

Ricardo Zandonay

**Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em
Silício tipo p**

Florianópolis
Agosto de 2007

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

Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p

Ricardo Zandonay
Mestrando

André Avelino Pasa
Orientador

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

Florianópolis
Agosto de 2007

*Em memória de Renatão,
meu irmão de sangue e de
coração.*

Índice

Agradecimentos	6
Resumo	8
Abstract	9
I. Introdução	10
II. Revisão Bibliográfica	12
II.1 Dispositivos Metal/Semicondutor	13
II.1.1 Semicondutor	14
II.1.2 Contatos Ôhmicos e Contatos Retificadores	17
II.1.3 Diodo de Barreira Schottky	18
II.1.4 Lei de Mott-Schottky	21
II.1.5 Determinação de Alturas de Barreira	23
II.1.6 Curva Característica I/V	24
II.1.7 Capacitância em Diodos	27
II.2 Eletroquímica	30
II.2.1 Reações de Eletrodo e Células Eletroquímicas	31
II.2.2 Mecanismo de Eletrodeposição	33
II.2.3 Processo de Eletrodeposição	34
II.2.4 Eletrodeposição Potenciostática	36
II.2.5 Voltametria	37
II.2.6 Transiente de Corrente	39
II.2.7 Carga Eletrodepositada	40
III. Procedimento Experimental	43
III.1 Eletrodeposição	44
III.1.1 Eletrodo de Trabalho	44
III.1.2 Eletrólito	46
III.1.3 Célula Eletroquímica	46
III.1.4 Foto-excitação	48
III.2 Caracterização Elétrica	49
III.2.1 Confecção dos Contatos	49
III.2.2 Medidas de Corrente/Voltagem	51

III.2.3 Medidas de Capacitância/Voltagem	53
III.3 Caracterização Morfológica – Microscopia de Forma Atômica	55
III.4 Caracterização Magnética – Magnetometria de Amostra Vibrante	57
IV. Resultados e Discussões	59
IV.1 Voltamogramas e Transientes de Corrente	60
IV.2 Caracterização Elétrica	66
IV.3 Caracterização Morfológica	83
IV.4 Caracterização Magnética	86
V. Conclusões	89
VI. Referências Bibliográficas	90

Agradecimentos

Gostaria de agradecer neste espaço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização e o êxito de mais esta etapa de minha vida.

Aos meus pais, Seu Zandonay e Dona Ortenila, que durante todos esses anos nunca deixaram de acreditar em mim e sempre me apoiaram de olhos fechados. Obrigado do fundo do meu coração por todo amor e paciência.

Ao Prof. André Avelino Pasa, que além de ser um dedicado orientador, foi um amigo. Não só de futebol discutimos, mas sobre ciência também. Obrigado por todo o conhecimento e pela experiência.

Ao Prof. Maximiliano Luís Munford, pelos valiosos conhecimentos transferidos ao longo desses anos de laboratório sobre todas as técnicas possíveis, e pela amizade.

Ao Dr. Rafael Gallina Delatorre, que, apesar de ser corintiano, ensinou muito sobre eletrodeposição, e pela amizade.

Ao aluno de doutorado Vinícius Zoldan (Zolda) e ao aluno de mestrado Vagner Stenger (Gonzo), pelas dicas, sugestões, discussões e brigas para a realização deste trabalho, e pela grande e sincera amizade.

Aos colegas e amigos de LFFS, pelas ajudas ou simplesmente pelas risadas, Dorico, Renê, Alexandre, Christian, Joaquim...

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelos inúmeros auxílios.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Aos amigos de Pato Branco, que, apesar da distância, sempre foram grandes amigos.

Aos meus amigos de Floripa, que sempre estiveram ao meu lado no momento certo. Ao Gordines, Francis, Miguel, Daniboy, Germa, Jasão, Alex, Carlitos, André Cabeludo, Xac, Adri, Marcelo Japonês, Raulf e a todos que não citei, pelo ombro, ouvido ou churrasco amigo.

À minha mana Jaque, que é muito mais do que uma irmã, é minha amiga e conselheira. Obrigado pelo amor e pela fé. Aos meus sobrinhos Diogo e Tiago, por acharem o tio Ricardo o cara mais legal do mundo. Ao meu cunhado Dema e à tia Elma, por serem sempre mais do que eu precisava.

À minha Bi, que foi a pessoa que mais suportou o estresse deste período e que, apesar de tudo, sempre foi meu porto seguro. Obrigado pelo amor, paciência e apoio porque, afinal, muitas vezes você acreditou mais em mim do que eu mesmo.

À Deus.

Resumo

Neste trabalho serão discutidos os processos experimentais empregados para a sistematização da preparação e caracterização de diodos de barreira Schottky. O diodo Schottky possui ampla aplicação em dispositivos e aparelhos eletrônicos, sendo peça fundamental na indústria da microeletrônica.

O diodo Schottky a ser descrito é constituído de uma camada de cobalto sobre silício tipo p. Para a obtenção das camadas foi empregada a técnica de eletrodeposição potenciostática foto-excitada. O arranjo experimental utilizado é constituído de uma célula eletroquímica de três eletrodos, o eletrólito, a fonte luminosa e o potenciostato. A solução eletrolítica é composta de 104 mM de sulfato de cobalto (CoSO_4), 0,5 M de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e 0,5 M de ácido bórico (H_3BO_3). Para realizar a foto-excitação foi empregada uma lâmpada de filamento de tungstênio com potência de 100W. Com o objetivo de estudar a influência da espessura do cobalto nas propriedades elétricas do diodo Schottky, foram depositadas seis amostras com espessuras diferentes.

O comportamento das reações de oxidação e redução da solução no silício tipo p mediante foto-excitação foi observado a partir da técnica de voltametria cíclica. As propriedades elétricas do sistema Co/Si-p foram determinadas através das medidas das curvas características I/V e C/V . A morfologia da superfície do cobalto, para o estudo do crescimento dos depósitos, foi obtida a partir de medidas de microscopia de força atômica. Como técnica complementar, medidas de magnetometria de amostra vibrante foram realizadas para a caracterização magnética dos depósitos de cobalto.

Abstract

In the present work, it will be discussed the experimental procedures developed to establish a systematic process for the preparation and characterization of Schottky barrier diodes. A Schottky diode is an electronic component largely used in discrete circuits and in the microelectronic industry.

The Schottky diode that will be described is composed of a cobalt layer on top of a p-type silicon substrate. To fabricate this structure the photoexcited potentiostatic electrodeposition technique was used to deposit metallic layers. The experimental arrangement used consists of an electrochemical cell with three electrodes, an electrolyte, a light source and a potentiostat. The electrolyte contained 104 mM of cobalt sulfate (CoSO_4), 0,5 M of sodium sulfate (Na_2SO_4) and 0,5 M of boric acid (H_3BO_3). To achieve the photoexcitation, a tungsten lamp (100 W) was used. With the purpose of studying the influence of the cobalt thickness on the Schottky diode properties, six samples with different thicknesses were electrodeposited.

The cobalt redox reaction potentials for the aqueous electrolytes under photoexcitation conditions and p-type Si working electrode were investigated by acquiring voltammetric curves. The electric characteristic of Co/p-Si interface was obtained *via* I/V and C/V measurements. Studies of growth and roughness evolution were carried out for the surface of cobalt using atomic force microscopy. Moreover, vibrating sample magnetometry was also used for the magnetic characterization of cobalt deposits.

I. Introdução

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de diodos Schottky a partir da técnica de eletrodeposição potenciostática foto-excitada. A eletrodeposição é uma técnica amplamente empregada no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) do Departamento de Física da UFSC, sendo este o primeiro trabalho do laboratório que trata de um dispositivo obtido exclusivamente através de eletrodeposição foto-excitada.

O contato retificador formado entre um metal e um semicondutor representa um importante conceito acerca dos dispositivos e circuitos semicondutores. Braun, em 1874, demonstrou, pela primeira vez, a existência de um contato retificador na junção metal/semicondutor [1]. A união destes materiais promove a formação de uma barreira de potencial na interface e recebe o nome de barreira Schottky, em homenagem a Walter Schottky, que, em 1938, estudou as propriedades retificadoras do contato, afirmando que eram causadas pela existência de uma camada de depleção na interface [2]. No mesmo ano, de forma independente, Mott observou o mesmo efeito, porém associou a formação da barreira à diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor [3].

Ao longo dos anos, diversos estudos foram realizados no que diz respeito ao desenvolvimento de dispositivos baseados em contatos metal/semicondutor, porém nas últimas décadas as pesquisas destas interfaces ganharam força com o advento da microeletrônica [4, 5]. O emprego dos contatos metal/semicondutor em dispositivos eletrônicos é amplamente difundido e diversificado. A utilização das interfaces entre metais e semicondutores pode ser observada em fotodetectores [6], células solares [7, 8], sensores químicos [9, 10] e diodos [11, 12, 13]. Outro exemplo de aplicação dos contatos metal/semicondutor é apresentado na Referência 14 (cujo autor desta dissertação é co-autor), onde é descrito um transistor de base metálica (TBM) com a base obtida a partir do processo desenvolvido nesta dissertação.

Diversas técnicas são empregadas para a obtenção de dispositivos baseados em contatos metal/semicondutor. A formação de camadas metálicas na superfície de semicondutores pode ser obtida, por exemplo, através de evaporação [4, 15], epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) [16, 17], deposição química na fase gasosa (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) [18, 19] ou eletrodeposição [11, 20].

O estudo de materiais em dimensões reduzidas desperta o interesse de vários segmentos para o desenvolvimento de nanociência e nanotecnologia. Na indústria da microeletrônica, por exemplo, estruturas em escala nanométrica (nanoestruturas) são empregadas para a obtenção de dispositivos compactos e rápidos [21].

A deposição controlada de camadas metálicas em substratos semicondutores torna a eletrodeposição uma técnica eficaz para a obtenção de contatos metal/semicondutor em dimensões reduzidas devido à qualidade dos depósitos [22, 23]. O processo de formação de depósito ocorre a partir de uma reação eletroquímica que não necessita do uso de vácuo e pode ser realizada sem o controle da temperatura [23, 24]. A viabilidade desta técnica a torna muito atrativa para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, sendo de baixo custo e de rápida execução [23, 25].

Os diodos Schottky deste trabalho foram preparados a partir de camadas de cobalto eletrodepositadas em substratos de silício tipo p. A maioria dos trabalhos dedicados ao estudo de cobalto eletrodepositado utiliza como substrato o silício tipo n [23, 26]. Apesar de existir o interesse científico, existem poucos trabalhos onde camadas de cobalto eletrodepositado em silício tipo p são estudadas [25], deste modo, é fundamental o desenvolvimento de mais estudos relacionados ao emprego do sistema Co/Si-p em dispositivos eletrônicos.

Este trabalho está dividido em três partes. Na primeira parte estão apresentados os aspectos teóricos sobre a formação de um contato metal/semicondutor, a fenomenologia associada à interface, o funcionamento do dispositivo obtido e os parâmetros que o caracterizam como um diodo. Os procedimentos experimentais de eletrodeposição empregados para obtenção dos diodos, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização elétrica e morfológica dos mesmos, serão mostrados na segunda parte. Na terceira parte serão descritos e discutidos os resultados obtidos, com ênfase nas medidas elétricas realizadas no sistema Co/Si-p. Por fim, serão tecidos os comentários finais e apresentada a conclusão do trabalho.

II. Revisão Bibliográfica

II.1 Dispositivos Metal/Semicondutor

Os dispositivos construídos a partir de materiais semicondutores compõem grande parte dos componentes utilizados na eletrônica. Estes dispositivos semicondutores podem ser classificados de acordo com as combinações formadas entre os materiais, ou seja, de acordo com as interfaces obtidas. Representam algumas dessas interfaces, por exemplo, junções formadas entre dois diferentes semicondutores ou entre um semicondutor e um metal.

Os dispositivos obtidos a partir da união entre um semicondutor tipo p e outro tipo n são caracterizados pela junção pn que se forma na interface. Enquanto que as junções obtidas da união entre um metal e um semicondutor fornecem dois tipos de contatos, conhecidos como ôhmicos e retificadores, dependendo das propriedades dos materiais [3]. Os contatos retificadores representam um fenômeno físico fundamental para a obtenção de dispositivos baseados em contatos metal/semicondutor, a barreira Schottky [27].

Deste modo, para o entendimento dos fenômenos relacionados aos dispositivos formados pela união de um metal e um semicondutor é realizada uma abordagem inicial no material semicondutor. Na primeira parte deste capítulo serão descritas as características dos semicondutores e, em seguida, aquelas dos dispositivos semicondutores, bem como os métodos para determinação de algumas de suas propriedades.

II.1.1 Semicondutor

O semicondutor é um material que possui uma condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos metais. Os semicondutores puros, sem a presença de impurezas (dopantes) em sua constituição, são chamados de intrínsecos. A condutividade de um semicondutor intrínseco é caracterizada pela quantidade de elétrons que passam da banda de valência para a banda de condução. Por sua vez, a concentração destes elétrons depende da energia que separa as duas bandas, chamada de *gap*, e que quanto menor for essa energia, maior será o número de elétrons. Um esquema de bandas para a condutividade intrínseca de um semicondutor é representado na Figura II.1.

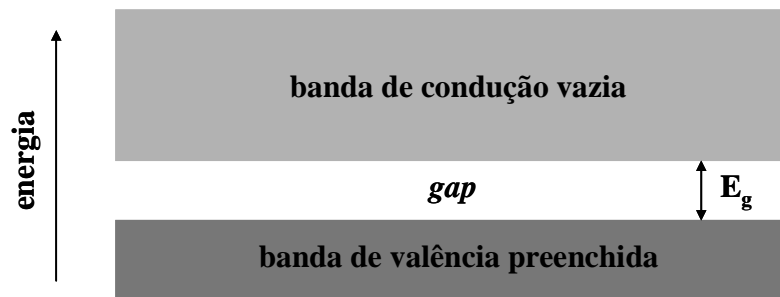


Figura II.1: Esquema de bandas para condutividade em um semicondutor intrínseco a $T=0 K$.

A energia do *gap* está representada na Figura II.1 como E_g . Em um semicondutor intrínseco ideal e à temperatura de $0 K$ a condutividade será zero porque os estados na banda de valência estão preenchidos e os estados na banda de condução estão vazios. Com o aumento da temperatura, os elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução, tornando-se móveis e, deste modo, aumentando a condutividade do material [29]. Os níveis de energia dos estados eletrônicos em um cristal semicondutor estão distribuídos na forma de bandas. Quando um elétron em um nível mais baixo salta, mediante excitação, para um nível mais alto, a posição anterior do elétron passa a ter a ausência de elétron. Estes estados vazios são também chamados de buracos. Os buracos são portadores de carga positiva, com módulo igual ao da carga do elétron [28]. Deste modo, em um semicondutor os elétrons e buracos são criados aos pares, pois a passagem de um elétron resulta na criação de um buraco.

O silício tipo p possui em sua estrutura elementos dopantes trivalentes, como o boro, que possui três elétrons de valência em vez de quatro (Figura II.2(a)). Os dopantes em um semicondutor tipo p são conhecidos como aceitadores. Já no caso do silício tipo n, os dopantes são pentavalentes, como o fósforo, possuindo cinco elétrons de valência (Figura II.2(b)). Em um semicondutor tipo n os dopantes são chamados de doadores. No silício tipo p os buracos são os portadores majoritários de carga e os elétrons são os portadores minoritários de carga, enquanto que no silício tipo n os portadores majoritários são os elétrons e os minoritários são os buracos [30].

Deste modo, o nível de Fermi E_F dos semicondutores dopados, que corresponde à energia do último estado ocupado no semicondutor, sofrerá alterações quanto à sua posição devido à presença dos dopantes formando novos estados. Na Figura II.3 é representado o nível de Fermi para os semicondutores tipo p e tipo n, respectivamente.

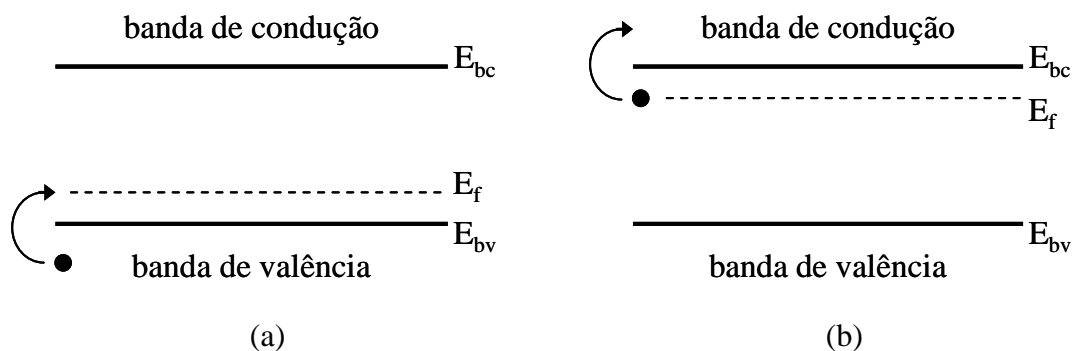


Figura II.3: Representação de bandas para um semicondutor tipo p (a) e um semicondutor tipo n (b).

Na Figura II.3 E_{bc} e E_{bv} são as energias da banda de condução e da banda de valência do semicondutor, respectivamente. E, como representado na Figura II.3, os estados aceitadores no semicondutor tipo p recebem um elétron da banda de valência; enquanto que os estados doadores no semicondutor tipo n cedem um elétron para a banda de condução.

II.1.2 Contatos Ôhmicos e Contatos Retificadores

Como mencionado anteriormente, os contatos entre um metal e um semiconductor são de dois tipos, ôhmicos e retificadores. A principal característica destes contatos está relacionada ao fluxo de corrente elétrica. Enquanto que o contato ôhmico permite a passagem da corrente nos dois sentidos, o contato retificador permite somente em um sentido. Na Figura II.4 estão representados os contatos obtidos da junção entre um metal e um semiconductor tipo p.

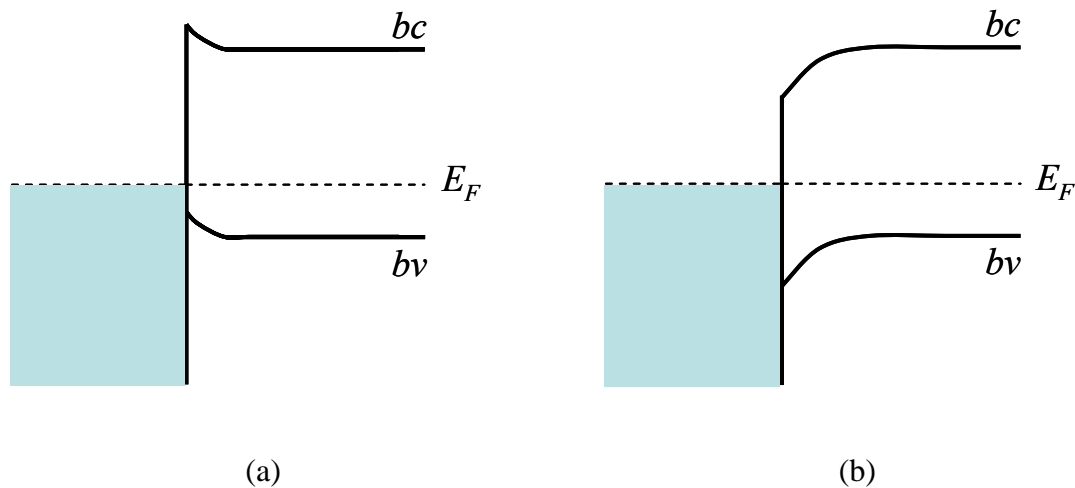


Figura II.4: Representação das barreiras de potencial dos contatos entre um metal e um semiconductor tipo p: (a) ôhmico e (b) retificador.

Em um contato ôhmico a corrente independe do sentido de polarização, pois não há a presença de barreira de potencial na interface. Para um semiconductor tipo p o contato ôhmico é encontrado quando a função trabalho do semiconductor for menor que a do metal ($\phi_s < \phi_m$). Já em um contato retificador a corrente irá depender da polarização devido à formação de uma barreira de potencial na interface, a barreira Schottky. Um contato retificador existirá em um semiconductor tipo p quando a função trabalho do metal for menor que a do semiconductor ($\phi_m < \phi_s$) [3]. O diodo é o dispositivo eletrônico mais conhecido que apresenta comportamento retificador.

II.1.3 Diodo de Barreira Schottky

A formação de uma barreira Schottky ocorre quando um metal e um semiconductor são colocados em contato direto, ou seja, quando a distância entre eles for interatômica e os níveis de Fermi de ambos coincidentes no equilíbrio [31]. Este processo de formação pode ser observado na Figura II.5, onde estão apresentados um metal com função trabalho ϕ_m e nível de Fermi E_F^m e um semiconductor tipo p com afinidade eletrônica χ_s , função trabalho ϕ_s e nível de Fermi E_F^s antes de haver o contato (Figura II.5(a)) e o contato Schottky formado (Figura II.5(b)).

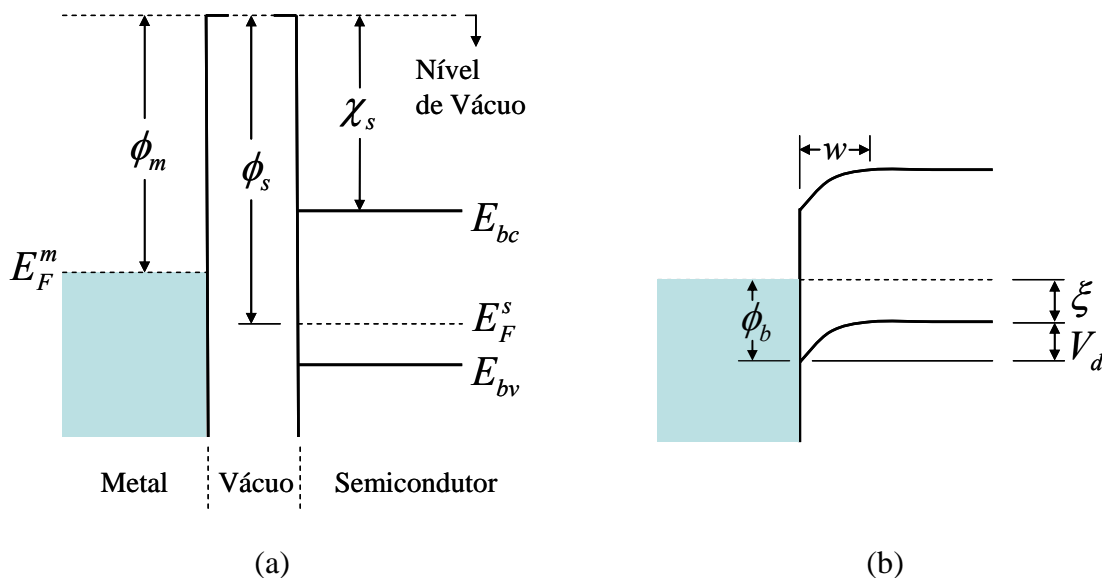


Figura II.5: Formação de uma barreira entre um metal e um semiconductor tipo p: antes do contato (a) e após o contato formado (b).

Na Figura II.5(b), ϕ_b é a altura da barreira formada, w é a largura da camada de depleção e ξ é o valor entre a banda de valência do semiconductor e o nível de Fermi.

A união entre o metal e o semiconductor irá promover um equilíbrio eletrônico, devido à transferência de cargas que ocorre entre os dois lados, igualando o nível de Fermi de ambos. Deste modo, o metal e o semiconductor terão igual densidade de cargas, mas de sinais opostos. Sendo que a condição de neutralidade da carga é dada por:

$$Q_m + Q_s = 0, \quad (\text{II.1})$$

onde, Q_m e Q_s são as cargas do metal e o semiconductor, respectivamente.

A transferência de cargas promove a formação de uma região de cargas espaciais chamada de camada de depleção e representada por w nas Figuras II.5(b) e II.6(b). A Figura II.6 descreve a transferência de cargas entre um metal e um semiconductor tipo p. Estão representados a seguir os materiais antes (Figura II.6(a)) e depois (Figura II.6(b)) da união.

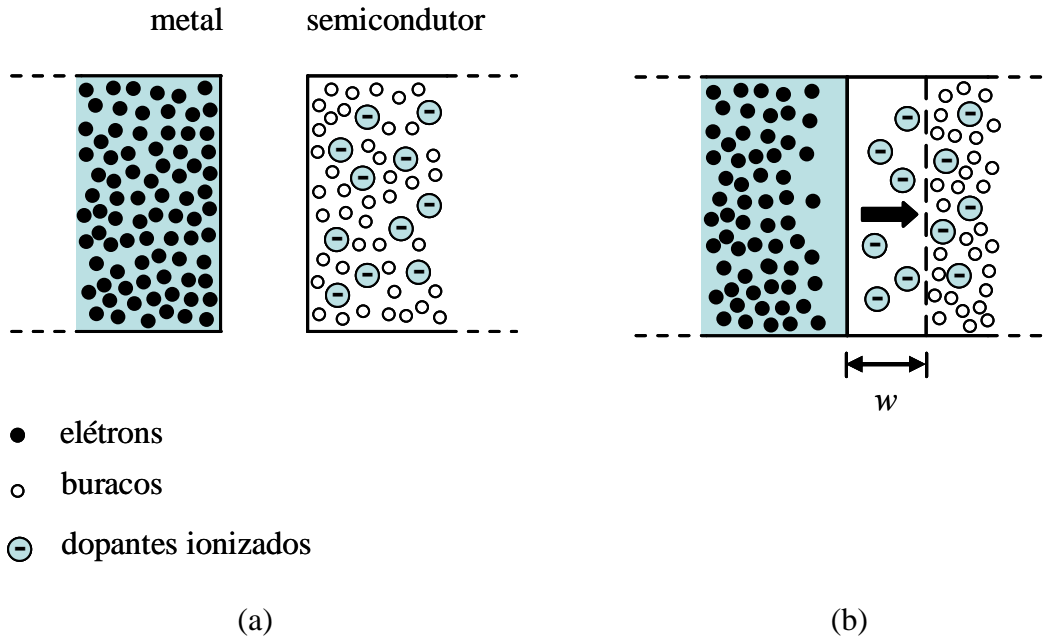


Figura II.6: Representação da transferência de cargas entre um metal e um semiconductor tipo p: antes (a) e depois (b) da união.

A ionização da região de depleção resulta em uma diferença de potencial chamada de barreira de Schottky, representada na Figura II.5(b) por ϕ_b . Na Figura II.7, pode-se observar o comportamento das cargas para contatos entre metal e semicondutores tipo p e tipo n.

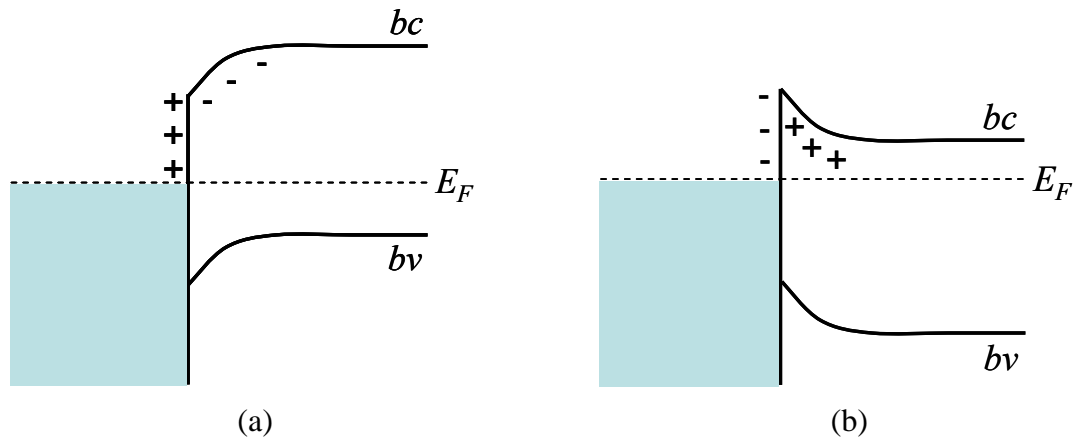


Figura II.7: Representação das barreiras de potencial das junções entre um metal e um semicondutor tipo p (a) e entre um metal e um semicondutor tipo n (b).

Em contatos metal/semicondutor retificadores o fluxo de elétrons depende da função trabalho, sendo que aquele que tiver a maior função trabalho recebe os elétrons. Deste modo, na junção com o semicondutor tipo p ocorre a passagem de elétrons do metal para o semicondutor, enquanto que na junção com o semicondutor tipo n os elétrons fluem do semicondutor para o metal. A transferência que ocorre entre o metal e o semicondutor forma uma camada de cargas, resultando em uma barreira de potencial na interface, ou seja, a barreira Schottky.

Os diodos Schottky encontrados na literatura são obtidos a partir dos mais diversos metais, como demonstrado por Waldrop na Referência 32. Já como substrato, os semicondutores mais empregados são o silício (Si) e o arseneto de gálio (GaAs), com diferentes níveis e tipos de dopagem para cada aplicação.

A maioria dos trabalhos encontrados sobre o cobalto trata de suas propriedades magnéticas, sendo que são pouco comuns na literatura trabalhos onde diodos Schottky são construídos utilizando o cobalto como metal da junção. Alguns dos trabalhos existentes caracterizando contatos metal/semicondutor formados com cobalto utilizam os mais diversos substratos. Nemanich *et al* produziu diodos de cobalto por evaporação em substratos de cristal de diamante [33] e ligas de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ [34]; e Muñoz produziu por eletrodeposição foto-excitada diodos de cobalto em Si tipo p [25].

II.1.4 Lei de Mott-Schottky

Em um contato metal/semicondutor ideal a barreira irá depender de fatores como a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor. Um contato metal/semicondutor é dito ideal quando não existem estados de superfície no semicondutor. Os estados de superfície são níveis de energia, resultantes de ligações covalentes incompletas na superfície do semicondutor. Portanto, supondo um contato metal/semicondutor onde as condições são ideais, a determinação da altura de barreira, para um contato com semicondutor tipo n (ϕ_{bn}), é dada pela diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semicondutor, chamada de Lei de Mott-Schottky [2]:

$$\phi_{bn} = \phi_m - \chi_s. \quad (\text{II.2})$$

Já para um contato ideal formado com um semicondutor tipo p, a altura de barreira (ϕ_{bp}) será dada por:

$$\phi_{bp} = E_g - (\phi_m - \chi_s), \quad (\text{II.3})$$

pois, para um contato feito entre um dado semicondutor e qualquer metal, a energia do *gap* é igual à soma das alturas de barreira para os substratos tipo n e tipo p, isto é,

$$E_g = \phi_{bn} + \phi_{bp}. \quad (\text{II.4})$$

Porém, em um contato real isso não acontece. Para alturas de barreira obtidas experimentalmente, a Equação II.2 não é válida, como pode ser observado na Figura II.8, onde os valores experimentais e a aproximação pela Lei de Mott-Schottky estão representados pelos pontos e pela linha reta, respectivamente. A Figura II.8, retirada da Referência 35, mostra as alturas de barreira obtidas experimentalmente em diodos construídos a partir de substratos de GaAs em função da função trabalho de diversos metais, representadas pelos pontos; e a linha através do gráfico é a aproximação pela Lei de Mott-Schottky.

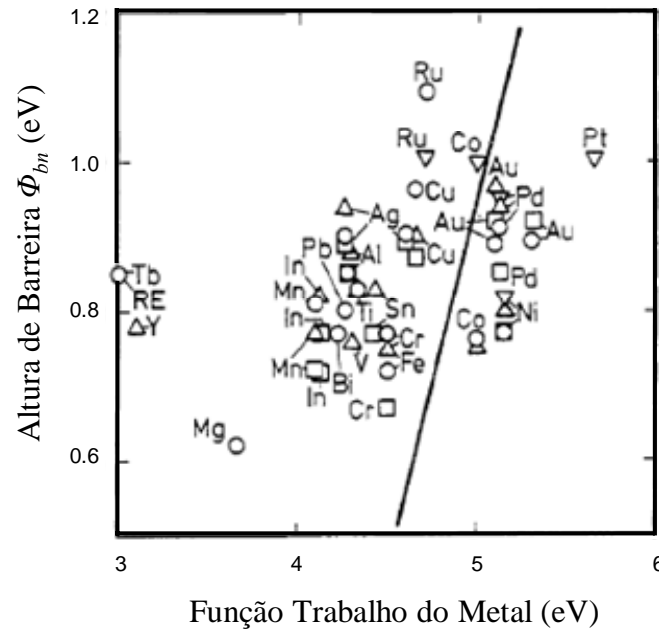


Figura II.8: Alturas de barreira de diodos Schottky de GaAs em função da função trabalho dos metais (pontos no gráfico). A linha reta representa a aproximação de Schottky-Mott. (Ref. 35)

Esta discrepância entre os valores experimentais e os valores obtidos através da aproximação de Mott-Schottky é atribuída aos estados eletrônicos de superfície [36]. O que se observa no semicondutor é a existência de uma alta densidade destes estados. Os estados de superfície, por resultarem de ligações covalentes incompletas, são capazes de absorver carga e, desta forma, devem ser considerados na condição de neutralidade da carga [2]. Reescrevendo a Equação II.1:

$$Q_m + Q_s + Q_{es} = 0, \quad (\text{II.5})$$

onde, Q_{es} é a carga associada aos estados eletrônicos de superfície.

Sendo assim, a altura de barreira de um contato metal/semicondutor deve ser determinada a partir das propriedades da superfície do semicondutor, independentemente da função trabalho do metal.

II.1.5 Determinação de Alturas de Barreira

O transporte de corrente em contatos metal/semicondutor é governado pela altura de barreira da camada de depleção existente na interface. A altura de barreira representa a energia do nível de Fermi até o topo da banda de valência ou do fundo da banda de condução na interface com semicondutores tipo p e tipo n, respectivamente [35].

Nas junções metal/semicondutor o transporte de corrente é devido principalmente aos portadores majoritários de carga, enquanto que nas junções pn este fenômeno ocorre devido aos portadores minoritários. Quatro mecanismos descrevem o transporte dos portadores quando a junção metal/semicondutor estiver polarizada diretamente, são eles:

- I. Emissão termiônica sobre a barreira;
- II. Tunelamento através da barreira;
- III. Recombinação de portadores na região de depleção;
- IV. Injeção de portadores minoritários (elétrons) na região neutra do semicondutor.

Estes mecanismos estão indicados no diagrama de banda de energia de um contato metal/semicondutor representado na Figura II.9.

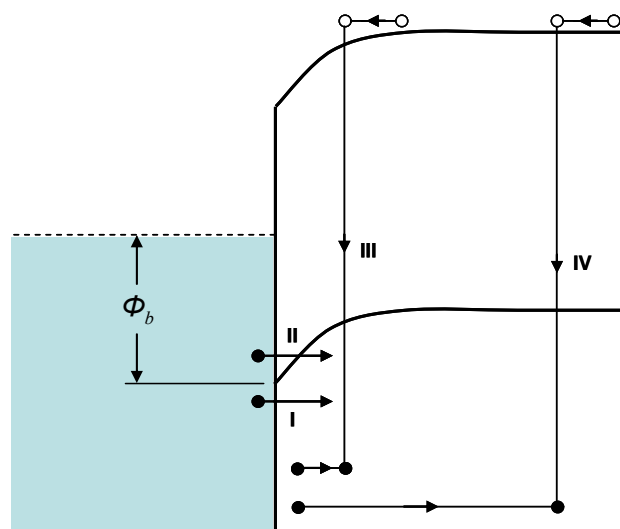


Figura II.9: Mecanismos de transporte em uma barreira Schottky polarizada diretamente.

A representação na Figura II.9 é descrita para um contato realizado com um semicondutor tipo p, substrato utilizado neste trabalho. Dos mecanismos apresentados aquele que é uma melhor aproximação para descrever o comportamento da corrente na interface é a teoria da emissão termiônica sobre a barreira. Os outros três modelos são desprezados, sendo utilizados somente em casos especiais que não serão descritos neste trabalho.

As alturas de barreira em um contato metal/semicondutor podem ser obtidas experimentalmente através de diferentes métodos:

- Medidas de Corrente-Voltagem (curva característica I/V);
- Medidas de Capacitância-Voltagem (curva característica C/V);
- Medidas Fotoelétricas;
- Microscopia de Emissão de Elétrons Balísticos.

No entanto, neste trabalho serão discutidas somente as técnicas para obtenção das curvas características I/V e C/V .

II.1.6 Curva Característica I/V

Para caracterizar uma interface como sendo um diodo as medidas elétricas são fundamentais. Uma medida que determina se o dispositivo possui ou não o comportamento retificador é a da corrente em função da voltagem aplicada. Este resultado recebe o nome de curva característica I/V ou apenas curva de diodo. Na Figura II.10 estão apresentadas as curvas de uma medida realizada em um diodo Schottky comercial BAT85. A curva na Figura II.10(a) está apresentada na forma linear, enquanto que a Figura II.10(b) mostra um curva semi-logarítmica, ambos para a mesma medida. Na curva linear os valores para corrente reversa são negativos (muito próximos de zero), enquanto que para a corrente direta os valores são positivos. Deste modo, a curva semi-logarítmica apresenta os valores da corrente em módulo, já que a corrente reversa tem valor negativo.

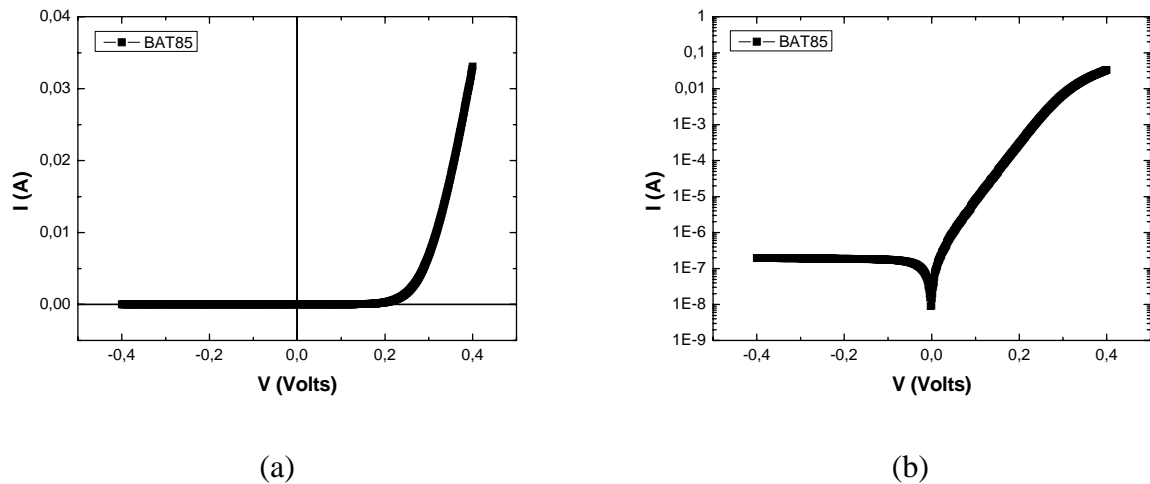


Figura II.10: Curvas características I/V obtidas para um diodo Schottky comercial BAT85 nas formas linear (a) e semi-logarítmica (b).

Pode ser observado, como citado anteriormente, que a corrente reversa, obtida para valores negativos de polarização, é muitas ordens de grandeza menor que a corrente direta, obtida para valores positivos de polarização. A partir das medidas de corrente e voltagem também é possível observar outra diferença existente entre os diodos de junção pn e os diodos Schottky, como apresentado na Figura II.11.

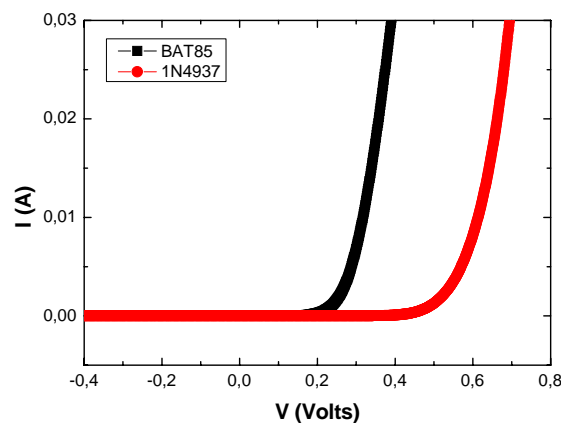


Figura II.11: Curvas características I/V obtidas para um diodo Schottky comercial BAT85 e para um diodo de junção pn comercial 1N4937.

Na Figura II.11 estão apresentadas as curvas características do diodo Schottky BAT85 e do diodo de junção pn 1N4937, ambos comerciais. Observa-se que a tensão de

disparo do diodo Schottky é menor do que a do diodo de junção pn quando na polarização direta. Isto se deve ao fato de que o diodo de junção pn possui altura de barreira maior do que a de um diodo Schottky, pois o encurvamento das bandas ocorre dos dois lados da junção, tanto no semiconductor tipo p quanto no tipo n; enquanto que no diodo Schottky o encurvamento ocorre somente no semiconductor. Além disso, o diodo Schottky conduz somente por meio de elétrons, ao contrário do diodo de junção pn que conduz por elétrons e buracos, tornando o diodo Schottky um dispositivo com resposta mais rápida quando ocorre inversão da polarização [28].

Na prática, os valores obtidos durante a medida são de corrente, porém, por conveniência, serão empregados os valores de densidade de corrente, já que a área do contato metal/semiconductor é conhecida. Deste modo, as curvas características I/V serão apresentadas em função da densidade de corrente J , ou seja, como curvas características J/V .

A partir da teoria da emissão termiônica é possível descrever o comportamento de uma curva característica J/V obtida para os contatos formados entre metal e semiconductor [3]. Características dos diodos Schottky fabricados podem então ser determinadas a partir de

$$J = J_0 [\exp(qV/kT) - 1], \quad (\text{II.6})$$

onde J é a densidade da corrente total obtida durante a medida, q é a carga do elétron, V é o potencial aplicado, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp\{-q\phi_b/kT\}. \quad (\text{II.7})$$

Na Equação II.7 J_0 é a densidade de corrente de saturação e A^{**} é a constante de Richardson, com valor para o silício tipo p igual a $32 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, à temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) [15].

No entanto, a Equação II.6 trata-se de uma equação ideal para o diodo, não sendo totalmente satisfatória para descrevê-lo. Deste modo, uma aproximação para melhor caracterizar estes dispositivos é:

$$J = J_0 \exp(qV/nkT) [1 - \exp(-qV/kT)], \quad (\text{II.8})$$

onde n é o fator de idealidade. A introdução do fator de idealidade n é justificada por levar em conta o desvio dos valores experimentais obtidos através da teoria da emissão termiônica. O fator de idealidade possui valores que variam de acordo com o mecanismo de transporte de corrente. Um diodo é chamado ideal quando o valor do fator de idealidade for igual ao valor correspondente do mecanismo de transporte de corrente que descreve o dispositivo. Deste modo, para um diodo ideal descrito pela teoria da emissão termiônica o valor é igual a uma unidade, enquanto que através do modelo de recombinação de portadores, por exemplo, o valor é igual a 2 [37]. Outra característica de um diodo ideal está relacionada às correntes, sendo que na polarização reversa um diodo ideal não deve conduzir corrente, enquanto que a polarização direta é o regime de condução do dispositivo.

Portanto, para obtenção dos valores da altura de barreira ϕ_b e do fator de idealidade n de um diodo, realiza-se o ajuste das curvas características J/V através da Equação II.8, como será descrito na Seção III.2.2.

II.1.7 Capacitância em Diodos

Apesar de o diodo ser um dispositivo com aplicação diferenciada à do capacitor, ambos possuem a capacitância como característica em comum. Observa-se no diodo Schottky a existência de uma capacitância durante a aplicação de uma voltagem a.c. superposta à polarização d.c, que está associada com a região de depleção [31].

O diodo Schottky é um dispositivo que se assemelha a um capacitor de placas paralelas quando observado o comportamento das cargas. De maneira análoga ao capacitor, considera-se que a região de depleção apresente-se como o dielétrico entre as placas do capacitor, porém, com largura dependente da polarização (reversa ou direta). Na Figura II.12 estão representados os tipos de polarização e sua influência na camada de depleção de um diodo Schottky formado com um semicondutor tipo p.

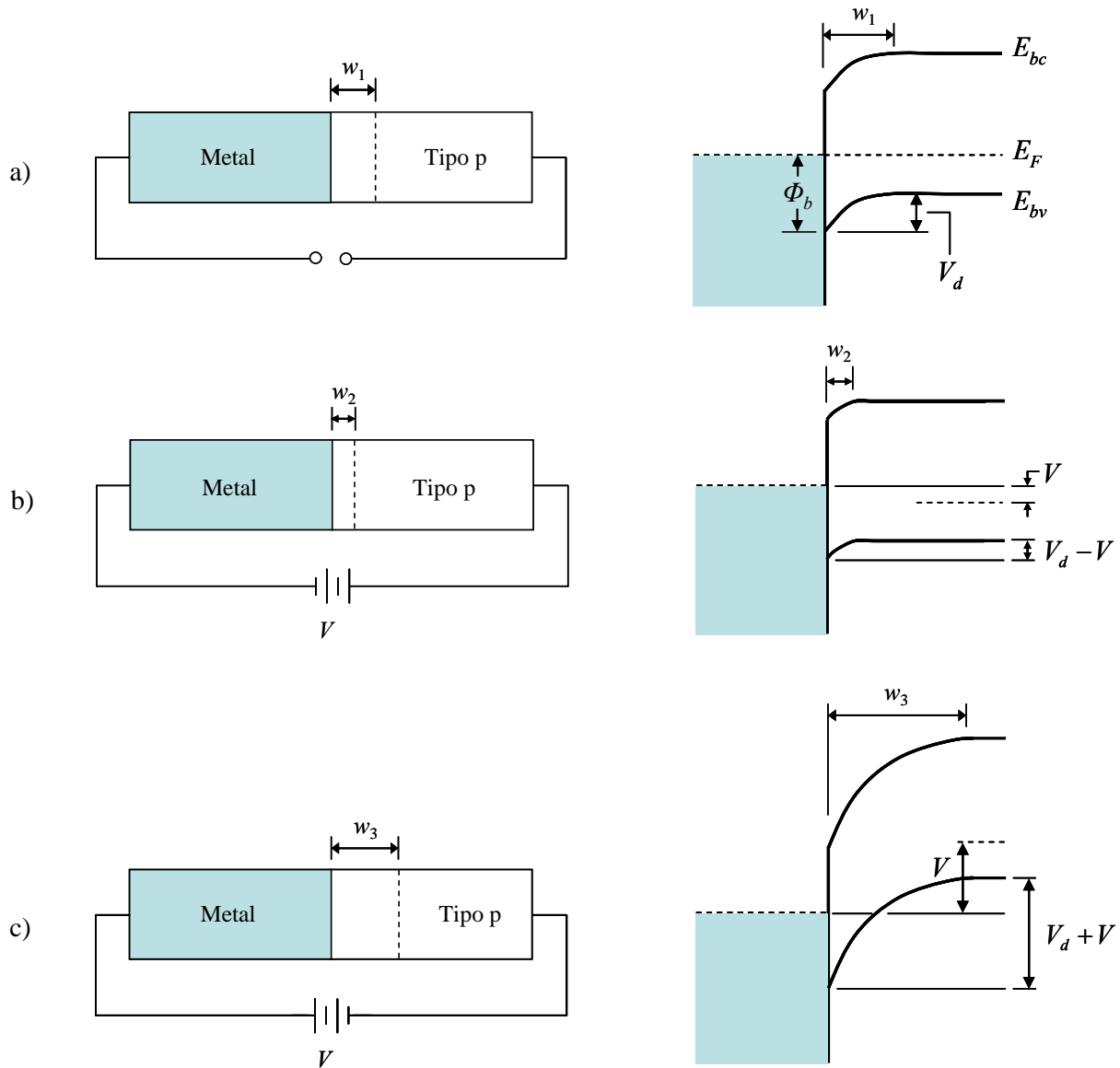


Figura II.12: Tipos de polarização em um diodo Schottky com semiconductor tipo p e a influência na camada de depleção: no equilíbrio (a), direta (b) e reversa (c).

A medida fornece uma capacitância diferencial

$$C = \frac{dQ}{dV}, \quad (\text{II.9})$$

que não é constante. A capacitância diferencial diminui com o aumento do potencial V_r na polarização reversa e, conseqüentemente, com o aumento da região de depleção.

Em um diodo Schottky é possível expressar a capacitância diferencial desprezando os efeitos dos buracos. Da lei de Gauss temos que a carga dos aceitadores é dada por [7]:

$$Q_a = A(2q\epsilon_s N_a)^{1/2} \left(\phi_b - \xi + V_r - \frac{kT}{q} \right)^{1/2}, \quad (\text{II.10})$$

onde A é a área de seção transversal do diodo, ϵ_s é a permissividade elétrica do semicondutor, N_a é a densidade de portadores, ϕ_b é a altura de barreira e ξ é o valor entre a banda de condução e o nível de Fermi.

E, com o auxílio da Equação II.9, obtém-se

$$C = A \left(\frac{qN_a\epsilon_s}{2} \right)^{1/2} \left(\phi_b - \xi + V_r - \frac{kT}{q} \right)^{-1/2}, \quad (\text{II.11})$$

que, reescrita em termos de unidade de área, torna-se:

$$C = \left(\frac{qN_a\epsilon_s}{2} \right)^{1/2} \left(\phi_b - \xi + V_r - \frac{kT}{q} \right)^{-1/2} = \frac{\epsilon_s}{w}, \quad (\text{II.12})$$

onde w é a largura da camada de depleção. Sendo que o último termo da igualdade é a expressão para um capacitor de placas paralelas.

A medida da capacitância de um diodo em função do potencial aplicado fornece um resultado chamado de curva característica C/V . A partir da linearização da curva característica é possível obter o valor da altura de barreira de acordo com a Equação II.12. O procedimento para determinação da altura de barreira através deste método será descrito na Seção III.2.3.

II.2 Eletroquímica

A eletroquímica é o ramo da química que envolve os processos onde ocorre transferência de cargas elétricas através de interfaces [38]. Os primeiros estudos quantitativos em eletroquímica foram desenvolvidos por Michael Faraday na primeira metade do século XIX, sendo a nomenclatura empregada por ele utilizada até hoje [39].

A eletrodeposição é uma técnica que consiste em um processo eletroquímico baseado em fenômenos elétricos e químicos que permitem a formação de depósitos em superfícies condutoras ou semicondutoras, através de reações de redução e oxidação entre diferentes espécies químicas [40]. As reações de oxi-redução serão possíveis quando existir uma corrente passando através de uma célula eletroquímica, composta de dois eletrodos (catodo e anodo) imersos em uma solução eletrolítica.

O emprego da eletrodeposição ocorre tanto na indústria quanto no meio científico. Suas aplicações vão desde revestimentos anticorrosivos e decorativos a fabricação de dispositivos eletrônicos [40]. O interesse pela eletrodeposição pode ser justificado pelo seu baixo custo, diversidade nas aplicações e a alta qualidade dos depósitos obtidos [23]. A produção de filmes finos por eletrodeposição impulsionou o uso desta técnica para a produção tecnológica nos últimos anos, sendo aplicada na produção de materiais magnéticos para armazenamento, como discos-rígidos [26, 27], na obtenção de nanoestruturas metálicas [24] e na construção de dispositivos semicondutores, como o diodo de barreira Schottky [25].

Para o entendimento do processo de eletrodeposição, nesta seção serão descritos os processos que descrevem a natureza da transferência de elétrons e das reações químicas em um eletrodo, as características dos depósitos formados e as técnicas eletroquímicas para produção destes depósitos.

II.2.1 Reações de Eletrodo e Células Eletroquímicas

Em experimentos eletroquímicos as reações de eletrodo são processos que envolvem a transferência de cargas através de interfaces entre fases químicas [41]. Estas fases são formadas pelo eletrodo, geralmente metais ou semicondutores, e pelo eletrólito, normalmente soluções aquosas com íons dissolvidos.

As reações de eletrodo podem ser um processo catódico (Equação II.13), onde ocorre a redução das espécies através do ganho de elétrons do eletrodo; ou um processo anódico (Equação II.14), onde as espécies são oxidadas com o perda de elétrons para o eletrodo.



Onde M^{n+} são íons metálicos presentes em solução aquosa e M^0 é o produto das reações, isto é, o metal reduzido ou oxidado. Na Equação II.13 está representada uma reação de redução onde, estando o eletrodo de trabalho negativamente carregado, ocorre fluxo de íons positivos na superfície do eletrodo devido à uma corrente catódica, convencionada como negativa. Por outro lado, na reação representada pela Equação II.14 a corrente é anódica (positiva) e íons negativos incidem na superfície do eletrodo de trabalho que está carregado positivamente. Dois tipos de reações de eletrodo estão representados na Figura II.13.

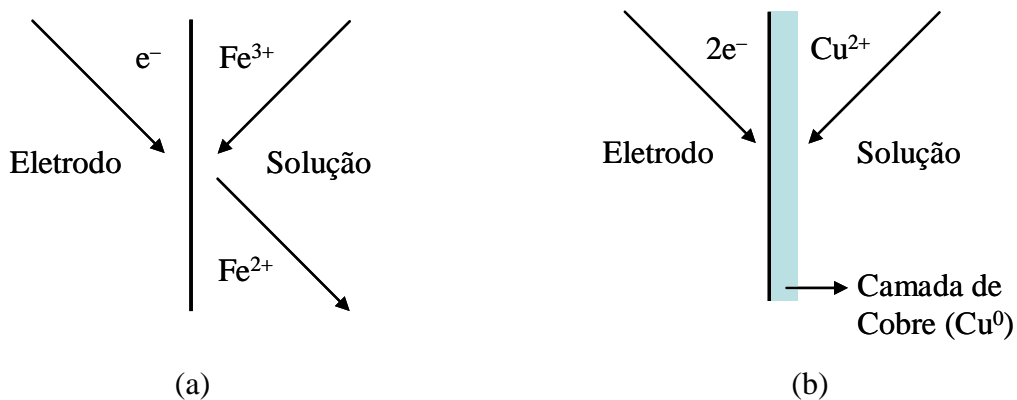


Figura II.13: Representação de dois tipos de reações de eletrodo: (a) Transferência de elétrons; (b) Deposição de metal.

No exemplo apresentado na Figura II.13(a) está representada a transferência de elétrons entre a solução e o eletrodo; e a Figura II.13(b) mostra o crescimento de uma camada através da deposição de metal. Ambos os processos apresentados na Figura II.14 representam reações de redução da espécie química.

Porém, para que seja possível ocorrer o transporte de carga através das interfaces é necessário um sistema composto de dois eletrodos imersos em um eletrólito. Este conjunto representa uma célula eletroquímica básica. Com os dois eletrodos conectados entre si existe uma diferença de potencial, devido aos diferentes potenciais químicos das fases, possibilitando o fluxo de carga entre estes eletrodos até que estejam em equilíbrio e não mais ocorra o movimento de íons.

Para que seja possível uma reação controlada faz-se necessária a adição de um componente capaz de aplicar um potencial entre os eletrodos, por exemplo, uma bateria. Além disso, é necessário obter informações acerca dos processos decorrentes na célula eletroquímica. Para tornar possível empregam-se dois novos dispositivos à célula eletroquímica inicialmente descrita, o potenciostato, substituindo a bateria, e um novo eletrodo, o eletrodo de referência, que serão descritos posteriormente.

As reações eletroquímicas que ocorrem entre a superfície dos eletrodos e a solução são constituídas por alguns passos que descrevem a natureza destes processos. Os processos que governam as reações de eletrodo são descritos a seguir e representados na Figura II.14 [41] para uma reação de oxi-redução representada por $O + ne^- \leftrightarrow R$, onde O é a espécie oxidada e R é a espécie reduzida.

- (1) Transporte de massa do volume da solução para a superfície do eletrodo;
- (2) Transferência de elétrons na superfície do eletrodo;
- (3) Transporte de massa da superfície do eletrodo para o volume da solução;
- (4) Reações de superfície, como adsorção, dessorção ou eletrodeposição.

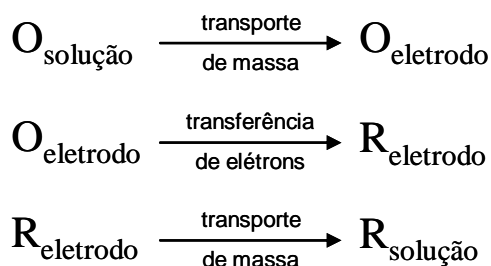


Figura II.14: Representação do mecanismo de uma reação de eletrodo geral (reações de oxidação e de redução).

Na Figura II.14 observa-se o mecanismo dos processos que ocorrem em uma célula eletroquímica durante uma reação de eletrodo, através da oxidação e da redução das espécies químicas. Com a presença de espécies reativas próximas da superfície do eletrodo será possível ocorrer transferência de carga através da interface formada entre a solução e o eletrodo. Outro processo que desempenha papel importante na atividade eletroquímica é o transporte de massa na solução. Existem três modos de transporte de massa a serem considerados [41, 42]:

- (1) Difusão: movimento das espécies devido a um gradiente de concentração, ocorrendo quando houver mudanças de concentração próximas da superfície.
- (2) Migração: movimento das espécies carregadas devido a um gradiente de potencial, ou seja, quando houver um campo elétrico aplicado no eletrólito.
- (3) Convecção: movimento das espécies devido à agitação ou ao transporte hidrodinâmico. O líquido flui por causa dos gradientes de densidades, provocados por flutuações de temperatura e concentração ou forçado mecanicamente por um eletrodo rotatório, por exemplo.

II.2.2 Mecanismo de Eletrodeposição

Muitas reações de eletrodo envolvem a formação de uma fase sólida, a partir de reações de redução de íons em solução, resultando em um depósito. Estes processos de eletrodo são conhecidos como eletrodeposição [41].

A eletrodeposição envolve uma série de passos para descrever o processo de formação de depósito em uma superfície, como descrito a seguir e representado na Figura II.15 [42]:

- (1) Transporte de íons do volume da solução para a superfície do eletrodo;
- (2) Transferência de elétrons;
- (3) Formação de adátomos;
- (4) Difusão de adátomos na superfície;
- (5) Aglomeração de adátomos para formação de núcleos críticos na superfície;

- (6) Incorporação de adátomos em sítios de rede do núcleo formado;
- (7) Desenvolvimento de características morfológicas e cristalográficas do depósito.

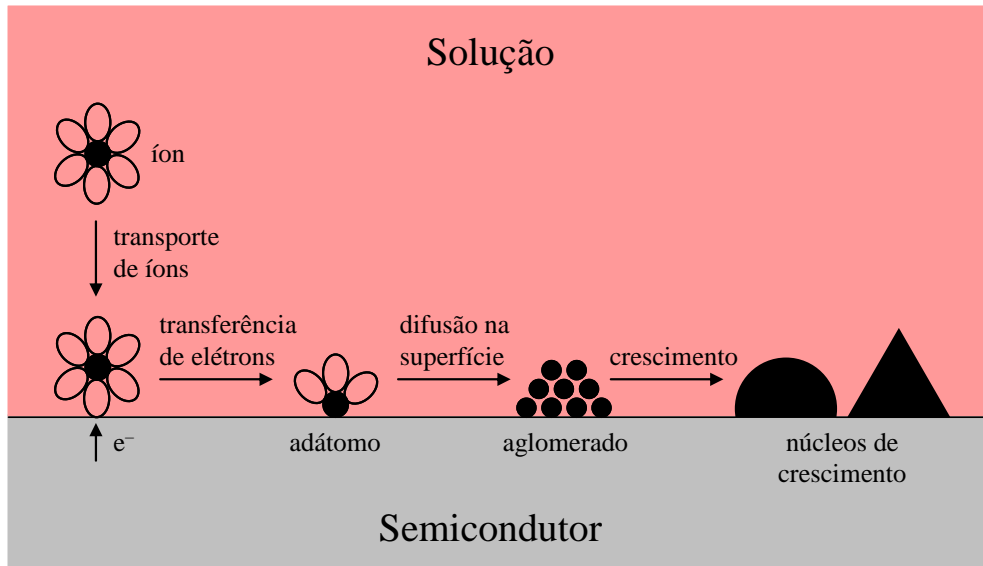


Figura II.15: Descrição dos passos envolvidos no processo de eletrodeposição de um metal em um semicondutor.

Inicialmente, ocorre a formação de um adátomo na superfície através da redução de um íon metálico dissolvido na solução. O adátomo é um átomo adsorvido na superfície do eletrodo e tem como característica ser intermediário ao estado iônico da solução e o estado metálico do depósito. Ao se difundir pela superfície, o adátomo se aloja em regiões de menor energia, como um defeito cristalino ou uma impureza, favoráveis para a formação de um depósito. Deste modo, os aglomerados de átomos são formados na superfície caracterizando os núcleos de crescimento.

II.2.3 Processo de Eletrodeposição

Como citado anteriormente, é de extremo interesse que as reações que ocorrem na célula eletroquímica sejam controladas. Através do monitoramento dos processos de

deposição é possível obter informações acerca dos depósitos formados. Deste modo, é imprescindível o emprego de um aparato experimental que atenda tais necessidades.

Assim sendo, o experimento eletroquímico é montado em uma cuba eletrolítica contendo uma solução aquosa com sais metálicos (eletrólito), um eletrodo de trabalho (catodo), um contra-eletrodo (anodo) e um eletrodo de referência. A adição de mais um componente na célula eletroquímica, o eletrodo de referência, tem como objetivo monitorar os potenciais entre os eletrodos de trabalho e de referência. A configuração do experimento é apresentada na ilustração a seguir (Figura II.16) onde o eletrodo de trabalho (ET), o contra-eletrodo (CT) e o eletrodo de referência (ER) estão imersos na solução eletrolítica. O sistema é então conectado a um equipamento responsável pelo controle do processo de deposição, o potenciostato/galvanostato. Os parâmetros estabelecidos para o controle do processo de deposição são, então, determinados através de um programa de computador, responsável pela interface usuário/potenciostato.

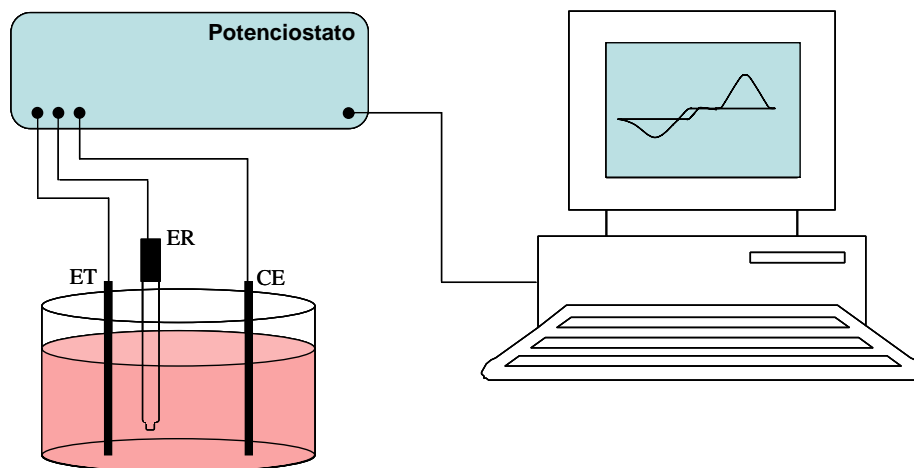


Figura II.16: Representação de um experimento eletroquímico formado por uma célula eletroquímica contendo três eletrodos e por um potenciostato.

Através da aplicação de uma tensão externa entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, haverá fluxo de corrente elétrica devido ao transporte dos íons [40]. A formação de depósito irá ocorrer quando a reação eletroquímica for uma reação de redução, como a descrita na Equação II.13.

Para que ocorra a formação e o crescimento do depósito são empregadas duas diferentes técnicas de eletrodeposição. Uma delas é a deposição potenciostática, onde, durante a reação, controla-se o potencial externo aplicado entre o eletrodo de trabalho e

o contra-eletrodo através da medição do potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e, então, é efetuada a aquisição dos valores de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A outra técnica é a deposição galvanostática onde somente se controla a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, mantendo-a constante [43].

II.2.4 Eletrodeposição Potenciostática

Em experimentos potenciostáticos, o controle do potencial elétrico, medido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, é realizado pelo potenciostato. Na Figura II.17 é apresentado um circuito básico de um potenciostato, composto por um amplificador operacional, um amperímetro e pela célula eletroquímica [41].

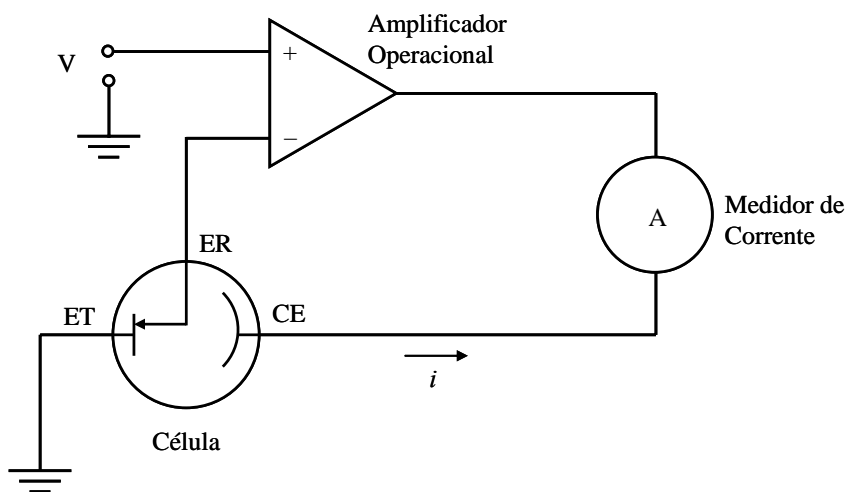


Figura II.17: Circuito básico de um potenciostato.

O potenciostato atua como um circuito de realimentação (“*feedback*”) com a finalidade de controlar os processos entre os eletrodos. O principal componente do potenciostato é o amplificador operacional, tal que o circuito de realimentação desempenha o papel de controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Durante o processo eletroquímico, o potenciostato procura manter constante o potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho a partir do controle do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Isto é realizado através do ajuste da corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Deste modo, durante uma deposição, realizada no método potenciostático, é a corrente elétrica que varia em função do tempo.

II.2.5 Voltametria

Outra técnica eletroquímica amplamente utilizada é a voltametria, baseada na varredura controlada do potencial aplicado nos eletrodos. Uma varredura em potencial aplicada à célula é controlada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, enquanto que, simultaneamente, é medida a corrente que passa através dos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo. Uma varredura de ida e volta do potencial em função do tempo está representada na Figura II.18.

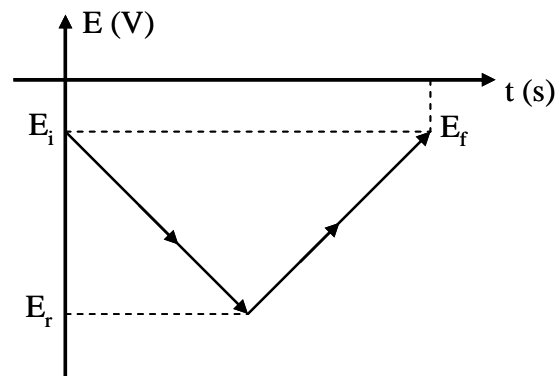


Figura II.18: Rampa de potencial para uma voltametria entre os potenciais inicial, de reversão e final.

Observa-se na Figura II.18 que os potenciais em uma voltametria variam de um valor inicial E_i , passando por um potencial de reversão E_r até o valor final E_f , com valor igual ao potencial inicial. O potencial é varrido a uma taxa de varredura constante em função do tempo e é representado para qualquer instante de tempo da seguinte forma:

$$E(t) = E_i - vt, \quad (\text{II.15})$$

onde v é a taxa de varredura.

Como resultado da voltametria é obtida uma curva denominada voltamograma. A partir do voltamograma é possível obter informações acerca das reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo de trabalho, como os potenciais de redução e oxidação, por exemplo, e da cinética da transferência de elétrons na interface eletrodo/eletrólito [41].

Na Figura II.19 está apresentado um voltamograma típico para uma reação eletroquímica onde o eletrodo de trabalho é um semiconductor e o depósito é um metal. Além disso, estão representadas as reações de redução e oxidação dadas pelas expressões apresentadas nas Equações II.13 e II.14, respectivamente. Como os materiais são de natureza diferente, um semiconductor e um metal, os íons necessitarão de maior energia para se fixarem na superfície do eletrodo para formação dos núcleos. Por este motivo nota-se a existência de um laço de nucleação durante a varredura.

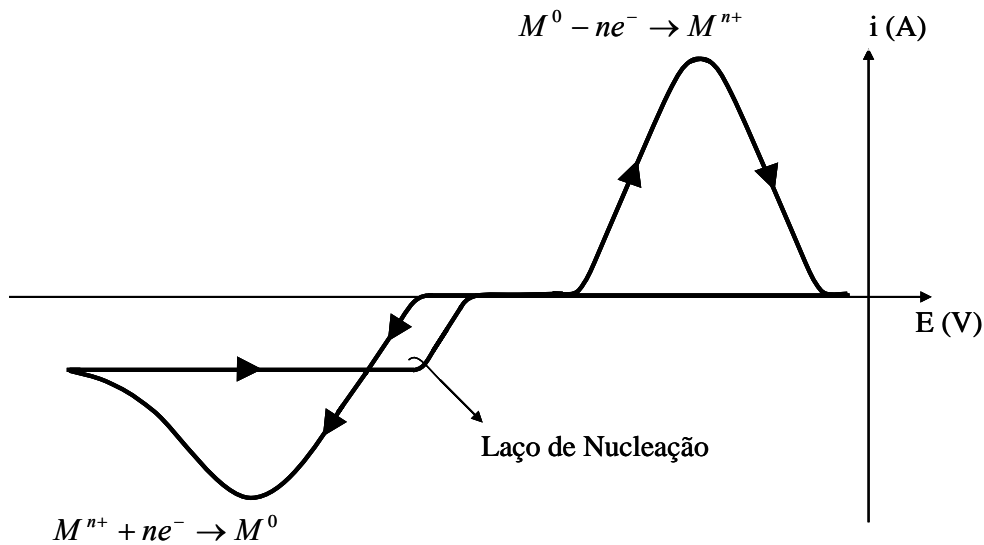


Figura II.19: Voltamograma com laço de nucleação para uma reação eletroquímica.

Os picos no voltamograma representam as reações de redução ($M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M^0$), para as correntes catódicas (negativas); e as reações de oxidação ($M^0 - ne^{-} \rightarrow M^{n+}$), para as correntes anódicas (positivas). Além disso, o

voltamograma fornece os potenciais de redução e de oxidação da espécie química envolvida. O laço de nucleação presente no voltamograma corresponde à energia gasta para formação dos núcleos e é observado com maior intensidade na primeira varredura, quando a superfície do eletrodo não possui núcleos de crescimento do depósito.

Portanto, o voltamograma é uma ferramenta útil para o estudo de sistemas eletroquímicos, sendo também de extrema importância na determinação dos parâmetros de deposição, como os potenciais de deposição apropriados em experimentos potencioestáticos e as correntes elétricas empregadas em experimentos galvanostáticos.

II.2.6 Transiente de Corrente

Como descrito na Seção II.2.4, em um processo de deposição potencioestática ocorre a variação da corrente durante um intervalo de tempo, fornecendo um resultado importante acerca do processo de eletrodeposição, o transiente de corrente.

A partir do transiente de corrente é possível obter informações associadas aos estágios de formação e crescimento do depósito, tipo de nucleação e a carga elétrica do filme depositado [44]. Na Figura II.20 é apresentado um transiente de corrente típico mostrando a variação da corrente em função do tempo durante uma deposição potencioestática.

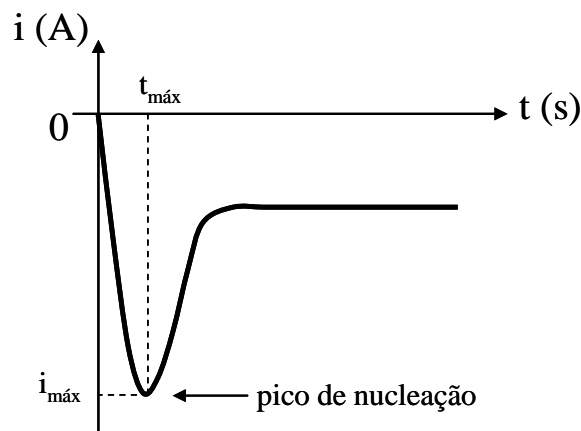


Figura II.20: Transiente de corrente típico obtido para deposição potencioestática.

Inicialmente, um processo de deposição é caracterizado pela existência de duas etapas distintas, a nucleação e o crescimento do depósito. Na fase de nucleação há a formação dos núcleos de crescimento, apresentando particularidades de acordo com o tipo de superfície em que o depósito irá se formar, isto é, se o substrato e o material a ser depositado são de mesma natureza, metal ou semicondutor, por exemplo. Se o material depositado for semelhante àquele do substrato, não será observada a formação de núcleos de crescimento. Porém, quando forem diferentes, eletrodeposição de metal em semicondutor, por exemplo, o transiente de corrente apresenta um ponto de maior intensidade, o pico de nucleação, ilustrado na Figura II.20.

A existência do pico de nucleação se deve ao fato de que durante a formação dos primeiros núcleos no substrato ocorre o aumento da área eletroativa para a transferência de elétrons e , conseqüentemente, o aumento da corrente (em módulo) [45]. Com o crescimento dos núcleos, a superfície torna-se recoberta, conduzindo à saturação da área eletroativa e à diminuição da corrente até um valor estacionário. Isto acontece porque a taxa de reação no eletrodo passa a ser controlada pelo transporte de massa, ou seja, pela difusão dos íons do eletrólito para o substrato.

II.2.7 Carga Eletrodepositada

A partir do transiente de corrente também é possível determinar a carga do filme eletrodepositado [40]. Supondo que a única reação que ocorre na célula eletroquímica é a de redução no eletrodo de trabalho, descrita na Equação II.13, é possível calcular a carga eletrodepositada a partir da quantidade N de átomos depositados e dos n elétrons que são transferidos durante o processo. Deste modo, a expressão para carga do depósito é dada por:

$$Q = Nne, \quad (\text{II.16})$$

onde e é a carga elementar do elétron, igual a $-1,6 \times 10^{-19} C$. Utilizando os valores da variação da corrente elétrica em função do tempo, obtidos através do transiente de corrente, é possível calcular a carga de material eletrodepositado, dada por:

$$Q = \int i(t) dt. \quad (\text{II.17})$$

Conhecendo a carga eletrodepositada é possível determinar a espessura h deste filme. Tomando a massa m e o volume V de material depositado, determina-se a densidade ρ ($= m/V$) do filme. Reescrevendo o volume em termos da espessura e da área do depósito, a densidade de material é dada por:

$$\rho = \frac{m}{hA}. \quad (\text{II.18})$$

A expressão anterior pode ser reescrita, fornecendo a espessura do filme

$$h = \frac{m}{\rho A}, \quad (\text{II.19})$$

sendo que a massa de material pode ser substituída por:

$$m = \frac{NM}{N_a}, \quad (\text{II.20})$$

onde M é a massa molecular do material depositado e N_a é o número de Avogadro, que representa o número de átomos por mol e tem valor igual a $6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol. Deste modo, a massa de material pode ser escrita em termos da carga eletrodepositada, substituindo as Equações II.16 em II.20:

$$m = \frac{QM}{neN_a}. \quad (\text{II.21})$$

Finalmente, a expressão para espessura do filme pode ser obtida através da substituição das Equações II.21 em II.19:

$$h = \frac{QM}{neN_a\rho A}, \quad (\text{II.22})$$

sendo que a carga do elétron e o número de Avogadro podem ser substituídos por seus respectivos valores, tal que:

$$h = \frac{QM}{96,3 \times 10^3 n\rho A}. \quad (\text{II.23})$$

Porém, como comentado anteriormente, não são consideradas outras reações no eletrodo de trabalho e, desta forma, supõe-se que o processo de deposição possua uma eficiência de 100% nestes cálculos da carga eletrodepositada e da espessura do filme.

III. Procedimento Experimental

III.1 Eletrodeposição

Nesta seção serão abordados os aspectos experimentais relacionados ao processo de eletrodeposição foto-excitada de cobalto em silício tipo p. As etapas descritas para obtenção das amostras serão: a confecção do eletrodo de trabalho, a preparação do eletrólito e a montagem da célula eletroquímica.

III.1.1 Eletrodo de Trabalho

Durante a confecção do eletrodo de trabalho foram tomados cuidados especiais quanto ao manuseio do substrato. Para garantir a limpeza e, deste modo, a qualidade destes substratos foram utilizadas durante a preparação máscaras, luvas e pinças.

O substrato utilizado foi silício monocristalino com orientação cristalina (100), tipo p (dopado com B) e resistividade de $5 \text{ a } 25 \Omega \cdot \text{cm}$. O silício é obtido comercialmente na forma de lâminas circulares com dimensões de 125 mm de diâmetro e $600 - 650 \mu\text{m}$ de espessura, com uma das faces polida e a outra rugosa. Porém, para a utilização do silício como substrato as suas dimensões devem ser menores. Deste modo, a lâmina original é clivada (cortada), com o auxílio de uma caneta com ponta de diamante, em pastilhas quadradas com arestas de cerca de $1,1 \text{ cm}$.

Para tornar adequada a utilização do silício como substrato foi realizado um processo de limpeza das pastilhas inicialmente com água destilada e deionizada para remoção de partículas macroscópicas da superfície. Em seguida, com o propósito de eliminar o óxido nativo do silício e tornar a superfície hidrofóbica [46], mergulha-se a pastilha em uma solução diluída de HF (ácido fluorídrico) 5% em volume, durante 20 segundos.

Uma haste de aço inoxidável de $11,5 \text{ cm}$ de altura, $1,5 \text{ cm}$ de largura e $0,5 \text{ mm}$ de espessura é empregada como suporte rígido para a fixação do silício e, além disso, para possibilitar as conexões elétricas do eletrodo de trabalho com a célula

eletroquímica. Na Figura III.1 está representado e descrito um eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos.

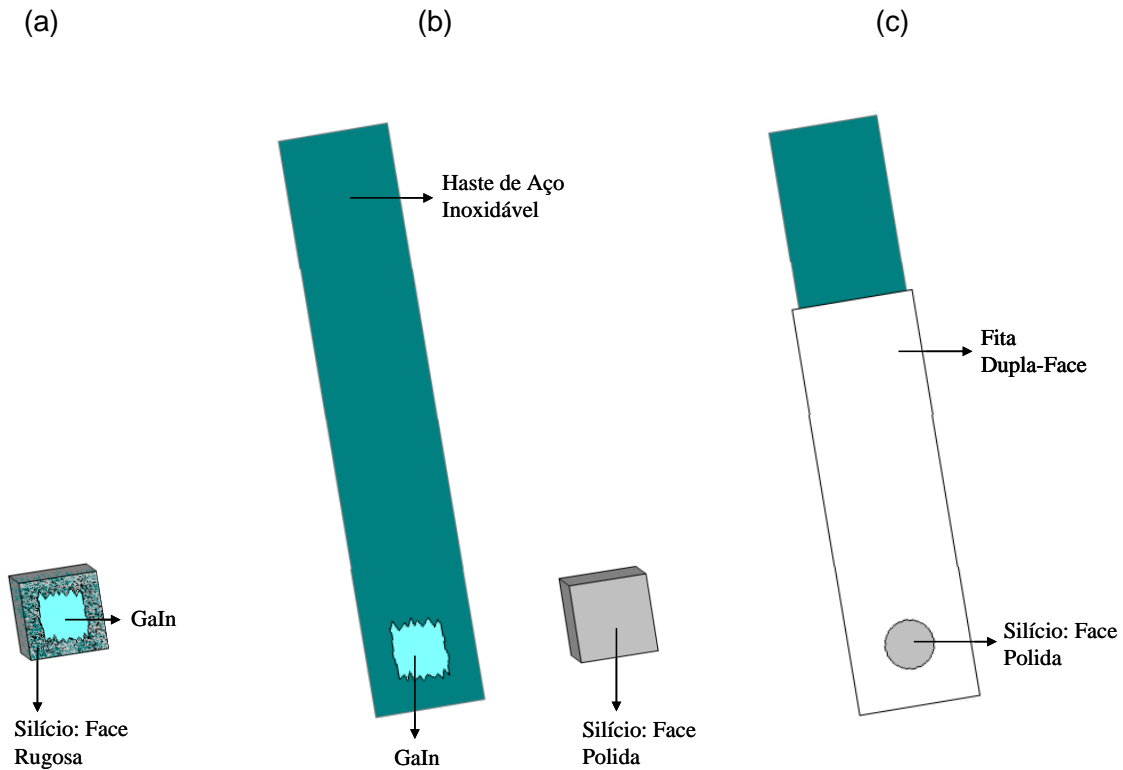


Figura III.1: Descrição da confecção de um eletrodo de trabalho: (a) Aplicação de GaIn na face rugosa do silício; (b) Aplicação de GaIn na haste de aço inoxidável para a fixação do silício; (c) Revestimento do eletrodo de trabalho e delimitação da superfície do silício com fita dupla-face.

Depois de realizada a remoção do óxido da pastilha de silício aplica-se GaIn em sua face rugosa (Figura III.1(a)). O GaIn é uma liga metálica que se encontra na fase líquida à temperatura ambiente e é composta por 74,5% de gálio e 25,5% de índio em peso. Esta liga é empregada na preparação do eletrodo de trabalho com o objetivo de realizar o contato elétrico entre o silício e a haste de aço, que também possui GaIn (Figura III.1(b)). Este contato é ôhmico, de modo que não existe barreira de potencial na interface metal/semicondutor que dificulte a passagem de corrente elétrica, como descrito na Seção II.1.2. Para que a corrente passe somente pela superfície do silício utiliza-se uma fita dupla-face como “máscara”, que delimita a área da superfície em um orifício de $0,50 \text{ cm}^2$, isolando o restante do eletrodo de trabalho (Figura III.1(c)). Deste modo, a face polida do silício, que é a superfície de interesse para o experimento, fica

exposta com uma área conhecida para o crescimento do depósito. Como último passo, remove-se a fita anti-adesiva da fita dupla-face e enxágua-se com água destilada e deionizada a superfície do silício antes da imersão no eletrólito.

III.1.2 Eletrólito

O eletrólito empregado neste trabalho foi o mesmo utilizado por Munford *et al* [23]. Este eletrólito é uma solução aquosa composta de 104 mM de sulfato de cobalto (CoSO_4), 0,5 M de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e 0,5 M de ácido bórico (H_3BO_3).

A solução foi preparada a partir de reagentes sólidos obtidos comercialmente. Estes sais foram diluídos em 100ml de água destilada e deionizada, com resistividade de 18,2 $M\Omega \cdot \text{cm}$. Depois de dissolvidos os reagentes, a solução pode ser utilizada para realizar experimentos de eletrodeposição. O pH da solução é ácido e igual a 4,3.

III.1.3 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica é o aparato experimental utilizado para a realização do processo de eletrodeposição. Como descrito na Seção II.2.3, a célula eletroquímica é composta de três eletrodos e de uma solução eletrolítica. Um potenciostato e um computador completam o experimento eletroquímico para o controle dos parâmetros de deposição. Porém, além destes componentes, haverá a adição de mais um item ao sistema, uma lâmpada. Deste modo, a Figura II.16, descrita no capítulo anterior, é adaptada da seguinte maneira:

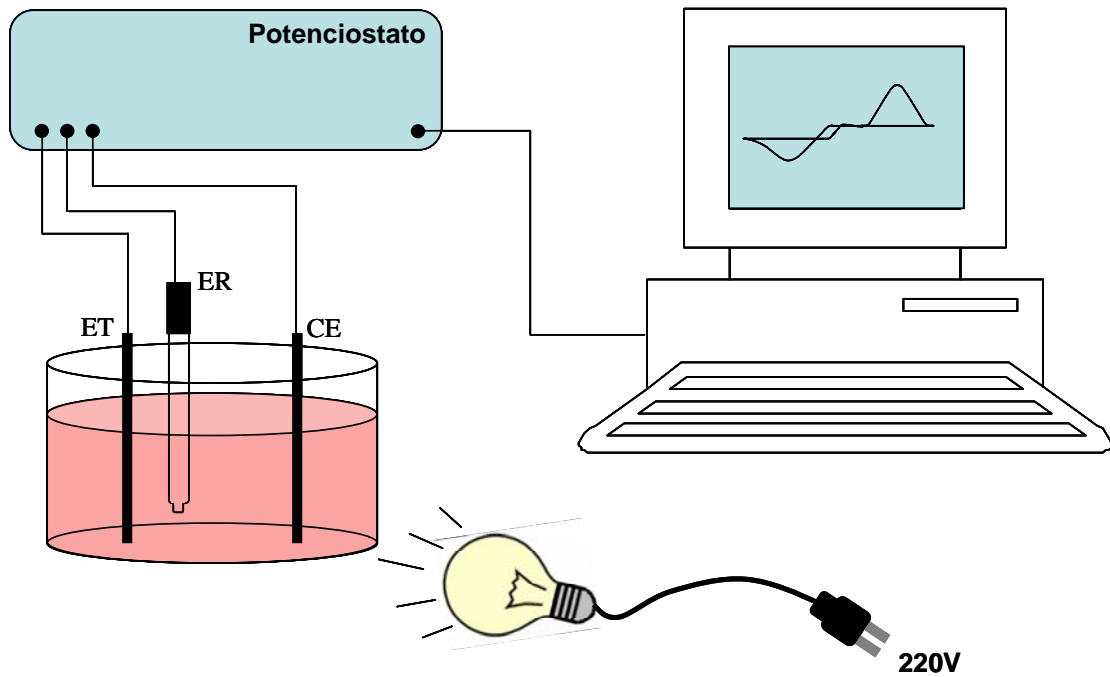


Figura III.2: Representação de uma célula eletroquímica com o emprego de uma lâmpada.

A seguir, serão descritas as etapas de preparação dos componentes que compõem o experimento eletroquímico, exceto o eletrodo de trabalho e o eletrólito, já comentados neste capítulo; e a utilização da lâmpada, que será discutida na próxima seção.

Neste trabalho foi utilizada como contra-eleto uma folha de platina com 4,5 cm de altura e 2,0 cm de largura. A platina é comumente empregada por ser inerte aos potenciais normalmente aplicados, isto é, não reage aos potenciais de deposição utilizados [47]. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{sat.})}$. Os potenciais de deposição são representados em função do eletrodo de referência empregado, tal que, neste trabalho, serão apresentados como $V_{\text{vs. SCE}}$ (*Saturated Calomel Electrode*).

Os três eletrodos utilizados no experimento foram imersos no eletrólito, sendo que o recipiente utilizado foi uma cuba de vidro. O conjunto formado pelos eletrodos foi conectado a um potenciostato Autolab PGSTAT30 para realização e controle das deposições das camadas de cobalto, tal que os dados obtidos durante o experimento foram adquiridos através de um programa de computador (próprio do potenciostato).

III.1.4 Foto-excitação

O cobalto é um metal de transição da família 8B, com valência positiva igual a 2. Deste modo, o cobalto necessita de elétrons para se tornar neutro, caracterizando uma reação de redução, como a descrita a seguir:



Neste trabalho, como já mencionado, camadas de cobalto foram crescidas em substratos de silício tipo p. No entanto, a deposição do cobalto no silício tipo p não ocorre sem iluminação devido à sua baixa densidade de elétrons [26]. A iluminação promove um aumento da densidade de elétrons da banda de valência para a banda de condução [48], como representado na Figura III.3.

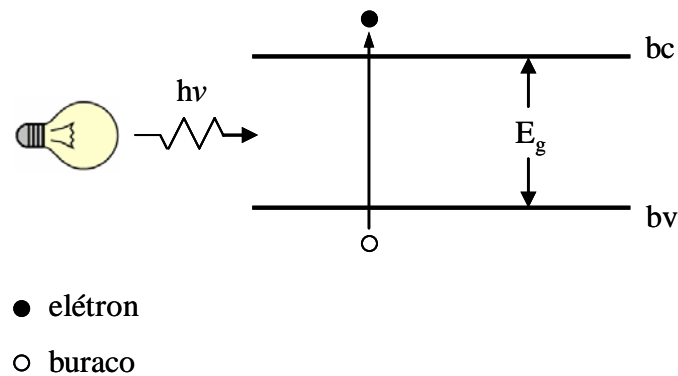


Figura III.3: Representação de uma deposição foto-excitada em um semicondutor tipo p.

Durante a iluminação, quando um fóton de energia $h\nu$ igual ou maior ao *gap* do silício é absorvido, um elétron da banda de valência migra para a banda de condução gerando um buraco na banda de valência. Este fenômeno é chamado de formação/recombinação de pares elétrons/buracos [28]. Deste modo, a formação destes pares possibilita que a reação de redução do cobalto ocorra na superfície do semicondutor, podendo ser reescrita da seguinte forma [49]:



Deste modo, a eletrodeposição realizada com o auxílio de iluminação recebe diferentes denominações sendo, mais comumente, chamada de foto-eletrodeposição [26], eletrodeposição foto-assistida [50], eletrodeposição foto-induzida [22] ou eletrodeposição foto-excitada [48]. Sendo que neste trabalho a eletrodeposição mediante emprego de lâmpada é chamada de eletrodeposição foto-excitada.

A fonte luminosa empregada neste trabalho foi uma lâmpada incandescente de 100 W com filamento de tungstênio, colocada a aproximadamente 3 cm da superfície do eletrodo de trabalho.

III.2 Caracterização Elétrica

Como já mencionado, o substrato utilizado neste trabalho foi silício tipo p, um material semiconductor dopado com boro; e o material eletrodepositado foi o cobalto. A junção formada entre esses dois materiais forma uma interface metal/semiconductor, caracterizando um dispositivo eletrônico, o diodo Schottky.

Nesta seção serão apresentados os métodos e técnicas utilizados para a determinação das propriedades elétricas das camadas eletrodepositadas de cobalto sobre silício.

III.2.1 Confeção dos Contatos

Para possibilitar as medidas elétricas do diodo formado entre o cobalto e o silício é necessária uma conexão elétrica. Deste modo, realiza-se a inserção de terminais nas extremidades do dispositivo, isto é, um terminal na superfície do cobalto e outro na face

rugosa do silício. Na Figura III.4 está representado o procedimento para a inserção dos terminais.

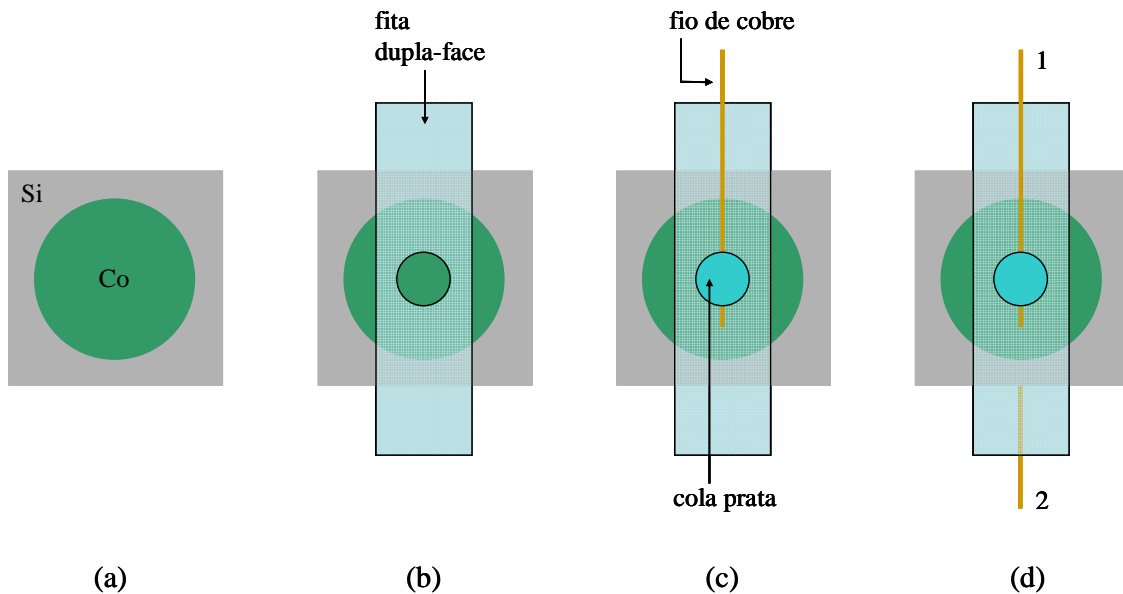


Figura III.4: Confecção do contato elétrico: (a) Amostra como depositada (limpa e seca); (b) Delimitação com fita dupla-face da área para realização do contato; (c) Fixação de um fio de cobre na superfície do cobalto com cola prata; (d) Inserção de um fio de cobre na face rugosa do silício com GaIn.

Depois de realizada a deposição do cobalto sobre o silício, a amostra é enxaguada com água deionizada e, em seguida, seca com gás nitrogênio (Figura III.4(a)). Para delimitar a área do contato na superfície do cobalto e, deste modo, garantir a reprodutibilidade utilizou-se fita dupla-face com um orifício circular de área $0,13\text{cm}^2$ (Figura III.4(b)). O contato no cobalto é feito com cola prata, onde um fio de cobre é utilizado como terminal (Figura III.4(c)). O outro terminal é inserido na face rugosa do silício com o auxílio da liga de GaIn para realização do contato (Figura III.4(d)). Deste modo, a amostra de cobalto eletrodepositado pode ser medida como um diodo convencional. A Figura III.5 representa o dispositivo obtido (visto lateralmente) com a inserção dos terminais.

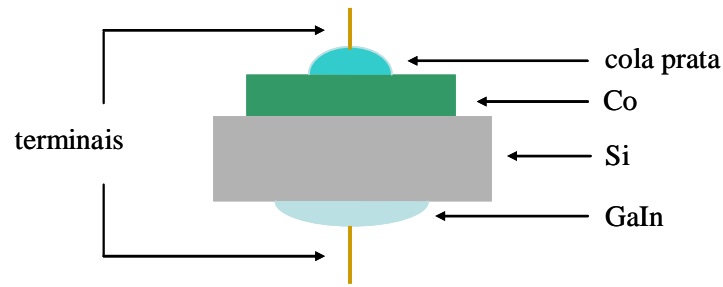


Figura III.5: Representação de um diodo Schottky eletrodepositado.

III.2.2 Medidas de Corrente/Voltagem

Na Seção II.1.6 foi descrito um resultado obtido através de medidas elétricas em diodos, a curva característica I/V . A partir desta medida é possível caracterizar o dispositivo como um diodo. Na Figura III.6 está representado o esquema para realização destas medidas.

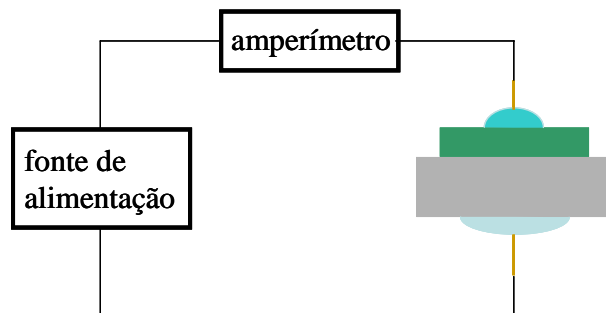


Figura III.6: Esquema para medida elétrica de obtenção da curva característica I/V .

O esquema representado na Figura III.6 mostra uma fonte de alimentação ligada aos terminais do diodo eletrodepositado. Uma varredura em potencial é realizada no diodo, partindo de valores negativos até valores positivos. Durante a aplicação dos potenciais um amperímetro mede a corrente elétrica através do diodo. O equipamento utilizado para as medidas é o próprio potenciostato Autolab PGSTAT30. O resultado obtido através destas medidas é a curva característica I/V , apresentada na Figura III.7.

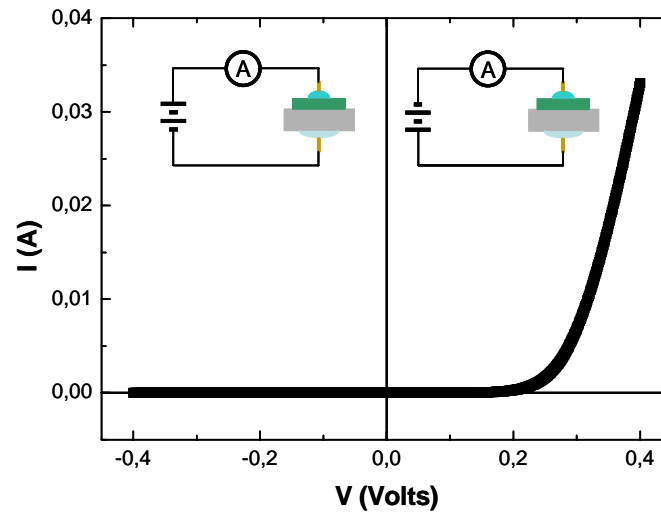


Figura III.7: Curva característica I/V obtida para um diodo Schottky comercial BAT85 e as representações das polarizações reversa e direta.

A curva característica I/V ou curva de diodo apresentada na Figura III.7 foi obtida para um diodo Schottky comercial BAT85. Estão representadas no gráfico as polarizações aplicadas durante a medida. O lado esquerdo do gráfico corresponde ao resultado obtido durante a polarização reversa, ou seja, a corrente reversa do diodo e sua respectiva representação da medida, onde o terminal negativo da fonte está conectado no silício. Logo, o lado direito corresponde ao resultado da polarização direta, onde o terminal positivo da fonte está conectado no silício, fornecendo a corrente direta.

Como mencionado anteriormente, adota-se a densidade de corrente J por conveniência, já que a área dos filmes depositados é conhecida. Deste modo, a curva de diodo passa a ser denominada curva característica J/V .

A partir da teoria da emissão termiônica é possível descrever o comportamento da curva característica J/V . Substituindo as Equações II.7 em II.8, obtém-se:

$$J = A^* T^2 \exp(-q\phi_b/kT) \exp(qV/nkT) [1 - \exp(-qV/kT)] \quad \text{III.3}$$

Através do ajuste da curva característica J/V semi-logarítmica a partir da Equação III.3 é possível extrair informações como altura de barreira ϕ_b e fator de idealidade n .

III.2.3 Medidas de Capacitância versus Voltagem

Outra importante medida é realizada para determinação das características da interface metal/semicondutor. Como descrito na Seção II.1.7, o diodo assemelha-se a um capacitor de placas paralelas e tem sua capacitância definida pela Equação II.12.

Deste modo, é possível realizar medidas para obtenção da capacitância nas amostras de cobalto eletrodepositado em silício. Um esquema simplificado para a realização das medidas é representado na Figura III.8.

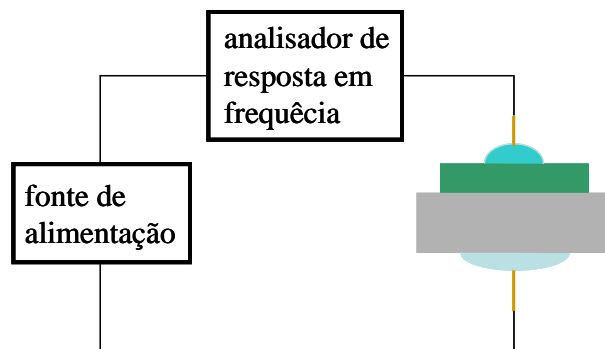


Figura III.8: Esquema para medida elétrica de obtenção da curva característica C/V .

O esquema para medida da capacitância apresentado na Figura III.8 é semelhante ao circuito utilizado para a obtenção da curva característica I/V (Figura III.6). Porém, ao invés de ser aplicado no diodo somente um sinal d.c de polarização, as medidas de capacitância terão um sinal a.c. superposto. Deste modo, durante a aplicação dos potenciais a capacitância é obtida através de um analisador de resposta em frequência (módulo integrante do potenciostato Autolab PGSTAT30). Estas medidas fornecem um resultado importante acerca das propriedades do diodo Schottky, a curva característica C/V . Esta curva é representada como sendo o inverso do quadrado da capacitância em função da voltagem aplicada. Sendo assim, a Equação II.12 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$C^{-2} = \left(\frac{2}{qN_a\epsilon_s} \right) \left(\phi_b - \xi + V_r - \frac{kT}{q} \right). \quad \text{III.4}$$

A partir das medidas de capacitância de um diodo é possível determinar a sua altura de barreira ϕ_b . Construindo o gráfico de C^{-2} em função de V_r (Figura III.9) obtém-se uma reta de inclinação $2/qN_d\epsilon_s$.

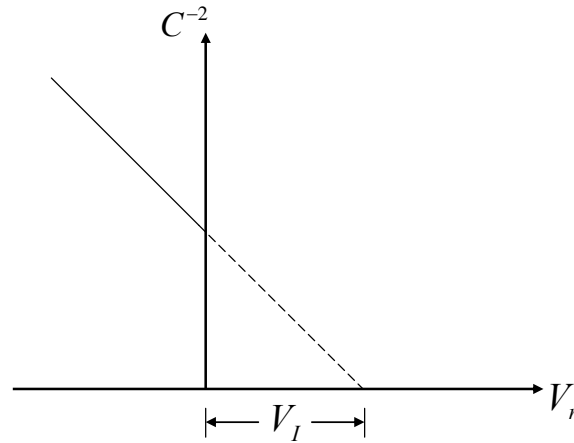


Figura III.9: Representação de uma curva característica C/V .

Este gráfico é uma representação geral de uma curva característica C/V obtida para um diodo Schottky formado com semiconductor tipo p. E, quando extrapolada, a reta intercepta o eixo positivo das voltagens em V_I sendo igual a $\left(\phi_b - \xi - kT/q\right)$. Deste modo, a altura de barreira é dada por [7]:

$$\phi_b = V_I + \xi + kT/q. \quad \text{III.5}$$

Sendo que k é a constante de Boltzmann com valor igual a $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, T é a temperatura ambiente e q é a carga do elétron com valor de $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$. Para o silício tipo p, a quantidade ξ é obtida através da Equação III.6 [28]:

$$\xi = E_F - E_{bv} = kT \ln \frac{N_{bv}}{N_a}. \quad \text{III.6}$$

Onde, na Equação III.6, N_{bv} é a concentração de portadores na banda de valência e N_a é a concentração de estados aceitadores. Estes valores são tabelados e obtidos de acordo com a resistividade elétrica do semiconductor [7]. Para o silício tipo p empregado neste trabalho foram utilizados $N_{bv} = 1,02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $N_a = 1,25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para as concentrações dos portadores.

III.3 Caracterização Morfológica – Microscopia de Forma Atômica

A microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica empregada para a caracterização morfológica de superfícies e possibilita o estudo de nanoestruturas obtendo imagens com alta resolução. O Microscópio de Força Atômica (AFM) é um tipo de Microscópio de Ponta de Prova (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) capaz de analisar tanto superfícies condutoras quanto isolantes [51].

O mecanismo para obtenção de uma imagem consiste na varredura do plano da amostra com uma ponta de prova. A ponta de prova possui apenas alguns átomos na extremidade que interagem com os átomos da superfície. A ponta de prova está fixada na extremidade de um suporte chamado *cantilever*, que trabalha como uma alavanca sensível às forças de interação, sofrendo deflexões no eixo vertical. Na Figura III.10 está representado o funcionamento do AFM.

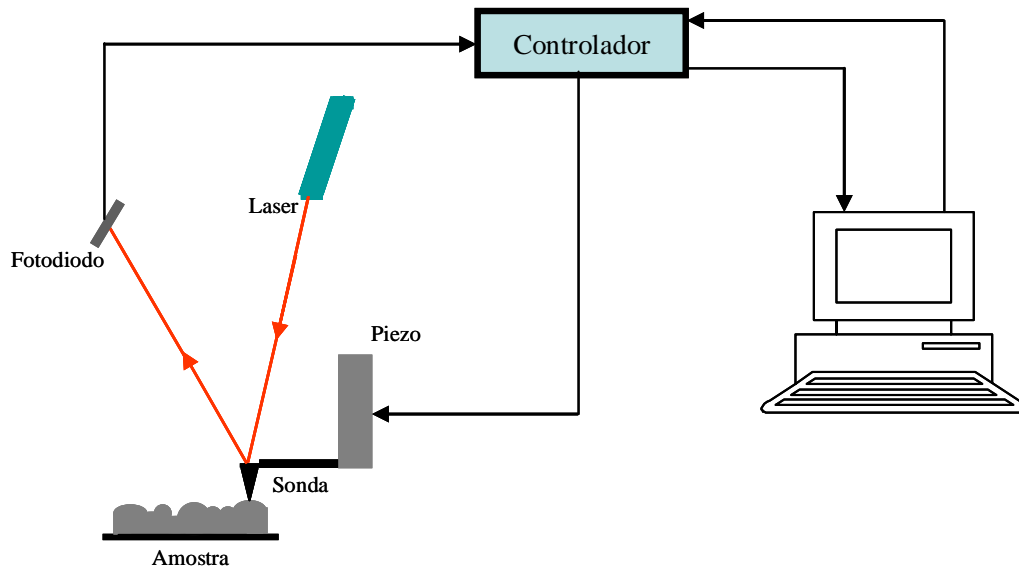


Figura III.10: Diagrama representativo do princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica.

A superfície da amostra é varrida pela ponta fixada ao *cantilever* e o movimento de varredura é realizado pelo *scanner* no qual o suporte do *cantilever* está fixado. O conjunto formado pela ponta e pelo *cantilever* é chamado de sonda. O *scanner* é composto por um tubo de cerâmica piezoelétrica, que sofre deformações nanométricas ao serem aplicados potenciais na ordem de Volts. O tubo piezoelétrico, ou piezo, é constituído de regiões distintas responsáveis por movimentar o tubo em três direções, correspondentes aos eixos (x,y,z), e respondem independentemente aos potenciais aplicados.

O movimento do tubo piezoelétrico é monitorado e controlado graças a uma unidade eletrônica, o controlador, que também é responsável pela interface entre microscópio, computador e usuário. É o controlador que aplica os potenciais nos piezos do scanner para que seja realizada a varredura (x,y) e o deslocamento vertical (z).

Para medir as deflexões do *cantilever* um feixe de laser é focalizado em sua extremidade (costas da ponta) e, refletido pelo mesmo, incide em um detector, o fotodiodo. O fotodiodo é um dispositivo dividido em quatro quadrantes capaz de converter sinais luminosos em sinais elétricos. São estes quatro quadrantes independentes que identificam a posição do laser incidente. Deste modo, a partir dos desvios sofridos pelo feixe é possível obter as variações no relevo da amostra e, conseqüentemente, a imagem tridimensional da superfície.

O AFM utilizado para a análise morfológica dos filmes de cobalto foi o modelo PicoScan do fabricante Molecular Imaging, existente no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies da UFSC.

III.4 Caracterização Magnética – Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometry*) é uma técnica empregada para a caracterização de materiais magnéticos [52]. Das medidas realizadas pelo magnetômetro de amostra vibrante (VSM) são obtidas curvas chamadas de ciclos de histerese. A partir destas curvas é possível obter informações acerca das propriedades magnéticas do material como o campo coercivo (H_c), a magnetização de saturação (M_s) e a magnetização remanente (M_r). Na Figura III.11 é apresentado um ciclo de histerese típico, onde estão representadas as propriedades magnéticas medidas.

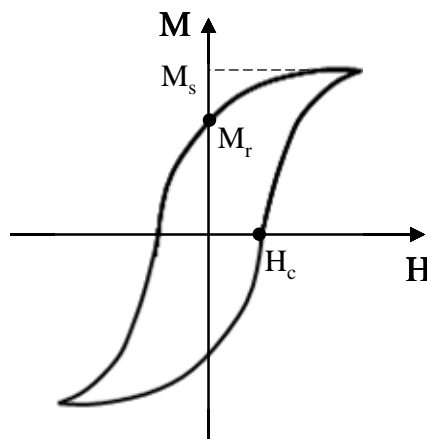


Figura III.11 Ciclo de histerese típico obtido pelo VSM com as grandezas medidas.

O princípio de funcionamento do VSM é baseado na medição da magnetização da amostra em função de um campo magnético externo aplicado. Na Figura III.12 está representado um VSM.

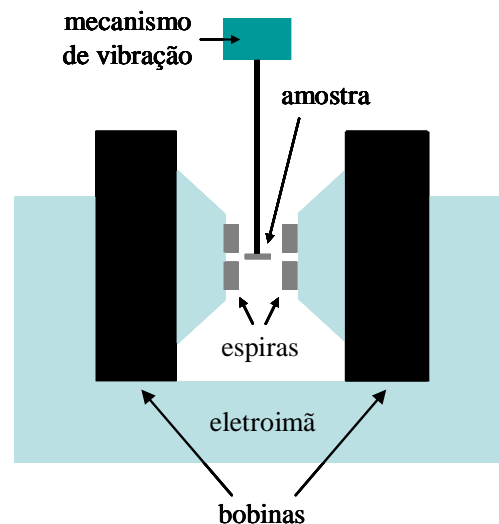


Figura III.12 Esquema de um VSM destacando seus principais componentes.

Para a aplicação de um campo magnético na amostra é empregado um eletroímã. O campo magnético aplicado pode ser paralelo ou perpendicular ao plano da amostra. A amostra, que está disposta entre espiras coletoras, vibra verticalmente com o auxílio de um mecanismo externo. Deste modo, a magnetização induzida na amostra resulta em uma variação no fluxo do campo magnético que passa pelas espiras, induzindo uma força eletromotriz. A força eletromotriz medida pelas espiras é proporcional à magnetização da amostra. Deste modo, o ciclo de histerese pode ser obtido através dos valores de magnetização da amostra em função dos valores de campo magnético aplicado.

IV. Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante a preparação e caracterização das camadas de cobalto eletrodepositado por foto-excitação em silício tipo p. Os resultados descrevem as etapas de eletrodeposição e as caracterizações elétrica, morfológica e magnética.

IV.1 Voltamogramas e Transientes de Corrente

As camadas de cobalto em silício (100) tipo p foram obtidas a partir de uma solução aquosa contendo 104 mM de sulfato de cobalto, $0,5\text{ M}$ de sulfato de sódio e $0,5\text{ M}$ de ácido bórico. Devido à reprodutibilidade dos resultados obtidos durante a etapa de eletrodeposição concluiu-se que a solução empregada era estável e, além disso, manteve o pH inalterado durante a realização dos experimentos.

Para que ocorra a formação de depósitos na superfície do silício tipo p é necessário que as correntes na célula eletroquímica sejam catódicas, favorecendo a reação de redução do cobalto. Deste modo, para propiciar as correntes necessárias na célula, uma lâmpada é empregada para a foto-excitação, como descrito na Seção III.1.4.

Para a determinação dos potenciais favoráveis para ocorrer a deposição de cobalto no substrato, foram realizados voltamogramas na solução. Na Figura IV.1 é apresentado um voltamograma obtido para esta solução à uma taxa de varredura de 20 mV/s , com o emprego de uma lâmpada incandescente de filamento de tungstênio com potência de 100 W .

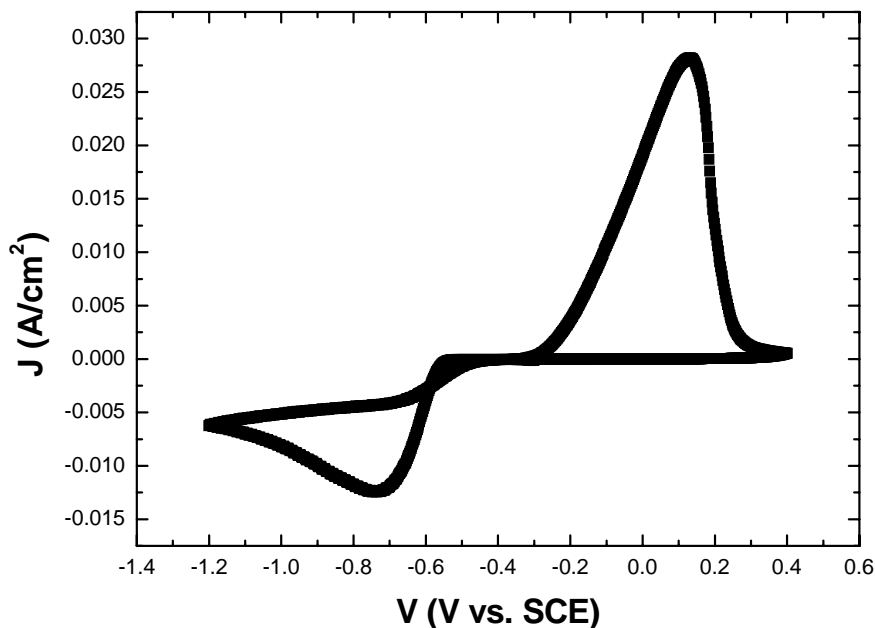


Figura IV.1 Voltamograma obtido para a solução de 104 mM de CoSO_4 , $0,5\text{ M}$ de Na_2SO_4 e $0,5\text{ M}$ de H_3BO_3 com o emprego de uma lâmpada de 100 W .

Observa-se na Figura IV.1 que o potencial de disparo que representa o início da redução dos íons de cobalto ocorre em aproximadamente $-0,5 V vs. SCE$. Sendo que para esta solução, sob foto-excitação, o pico de redução no voltamograma está bem definido, com um valor de aproximadamente $-0,75 V vs. SCE$. A partir do voltamograma anterior também é possível determinar o potencial que representa o início da remoção (oxidação) do cobalto, apresentando um valor aproximado de $-0,3 V vs. SCE$.

Como mencionado, no silício tipo p não é possível ocorrer a redução dos íons de cobalto sem a excitação dos elétrons para a banda de condução. Na Figura IV.2 está apresentado um voltamograma sem iluminação, comparado com o voltamograma obtido com iluminação.

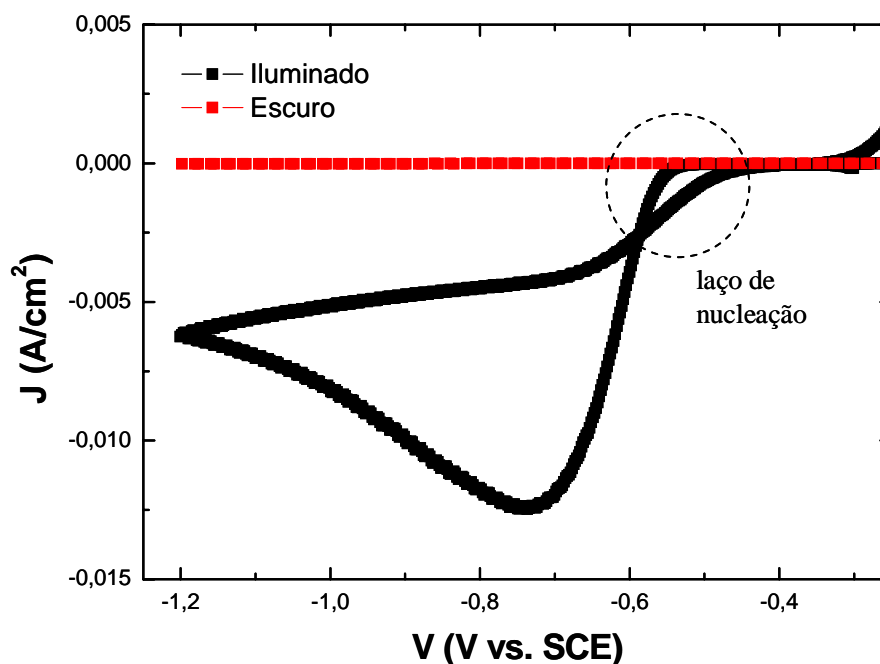


Figura IV.2 Voltamogramas obtidos para a solução contendo $104 mM$ de $CoSO_4$, $0,5 M$ de Na_2SO_4 e $0,5 M$ de H_3BO_3 com o luz (curva preta) e sem luz (curva vermelha).

Observa-se na Figura IV.2 que o voltamograma realizado sem o emprego de iluminação não apresenta valores de corrente significativos que possibilitem o processo de redução do cobalto. Já no voltamograma obtido com o emprego da lâmpada verifica-

se a presença de um laço de nucleação característico de reações de redução de metais em semicondutores.

A dependência da lâmpada para a realização das reações de oxi-redução do cobalto no silício tipo p pode ser observada na Figura IV.3, onde estão apresentados os voltamogramas para a mesma solução, porém com potências diferentes da lâmpada para as varreduras em potencial.

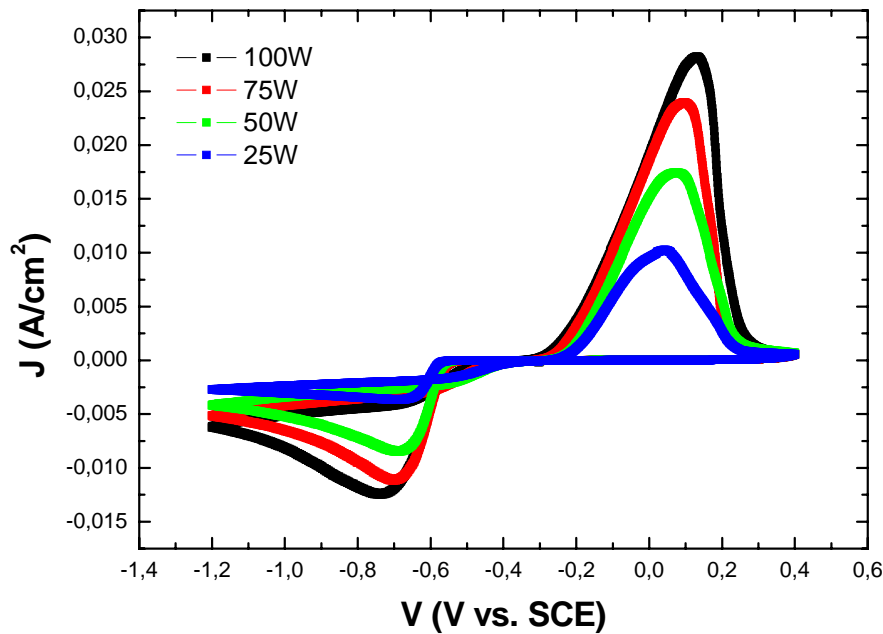


Figura IV.3 Voltamogramas obtidos para a solução contendo 104 mM de CoSO_4 , 0,5 M de Na_2SO_4 e 0,5 M de H_3BO_3 com o diferentes potências da lâmpada.

A Figura IV.3 mostra os voltamogramas obtidos com a variação da potência da lâmpada. Para o controle da potência da lâmpada foi utilizado um autotransformador. Observa-se que as densidades de corrente obtidas diminuem com a redução da potência da lâmpada.

O potencial escolhido para a deposição das camadas de cobalto foi determinado a partir do voltamograma com luz, com a potência da lâmpada em 100 W, através do seu pico de redução. Deste modo, o potencial empregado para a eletrodeposição do cobalto foi de $-0,8 \text{ V vs. SCE}$, por apresentar os filmes eletrodepositados com aparência metálica mais uniforme visualmente.

Na Figura IV.4 está apresentado um transiente obtido para a deposição potencioestática de cobalto em silício tipo p.

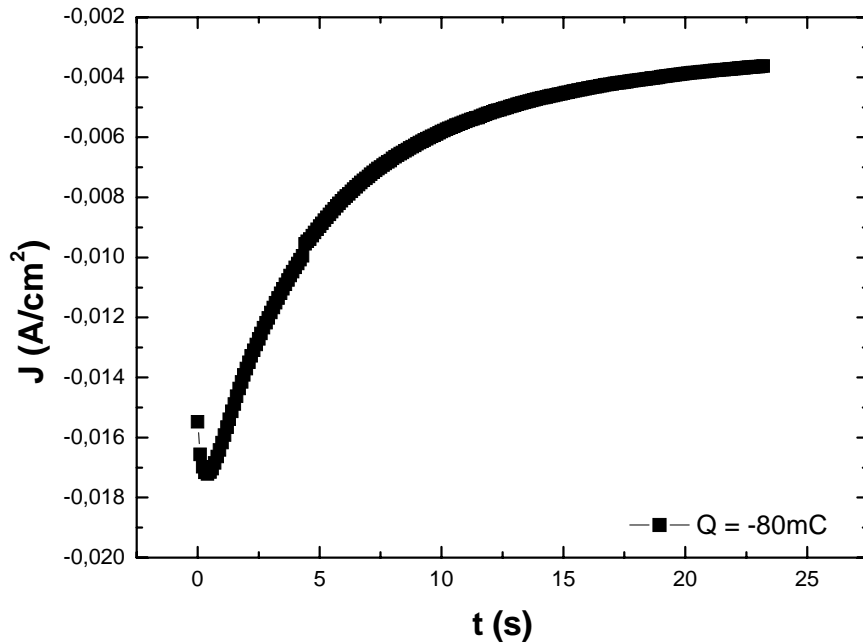


Figura IV.4 Transiente de corrente de uma deposição foto-excitada de cobalto em silício tipo p, a um potencial de $-0,8 V_{vs.SCE}$. A carga eletrodepositada foi de $-80 mC$.

A carga de cobalto eletrodepositado para o transiente de corrente apresentado na Figura IV.4 foi de $-80 mC$, para um potencial de deposição de $-0.8 V_{vs.SCE}$. O regime estacionário do transiente de corrente, ou seja, onde ocorre a saturação da corrente de deposição, apresentou valores de densidade de corrente de aproximadamente $-3 mA/cm^2$.

A Figura IV.5 a seguir mostra um transiente de corrente com potencial de deposição constante, porém com a variação da potência da lâmpada durante o regime estacionário do transiente.

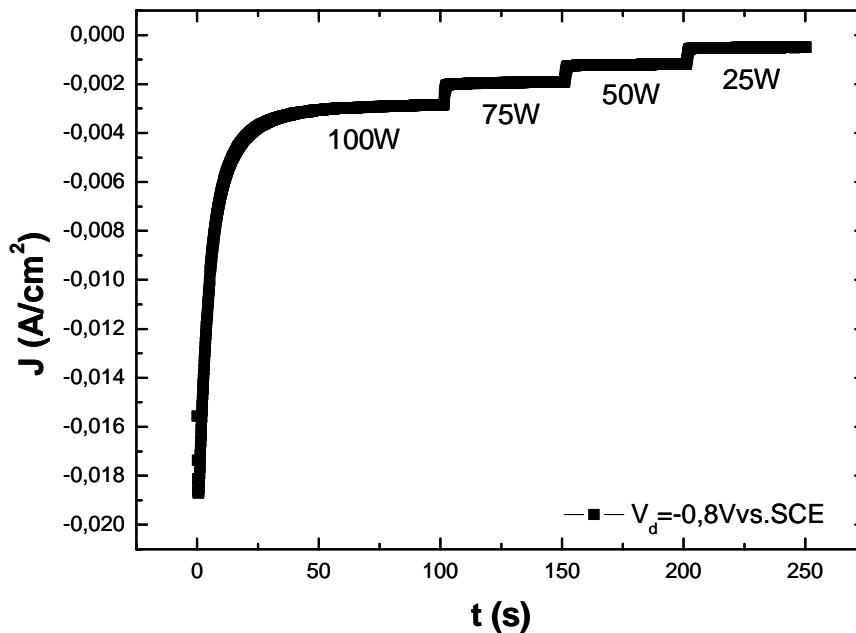


Figura IV.5 Transiente de corrente de uma deposição fotoexcitada de cobalto em silício tipo p, a um potencial de $-0,8 \text{ V vs. SCE}$. A potência da lâmpada foi variada. E a carga eletrodepositada foi de -300 mC .

O transiente apresentado na Figura IV.5 foi obtido para uma carga eletrodepositada de -300 mC a um potencial de -0.8 V vs. SCE com a variação da potência da lâmpada durante a deposição. Observa-se uma visível dependência da corrente no transiente em função da intensidade da lâmpada, que pode ser atribuída à quantidade de fótons que incide no silício, que diminui com a redução da potência, resultando em uma menor taxa de geração de pares elétron-buraco. Deste modo, o número de elétrons na superfície do silício para prover a redução do cobalto será menor. Com base nestas afirmações, a escolha da potência da lâmpada para a eletrodeposição foto-excitada pode ser justificada pela taxa de redução do cobalto, que será maior para potência de 100 W . Para esta potência a taxa de geração de pares elétron-buraco será maior e, deste modo, a corrente no regime estacionário também será maior, conduzindo a uma deposição de cobalto mais rápida.

As espessuras dos filmes de cobalto depositados podem ser determinadas a partir da Equação II.22, onde se supõe uma eficiência de 100% para o processo de eletrodeposição, como descrito na Seção II.2.7. Deste modo, de acordo com a carga

eletrodepositada, as espessuras nominais obtidas para os diferentes filmes depositados estão apresentadas na tabela a seguir:

Carga (mC)	Espessura (nm)
-40	27,5
-80	55,0
-120	82,5
-160	110
-200	138
-240	165

Tabela IV.1 Espessuras nominais para as diferentes cargas eletrodepositadas.

O potencial de deposição dos filmes de cobalto estudados neste trabalho foi de $-0.8 V$ vs. SCE , havendo variação somente da carga eletrodepositada, como apresentado na Tabela IV.1.

A eficiência do processo de eletrodeposição foto-excitada de cobalto em silício tipo p foi adotada como sendo de 100%. Esta suposição pôde ser feita com base nos voltamogramas realizados em silício tipo n e em silício tipo p, como apresentado na Figura IV.6.

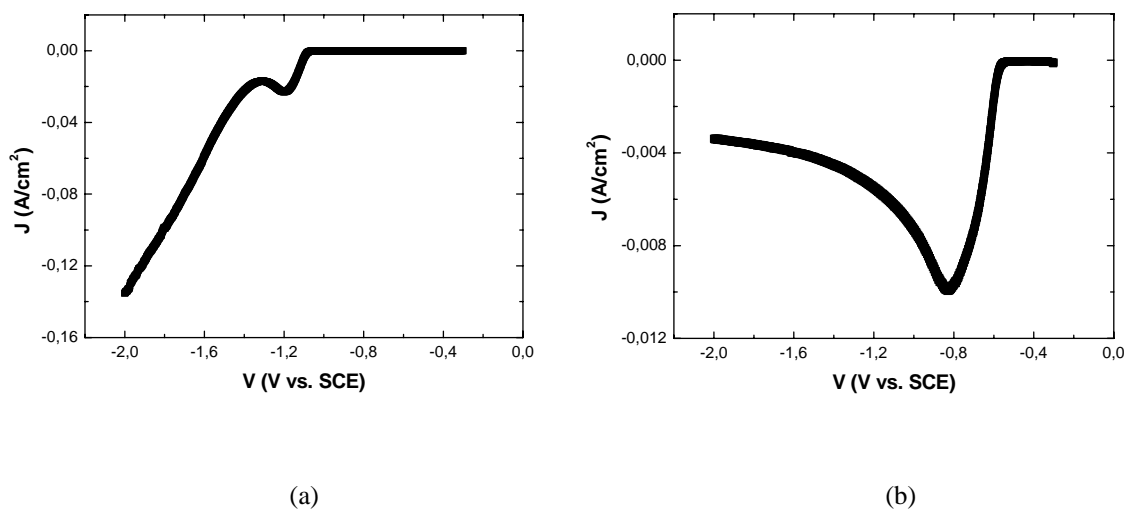


Figura IV.6 Voltamogramas da região catódica obtidos para o eletrólito contendo 104 mM de $CoSO_4$, 0,5 M de Na_2SO_4 e 0,5 M de H_3BO_3 realizados em silício tipo n (a) e silício tipo p (b).

Ambos os voltamogramas apresentados na Figura IV.6 foram obtidos para o eletrólito com 104 mM de sulfato de cobalto, $0,5\text{ M}$ de sulfato de sódio e $0,5\text{ M}$ de ácido bórico. A Figura IV.6(a) representa um voltamograma da região catódica realizado em silício tipo n, sem foto-excitação, onde nota-se a presença de um pico de redução em aproximadamente $-1,2\text{ V vs. SCE}$, porém, com o aumento do potencial negativo, observa-se um aumento da corrente (em módulo) provocado pela evolução de hidrogênio. A evolução de hidrogênio é uma reação que ocorre concomitantemente à deposição do material. O voltamograma apresentado na Figura IV.6(b) foi realizado mediante foto-excitação em silício tipo p, sendo que não se observa evolução de hidrogênio durante a varredura na região catódica. Deste modo, como descrito na Seção II.2.6, sendo a redução a única reação que ocorre no silício tipo p, considera-se que o processo de deposição tenha uma eficiência de 100%.

Camadas de cobalto com espessura nominal maior do que 165 nm não foram obtidas, pois o filme depositado tornava-se menos aderente ao substrato, conduzindo a um descolamento do depósito.

IV.2 Caracterização Elétrica

As camadas de cobalto eletrodepositado em silício tipo p caracterizam um contato metal/semicondutor, que é a base para a obtenção de diodos de barreira Schottky. A construção dos diodos a partir das camadas de Co/Si-p foi descrita na Seção III.2.1. Deste modo, é possível realizar as medidas elétricas para a caracterização destas camadas como um dispositivo eletrônico. Na Figura IV.7 está apresentada uma curva característica J/V típica, obtida para as camadas de cobalto eletrodepositado em silício tipo p. A curva da Figura IV.7 foi obtida para uma camada de cobalto com espessura nominal de 165 nm .

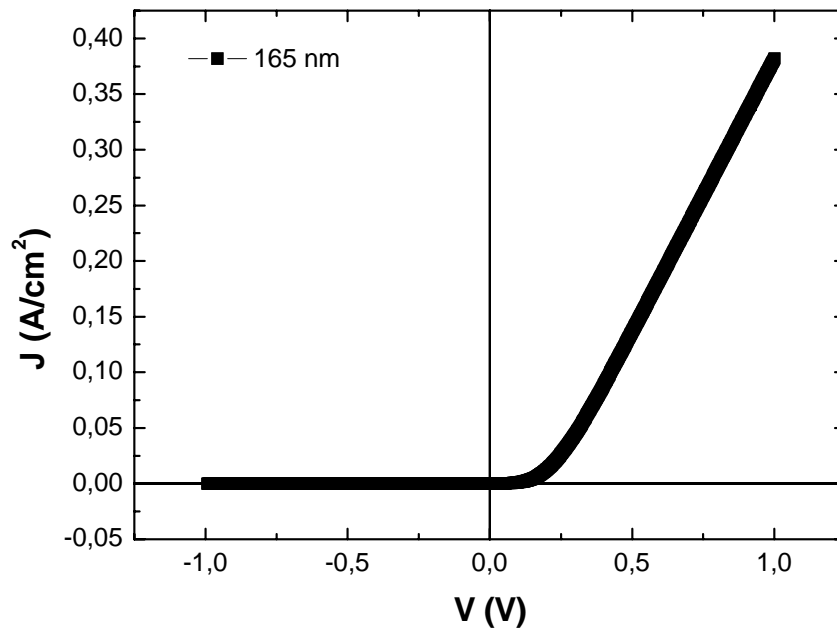


Figura IV.7 Curva característica J/V linear obtida para o diodo Co/Si-p com espessura nominal de 165 nm .

A curva apresentada na Figura IV.7 demonstra que as interfaces Co/Si-p apresentam um comportamento retificador, característico de um diodo. Além disso, observa-se que para os valores de tensão positiva a polarização do diodo é direta, sendo o comportamento esperado de junções Schottky formadas em semicondutores tipo p.

A seguir, na Figura IV.8, estão apresentadas as curvas características J/V lineares obtidas para os diodos Co/Si-p, mostrando a dependência das propriedades elétricas com a espessura das camadas de cobalto eletrodepositado.

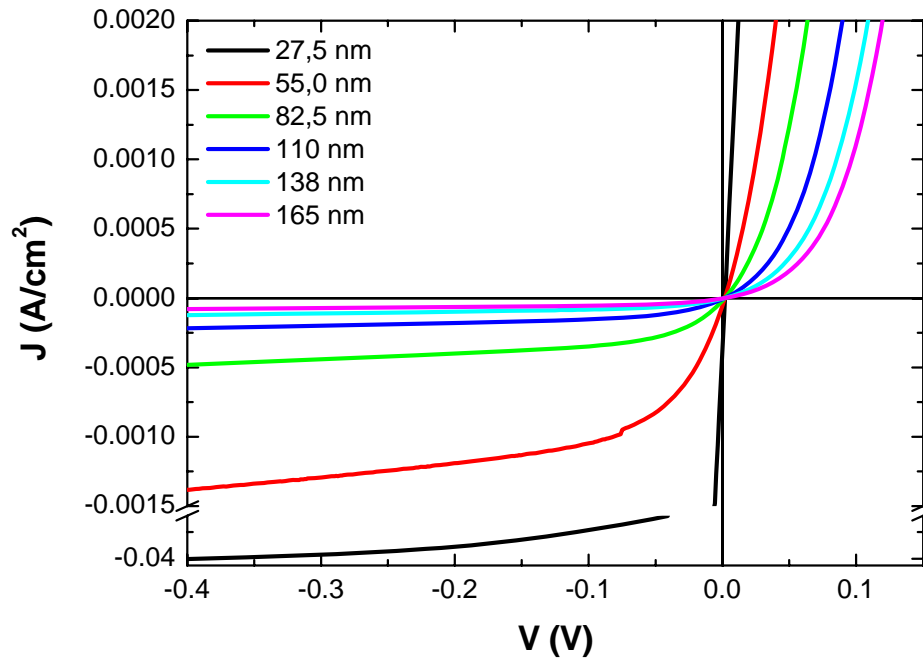


Figura IV.8 Curvas características J/V lineares obtidas para os diodos Co/Si-p com diferentes espessuras nominais.

Observa-se na Figura IV.8 que com o aumento da espessura ocorre a diminuição da corrente reversa e um aumento da tensão de disparo na região de polarização direta. A dependência da corrente reversa com a espessura do filme metálico foi observada por Ding *et al.* em diodos Schottky de PtSi/Si-n, preparados por evaporação [53].

Para a determinação da altura de barreira ϕ_b e do fator de idealidade n o ajuste deve ser realizado nas curvas características J/V na forma semi-logarítmica, como descrito na Seção III.2.2. Na Figura IV.9 estão apresentadas as curvas características J/V obtidas para as diferentes espessuras em escala semi-logarítmica para os valores de densidade de corrente (em módulo).

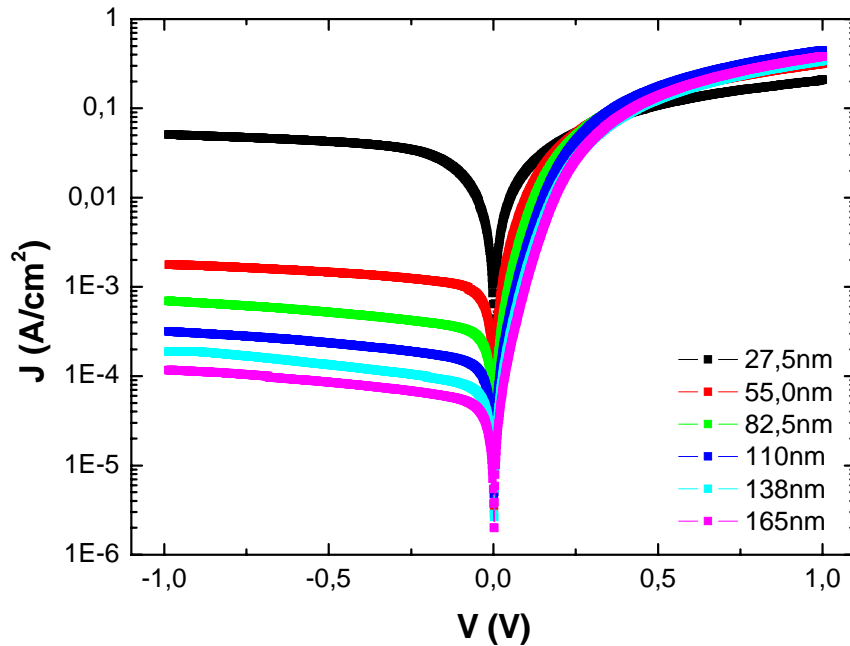


Figura IV.9 Curvas características J/V semi-log obtidas para os diodos Co/Si-p com diferentes espessuras de cobalto eletrodepositado.

Observa-se no gráfico da Figura IV.9, assim como nas curvas características J/V lineares, que a espessura das camadas de cobalto eletrodepositado influencia no valor das correntes reversas dos diodos Co/Si-p e, além disso, no valor das correntes diretas. Foi observado por Töyama *et al.* a dependência da corrente direta medida com a espessura das camadas de metal em diodos de Pt/Si-n preparados por evaporação [54]. Portanto, com o aumento da espessura as curvas características J/V aproximam-se do comportamento ideal para um diodo (como descrito na Seção II.1.6), com baixos valores para a corrente reversa e um comportamento linear para a corrente direta (para baixos valores de potencial).

A seguir, na Figura IV.10, estão apresentados os valores (em módulo) das densidades de corrente reversa e direta em função das espessuras dos filmes de cobalto eletrodepositados por foto-excitação em silício tipo p.

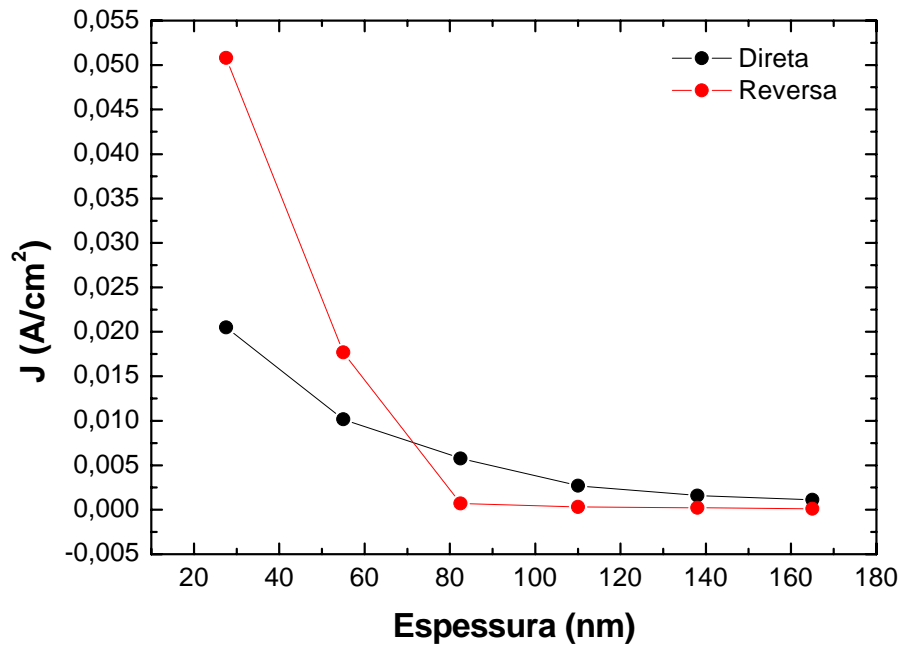


Figura IV.10 Valores em módulo das densidades de corrente reversa (pontos vermelhos) e direta (pontos pretos) em função das espessuras dos filmes de cobalto.

Os valores de densidade de corrente apresentados na Figura IV.10 foram medidos em função de um mesmo potencial, sendo $-1,0 V$ para a corrente reversa e $0,1 V$ para corrente direta. Ambas as correntes apresentam um comportamento semelhante, onde ocorre a diminuição dos valores em função da espessura, tendendo a um valor de corrente constante.

Na Figura IV.11 a seguir é realizado o ajuste de uma curva característica J/V semi-logarítmica obtida para a camada de cobalto com espessura nominal de $165 nm$. A curva é ajustada de acordo com a teoria da emissão termiônica pela Equação III.3.

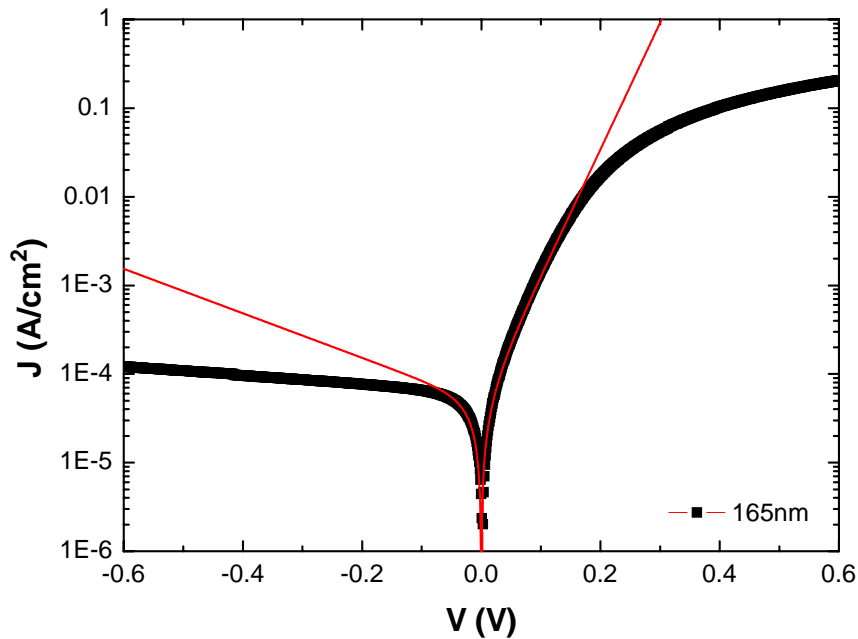


Figura IV.11 Curva característica J/V semi-log ajustada de acordo com a teoria da emissão termiônica.

Os desvios do ajuste, isto é, a reta ajustada não passar completamente por cima da curva característica, podem ser atribuídos ao surgimento de outros mecanismos de transporte de corrente que passam a dominar o comportamento da curva J/V . No entanto, os ajustes dos dados experimentais através da teoria da emissão termiônica são usualmente realizados para valores muito próximos de $0V$. Ahmetoglu *et al.* realizou ajustes somente da região de polarização direta da curva característica J/V para valores de potencial próximos de $0,2V$ [11]; enquanto que Muñoz realizou ajustes de toda a curva, porém para valores próximos de $0,1V$ na região de polarização direta [25].

Através do ajuste das curvas características J/V semi-logarítmicas obtém-se os valores para as alturas de barreira (ϕ_b) e os fatores de idealidade (n) dos diodos de Co/Si-p. No gráfico da Figura IV.12 estão representadas as alturas de barreira obtidas em função das espessuras nominais dos filmes de cobalto.

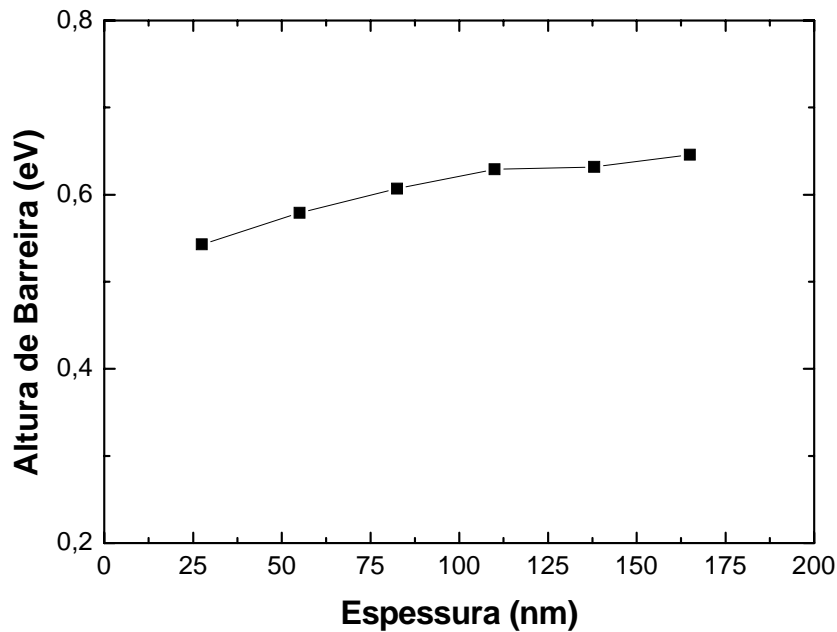


Figura IV.12 Alturas de barreira em função das espessuras nominais dos filmes de cobalto.

Na Figura IV.12 estão apresentados os valores experimentais obtidos para as alturas de barreira do diodo Co/Si-p, demonstrando que a altura de barreira decresce com a diminuição da espessura do filme de cobalto.

Na Tabela IV.2 estão apresentadas as alturas de barreiras e os fatores de idealidade para as diferentes espessuras nominais das camadas de cobalto depositado.

Espessura (nm)	Altura de Barreira (eV)	Fator de Idealidade
27,5	0,540	2,21
55,0	0,579	1,38
82,5	0,607	1,28
110	0,629	1,26
138	0,632	1,23
165	0,646	1,19

Tabela IV.2 Alturas de barreira e fatores de idealidade obtidos para as diferentes espessuras de cobalto eletrodepositado.

Através dos resultados apresentados na Tabela IV.2 é possível observar uma dependência da espessura nos valores obtidos para as alturas de barreira e para os fatores de idealidade. Com o aumento da espessura dos filmes de cobalto, a altura de barreira aumenta e o fator de idealidade diminui.

Os valores apresentados na Tabela IV.2 estão representados na forma de gráfico na Figura IV.13, onde os valores para os fatores de idealidade estão em função das espessuras nominais das camadas de cobalto.

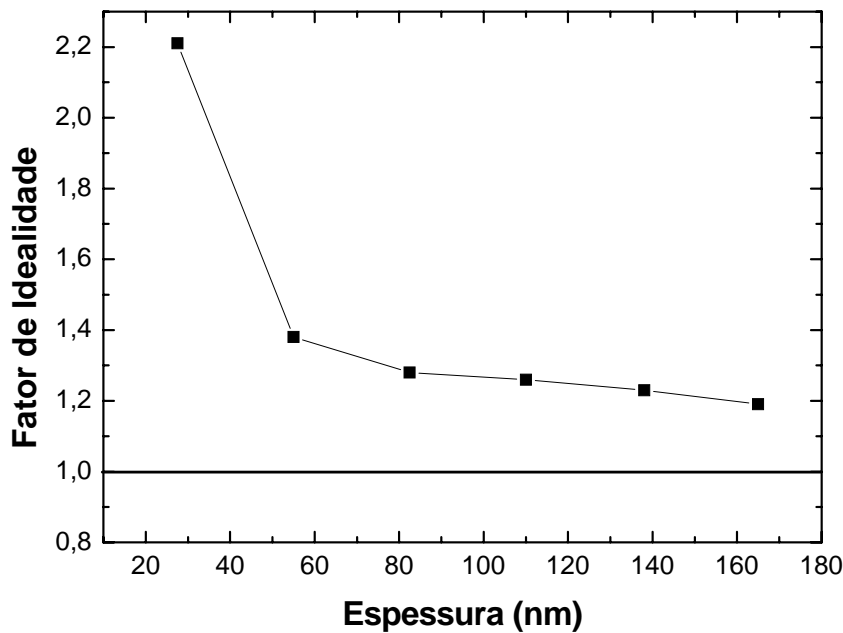


Figura IV.13 Fatores de idealidade em função das espessuras nominais das camadas de cobalto.

Na Figura IV.13 observa-se que os diodos Co/Si-p com maior espessura da camada de cobalto apresentam os menores valores de fator de idealidade. A linha reta no gráfico representa o valor do fator de idealidade para um diodo ideal descrito de acordo com a teoria da emissão termiônica ($n = 1$). Os diodos com espessura nominal de cobalto de $27,5 \text{ nm}$ apresentaram valores muito distintos para o fator de idealidade, pois nos diodos mais espessos se observa um comportamento linear com o aumento da espessura.

Outro método descrito anteriormente para determinação de parâmetros do diodo Schottky é a partir das curvas características C/V . No gráfico da Figura IV.14 a seguir

está apresentado o resultado obtido para a camada de cobalto com espessura nominal de 165 nm .

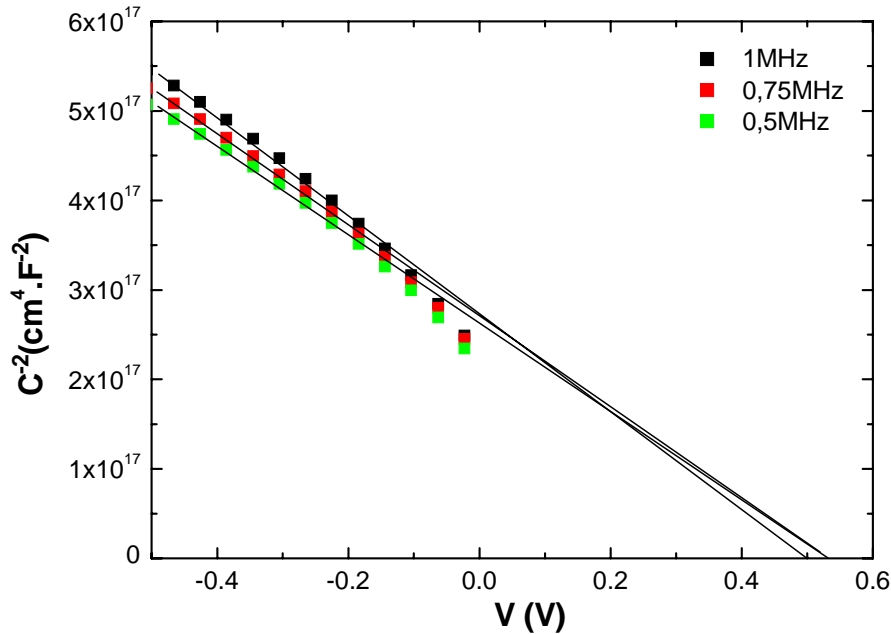


Figura IV.14 Curvas características C/V obtidas para diferentes frequências do diodo Co/Si-p com espessura nominal de 165 nm.

Estão apresentadas na Figura IV.14 três curvas obtidas para o mesmo diodo, porém com frequências diferentes. O valor da altura de barreira é obtido através da interceptação da reta no eixo das voltagens (V_I) e substituído na Equação III.5. No entanto, o resultado obtido difere para as frequências, sendo a altura de barreira menor para a maior frequência. Na Tabela IV.3 a seguir está mostrado o resultado das alturas de barreira obtido para a linearização apresentada na Figura IV.17.

Frequência (MHz)	Altura de Barreira (eV)
1,0	0,748
0,75	0,772
0,50	0,777

Tabela IV.3 Alturas de barreira para o diodo Co/Si-p com carga eletrodepositada de -240 mC obtidas para diferentes frequências.

Os diferentes valores da altura de barreira obtidos para um mesmo diodo em função de diferentes frequências são atribuídos aos estados eletrônicos de interface. De acordo com Tugluoglu *et al.*, em medidas realizadas a frequências mais baixas, os estados de interface tendem a seguir o sinal alternado de corrente, enquanto que para frequências mais altas estes estados permanecem inalterados. Isto sugere uma contribuição dos estados de interface na capacitância do diodo Schottky [55].

Deste modo, serão apresentados os resultados da altura de barreira dos diodos Co/Si-p para a frequência de 1,0 MHz, que apresenta o menor valor. Na Tabela IV.4 estão apresentados os valores obtidos para os diodos de diferentes espessuras.

Espessura (nm)	Altura de Barreira (eV)
27,5	–
55,0	0,607
82,5	0,654
110	0,708
138	0,733
165	0,748

Tabela IV.4 Alturas de barreira obtidas para as diferentes espessuras de cobalto eletrodepositado para a frequência de 1,0 MHz.

Os valores de altura de barreira obtidos através da curva característica C/V seguem a mesma tendência daqueles obtidos pelas curvas J/V , na qual, para maiores espessuras a altura de barreira é maior. No entanto, observa-se que não há valor de ϕ_b para a espessura nominal de cobalto de 27,5 nm, que pode ser atribuído ao comportamento praticamente ôhmico desta estrutura. Isto pode ser confirmado através das curvas características C/V obtidas para o diodo Co/Si-p com espessura de 27,5 nm, como apresentado na Figura IV.15.

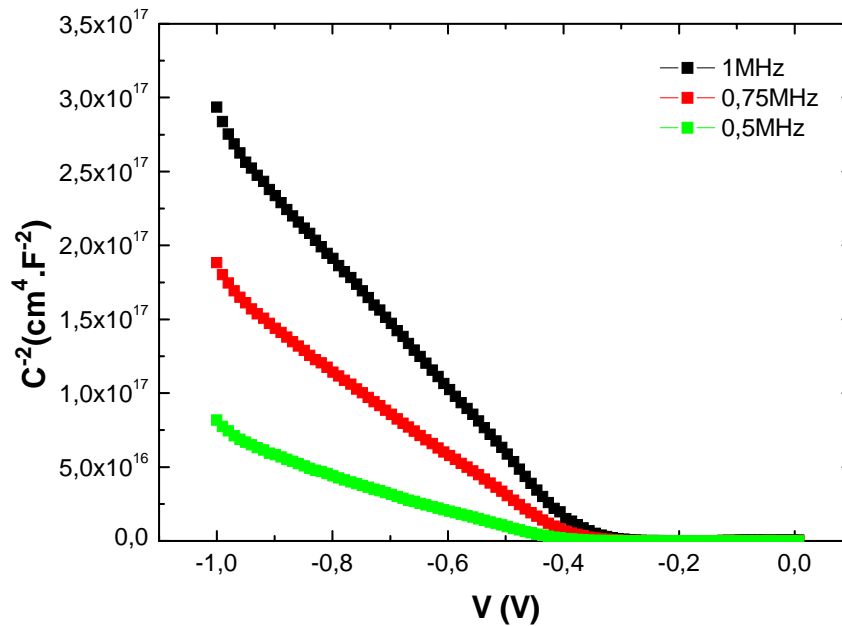


Figura IV.15 Curvas características C/V obtidas para o diodo Co/Si-p com espessura de 27,5 nm.

As curvas apresentadas na Figura IV.15, quando extrapoladas, interceptam o eixo negativo das voltagens, de modo que este não é o comportamento esperado para um diodo Schottky construído em silício tipo p, como descrito na Seção III.2.3.

Na Tabela IV.5 são apresentados os resultados das alturas de barreira obtidos através dos dois diferentes métodos, ou seja, a partir das curvas características J/V e C/V para as diferentes espessuras.

Espessura (nm)	Altura de Barreira (eV) (Método J/V)	Altura de Barreira (eV) (Método C/V)
27,5	0,540	–
55,0	0,579	0,607
82,5	0,607	0,654
110	0,629	0,708
138	0,632	0,733
165	0,646	0,748

Tabela IV.5 Alturas de barreira obtidas através dos métodos J/V e C/V para as diferentes espessuras de cobalto eletrodepositado.

Em diodos ideais, os resultados obtidos para as alturas de barreira através dos métodos C/V e J/V devem ser semelhantes. Porém, a discrepância observada entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos pode ser atribuída às possíveis inhomogeneidades ou defeitos na interface formada entre o metal e o semicondutor [15].

Estes defeitos interferem no comportamento das medidas J/V porque atuam como centros de recombinação de portadores. As medidas C/V são menos suscetíveis à presença dos defeitos, porém, ainda assim, sofrem alterações na largura da camada de depleção e, conseqüentemente, no potencial de interceptação V_I [56]. Deste modo, de acordo com a previsão teórica proposta por Freeouf *et al.* [57], os resultados obtidos para as alturas de barreira obedecem $\phi_b(C/V) > \phi_b(J/V)$. Resultados diferentes obtidos pelos dois métodos foram observados em diodos Co/GaAs por Waldrop, onde a diferença entre os valores era de $0,1 eV$ [32].

De acordo com a Lei de Mott-Schottky (Equação II.2) é possível obter uma aproximação teórica para o valor da altura de barreira Schottky dos diodos construídos a partir de camadas de cobalto em silício tipo p. Tomando os valores da energia do *gap* do silício ($E_g = 1,12 eV$), a função trabalho do cobalto ($\phi_{Co} = 4,40 eV$) [59] e a afinidade eletrônica do silício $\chi_{Si} = 4,05 eV$ [7], o valor da altura de barreira obtido para o diodo Co/Si-p é de $0,77 eV$. Dos resultados obtidos experimentalmente através dos métodos J/V e C/V para as alturas de barreira ϕ_b dos diodos Co/Si-p, os valores mais próximos da aproximação pela Lei de Mott-Schottky foram obtidos para as camadas de cobalto com espessura nominal de $165 nm$, como pode ser observado na Tabela IV.5.

As propriedades elétricas dos diodos também foram analisadas através de simulações computacionais para a comparação com os resultados obtidos experimentalmente. Para verificação do comportamento das alturas de barreira em função dos fatores de idealidade dos diodos, estão apresentadas na Figura IV.16 simulações das curvas características J/V através da teoria da emissão termiônica, realizadas utilizando o programa computacional Origin [58]. Nos gráficos da Figura IV.16 são mostradas as curvas características J/V lineares para as alturas de barreira de $0,55 eV$ e $0,65 eV$ com diferentes fatores de idealidade.

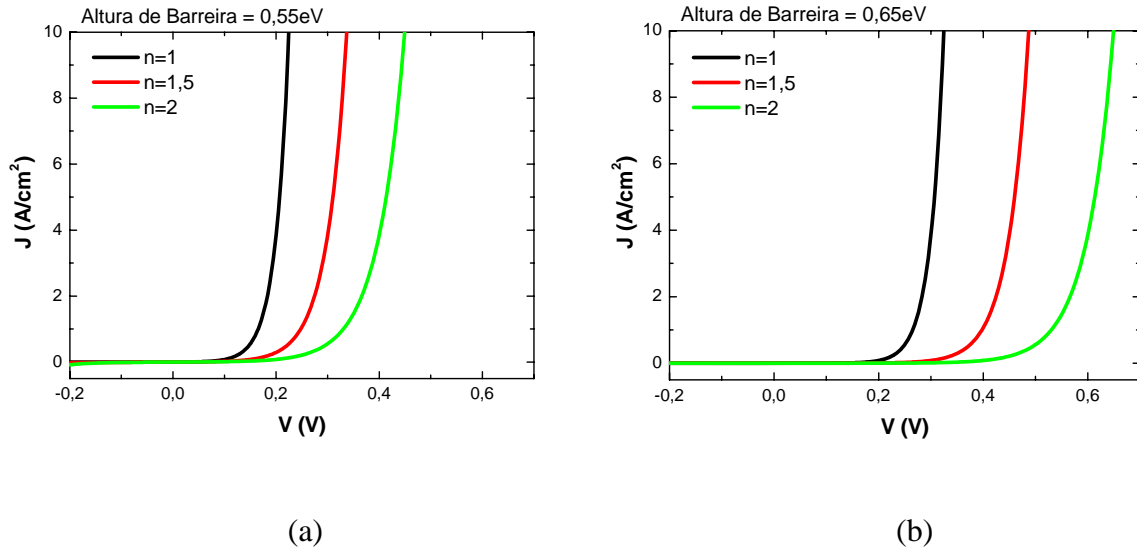


Figura IV.16 Simulações das curvas características J/V lineares para alturas de barreira de (a) 0,55 eV e (b) 0,65 eV com diferentes fatores de idealidade.

Observa-se nos gráficos da Figura IV.16 que conforme ocorre o aumento do fator de idealidade há um deslocamento para a direita da curva característica, resultando em uma tensão de disparo maior para o dispositivo. Outra comparação que pode ser feita está representada na Figura IV.17 a seguir, onde, para um fator de idealidade igual a 1, estão apresentadas curvas características de diferentes alturas de barreira.

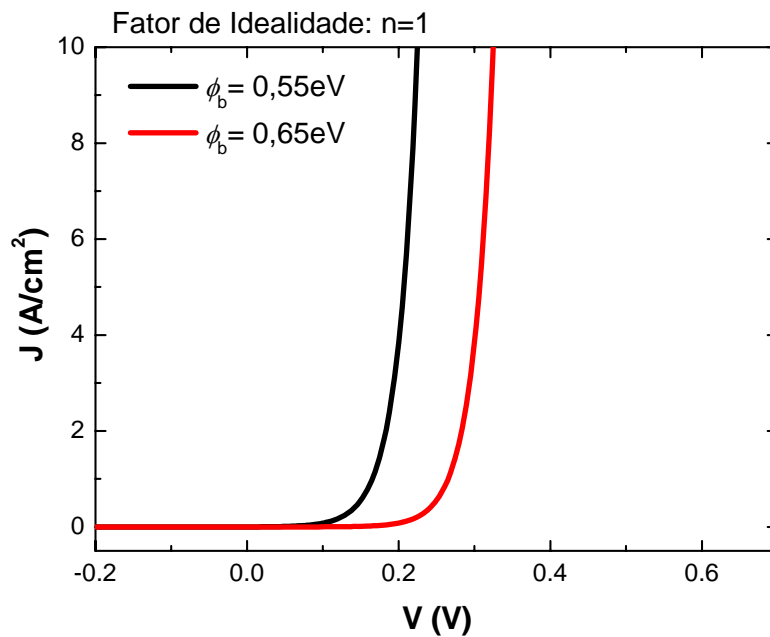


Figura IV.17 Simulações das curvas características J/V lineares para diodos com $n=1$ e diferentes alturas de barreira.

Através do gráfico observa-se que a tensão de disparo do diodo também depende da altura de barreira. Para diodos ideais, com $n=1$, a tensão de disparo será menor naquele que tiver a menor altura de barreira. Deste modo, diodos com menor altura de barreira representam dispositivos mais rápidos quando há a inversão de polarização.

Outro resultado das simulações das curvas característica J/V pode ser obtido da sua representação semi-logarítmica. Nos gráficos da Figura IV.18 a seguir estão representadas as curvas características obtidas para as alturas de barreira de $0,55\text{ eV}$ e $0,65\text{ eV}$ com diferentes fatores de idealidade.

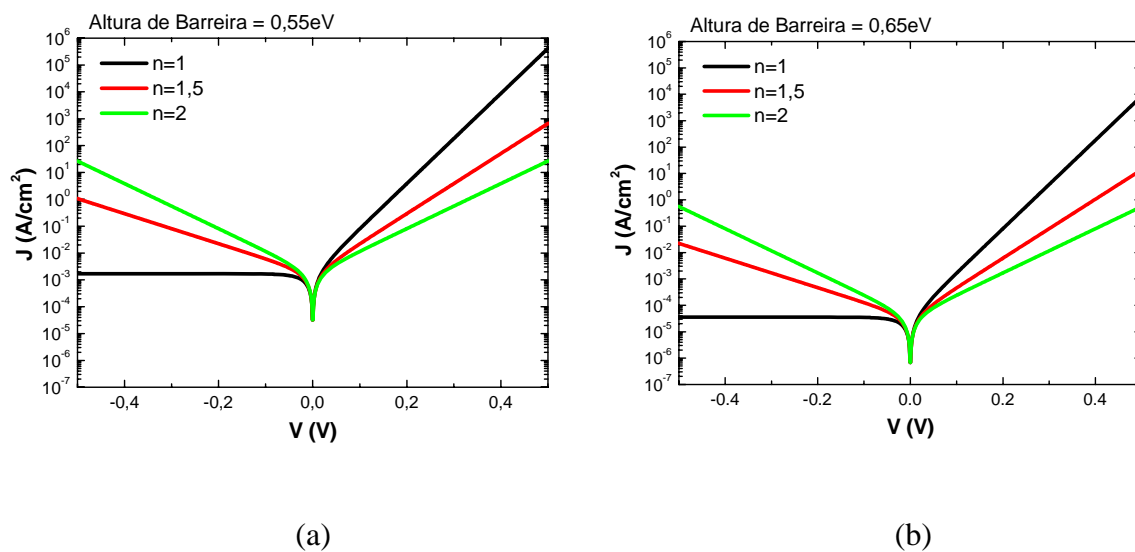


Figura IV.18 Simulações das curvas características J/V semi-log para alturas de barreira de (a) $0,55\text{ eV}$ e (b) $0,65\text{ eV}$ com diferentes fatores de idealidade.

Em ambos os gráficos da Figura IV.18 observa-se a dependência das correntes reversa e direta em função do fator de idealidade. Conforme ocorre o aumento do fator de idealidade, a corrente reversa aumenta e a corrente direta diminui. Este comportamento pode ser atribuído a um caráter ôhmico que os diodos com maior fator de idealidade apresentam, já que as correntes reversa e direta passam a ser de mesma magnitude para um fator de idealidade igual a 2.

A influência da altura de barreira, para diodos com fator de idealidade igual a 1, pode ainda ser observada na Figura IV.19 a seguir, onde estão apresentadas as simulações para diodos ideais com alturas de barreira iguais a $0,55\text{ eV}$ e $0,65\text{ eV}$.

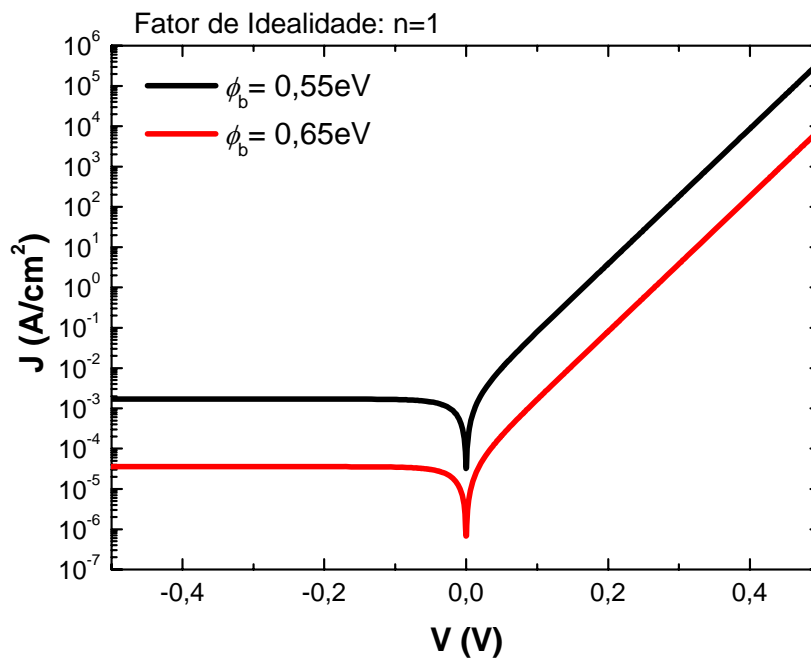


Figura IV.19 Simulações das curvas características J/V semi-log para diodos com $n=1$ e diferentes alturas de barreira.

Pode ser observado no gráfico da Figura IV.19 que para diodos com maior altura de barreira a corrente reversa é menor, porém há uma diminuição na magnitude da corrente direta.

O comportamento das curvas características J/V obtidas experimentalmente apresentadas na Figura IV.9 pode ser confirmado através de uma simulação, onde são utilizados os mesmos valores das alturas de barreira e dos fatores de idealidade. Na Figura IV.20 a seguir estão apresentadas as simulações para os diodos Co/Si-p com espessuras nominais de $27,5\text{ nm}$ e 165 nm , onde são utilizados seus respectivos valores experimentais de altura de barreira e fator de idealidade.

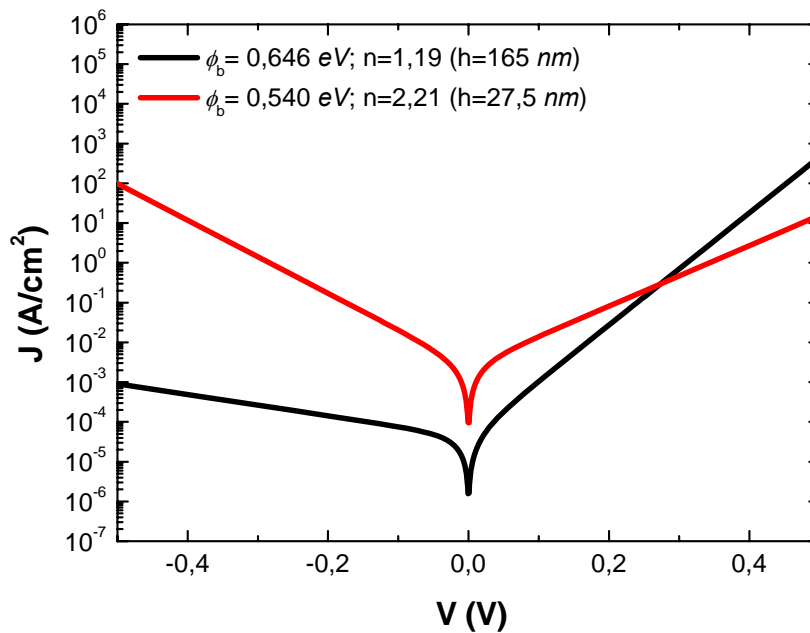


Figura IV.20 Simulações das curvas características J/V semi-log para os diodos de Co/Si-p com espessuras nominais de 165 nm (curva preta) e 27,5 nm (curva vermelha).

O resultado obtido através da simulação da Figura IV.20 está de acordo com o resultado experimental, onde, com o aumento da espessura, ocorre a diminuição da corrente reversa. Além disso, o comportamento observado para a corrente direta é semelhante, sendo que para valores de potencial próximos de 0 V a corrente é menor nos diodos mais espessos e, além disso, ocorre um cruzamento destas correntes com o aumento do potencial.

Como apresentado nas Figuras IV.8 e IV.9, onde estão representadas as curvas características J/V lineares e semi-logarítmicas, respectivamente, existe uma dependência das correntes reversa e direta com a espessura do material eletrodepositado. Observa-se que com o aumento da espessura as correntes diminuem (Figura IV.10). Além disso, outro parâmetro dos diodos depende da espessura do metal, a altura de barreira. Os resultados obtidos através do ajuste das curvas características J/V dos diodos Co/Si-p mostram que com o aumento da espessura a altura de barreira aumenta. Resultados semelhantes foram obtidos por Ding *et al.* em diodos PtSi/Si-n [53] e por Tōyama *et al.* em diodos Pt/Si-n [60], porém as explicações dadas pelos autores para o fenômeno diferem entre si.

De acordo com Ding *et al.*, a variação da espessura do metal promove uma mudança na função trabalho do metal, sendo que com o aumento da espessura a função trabalho será maior. Além disso, o aumento da função trabalho resulta em um aumento da altura de barreira, que pode ser confirmado através da Lei de Mott-Schottky (Equação II.2). Outra consideração relatada por Ding *et al.* é que com a diminuição da espessura do metal a altura de barreira será menor e, deste modo, a injeção de portadores por tunelamento através da barreira é favorecida, conferindo à estrutura um caráter ôhmico.

A outra explicação, proposta por Töyama *et al.*, sugere que a altura de barreira dos diodos depende da espessura do metal devido à variação da constante de Richardson (A^{**}). De acordo com o autor, apesar da constante de Richardson ser definida somente pelo material semiconductor, resultados experimentais apontam para contatos metal/Si foram obtidos diferentes valores para A^{**} em função da espessura do filme depositado. Deste modo, a variação da constante de Richardson com a espessura do metal interfere sensivelmente nas propriedades elétricas da interface metal/semiconductor.

Um resultado que não foi esclarecido neste trabalho é a dependência do fator de idealidade n com a espessura do filme depositado. Apesar de alguns autores [2, 61, 62] relatarem a dependência do fator de idealidade com a altura de barreira, não existem referências que apresentem resultados sobre a dependência do fator de idealidade com a espessura do metal depositado.

Outra consideração importante que pode ser feita acerca dos resultados obtidos das curvas características J/V é sobre a influência da cola prata nas medidas dos diodos Co/Si-p. Pelo fato de a cola prata ser líquida, pode ser sugerido que ela possa se difundir através dos filmes menos espessos de cobalto eletrodepositado e entrar em contato com o silício. Caso isto ocorra, a cola prata em contato com o silício forma uma barreira Schottky, já que a cola prata é composta por um metal. Medidas de curvas características J/V de interfaces formadas por cola prata sobre silício tipo p foram obtidas e estão apresentadas na Figura IV.21.

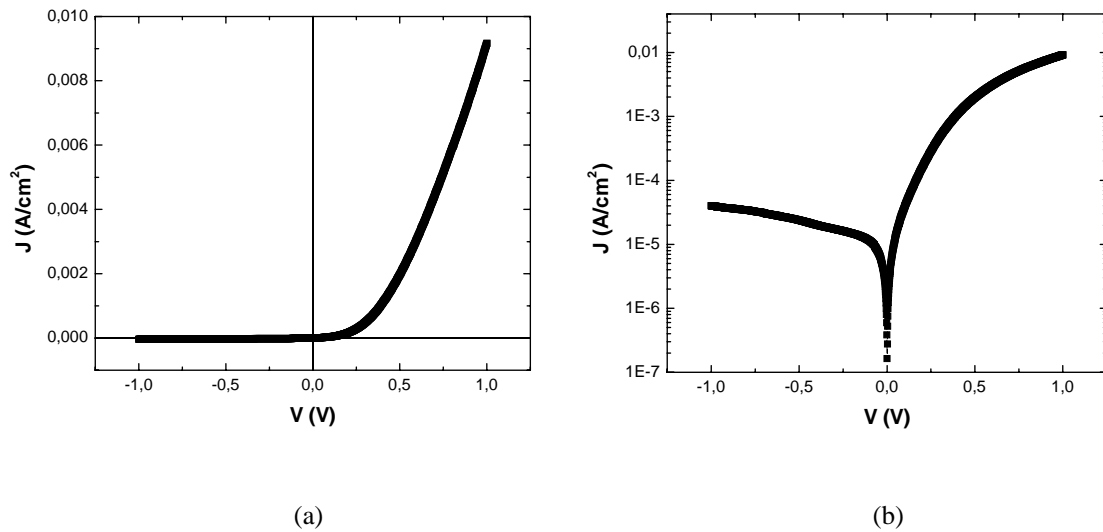


Figura IV.21 Curvas características J/V obtidas para um contato formado entre cola prata e silício tipo p nas formas linear (a) e semi-logarítmica (b).

Observa-se na Figura IV.21 que o contato entre cola prata e silício tipo p apresenta um comportamento retificador, típico de um diodo. De acordo com estes resultados foi descartada qualquer influência da cola prata nas medidas dos diodos Co/Si-p devido à magnitude das correntes. Na Figura IV.21(a) observa-se que a corrente direta medida para um potencial de $1,0 V$ é menor que a corrente direta obtida para os diodos Co/Si-p; enquanto que a Figura IV.21(b) apresenta um valor para a corrente reversa medida a um potencial de $-1,0 V$ menor que a corrente reversa obtida para o filme de $27,5 nm$.

IV.3 Caracterização Morfológica

A análise morfológica da superfície dos depósitos de cobalto foi realizada através de medidas de microscopia de força atômica. Os filmes de cobalto analisados foram preparados a partir do eletrólito contendo $104 mM$ de sulfato de cobalto, $0,5 M$ de sulfato de sódio e $0,5 M$ de ácido bórico. A rugosidade média superficial dos filmes foi obtida através do programa computacional do próprio microscópio.

As imagens a seguir foram obtidas para uma camada de cobalto eletrodepositado a um potencial de $-0.8 V$ vs. SCE com espessura nominal de $138 nm$. Na Figura IV.22(a) está apresentada uma imagem bidimensional com área de $4 \mu m^2$ para o filme de cobalto, enquanto que a Figura IV.22(b) mostra a mesma região em uma representação tridimensional. Já a Figura IV.22(c) apresenta uma curva de perfil obtida para a região traçada na imagem bidimensional, representando as alturas da topologia superficial dos depósitos.

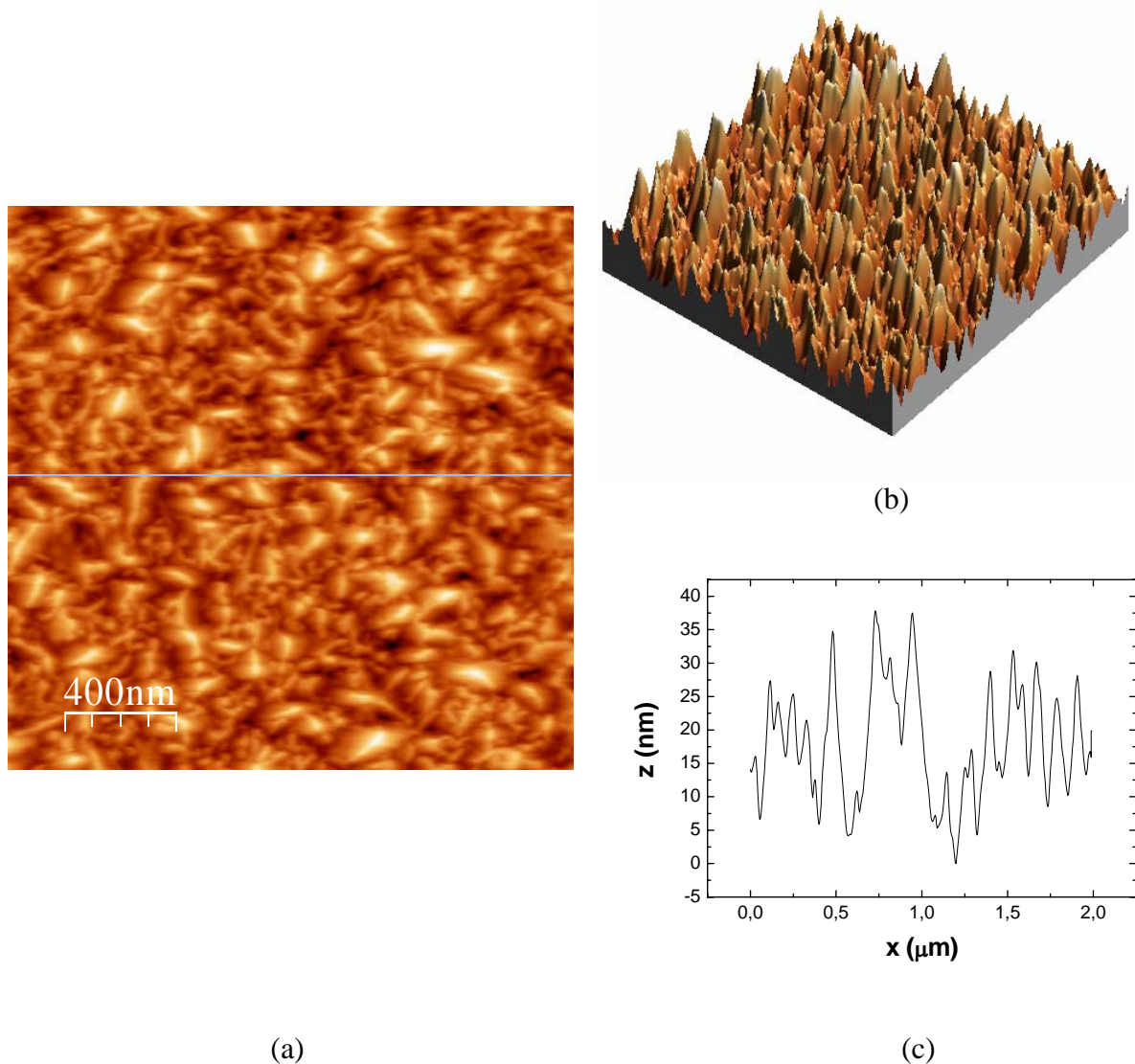


Figura IV.22: Imagens de AFM com área de $4 \mu m^2$ obtidas para o filme de cobalto em silício tipo p: (a) Bidimensional e (b) Tridimensional. (c) Curva de perfil das alturas da topologia superficial dos depósitos obtida a partir da linha traçada na imagem bidimensional.

Para a superfície da amostra com espessura de 138 nm , apresentada na Figura IV.22, o cálculo da rugosidade média quadrática fornece um valor de $8,8 \text{ nm}$. Na Figura IV.23 estão apresentadas as rugosidades médias quadráticas das superfícies em função das espessuras das camadas de cobalto.

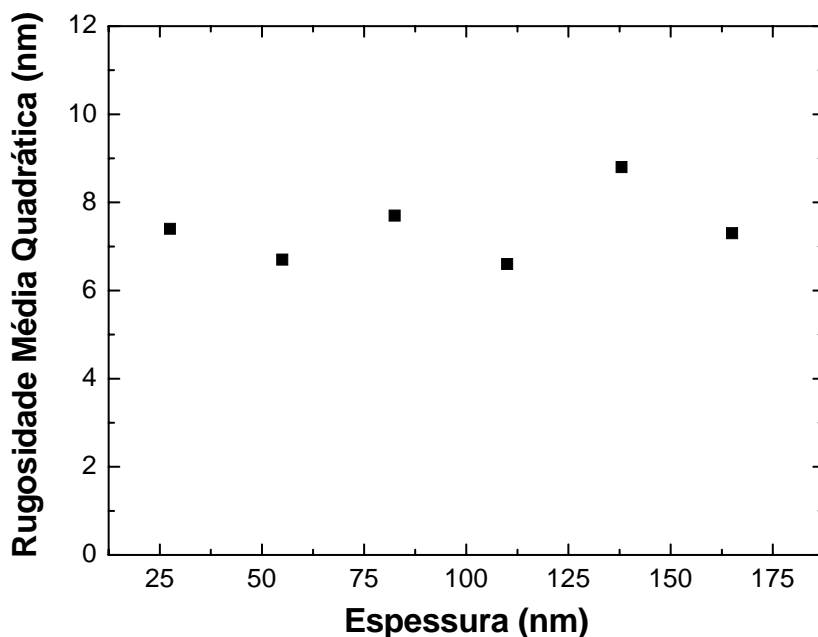


Figura IV.23 Rugosidade média quadrática da superfície dos filmes de cobalto eletrodepositado em função da espessura nominal.

Na Figura IV.23 observa-se que a rugosidade média quadrática obtida para as amostras de diferentes espessuras variou pouco, com valores entre $6,6$ e $8,8 \text{ nm}$, não apresentando uma tendência de evolução da rugosidade com o aumento da espessura.

As imagens obtidas para as amostras de cobalto eletrodepositado apresentaram uma estrutura mista, formada por grãos arredondados e grãos alongados. Resultados semelhantes em filmes de cobalto foram obtidos por Matsushima *et al.* [63] a partir de parâmetros de eletrodeposição muito diferentes, sendo que a caracterização da superfície foi realizada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

IV.4 Caracterização Magnética

Medidas de VSM foram realizadas nas amostras eletrodepositadas a partir da solução de 104 mM de sulfato de cobalto, 0,5 M de sulfato de sódio e 0,5 M de ácido bórico, com o objetivo de investigar o comportamento magnético das mesmas. Foi medida a magnetização das amostras mediante a aplicação de campos magnéticos externos fornecendo, deste modo, as curvas de histerese para as diferentes espessuras. Os campos magnéticos aplicados durante as medidas eram paralelos ao plano da amostra. Na Figura IV.24 estão apresentadas duas curvas de histerese obtidas para as espessuras nominais de 55nm e 110nm.

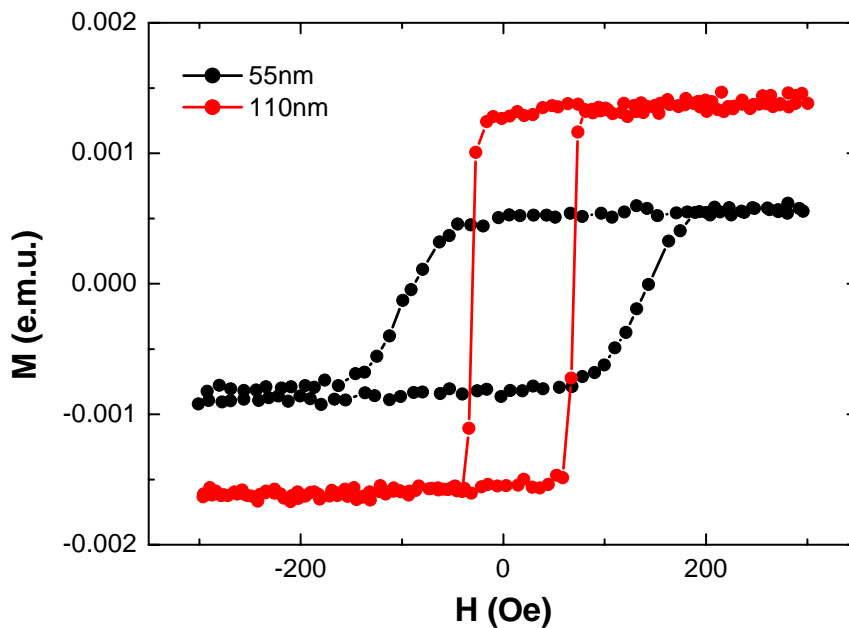


Figura IV.24 Curvas de histerese obtidas para as amostras com espessuras nominais de 55 nm (curva preta) e 110 nm (curva vermelha).

A Figura IV.24 compara as curvas de histerese de duas amostras de diferentes espessuras com o objetivo de mostrar a dependência do campo coercivo (H_c) e da magnetização de saturação (M_s) em função da espessura do filme de cobalto depositado. Observa-se que para a curva de histerese correspondente ao filme menos espesso o

“laço” é mais largo, resultando em um valor de campo coercivo maior; enquanto que a magnetização de saturação desta amostra é menor.

No gráfico da Figura IV.25 estão apresentados os resultados da magnetização de saturação para as amostras de cobalto eletrodepositado com diferentes espessuras nominais.

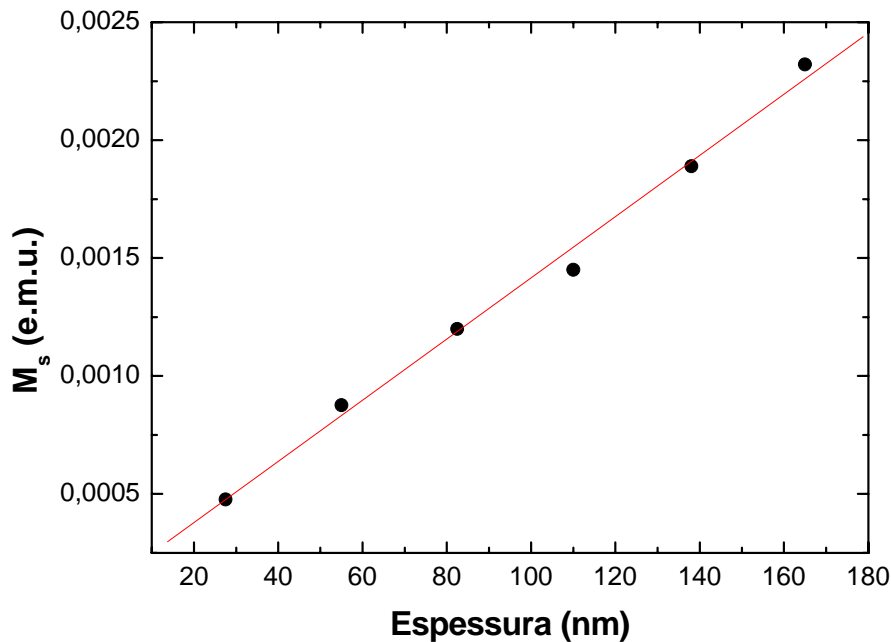


Figura IV.25 Valores de magnetização de saturação obtidos para os filmes de cobalto em função de suas espessuras nominais.

Observa-se um comportamento linear para o gráfico, onde a magnetização de saturação é maior para os filmes de cobalto mais espessos. Deste modo, este resultado concorda com o comportamento linear da carga eletrodepositada com o tempo de deposição, pois, de acordo com a Equação II.22, a espessura aumenta linearmente com a carga.

No gráfico da Figura IV.26 estão apresentados os campos coercivos obtidos para os filmes de cobalto em função das diferentes espessuras nominais dos filmes.

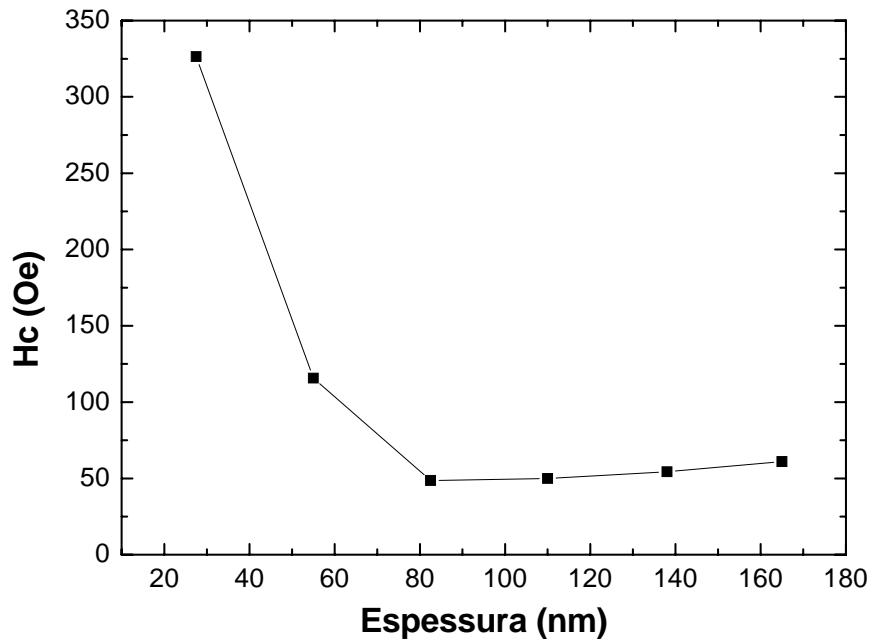


Figura IV.26 Valores de campo coercivo obtidos para os filmes de cobalto em função de suas espessuras nominais.

A partir dos resultados apresentados na Figura IV.26 é possível observar que o campo coercivo dos filmes de cobalto eletrodepositado decresce com o aumento da espessura. O campo coercivo representa o campo magnético necessário para inverter a magnetização de um material, deste modo, os filmes com menor espessura são materiais mais “duros” que os filmes com maior espessura, pois requerem um campo magnético mais intenso. Os resultados para os campos coercivos das amostras de cobalto em silício tipo p apresentam a mesma tendência que os filmes de cobalto eletrodepositados em silício tipo n obtidos por Munford *et al.* [23].

V. Conclusões

A eletrodeposição foto-excitada de cobalto sobre substratos de silício tipo p, a partir de uma solução aquosa contendo 104 mM de sulfato de cobalto, $0,5 \text{ M}$ de sulfato de sódio e $0,5 \text{ M}$ de ácido bórico, demonstrou ser viável mediante o emprego de uma lâmpada incandescente para a excitação. A variação da potência da lâmpada mostrou ser um fator limitante no processo de eletrodeposição foto-excitada, possibilitando a investigação da dependência das características elétricas e morfológicas das camadas de cobalto em função da intensidade de luz incidente durante a deposição.

As camadas de Co/Si-p demonstraram serem eficientes para a construção de dispositivos baseados em contatos metal/semicondutor, os diodos de barreira Schottky, pois apresentaram comportamento retificador. Através da caracterização elétrica dos dispositivos foi possível estimar qual estrutura apresentava o melhor desempenho, sendo que os filmes de cobalto com espessura nominal de 165 nm mais se aproximaram do comportamento de um diodo ideal. Além disso, a partir da caracterização elétrica foi possível confirmar que o contato formado entre o cobalto e o silício tipo p é eficiente para a posterior utilização em transistores de base metálica (TBM).

As imagens de microscopia de força atômica demonstraram que os filmes de cobalto crescidos através de eletrodeposição foto-excitada não apresentam evolução da rugosidade em função da espessura. Isto sugere um estudo mais aprofundado acerca das propriedades de crescimento dos depósitos para a caracterização morfológica das superfícies de cobalto.

Medidas magnéticas demonstraram que as camadas de cobalto eletrodepositado sobre silício tipo p apresentam um comportamento ferromagnético com seus parâmetros fortemente dependentes da espessura, sendo que, com o aumento da espessura, a magnetização de saturação cresce linearmente e o campo coercivo decresce até um valor constante.

VI. Referências Bibliográficas

- 1 W. MÖNCH, J. Vac. Sci. Technol. B **17** (4), p1867-1876 (1999).
- 2 W. MÖNCH, Semiconductor Surfaces and Interfaces. 2^a Edição. Berlim: Springer, 442p (1995).
- 3 E. H. RHODERICK, R. H. WILLIAMS, Metal-Semiconductor Contacts. 2^a Edição. Nova York: Oxford Science, 252p (1987).
- 4 S. KARATAS, S. ALTINDAL, A. TÜRÜT, M. ÇAKAR, Physica B **392**, p43-50 (2007).
- 5 ZS. J. HORVÁTH, M. ÁDÁM, I. SZABÓ, M. SERÉNYI, VO VAN TUYEN, Appl. Surf. Sci. **190**, p441-440 (1990).
- 6 T.K. LIN, S.J. CHANG, Y.K. SU, Y.Z. CHIOU, C.K. WANG, S.P. CHANG, C.M. CHANG, J.J. TANG, B.R. HUANG, Mat. Sci. Eng. B **119**, p202-205 (2005).
- 7 S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices. Nova York: Wiley-Interscience, 812p (1969).
- 8 M. S. AZIS, Solid-State Electron. **50**, p1238-1243 (2006).
- 9 A. SALEHI, V. NAZERIAN, Sens. Actuators B **122**, p572-577 (2007).
- 10 C.-W. HUNG, H.-C. CHANG, Y.-Y. TSAI, P.-H. LAI, S.-I FU, T.-P. CHEN, H.-I. CHEN, W.-C. LIU, IEEE Trans. Elec. Dev. **52** (5), p1224-1231 (2007).

- 11 M. AHMETOGLU, M. ALPER, M. SAFAK, K. ERTURK, B. GURPINAR, F. KOCAK, C. HACIISMAILOGLU, J. Optoelectron. Adv. Mater. **9** (4), p818-821 (2007).
- 12 H.Y. LEE, C.T. LEE, Solid-State Electron. **47**, 831-834 (2002).
- 13 H. C. CARD, E. H. RHODERICK, J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, p1589-1601 (1971).
- 14 R. G. DELATORRE, M. L. MUNFORD, R. ZANDONAY, V. C. ZOLDAN, A. A. PASA, W. SCHWARZACHER, M. S. MERUVIA, I. A. HÜMMELGEN, App. Phys. Lett. **88**, p233504-1–233504-3 (2006).
- 15 A. TATAROGLU, S. ALTINDAL, Microelectron. Eng. **83**, p582-588 (2006).
- 16 A. C. YOUNG, J. D. ZIMMERMAN, E. R. BROWN, A. C. GOSSARD, Appl. Phys. Lett. **88**, p073518-1–073518-3 (2006).
- 17 T. SAWADA, N. KIMURA, K. IMAI, K. SUZUKI, K. TANAHASHI, J. Vac. Sci. Technol. B **22** (4), p2051-2058 (2004).
- 18 J. P. SULLIVAN, R. T. TUNG, D. J. EAGLESHAM, F. SCHREY, W. R. GRAHAM, J. Vac. Sci. Technol. B **11** (4), p1564-1570 (1993).
- 19 Y. CHEN, M. OGURA, T. MAKINO, S. YAMASAKI, H. OKUSHI, Semicond. Sci. Technol. **20**, p-1203-1206 (2005).
- 20 M. E. KIZIROGLOU, A. A. ZHUKOV, M. ABDELSALAM, X. LI, P. A. J. GROOT, P. N. BARTLETT, C. H. GROOT, IEEE Trans. Magn. **41** (10), p2639-2641 (2005).
- 21 J. I. MARTIN, J. NOGUES, K. LIU, J. L. VICENTE, I. K. SCHULLER, J. Magn. Magn. Mat. **256**, p449-501 (2003).

- 22 C. SCHECK, Y. K. LIU, P. EVANS, R. SCHAD, A. BOWERS, G. ZANGARI, J. R. WILLIAMS, T. F. ISSACS-SMITH, *Physical Review B* **69**, p0335334-1–0335334-7 (2004).
- 23 M. L. MUNFORD, M. L. SARTORELLI, L. SELIGMAN, A. A. PASA, J. *Electrochem. Soc.* **149** (5), p274-279 (2002).
- 24 C. A. MOINA, L. de OLIVEIRA-VERSIC, M. VAZDAR, *Mat. Lett.* **58**, p3518-3522 (2004).
- 25 A. G. MUÑOZ, *Surf. Coat. Technol.* **201**, p3030-3037 (2006).
- 26 Y. SOUCHE, J. P. LÉVY, E. WAGNER, A. LIÉNARD, L. ALVAREZ-PRADO, R. T. COLLINS, *J. Magn. Magn. Mat.* **242-245**, p578-580 (2002).
- 27 G. OSKAM, D. VAN HEERDEN, P. C. SEARSON, *Appl. Phys. Lett.* **77** (22), p3241-3243 (1998).
- 28 S. M. REZENDE, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos. 2ª Edição.* São Paulo: Ed. Livraria da Física, 547p (2004).
- 29 C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics. 7ª Edição.* Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 673p (1996).
- 30 N. W. ASHCROFT, D. N. MERMIN, *Solid State Physics.* Nova York: Brooks Cole, 848p (1976).
- 31 E. H. RHODERICK, *Metal-Semiconductor Contacts.* Londres: Oxford University Press, 201p (1980).
- 32 J. R. WALDROP, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2** (3), p445-448 (1984).
- 33 P.K. BAUMANN, R. J. NEMANICH, *Appl. Surf. Sci.* **104-105**, p267-273 (1996).

- 34 J.-H. KU, R. J. NEMANICH, *Appl. Surf. Sci.* **104-105**, p262-266 (1996).
- 35 W. MÖNCH, *Rep. Prog. Phys.* **53**, p221-278 (1990).
- 36 J. BARDEEN, *Phys. Rev.*, **71**, 717 (1947).
- 37 J. P. SULLIVAN, R. T. TUNG, M. R. PINTO, W. R. GRAHAM, *J. Appl. Phys.* **70** (12), p7403-7424 (1991).
- 38 D. R. CROW, *Principles and Applications of Electrochemistry*. 4^a Edição. Londres: Blackie Academic and Professional, 282p (1994).
- 39 A. R. DENARO, *Elementary Electrochemistry*. 2^a Edição. Londres: Butterworths, 246p (1971).
- 40 A. A. PASA, M. L. MUNFORD, *Electrodeposition – Encyclopedia of Chemical Processing*. New York: Dekker Encyclopedias, p.821-832 (2006).
- 41 SOUTHAMPTON ELECTROCHEMICAL GROUP, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Southampton: Horwood Publishing Ltd., 442p (2001).
- 42 A. J. BARD, L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*. Nova York: Wiley, 718p (1980).
- 43 R. G. DELATORRE, *Exame de Qualificação de Doutorado - Filmes Finos de Óxidos de Metais de Transição Preparados por Eletrodeposição*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física (2005).
- 44 M. L. MUNFORD, *Dissertação de Mestrado – Eletrodeposição de Filmes Finos de Cobalto em Silício Tipo n Monocristalino*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física (1998).

- 45 M. A. FIORI, Dissertação de Mestrado – Eletrodeposição de Níquel em Silício Tipo n Monocristalino. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física (2000).
- 46 M. L. MUNFORD, Tese de Doutorado – Eletrodeposição de Nanoestruturas Metálicas em Silício Monocristalino. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Física (2002).
- 47 M. J. N. POURBAIX, J. Van MUYLDER, N. de ZOUBOV, *Platinum Met. Rev.* **3** (2), p47-53 (1959).
- 48 C. SCHECK, Y. K. LIU, P. EVANS, R. SCHAD, A. BOWERS, G. ZANGARI, J. R. WILLIAMS, T. F. ISSACS-SMITH, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** (4), p1842-1846 (2004).
- 49 T. L. ROSE, D. H. LONGENDORFER, R. D. RAUH, *Appl. Phys. Lett.* **42** (2), p193-195 (1983).
- 50 K. MURASE, M. MATSUI, M. MIYAKE, T. HIRATO, Y. AWAKURAZ, J. *Electrochem. Soc.* **150** (1), p44-51 (2003).
- 51 G. BINNIG, C. F. QUATE, Ch. GERBER, *Phys. Rev. Lett.* **56** (9), p930-933 (1986).
- 52 S. BLUNDELL, *Magnetism in Condensed Matterials*. Londres: Oxford University Press, 238p (2001).
- 53 Y. DING, S. A. CAMPBELL, *Appl. Phys. Lett.* **89**, p093508-1–093508-3 (2006).
- 54 N. TÖYAMA, T. TAKAHASHI, H. MURAKAMI, H. KÖRIYAMA, *Appl. Phys. Lett.* **46** (6), p557-559 (1985).
- 55 N. TUĞLUOĞLU, F. YAKUPHANOĞLU, S. KARADENİZ, *Physica B* **393**, p56–60 (2007).

-
- 56 D. K. SCHRODER, *Semiconductor Material and Device Characterization*. 3^a Edição. Nova Jersey: Wiley-Interscience, 779p (2006).
- 57 J. L. FREEOUF, T. N. JACKSON, S. E. LAUX, J. M. WOODALL, *J. Vac. Sci. Technol.* **21** (2), p570-573 (1982).
- 58 Origin 7.5, OriginLab Corporation. Northampton: Copyright 1991-2003 (<http://www.originlab.com>).
- 59 H. B. WAHLIN, *Phys. Rev.* **61**, p509-512 (1942).
- 60 N. TÖYAMA, *J. Appl. Phys.* **63** (8), p2720-2724 (1988).
- 61 I. DÖKME, S. ALTINDAL, M. M. BÜLBÜL, *Appl. Surf. Sci.* **252**, p7749–7754 (2006).
- 62 S. ALTINDAL, H. KANBUR, D.E. YILDIZ, M. PARLAK, *Appl. Surf. Sci.* **253**, p5056–5061 (2007).
- 63 H. MATSUSHIMA, A. ISPAS, A. BUND, W. PLIETH, Y. FUKUNAKA, *J. Solid State Electrochem.* **11**, p737–743 (2007).