

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

# **Poder Termoelétrico em Ligas de Cu e Ni Eletrodepositadas em Si**

Rafael Gallina Delatorre

Dissertação apresentada ao Curso de Pós – Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Física – Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Florianópolis  
Fevereiro 2002

# Poder Termoelétrico em Ligas de Cu e Ni Eletrodepositadas em Si

<b>Agradecimentos</b>	<b>vi</b>
<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>viii</b>
<b>Índice de símbolos</b>	<b>ix</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Revisão Bibliográfica: sensores térmicos com Si e poder termoelétrico de ligas de CuNi</b>	<b>3</b>
1.1 Sensores de temperatura e térmicos	3
1.2 Poder termoelétrico em ligas de CuNi	12
1.3 Eletrodeposição de filmes finos em Si	16
<b>2 Poder termoelétrico de metais</b>	<b>18</b>
2.1 Efeito Seebeck	18
2.2 Equação de Boltzmann	21
2.2.1 Equações de transporte e o poder termoelétrico de difusão	23
2.3 Poder termoelétrico em ligas metálicas	26
2.4 Poder termoelétrico em filmes finos metálicos	29
2.5 Bicamadas metálicas	30
<b>3 Parte experimental</b>	<b>33</b>
3.1 Medida do poder termoelétrico	33
3.2 Aparato para medida do poder termoelétrico através do método diferencial	36
3.2.1 Termometria	39
3.2.2 Teste do arranjo experimental	40
3.3 Resistividade elétrica: método das 4 – Pontas	42
3.4 Eletrodeposição de filmes finos de CuNi em Si	46
<b>4 Apresentação dos resultados</b>	<b>53</b>
4.1 Medidas Elétricas	53
4.1.1 CuNi sobre Si	53
4.1.2 Silício	56
4.2 Medidas termoelétricas	57

4.2.1	CuNi sobre Si	57
4.2.1.1	Poder termoelétrico a temperatura ambiente	57
4.2.1.2	Poder termoelétrico em função da temperatura	60
4.2.2	CuNi em Substratos de Ni / kapton e Au / vidro	63
4.2.2.1	Ni/kapton	63
4.2.2.2	Au/vidro	64
<b>5</b>	<b>Discussão dos resultados</b>	<b>66</b>
5.1	Influência do substrato	67
	<b>Conclusão</b>	<b>75</b>
	<b>Propostas para trabalhos futuros</b>	<b>76</b>
	<b>Referências</b>	<b>77</b>

***Dedico esse trabalho pra tudo  
os Gallina e Delatorre de  
Chapecó, Florianópolis,  
Curitiba, Camboriú e outras  
localidade, em especial para  
Rogério e Inêz Maria.***

## Agradecimentos

Esta seção é um agradecimento especial às pessoas abaixo relacionadas, as quais foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Professor Dr. André Avelino Pasa, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies e principalmente por ter sido meu orientador e amigo.

Professora Dra. Maria Luiza Sartorelli pelas discussões e sugestões e pela amizade.

Dr. Saulo Güths pelas discussões, sugestões e pela possibilidade de realização de parte dos experimentos no LMPT/EMC/UFSC.

Professores João Cardoso de Lima e Tarciso Grandi pela oportunidade de concluir as medidas de poder termoelétrico no seu laboratório.

Pelo suporte “amebístico”, essencial para a sobrevivência dos alunos de mestrado e doutorado do LFFS, recebido de Eduardo Rovaris “Palilo” Gomes, Vinícius Cláudio Zoldan e Alexsandro Silvestre da Rocha.

Professor Valderéz Drago e doutorando Ênio Lima Júnior, pela deposição das camadas de Ni nas lâminas de kapton.

Oldair Zanchi pela realização de algumas medidas de poder termoelétrico nas ligas sobre Ni / kapton, sugestões, discussões, e piadas oestinas.

Iraj Karzeminezhad e Walther Schwarzacher por disponibilizarem as ligas pulsadas ultra-rápidas de CuNi em Au / vidro.

Letícia, Godoy, Renê, Max (aquele carinha que assistiu a um show do King Crimson), maledeta Lulinha, Eloi (carcamano polentero), Thiago o Delatorre, Luis Felipe, Felipe Vergara (ponto crítico da UFSC), Sérgio “Eddie” Floody (outro ponto crítico), Fiori, Altamiro, Girardi, Adriane (aquele heterossexual de Laguna), Isaac, Fabinho (ameba), Talarico, Boldo, e demais colegas, pelas discussões sem propósito.

Frank Zappa, Alan Moore, King Crimson, Raulzito e demais lunáticos.

Secretárias da pós graduação Sônia e Telma.

Pelo suporte financeiro: CNPq/PADCT III.

## Resumo

Este trabalho teve como principal objetivo medir o poder termoelétrico de filmes finos de ligas de Cu e Ni em substrato de Si tipo n (100). O filme fino foi fabricado por eletrodeposição potencioestática, sendo a composição da liga controlada pela diferença de potencial elétrico aplicada na célula eletroquímica, a partir de concentração relativa dos sais metálicos no eletrólito previamente estabelecida.

O poder termoelétrico em função da temperatura foi obtido através do método diferencial. Neste método é aplicado um gradiente de temperatura de tal forma que as propriedades termoelétricas da amostra não sejam alteradas, medindo-se a diferença de potencial elétrico gerada (voltagem Seebeck) em função da temperatura média do filme. Neste intuito, foi implementado um equipamento para medida do poder termoelétrico em filmes finos no intervalo que vai da temperatura ambiente até 200 °C. Ênfase foi dada para a medida do poder termoelétrico em filmes finos de CuNi em diversas composições em substratos de Si. No entanto, foram analisados também filmes finos de CuNi eletrodepositados sobre substrato de Ni/kapton e Au/vidro.

As propriedades elétricas e termoelétricas das ligas de CuNi eletrodepositadas apresentaram um comportamento semelhante ao observado em ligas volumétricas. As medidas de poder termoelétrico foram realizadas a temperatura ambiente e em função da temperatura. Para a análise dos resultados uma importante etapa foi a consideração da influência do substrato de silício sobre o poder termoelétrico do sistema CuNi/Si.

## Abstract

The main goal of this work was to measure the thermoelectric power of CuNi thin films electrodeposited on n-type (100) Si substrates. The thin films were prepared by the potentiostatic method, where the alloy composition is controlled by the applied potential in the electrochemical cell, for a bath with a previously established relative concentration of the metallic salts.

The thermoelectric power as a function of the temperature was obtained by the differential method. In this method, a small temperature gradient is applied to the sample and the generated potential difference (Seebeck voltage) is measured. An experimental system to measure the differential thermoelectric power was built for temperatures in the range of room temperature to 200 °C. Emphasis was given to the thermoelectric power of CuNi thin films electrodeposited on Si substrates, measured as a function of composition, thickness and temperature. To test the experimental setup and the influence of the semiconductor substrate, CuNi layers electrodeposited on Ni/kapton and on Au/glass were also investigated.

The electrical and thermoelectrical properties of the electrodeposited CuNi alloys showed a similar behavior, as a function of composition, with the observed in bulk alloys. The thermoelectric power measurements in ambient temperature, as a function of thickness of the CuNi layers, and as a function of temperature, for different thicknesses, showed a strong influence of the Si substrate. To obtain the thermoelectric power of the CuNi layers was necessary to subtract the contribution of the substrate considering a bilayer alloy/semiconductor thermoelectric system.

## Introdução

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização termoelétrica de ligas de CuNi sobre Si, para serem aplicadas na fabricação de sensores de fluxo de calor. A espessura dos filmes finos das ligas estudadas é inferior a  $1,5 \mu\text{m}$ .

Sensores térmicos de fluxo de calor, fluxímetros, podem ser fabricados pela sobreposição de camadas planares de materiais com poder termoelétrico distinto, formando um arranjo conhecido por termopilha. Fluxímetros plaqueados de Cu/Constantan são fabricados no Laboratório de Meios Porosos e propriedades Termofísicas, LMPT, da UFSC através de placas laminadas de constantan e Cu\*. A sensibilidade do fluxímetro fabricado pode ser amplificada através do adensamento dos termoelementos formadores da termopilha, o qual depende da diminuição da espessura das lâminas metálicas que são da ordem de  $25 \mu\text{m}$ . Além disto, a dimensão final do dispositivo também pode ser reduzida neste processo.

A eletrodeposição de camadas finas metálicas em substrato semicondutor é um assunto de interesse tanto científico quanto tecnológico, e vem sendo investigado intensivamente no LFFS [1 – 9]. Estas camadas metálicas podem atingir espessuras da ordem de  $0,1 \mu\text{m}$  sem perder a condutividade elétrica, podendo ser utilizadas na fabricação de fluxímetros reduzidos e altamente sensíveis de Cu e Constantan.

A utilização do semicondutor Si como suporte para o fluxímetro recebe especial atenção, visto que o material é altamente tecnológico, principalmente na área da microeletrônica, e permite a integração do fluxímetro com circuitos de amplificação de sinal.

Este trabalho é, portanto, uma etapa da construção de um fluxímetro com termoelementos de Cu e Constantan na forma de filmes finos, de dimensões reduzidas e alta sensibilidade, onde os termoelementos são eletrodepositados em substratos de Si. Serão determinadas as propriedades termoelétricas e elétricas de filmes finos de CuNi preparados por eletrodeposição diretamente em Si.

---

\* O desenvolvimento dos sensores térmicos no LMPT está sob a coordenação do Dr. Saulo Güths.



Na primeira parte é apresentada uma revisão sobre: i) sensoamento térmico utilizando termopilhas, com ênfase para a utilização de Si, ii) poder termoelétrico de ligas de CuNi em forma de filme fino e fios metálicos e iii) eletrodeposição de metais em Si.

A segunda parte trata dos aspectos teóricos sobre o poder termoelétrico de materiais metálicos na forma volumétrica, de filme fino e de bicamada.

Na terceira parte do trabalho, são descritos os métodos experimentais empregados para a determinação do poder termoelétrico e da resistividade elétrica dos filmes finos de CuNi eletrodepositados. Ênfase será dada para a técnica de medida diferencial do poder termoelétrico, a qual foi implementada no LFFS no escopo desta dissertação de mestrado. É apresentado também o procedimento utilizado para preparar as camadas finas de CuNi.

Na quarta e quinta partes são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para filmes finos de CuNi eletrodepositados em Si (100) tipo-n. Para efeitos de comparação são apresentados também resultados obtidos em materiais preparados a partir de diferentes métodos ou em substratos com diferentes características elétricas e térmicas.

# 1 Revisão Bibliográfica: sensores térmicos com Si e poder termoelétrico de ligas de CuNi

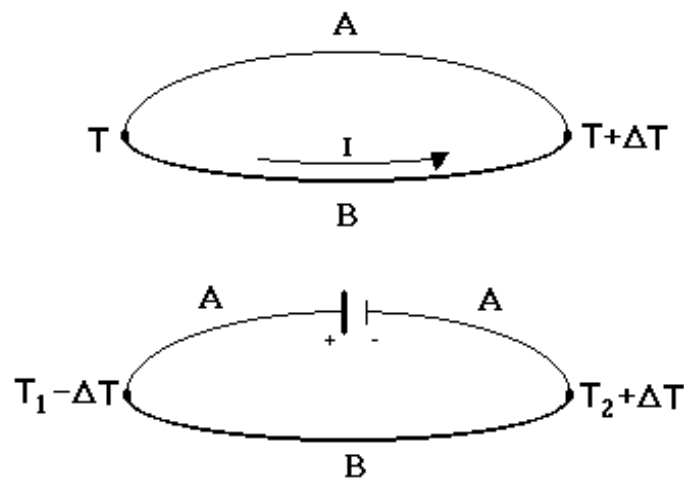
## 1.1 Sensores de temperatura e térmicos

Os efeitos termoelétricos estão relacionados com a conversão de energia térmica em elétrica e vice-versa. São conhecidos três tipos de efeitos termoelétricos, nomeados segundo seus descobridores, Seebeck, Peltier e Thomsom. Dentre estes, os dois primeiros possuem uma gama de aplicações.

A termoeletricidade foi observada pela primeira vez por T.J. Seebeck (1821), que pesquisava transporte de cargas elétricas e de calor em metais. Ao conectar dois metais diferentes em um circuito fechado, notou a deflexão da agulha de uma bússola localizada próxima ao circuito, quando uma das junções era aquecida. Erroneamente concluiu como sendo um efeito termomagnético, que explicaria adequadamente o magnetismo terrestre pela diferença de temperatura entre o equador e os pólos [10].

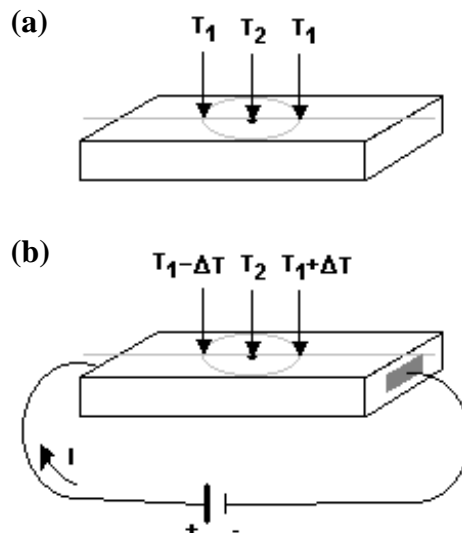
A partir dessa descoberta, Seebeck catalogou inúmeras junções, inclusive as compostas por semicondutores, em termos do produto entre o que hoje chamamos de poder termoelétrico  $S$  e a condutividade elétrica  $\sigma$  de cada material.

Cerca de 12 anos após a descoberta de Seebeck, J.C. Peltier observou pela primeira vez o aquecimento de uma junção entre materiais dissimilares quando submetida a uma corrente elétrica. Em 1838 Lenz demonstrou que a liberação ou absorção de calor pela junção depende do sentido da corrente, sendo um fenômeno reversível, congelando e descongelando sucessivamente uma quantidade de água sobre uma junção de bismuto, pela simples inversão do sentido da corrente elétrica aplicada [10]. Os fenômenos descobertos por Seebeck e Peltier estão ilustrados na Figura 1.1.



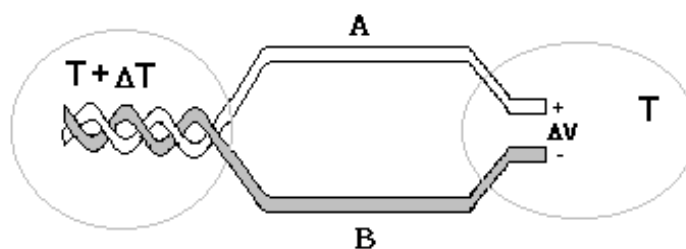
**Figura 1.1** Circuitos termoelétricos formados pelos materiais dissimilares A e B, ilustrando o fenômeno da termoeletricidade descobertos por Seebeck (superior) e por Peltier (inferior). No primeiro caso a diferença de temperatura das junções entre os materiais leva ao surgimento de uma corrente elétrica, denominada de corrente termoelétrica. Neste circuito estão representados os três efeitos termoelétricos. No segundo caso a aplicação de corrente elétrica em um circuito, cujas junções se encontram em temperaturas distintas, diminui a temperatura de uma junção e aumenta a temperatura da outra junção em configuração contrária.

Ao descrever termodinamicamente os processos termoelétricos de Seebeck e Peltier, Thomson (Lorde Kelvin) propôs a existência de um terceiro efeito, associado com a absorção ou liberação de calor em um fio homogêneo, na presença simultânea do gradiente de temperatura e da corrente elétrica. Posteriormente, o próprio Thomson veio a comprovar a existência do efeito que leva seu nome. A Figura 1.2 ilustra a atuação do efeito Thomson, em que uma região puntual do material se encontra na temperatura  $T_2$ , estendendo o gradiente de temperatura radialmente de modo que  $T_2 > T_1$ . A passagem de uma corrente elétrica no material leva à formação de um gradiente assimétrico de temperatura.



**Figura 1.2** a) Formação de um gradiente de temperatura radial por aquecimento localizado de um condutor simples. b) Gradiente de temperatura assimétrico devido a passagem de uma corrente elétrica (efeito Thomson) [10].

O fenômeno denominado de efeito Seebeck é observado no circuito aberto formado pela união de um par de fios metálicos de materiais dissimilares A e B, como ilustrado na Figura 1.3. Ao alterar-se a temperatura da junção em relação aos terminais ocorre o surgimento de uma termovoltagem, denominada de voltagem Seebeck, para uma situação de corrente elétrica líquida nula. O circuito mostrado é também chamado de termopar.

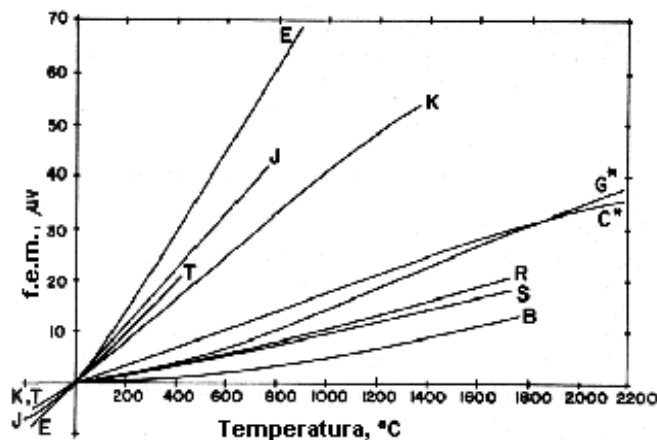


**Figura 1.3** Circuito aberto evidenciando o aparecimento da Voltagem Seebeck devida ao aquecimento da junção dos materiais.

Os três efeitos termoelétricos estão relacionados a três coeficientes característicos: o coeficiente Seebeck ou poder termoelétrico, expresso em volts por graus kelvin; o coeficiente Peltier, que corresponde a variação da quantidade de calor reversível da junção por unidade de corrente; e o coeficiente Thomson, que descreve a variação da quantidade de calor reversível em um condutor homogêneo simples por unidade de gradiente de temperatura por unidade de corrente, sendo denominado pelo próprio Thomson como “calor específico de eletricidade”.

A aplicação mais difundida do efeito Seebeck está na termometria por termopares. Consta na literatura [11] que cerca de 5 anos após a descoberta de Seebeck, A.C. Becquerel sugeriu pela primeira vez que o efeito termoelétrico poderia ser utilizado na medida de altas temperaturas. O instrumento proposto por Becquerel consistia de uma agulha magnética inserida no campo magnético de um circuito fechado que transporta corrente termoelétrica. De suas experiências, concluiu que os elementos platina e paládio formavam o par termoelétrico mais adequado para a medida de temperatura.

Na prática são utilizados circuitos abertos com duas junções, em que uma das junções é mantida em temperatura conhecida (fusão da água, He líquido, N líquido). Existem inúmeras junções empregadas na medida de temperaturas no intervalo de zero absoluto até 3000 °C. As curvas de calibração das junções mais conhecidas e utilizadas estão expostas na Figura 1.4, tomadas com a junção de referência em 0 °C. Os pares termoelétricos são identificados por letras. O par Cu e constantan é conhecido como termopar do tipo T.

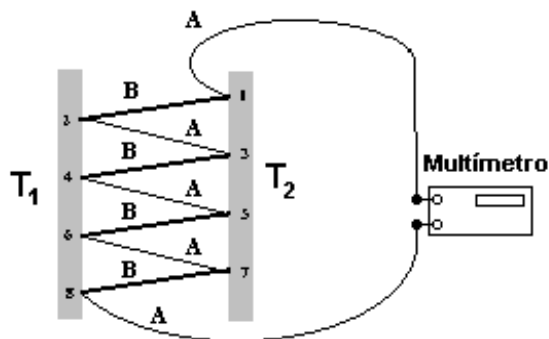


**Figura 1.4** Curva de calibração para as principais combinações de materiais na termometria por termopares ( tipo T = cobre e constantan, tipo E = chromel e constantan, tipo J = ferro e constantan, tipo K = chromel e alumel, tipos G\* e C\* = tungstênio e tungstênio-rênio, tipos R, S e B = platina e platina-ródio) [12].

Além da medida de temperatura absoluta, o efeito Seebeck é utilizado em fluxímetros para a medida de fluxo de calor. Estes dispositivos são normalmente baseados em um arranjo especial de termopares em série, que é denominado de *termopilha*. Na Figura 1.5 é apresentada uma termopilha de fio, que permite medir a diferença de temperatura entre as placas **1** e **2**, a qual é proporcional ao fluxo de calor perpendicular às placas. Assim, se cada par de junções submetido a  $T_2$  e  $T_1$  fornece uma voltagem diferencial  $V_i$ , o sinal lido no voltímetro será,

$$V = \sum_i V_i, \quad (1.1)$$

onde o número  $i$  indica cada par de junções.

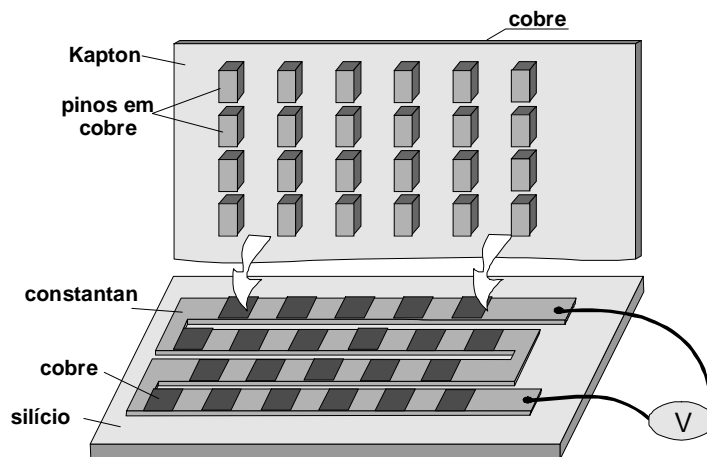


**Figura 1.5** Arranjo em série de termopares, denominado de termopilha, construído com os termoelementos **A** e **B**, onde as junções dos termopares se alternam entre as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ . Se cada par de junções entre os termoelementos fornece uma voltagem diferencial  $V_i$ , o sinal lido no voltímetro equivale a  $4V_i$  para a termopilha ilustrada, assumindo valores idênticos de tensão gerada pelas 4 junções [13].

A sensibilidade da termopilha depende diretamente do número de termoelementos. Por esta razão, termopilhas são muito utilizadas na determinação de pequenas diferenças de temperatura, pelo seu poder de amplificação do sinal Seebeck.

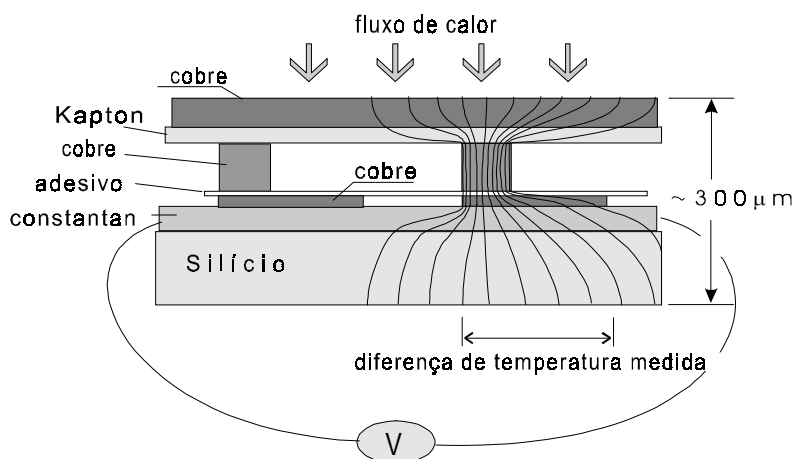
Termopilhas possuem algumas vantagens quando comparadas com outros sensores usualmente empregados na determinação de diferenças de temperatura, como os pares de transistores e as pontes de resistências. O princípio de funcionamento destas está baseado no efeito Seebeck, fato que garante um sinal de leitura livre de polarizações e de interferências devido a fontes eletrônicas, requerendo apenas um multímetro para a leitura do mesmo [14].

Na Figura 1.6 é mostrado o fluxímetro com termopilha fabricada por tecnologia planar no LMPT / UFSC, onde a série de termopares é formada por camadas de Cu eletrodepositadas em regiões previamente definidas na superfície de uma trilha de constantan na forma de serpentina. A largura da trilha utilizada é de  $250\ \mu\text{m}$ , resultando em um fluxímetro com sensibilidade  $2\ \text{mV/W}$ . Esta tecnologia é adequada para a fabricação de fluxímetros altamente sensíveis, bastando para tanto reduzir as dimensões dos termoelementos (aumentar a densidade dos termocélulas).



**Figura 1.6** Fluxímetro baseado em termopilha com termoelementos plaqueados de constantan e Cu [15].

Neste dispositivo, o fluxo de calor perpendicular ao plano da termopilha produz um gradiente de temperatura paralelo à superfície. A presença dos pinos de Cu, posicionados sobre uma das extremidades de cada termocélula de Cu/constantan, ao longo da trilha, quando o dispositivo da Figura 1.6 se encontra fechado, resulta em uma distribuição assimétrica das linhas de fluxo de calor ao longo da bicamada. A Figura 1.7 mostra duas células termoeletricas da termopilha e a tensão termoeletrica gerada para o sensoramento, sendo ilustrada em uma delas a distribuição das linha de fluxo do calor no dispositivo.



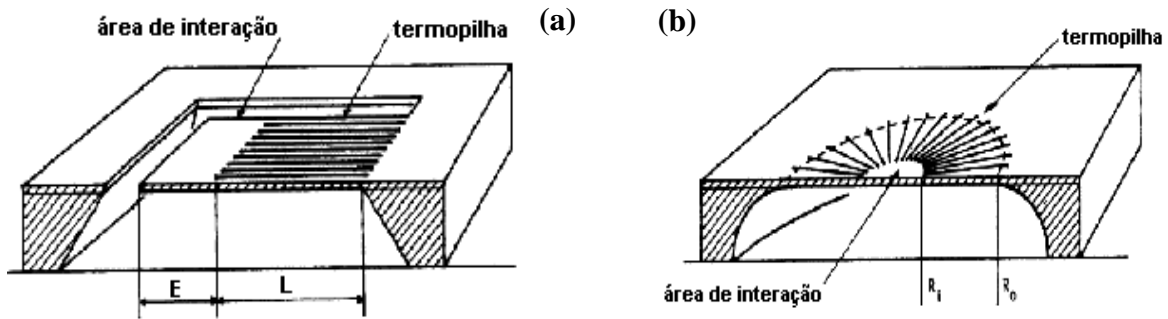
**Figura 1.7** Células termoeletricas que ilustram o funcionamento do fluxímetro mostrado na Figura 1.6, através da transformação de fluxo de calor vertical em um gradiente horizontal de temperatura.



O crescimento por eletrodeposição do constantan na termopilha planar possibilita a produção de termoelementos com dimensões bem reduzidas (100  $\mu\text{m}$  de largura cada trilha), reduzindo o tamanho final do sensor. As vantagens são: (i) o aumento da sensibilidade de detecção devido ao aumento de densidade de células termoelétricas, (ii) possibilidade de executar o mapeamento térmico do fluxo de calor em superfícies, com o auxílio de um número elevado de pequenos sensores, (iii) possibilidade de executar a medida do fluxo de calor em meandros e regiões de difícil acesso ou superfície reduzida. A utilização do Si como suporte permite a utilização de circuitos de pré-amplificação, que integrada ao sinal gerado na termopilha aumenta a relação sinal/ruído, contribuindo para o aumento da sensibilidade do sensor.

Nas últimas décadas muita atenção foi dada para a construção de microssensores térmicos utilizando Si, desde sensores de fluxo de líquidos ou gases [16], de pressão [16], de radiação na região do infravermelho [16, 17], microcalorímetros [18] e termogeradores de eletricidade [10]. A utilização de Si decorre de seu alto poder termoelétrico e da elevada experiência que se adquiriu com esse material desde a metade do século 20 com a invenção do transistor, com destaque especial para a corrosão química anisotrópica em nível microscópico (*micromachining*) e a facilidade de se alterar sua resistividade elétrica.

Dentre os microssensores que utilizam o silício, as Figuras 1.8(a) e 1.8(b) mostram dois arranjos especiais com uma termopilha suspensa por uma membrana como parte do mecanismo de sensoreamento, a qual possui geometria quadrada e circular, respectivamente. A região da membrana que fica presa ao silício atua como um dreno de calor, sendo a região ideal para a deposição das junções frias da termopilha. As junções quentes se situam próximas às regiões nomeadas de “área de interação”, nas Figuras 1.8(a) e (b).

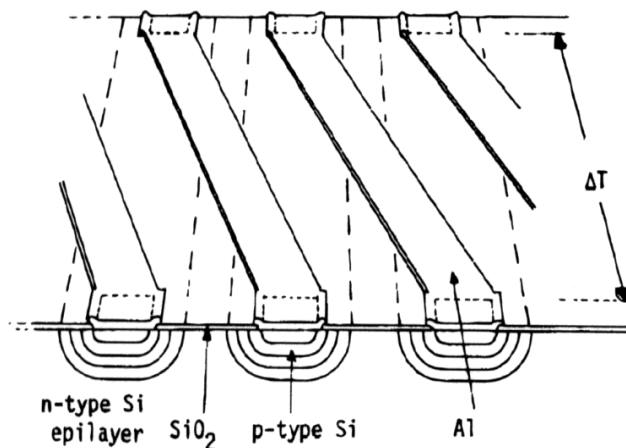


**Figura 1.8** Dois arranjos de sensores térmicos utilizando Si com termopilha suspensa. (a) Termopilha na forma de cantilever e (b) na forma de uma membrana circular [16].

As grandezas físicas, na maioria dos casos, são monitoradas pelos microssores através de uma medida indireta. Por exemplo, microssores de pressão utilizam a alteração da condutividade térmica do gás em questão. Seu valor diminui para menores concentrações do gás, dificultando a troca de calor entre a termopilha e o ambiente, que pode ser captada pelos microssores de ambas geometrias [16].

No sensoriamento de radiação infravermelha, a área de interação é constituída por um material absorvedor de radiação no comprimento de onda desejado, que gera um aumento local da temperatura. Essa variação de temperatura é transformada em sinal elétrico pela termopilha, sendo diretamente proporcional a intensidade do feixe de radiação. A confiabilidade e estabilidade térmica obtidas são compatíveis com as obtidas com sensores comumente empregados, como dispositivos CMOS [16, 17].

Um outro exemplo é a termopilha integrada em silício ilustrada na Figura 1.9, utilizada na determinação de gradientes de temperatura em lâminas de silício, a qual apresenta uma sensibilidade de 50 mV/K [14, 16].



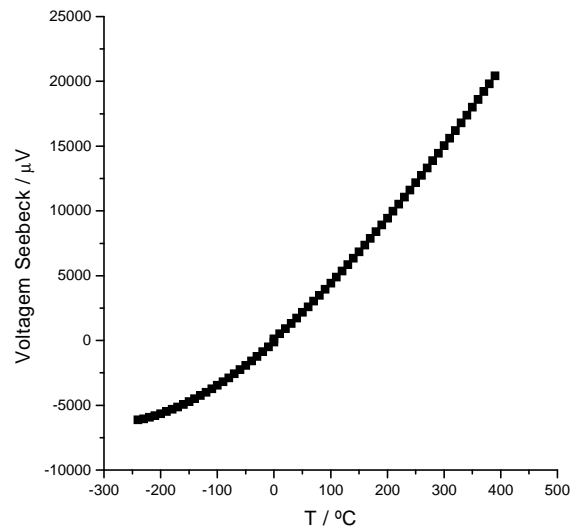
**Figura 1.9** Termopilha integrada para medida de gradientes de temperatura em lâminas de Si e como termopilha em microssores [14].

## 1.2 Poder termoelétrico em ligas CuNi

O poder termoelétrico de ligas CuNi se tornou alvo de pesquisa a partir do desenvolvimento dos termopares no início do século XX. O valor e o sinal são fundamentais na determinação da sensibilidade de um termopar, visto que esta é a propriedade física relacionada com o efeito Seebeck. Uma das combinações metálicas mais eficientes na medida de temperatura é o par Cu e constantan. O nome constantan é utilizado para a liga CuNi com concentração de Ni variando no intervalo de 35% a 50%. Neste sentido, extensivos testes de estabilidade, durabilidade, calibração, aplicabilidade, etc, foram realizados a partir do início deste século neste material [11].

A primeira tabela com a calibração do par Cu / Constantan foi realizada em 1914, por Adams, e se tornou a primeira referência a ser amplamente utilizada [11]. Na década de 30, o *U.S. National Bureau of Standards* (NBS) realizou uma nova calibração do par termoelétrico, que resultou na chamada Tabela de Adams de 1938. O NBS, em 1955, veio a revisar as tabelas incluindo os resultados de Scott para temperaturas abaixo de 0°C, ficando a revisão conhecida como *The NBS Circular No 561*. Os valores tabelados no *International Practical Temperature Scale* de 1968, derivados da NBS 561, oferecem uma calibração para o par Cu / Constantan no intervalo de temperaturas que vai de -190 °C até +390 °C, onde o limite superior é determinado pela oxidação do Cu.

Atualmente, a calibração do termopar tipo T mais utilizada é fornecida pelo *US National Institute of Standards and Technology* (NIST), *NIST Monograph 175*, cuja curva de calibração está exposta na Figura 1.10 (a junção de referência está a zero graus celsius) [19].



**Figura 1.10** Curva de calibração para o termopar tipo T no intervalo de  $-240^{\circ}\text{C}$  até  $390^{\circ}\text{C}$  [19].

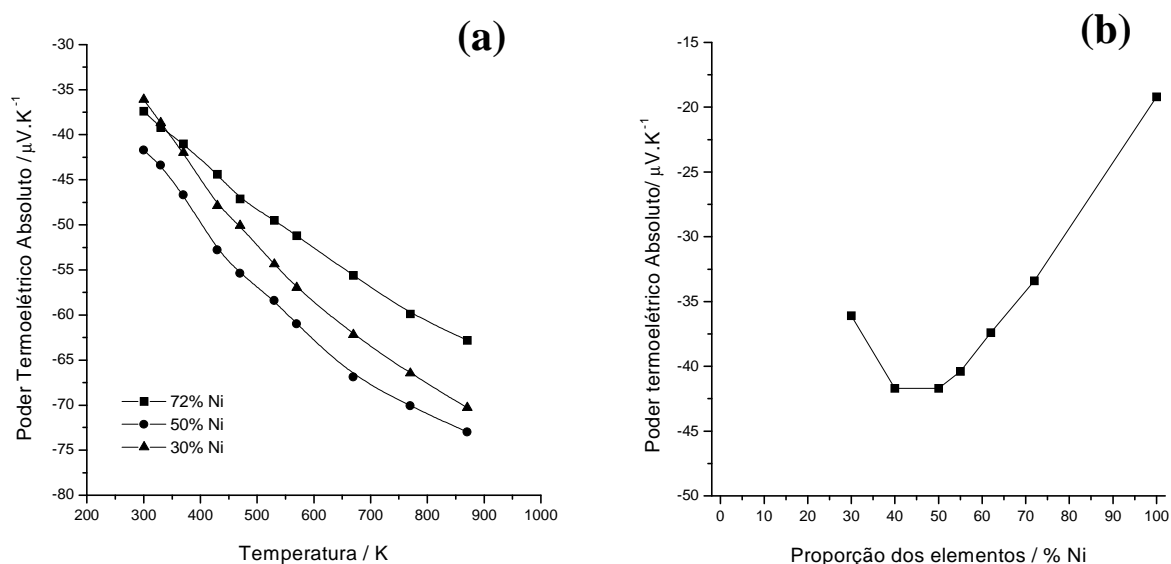
O poder termoelétrico de um material é uma propriedade de fundamental importância para o desempenho de termopares e demais dispositivos termoelétricos. A sensibilidade de um termopar é diretamente dependente do poder termoelétrico dos elementos do par termoelétrico, mais precisamente, da diferença entre seus valores numéricos absolutos.

O poder termoelétrico é uma das propriedades a ser determinada na caracterização termoelétrica de um material, juntamente com a resistividade elétrica, o coeficiente térmico da resistência, a resistência térmica, entre outros, as quais fornecem informações sobre o mecanismo de transporte de cargas e de calor. Em ligas metálicas o poder termoelétrico não possui um comportamento padrão com relação à proporção dos elementos, mas depende fortemente dos elementos que constituem a liga. Uma aproximação qualitativa pode ser obtida apenas para o caso de ligas binárias [10]. As Figuras 1.11(a) e (b) mostram o

comportamento do poder termoelétrico absoluto de ligas de CuNi em função da temperatura e da concentração, observado por Ahmad e Greig [20].

A Figura 1.11(a) apresenta a dependência com a temperatura para três concentrações da liga, com 72%, 50% e 30% de Ni. Nota – se que a liga com composição em torno de 50% de Ni possui o maior valor, em módulo, de poder termoelétrico. A dependência com a temperatura é aproximadamente linear, indicando que o transporte de cargas e de calor se dá exclusivamente pela difusão de elétrons, como será abordado no Capítulo 2 desta dissertação.

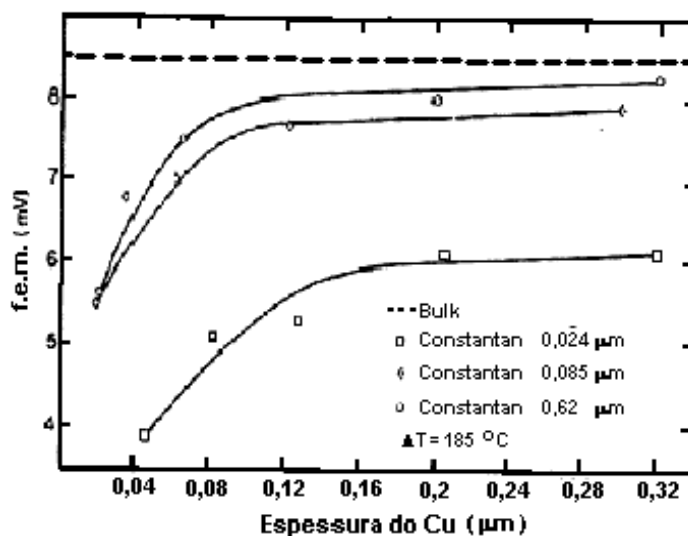
A Figura 1.11(b) mostra a influência da concentração relativa dos elementos na magnitude do poder termoelétrico para a temperatura de 300 K. A liga de constantan é definida no intervalo onde o poder termoelétrico assume valor máximo. No trabalho citado, o poder termoelétrico das ligas de CuNi foi medido em relação a fios de Cu.



**Figura 1.11** (a) Evolução térmica do poder termoelétrico absoluto do constantan para três diferentes proporções de Cu e Ni. (b) Poder termoelétrico absoluto em função da proporção relativa dos elementos na liga a 300 K, mostrando a região de máximo entre 35% e 50% de Ni, correspondente a liga denominada de constantan [20].

Termopares tipo T (Cu / constantan) na forma de filmes finos foram utilizados pela primeira vez em 1966 por Marshall e colaboradores [11]. Os filmes foram evaporados em lâminas de vidro e protegidos do contato com o ambiente por uma camada de monóxido de Si. Neste estudo foi observada uma voltagem Seebeck inferior em relação aos termopares construídos com fios, para filmes de Cu com espessura de 0,5  $\mu\text{m}$  e de constantan com 0,1  $\mu\text{m}$  e 0,2  $\mu\text{m}$ , fato interpretado como sendo devido a influência do espalhamento eletrônico pelas interfaces das camadas (superfícies) [11].

A dependência da voltagem Seebeck com a espessura das camadas de Cu e constantan foi estudada por Chopra e colaboradores em 1968 [21]. Foi medida a tensão gerada em termopares de filme fino com termoelementos de diversas espessuras, para uma diferença de temperatura constante entre as junções (185 °C). A junção de referência foi mantida na temperatura ambiente. Para espessuras das camadas inferiores a 0,12  $\mu\text{m}$  a magnitude da voltagem Seebeck caiu rapidamente. Como a diferença de temperatura entre as junções e a temperatura da junção de referência são mantidas fixas, a voltagem medida é exclusivamente proporcional ao poder termoelétrico do par de filmes termoelétricos. As curvas de voltagem Seebeck em função da espessura obtidas no estudo de Chopra e colaboradores podem ser verificadas na Figura 1.12. Os resultados estão em concordância com o comportamento observado anteriormente por Marshall e colaboradores, que também havia medido uma voltagem Seebeck inferior para os termopares na forma de filme fino, em relação às amostras volumétricas.



**Figura 1.12** Dependência da tensão Seebeck medida em termopares de Cu e constantan na forma de filme fino, em função da espessura dos filmes, para três diferentes espessuras de constantan e uma diferença de temperatura entre as junções de 185 °C [21]. A junção de referência é tomada a temperatura ambiente.

### 1.3 Eletrodeposição de filmes finos em Si

A eletrodeposição é uma técnica relativamente simples e muito elegante para a deposição de camadas metálicas em substratos condutores em condições normais de temperatura e pressão, empregando equipamentos de baixo custo e de fácil operação.

Atualmente, a eletrodeposição foi re-descoberta pela comunidade científica e tecnológica normalmente envolvida com filmes finos, superfícies e nanoestruturas. Como exemplo podemos citar a fabricação de interconexões de cobre em tecnologia de alta escala de integração [22], de multicamadas magnéticas [23, 24] e de nanoestruturas [22 - 25].

A eletrodeposição sistemática de camadas metálicas diretamente em substratos semicondutores é um assunto recente e que visa a integração da tecnologia da indústria de semicondutores com esta técnica de deposição que, adicionalmente ao que foi escrito acima, permite larga escala de produção a custos extremamente reduzidos.

A eletrodeposição de ligas de CuNi com diferentes concentrações relativas foi tema de uma dissertação de mestrado do LFFS, que resultou em um banho com aditivo orgânico

adequado para a deposição destas camadas em silício [6, 7]. A descrição da eletrodeposição de ligas de CuNi em silício será apresentada da Seção 3.4 do Capítulo 3 desta dissertação.



## 2 Poder termoelétrico em metais

O fato de que os elétrons também transportam energia térmica resulta em propriedades especiais dos sólidos, associadas a fenômenos térmicos e elétricos, denominadas de termoelétricas. O efeito Seebeck, a ser descrito neste capítulo, é um efeito termoelétrico amplamente utilizado e um dos métodos mais confiáveis na medição de temperatura no intervalo de 0 a 3000 K. A grandeza física do material relacionada a este efeito é o poder termoelétrico.

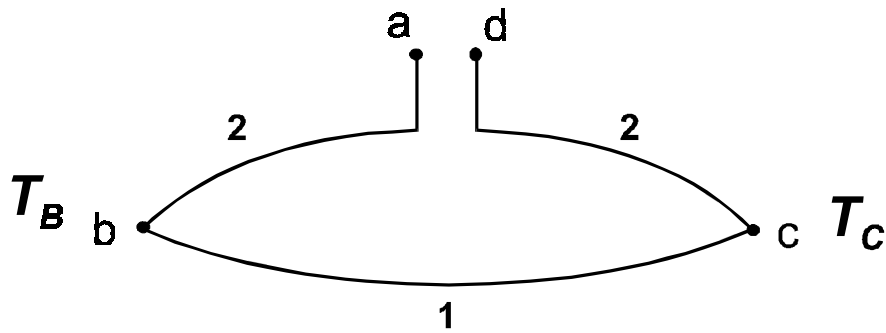
### 2.1 Efeito Seebeck

O efeito Seebeck é conhecido pelo surgimento de uma diferença de potencial elétrico nos terminais do circuito aberto representado na Figura 2.1, formado por dois metais distintos, quando as junções são mantidas em temperaturas diferentes. O potencial observado é devido a diferença de resposta elétrica dos dois materiais quando submetidos a um gradiente de temperatura. A equação (2.1) relaciona o campo elétrico,  $\vec{E}$ , gerado por um gradiente de temperatura,  $\vec{\nabla}T$ , em um determinado material,

$$\vec{E} = S \cdot \vec{\nabla}T, \quad (2.1)$$

onde  $S$  é o poder termoelétrico absoluto do material.

Para a maioria dos metais o poder termoelétrico absoluto é negativo, pois o campo elétrico formado está em oposição ao gradiente de temperatura. Exceção a esta regra são os metais nobres, como Cu e Au, fornecendo valores positivos para o poder termoelétrico [12].



**Figura 2.1** Circuito termoelétrico aberto formado pelos materiais 1 e 2 onde se observa o efeito Seebeck, medido através do potencial  $V_a - V_d$ .

Um circuito unidimensional semelhante ao da Figura 2.1 produz uma diferença de potencial representada por,

$$V_a = \int_2 E_2 dx + \int_1 E_1 dx + \int_2 E_2 dx + V_d \quad (2.2)$$

ou, via equação (2.1),

$$\Delta V = V_a - V_d = \int_{T_0}^{T_B} S_2 \cdot \frac{dT}{dx} \cdot dx + \int_{T_B}^{T_C} S_1 \cdot \frac{dT}{dx} \cdot dx + \int_{T_C}^{T_0} S_2 \cdot \frac{dT}{dx} \cdot dx = \int_{T_C}^{T_B} S_2 dT + \int_{T_B}^{T_C} S_1 dT \quad (2.3)$$

ou na forma reduzida,

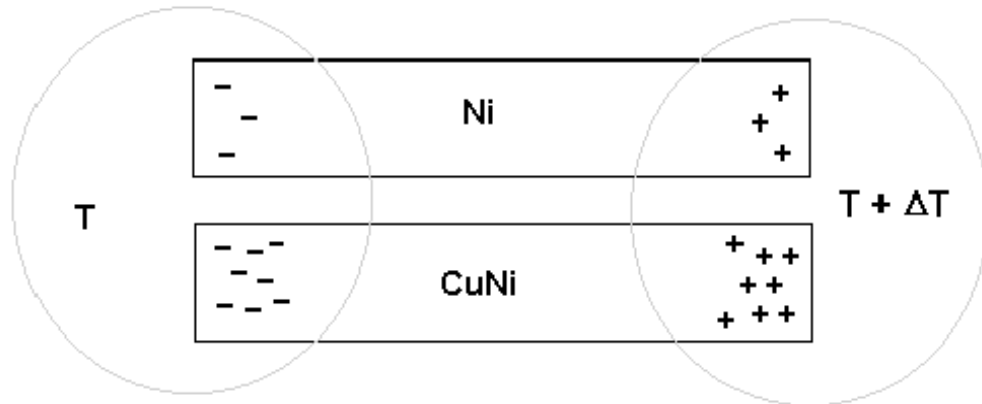
$$\Delta V = \int_{T_B}^{T_C} S_{12}(T) dT, \quad (2.4)$$

onde  $S_{12}(T) = S_1 - S_2$ , sendo portanto a diferença de potencial medida entre os terminais do circuito, mantidos em  $T_0$ , diretamente proporcional à diferença entre o poder termoelétrico absoluto de cada material e a temperatura das junções.

Ao se estabelecer o gradiente de temperatura em um material, a diferença de velocidade entre os elétrons provenientes das regiões quente e fria acarreta no acúmulo de elétrons na região fria (elétrons “quentes” são mais rápidos do que os “frios”). O acúmulo gera um campo elétrico contrário ao movimento dos elétrons térmicos. Uma definição para o poder termoelétrico foi sugerida por Hannay [29]: “o poder termoelétrico de um material é a medida da tendência das cargas elétricas móveis de se transportar de regiões quentes para frias, resultando em uma voltagem de circuito aberto, a voltagem Seebeck.”

Desta forma, a expressão (2.1) representa através da grandeza  $S$  o estado estacionário entre o transporte de cargas induzido pelo gradiente de temperatura e pelo campo elétrico estabelecido. No poder termoelétrico estão presentes todas as contribuições referentes aos diferentes mecanismos de transporte no material, que de forma microscópica, podem ser visualizadas através da resistividade elétrica [26 – 28].

A Figura 2.2 ilustra o caso dos materiais Ni e CuNi quando submetidos a um gradiente de temperatura  $\Delta T$ . Como a liga apresenta uma resistividade muito superior a do metal, resulta em um acúmulo maior de cargas e, conseqüentemente, em um maior poder termoelétrico.



**Figura 2.2** Situação estacionária de distribuição de cargas nos materiais Ni e CuNi, proporcionada pelo gradiente de temperatura,  $\Delta T$ .

## 2.2 Equação de Boltzmann

O poder termoelétrico  $S$  pode ser obtido em função de parâmetros relacionados aos mecanismos microscópicos pela solução da equação de Boltzmann [12, 27, 28, 30, 31].

A equação de transporte de Boltzmann pode ser escrita como:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f + \dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{colisão}, \quad (2.5)$$

onde  $f = f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  é a função que fornece a probabilidade de ocupação de um estado eletrônico em uma banda de energia, caracterizada pelo vetor posição  $\vec{r}$ , vetor de onda  $\vec{k}$ , em um tempo  $t$ . O termo  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{colisão}$  é denominado termo de colisão e considera os diferentes tipos de espalhamento sofridos pelos elétrons no elemento hexadimensional de volume  $d\vec{k} d\vec{r}$ . Em uma situação de equilíbrio sem a aplicação de campos externos,  $f$  é a

distribuição de Fermi-Dirac e os termos que fazem a soma da equação (2.5) se tornam nulos.

Em uma situação de estado estacionário, o termo que comporta o quociente diferencial parcial de  $f$  se anula, resultando na forma usual para a equação de Boltzmann para um sistema de elétrons submetidos a algum tipo de campo externo (elétrico, magnético ou gradiente de temperatura),

$$\dot{\vec{k}} \cdot \vec{\nabla}_k f + \dot{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{colisão}. \quad (2.6)$$

A equação de Boltzmann é o resultado do equilíbrio entre as forças aceleradoras dos elétrons (campos externos, parte anterior da equação) e as forças de freamento (colisões, parte posterior). O termo de colisão é de difícil análise, visto que depende do tipo de espalhamento que os elétrons sofrem. Estes podem ser espalhados por defeitos fixos (imperfeições, impurezas), vibrações de rede (fônons) e interação mútua. Porém, em muitas situações reais, o termo de colisão pode ser aproximado através do tempo de relaxação  $\tau$ , ou seja [12, 27, 28, 30],

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{colisão} = \frac{f - f_0}{\tau(\vec{k})}, \quad (2.7)$$

onde  $f$  é a função distribuição na presença de campo externo e  $f_0$  a função distribuição na ausência de campo (distribuição de Fermi-Dirac). O tempo de relaxação é estipulado como o tempo médio entre as interações de cada elétron.

### 2.2.1 Equações de transporte e o poder termoelétrico de difusão

A solução da equação de Boltzmann com a aproximação de tempo de relaxação fornece as expressões para a densidade de corrente elétrica  $\vec{J}$  e térmica  $\vec{Q}$  dos elétrons [12],

$$\vec{J} = e^2 \mathbf{K}_0 \cdot \vec{E} - \frac{e}{T} \mathbf{K}_1 \cdot \vec{\nabla} T \quad (2.8)$$

e

$$\vec{Q} = -e \mathbf{K}_1 \cdot \vec{E} - \frac{1}{T} \mathbf{K}_2 \cdot \vec{\nabla} T, \quad (2.9)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $T$  a temperatura e  $\mathbf{K}_n$  corresponde a expressão

$$\mathbf{K}_n = -\int \vec{v}_k \vec{v}_k \tau(\vec{k}) (E - \mu)^n \frac{\partial f_0}{\partial E} d\vec{k}, \quad (2.10)$$

dependente da velocidade no espaço dos momentos,  $\vec{v}_k = \frac{d\vec{k}}{dt}$ , da energia do estado eletrônico,  $E$ , e do potencial químico,  $\mu$ .

As equações (2.8) e (2.9) fornecem relações para os coeficientes de transporte, os quais podem ser analisados experimentalmente. Por exemplo, na ausência de gradiente de temperatura, a relação entre a densidade de corrente elétrica e o campo elétrico é a conhecida lei de Ohm, ou,

$$\vec{J} = e^2 \mathbf{K}_0 \cdot \vec{E} = \sigma \cdot \vec{E}, \quad (2.11)$$

cuja constante de proporcionalidade é a condutividade elétrica,  $\sigma$ .

Da mesma forma, em um circuito com corrente elétrica nula,  $\vec{J} = 0$ , a relação decorrente entre o campo elétrico e o gradiente de temperatura, de acordo com a expressão (2.8), fornece o valor do poder termoelétrico do material

$$S = \frac{1}{eT} \mathbf{K}_1 \mathbf{K}_0^{-1}, \quad (2.12)$$

que pode ser resolvida no limite de degeneração [12], obtendo-se

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{e} \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=\xi}, \quad (2.13)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A derivada é tomada na condição em que a energia do estado eletrônico se iguala à energia de Fermi  $\xi$ . A expressão (2.13) relaciona o poder termoelétrico com a condutividade elétrica e a temperatura, conhecida como relação de Mott [12].

Expressões semelhantes a (2.11) e (2.12) podem ser obtidas envolvendo outros coeficientes de transporte, como a condutividade térmica ou o coeficiente de Peltier, através de condições de contorno simples. Assim, pode-se chegar a equações de transporte em função de parâmetros físicos [22],

$$\vec{J} = \sigma (\vec{E} - S \vec{\nabla} T) \quad (2.14)$$

e

$$\vec{Q} = \sigma T S \vec{E} - \kappa \vec{\nabla} T, \quad (2.15)$$

onde  $\kappa$  é condutividade térmica a campo elétrico externo nulo.

Na expressão (2.13) não são considerados efeitos de condução por fônons ou anomalias devido a propriedades magnéticas dos materiais, contribuições que podem ser importantes em determinadas faixas de temperatura [12, 30, 33].

A equação (2.13) pode ser reescrita,

$$S_d = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dE} \right)_{E=\xi}, \quad (2.16)$$

de forma a evidenciar a dependência inversa do poder termoelétrico com a condutividade elétrica do material e direta com a taxa de variação da condutividade elétrica com a energia dos estados eletrônicos na superfície de Fermi,  $\xi$ .

A condutividade elétrica  $\sigma$  é uma função do livre caminho médio dos elétrons,  $\lambda$ , e da área da superfície de energia da distribuição eletrônica,  $\Lambda$ , sendo expressa por [34],

$$\sigma = \frac{e^2 \lambda \Lambda}{12\pi^3 \hbar}. \quad (2.17)$$

Substituindo-se esta equação na expressão (2.13) obtém-se

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\xi} (U + V), \quad (2.18)$$

onde

$$U = \left( \frac{d \ln \lambda}{d \ln E} \right)_{E=\xi} \quad (2.19)$$

e



$$V = \left( \frac{d \ln \Lambda}{d \ln E} \right)_{E=\xi}. \quad (2.20)$$

As constantes  $U$  e  $V$  assumem valores preditos pelas teorias de condução eletrônica. A teoria do gás de elétrons livres prevê  $V=1$  e a teoria quântica de Bloch para a condução elétrica prevê  $U=2$ , um comportamento onde  $\lambda \propto E^2$ .

Os resultados encontrados para o poder termoelétrico de metais apresentados neste texto são referentes ao movimento dos elétrons na presença de campos elétricos e térmicos sem levar em conta a interferência de fônons. O poder termoelétrico de metais é uma soma de uma quantidade referente à difusão dos elétrons, dada pela expressão (2.13), e uma quantidade referente ao arraste de fônons, cuja dependência com a temperatura é uma função cúbica [12, 30]. Os experimentos realizados nesta dissertação de mestrado correspondem à faixa de temperatura entre 20 e 200 °C, região aproximadamente linear do poder termoelétrico, dominada pela difusão de elétrons [20].

### 2.3 Poder termoelétrico em ligas metálicas

De acordo com a lei de Mathiessen os processos de espalhamento de elétrons em metais são aditivos, permitindo que a resistividade passe a ser escrita como a soma das resistividades devidas a cada processo de espalhamento [27, 28, 30, 35]. Assim,

$$\rho = \rho_i + \sum_j \rho_j, \quad (2.21)$$

onde  $\rho_i$  é a resistividade “ideal” do material ou resistividade de uma rede infinita de átomos, sem defeitos ou impurezas, e  $\sum_j \rho_j$  é a soma das resistividades devido aos diferentes mecanismos de espalhamento.

Uma expressão que fornece a relação entre o poder termoelétrico e os processos de espalhamento é conhecida como relação de Gorter-Nordheim [12, 35 – 37],

$$S = \frac{\rho_i}{\rho} S^i + \sum_j \frac{\rho_j}{\rho} S^j \quad (2.22)$$

onde  $S^i$  é o poder termoelétrico do material na situação “ideal” e  $S^j$  a contribuição ao poder termoelétrico ocasionado pelo j-ésimo processo de espalhamento. Esta expressão é obtida assumindo na lei de Wiedemann – Franz que os processos de espalhamento dos elétrons de condução por fônons e por impurezas sejam independentes.

As formas de espalhamento eletrônico mais conhecidas englobam colisões com fônons, impurezas e imperfeições da rede, processos que apresentam comportamentos diferentes para diferentes faixas de temperatura.

A interação elétron-fônon diminui proporcionalmente com a diminuição da temperatura, de modo que, para valores próximos de  $T = 0$  K o valor do tempo de relaxação,  $\tau_{ph}$ , cresce consideravelmente. Desta forma, a resistividade diminui com a temperatura, atingindo valores próximos de zero. Esta componente da resistividade dependente da temperatura, relativa ao processo elétron-fônon, é chamada de resistividade “ideal”.

A componente resistiva  $\rho_r = \sum \rho_j$  equivalente às impurezas e aos defeitos de rede não varia com  $T$ , visto que a interação com os elétrons depende apenas da presença destas entidades, que não se alteram com a temperatura, e é denominada de resistividade “residual”. Pela lei de Mathiessen podemos escrever [38],

$$\rho = \rho_i(T) + \rho_r. \quad (2.23)$$

A existência de átomos de um metal diferente em uma matriz ideal pode ser tratada como impureza e visualizada pela resistividade residual. Em soluções sólidas, ou ligas, a dissolução dos elementos se dá de forma aleatória. No caso de liga metálica formada pelos elementos A e B, tanto os átomos de A podem ser considerados como impurezas na matriz de B, como os átomos de B na matriz de A, de modo que a resistividade residual,  $\rho_r$ , venha

a depender da concentração relativa dos dois elementos, ou seja, a equação (2.23) pode ser escrita como,

$$\rho(T) = \rho_r(c) + \rho_i(T), \quad (2.24)$$

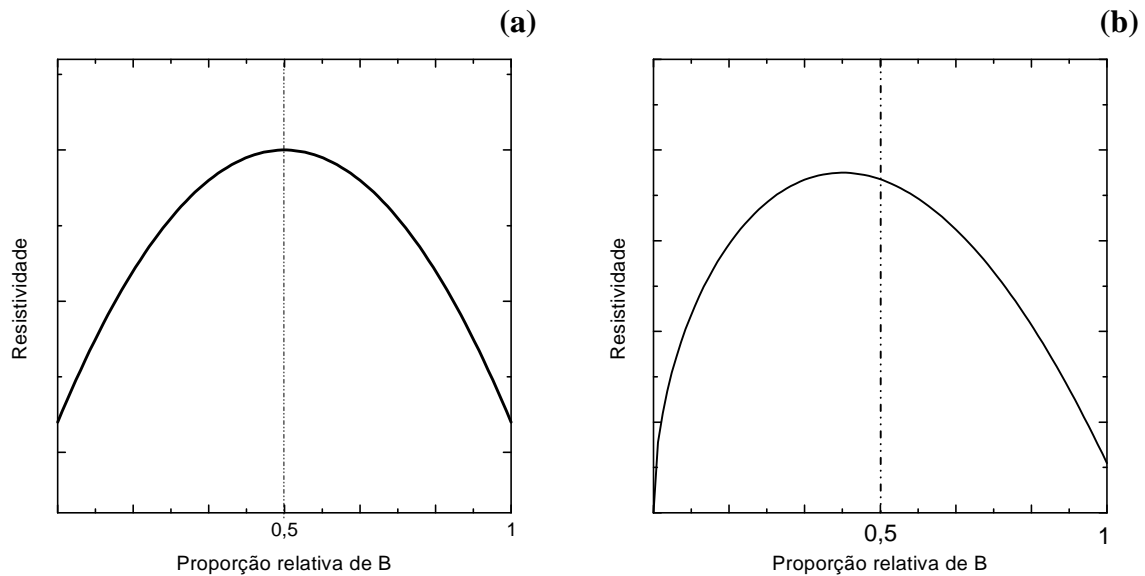
onde uma grandeza é dependente da temperatura e a outra é dependente da concentração relativa dos elementos da liga,  $c$ .

As ligas metálicas binárias podem ser organizadas em dois grupos, de acordo com a dependência da resistividade elétrica e do poder termoelétrico com a proporção relativa dos elementos [10]. No primeiro grupo estão as ligas formadas por materiais isoeletrônicos, ou pertencentes ao mesmo grupo da tabela periódica. Nestes materiais, a resistividade residual se comporta de acordo com a regra de Kurnakov – Nordheim [10],

$$\rho_r \propto c(1-c), \quad (2.25)$$

onde  $c$  é a concentração relativa de átomos de B e  $(1-c)$  a concentração relativa de átomos de A, no caso de uma liga AB. Assim, a resistividade da liga AB vai apresentar uma dependência quadrática em  $c$ , de forma simétrica em relação a proporção equiatômica dos elementos (mesmo número de átomos de cada elemento), representada qualitativamente pela Figura 2.3(a). O poder termoelétrico nessas ligas é fracamente dependente da concentração e em alguns casos é praticamente independente [10].

No segundo grupo estão as ligas metálicas formadas por materiais “não isoeletrônicos”, pertencentes a grupos diferentes da tabela periódica. Nesses materiais, diferentemente dos isoeletrônicos, a resistividade apresenta um comportamento assimétrico relativo a composição equiatômica dos elementos, com uma região de máximo valor para uma concentração intermediária. O poder termoelétrico também possui um comportamento específico nesses materiais, sendo observada uma dependência mais forte com a concentração, existindo uma clara região de máximo para concentrações intermediárias. Para a liga de CuNi o resultado experimental foi apresentado na Figura 1.11 da Seção 1.2.



**Figura 2.3** Resistividade elétrica de ligas AB em função da proporção de B na matriz de A, onde A e B pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica (isoeletrônicos) **(a)** e a grupos diferentes (não isoeletrônicos) **(b)**

## 2.4 Poder termoelétrico em filmes finos metálicos

A teoria desenvolvida por Fucks-Sodeheimer [39] descreve o poder termoelétrico para materiais com espessuras comparáveis ao livre caminho médio eletrônico. Esta teoria assume que o material volumétrico e o filme fino são estruturalmente idênticos. Além disso, está ancorada nas hipóteses básicas:

i) os processos de espalhamento nas superfícies e no volume são aditivos (lei de Mathiessen) e,

ii) o livre caminho médio é o mesmo tanto para relaxação eletrônica quanto térmica (lei de Wiedemann – Franz).

A teoria fornece duas equações, para regiões distintas de espessura,

$$S_F = S_B \cdot \left[ 1 - \frac{3(1-p)}{8} \frac{U}{h/\lambda} \frac{1}{1+U} \right] \quad h/\lambda \gg 1 \quad (2.26)$$

e

$$S_F = S_B \cdot \left[ 1 + \frac{U}{1+U} \frac{\ln(h/\lambda) - 1,42}{\ln(h/\lambda) - 0,42} \right] \quad h/\lambda \ll 1 \text{ e } p \approx 0 \quad (2.27)$$

Os índices  $B$  e  $F$  referem-se aos materiais na forma volumétrica e de filme fino, respectivamente,  $U$  é dado pela expressão (2.19),  $h$  é a espessura dos filmes finos e  $\lambda$  é o livre caminho médio dos elétrons. O parâmetro  $p$  representa a fração de elétrons especularmente espalhados pelas superfícies.

A partir da expressão (2.18) para o poder termoelétrico volumétrico e da equação (2.26), pode-se obter uma expressão para a diferença entre o poder termoelétrico  $S_B$  e  $S_F$ , válida para  $h/\lambda \gg 1$ ,

$$\Delta S = S_B - S_F = -9,2 \cdot 10^{-3} \frac{T \cdot \lambda \cdot (1-p) U}{\xi \cdot h}. \quad (2.28)$$

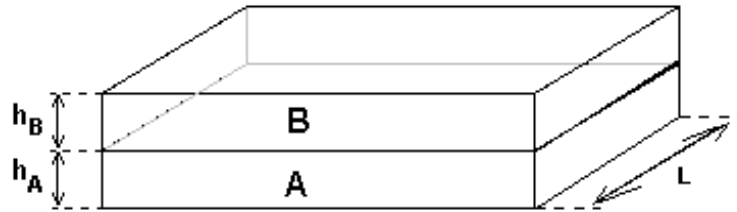
Esta expressão é experimentalmente conveniente pois evidencia a dependência inversamente proporcional entre as grandezas mensuráveis  $\Delta S$  e  $h$ .

## 2.5 Bicamadas metálicas

Na bicamada metálica da Figura 2.4, formada pelos materiais genéricos A e B, qualquer gradiente de temperatura aplicado tangencialmente gera as densidades de corrente

$j_A$  e  $j_B$  referentes a cada camada. A intensidade de corrente elétrica,  $i = j.h.L$ , total no elemento bimetálico vai ser a soma de suas respectivas contribuições, ou seja [29],

$$i_T = L\sigma_A h_A (E_A - S_A \nabla T_A) + L\sigma_B h_B (E_B - S_B \nabla T_B) \quad (2.29)$$



**Figura 2.4** Bicamada formada pelos metais A e B, com espessuras  $h_A$  e  $h_B$ , respectivamente, e largura  $L$ .

As condições de contorno do sistema levam em conta que os dois metais estão em contato elétrico e térmico em sua extensão, ou,

$$\nabla T_A = \nabla T_B = \nabla T \quad (2.30)$$

e

$$E_A = E_B = E, \quad (2.31)$$

então

$$i_T = L(\sigma_A h_A + \sigma_B h_B)E - L(S_A \sigma_A h_A + S_B \sigma_B h_B) \nabla T \quad (2.32)$$

O efeito Seebeck é obtido na situação em que  $i_T = 0$ . Assim,

$$E = S_{eq} \cdot \nabla T, \quad (2.33)$$

onde  $S_{eq}$  é o poder termoelétrico da bicamada, dado pela equação,

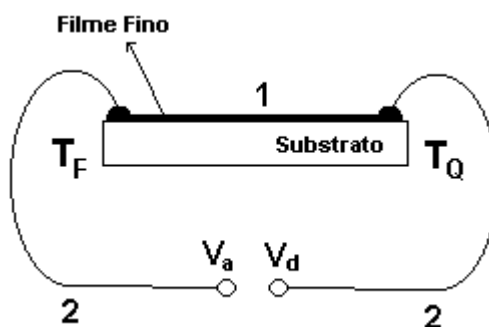
$$S_{eq} = \left( \frac{S_A \sigma_A h_A + S_B \sigma_B h_B}{\sigma_A h_A + \sigma_B h_B} \right) \quad (2.34)$$

### 3 Parte experimental

Este capítulo é dedicado à etapa experimental que visa a determinação do poder termoelétrico dos filmes finos eletrodepositados. Nele serão descritos os dois métodos de obtenção do poder termoelétrico bem como o arranjo experimental montado para este fim. Também é mostrado o arranjo para medidas de resistividade elétrica e aspectos básicos importantes do processo de deposição da liga.

#### 3.1 Medida do poder termoelétrico

A medida do poder termoelétrico do material **1** na forma de filme fino, como exposto na Figura 3.1, pode ser realizada por dois métodos, denominados *Integral* e *Diferencial*, baseados no efeito Seebeck [12, 40 – 47].



**Figura 3.1** Circuito termoelétrico composto dos materiais **1**, na forma de filme fino, e **2**, na forma de fio.

No método *Integral*, a junção entre os materiais **1** e **2** que fica situada na extremidade submetida a temperatura  $T_F$  é mantida com a temperatura invariável, no valor de  $T_{Ref}$ , enquanto que a temperatura  $T_Q$  da segunda junção situada na extremidade oposta é variada de forma controlada. A junção submetida a  $T_{Ref}$  é denominada de junção de referência. A voltagem,  $V_a - V_d = \Delta V$ , medida em função da temperatura  $T_Q$ , permite a determinação de  $S_{12}(T_Q)$  através da equação (2.4),



$$V_a - V_d = \Delta V = \int_{T_{Ref}}^{T_Q} S_{12}(T) dT \quad (3.1)$$

ou, na forma derivativa,

$$\frac{d(\Delta V)}{dT_Q} = S_{12}(T_Q). \quad (3.2)$$

a qual é independente da temperatura de referência.

O poder termoelétrico pode, então, ser avaliado como função da temperatura da segunda junção. A curva  $\Delta V(T_Q)$  versus  $T_Q$  é chamada de curva de calibração, sendo encontrada tabelada para os termopares mais conhecidos em temperaturas de referência padrão, como a da fusão da água. O par termoelétrico utilizado seguindo este procedimento, através de uma junção de referência, é denominado de termopar integral.

No método *Diferencial* a diferença de potencial elétrico é gerada para uma pequena diferença de temperatura,  $T_Q - T_F$ , de tal modo que o poder termoelétrico absoluto de cada material não altere seu valor nesse intervalo. De acordo com a expressão (2.4),

$$V_a - V_d = S_{12} \int_{T_F}^{T_Q} dT = S_{12} \cdot (T_Q - T_F) \quad (3.3)$$

obtendo-se para  $S_{12}$  a expressão,

$$S_{12} = \frac{V_a - V_d}{T_Q - T_F} = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (3.4)$$

válida para a temperatura  $T$  obtida pela média das temperaturas das junções quente e fria, ou seja,

$$T = \frac{T_Q + T_F}{2}. \quad (3.5)$$

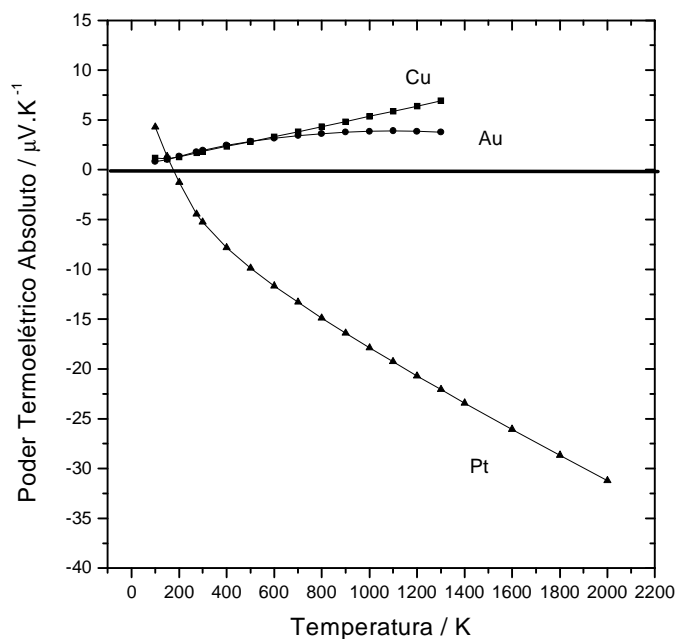
Termopares utilizados nessa configuração sem junção de referência são denominados de termopares diferenciais, aplicados na obtenção do valor numérico da diferença de temperatura entre duas regiões submetidas a  $T_Q$  e a  $T_F$ , respectivamente. Vale lembrar que no método diferencial as temperaturas  $T_Q$  e  $T_F$  variam de acordo com a temperatura do ambiente em que o material de interesse está inserido.

Ambas as técnicas fornecem o valor de  $S_{12} = (S_1 - S_2)$ . A partir do poder termoelétrico absoluto de um dos materiais pode-se determinar o poder termoelétrico absoluto do outro material termoelétrico.

A determinação do poder termoelétrico absoluto dos materiais utilizados como pares termoelétricos padrão se dá através do procedimento descrito por Borelius e colaboradores na década de 1930 [12]. Utilizando a expressão

$$S(T) = \int_0^T \left( \frac{\mu_T}{T'} \right) dT', \quad (3.6)$$

e conhecendo o coeficiente de Thomson,  $\mu_T$ , em função da temperatura, obtiveram o poder termoelétrico absoluto do chumbo (Pb) até 300 K, cujos valores são utilizados até hoje. Na Figura 3.2 é apresentada a dependência do poder termoelétrico absoluto dos metais Cu, Au e Pt em função da temperatura, obtidos experimentalmente utilizando o Pb como par termoelétrico [12].



**Figura 3.2** Poder termoelétrico absoluto do Cu, Au e Pt, determinados experimentalmente em relação ao elemento Pb [12].

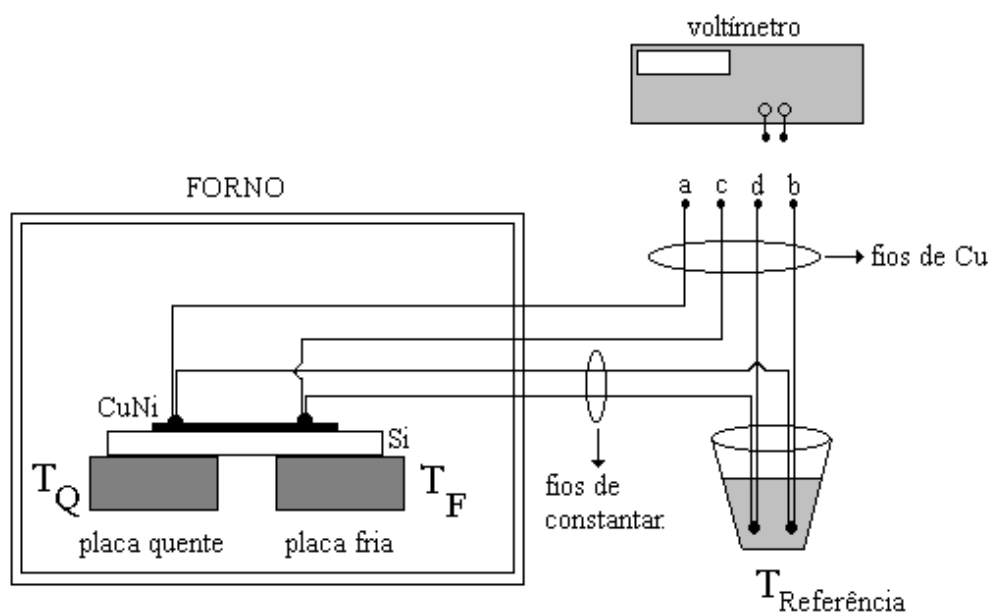
A determinação do poder termoelétrico absoluto a baixas temperaturas pode ser realizada utilizando um material supercondutor como um dos elementos do par termoelétrico, pois este material possui poder termoelétrico nulo, e o valor obtido para o par é diretamente o poder termoelétrico absoluto do material de interesse [12].

### 3.2 Aparato para medida do poder termoelétrico através do método diferencial

Para a medida do poder termoelétrico em filmes de CuNi optou-se pelo Método Diferencial. Assim, desenvolveu-se um arranjo experimental semelhante ao encontrado na literatura [48 – 54].

O método diferencial envolve a medida da voltagem gerada no material de interesse resultante do gradiente de temperatura aplicado às junções. Na Figura 3.3 é ilustrado como foram realizadas essas medidas, onde dois termopares integrais do tipo T são utilizados na

medida do gradiente de temperatura e também do potencial elétrico. Nos terminais **a** e **b** lê-se o sinal proveniente do termopar integral referente a temperatura  $T_Q$  da placa quente. Os terminais **c** e **d**, semelhantemente, fornecem o valor de  $T_F$ . A voltagem Seebeck,  $\Delta V$ , é medida entre os terminais **a** e **c**, proveniente do termopar diferencial formado pelo filme de CuNi e os fios de Cu dos termopares integrais.

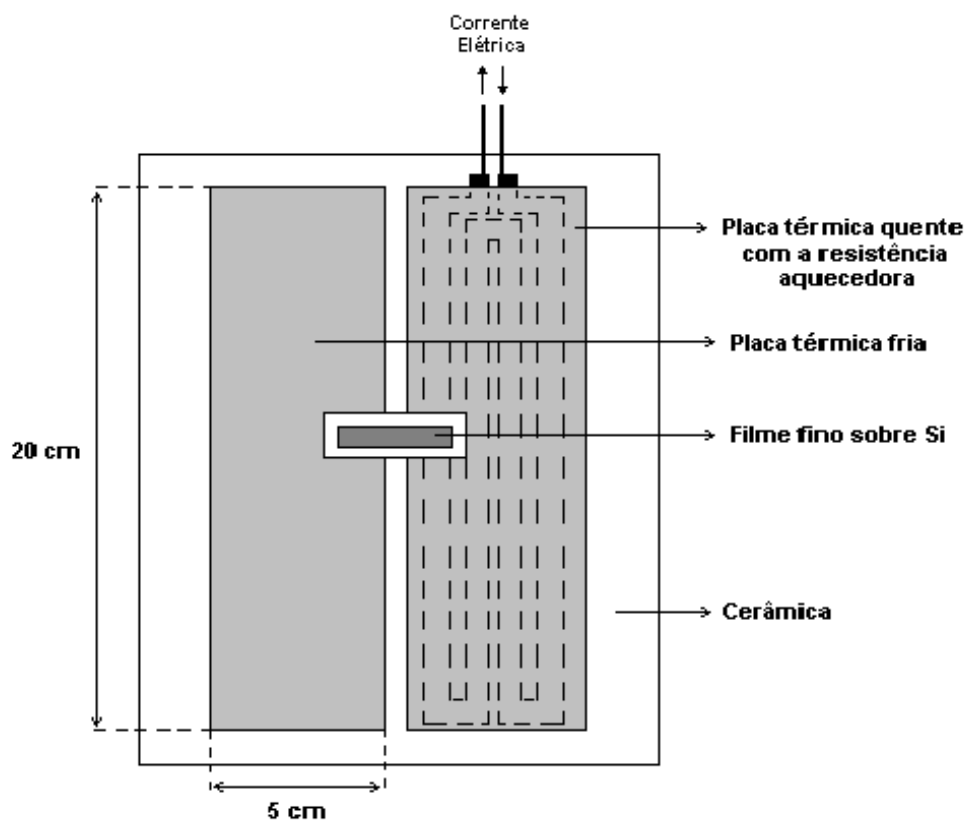


**Figura 3.3** Esquema do arranjo experimental utilizado para as medidas de poder termoelétrico. O gradiente de temperatura é estabelecido no filme pela diferença de temperatura das placas quente e fria.

O forno mostrado na Figura 3.3 é necessário para as medidas da dependência do poder termoelétrico com a temperatura, variando a temperatura média da amostra. Foi utilizado um forno tipo mufla.

O gradiente de temperatura é estabelecido com o auxílio de placas de Al mantidas em temperaturas diferentes (placas térmicas). Estas são montadas em uma cerâmica plana separadas por uma distância de cerca de 0,5 cm. O aquecimento de uma das placas é realizado por intermédio de uma resistência elétrica.

A Figura 3.4 ilustra a montagem da amostra (silício com o filme de CuNi eletrodepositado) sobre as placas térmicas. A amostra é posicionada de tal forma que suas extremidades tocam as duas placas de Al e o gradiente de temperatura se estabelece ao longo do filme. Os filmes de CuNi são trilhas com comprimento variável entre 2,0 e 2,5 cm e a largura de 0,2 e 0,5 cm. As junções de medida dos termopares tipo T utilizados na determinação do gradiente de temperatura foram coladas na superfície do filme com tinta condutora de eletricidade a base de prata. O emprego da cola-prata para fixar os termopares ao filme não altera os valores medidos para o poder termoelétrico. Testes realizados com e sem a presença da cola-prata resultaram em valores muito próximos de poder termoelétrico. Outros trabalhos também não observaram influência de cola-prata nas medidas do poder termoelétrico [48].

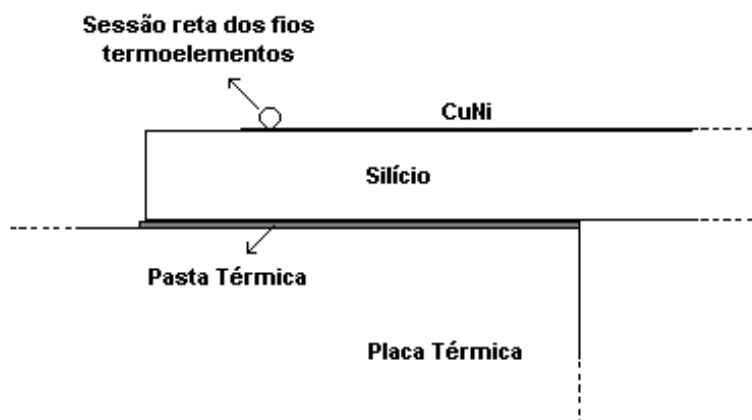


**Figura 3.4** Visão de topo do posicionamento da amostra de CuNi / Si sobre as placas térmicas.

### 3.2.1 Termometria

Quando se utiliza o método diferencial, devido ao gradiente de temperatura na amostra, a temperatura medida pelos termopares nas extremidades é diferente da temperatura do forno onde a experiência está sendo realizada. Neste caso, os termopares integrais responsáveis pela medida da diferença de temperatura da amostra podem fornecer valores incorretos de  $T_Q$  e  $T_F$ , quando esta diferença for muito grande. Erros podem ser minimizados utilizando-se termopares construídos segundo alguns cuidados básicos, conforme será descrito no próximo parágrafo.

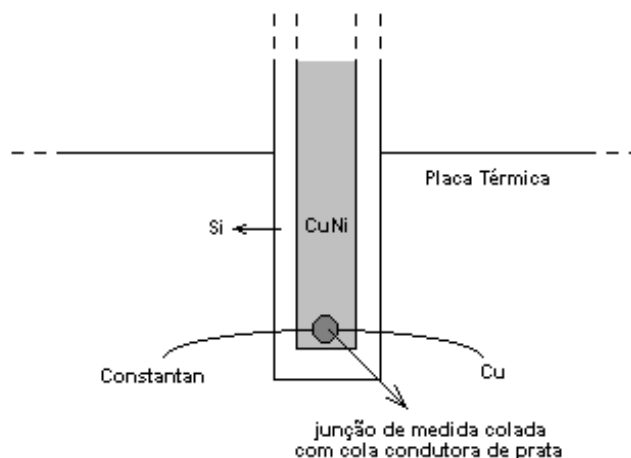
Os termopares tipo T utilizados nas medidas foram construídos com fios de Cu e constantan com 0,122 mm de diâmetro, 1/5 da espessura do Si, obtidos comercialmente e unidos com o auxílio de solda a base de Sn. A confecção dos termopares é efetuada de modo a minimizar o tamanho das junções de medida, garantindo um termopar de baixa capacidade térmica. A medida correta exige que a junção assuma a temperatura da região de interesse e seja sensível às variações locais de temperatura. A Figura 3.5 ilustra uma visão lateral de uma das extremidades da amostra, destacando os tamanhos relativos entre o diâmetro dos fios termopares, o substrato de Si e o filme fino.



**Figura 3.5** Visão lateral de uma das extremidades da amostra sobre a placa térmica, com o fio do termopar colocado na região de interesse e pasta térmica entre a amostra e a placa térmica. A baixa capacidade térmica dos fios e da junção reduz a influência dos termopares de medida sobre a temperatura da amostra.

A pasta térmica (condutora de calor) utilizada entre a amostra e a placa térmica, ilustrada na Figura 3.5, é necessária para otimizar o contato térmico entre as duas superfícies.

Adicionalmente, para minimizar a perda de calor da região da junção, os fios dos termopares foram posicionados ao longo da superfície da amostra, conforme ilustrado na Figura 3.6.



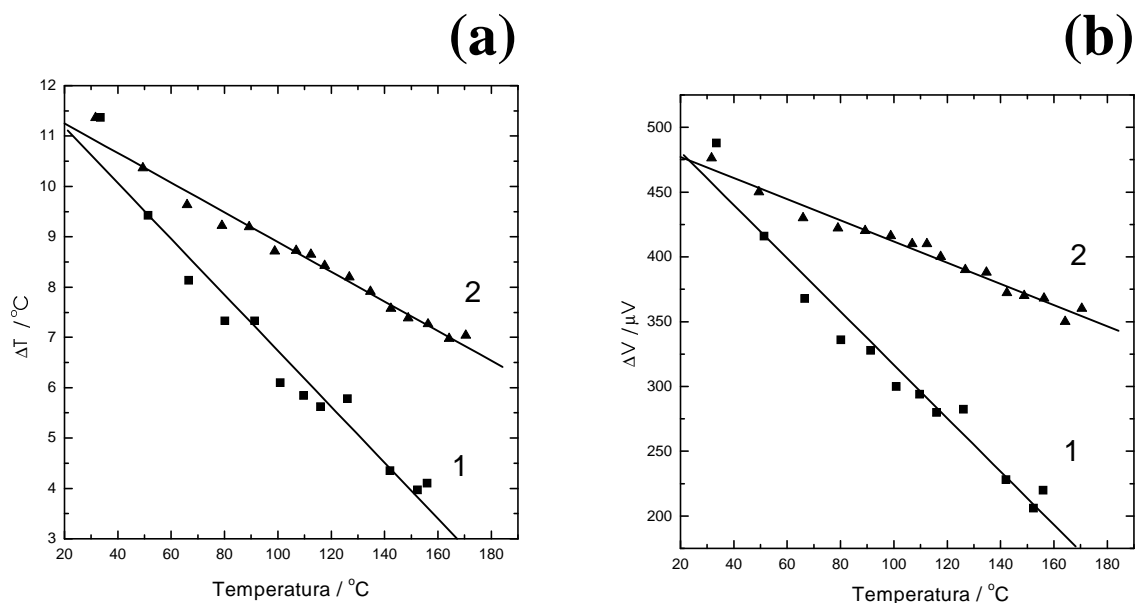
**Figura 3.6** Visão superior da montagem da amostra com os fios do termopar de medida estendidos ao longo da superfície da amostra e paralelos a placa térmica.

### 3.2.2 Teste do arranjo experimental

Para testar o equipamento de medida do poder termoelétrico empregado nesta dissertação de mestrado utilizamos uma lâmina comercial de CuNi com 43,8 % em peso de Ni, laminada até a espessura de 25  $\mu\text{m}$  com uma película de kapton na superfície, normalmente empregada na fabricação dos fluxímetros no LMPT (ver Introdução e Capítulo 1). Medidas iniciais no arranjo experimental indicaram valores para a diferença de temperatura nas extremidades entre 8 e 12  $^{\circ}\text{C}$ , em concordância com a Seção 3.1, e que será empregado nos experimentos.

As Figuras 3.7(a) e (b) mostram medidas da diferença de temperatura entre as extremidades da lâmina e da tensão resultante nos fios de Cu, respectivamente, em função da temperatura média entre as extremidades, alterada pelo forno, para duas situações em que a

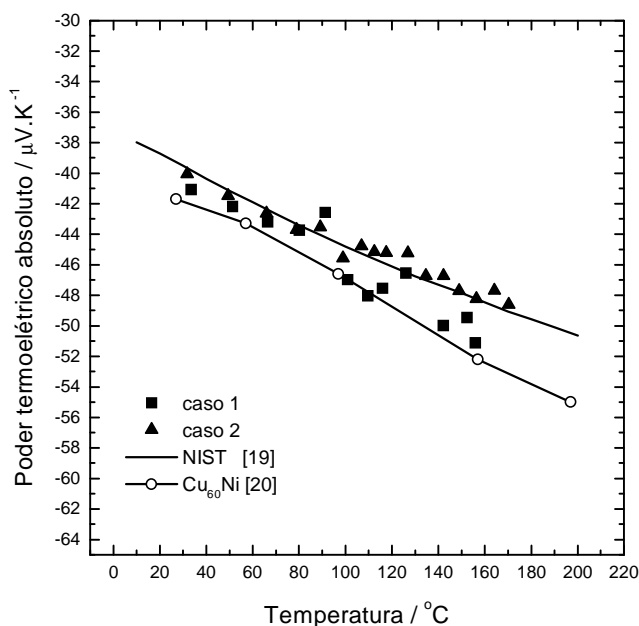
montagem da amostra nas placas térmicas foi testada. Os valores experimentais para a diferença de temperatura e voltagem, cujos valores típicos variam no intervalo de 5 a 10 °C e 300 a 500  $\mu\text{V}$ , respectivamente, decresceram mais acentuadamente na situação em que um mau contato térmico entre as placas e a amostra foi estabelecido.



**Figura 3.7** (a) Diferença de temperatura medida entre as extremidades da lâmina de constantan e (b) voltagem Seebeck em função da temperatura média para duas situações experimentais: 1- mau contato térmico e 2- bom contato térmico.

A partir dos dados da Figura 3.7 pode-se calcular o poder termoelétrico da liga comercial de constantan. Na Figura 3.8 é mostrado a variação do poder termoelétrico em função da temperatura nas situações em que um bom (curva 2) e um mau (curva 1) contato térmico foram estabelecidos. Os resultados são comparados com o padrão para termopares tipo T e valores da literatura [20].





**Figura 3.8** Comparação entre as medidas de poder termoelétrico do constantan laminado com a curva fornecida pelo NIST para o termopar tipo T (Cu e constantan) e o resultado obtido da literatura para a liga  $\text{Cu}_{60}\text{Ni}$  na forma de fio [20].

Constata-se um desvio para temperaturas elevadas entre os dois casos testados, onde a diferença de temperatura entre eles é mais relevante. Os dados para a situação em que o contato térmico era adequado (caso 2), onde a variação da diferença de temperatura e da tensão foram menores, concordaram excepcionalmente bem com o comportamento esperado para um termopar tipo T.

A partir dos resultados da Figura 3.8, consideramos o equipamento testado e adequado para iniciar as medidas de poder termoelétrico em ligas eletrodepositadas em silício.

### 3.3 Resistividade elétrica: método das 4 - pontas

Uma propriedade elétrica importante para a caracterização termoelétrica de um material é a resistividade elétrica. No caso de filmes finos, utiliza-se normalmente a medida

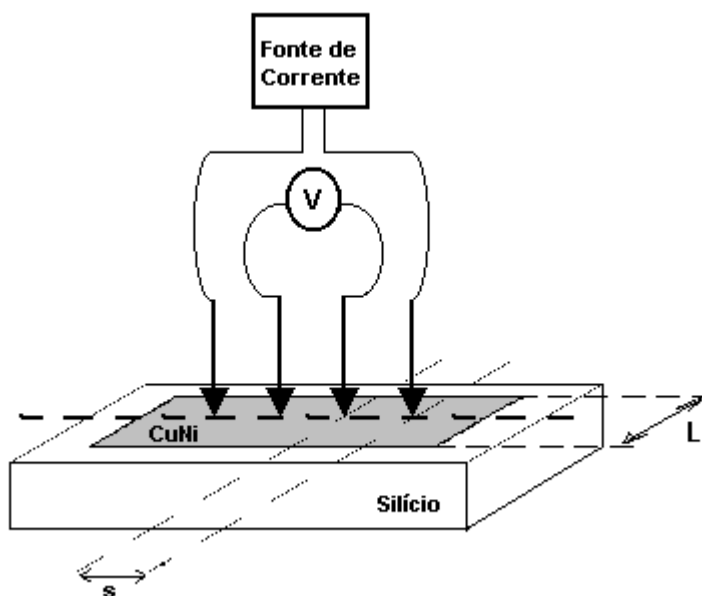
da resistência de folha, obtida através de um aparato com 4 – pontas metálicas como eletrodos.

A resistência de folha,  $R_s$ , está relacionada com a resistividade  $\rho$  do material pela equação,

$$R_s = \frac{\rho}{h}, \quad (3.7)$$

onde  $h$  é a espessura do filme [55].

A resistência de folha foi obtida com o arranjo linear de 4 pontas, ilustrado na Figura 3.9, onde o espaçamento  $s$  entre as pontas metálicas é fixo.



**Figura 3.9** Medida da resistência de folha de um filme fino sobre Si através do método das 4 pontas lineares.

O equipamento montado para as medidas de resistividade utilizou 4 pontas de Au fixas em linha em um suporte isolante elétrico (distância  $s$  igual a 1,22 mm). Uma haste e uma engrenagem presas a uma base sólida permitem o ajuste manual da altura do suporte com as

pontas. As pontas de Au possuem um diâmetro de 0,25 mm e uma mola embutida que garante um contato elétrico estável através da pressão destas contra a superfície do filme.

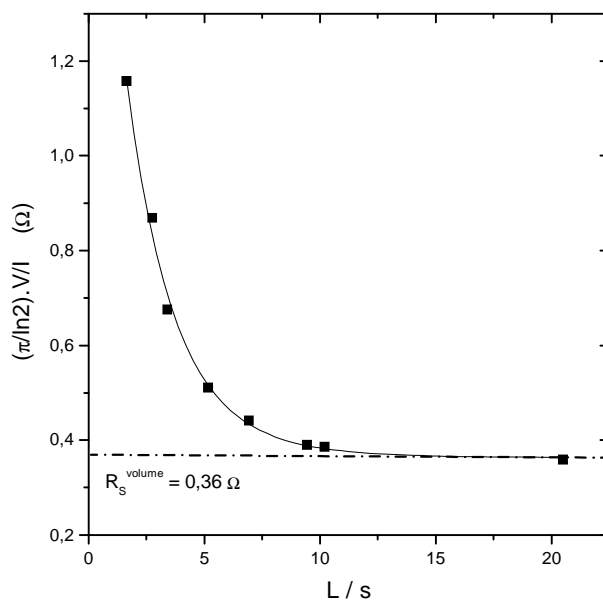
A relação que permite calcular a resistência de folha do filme fino de CuNi sobre Si é dada por,

$$R_s = f_1 \cdot f_2 \cdot \left( \frac{V}{I} \right), \quad (3.8)$$

para situações em que  $s / h \gg 1$  e em que as dimensões da amostra são comparáveis a distância entre as pontas [55].

O fator  $f_2$  é dependente da distribuição dos eletrodos de corrente e de potencial sobre a amostra. No caso representado pela Figura 3.9, onde a corrente elétrica é aplicada nos eletrodos externos e a voltagem medida nos eletrodos internos,  $f_2 = \pi / \ln 2$  [55].

O fator  $f_1$  depende do tamanho da amostra e pode ser determinado experimentalmente [56]. No caso de um filme fino de Cu<sub>40</sub>Ni de comprimento 2,0 cm e espessura 1,0 μm eletrodepositado em Si, a resistência de folha dada por  $(\pi \cdot \ln 2) \cdot (V / i)$  em função da razão entre a largura,  $L$ , e a distância  $s$ , se comporta como mostrado na Figura 3.10. Para os casos em que  $L / s \geq 12$  a resistência é independente das dimensões do filme, possuindo valor  $R_s^{volume} = 0,36 \Omega$ .

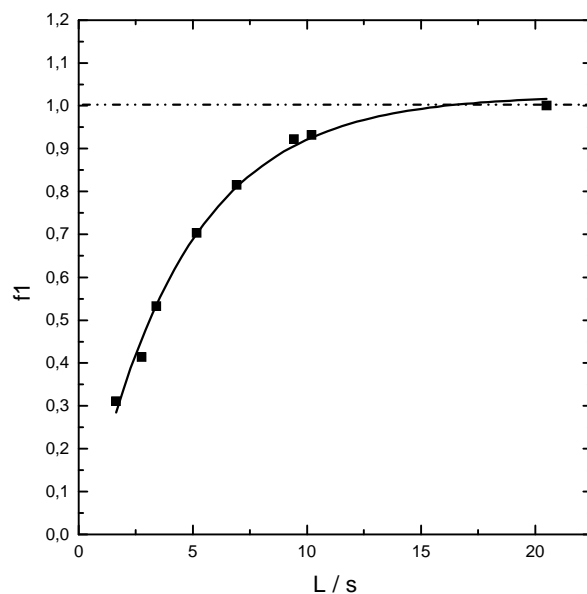


**Figura 3.10** Dependência da razão entre a tensão lida e a corrente aplicada com a dimensão lateral do filme de Cu<sub>40</sub>Ni eletrodepositado..

O crescimento observado na resistência de folha para  $L/s < 12$  pode ser descrito pelo fator geométrico  $f_1$ , obtido através da expressão,

$$f_1(L) = \frac{R_s^{\text{volume}}}{\frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V(L)}{I}}, \quad (3.9)$$

resultando no comportamento exposto na Figura 3.11. A curva da Figura 3.11 será utilizada como calibração para as medidas de resistividade das amostras com diferentes dimensões.



**Figura 3.11** Fator geométrico  $f_l$ , dependente das dimensões laterais do filme.

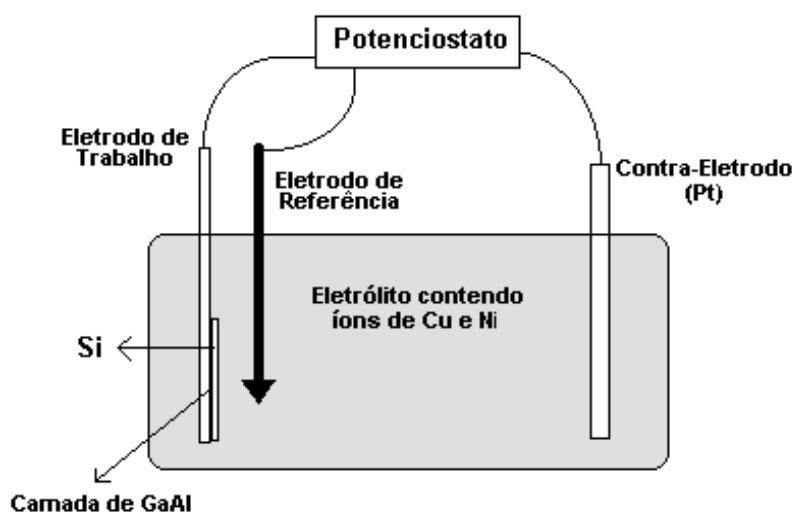
Os filmes eletrodepositados de CuNi possuíam largura de 0,2 cm, na maioria dos casos, cujo valor de  $f_l$  fica em torno de 0,28.

Para teste e calibração do medidor de 4-pontas foi utilizado constantan laminado, cujo poder termoelétrico foi medido na Seção 3.2.2. Obteve – se para a resistividade elétrica um valor de  $47 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , muito próximo do valor tabelado de  $52 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  a temperatura ambiente [15].

### 3.4 Eletrodeposição de filmes finos de CuNi em Si

A eletrodeposição é uma técnica de deposição de filmes finos que utiliza reações de oxidação-redução entre um substrato e uma solução aquosa para promover a aderência do elemento de interesse presente na solução na forma iônica. Estas reações necessitam de uma ativação elétrica externa, visto que não ocorrem espontaneamente. Neste intuito, as deposições são realizadas no arranjo denominado de célula eletroquímica.

A célula eletroquímica se constitui em três eletrodos especiais inseridos na solução aquosa que contém os íons do material de interesse para o depósito. O eletrodo de trabalho (ET) contém o substrato onde será depositado o filme, o eletrodo de referência (ER) é necessário para o controle do potencial elétrico no eletrodo de trabalho, e o contra eletrodo (CE) completa o circuito elétrico permitindo o fluxo de corrente. A Figura 3.12 ilustra uma célula eletroquímica e o potenciostato que controla os parâmetros elétricos do processo.



**Figura 3.12** Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada para as eletrodeposições. O controle do potencial entre o eletrodo de trabalho e referência e a aplicação da corrente entre o eletrodo de trabalho e contra – eletrodo é realizado pelo potenciostato. No método potenciostático o potencial entre o ET e o ER é mantido constante.

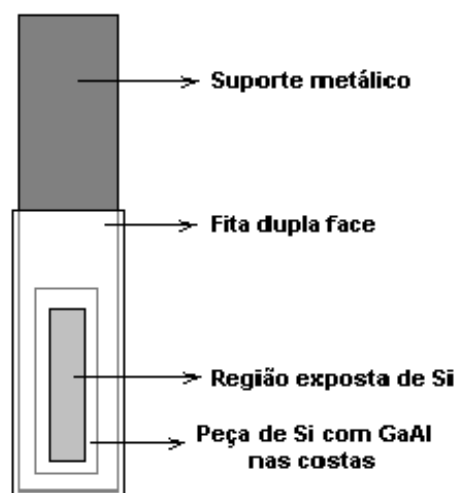
A eletrodeposição potenciostática é um método eletroquímico onde o potencial elétrico entre o ET e o ER é mantido constante, variando a corrente elétrica que flui entre o ET e o CE. A corrente é a consequência direta das reações de oxi-redução no ET, sendo relacionada à troca de cargas entre o substrato e a solução. Este método será utilizado na fabricação dos filmes de CuNi para este trabalho, sendo utilizado o eletrodo de calomelano saturado (SCE) como ER, que possui uma diferença de potencial de +244 mV em relação ao eletrodo padrão de Hidrogênio (NHE). Como CE é utilizada uma folha de Pt, material inerte para a faixa de potenciais comumente empregada nos eletrólitos. O eletrólito empregado é

uma solução aquosa contendo 19 mM de  $\text{CuSO}_4$ , 171 mM de  $\text{NiSO}_4$  e 190 mM de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  (Citrato de Sódio), como previamente determinado [6]. O substrato é Si tipo n (100).

A preparação do ET exige alguns procedimentos técnicos importantes, visto que o substrato é um semicondutor. São necessárias duas etapas indispensáveis que permitem a reação de redução que forma o depósito. A primeira é a retirada do óxido da superfície do Si, cuja presença inibe a transferência de elétrons. Esta etapa é realizada através de um ataque químico em solução a 5% de HF (ácido fluorídrico) durante aproximadamente 15 s. Este procedimento retira o óxido sobre o Si e deixa a superfície passivada por átomos de H, impedindo temporariamente a contaminação pelo oxigênio e outros elementos presentes na atmosfera.

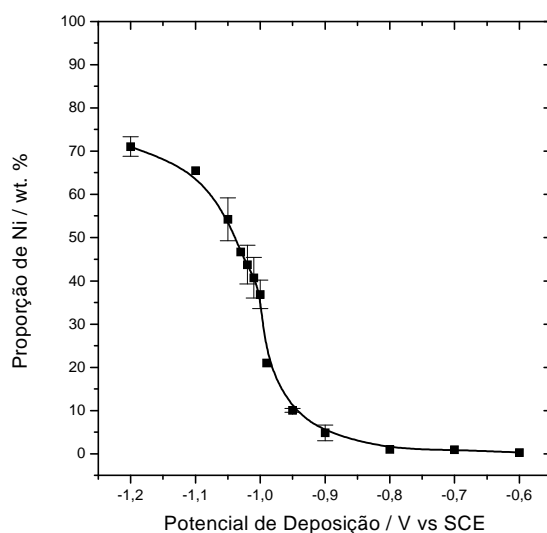
A segunda etapa trata da formação de contato ôhmico entre o Si e o eletrodo metálico que faz conexão elétrica com o restante da célula eletroquímica, o qual não é possível pelo simples contato mecânico das partes, devido a formação de barreira Schottky entre o metal e o semicondutor. O contato ôhmico é obtido através da aplicação de uma liga metálica de GaAl nas costas do eletrodo de Si, preparada através do atrito entre um bastão de Al em um bloco de Ga.

Para finalizar a preparação do eletrodo de trabalho, o substrato é montado no suporte metálico (aço inoxidável) com o auxílio de uma pasta condutora a base de prata. Esse arranjo é isolado eletricamente da solução com uma fita dupla face, ficando exposta apenas a região de interesse. A Figura 3.13 ilustra a montagem final do eletrodo de trabalho.



**Figura 3.13** Montagem final do eletrodo de trabalho.

A composição do material depositado pelo método potenciostático é fortemente dependente do potencial elétrico aplicado entre o ET e o ER [6, 7]. A proporção relativa de Ni e Cu no depósito é determinada pela curva de potencial versus composição de Ni apresentada na Figura 3.14 [6, 7].



**Figura 3.14** Proporção de Ni na liga depositada em função do potencial elétrico aplicado ao eletrodo de trabalho [6, 7].



A espessura do filme é controlada pela carga depositada, bastando para isso conhecer a evolução temporal da corrente elétrica obtida durante a deposição e a área depositada,  $A$ , pois

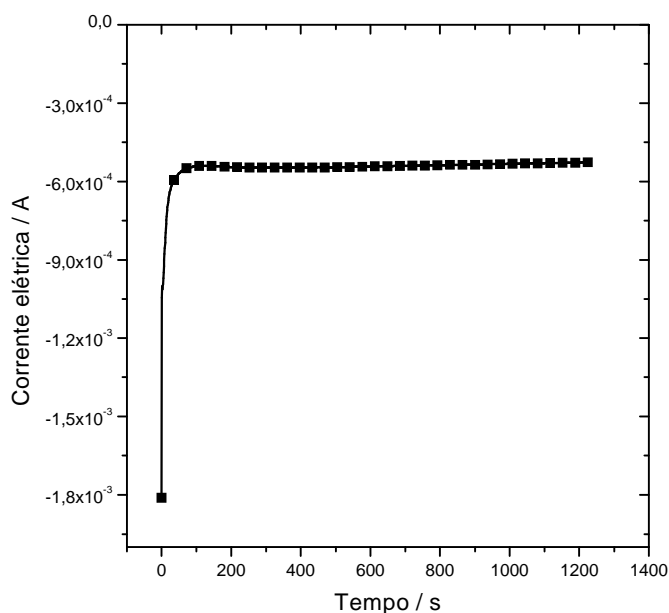
$$Q = \int_0^{t_{\text{deposição}}} i(t) dt, \quad (3.10)$$

de onde a espessura  $h$  pode ser obtida,

$$h = \frac{Q}{Z.e.d.A} \quad (3.11)$$

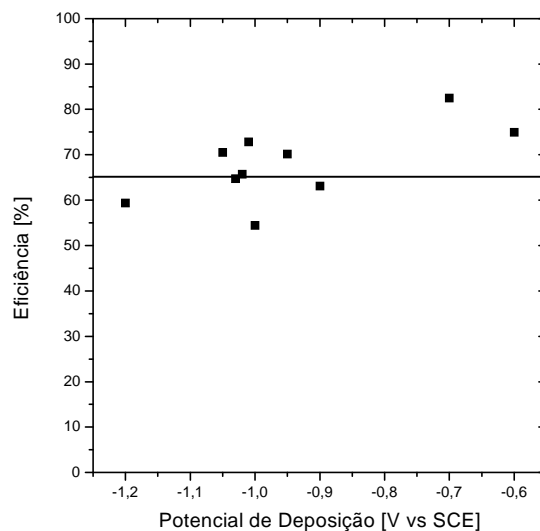
sendo  $Q$  a carga total depositada,  $i$  a corrente de deposição,  $Z$  é o número de elétrons que participa da reação de redução ( $Z = 2$  para Cu e Ni),  $e$  é a carga do elétron e  $d$  é a densidade volumétrica do depósito. No caso da liga de CuNi, a densidade volumétrica vai depender da composição do depósito, variando no intervalo entre a densidade do Cu puro e do Ni.

O comportamento da corrente de deposição em função do tempo é também chamado de transiente de corrente. A Figura 3.15 mostra um transiente de corrente típico para o eletrólito utilizado, obtido para um potencial de  $-1,05$  V vs SCE. A espessura calculada para o depósito com área  $0,4 \text{ cm}^2$  ( $0,2 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$ ), assumindo-se uma eficiência na carga depositada de 65% foi de  $0,33 \text{ }\mu\text{m}$ .



**Figura 3.15** Transiente de corrente resultante da eletrodeposição de  $0,33 \mu\text{m}$  de CuNi para um potencial de  $-1,05 \text{ V vs SCE}$ .

A necessidade de ser utilizada uma eficiência para o processo é decorrente de que nem toda corrente que transferida no eletrodo durante a deposição é devida a reação de formação do depósito. Parte desta corrente é resultante da evolução de Hidrogênio que leva à formação de  $\text{H}_2$ . Foi observado uma eficiência média de deposição, para potenciais na região de  $-0,90 \text{ V}$  a  $-1,20 \text{ V vs SCE}$ , da ordem de 65 %. Para potenciais mais negativos a eficiência cai bruscamente. A Figura 3.16 mostra a eficiência dos depósitos em função do potencial aplicado [6, 7].



**Figura 3.16** Eficiência das deposições de CuNi em função do potencial de deposição [6, 7].

Depósitos com espessura superior a  $1,5 \mu\text{m}$  descolam do substrato devido, provavelmente, a formação de tensões internas. Essa ruptura do depósito ocorre em espessuras inferiores para potenciais mais negativos, inibindo a formação de depósitos espessos ricos em Ni. Além disso, a proporção de Ni no depósito encontra um limite superior em cerca de 70 % em peso para o banho utilizado (ver Figura 3.14) [6, 7].

## 4 Apresentação dos resultados

Os resultados serão apresentados divididos em duas partes principais. A primeira descreve as medidas elétricas e a segunda as medidas termoelétricas utilizando o equipamento implementado no escopo desta dissertação (ver Capítulo 3). As medidas termoelétricas foram realizadas em filmes depositados em substratos com características elétricas e térmicas específicas, a saber, Si, Ni/kapton e Au/vidro. Para a liga CuNi eletrodepositada sobre Si os resultados são apresentados a temperatura ambiente e em função da temperatura.

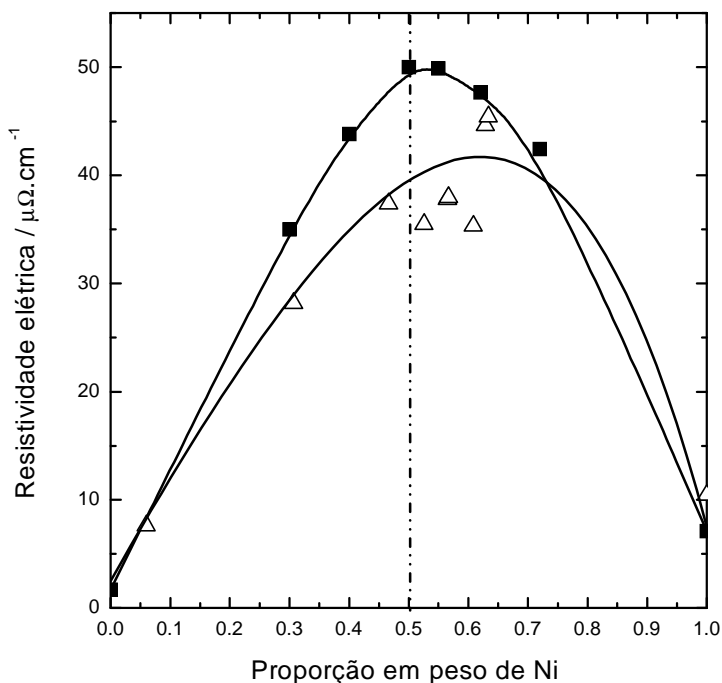
Os filmes de CuNi eletrodepositados em Si foram preparados a partir do eletrólito contendo 19 mM de  $\text{CuSO}_4$ , 171 mM de  $\text{NiSO}_4$  e 190 mM de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  (citrato de sódio). Ênfase foi dada para a liga  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  depositada em  $-1,05$  V vs SCE.

### 4.1 Medidas elétricas

As medidas elétricas realizadas nos filmes de CuNi sobre Si relacionadas nesta seção descrevem o comportamento da resistividade elétrica em função da composição e a corrente elétrica em função do potencial elétrico aplicado entre o filme e o substrato (curva de diodo). Para fins de análise da estrutura CuNi/Si foi medida a condutividade elétrica de uma amostra de Si em função da temperatura.

#### 4.1.1 CuNi sobre Si

A medida de resistividade elétrica a temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C) em função da composição para filmes de CuNi eletrodepositados em Si é exposta na Figura 4.1. As camadas foram depositadas em potenciais que variaram entre  $-0,7$  V (para o filme de Cu) e  $-1,06$  V, para o filme com 65% de Ni, com espessuras entre 1,2 e 1,3  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos são comparados com medidas realizadas em ligas de CuNi na temperatura de 27 °C na forma de fio [20].

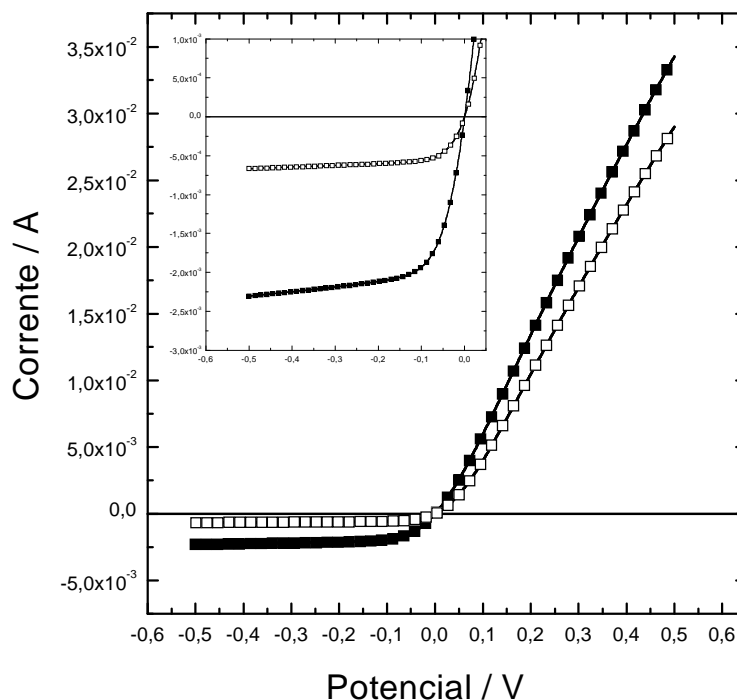


**Figura 4.1** Resistividade elétrica dos filmes de CuNi eletrodepositados em Si em função da proporção relativa de Ni na liga (pontos vazios). A composição dos filmes foi obtida por EDS. Os pontos cheios são resultados para a liga na forma de fio [20].

O filme de Ni foi produzido com solução eletrolítica com 1 M de  $\text{NiSO}_4$ , 1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 0,5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , em um potencial de deposição de  $-1,00$  V vs SCE, de acordo com o trabalho de Fiori [3]. A composição da liga é interrompida para proporções superiores a 65% de Ni, devido a dificuldades experimentais inerentes ao eletrólito utilizado [Seção 3.4]. A composição dos filmes foi obtida por microanálise por dispersão em energia (EDS) em quatro pontos ao longo da extensão das trilhas de 2,0 cm de comprimento, sendo empregado no gráfico da Figura 4.1 o valor médio da concentração.

Na Figura 4.1 observa-se que a resistividade das ligas de CuNi em Si segue o comportamento esperado para sistemas bimetálicos binários (Seção 2.3), apesar dos valores serem inferiores aos observados para amostras na forma de fio e do deslocamento do máximo para concentrações de Ni superiores a 50%.

A medida elétrica de potencial versus corrente que atravessa a interface CuNi/Si, curva de diodo, para duas temperaturas diferentes, em um depósito de Cu<sub>40</sub>Ni com 0,55 μm de espessura está exposta na Figura 4.2.



**Figura 4.2** Medida de corrente elétrica versus potencial entre o filme e o substrato de Si, à temperatura de 22 °C (pontos vazios) e de 38 °C (pontos cheios). A corrente reversa aumentou com a temperatura de 0,64 para 2,30 mA.

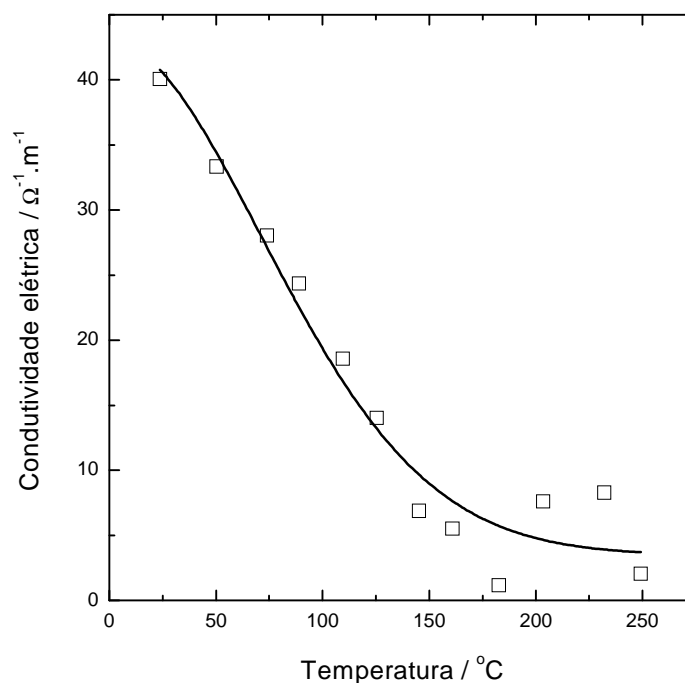
O sistema CuNi/Si apresentou comportamento retificador típico de interface metal / semicondutor. No sentido reverso (polarização negativa) a corrente elétrica que atravessa a interface é praticamente constante e da ordem de mili-amperes. No sentido direto (polarização positiva) o comportamento é teoricamente exponencial, com a corrente crescendo rapidamente com o potencial.

As curvas de diodo foram realizadas no arranjo experimental montado para a medida do poder termoelétrico, sendo a temperatura na situação sem gradiente de cerca de 22 °C (pontos vazios) e na presença de gradiente de temperatura de cerca de 38 °C (pontos

cheios). Conforme esperado, a corrente reversa cresceu com a temperatura de 0,64 mA para 2,3 mA.

#### 4.1.2 Silício

Para caracterizar o comportamento do substrato de Si foram realizadas medidas elétricas e termoelétricas no mesmo. A condutividade elétrica da lâmina de Si em função da temperatura foi determinada num experimento onde foram medidos simultaneamente a resistência elétrica e o poder termoelétrico. Para tanto, a liga de GaAl foi aplicada nas extremidades da trilha de Si para garantir o contato ôhmico na medida de resistência elétrica. O comportamento do poder termoelétrico do Si em função da temperatura será apresentado na seção 4.2.1.2.



**Figura 4.3** Condutividade elétrica medida numa peça de Si em função da temperatura.

A condutividade  $\sigma$  apresentada na Figura 4.3 em função da temperatura foi calculada através da relação,

$$\sigma = \frac{l}{R.L.h}, \quad (4.1)$$

onde  $R$  é a resistência elétrica medida nos terminais de Cu dos termopares posicionados sobre os contatos de GaAl,  $l$  a distância entre os terminais,  $L$  a largura da amostra e  $h$  a espessura.

Os valores medidos em função da temperatura para a resistividade elétrica, Figura 4.3, estão em acordo com os valores esperados para lâminas de Si com resistividade de 2,5  $\Omega$ .cm [57].

## 4.2 Medidas termoelétricas

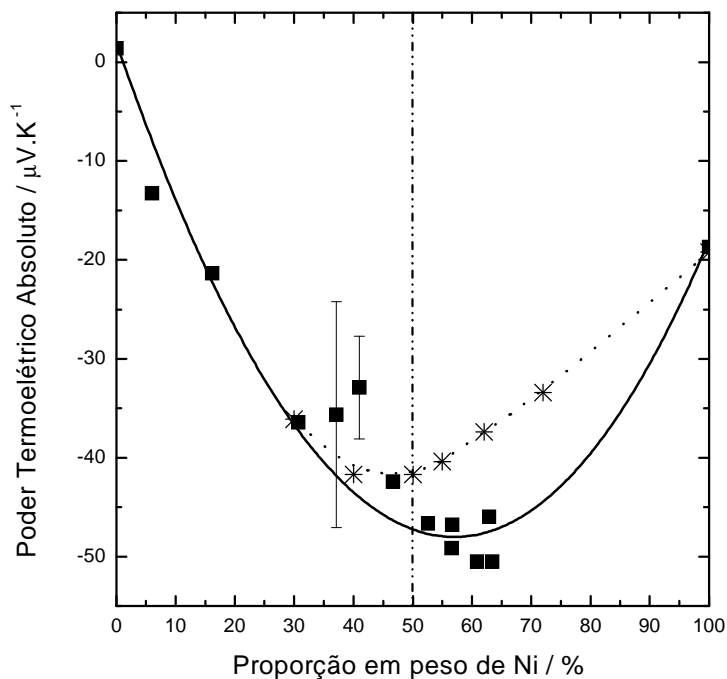
Nesta seção são apresentados os resultados de poder termoelétrico obtidos em filmes de CuNi eletrodepositados em substratos de Si, Ni/kapton e Au/vidro. As medidas foram realizadas no equipamento descrito no Capítulo 3.

### 4.2.1 CuNi sobre Si

#### 4.2.1.1 Poder termoelétrico a temperatura ambiente

O comportamento do poder termoelétrico absoluto dos filmes de CuNi sobre Si em função da proporção dos elementos da liga, cuja resistividade foi apresentada na Figura 4.1, é mostrado na Figura 4.4. A temperatura média calculada a partir da temperatura nas extremidades da amostra é de cerca de 38 °C, para todas as amostras medidas. Os resultados são comparados com valores existentes na literatura para a liga na forma de fio, obtidos na temperatura de 27 °C [20].





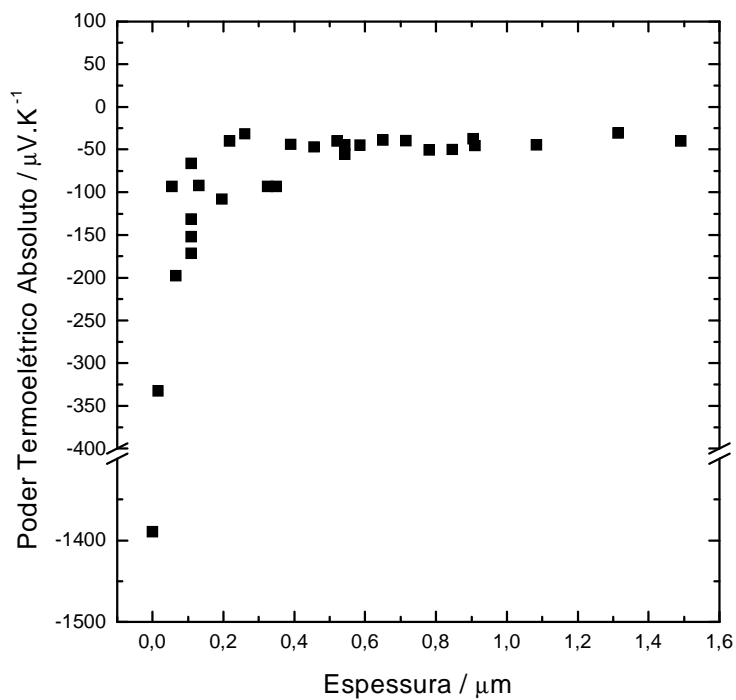
**Figura 4.4** Poder termoelétrico absoluto dos filmes de CuNi sobre Si em função da concentração de Ni presente na liga (quadrados). Os asteriscos representam os dados da literatura para medidas realizadas para a liga na forma de fio [20].

A região onde o poder termoelétrico é máximo foi observada entre 50% e 65% de Ni nos filmes metálicos, depositadas no intervalo de  $-1,02$  a  $-1,06$  V. Esta região de concentração está deslocada em relação ao máximo observado para os fios de CuNi.

O resultado da Figura 4.4 é importante pois permitiu a escolha da liga  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  para o estudo do poder termoelétrico em função da espessura dos filmes e da temperatura. Esta liga corresponde ao valor máximo observado para o poder termoelétrico neste trabalho, para ligas de CuNi eletrodepositadas em Si.

Na Figura 4.5 são apresentados os resultados de poder termoelétrico a temperatura ambiente em função da espessura para os filmes de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  sobre Si. A espessura foi controlada pela carga transferida resultante das reações eletroquímicas que ocorreram na superfície do eletrodo, assumindo-se uma eficiência de 65% (Seção 3.4). No gráfico é

colocado também o poder termoelétrico do Si, obtido no experimento realizado para a medida da condutividade do Si em função da temperatura, descrito na Seção 4.1.2.

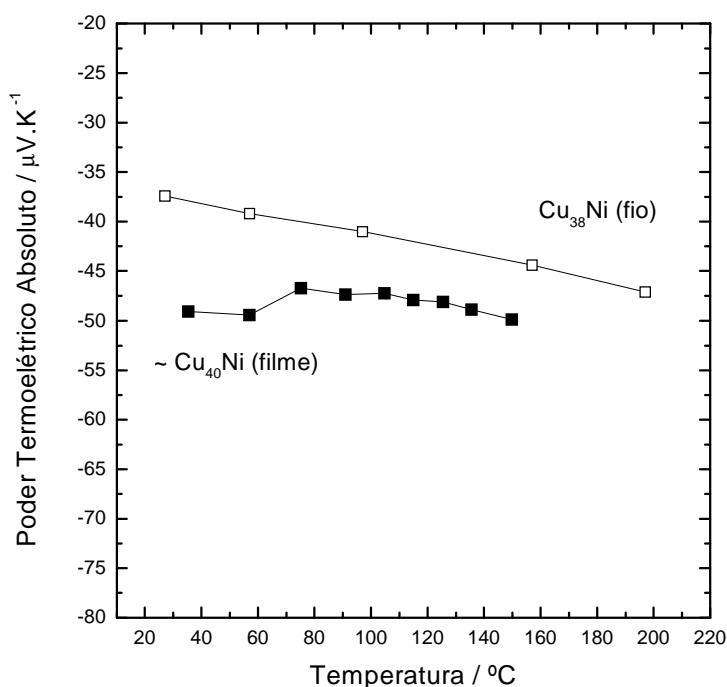


**Figura 4.5** Poder termoelétrico absoluto de um filme fino de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  sobre Si em função da espessura. A medida foi realizada a temperatura de aproximadamente  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Constata-se na Figura 4.5 que para espessuras inferiores a  $0,2\ \mu\text{m}$  os valores medidos de poder termoelétrico tendem para o valor medido para o substrato de silício, indicando uma forte influência deste material sobre o poder termoelétrico da estrutura  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}/\text{Si}$ .

#### 4.2.1.2 Poder termoelétrico em função da temperatura

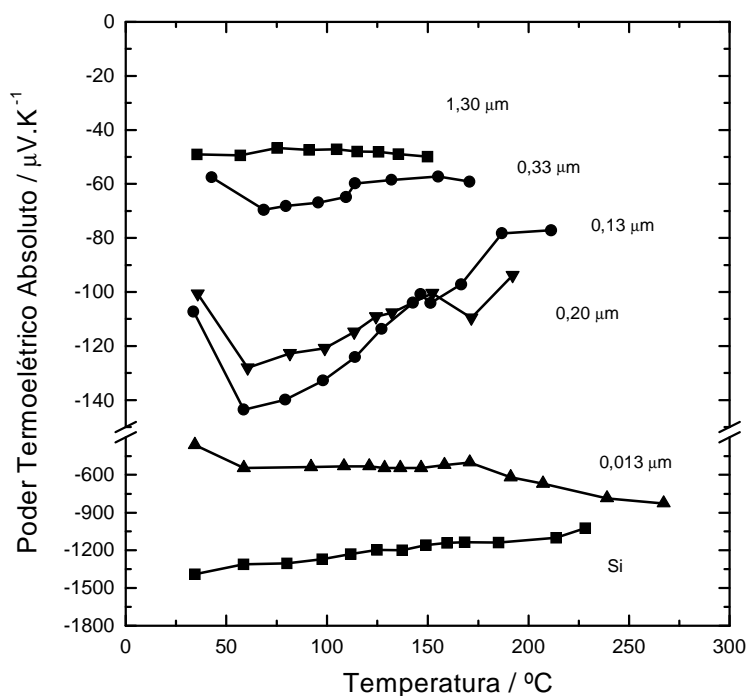
A evolução térmica típica para o poder termoelétrico absoluto em filmes espessos (1,3  $\mu\text{m}$ ) de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  sobre Si é apresentada na Figura 4.6, comparada com o resultado da liga com 38% de Cu publicado na literatura [20]. O resultado para a estrutura  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}/\text{Si}$  é ligeiramente superior e não possui a linearidade observada para a liga na forma de fio.



**Figura 4.6** Poder termoelétrico absoluto de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  eletrodepositado em Si em função da temperatura, comparados com os valores obtidos para ligas na forma de fio com 38 % de Cu (pontos vazios) [20].

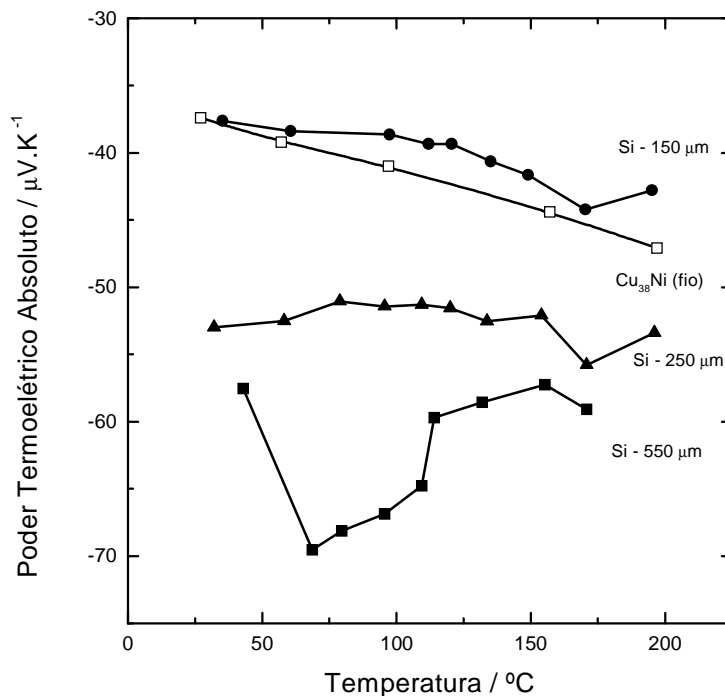
As curvas de poder termoelétrico absoluto em função da temperatura para filmes de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  com diferentes espessuras estão expostas na Figura 4.7. Constata-se novamente uma forte influência do substrato de silício no poder termoelétrico medido para o sistema  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}/\text{Si}$ . A medida que a espessura de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  decresce as curvas de poder termoelétrico

tendem para os valores observados para o poder termoelétrico do silício. O poder termoelétrico do silício foi medido no experimento descrito na seção 4.1.2.



**Figura 4.7** Influência da espessura dos filmes finos de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  na evolução térmica do poder termoelétrico absoluto do sistema  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$ .

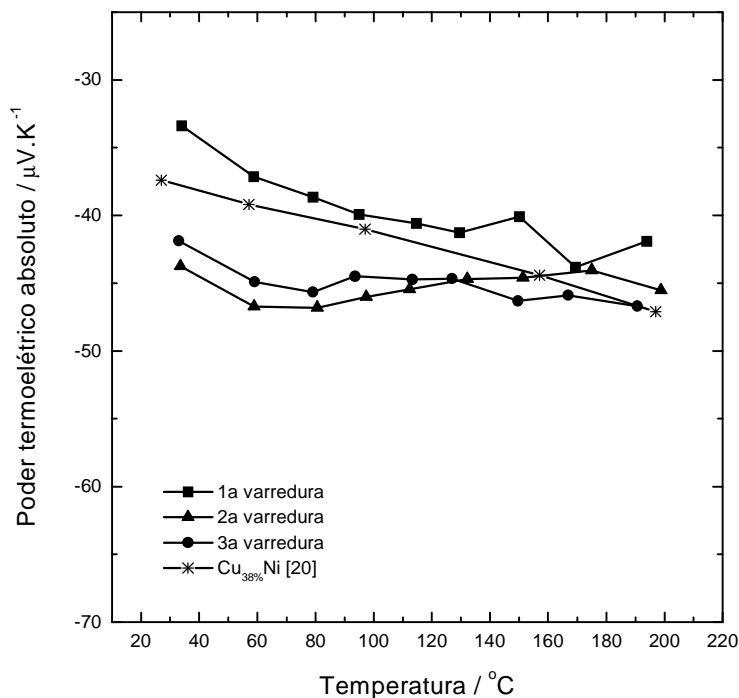
Na Figura 4.8 são mostradas curvas de poder termoelétrico em função da temperatura para um filme de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  com 0,33  $\mu\text{m}$  de espessura, para diferentes espessuras do substrato de silício. Esta experiência visa confirmar a influência do substrato sobre o poder termoelétrico do sistema  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$ . A espessura do Si foi reduzida através de ataque químico com solução CP4a (15 ml de ácido acético, 15 ml de HF e 25 ml de  $\text{HNO}_3$ ). A superfície da camada de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  foi protegida do ataque com cera APIEZON.



**Figura 4.8** Poder termoelétrico absoluto de um filme fino de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  de  $0,33\ \mu\text{m}$ , para diferentes espessuras do substrato Si, alterada através de corrosão química. Os resultados são comparados com a curva da liga volumétrica  $\text{Cu}_{38\%}\text{Ni}$  (pontos vazios) [20].

Constata-se na Figura 4.8 que as curvas tendem para o comportamento esperado para a liga  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$ . Para a espessura de  $150\ \mu\text{m}$  de Si, os valores de poder termoelétrico medidos para o sistema  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}/\text{Si}$  são inferiores aos existentes na literatura para fios com concentração próxima desta liga.

Em algumas amostras, o comportamento típico observado na Figura 4.6 para as ligas eletrodepositadas em Si só surgiu a partir da segunda varredura em temperatura, como indicado na Figura 4.9. A primeira varredura gerou pontos com um comportamento esperado para a liga de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$ , conforme será discutido no Capítulo 5. As varreduras 2 e 3 apresentam um comportamento semelhante, apesar dos valores em função da temperatura não serem os mesmos.



**Figura 4.9** Varreduras sucessivas de temperatura em um filme de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  de  $1,3 \mu\text{m}$  de espessura sobre Si. A partir da segunda varredura o comportamento estabilizou na curva típica para o sistema.

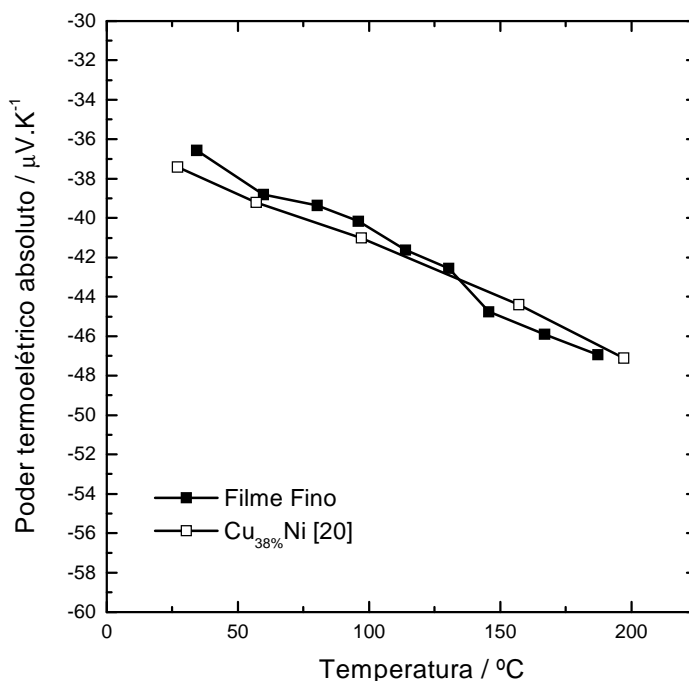
## 4.2.2 CuNi em substratos de Ni / kapton e Au / vidro

### 4.2.2.1 Ni / kapton

Uma lâmina de kapton, polímero isolante elétrico e térmico, revestida com uma fina camada de Ni ( $< 0,01 \mu\text{m}$ ) foi utilizada como substrato para a eletrodeposição da liga de CuNi. O revestimento de Ni foi produzido através de deposição química espontânea (eletroless)<sup>1</sup>. Um filme fino de CuNi de  $0,5 \mu\text{m}$  foi eletrodepositado em potencial de  $-1,05 \text{ V}$  vs SCE, equivalente ao empregado para a liga de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  em substrato de Si e eletrólito

<sup>1</sup> Deposição de Ni realizada por E. Lima e V. Drago, Laboratório de Efeito Mössbauer, Dpto de Física, UFSC, segundo receita própria.

descrito no início do capítulo. A evolução térmica do poder termoelétrico absoluto apresentada na Figura 4.10 descreve o comportamento esperado para liga volumétrica com 38% de Cu.



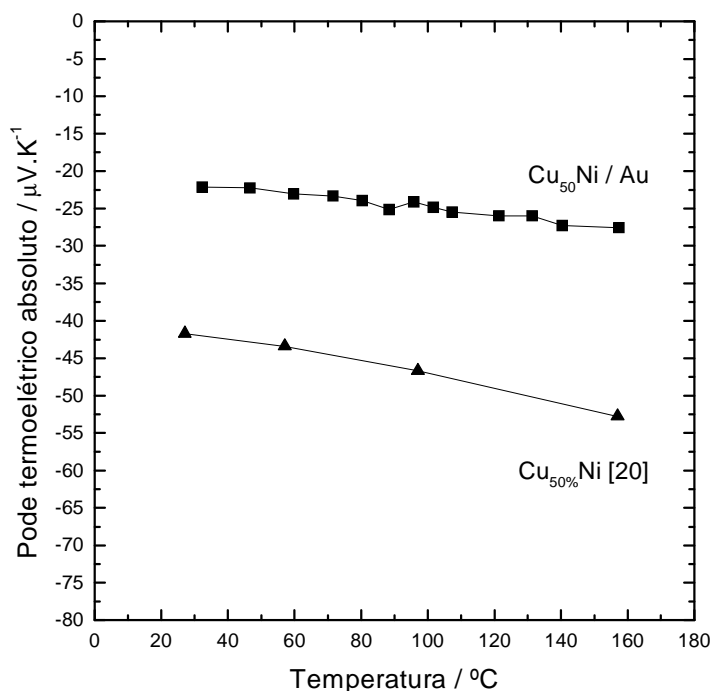
**Figura 4.10** Poder termoelétrico absoluto de um filme fino de CuNi de 0,5 μm eletrodepositado em substrato de kapton revestido com Ni, para potencial de -1,05 V.

#### 4.2.2.2 Au / vidro

Continuando com a estratégia de investigar o poder termoelétrico de ligas de CuNi em diferentes substratos, foram realizadas experiências em camadas eletrodepositadas em filmes de Au evaporados em lâminas de vidro. A camada de Au possui 0,06 μm e a liga foi produzida pela aplicação de pulsos ultra-rápidos alternados em potenciais de redução específicos para o Cu e para o Ni. Este método permite um controle preciso de composição

da liga, pela deposição de quantidades de cada elemento da ordem de monocamadas, conforme descrito pelos autores desta técnica [58]. A amostra medida foi depositada no H.H. Wills Laboratory da University of Bristol, por W. Schwarzacher e I. Karzeminzhad.

Na Figura 4.11 é apresentado o resultado para a liga nanoestruturada, comparado com dados da literatura para uma liga volumétrica com composição  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}$ . O valor do poder termoelétrico medido para a liga nanoestruturada é um fator 2 inferior ao esperado. No próximo capítulo, este resultado será discutido levando em conta o poder termoelétrico do filme de Au em paralelo com a liga.



**Figura 4.11** Poder termoelétrico de camada de CuNi produzidas por eletrodeposição pulsada ultra-rápida de camadas alternadas de Cu e Ni. A liga ultra-rápida foi fabricada em substrato de Au ( $0,06\ \mu\text{m}$ ) sobre vidro.



## 5 Discussão dos resultados

A caracterização termoelétrica de ligas de CuNi eletrodepositadas em Si passa necessariamente pela determinação do poder termoelétrico e da resistividade elétrica para diferentes proporções dos elementos Cu e Ni presentes no material. Este procedimento indica, por exemplo, qual a composição da liga é mais sensível a gradientes de temperatura, fornecendo um sinal elétrico maior. Os resultados das Figuras 4.1 e 4.4 mostram este comportamento para filmes com grande espessura, em torno de 1,3  $\mu\text{m}$ .

O poder termoelétrico absoluto em função da composição da liga para os filmes finos a temperatura ambiente fornece uma região de máximo com valor em torno de  $-47 \mu\text{V/K}$ , no intervalo entre 52% e 65% de Ni na liga. Este valor de máximo poder termoelétrico observado é o desejável para aplicações em sensores térmicos, porém está deslocado para valores superiores em relação aos mesmos resultados para a liga na forma de fio. Este resultado será analisado mais adiante no texto em termos da influência do substrato.

A incerteza na medida do poder termoelétrico para concentrações de Ni em torno de 40%, ver barra de erro na Figura 4.4, está certamente associada ao potencial de deposição. A concentração de Ni na liga na região em torno de 40% varia abruptamente com o potencial aplicado (ver Figura 3.14).

O comportamento da resistividade elétrica em função da composição dos filmes, Figura 4.1, mostra um desvio da região central do pico em relação ao valor equiatômico (50% Ni). Este comportamento é esperado para ligas com elementos com diferente número de elétrons na camada de valência (não-isoeletrônicos), ver Seção 2.3, também observado em ligas volumétricas.

O valor inferior observado para a resistividade elétrica dos filmes de CuNi em relação aos valores da literatura pode estar relacionado a determinação da espessura das camadas. Foi considerada uma eficiência constante com o potencial de 65% no processo de deposição. Segundo os dados da Figura 3.16 este valor de eficiência variou em cerca de  $\pm 10\%$  com o potencial. A influência do substrato de Si não foi considerada nas medidas de resistividade, tendo em vista que a resistividade do Si é  $10^6$  vezes superior que a liga.

Destes resultados observou-se que a composição do filme que melhor se enquadra na proposta de um fluxímetro ocorre na região entre 52% e 65% de Ni. Assim, filmes de Cu<sub>40</sub>Ni foram caracterizados quanto ao poder termoelétrico em função da espessura e da temperatura. Os resultados serão discutidos na próxima seção, com ênfase para a influência do substrato de Si no poder termoelétrico medido para o sistema Cu<sub>40</sub>Ni/Si.

## 5.1 Influência do substrato

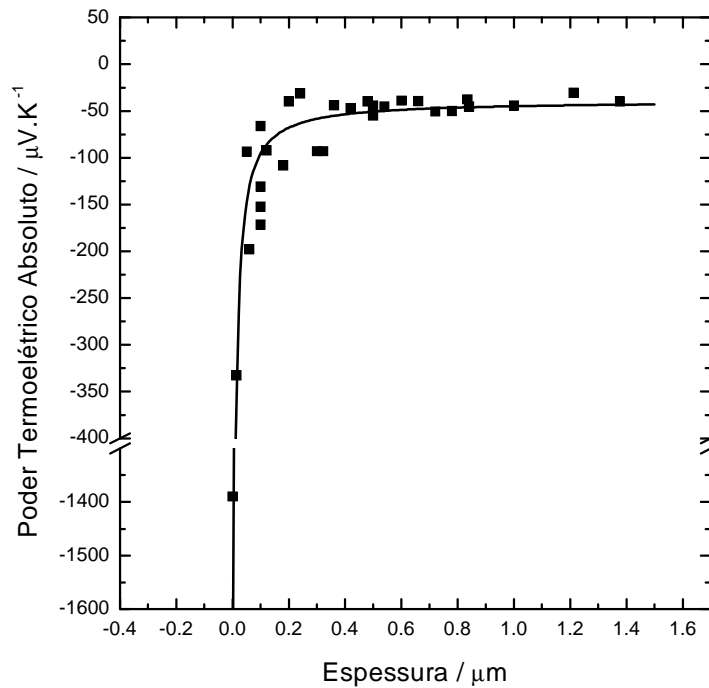
Os resultados apresentados nas Figuras 4.5, 4.7 e 4.8 demonstram a influência do substrato de Si nas medidas de poder termoelétrico da liga de Cu<sub>40</sub>Ni eletrodepositada sobre este substrato. A redução por etapas da espessura da lâmina de Si, Figura 4.8, mostrou claramente que o poder termoelétrico tende para o valor esperado para a liga, a medida que a espessura do substrato decresce.

Apesar da alta resistividade, a espessura de centenas de micra e o alto poder termoelétrico são propriedades do substrato de Si determinantes para que os resultados das medidas termoelétricas sejam tratados como decorrentes de uma estrutura de duas camadas (condutora e semicondutora) em paralelo. Outros autores também observaram a necessidade de tratar o sistema como um todo na análise de medidas elétricas, Hall e termoelétricas em estruturas camada metálica/Si [59, 60, 61].

Os dados da Figura 4.5 foram, portanto, ajustados a partir da equação (2.34),

$$S_{eq} = \frac{h_{Si} \cdot \sigma_{Si} \cdot S_{Si} + h_{CuNi} \cdot \sigma_{CuNi} \cdot S_{CuNi}}{h_{Si} \cdot \sigma_{Si} + h_{CuNi} \cdot \sigma_{CuNi}}, \quad (5.1)$$

a qual considera o sistema CuNi/Si como uma bicamada eletricamente conectada. Na Figura 5.1 constata-se que o comportamento do poder termoelétrico é adequadamente descrito pelo modelo de bicamada, sendo dominado pelo poder termoelétrico do Si para espessuras inferiores a 0,2 μm. Os parâmetros utilizados na simulação do comportamento do poder termoelétrico da bicamada a temperatura ambiente são apresentados na Tabela 5.1.



**Figura 5.1** Curva de poder termoelétrico absoluto esperado para uma bicamada CuNi/Si eletricamente conectada em função da espessura da liga, obtida via equação (5.1) e dados apresentados na Tabela 5.1 (linha cheia). Os resultados experimentais são referentes a Figura 4.5 (pontos).

**Tabela 5.1**

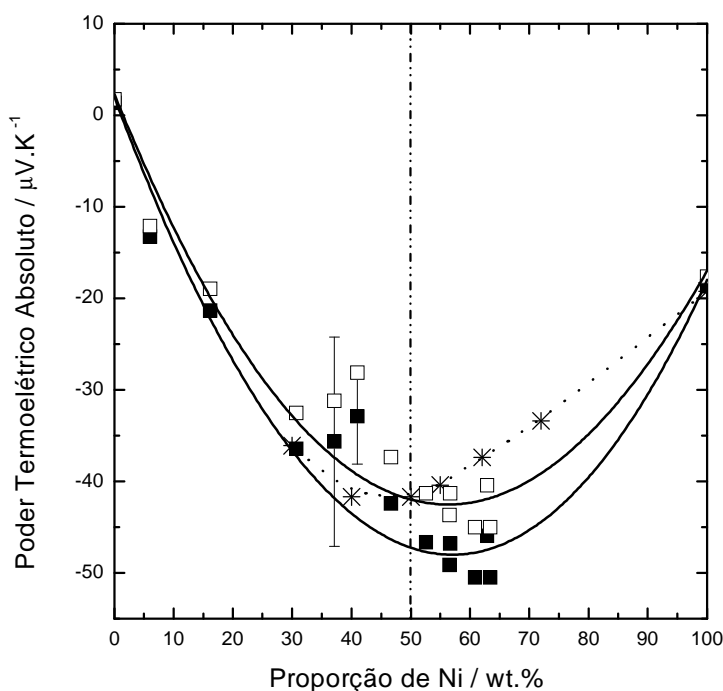
Poder termoelétrico absoluto do Si	-1500 $\mu\text{V/K}$ <sup>**</sup>
Poder termoelétrico absoluto do constantan	-39 $\mu\text{V/K}$ [20]
Condutividade do Si	0,2 $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$
Condutividade do constantan	2,7 x 10 <sup>4</sup> ( $\Omega.\text{cm}$ ) <sup>-1</sup> <sup>**</sup>
Espessura do Si	550 $\mu\text{m}$

<sup>\*\*</sup> Obtidos no escopo desta dissertação.

A equação (5.1) indica que o poder termoelétrico absoluto medido em uma bicamada assume valores intermediários entre os valores de cada camada, com peso nas

espessuras e condutividades elétricas das mesmas. No caso do substrato de Ni/kapton, Figura 4.10, o poder termoelétrico medido corresponde ao valor esperado para a liga. Resultado que pode ser justificado pelo fato de que o poder termoelétrico do Ni é relativamente alto ( $-21 \mu\text{V}/\text{K}$ , a temperatura ambiente) e que a camada de Ni depositada de forma espontânea apresenta uma resistência elétrica muito elevada (formada por grãos com tamanho próximo ao limite de coalescência).

No caso do substrato de Au/vidro a situação é contrária ao observado para o Ni/kapton. O poder termoelétrico do Au é muito baixo ( $\sim 1,8 \mu\text{V}/\text{K}$ , a temperatura ambiente) e a camada evaporada é contínua. O valor do poder termoelétrico calculado a partir do modelo de bicamada para a liga nanoestruturada, equação (5.1), corresponde adequadamente ao valor medido para a liga volumétrica de mesma concentração.



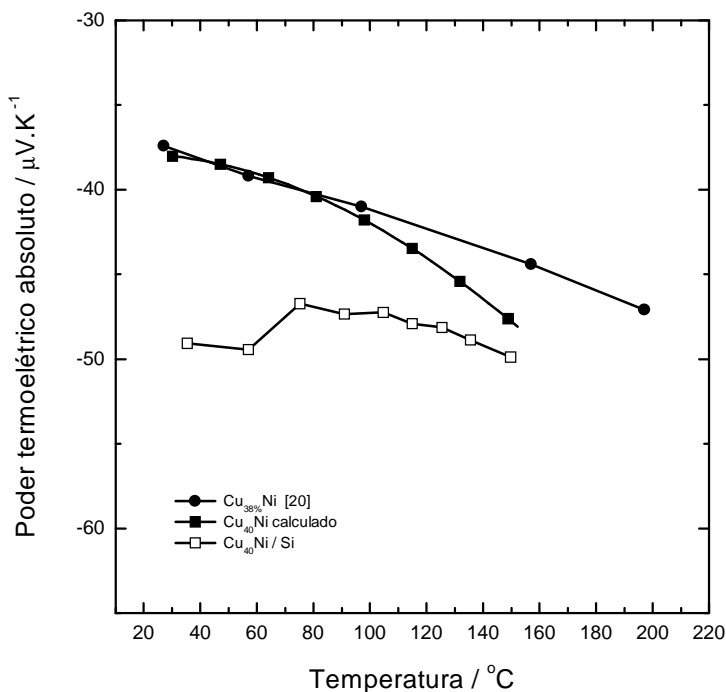
**Figura 5.2** Resultados para o poder termoelétrico absoluto das ligas de CuNi retirando-se a contribuição do substrato via equação (5.1) (quadrados vazios). Ainda estão expostos os resultados para a bicamada CuNi/Si (quadrados cheios) e para a liga na forma de fio (asteriscos) [20].

Tendo em vista, portanto, que o sistema  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  pode ser descrito por uma bicamada termoelétrica, vamos usar a equação (5.1) para extrair o poder termoelétrico das ligas, retirando a contribuição do Si. Vamos utilizar a curva que reproduz os resultados da resistividade elétrica em função da composição dos filmes finos de CuNi, expostos na Figura 4.1, e obter o comportamento do poder termoelétrico absoluto das ligas em função da composição, cujos resultados para a bicamada estão na Figura 4.4. As demais grandezas, espessura do Si e condutividade do Si estão na tabela 5.1. Este tratamento está na Figura 5.2, juntamente com os dados para a bicamada CuNi/Si e a liga volumétrica.

A retirada da contribuição do substrato resultou em valores na região de máximo poder termoelétrico equivalentes ao valor para as ligas volumétricas. O deslocamento para concentrações de Ni entre 52% e 65% coincide com a região de máximo observada para a resistividade elétrica, Figura 4.1, em concordância com o comportamento esperado entre o poder termoelétrico e a resistividade. Para filmes com valores baixos de resistividade, abaixo de  $20 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , a contribuição do substrato no poder termoelétrico da estrutura  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  é desprezível (para espessuras da ordem de  $1,3 \mu\text{m}$ ).

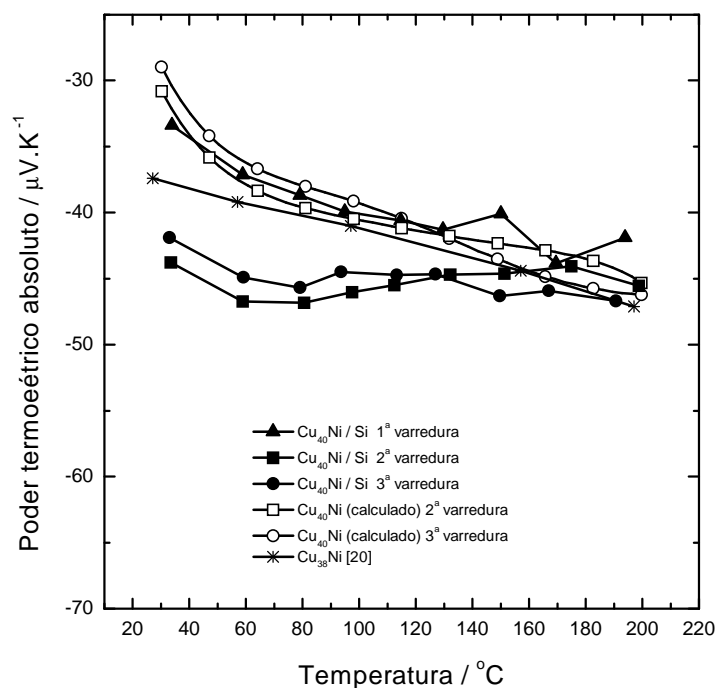
Continuando a análise da influência do substrato, vamos utilizar os resultados das Figuras 4.3 e 4.7 para a condutividade e para o poder termoelétrico do Si em função da temperatura, respectivamente. Assumiremos que a resistividade da liga  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$  não varia com a temperatura, de acordo com o comportamento observado para amostras de CuNi volumétricas [20].

Na Figura 5.3 é apresentado o poder termoelétrico em função da temperatura calculado para a liga  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$ . Observa-se uma boa concordância com o poder termoelétrico da liga na forma de fio, para temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.3** Poder termoelétrico absoluto calculado para o filme fino de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni}$ . No gráfico estão incluídos os resultados originais para o sistema  $\text{Cu}_{40}\text{Ni/Si}$  e dados da literatura para a liga  $\text{Cu}_{38}\text{Ni}$  na forma de fio.

A aplicação do mesmo procedimento para a amostra de  $\text{Cu}_{40}\text{Ni/Si}$  submetida a 3 varreduras em temperatura resultou em valores de poder termoelétrico um pouco inferiores aos observados para a liga volumétrica, conforme mostrado na Figura 5.4. Foi assumido que a primeira varredura não sofreu influência do substrato de Si, tendo em vista a coincidência observada entre este caso e as curvas tratadas para a 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> varreduras. As curvas para a 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> varreduras concordam com os valores de poder termoelétrico da 1<sup>a</sup> varredura praticamente em todo o intervalo de temperatura analisado.



**Figura 5.4** Poder termoelétrico calculado para a 2ª e 3ª varreduras em temperatura para o filme de Cu<sub>40</sub>Ni. São incluídos os resultados originais para a 1ª, 2ª e 3ª varreduras no sistema Cu<sub>40</sub>Ni / Si e os dados para a liga volumétrica.

A interação elétrica na interface liga / semicondutor é controlada por uma barreira de potencial. No entanto, o modelo de bicamada pode ser aplicado, pois as medidas de voltagem para a determinação do poder termoelétrico não drenam correntes significativas, e o potencial a ser medido é correspondente ao estado estacionário estabelecido através de fluxo de cargas na interface (fluxo que envolve correntes inferiores a corrente reversa da junção).

Os valores amplificados de poder termoelétrico observados para o sistema Cu<sub>40</sub>Ni/Si são potencialmente importantes para o desenvolvimento de sensores com alta sensibilidade. Estes dispositivos podem então ser desenvolvidos a partir de filmes finos de CuNi de baixa espessura depositados em Si. A alta sensibilidade do sensor devida ao poder termoelétrico da estrutura CuNi/Si pode ainda ser significativamente incrementada através

aumento da densidade de termocélulas fabricadas sobre a lâmina de silício, resultando em dispositivos de tamanho reduzido e alta sensibilidade.

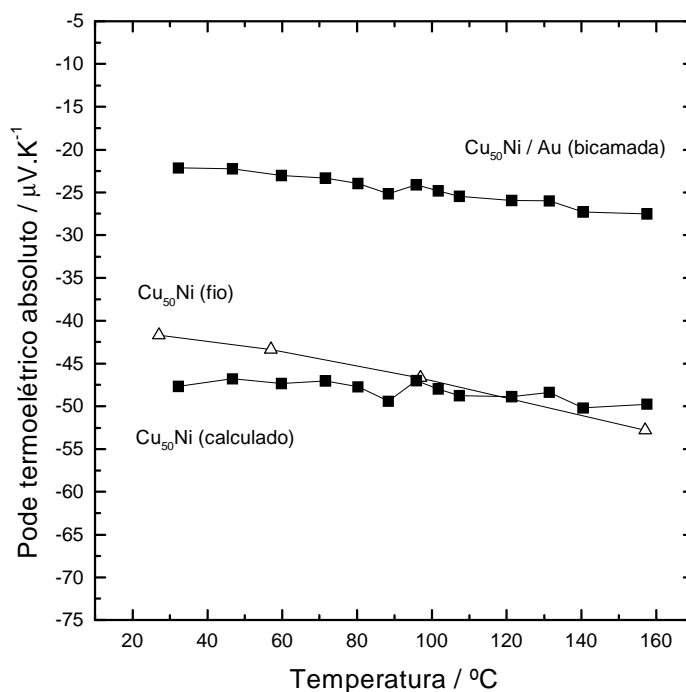
A simulação da curva de poder termoelétrico da liga nanoestruturada foi realizada considerando-se a variação dos parâmetros resistividade elétrica do Au e da liga e poder termoelétrico do Au segundo as relações abaixo [ref6, ref3],

$$\rho_{Au} = 4,5\mu\Omega.cm.(1 + 0,004.T), \quad (5.2)$$

$$S_{Au} = (1,767 + 0,00504.T)\mu V / K, \quad (5.3)$$

$$\rho_{CuNi} = 45\mu\Omega.cm.(1 + 0,00001.T). \quad (5.4)$$

O resultado da simulação está na Figura 5.5, onde a contribuição da camada de Au foi retirada, observando-se valores compatíveis com os observados em ligas volumétricas.



**Figura 5.5** Poder termoelétrico calculado para a liga nanoestruturada eletrodepositada em Au/vidro.



As ligas eletrodepositadas em Ni/kapton obtiveram poder termoelétrico comparável às ligas na forma de fio, que habilita este sistema para a construção de sensores de temperatura reduzidos e altamente sensíveis, com a vantagem da flexibilidade do substrato de kapton.

O controle da composição através da técnica de eletrodeposição pulsada ultrarápida pode ser decisivo para obter sensores de CuNi com alta reprodutibilidade. As dificuldades relacionadas ao controle da composição nas ligas produzidas por eletrodeposição potencioestática seriam portanto eliminadas.

## Conclusão

Deste trabalho pode-se concluir que as ligas de CuNi preparadas por eletrodeposição na superfície de Si tipo-n (100) possuem características elétricas e termoeletricas comparáveis a ligas volumétricas (fios). Medidas realizadas a temperatura ambiente mostraram um deslocamento para concentrações em torno de 60 % de Ni dos valores máximos de resistividade elétrica e de poder termoeletrico nas camadas eletrodepositadas. Considerando este deslocamento, foi investigado o comportamento em função da temperatura apenas para a liga de alto poder termoeletrico Cu<sub>40</sub>Ni.

O substrato de Si é o fator determinante no poder termoeletrico do sistema Cu<sub>40</sub>Ni/Si para espessuras inferiores a 0,1 µm. Para espessuras superiores a esta, a influência do substrato foi subtraída através da descrição do sistema liga/semicondutor como uma bicamada eletricamente conectada.

A aplicação dos resultados deste trabalho em sensores térmicos será certamente uma passo importante para o desenvolvimento de dispositivos altamente sensíveis. O poder termoeletrico comparável ao observado para fios de constantan habilitam as ligas eletrodepositadas à fabricação de sensores planares, os quais poderão ser confeccionados com tamanho extremamente reduzido e com alta densidades de células termoeletricas (conforme tecnologia associada ao silício, por exemplo: litografia, encapsulamento, circuitos de pré-amplificação, etc.).

A influência do substrato de Si no poder termoeletrico pode ser utilizada como um fator positivo para a sensibilidade dos sensores. No entanto, testes devem ser realizados em sensores fabricados com camadas de liga com diferentes espessuras.

Este trabalho também investigou, de forma preliminar, as propriedades termoeletricas de ligas de CuNi eletrodepositadas em Ni/Kapton e de ligas nanoestruturadas eletrodepositadas em Au/vidro. Os resultados para estes sistemas indicam a possibilidade de que sensores planares térmicos venham a ser desenvolvidos em substratos flexíveis a partir de ligas com composição controlada com alta precisão.

## Propostas para trabalhos futuros

- 1) Medir o poder termoelétrico para temperaturas superiores a 200 °C e em condições inertes (atmosfera controlada).
- 2) Medir o poder termoelétrico de outras ligas de interesse comercial eletrodepositadas.
- 3) Investigar o comportamento em composição para ligas de CuNi nanoestruturadas, as quais são produzidas a partir de controle preciso da composição.
- 4) Desenvolver sensores térmicos baseados na tecnologia planar (filmes finos eletrodepositados) e em substratos de silício.

## Referências

- 1 Martins, L.F.O., *Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n Monocristalino*. 1996. Dissertação, Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 2 Munford, M.L., *Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo – n Monocristalino*. 1998. Dissertação, Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 3 Fiori, M.A., *Eletrodeposição de Níquel em Silício tipo – n Monocristalino*. 2000. Dissertação, Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 4 Fuckner, E.O., *Nucleação e Crescimento de Cobre Eletrodepositado em Silício*. 2000. Dissertação. Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 5 Pasa, A.A., Schwarzacher, W., *Electrodeposition of Thin films and Multilayers on Silicon*, Phys. Stat. Solid. A **173** (1999) 73 – 84.
- 6 Schervenski, A.Q.. *Ligas Metálicas de Cu-Ni Eletrodepositadas em Silício*. 2000. Dissertação. Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 7 Sartorelli, M.L., Schervenski, A.Q., Delatorre, R.G., Klauss, P., Maliska, A.M., Pasa, A.A., *Cu-Ni thin Films Electrodeposited on Si: Composition and Current Efficiency*, Phys. Stat. Solid. (a) **187** (2001) 91 – 95.
- 8 O’Keefe, A.P., Kasyutich, O.I., Schwarzacher, W., de Oliveira, L.S., Pasa, A.A., *Giant Magnetoresistance in Multilayers Electrodeposited on n-Si*, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1002-1004.
- 9 Seligman, L., Sartorelli, M.L., Pasa, A.A., Schwarzacher, W., Kasyutich, O.I., *Co / Cu Spin Valves Electrodeposited on Si*, J. Magn. Magn. Mater. **226** (2001) 752 – 753.
- 10 *C.R.C. Handbook of Thermoelectrics*, editado por D.M. Rowe, C.R.C. Press, 1995.
- 11 Kinzie, P.A.. *Thermocouple Temperature Measurement*. John Wiley & Sons, Inc., 1973.

- 12 Blatt, F.J., Schroeder, P.A., Foiles, C.L., Greig, D., *Thermoelectric Power of Metals*. Plenum Press, New York, 1976.
- 13 Holman, J.P.. *Experimental Methods in Engineering*. McGraw – Hill Book Company, 4<sup>th</sup> edition, 1984.
- 14 van Herwaarden, A.W., van Duyn, D.C., van Oudheusden, B.W., Sarro, P.M., *Integrated Thermopile Sensors*, Sensors and Actuators **A21-A23** (1989) 621 – 630.
- 15 Güths, S., *Anémomètre a Effect Peltier et Fluxmètre Thermique – Conception et Réalisation – Application à L'étude de la Convection Naturelle*. 1994. Tese. Université D'Artois, França.
- 16 van Herwaarden, A.W., Sarro, P.M., *Thermal Sensors Based on the Seebeck Effect*, Sensors and Actuators **10** (1986) 321 – 346.
- 17 Schieferdecker, J., Quad, R., Holzenkämpfer, E., Schulze, M., *Infrared Thermopile Sensors with High Sensitivity and very low Temperature Coefficient*, Sensors and Actuators A **46 – 47** (1995) 422 – 427.
- 18 Brunetti, L., Monticone, E., Gervino, G., *Thin Film in Microcalorimeters*, Sensors and Actuators A **25 – 27** (1991) 633 – 636.
- 19 [www.nist.gov](http://www.nist.gov)
- 20 Ahmad, H.M., Greig, D., *The Electrical Resistivity and Thermopower of Nickel – Copper Alloys*, J. Phys. (Paris) **15** (1974) C4-223.
- 21 Chopra, K.L., Bahl, S.K., Randlett, M.R., *Thermopower in Thin Film Copper – constantan Couples*, J. Appl. Phys. **39** (1968) 1525 – 1528.
- 22 Andricacos, P.C., *Interface* **8** (1999) 32.
- 23 Jyoko, Y., Kashiwabara, S., Hayashi, Y., Schwarzacher, W., *Characterization of electrodeposited magnetic multilayers*, IEEE Trans. Magn. **34** (1998) 3910-3972.
- 24 Schwarzacher, W., *Interface* **8** (1999) 20
- 25 Allongue, P., Munford, M.L., Pasa A.A., *Electrodeposition of Au on Si (111): towards nanowire formation*, Anais do 199<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, 2001.
- 26 Tavernier, J., Calecki, D., *Introduction aux Phénomènes de Transport linéaires dans les Semiconducteurs*. Collection de Monographies de Physique. Masson et C<sup>ie</sup>, 1970.
- 27 Madelung, O., *Introduction to Solid – State Theory*. Study Edition. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1978.
- 28 Haug, A., *Theoretical Solid State Physics*. Pergamon Press, 1972

- 29 Herin, Ph., Théry, P., *Measurements on the Thermoelectric properties of Thin Layers of Two Metals in Electrical Contact. Application for Designing new heat-Flow Sensors*, Meas. Sci. Technol. **3** (1992) 495 – 500.
- 30 Ziman, J.M., *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 2<sup>nd</sup> edition, 1972
- 31 Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winstom, 1976.
- 32 Mahan, G.D., Bartkowiak, M., *Wiedemann-franz Law at Boundaries*, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 953 – 954.
- 33 Zorié, I., Thomas, G.A., Parks, R.D., *Thermopower Anomaly in GdNi<sub>2</sub>: Spin Scattering Model versus Static Entropy Model*, Phys, Rev. Lett. **30** (1973) 22 – 25.
- 34 Warkusz, F., *Thermoelectric Power of Thin Metal Films*, Acta Physica polonica **A55** (1979) 697 – 705.
- 35 Thakoor, A.P., Suri, R., Suri, S.K., Chopra, K.L., *Structural Deffect Thermoelectric Power in Thin Copper Films*, Appl. Phys. Lett. **26** (1975) 160 – 162.
- 36 Crisp, R.S., Rungis, J., *Thermoelectric Power and Thermal Conductivity in the Silver – gold Alloy System from 3 - 300 °K*, Philos. Mag. **176** (1970) 217 - &.
- 37 Leonard, W.F., Yu, H-Y, *Thermoelectric Power of Thin Copper Films*, J. Appl. Phys. **44** (1973) 5320 – 5323.
- 38 Hook, J.R., Hall, H.E., *Solid State Physics*. Second Edition. John Wiley & Sons, 1991.
- 39 Chopra, K.L., *Thin Film Phenomena*, McGraw Hill, Inc., 1969.
- 40 Scarioni, L., Castro, E.M., *Thermoelectric Power in Thin Film Fe – CuNi Alloy (Type J) Couples*, J. Appl. Phys. **87** (2000) 4337 – 4339.
- 41 Melnichuk, B.L., Lopatinski, A.I., Stasyuk, Z.V., *The Thermoelectric Power in Transition Metal Thin Films*, Phys. Stat. Sol. (a) **171** (1999) 495 – 500.
- 42 Leonard, W.F., Lin, S.F., *Thermoelectric Power of Thin Metal Films*, J. Appl. Phys. **41** (1970) 1868.
- 43 Leonard, W.F., Yu, H-Y, *Thermoelectric Power of Thin Silver Films*, J. Appl. Phys. **44** (1973) 5324 – 5327.
- 44 Thornburg, D.D., Wayman, C.M., *Thermoelectric Power of Vacuum – Evaporated Au-Ni Thin Film Thermocouples*, J. Appl. Phys. **40** (1969) 3007 – 3013.

- 45 Leonard, W.F., Lin, S.F., *Thermoelectric Power of Thin Gold Films*, J. Appl. Phys. **42** (1971) 3634 – 3639.
- 46 Thakoor, A.P., Suri, R., Chopra, K.L., *Electron Transport Properties of Copper Films.II. Thermoelectric Power*, J. Appl. Phys. **46** (1975) 4777 – 4783.
- 47 Leonard, W.F., Lee, S.C., *Thermoelectric Power of Gold Silver Alloy Films*, J. Appl. Phys. **48** (1977) 961 – 963.
- 48 Shen, Y.R., Leonard, W.F., Yu, H.Y., *Apparatus for Measuring the Thermoelectric Power of Thin Film and Bulk Samples*, Rev. Sci. Instrum. **48** (1977) 688 – 692.
- 49 Wanclawek, W., Zambkowska, M., *Apparatus for the Measurement of Thermoelectrical Properties*, J. Phys. E: Sci. Instrum. **14** (1981) 618 – 620.
- 50 Kettler, W.H., Wernhardt, R., Rosenberg, M., *Differential AC Method of Thermopower Measurement*, Rev. Sci. Instrum. **57** (1986) 3053 – 3058.
- 51 Burkov, A.I., Heinrich, A., Konstantinov, P.P., Nakama, T., Yagasaki, K., *Experimental Set-Up for Thermopower and Resistivity Measurement at 100 – 1300 K*, Meas. Sci. Technol. **12** (2001) 264 – 272.
- 52 Horne, R.A., *Errors Associated with Thermoelectric Power measurements Using Small Temperature Differences*, Rev. Sci. Instrum. **31** (1960) 459 – 460.
- 53 Ares, J.R., León, M., Arozamena, N.M., Sánchez-Páramo, J., Cecis, P., Ferrer, I.J., Sánchez, C., *Evolution of the Seebeck Coefficient during the Formation and Crystallization of Pyrite Thin Films*, J. Phys.: Condens. Matter. **10** (1998) 4281 – 4289.
- 54 Ares, J.R., Ferrer, I.J., Cuevas, F., Sánchez, C.R., *Growth of Pyrite Thin Films Investigated by Thermoelectric Measurements*, Thin Solid Films **387** (2001) 97 – 99.
- 55 Runyan, W.R., *Semiconductor Measurements and Instrumentation*. Texas Instruments, Inc., International Student Edition, 1975.
- 56 Pasa, A.A., *Formação de Silicetos de Níquel e de Titânio por Processo Térmico Rápido*. 1986. Dissertação. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- 57 Sze, S.M., *Physics of semiconductor devices – 2<sup>nd</sup> edition*. Wiley, New York, 1981.
- 58 Kazeminezhad, I., Blythe, H.J., Schwarzacher, W., *Alloys by precision electrodeposition*, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 1014-1016.

- 59 Yamamoto, S., Tyuzi, O., Otsuka, Eizo, Yamauchi, S., Iwami, M., *Influence of Interface Barrier on Lateral Transport Properties for Metal / Semiconductor Systems*. Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 3971 – 3978.
- 60 Jentsch, F., Froitzheim, H., Theile, R., *In situ conductivity and Hall measurements of ultrathin nickel silicide layers on silicon (111)*. J. Appl. Phys. **66** (1989) 5901 – 5907.
- 61 Galkin, N.G., Konchenko, A.V., Vavanova, S.V., Maslov, A.M., Talanov, A.O., *Transport and thermoelectrical properties of Cr and Fe disilicides and their alloys on Si (111)*. Appl. Surf. Scienc. **175-176** (2001) 299-305.