorporados ao material do eletrodo sólido. A difusão dos adátomos pela superfície vai culminar num aglomerado, ou, núcleos de crescimento que servirão de sítios para a ancoragem dos próximos adátomos e a conseqüente formação da camada sólida (eletrodepósito). O fenômeno acima pode ser visualizado no esquema representado pela Figura 2.8 [32].

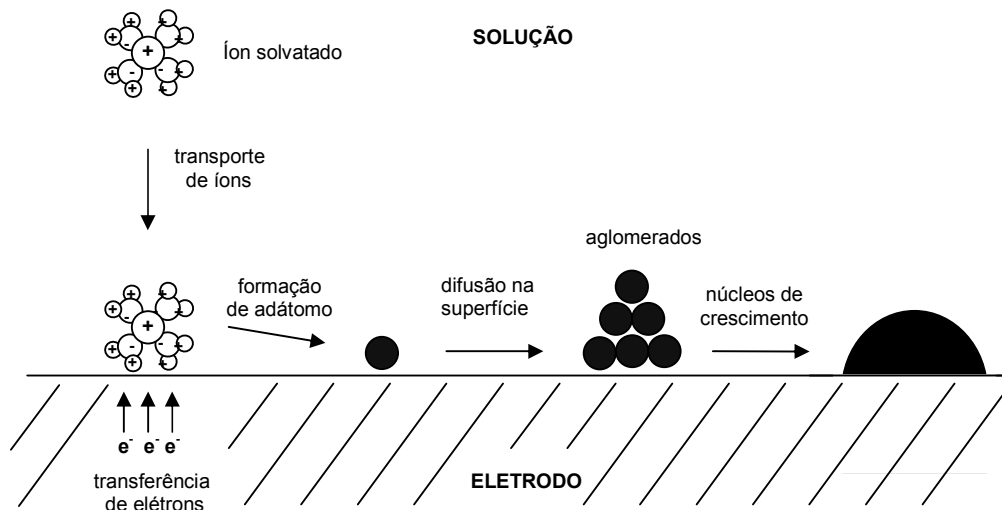


Figura 2.8: Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição (eletrodepósitos) em superfícies sólidas.

2.3.2 Métodos de Eletrodeposição

O arranjo experimental indispensável para a realização da eletrodeposição é constituído pela célula eletroquímica e pelo potenciostato, ilustrados na Figura 2.9.

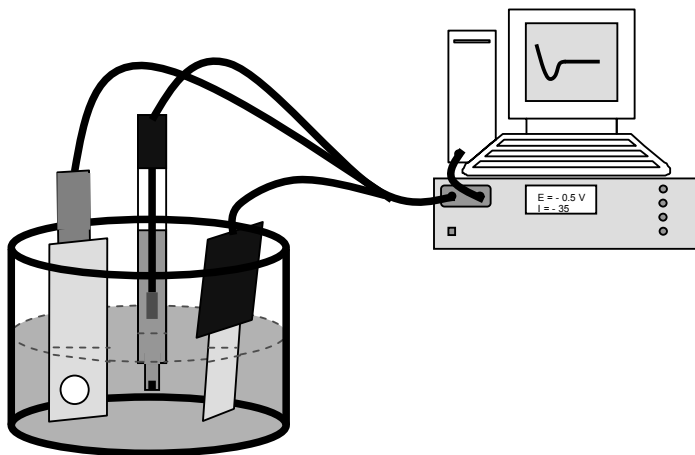


Figura 2.9: Potenciostato acoplado a célula eletroquímica com três eletrodos.

A célula eletroquímica consiste de um aparato com três eletrodos imersos em solução, conectados ao potenciostato. Os dois eletrodos básicos para completar a célula são chamados de eletrodo de trabalho, ou do inglês, “working electrode” (WE), no qual irá ocorrer a formação do depósito de interesse. E o contra eletrodo, “counter-electrode” (CE), necessário para fechar o circuito elétrico e onde não é de interesse conhecer a reação de eletrodo. O terceiro eletrodo é adicionado à célula eletroquímica para exercer a função específica de servir como eletrodo de referência, “reference electrode” (RE), na medida do potencial elétrico que cai no eletrodo de trabalho. O eletrólito é geralmente uma solução aquosa que contenha dissolvidos os sais do metal a ser depositado.

O outro item indispensável ao processo de eletrodeposição é o potenciostato/galvanostato. Um aparelho eletrônico que mantém constante a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e contra-eletrodo a partir do monitoramento da diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e referência. Este artifício é utilizado quando se deseja realizar um processo de eletrodeposição potenciostático, ou seja, em potencial constante. Se o caso for de eletrodeposição sob corrente constante, galvanostático, a função do potenciostato/galvanostato será apenas a de aplicar a corrente desejada entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo e medir o potencial entre WE e RE em função do

tempo. Adicionalmente, aplicando-se uma varredura de potencial com o tempo e medindo-se a corrente resultante, pode-se realizar uma voltametria. Além dessas, o potenciostato/galvanostato permite uma série de outras técnicas, como cronoamperometria e eletrodeposição pulsada, que não serão tratadas neste trabalho. O circuito simplificado de um potenciostato/galvanostato está representando na Figura 2.10. É constituído por um amplificador operacional, um amperímetro A, a célula eletroquímica e V é o potencial que deve ser especificado, tanto constante quanto variável no tempo, para que seja mantido nos WE e RE.

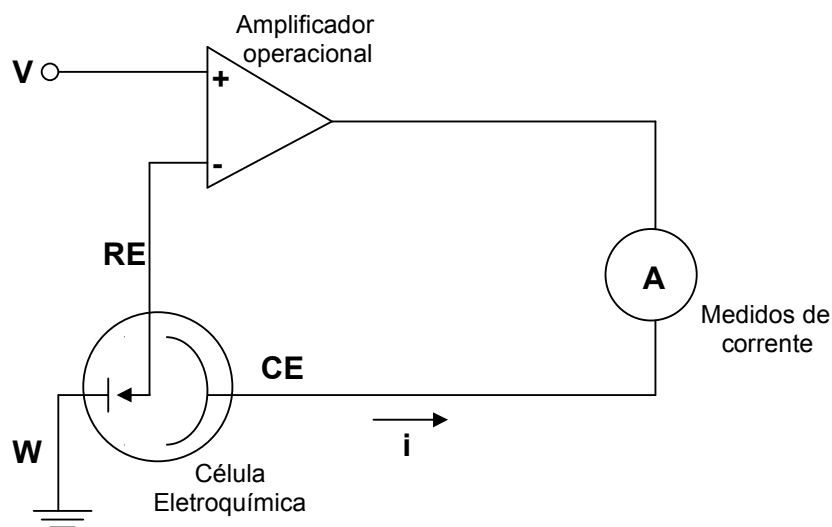


Figura 2.10: Circuito básico do potenciostato.

2.3.3 Eletrodeposição Potenciostática

O método de deposição potenciostático, de interesse deste trabalho, conforme comentado anteriormente, se caracteriza por manter um potencial constante durante a realização do crescimento eletroquímico do filme. Aqui, o que irá variar é a corrente circulante entre eletrodo de trabalho e contra eletrodo.

A evolução da corrente com o tempo pode ser expressa num gráfico denominado de transiente de corrente com o intuito de se obter informações valiosas a respeito do experimento, como a taxa em que ocorrem as reações envolvidas, carga depositada e

mecanismos de nucleação e crescimento. A Figura 2.11 apresenta um transiente de corrente característico deste método onde se pode observar uma típica variação da corrente em função do tempo para o método de deposição potencioestática.

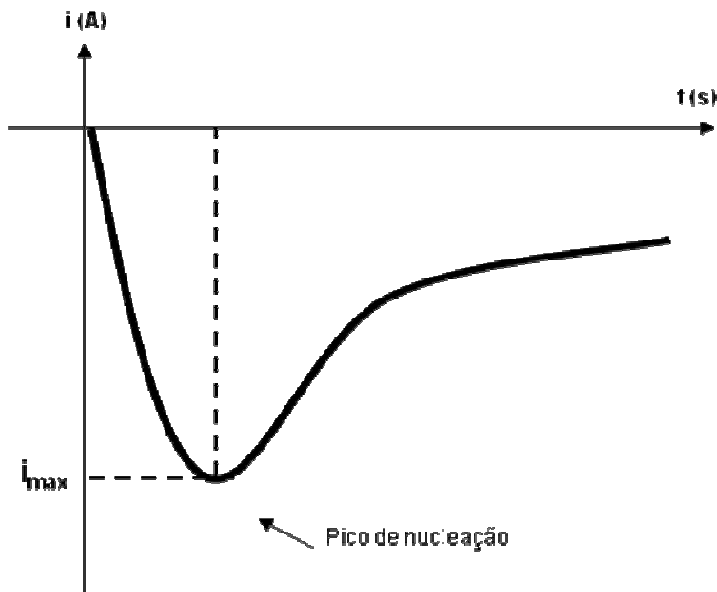


Figura 2.11: Gráfico da corrente em função do tempo ou transiente.

Para entender a curva da Figura 2.11 é preciso dar atenção ao fato de que o potencial elétrico entre os eletrodos é mantido constante, portanto, o que faz a corrente variar com o tempo está diretamente ligado aos mecanismos de eletrodeposição. O acréscimo inicial da corrente (em módulo) se deve a formação de núcleos de crescimento que provocam um aumento da área eletroativa. Neste período a corrente pode ser justificada por um processo de nucleação bidimensional limitado pela incorporação dos átomos na rede [33]. Conforme vão sendo consumidos os íons próximos à superfície, a taxa da reação e, conseqüentemente, a corrente elétrica, começa a diminuir até atingir um valor que depende do tempo na raiz quadrada, dependência descrita pela lei de Cottrell conforme expressão a seguir [31]:

$$|I| = \frac{nFD^{1/2}C^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{Equação 2.XXX}$$

Onde D é o coeficiente de difusão; C^∞ concentração das espécies no interior do eletrólito para tempo muito grande; n é o número de elétrons envolvidos na reação; F é a constante de Faraday e t é o tempo.

Nesta etapa ocorre o recobrimento da superfície pela união dos núcleos e posteriormente o crescimento do tipo tridimensional limitado pelo transporte de íons do volume da solução que explica a diminuição lenta da corrente para maiores tempos [33].

Outro dado importante retirado da análise do transiente de corrente é a carga eletrodepositada. Calculando a integral da curva $I \times t$ do transiente é obtido o valor da área sob o gráfico que será igual a carga reduzida durante a deposição. Isto só será possível se a eficiência do experimento for de 100%, isto é, se toda a carga eletrodepositada for resultante do processo de redução dos íons metálicos. No entanto, eficiências de 100% ocorrem somente quando toda a corrente envolvida na reação eletroquímica é devida a reações de interesse e não outras paralelas como a evolução de hidrogênio [30].

Com a carga depositada determinada, é possível fazer uma estimativa da espessura (h) do filme. Através de relações entre a carga total (Q), densidade do material depositado (ρ), volume do depósito e número de elétrons envolvidos na reação, chega-se a uma expressão do tipo:

$$h = \frac{M \cdot Q}{n \cdot e \cdot \rho \cdot A \cdot N_A} \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde: M é a massa molecular do material; N_A é o número de Avogadro; A é a área do depósito; $n \cdot e$ é o número de elétrons envolvidos na reação, multiplicado pela carga elementar do elétron.

Para extrair outras informações do processo eletroquímico pode-se empregar a técnica de voltametria. Esta técnica, como explicado anteriormente, consiste em uma varredura do potencial aplicada no eletrodo de, enquanto é medida a corrente elétrica no contra eletrodo. Obtendo-se o gráfico desta varredura temos um voltamograma que está exemplificado na Figura 2.12:

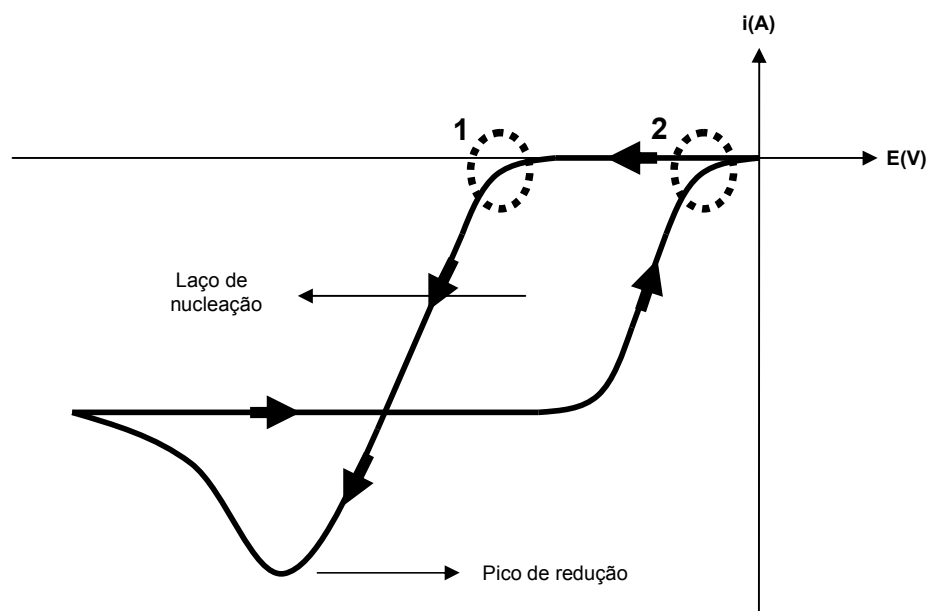


Figura 2.12: Voltamograma cíclico com a indicação da presença de laço de nucleação, pico de redução e as regiões 1 e 2 que indicam os disparos da corrente para um eletrodo de trabalho de natureza diferente e igual, respectivamente, aos íons a serem reduzidos.

Uma curva como esta da figura acima é chamada voltametria, na qual a varredura de potencial ocorre em intervalo previamente estabelecido. Com este tipo de medida pode-se chegar aos valores de potencial, ou de corrente para os quais as reações iniciam-se. Além de informações sobre a cinética de transferências de elétrons na interface eletrodo-eletrólito [31].

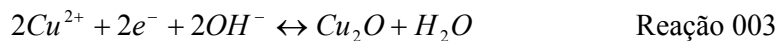
Alguns voltamogramas podem apresentar um laço de nucleação. Isto ocorre sempre que o material a ser depositado for de natureza diferente daquele do substrato. O laço aparece quando a corrente elétrica dispara em um valor mais alto de potencial, em módulo, (região 1 da Figura 2.12) do que aquele esperado para eletrodos de trabalho de mesma natureza do íon a ser reduzido (região 2). Este fato se deve a um acréscimo de energia necessário para formar os núcleos na superfície de natureza diferente da espécie a ser depositada. Caso sejam de mesma natureza, não se deve esperar um laço de nucleação e a corrente de disparo está localizada bem próxima à região 2 da Figura 2.12.

Portanto, transientes de corrente e voltamogramas são procedimentos experimentais indispensáveis para o entendimento dos processos eletroquímicos formação e crescimento dos depósitos.

2.3.4 Eletrodeposição de Óxido de Cobre

Para o crescimento de filmes finos de Cu_2O por eletrodeposição, foi utilizado um eletrólito frequentemente empregado em outros trabalhos da literatura [34, 35]. Trata-se de uma solução aquosa contendo o sal sulfato de cobre (CuSO_4), ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e hidróxido de sódio (NaOH) [3, 34, 36, 37]. Onde cada constituinte tem uma função específica para ajudar no bom desempenho do processo. O primeiro deles, sulfato de cobre, é um sal do elemento cobre necessário para fornecer os íons do metal. O ácido láctico complexa os íons Cu^{2+} , atuando como inibidor na formação de precipitados do tipo $\text{Cu}(\text{OH})_2$ em ambientes básicos [38]. E uma solução básica de hidróxido de sódio, reagente adicionado para controlar o pH da solução.

As reações eletroquímicas envolvidas no crescimento do óxido de cobre estão descritas abaixo:



Nota-se uma diferença entre as reações quanto ao seu produto final. No primeiro caso temos a formação do material de interesse, enquanto na segunda reação há apenas a formação do metal Cu. O que irá privilegiar uma reação ou outra é a acidez do ambiente em que estas ocorrem, ou seja, do eletrólito ou mais precisamente do pH próximo do eletrodo de deposição. Por isso é desejável um controle adequado do pH da solução.

Estudos anteriores mostram uma relação entre a estequiometria dos depósitos e as faixas de pH em que ocorrem as eletrodeposições. Geralmente encontra-se a composição de Cu_2O para eletrólitos com pH superior a 9, podendo ocorrer variações da cristalografia conforme o valor do pH. Além disso, é observada a preferência para a deposição de Cu em valores de pH abaixo de 7 [35]. Porém, outros autores descrevem a obtenção de Cu_2O para valores menores que 7,5, onde se encontra o semiconductor com características elétricas diferentes [4]. No intervalo entre 7 e 9 já foram encontrados resultados de multicamadas de

Cu / Cu₂O obtidas apenas pelo controle de alguns dos parâmetros de deposição (potencial ou corrente), indicando que nesta região é possível obter ambas estequiometrias [39].

2.4 Teoria de invariância por escala

Os processos de crescimento de superfícies geralmente ocorrem em condições nada próximas daquelas do equilíbrio termodinâmico, ou seja, os mecanismos envolvidos estão longe de apresentarem uma condição de equilíbrio local, onde os processos de difusão na superfície são mais rápidos que o transporte de íons da solução para a superfície. Sendo assim, estes processos encontram-se em um limite cinético que através das instabilidades existentes provocam a formação de superfícies rugosas [40].

Do ponto de vista tecnológico não é interessante o crescimento de superfícies rugosas para formarem junções. Dispositivos cada vez menores e a alta qualidade de contatos elétricos exigem o mínimo nível de rugosidade. Desta forma torna-se importante o entendimento e controle da evolução da rugosidade das superfícies.

Foi então, com o desenvolvimento de técnicas de caracterização como a microscopia de força atômica (AFM), que se permitiu a investigação direta da rugosidade de superfícies em escala nanoscópica.

Dos muitos estudos realizados, o de maior destaque é denominado de Teoria de Invariância por Escala, ou “Scaling”, proporciona descrever a rugosidade superficial a partir de expoentes universais que podem ser associados a modelos de crescimento [41, 42].

Este estudo baseia-se na análise da evolução da rugosidade média quadrática da superfície que ocorre de acordo com o aumento da espessura dos filmes. Para obter os valores da rugosidade média quadrática (w), primeiramente é necessário calcular a altura média através da Equação 2.4, para depois obter w com a Equação 2.5. Deve ser notado que nas

equações referidas, os termos responsáveis pelo somatório das alturas $(\sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} h(i, j, t))$

variam de i e j iguais a 1 até L_x ou L_y , respectivamente. Ou seja, até o tamanho total da área da superfície definida por $L_x \times L_y$. Além disso, as funções dependem de t , o tempo de deposição, que se relaciona a quantia de carga acumulada e conseqüentemente a espessura do depósito.

$$\bar{h}(t) = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} h(i, j, t) \quad \text{Equação 2.4}$$

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} [h(i, j, t) - \bar{h}_L(t)]^2} \quad \text{Equação 2.5}$$

Os valores de rugosidade são colocados no gráfico em função de L, conhecido na teoria de invariância de escala como comprimento de escala, que é o tamanho lateral da área medida por AFM. Sendo que esta área pode variar de zero até o tamanho total das imagens obtidas com o AFM. O comportamento típico obtido é apresentado na Figura 2.14. Neste gráfico podemos retirar uma estimativa do tamanho médio dos grãos através do comprimento de correlação (Lc). Este valor é obtido pela intersecção dos prolongamentos das retas assintóticas obtidas nas regiões em que a rugosidade cresce com o comprimento de escala (região conhecida na teoria de scaling como região local) e onde ocorre a saturação, conforme ilustrado.

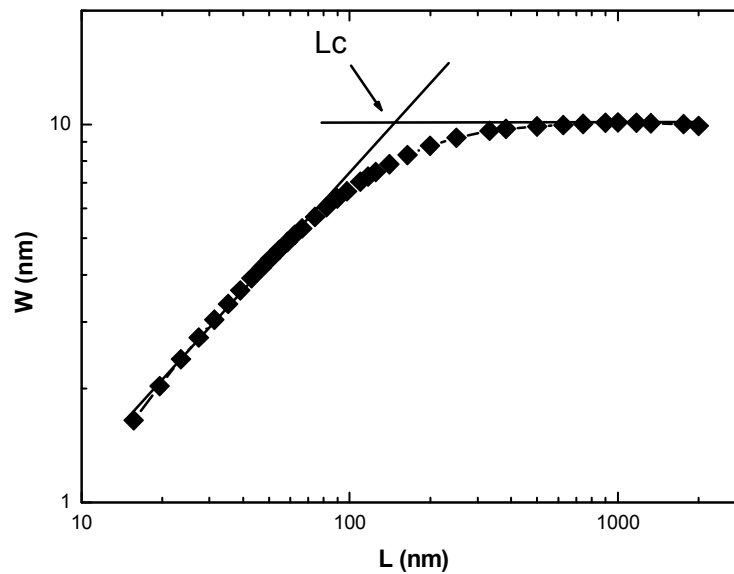


Figura 2.14: Comportamento da rugosidade média quadrática em função da área, para regiões quadradas indexadas pelo comprimento de escala L e o procedimento para a determinação do comprimento de correlação (L_c).

2.4.1 Modos de Invariância por Escala

Nos trabalhos iniciais de Family e Vicsek sobre o comportamento de crescimento de superfícies, eles assumiram que as superfícies eram auto-afim [41], desta forma a evolução de w se dá com L^H . Onde H é o expoente de Hurst que descreve a corrugação (razão entre altura e largura dos picos e vales) da superfície. Também foi concluído que w não dependia do tempo em pequenos valores do comprimento de escala (L). E que para grandes comprimentos de escala, a rugosidade, não mais dependia de L e passava a crescer com um fator t^β . β é chamado de expoente de crescimento e caracteriza o comportamento temporal da rugosidade [41]. A mudança entre os dois comportamentos citados anteriormente ocorre em um valor onde $L = L_c$, em que é definido o valor para o comprimento de correlação, que se relaciona a rugosidade por: $w = L_c^\alpha$. Onde α é denominado de expoente de rugosidade. Para a evolução temporal do comprimento de correlação a dependência será dada por $t^{1/z}$, onde z é chamado de expoente dinâmico.

Os sistemas que seguem este tipo de comportamento pertencem ao modo de invariância de escala do tipo normal. Um gráfico característico deste modo de invariância é apresentado na Figura 2.15.

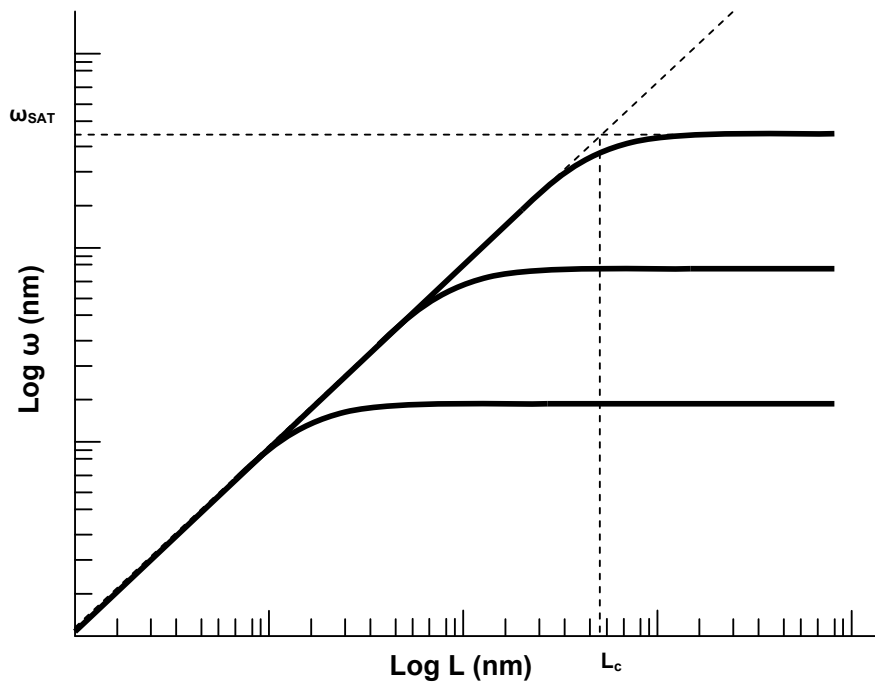


Figura 2.15: curvas características do modo de invariância normal apresentadas em um gráfico ideal.

Ou então, na Figura 2.16, este modelo do crescimento representado graficamente. Para um tempo de deposição $t_2 > t_1$, os grãos se tornam maiores, mas conservam o ângulo de crescimento.

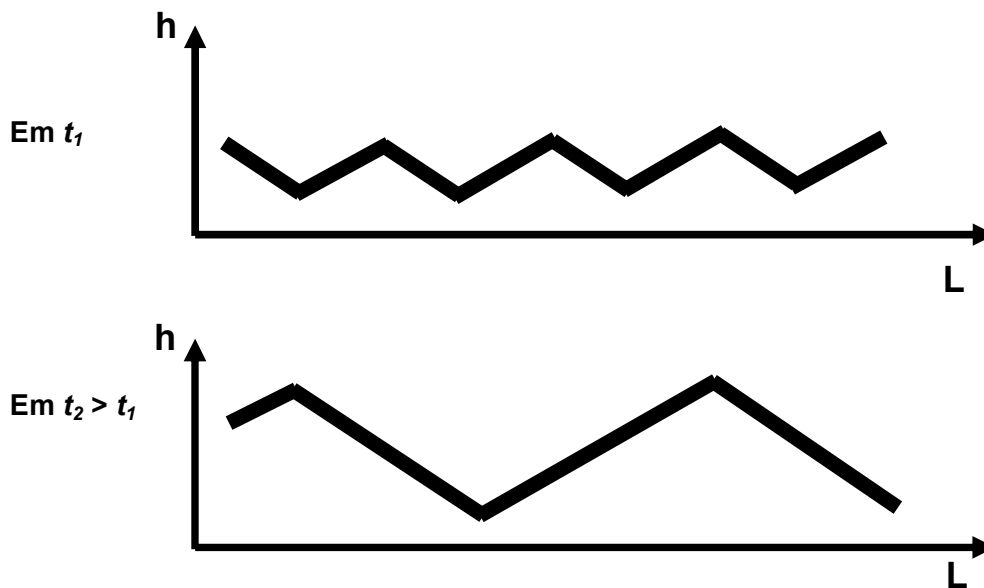


Figura 2.16: modelo gráfico para crescimento referente ao Scaling normal. Onde t representa o tempo de deposição e L o comprimento da área analisada da superfície.

Outra possibilidade para os sistemas durante a invariância por escala é a de seguirem um comportamento do tipo anômalo [42]. Neste caso ω terá uma dependência, tanto do tempo quanto do comprimento de escala, para pequenos valores do L . A Figura 2.17 mostra um gráfico representativo do modo anômalo.

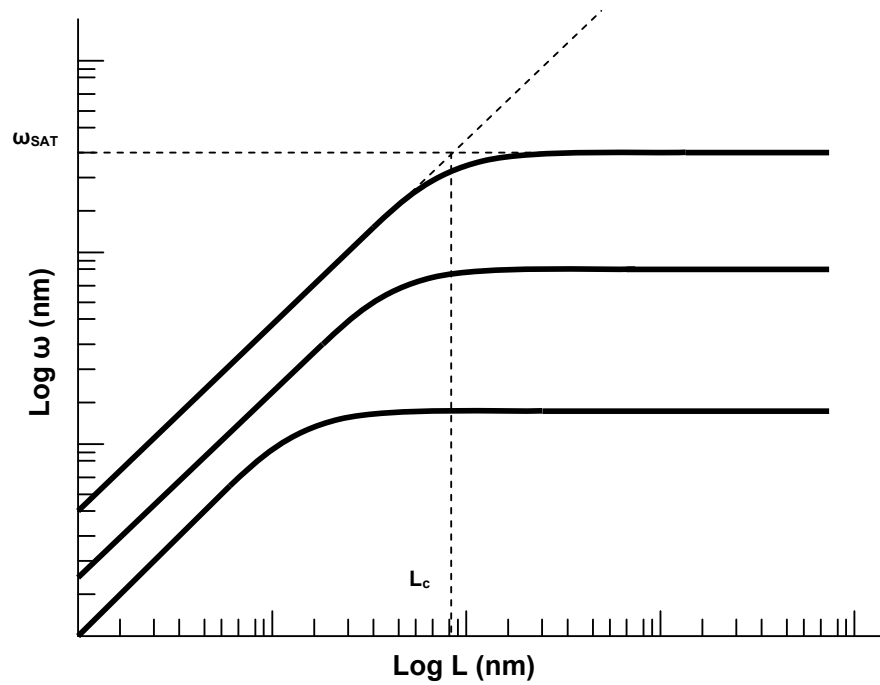


Figura 2.17: gráfico apresentando o modo de scaling anômalo.

E no desenho da Figura 2.18, um exemplo do crescimento anômalo, em que o crescimento de um grão é acompanhado por um aumento do ângulo das paredes do grão.

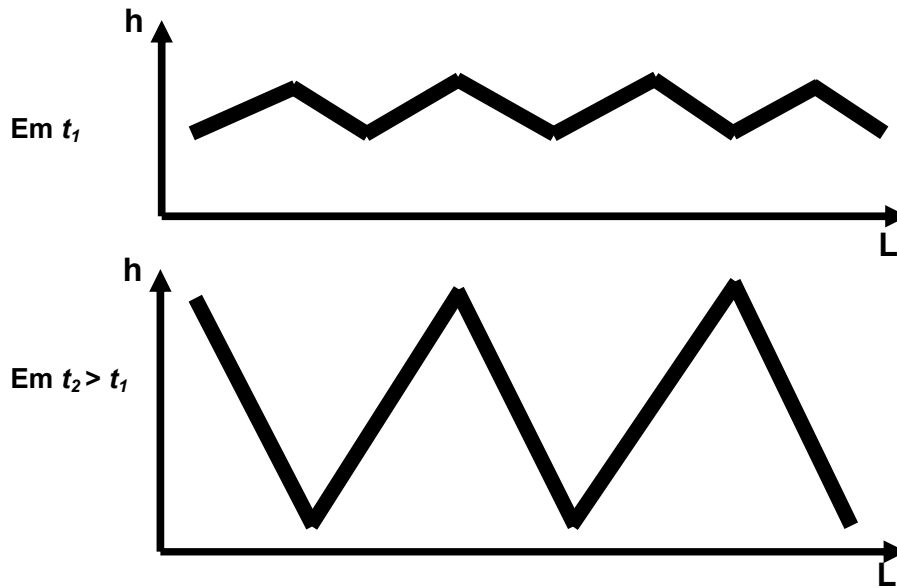


Figura 2.18: representação do crescimento num caso anômalo deixa claro o aumento do ângulo das paredes do grão.

2.4.2 Obtenção das Imagens

No estudo de Scaling realizado neste trabalho, a técnica empregada foi a Microscopia de Força Atômica (AFM). Como as imagens de AFM são utilizadas para o cálculo das alturas médias e rugosidades, é importante conhecer o modo como o AFM monta a imagem.

Uma ponta de prova que varre a superfície da amostra fornece valores das alturas dos picos, que são armazenados em uma matriz. Assim, a imagem visualizada ao submetermos uma amostra à técnica de AFM, nada mais é do que a representação da sua superfície através de um perfil das alturas. Ou seja, o AFM levanta a topografia da amostra.

A Figura 2.13, retirada da referência 43, mostra: a) como a ponta de prova varre a superfície da amostra; b) a imagem medida com a área de dimensões $L \times L$; c) um perfil real das alturas referentes a linha traçada no centro da amostra.

a)

b)

c)

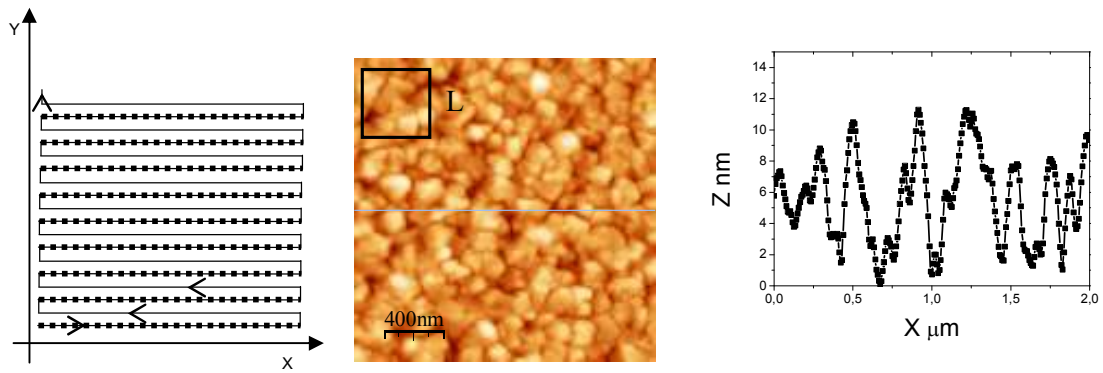


Figura 2.13: a) caminho percorrido pela ponta de prova sobre a amostra (ilustrativo); b) imagem obtido por AFM com área $L \times L$; c) perfil contendo os pontos com as alturas referentes a linha tracejada na imagem [43, Fig I.7].

Então, para o estudo de scaling é necessário calcular a média quadrática das alturas dos pontos da superfície em função da área. Em outras palavras, já que os pontos da superfície são os pixels armazenados na matriz, a rugosidade média quadrática (média quadrática das alturas) pode ser calculada com os valores armazenados em função do tamanho da matriz (área). Todos os cálculos para altura média e rugosidade média quadrática foram realizados por um programa computacional, com base no software MATLAB, desenvolvido pelo autor da referência 43.

3 Procedimento Experimental

3.1 Eletroquímica

Conforme informado em seções anteriores, a eletrodeposição consiste no crescimento de um material sobre um eletrodo sólido. Sendo que reações eletroquímicas serão as responsáveis pela promoção desse crescimento.

A eletroquímica em si é caracterizada pela existência de processos que envolvem transferência de cargas elétricas na interface, que por sua vez, permitam a ocorrência das reações químicas na superfície.

Na realização experimental deste trabalho foram seguidos procedimentos padrões que serão descritos a seguir com a finalidade de esclarecer o processo de produção dos filmes finos eletrodepositados.

3.1.1 Eletrodo de Trabalho

É no eletrodo de trabalho que será crescido o depósito, portanto, são necessários cuidados especiais para a sua confecção. A utilização de luvas, pinça (devidamente limpa) e máscara, além de evitar poeira ou qualquer tipo de sujeira, são etapas essenciais para garantir superfícies limpas que proporcionem bons contatos elétricos.

Neste trabalho o eletrodo é formado por uma haste de aço inoxidável com dimensões de 13 cm de comprimento, 1,7 cm de largura e 0,6 mm de espessura, que serve de suporte para o substrato e facilita a conexão com os terminais do potenciostato.

Os substratos utilizados foram silício tipo n (dopado com fósforo), com resistividade na faixa de 6 a 9 Ωcm e silício tipo p com alta densidade de dopantes (boro) e resistividade da ordem de 0.008-0.020 Ωcm , obtidos comercialmente sob a forma de lâminas monocristalinas (orientação (100)) circulares com espessura de cerca de 650 μm e diâmetro de 125 mm, as lâminas possuem uma face polida e outra rugosa. Por apresentar um diâmetro muito superior do que aquele comportado pelo experimento, as lâminas são cortadas (clivadas nos planos cristalinos), com o uso de uma ponta de diamante, em pastilhas quadradas de dimensões 1x1 cm. Além dos semicondutores, foi utilizado um substrato metálico. Com esta finalidade um filme de níquel com espessura de 50 nm foi evaporado sobre as pastilhas de Si em uma evaporadora Thermionics 3KW e-Gun.

Tanto o substrato semicondutor quanto o metálico devem estar isentos de partículas indesejáveis na superfície. Para isso são lavados com água destilada e deionizada. No caso do Si forma-se naturalmente na superfície um óxido (SiO_x) isolante e que prejudica o processo eletroquímico. Para eliminar esta barreira cada uma das pastilhas é mergulhada durante 15 segundos em uma solução de ácido fluorídrico (HF) diluída a 5 % em volume e logo após e lavadas com água deionizada.

Estando limpo, o substrato é fixado à haste de aço inoxidável. Este processo deve garantir que somente a superfície de interesse esteja em contato com o eletrólito e que o contato elétrico entre haste e substrato não apresente uma barreira de potencial, por se tratarem de materiais de natureza diferentes (um metal e outro semicondutor). Primeiramente, o que se faz é aplicar em uma das faces do silício, neste caso a face rugosa onde não se deseja eletrodepositar, e em uma região da haste de aço inoxidável uma liga com 75% de gálio e 25% de índio. A liga GaIn tem por característica ser líquida a temperatura ambiente e garantir um contato ôhmico entre o metal e semicondutor, ou seja, o fluxo de corrente na junção independe do sentido de polarização devido à inexistência de barreira de potencial na interface. Depois, a face do silício com a liga GaIn é posta em contato com a região da haste que também recebeu a aplicação da liga. A tensão superficial da liga líquida garante que o substrato fique estático sobre a haste. O segundo passo é isolar da solução eletrolítica a estrutura formada pelo substrato e a haste metálica, deixando exposta a região do substrato onde a eletrodeposição deve ocorrer. Para isso é utilizada uma fita adesiva transparente de dupla-face na qual se faz um furo, com um vazador manual, de área de $0,50 \text{ cm}^2$. Esta região da fita é posicionada sobre a face lisa do Si, região de interesse que deve ficar exposta à solução, e então a fita é colada envolvendo a haste de aço inoxidável juntamente com a pastilha do semicondutor. E finalmente, antes de levar o conjunto à solução, a parte não-adesiva da fita é removida para que reste apenas a região da fita que não foi manipulada durante o processo de montagem do eletrodo. Todo o procedimento descrito está ilustrado na Figura 3.1.

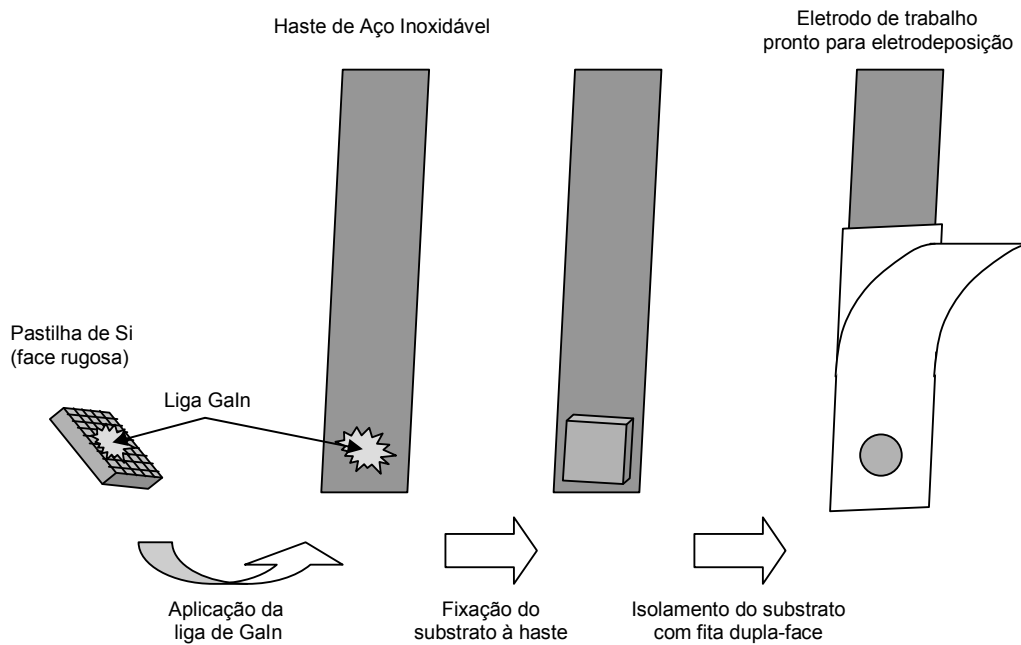


Figura 3.1: Procedimento de montagem do eletrodo de trabalho para a etapa de eletrodeposição.

3.1.2 Eletrólito

O eletrólito empregado para o crescimento de filmes finos de óxido de cobre já vem sendo utilizado no LFFS [13] e está descrito na literatura [36, 44]. É constituído pelo sal sulfato de cobre (CuSO_4), pelo ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e por hidróxido de sódio (NaOH). O processo de preparação da solução adota o procedimento a seguir:

- 1° - mistura-se 12,77 g de CuSO_4 em 49,22 ml de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (90% em volume) em um béquer.
- 2° - deixar a mistura sob agitação com agitador magnético por cerca de 1h, para uma boa dissolução.
- 3° - adicionar solução de 5 M de NaOH , sob condições de agitação até atingir o pH 10 adequado para a deposição.
- 4° - finalizar com adicionando água deionizada até um volume total de solução de 200 ml.

Ao final deste procedimento a solução resultante terá a concentração de 0,4 M CuSO_4 + 3 M $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ + 5 M NaOH. Todos os reagentes utilizados nesta solução são de grau analítico e obtidos comercialmente da empresa MERCK.

3.1.3 Célula Eletroquímica

Como descrito anteriormente, a célula eletroquímica é formada basicamente por um conjunto de três eletrodos imersos em solução e conectados a um potenciostato. Além do eletrodo de trabalho, detalhado na seção 3.1.1, há o contra-eletrodo e eletrodo de referência. Para contra-eletrodo foi empregada uma folha de platina com 5,0 cm de comprimento e 2,0 cm de largura. A escolha da platina como material para esta função se deve ao fato de ser um material inerte na faixa de potencial do experimento, ou seja, não ocorrerem reações de oxidação envolvendo a Pt do eletrodo. Quanto ao eletrodo de referência, foi usado um eletrodo comercial com junção do tipo Hg/Hg₂Cl₂ em solução saturada de KCl, conhecido como eletrodo de calomelano saturado, ou simplesmente SCE (Saturated Calomel Electrode), que apresenta um potencial de - 240 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Porém, neste trabalho todos os potenciais estarão representados em função do SCE.

Durante as deposições a solução eletroquímica fica armazenada em um recipiente cilíndrico de vidro, com diâmetro de 7,0 cm e profundidade de 4,0 cm. Completando o aparato experimental, um potenciostato EG&G 263A é utilizado por controlar o potencial aplicado, adquirir os dados em valores de corrente elétrica e medir instantaneamente a carga eletrodepositada.

3.2 Técnicas de Caracterização

No estudo dos filmes eletrodepositados foram utilizadas técnicas que forneceram informações sobre a morfologia, estrutura e composição das amostras. Nas seções seguintes estas técnicas serão descritas brevemente.

3.2.1 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscopy) é uma técnica muito útil no estudo da topografia (imagem tri-dimensional) da superfície dos depósitos, por viabilizar a obtenção de imagens de alta resolução vertical e lateral (da ordem de nanômetros).

Estas características do AFM se devem ao princípio de funcionamento da técnica. Uma ponta, geralmente com formato piramidal, com alguns microns de comprimento e extremamente fina, poucos Å de diâmetro na extremidade, é conectada a um suporte móvel (*cantiléver*). Por conter poucos átomos em sua extremidade, a ponta é capaz de interagir com os átomos da amostra. As forças resultantes desta interação provocarão deflexões no eixo vertical do *cantiléver*.

As deflexões verticais podem ser medidas pela incidência de um feixe de laser sobre o *cantiléver* e posterior detecção com um fotodiodo de dois canais que funciona como um detector da posição do feixe refletido. Esta seqüência ocorre instantaneamente enquanto a ponta varre a amostra. Quem controla o deslocamento da ponta sobre a superfície é o “scanner” constituído por cerâmicas piezoelétricas que promovem os deslocamentos nas três direções independentes (x, y e z) a partir da aplicação de potências elétricas.

Um controlador eletrônico é o responsável por intermediar o comando do usuário com a ação do scanner, que também recebe os sinais do fotodiodo que são proporcionais a deflexão sofrida pelo cantiléver. A Figura 3.2 apresenta um esquema básico do sistema de funcionamento da técnica de AFM.

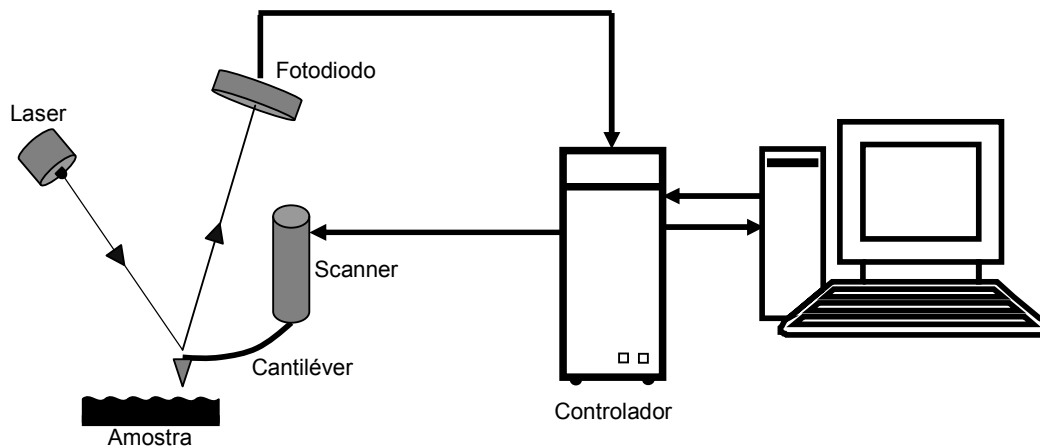


Figura 3.2: Diagrama representando o funcionamento de um microscópio de força atômica.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Para analisar a composição do material eletrodepositado foi utilizada a espectroscopia Raman, que permite a identificação das fases do material através da análise dos modos vibracionais das moléculas presentes em sólidos. Esta técnica está baseada no fenômeno físico conhecido como efeito Raman, a ser descrito abaixo.

O efeito Raman origina-se da interação de uma radiação eletromagnética, mais precisamente do campo elétrico desta radiação, com um sistema polarizado, neste caso, uma molécula. O que acontece é que o campo elétrico da radiação incidente induz uma polarização oscilante, além daquela estática já existente, na molécula. E devido a esta oscilação, a molécula passará a irradiar [45].

As frequências espalhadas pela molécula poderão ser iguais ou diferentes daquela incidente. Em sua maior porção, a radiação é espalhada elasticamente e possui frequência igual à incidente, correspondendo à banda Rayleigh. A parte restante deste espalhamento pode possuir frequência inferior (fornece energia à molécula) ou superior (absorve energia). De acordo com a perda ou ganho de energia pode-se identificar as moléculas existentes no material e os diferentes modos de vibração excitados pela radiação incidente [46].

Um esquema do equipamento utilizado para esta análise é apresentado na Figura 3.3. Basicamente, uma fonte de radiação eletromagnética emite um laser de comprimento de onda igual a 514,5 nm na amostra alvo que provoca um espalhamento com frequência característica. Esta radiação espalhada será identificada pelo espectrômetro e contada por uma CCD. Assim, o gráfico da análise será do tipo Contagens (em unidades arbitrárias) vs. Frequência (cm^{-1}).

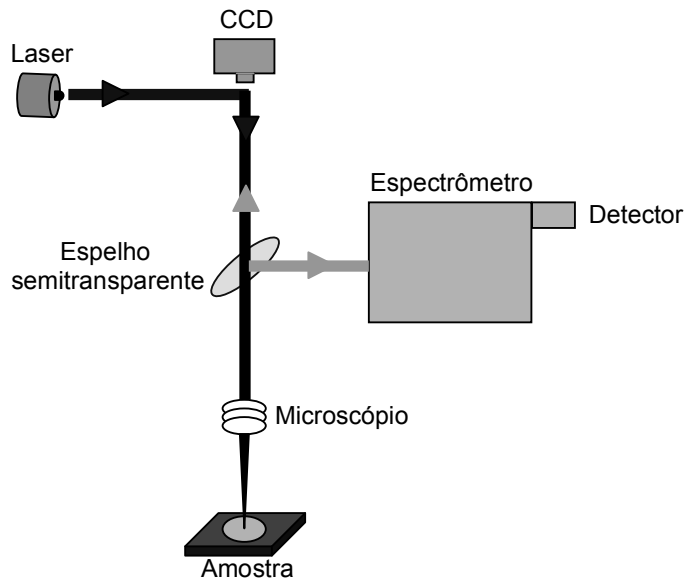


Figura 3.3: Esquema do funcionamento da microscopia Raman.

3.2.3 Difração de Raios X

A utilização da difratometria de raios X tem por objetivo desvendar as características do arranjo atômico do cristal. Informações quanto à estrutura cristalina, como orientação cristalográfica, tipo de célula unitária e parâmetro de rede são obtidos a partir da análise do difratograma do cristal [47].

O fenômeno da difração de raios X é consequência da interação entre uma radiação eletromagnética com o arranjo atômico ordenado da matéria. Se a radiação tiver comprimento de onda da ordem das distâncias entre os átomos da rede (Ångströms) poderá sofrer interferência.

Após a interação com a matéria, somente os raios X que tiverem sido espalhados em determinado ângulo terão uma interferência construtiva, ou seja, a difração. [48]. A Figura 3.4 representa um esquema de interação da radiação com a matéria ordenada.

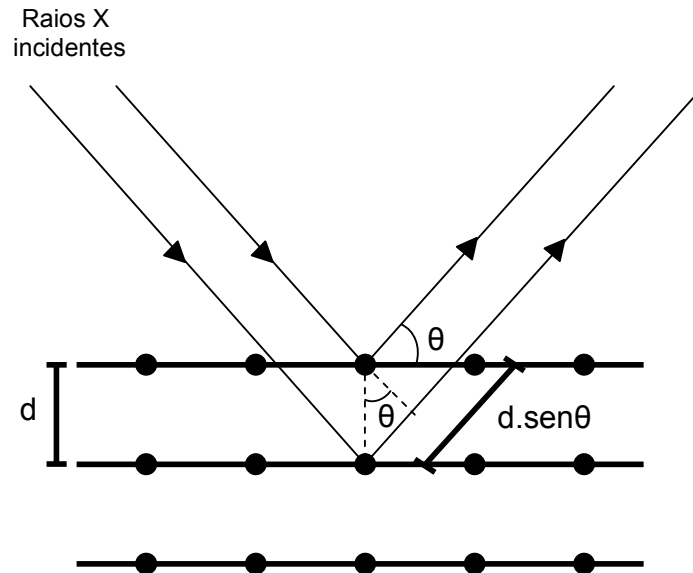


Figura 3.4: Esquema da difração de raios X em uma rede cristalina.

Nesta figura é possível entender que a estrutura ordenada dos átomos da rede funciona como um conjunto de planos (planos cristalográficos) que refletirão a radiação. Sendo que teremos um máximo de difração quando a diferença de caminho percorrida pelos raios, refletidos em planos diferentes, for igual a um número inteiro de comprimento de onda. Esta regra pode ser expressa pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Equação 3.1}$$

onde λ é o comprimento de onda da difração, d é a distância entre os planos, θ o ângulo de incidência da radiação (medido em relação ao plano definido pela superfície da amostra) e n é o número inteiro.

No difratograma (gráfico da intensidade da radiação espalhada em função do ângulo 2θ) cada vez que a condição de difração de Bragg é satisfeita surge um pico. Como este gráfico é obtido pela contagem da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência do feixe, os picos no gráfico representam os ângulos em que ocorreu a condição de interferência construtiva.

A radiação responsável pela interação com a amostra é justamente o raio X. Para obter este tipo de radiação, elétrons são gerados e acelerados por uma diferença de potencial contra

um alvo metálico. Quando atingem o alvo, os elétrons acelerados conseguem arrancar um elétron do átomo metálico, deixando-o ionizado. O átomo ionizado tende a voltar ao estado de mínima energia e por isso, um elétron da camada mais externa salta para ocupar esta posição vazia. Este salto é acompanhado da emissão de uma radiação característica, o raio X.

4 Resultados e Discussões

4.1 Voltamogramas e Transientes de Corrente

Os filmes finos de óxido de cobre eletrodepositados foram crescidos em solução aquosa com 0,4 M de sulfato de cobre, 3,0 M de ácido láctico e 5,0 M de hidróxido de sódio em pH 10. As camadas foram crescidas em diferentes substratos. Porém, de acordo com a reação eletroquímica de formação do óxido cuproso, $2Cu^{2+} + 2e^{-} + 2OH^{-} \leftrightarrow Cu_2O + H_2O$, são necessários elétrons provenientes do eletrodo de trabalho para a redução dos átomos de cobre, ou seja, uma corrente catódica. Assim, os materiais que serviram de substrato para os depósitos permitiram o surgimento destas correntes para a faixa de potencial empregada, sendo utilizado silício monocristalino tipo n e silício monocristalino tipo p com alta densidade de dopantes e o metal níquel (evaporado sobre substrato de Si_n).

Na Figura 4.1 são apresentados os voltamogramas típicos sobre os substratos em questão. No caso do Si_p, por apresentar condutividade dominada por buracos, são esperados baixos valores de corrente catódica, ou seja, baixa taxa de redução dos íons de cobre. Porém, o Si_p utilizado neste trabalho, possui alta densidade de dopantes, com resistividade muito baixa (0,008-0,020 Ω.cm) quando comparada com o Si_n com dopagem muito menor (6-9 Ω.cm). Desta forma, são observados valores consideráveis de corrente catódica, devido à redução dos íons de cobre, comparáveis aos valores obtidos com os outros substratos.

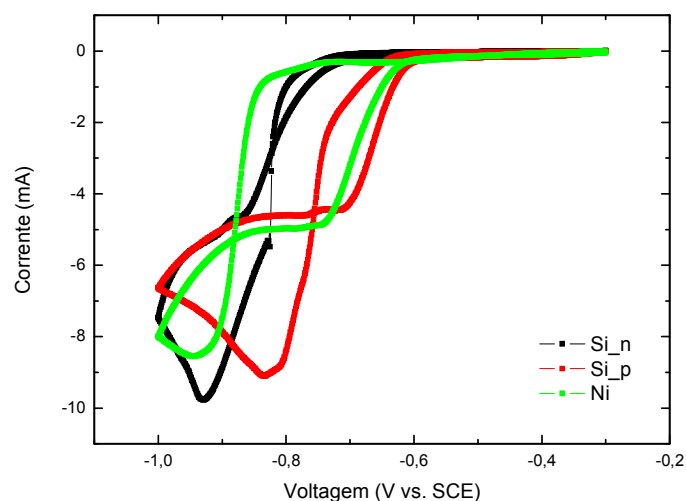


Figura 4.1: voltametrias com velocidade de varredura de 10 mV/s para os três substratos utilizados: a) Si_n; b) Si_p (altamente dopado); c) Ni evaporado sobre Si_n.

Laços de nucleação podem ser observados nas curvas acima. Porém, em um estudo anterior realizado no LFFS por R. G. Delatorre [3] ficou evidenciado que para a eletrodeposição de Cu_2O em Co o laço de nucleação tende a diminuir até desaparecer conforme é decrescida a velocidade de varredura do potencial. Isto ocorre porque potenciais crescentes, em módulo, promovem a troca da reação de deposição de Cu_2O para Cu . O que ocorre é que em altos valores de pH a reação de formação do óxido, que é lenta, é favorecida pela alta disponibilidade de OH^- na solução. Porém, o elevado consumo de OH^- causa a diminuição do pH local no substrato levando à reação de formação do Cu^0 , que por sua vez, provoca o disparo da corrente que caracterizaria o laço de nucleação. Assim, quanto mais lento for o aumento do potencial na varredura, mais cedo teremos o disparo de corrente e menos significativo será o laço de nucleação.

Neste trabalho foi realizado um estudo semelhante ao efetuado por Delatorre [3] com voltamogramas de velocidades de varredura (mV/s) crescentes. Na Figura 4.2 são apresentados os voltamogramas para os três substratos utilizados e para taxas de varredura de 5, 10 e 15 mV/s. Observa-se que os resultados estão de acordo com o observado anteriormente, o aumento do laço de nucleação com a diminuição da taxa de varredura com maior evidência nas curvas representadas em b e c. Para velocidades abaixo de que 5 mV/s

não foi possível obter voltametria completa, já que o filme ficava muito espesso e desprendia do substrato.

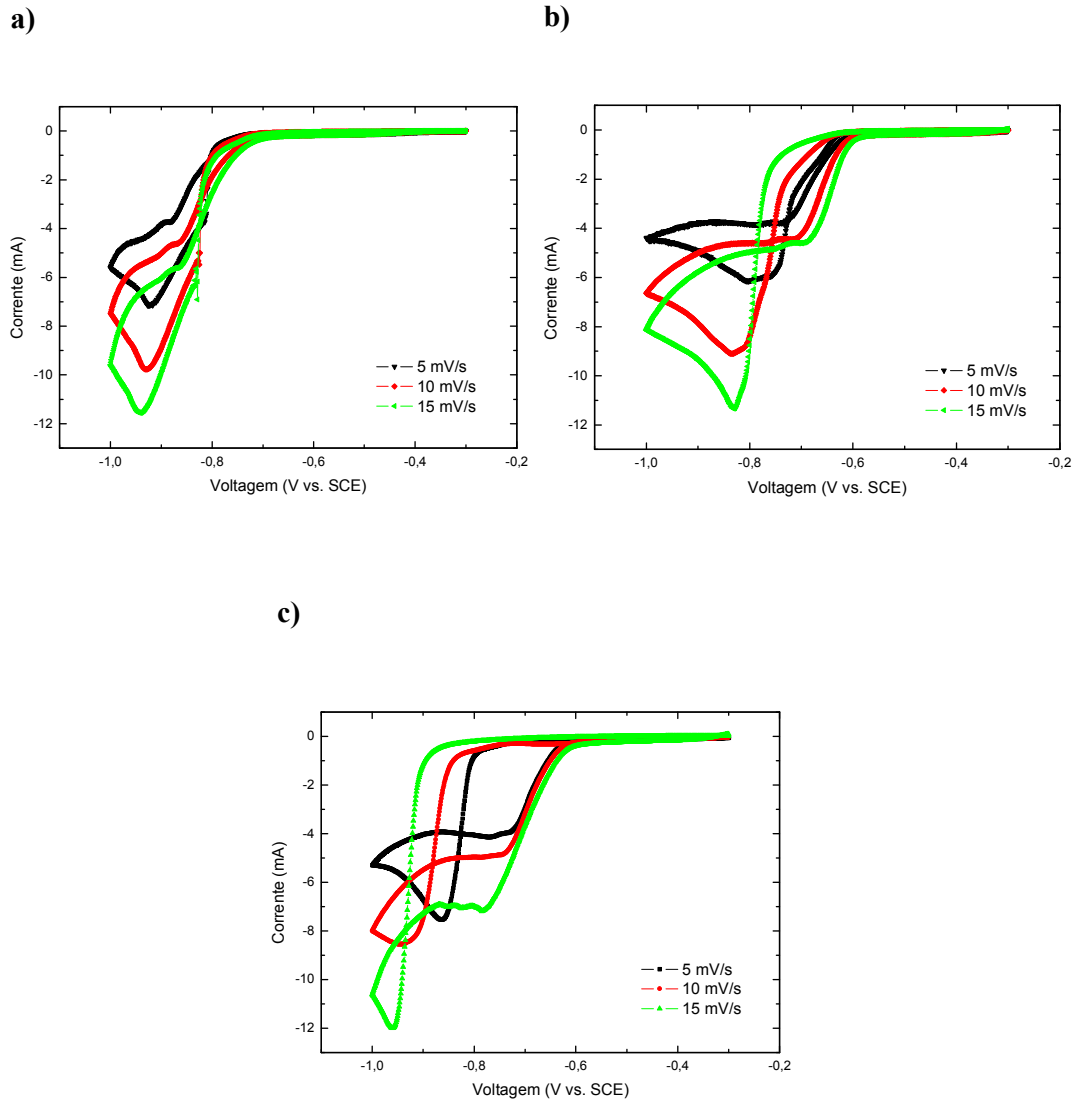


Figura 4.2: Voltametrias com variação das velocidades de varredura para os substratos de Si_n (a), Si_p (b) e Ni (c).

Além do que foi concluído até o momento, o estudo voltamétrico mostrou-se eficaz na escolha do potencial de deposição dos filmes. Como o objetivo é o de obter filmes de Cu₂O com a aplicação de potencial constante entre eletrodo de trabalho e referência (deposição

potenciostática), devemos optar por um valor que se localize em uma região de potencial distante daquela em que ocorre a formação de Cu^0 . Na Figura 4.3 são mostradas as curvas com varredura de 1 mV/s durante o aumento do potencial em uma região limitada a aproximadamente -0,80 V (antes do filme descolar do substrato), percebemos um aumento considerável da corrente a partir de potenciais no intervalo entre -0,65 e -0,70 V. Este aumento está relacionado com a formação da fase metálica. Inicialmente foram testados potenciais na faixa entre -0,58 V e -0,46 V, que resultavam em filmes com a composição do Cu_2O confirmada por espectroscopia Raman, conforme será visto no decorrer deste capítulo. Porém, o potencial de deposição a ser utilizado ao longo do trabalho foi -0.50 V, escolhido devido à melhor aparência dos filmes em relação aos potenciais mais elevados e por permitir correntes de deposição que não fossem tão baixas quanto aquelas observadas nos potenciais inferiores a -0.50 V.

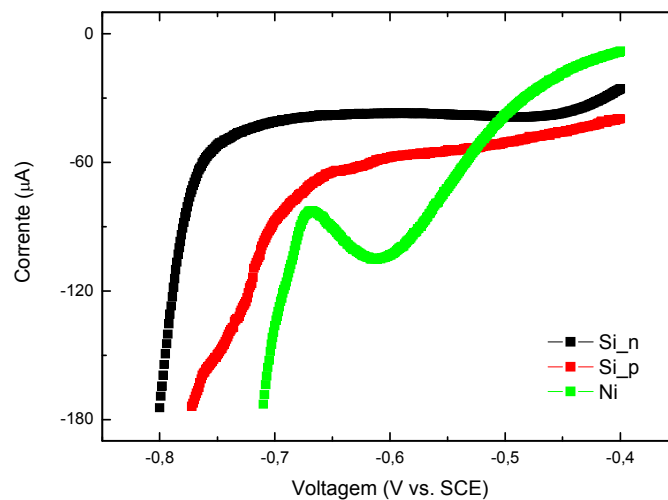


Figura 4.3: Regiões ampliadas dos voltamogramas com varredura de 1 mV/s em Si_n, Si_p e Ni, onde pode-se observar aumentos relevantes no valor da corrente a partir de potenciais no intervalo entre -0,65 V e -0,70 V.

Na Figura 4.5 são apresentados os transientes da deposição potenciostática, com potencial de -0,50 V vs. SCE e -10 mC de carga, para os três substratos envolvidos. De modo geral os transientes seguem o comportamento com correntes iniciais elevadas devido ao processo de nucleação e para tempos grandes limitadas pela difusão das espécies na solução.

As correntes saturam em valores dependentes da resistência do substrato, isto é quanto menor a resistência do substrato, maior será a corrente limite de eletrodeposição.

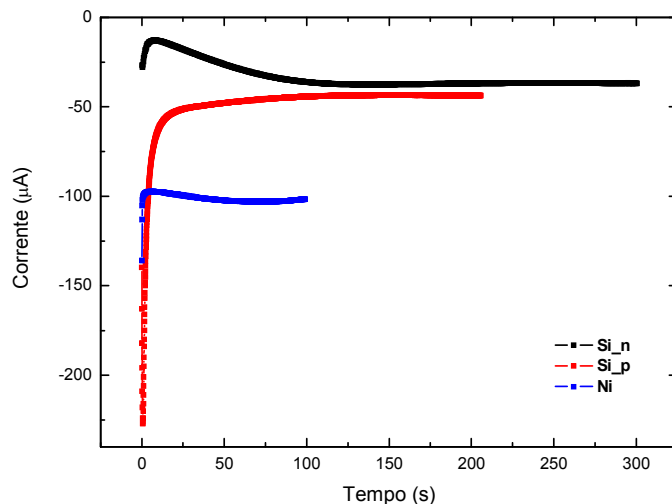


Figura 4.5: Transientes de corrente da deposição potencioestática nos substratos silício tipo n, silício tipo p e níquel. O potencial de deposição foi de $-0,50 V$ vs. *SCE* e a carga eletrodepositada de -10 mC para cada caso.

Durante a eletrodeposição o potenciostato fornece instantaneamente o valor da carga eletrodepositada, permitindo ao usuário interromper o processo quando desejado. Da mesma forma é possível obter depósitos com cargas pré-estabelecidas. Para se determinar a espessura correspondente a uma determinada carga é empregada a Equação 2.3. Porém no trabalho de R. G. Delatorre os resultados das medidas de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foram confrontados com aqueles obtidos pelo cálculo direto. Desta análise foi concluído que para cada 1 mC de carga eletrodepositada formam-se 7 nm de Cu_2O com eficiência de 90 %. Eficiências diferentes de 100% geralmente estão relacionadas à evolução do gás hidrogênio, reação que ocorre em paralelo às reações catódicas, porém este não é o caso, pois o pH do eletrólito é muito alto implicando em pouco H_2 . A eficiência inferior a 100% é atribuída a não homogeneidade da área depositada devido às taxas de deposição um pouco mais elevadas nas bordas da região depositada em relação à parte central [3]. Como as informações coletadas por RBS se referem a um feixe de partículas alfa incidente no centro da amostra, teremos uma pequena diferença de altura para as regiões periféricas.

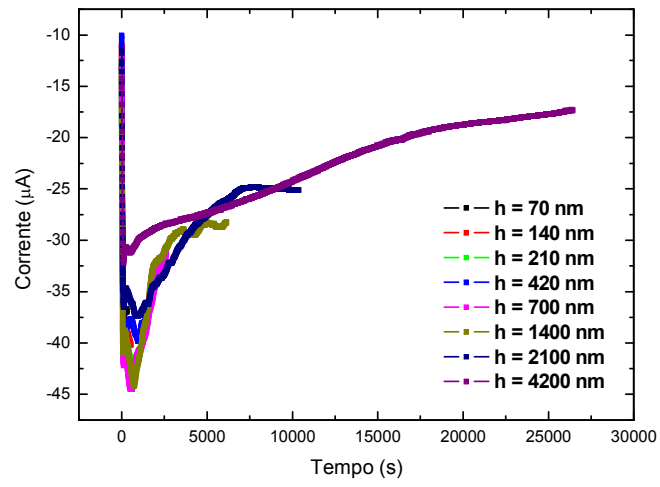
De acordo com as informações obtidas com RBS foram estabelecidas oito cargas (espessuras) para a análise da evolução da rugosidade dos filmes de óxido de cobre. São elas:

Carga (mC)	Espessura (nm)
-10	70
-20	140
-30	210
-60	420
-100	700
-200	1400
-300	2100
-600	4200

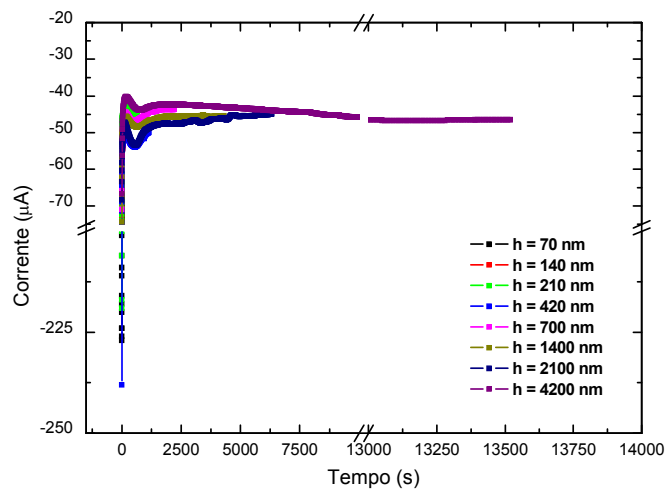
Tabela 1: Espessuras, relacionadas às cargas, para o estudo de evolução da rugosidade dos filmes de Cu_2O .

Os transientes de corrente são apresentados na Figura 4.6. As curvas apresentam boa reprodutibilidade, estão agrupadas de acordo com o substrato e se referem às cargas eletrodepositadas. Nos momentos iniciais dos transientes são observados altos valores de corrente que são resultantes do processo de crescimento bidimensional, a partir daí a corrente é dominada pelo crescimento tridimensional e decai até um valor que se mantém praticamente constante durante a deposição. Sendo este valor diretamente proporcional a condutividade do substrato.

a)



b)



c)

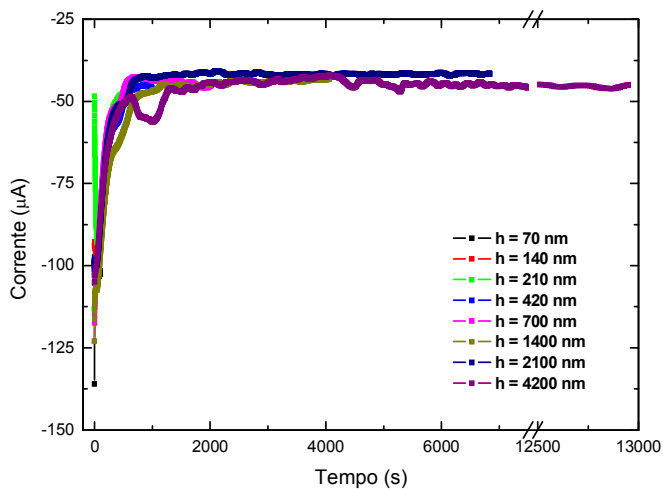


Figura 4.6: Transientes de corrente para todas as cargas nos três substratos utilizados: a) Si_n; b) Si_p; c) Ni.

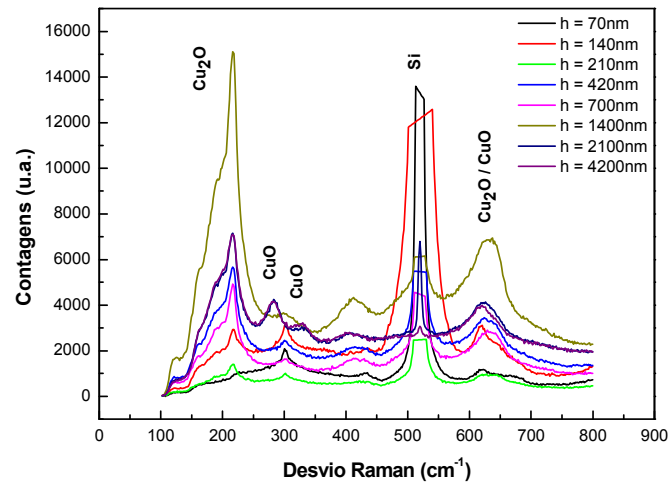
Apesar da diferença no valor da corrente de deposição em relação ao substrato, a composição dos depósitos permanece na composição do Cu_2O , como veremos a seguir.

4.2 Espectroscopia Raman

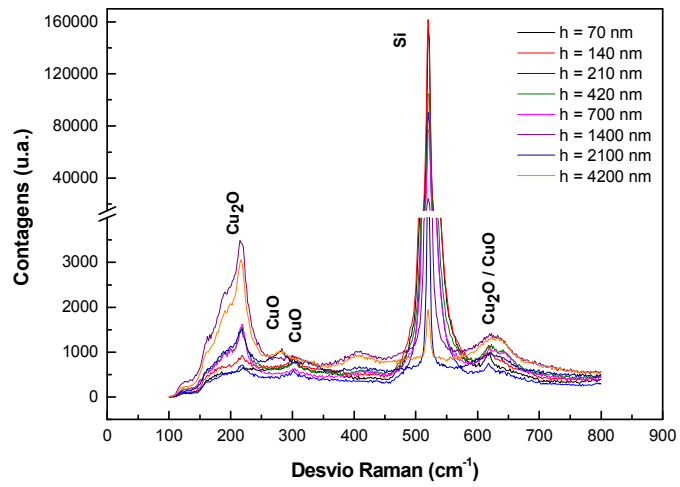
Para confirmar a presença do óxido de cobre, na fase Cu_2O , nos filmes eletrodepositados, a técnica de espectroscopia Raman foi empregada, já que permite detectar as diferentes fases do material de acordo com os modos de vibração das moléculas.

As medidas foram realizadas em todas as amostras preparadas e os espectros obtidos estão agrupados conforme os substratos e apresentados na Figura 4.7. O sinal correspondente ao substrato de Si é muito intenso e na maioria dos espectros aparece com a intensidade suprimida ou com uma quebra na escala vertical.

a)



b)



c)

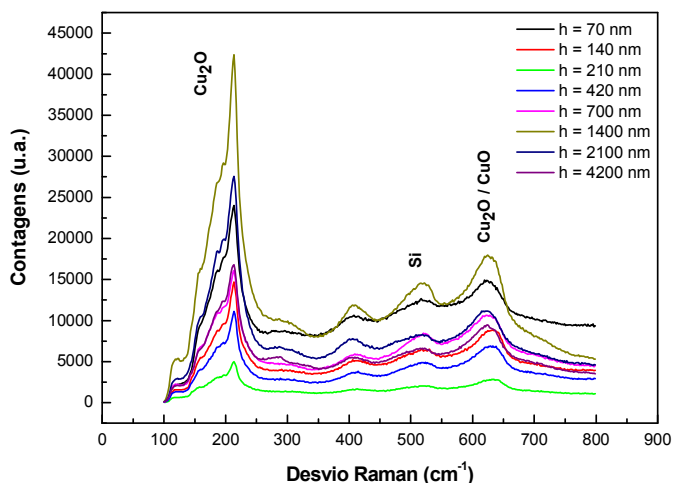


Figura 4.7: Espectros Raman das camadas de óxido de cobre obtidas nos substratos de a) Si_n, b) Si_p, e c) Ni. As posições em números de onda (cm⁻¹) das fases Cu₂O e CuO estão indexadas nas figuras.

Podem ser observados picos em comum para os três substratos. Além do pico localizado em 520 cm⁻¹, referente ao silício (substrato presente em todas as amostras), aparecem picos em 218, 418 e na região entre 618 e 633 cm⁻¹. A fase Cu₂O está fortemente relacionada com os picos em 218 cm⁻¹ [49], 618, 624 e 633 cm⁻¹ [50-52]. A superposição destes últimos três picos justifica o sinal alargado observado nos espectros. Quanto ao pico localizado em 418 cm⁻¹ não foram encontrados dados na literatura que permitissem a sua identificação.

Picos alargados indicando a fase CuO aparecem em menor quantidade, devido as intensidades mais baixas, são observados em 293 [51], 300 [50] e 340 cm⁻¹ [50], estes picos tendem a perder destaque com o aumento da condutividade do substrato, evidenciando que correntes ligeiramente mais altas desfavorecem a formação desta fase indesejada. Ainda com relação à presença do CuO, o pico em 624 cm⁻¹ pode também estar relacionado a presença desta fase [51].

Com o intuito de escolher o melhor potencial para deposição das camadas de Cu₂O, alguns valores foram escolhidos, dentro de uma região que estivesse distante daquela onde

ocorre a redução de Cu^{2+} . Assim, filmes com carga igual a -60 mC ($h = 420 \text{ nm}$) foram eletrodepositados com potenciais distintos e submetidos a medidas de espectroscopia Raman. Os resultados apresentados na Figura 4.8 mostram que para variações nas proximidades de -0.50 V , o espectro não se diferencia muito e continua mantendo a fase Cu_2O com predominância.

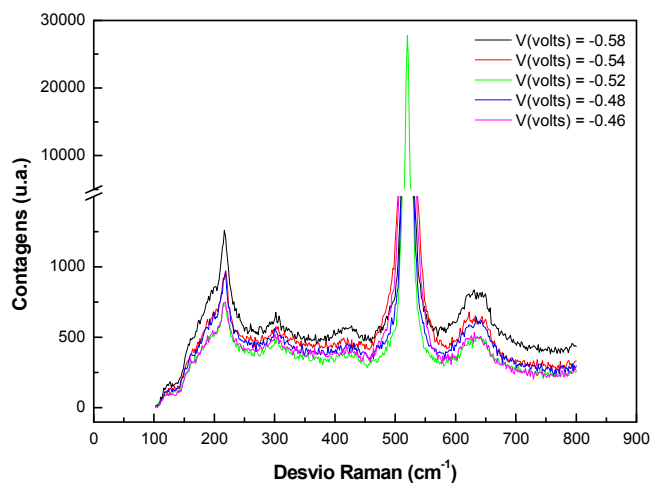


Figura 4.8: Espectros Raman de amostras com 420 nm de espessura, eletrodepositadas com diferentes potenciais, mostram o predomínio da fase Cu_2O sob qualquer potencial na faixa de $-0,58 \text{ V}$ até $-0,46 \text{ V}$.

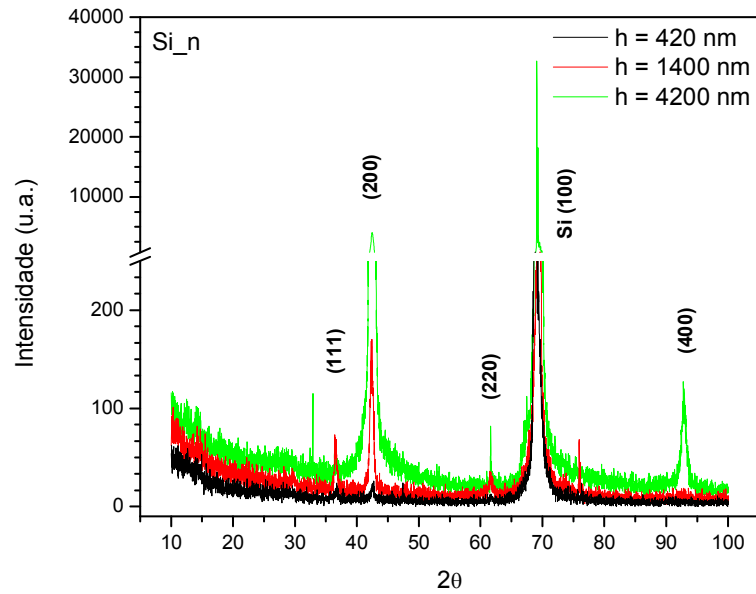
4.3 Difratomia de Raios X

Com a comprovação da existência de duas fases do óxido de cobre, através da espectroscopia Raman, as amostras foram submetidas à difração de raios X. Esta análise tinha como objetivo identificar os diferentes arranjos atômicos existentes no material eletrodepositado.

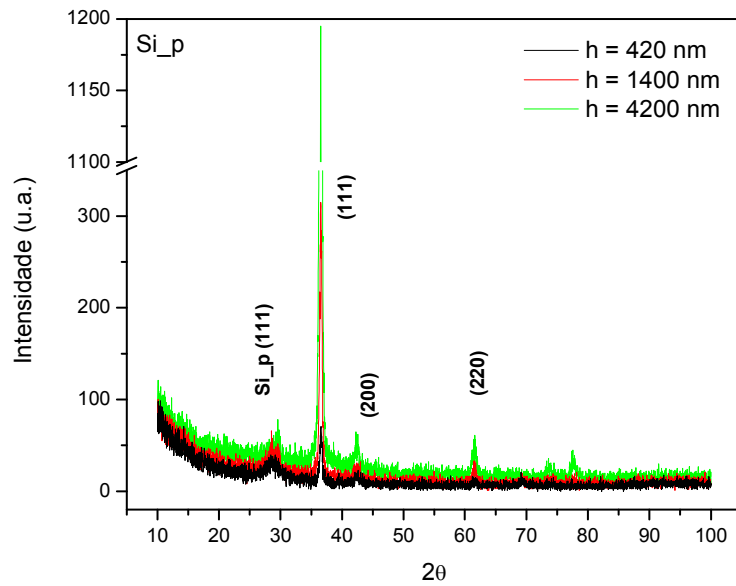
A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos desta análise para depósitos com espessuras de 420 , 1400 e 4200 nm nos substratos de Si_n , Si_p e Ni . Além dos picos referentes aos substratos de Si e Ni , os difratogramas apresentam diferentes picos de Cu_2O [53-58] indicando que os depósitos constituem-se de Cu_2O policristalino. Para baixos ângulos,

um sutil aumento no espectro de difração representa uma pequena quantia de material amorfo [3]. E mesmo para a espessura de 4200 nm, com a maior quantia de material depositado, não se encontram picos referentes à fase CuO. O que indica que esta fase encontrada nos espectros Raman apresenta-se em estado amorfo.

a)



b)



c)

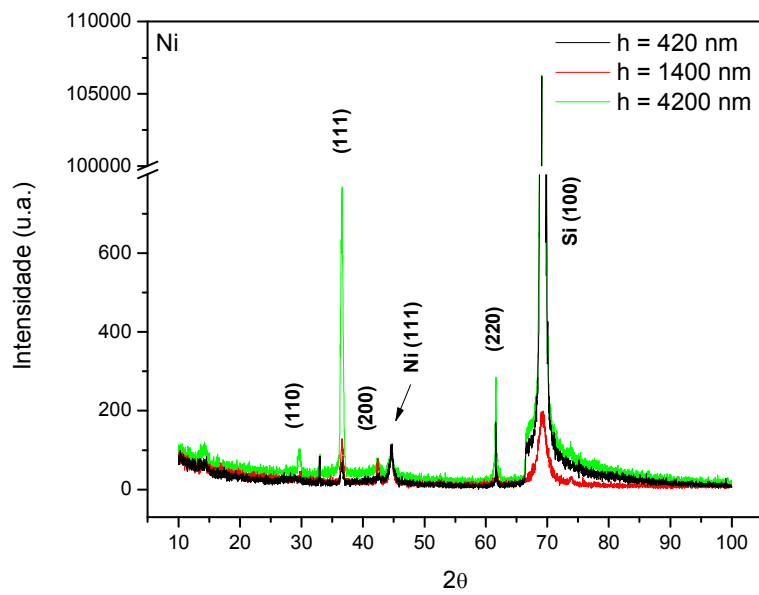


Figura 4.9: Espectros de difração de raios X para amostras com a espessura de 4200 nm nos substratos a) Si_n, b) Si_p e c) Ni, com os picos característicos da fase Cu_2O .

Observando os picos mais intensos de cada material e tirando uma razão entre as intensidades respectivas, percebe-se que o material apresenta preferência para o crescimento dos grãos na mesma orientação do substrato no qual está crescendo. A Figura 4.10 apresenta os gráficos da razão entre as intensidades conforme aumento da espessura e dá uma idéia de como a textura depende da espessura das camadas. Sendo que nos casos dos substratos Si_n, que apresenta orientação 100, e Si_p com orientação 111, a textura é fortemente dependente da espessura. Também deve ser notado que mesmo para o substrato de Ni evaporado, com orientação 111, o Cu₂O seguiu preferencialmente esta orientação.

Este resultado é de extrema importância tendo em vista o interesse no crescimento de filmes epitaxiais para aplicação em dispositivos eletrônicos.

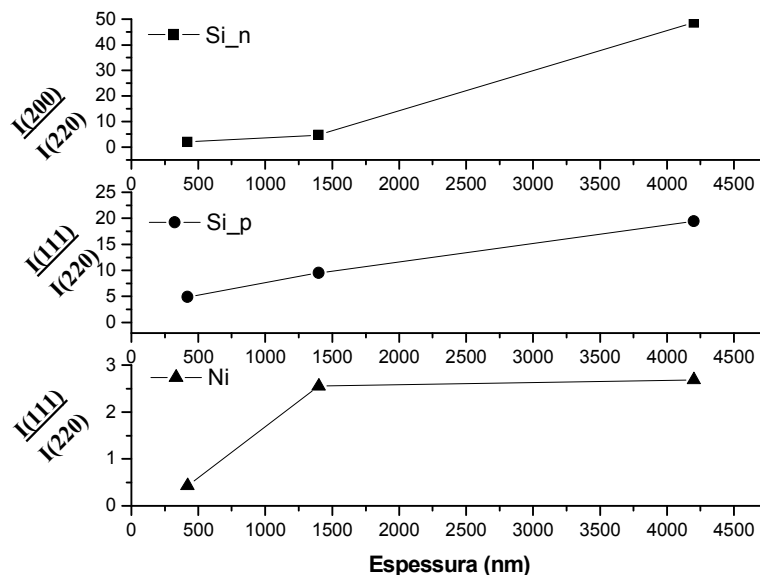


Figura 4.10: evolução da razão entre os picos mais intensos com a espessura para cada substrato.

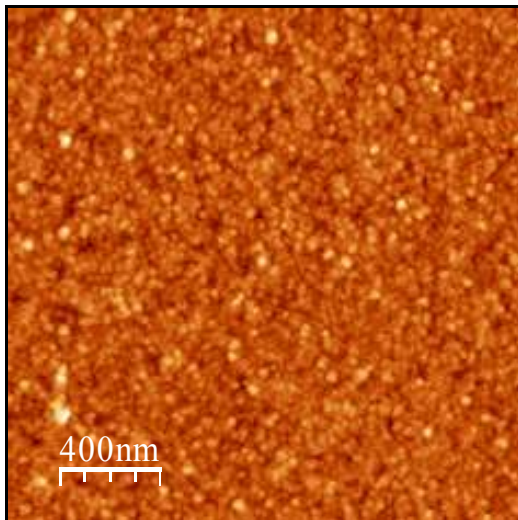
A partir dos picos mais intensos também foi calculado o parâmetro de rede para o Cu₂O. O resultado encontrado foi 4,25 Å, um valor muito próximo àquele fornecido pela literatura, de 4,22 Å [59].

4.4 Microscopia de Força Atômica

Na investigação da morfologia superficial dos filmes de Cu_2O foram analisadas imagens de AFM. Os filmes foram eletrodepositados a partir do eletrólito $0,4 \text{ M CuSO}_4 + 3 \text{ M C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 5 \text{ M NaOH}$ com $\text{pH} = 10$, a uma temperatura de aproximadamente 25°C (ambiente) e com o mesmo potencial de deposição. O único parâmetro variado foi o substrato. Foram utilizados silício tipo n, silício tipo p com alta densidade de dopantes e filmes de Ni evaporados sobre silício tipo n. Para cada um destes substratos foram crescidos filmes com oito espessuras diferentes, totalizando 24 amostras.

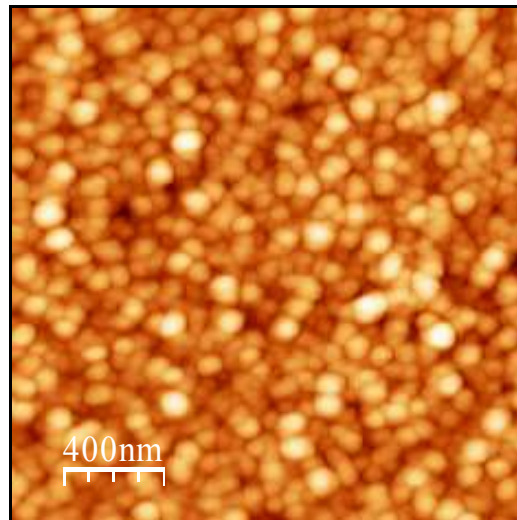
Na Figura 4.11 são apresentadas imagens de AFM referentes à primeira série de amostras, depositadas sobre o substrato de silício tipo n com o potencial padrão de $-0,50 \text{ V}$.

a)



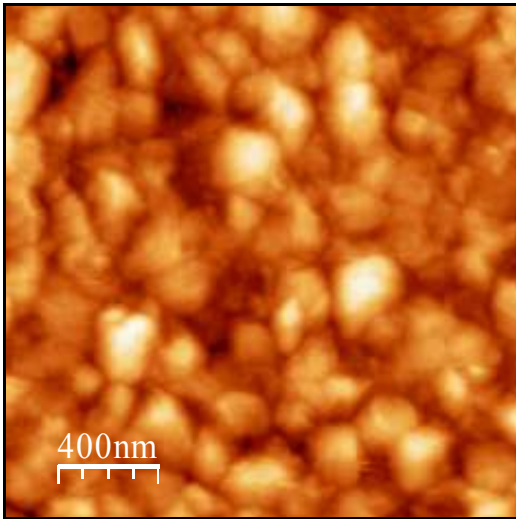
$h = 140 \text{ nm}$

b)



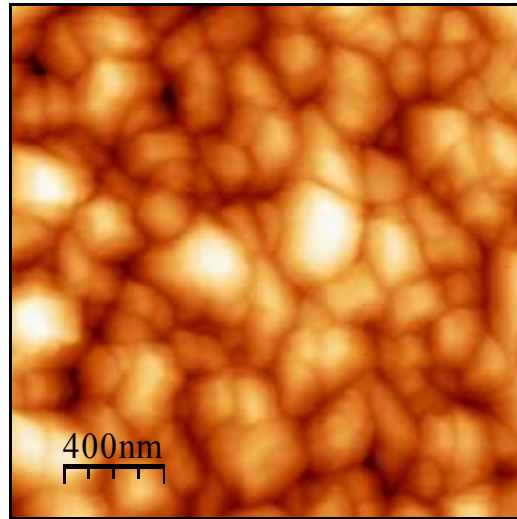
$h = 420 \text{ nm}$

c)



$h = 1400 \text{ nm}$

d)

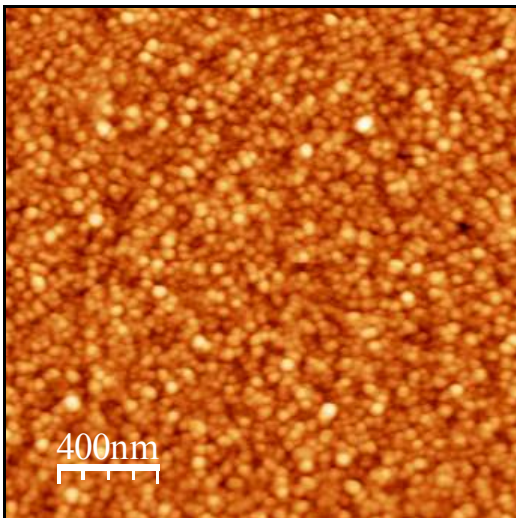


$h = 4200 \text{ nm}$

Figura 4.11: imagens de AFM com área de $4 \mu\text{m}^2$, dos depósitos de Cu_2O sobre substrato de Si_n . As imagens estão identificadas por sua espessura em ordem crescente.

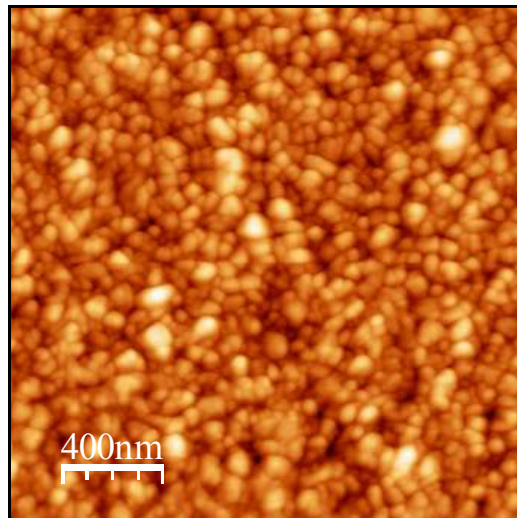
Na seqüência é apresentada a Figura 4.12 com imagens da série eletrodepositada sob o mesmo potencial, em substrato de silício tipo p. Todas as áreas são iguais a $4 \mu\text{m}^2$ e estão distribuídas conforme aumento da espessura.

a)



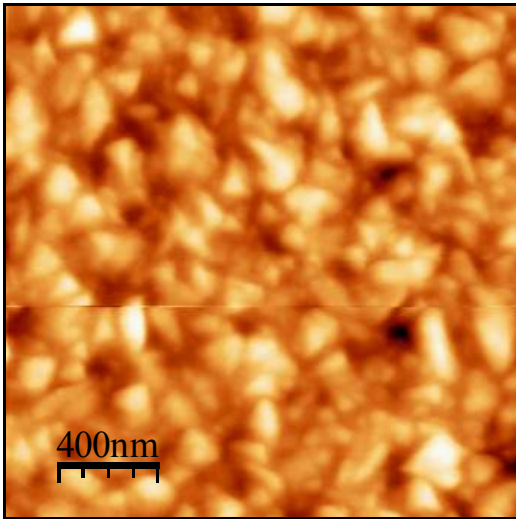
$h = 140 \text{ nm}$

b)



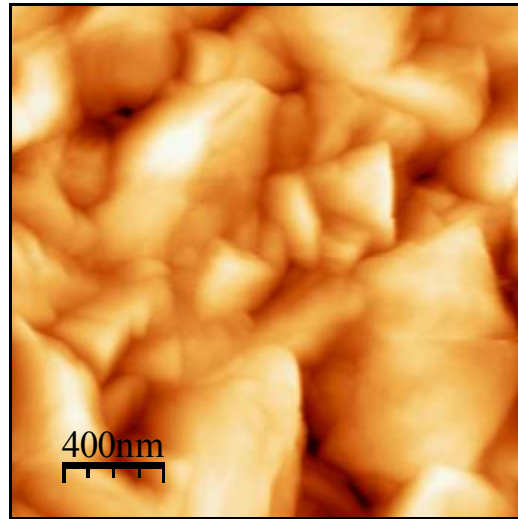
$h = 420 \text{ nm}$

c)



$h = 1400 \text{ nm}$

d)

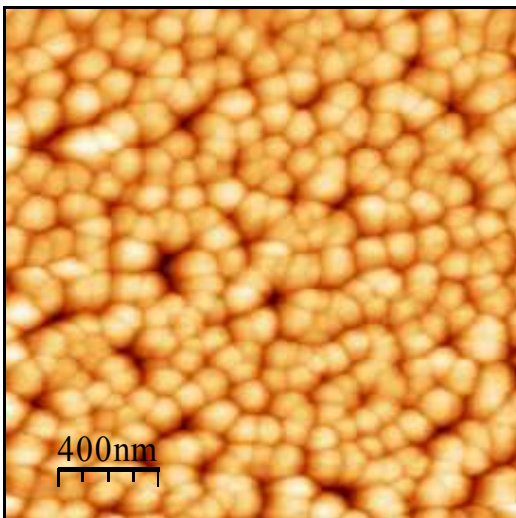


$h = 4200 \text{ nm}$

Figura 4.12: imagens de AFM com área de $4 \mu\text{m}^2$, dos depósitos de Cu_2O sobre substrato de Si_p . As imagens estão identificadas por sua espessura em ordem crescente.

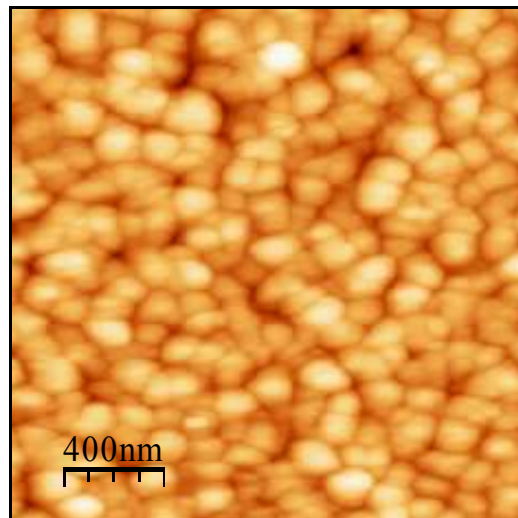
Por fim, e da mesma forma que as anteriores, está mostrado na Figura 4.13 a série de amostras eletrodepositadas em substrato de níquel.

a)



$h = 140 \text{ nm}$

b)



$h = 420 \text{ nm}$

c)

d)

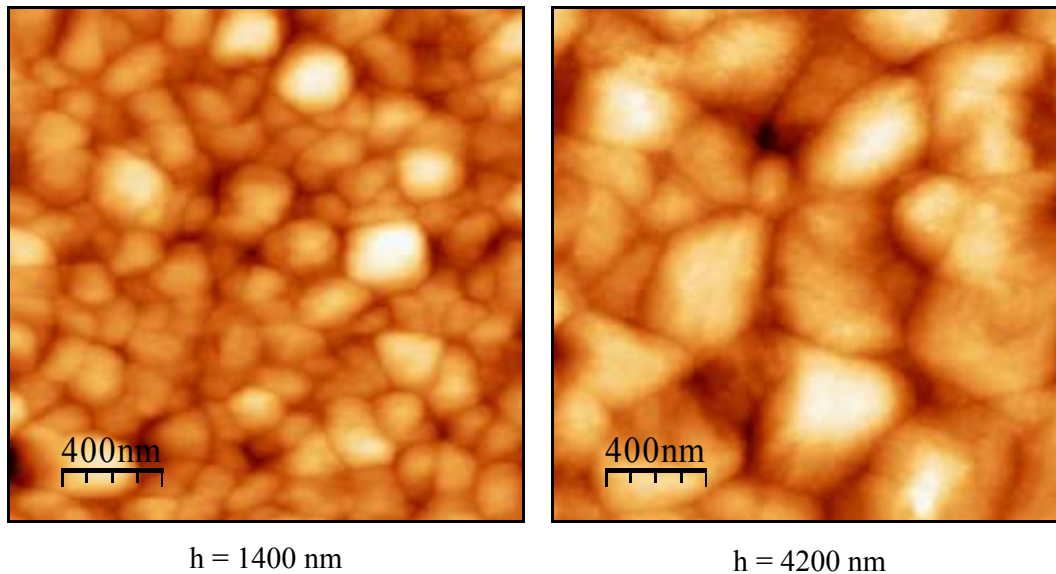


Figura 4.13: imagens de AFM com área de $4 \mu\text{m}^2$, dos depósitos de Cu_2O sobre substrato de Ni. As imagens estão identificadas por sua espessura em ordem crescente.

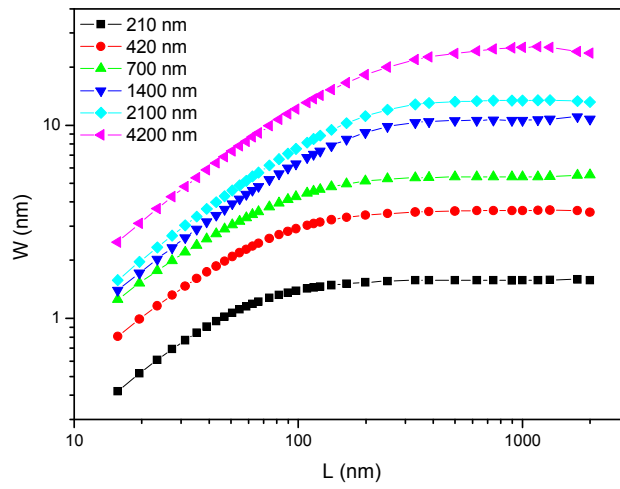
De modo geral, pode ser observado que com o aumento da espessura dos filmes também cresce o tamanho dos grãos, tornando a superfície mais rugosa. Os grãos formados inicialmente evoluem para formar depósitos compactos com aspecto característico de grãos monocristalinos, com a formação de facetas típicas deste tipo de grão [60].

4.4.1 – Análise das Imagens de AFM pela teoria de Invariância por Escala

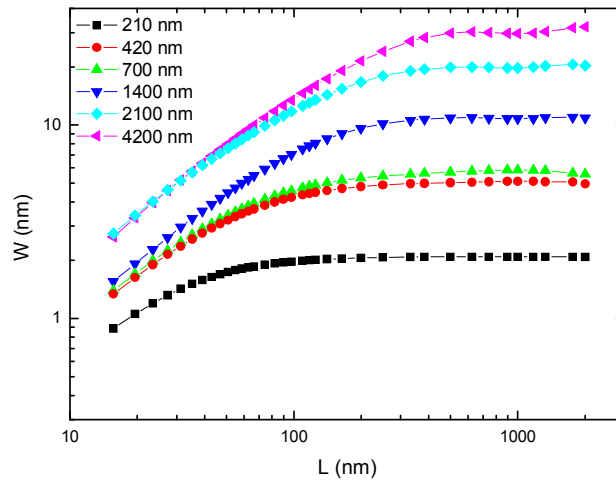
Para avaliar o crescimento dos depósitos de maneira qualitativa será empregada a teoria de Invariância por Escala, apresentada na seção 2.4. Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas de rugosidade média quadrática (w) em função da área da imagem analisada (L). Observando as curvas de evolução da rugosidade, para os valores mais baixos da espessura, especificamente 70 e 140 nm, percebeu-se que não existia uma relação direta entre rugosidade de saturação e espessura das camadas. Após esta fase inicial a rugosidade cresce conforme o aumento da espessura. Para o entendimento do fato citado, este será explicado adiante juntamente com a Figura 4.16. No entanto, os gráficos de $w(L) \times L$ da Figura 4.14

omitem as curvas de rugosidade média quadrática das espessuras iniciais citadas em cada substrato.

a)



b)



c)

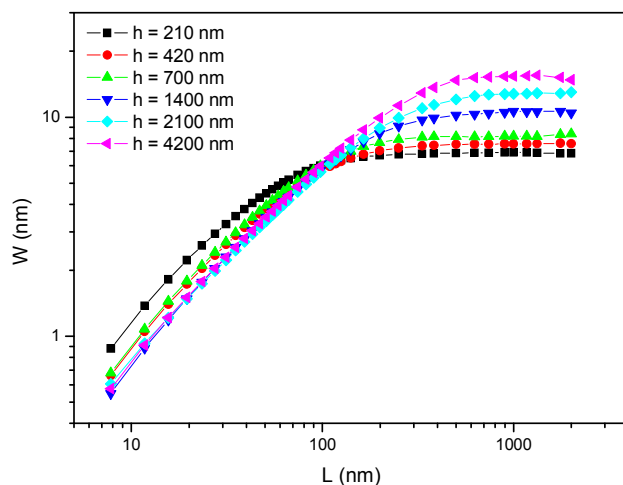


Figura 4.14: Curvas da evolução da rugosidade em função do comprimento analisado para os depósitos de Cu_2O nos substratos Si_n (a), Si_p (b) e Ni (c).

Os dados quantitativos da rugosidade permitem obter expoentes relacionados ao crescimento da superfície. Na Tabela 2 são apresentados os expoentes de crescimento e de rugosidade e o coeficiente de Hurst, conforme o substrato.

Não foram encontrados na literatura trabalhos a respeito da cinética de crescimento do óxido de cobre. Porém, para uma avaliação dos valores obtidos, este trabalho foi comparado com aqueles que tratam do crescimento do metal cobre [61-63]. Nenhum trabalho apresentou valores tão altos do expoente de rugosidade (α) quanto os encontrados para o Cu_2O em Si_n ou Si_p . Nos experimentos relatados na literatura os valores mais altos estavam em torno de 0,91 e para um modelo teórico de crescimento, como o da difusão na superfície, α pode chegar a 1. Porém, os valores de β concordam com aqueles experimentais da literatura, estando numa faixa de 0,22 a 0,45.

	α	H	β	β_{loc}
Si_n	2,4 +- 0,3	0,90 +- 0,02	0,34 +- 0,05	0,6 +- 0,1
Si_p	1,9 +- 0,1	0,87 +- 0,04	0,40 +- 0,07	0,5 +- 0,1
Ni	0,66 +- 0,05	0,91 +- 0,01	0,39 +- 0,07	- 0,1 +- 0,1

Tabela 2: valores obtidos para expoentes de crescimento, de rugosidade e coeficiente de Hurst para cada substrato.

Os valores do expoente de rugosidade e do coeficiente de Hurst podem ser determinados diretamente a partir de gráficos específicos. Para encontrar o valor de H, basta determinar o coeficiente angular de uma reta ajustada à porção linear de cada curva $w(L) \times L$, para $L \ll L_C$, pois da teoria de Scaling temos que: $w(L) \sim L^H$. Sendo que o valor de H exposto na tabela é uma média dos coeficientes encontrados, apresentados de acordo com o substrato na Figura 4.15.

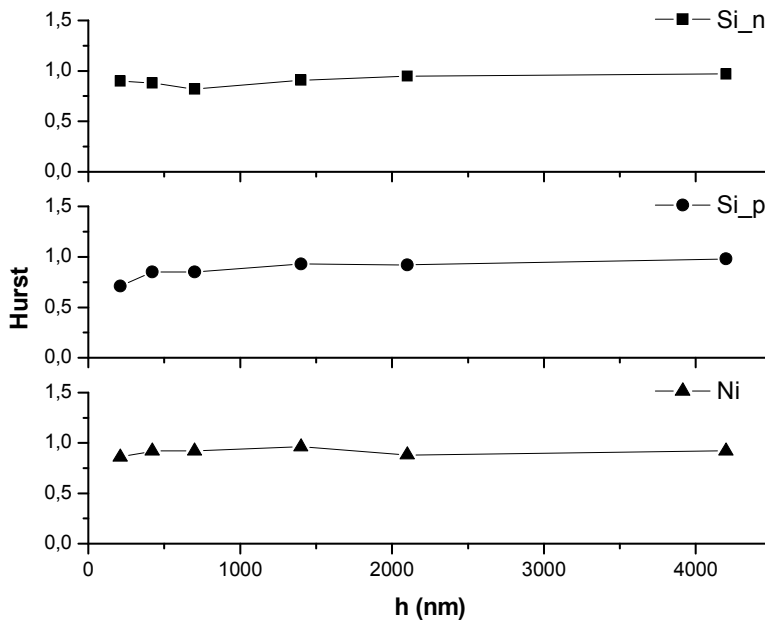


Figura 4.15: Valores do coeficiente de Hurst para cada espessura em cada substrato.

Da mesma forma fazemos para o gráfico de w_{sat} x L_c , Figura 4.16, mas aqui o coeficiente angular da reta ajustada fornece um único valor de α , já que $w_{sat} \sim L_c^\alpha$.

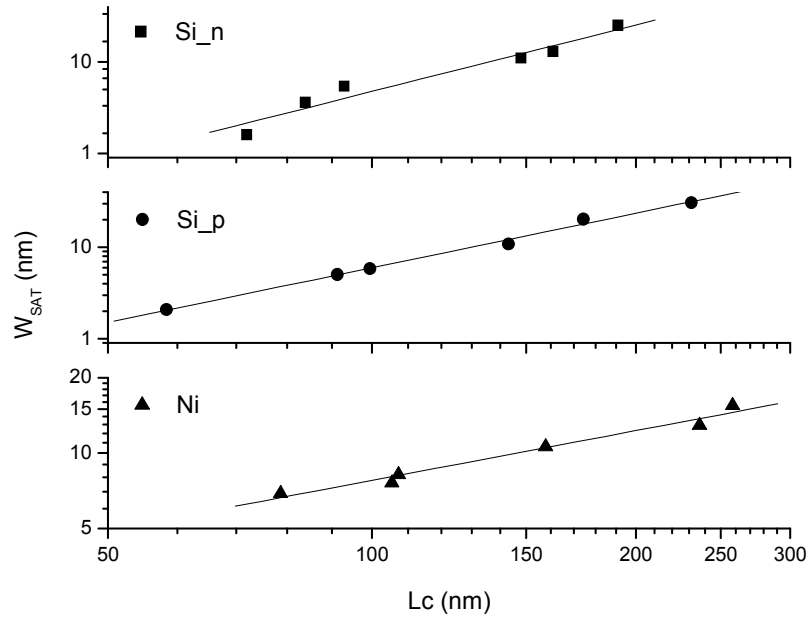


Figura 4.16: rugosidade de saturação em função do comprimento de correlação com as respectivas retas ajustadas, para os três substratos.

E no caso dos expoentes de crescimento, a soma $\beta + \beta_{loc}$ é o valor do coeficiente angular da reta do gráfico w_{sat} x h (nm) apresentados na Figura 4.17, visto que da teoria temos: $w_{sat} \propto h^{\beta + \beta_{loc}}$.

Para obter os valores de cada um dos expoentes de crescimento devemos substituir a soma dos dois termos na Equação 4.1 a fim de encontrar β e finalmente subtrair este termo do valor da soma para chegar a β_{loc} .

$$\alpha = H \left(\frac{\beta + \beta_{loc}}{\beta} \right) \quad \text{Equação 4.1}$$

Através dos valores da rugosidade na saturação, temos outra forma de visualizar este aumento. A Figura 4.17 expõe as rugosidades de saturação em função das espessuras dos filmes nos respectivos substratos. Aqui fica claro que os valores iniciais não apresentaram

total concordância com os demais, mas é nítida a evolução para os demais. O que pode justificar a diferença de rugosidade para os casos iniciais é a não coalescência dos grãos no filme [64], fazendo com que a rugosidade adquira valores mais altos. Esta figura também revela que para o substrato de níquel, as espessuras iniciais (70-210 nm) possuem valores de rugosidade bem mais elevados que aqueles sobre silício. Considerando que a rugosidade do filme de Ni evaporado é muito baixa para provocar tal efeito, os mecanismos de nucleação neste substrato parecem ser os responsáveis.

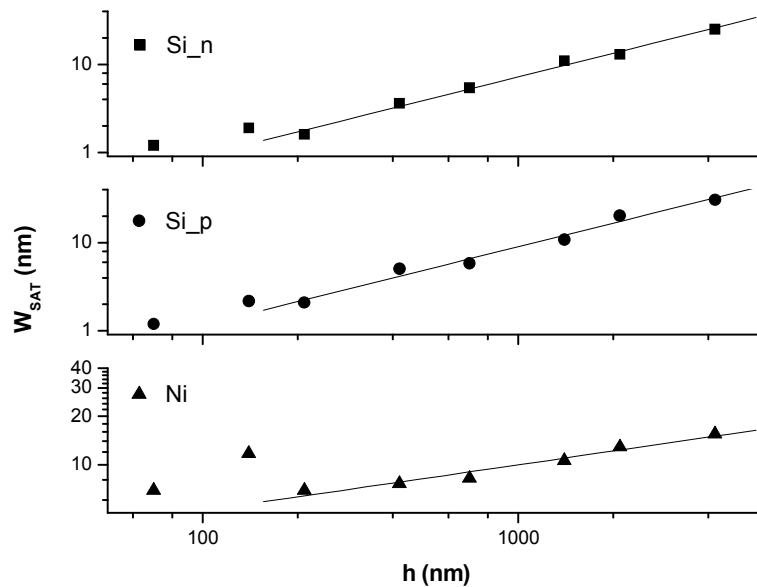


Figura 4.17: rugosidade de saturação para cada espessura dos três substratos.

Analisando os conjuntos de curvas da evolução da rugosidade em seus respectivos substratos, podemos dizer que elas evoluem de diferentes maneiras. Individualmente, o crescimento no substrato de silício tipo n apresenta o modo de scaling anômalo bem definido. Também de forma explícita, porém sob o modo de scaling normal, ocorre para o substrato de níquel. Enquanto que no silício tipo p, os dois modos se confundem. Ora temos scaling anômalo ora temos o normal. Isso leva a conclusão de que temos uma transição entre os modos de scaling conforme variamos o substrato.

Para o comprimento de correlação, a Figura 4.18 mostra que, com exceção das espessuras iniciais, o L_c também tende a crescer conforme aumento da espessura. Para o

substrato de níquel os valores de L_c serão maiores em toda a curva, indicando grãos maiores para cada espessura. No entanto, para a rugosidade de saturação os filmes em níquel apresentam valores menores a partir de 200 nm. Esta situação pode ser explicada por um processo de difusão, do óxido de cobre na superfície do níquel, diferente daquele em silício. Esta diferença está na distância e direção do caminho percorrido pelos adátomos na superfície dos grãos já formados e reflete no tamanho final dos grãos.

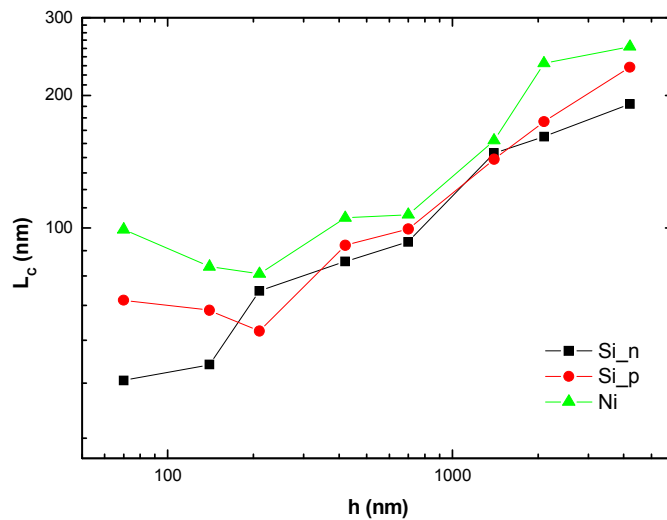


Figura 4.18: evolução do comprimento de correlação com a espessura para os filmes em cada substrato.

Com relação à importância qualitativa da rugosidade dos filmes de Cu_2O eletrodepositados, vale destacar que se trata de valores muito pequenos quando comparados à espessura correspondente. Na Figura 4.19 esta relação é apresentada para cada espessura de cada substrato.

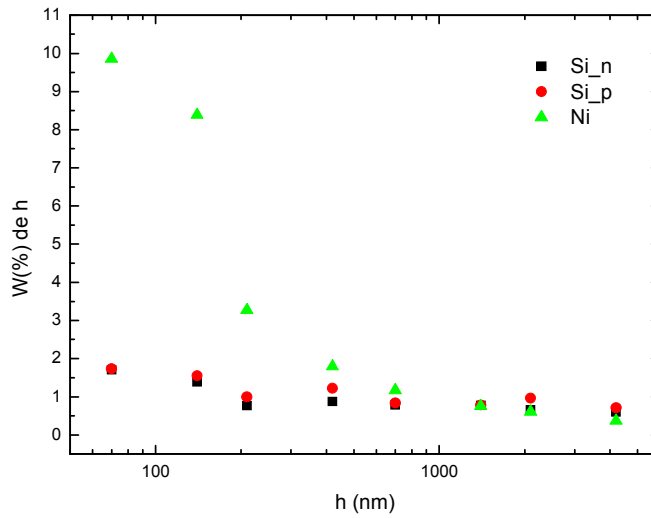


Figura 4.19: Relação da rugosidade com a espessura dos filmes em porcentagem.

Apesar do substrato de níquel apresentar, para as espessuras iniciais, valores de rugosidade bem acima daqueles observados no silício, ainda assim, o maior valor de rugosidade atingido representa menos de 10 % da espessura. A partir daí, esta relação cai para valores mais baixos que 3 % e passa a diminuir com menor intensidade. Esta tendência se deve ao aumento brusco da espessura dos filmes comparado ao aumento sutil da rugosidade das superfícies.

5 Considerações Finais

Ao final deste trabalho podemos dizer que o objetivo de estudar a eletrodeposição, bem como a evolução da rugosidade de filmes finos de óxido de cobre sobre diferentes substratos, foi alcançado. Porém, durante o andamento das atividades novas investigações se fazem necessárias, ficando como sugestão para os próximos trabalhos. Por exemplo: avaliações quanto às qualidades das propriedades elétricas da estrutura, bem como das junções com materiais semicondutores ou metálicos, devem ser obtidas seguindo os mesmos parâmetros utilizados neste trabalho.

Continuando com a investigação do óxido semicondutor, de acordo com a literatura a alteração do pH da solução para valores mais baixos possibilita obter o material com características semicondutoras do tipo n. A partir daí, otimizar o processo de eletrodeposição dos filmes e investigá-los quanto a sua composição química, evolução da rugosidade e propriedades elétricas, da mesma forma que feito para o semicondutor tipo p.

Por fim, controlar sutilmente o pH da solução a fim de alterar a quantidade dos respectivos defeitos pontuais no sólido buscando a alteração da resistividade de cada semicondutor. E então usá-los nas junções dos dispositivos eletrônicos desejados.

6 Conclusões

O processo de eletrodeposição para obtenção do óxido de cobre do tipo I, em substrato semiconductor ou metálico mostrou-se eficiente e altamente reprodutível. Incorporando a estas qualidades as características do semiconductor Cu_2O , o material deste trabalho mostra-se adequado para utilização na fabricação de dispositivos eletrônicos.

Como eletrólito foi utilizada uma solução aquosa que continha 0,4M de CuSO_4 + 3M de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ e a adição de 5M de NaOH para alcançar o $\text{pH} = 10$. Todas as reações eletroquímicas ocorreram sob potencial constante e igual a $-0,50$ V e para temperatura ambiente. Dentre todos os possíveis parâmetros a serem alterados na eletrodeposição (temperatura, pH , concentração do eletrólito, presença ou não de luz), o que mais merece destaque, devido à exigência de um controle preciso, é a temperatura (próxima a 25 °C). Variações da ordem de ± 2 °C durante a eletrodeposição provocam oscilações consideráveis nos transientes de corrente, o que poderia prejudicar a formação de Cu_2O .

Para estudar o processo de eletrodeposição sobre superfície condutora ou semi, aconselha-se a realização de voltametrias em regiões não muito amplas de potencial (negativo), já que a partir de aproximadamente $-0,70\text{V}$ ocorre a formação do cobre metálico, o que eleva consideravelmente a corrente elétrica e isso pode mascarar reações menos evidentes. Além disso, as taxas de varredura (mV/s) destas curvas não devem ser muito altas para que não levem a um erro de localização dos disparos de corrente nas reação respectivas, visto que estes fenômenos dependem do consumo de OH^- durante a reação, conforme estudo realizado com voltametrias a diferentes velocidades de varredura.

Quanto a composição do depósito formado, as análises por Espectroscopia Raman mostram a presença do óxido nas suas duas fases, Cu_2O e CuO . Porém, comparando espectros para as mesmas espessuras em diferentes substratos, pode ser observado que em níquel a fase CuO parece desaparecer. Isto leva a conclusão parcial de que o aumento de corrente na eletrodeposição sobre níquel pode minimizar esta fase indesejável. Mas no estudo realizado com espectroscopia Raman em uma série com variação positiva e negativa no potencial de deposição, conseqüente alteração da corrente, sobre substrato de silício tipo n, este fato não foi observado, mantendo os espectros para todos os valores de potencial próximos a $-0,50\text{V}$. Sabendo que a corrente para o potencial mais alto neste estudo, é próxima daquela obtida para a deposição do Cu_2O em níquel, este fato parece se referir de alguma

forma ao substrato metálico evaporado. De qualquer forma, submetendo as mesmas amostras a técnica de Difractometria de Raios-X, ficam evidentes nos espectros apenas picos referentes à fase Cu_2O . Juntamente com os espectros Raman, isto indicaria a existência da fase CuO em um estado amorfo, enquanto que o Cu_2O aparece cristalino com crescimento dos grãos orientados de acordo com o substrato, ou seja, apresentando textura que, nos substratos de Si_n e Si_p , está fortemente ligada ao aumento da espessura.

Finalmente, durante os estudos da evolução da rugosidade das camadas, tivemos acesso a morfologia dos filmes. As imagens de AFM deixam claro um aspecto inicialmente que passa a grãos facetados com aumento da espessura. Apenas observando as imagens de AFM, não se percebe a evolução da rugosidade para espessuras mais baixas. Fazendo uso da Teoria de Invariância por Escala, fica evidente que as rugosidades na saturação evoluem linearmente com a espessura, exceto os dois primeiros valores, que parecem estar em uma situação em que o filme ainda não está bem formado. Com a passagem dos substratos, as curvas de evolução da rugosidade transitam do modo de scaling anômalo para normal, indicando uma dependência dos modos de crescimento com a resistividade do substrato. No entanto, independente do modo de crescimento do material, as superfícies dos filmes eletrodepositados se mostram viáveis na aplicação de dispositivos por apresentarem baixos valores de rugosidade que garantem a qualidade dos contatos.

7 Bibliografia

- 1 G. Pacchioni, *Solid State Science* **2**, 161-179 (2000).
- 2 A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanti, *Applied Physics Letters* **88** 163502 (2006).
- 3 R. G. Delatorre, Tese de Doutorado – Transistor de Base Metálica tipo “p” Eletrodepositado. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física (2007).
- 4 L. Wang, M. Tao, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10** 248-250 (2007).
- 5 O. Porat, I. Riess, *Solid State Ionics* **81** 29-41 (1995).
- 6 P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** 486-489 (2000).
- 7 M. Okeeffe, W.J. Moore, *Journal of Chemical Physics* **35** 1324 (1961).
- 8 J. H. Park, K. Natesan, *Oxidation of Metals*. **39** 411-435 (1993).
- 9 Y. Tsur, I. Riess, *Physical Review B* **60** 8138 (1999).
- 10 F. Wright, J. S. Nelson, *Journal of Applied Physics* **92** 5849 (2002).
- 11 L. C. Wang, N.R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Tao, *Thin Solid Films*, **515**. 3090 (2007).
- 12 R. G. Delatorre, M. L. Munford, R. Z. Zandonay, V. C. Zoldan, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen. *Applied Physics Letters* **88**, p233504-1 – 233504-3 (2006).
- 13 R. G. Delatorre, M. L. Munford, V. Stenger, W. Schwarzacher, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, A. A. Pasa; *Journal of Applied Physics* **99** 08H704 (2006).
- 14 M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman, A. A. Pasa, *Journal Of The Electrochemical Society* **149** (5), p274-279 (2002).
- 15 A. G. Muñoz, *Surf. Coat. Technol.* **201**, p3030-3037 (2006).
- 16 S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2ª Edição. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 547p (2004).
- 17 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 7ª Edição. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 673p (1996).
- 18 N. Serin, T. Serin, *Semiconductor Science and Technology* **17** 1162-1167 (2002).

- 19 L. C. Olsen, R. C. Bohara, M. W. Urie, *Applied Physics Letters* **34** 47-49 (1979).
- 20 K. K. Ng, *Complete Guide to Semiconductor Devices*, 2nd edition, IEEE Press, John Wiley & Sons Publication, 2002.
- 21 R. Zandonay, *Dissertação de Mestrado – Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p*. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica (2007).
- 22 R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials Principles And Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- 23 R. Jansen, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36** R289 (2003)
- 24 D. J. Monsma, J. C. Lodder, Th. J. A. Popma, B. Dieny, *Physical Review Letters* **74** 5260 (1995).
- 25 J. Antula, *Journal of Applied Physics* **43** 1830 (1971).
- 26 J. C. Hensel, A. F. J. Levi, R. T. Tung, J. M. Gibson, *Applied Physics Letters* **47** 151 (1985).
- 27 E. Rosencher, P. A. Badoz, J. C. Pfister, F. Arnaud D'Avitaya, G. Vicente, S. Delage, *Applied Physics Letters* **49** 271 (1986) .
- 28 Y.-C. Chao, S.-L. Yang, H.-F. Meng, S.-F. Horng, *Applied Physics Letters* **87** 253508 (2005).
- 29 S.-Y. Fujimoto, K.-I. Nakayama, M. Yokoyama, *Applied Physics Letters* **87** 133503 (2005).
- 30 A. A. Pasa, M. L. Munford, *Electrodeposition – Encyclopedia of Chemical Processing*. New York: Dekker Encyclopedias, p.821-832 (2006).
- 31 Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods In Electrochemistry*. Southampton: Horwood Publishing Ltd., 443p (2001).
- 32 A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and applications*. Nova York: Wiley, 718p (1980).
- 33 M. Palomar-Pardave, M. Miranda-Hernandez, I. Gonzalez et al, *Surface Science* **399** (1) 80-95 (1998).
- 34 T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou. R. A. Vanderwerf, R.A. Van Leeuwen, J. A. Switzer, *Chemistry of Materials* **8** 2499-2504 (1996).
- 35 Y. Zhou, J. A. Switzer, *Scripta Materiali* **38** 1731-1738 (1998).
- 36 A. P. Chatterjee, A. K. Mukhopadhyay, A. K. Chakraborty, R. N. Sasmal, S. K.

- Lahiri, *Materials Letters* **11** 358-362 (1991).
- 37 J. Lee, Y. Tak, *Electrochemical and Solid-State Letters* **3** 69-72 (2000).
- 38 S. Leopold, In – situ Studies of Spontaneous Potential oscillations during Electrochemical Deposition of Copper and Cuprous Oxide. Tese, University of Uppsala, Suécia, 2003.
- 39 J. A. Switzer, B. M. Maune, E. R. Raub, E. W. Bohannon, *Journal of Physical Chemistry B* **103** 395-398 (1999).
- 40 A. X. Araújo, Tese de Doutorado – Nucleação e Evolução da Rugosidade em Filmes Eletrodepositados de CuCO. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Física (2005).
- 41 F. Family, T. Vicsek, *Journal of Physics A* **18** 75-81 (1985).
- 42 M. C. Lafouresse, P. J. Heard, W. Schwarzacher, *Physical Review Letters* **98** 236101 (2007).
- 43 V. C. ZOLDAN, Dissertação de mestrado – Eletrodeposição de Fe em Si Monocristalino. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Física (2007).
- 44 J. A. Switzer, E. W. Bohannon, T. D. Golden, C. –J. Hung, L. –Y Huang, M. Shumsky, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **451** 283-288 (1997).
- 45 R. Marchiori, Tese de Doutorado – Produção por Ablação a Laser e Caracterização de Nanotubos de Carbono. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica (2007).
- 46 I. P. Herman, *Optical Diagnostics for Thin Film Processing*, Academic Press, New York, 1996.
- 47 B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, 1956.
- 48 E. M. Boldo, Dissertação de Mestrado – Estudo de Filmes Finos e Multicamadas Metálicas por Difractometria de Raios-X. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física (2000).
- 49 G. Niura, *Eletrochimica Acta* **45** 3507-3519 (2000).
- 50 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** 81-85 (2004).
- 51 Y. S. Gong, C. P. Lee, C. K. Yang, *Journal of Applied Physics* **77** 10 5422-5425

- (1995).
- 52 B. Balamurugan B.R. Mehta, D. K. Avasthi, Journal of Applied Physics **92** 3304-3310 (2002).
- 53 K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G. K. Paul, T. Sakurai, Solar Energy **80** 715-722 (2006).
- 54 G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato, T. Sakurai, K. Akimoto, Applied Physics Letters **88** 14191 (2006).
- 55 T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, J. P. Chu, H. Moon, H. J. Kwon, Y. D. Kim, J. Journal of Materials Science – Materials in Electronics **17** 519-523 (2006).
- 56 L. Xu, X. Chen, Y. Wu, C. Chen, W. Li, W. Pan, Y. Wang, Nanotechnology **17** 1501-1505 (2006).
- 57 R. P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, Thin Solid Films **500** 241-246 (2006).
- 58 T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, S. Rajendran, M. Jayachandran, M. J. Chockalingam, Journal of Crystal Growth **216** 304-310 (2000).
- 59 M. Kalliomaki, V. Meisalo, A. Laisaar, Phys. Status Solidi A [PSSABA] **56A** K127 – K131 (1979).
- 60 J. K. Barton, A. A. Vertegel, E. W. Bohannon, J. A. Switzer, Chem. Mater. **13** 952-959 (2001).
- 61 A. Iwamoto, T. Yoshinobu, H. Iwasaki, Physical Review E **59** 5133-5136 (1999)
- 62 W. U. Schmidt, R. C. Alkire, A. A. Gewirth, J. Electrochem. Soc., **142** 10 3122-3132 (1996).
- 63 A. Iwamoto, T. Yoshinobu, H. Iwasaki, Physical Review Letters **72** 25 4025-4028 (1994).
- 64 M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman, A. A. Pasa, Journal of The Electrochemical Society **149** (5) C274-C279 (2002).