

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
Departamento de Física de Baixas Energias

Propriedades Estruturais e de Transporte
Eletrônico de Filmes de ZnO
Eletrodepositado sobre Pt

Carolina Ferreira Cerqueira

Orientador: Luiz Carlos Sampaio Lima

Rio de Janeiro
Dezembro 2010

Carolina Ferreira Cerqueira

Propriedades Estruturais e de Transporte
Eletrônico de Filmes de ZnO
Eletrodepositado sobre Pt

Dissertação apresentada no
Centro Brasileiro de Pesquisas
Físicas (CBPF), como pré-
requisito para a obtenção do
título de **Mestre em Ciências**
sob a orientação do Prof. Luiz
Carlos Sampaio Lima.

Rio de Janeiro
Dezembro 2010

Carolina Ferreira Cerqueira
Propriedades Estruturais e de Transporte Eletrônico de Filmes de ZnO
Eletrodepositado sobre Pt

Banca Examinadora

Prof. Luiz Carlos Sampaio Lima
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Membro interno
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Membro Externo

Dedicado à
Deus e à minha família.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pelo apoio financeiro. Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (CBPF) por oferecer toda uma infraestrutura para realização deste trabalho.

Ao meu orientador Luiz Sampaio, pela sabedoria de dosar tranquilidade e presença durante nosso convívio e por todo o incentivo nos seus "manda ver!".

Ao João Paulo, que me acompanhou da primeira à última matéria do mestrado, e ainda deu uma forcinha no laboratório. Ao Alexandre Mello, pelas dúvidas esclarecidas e pela ajuda com relação ao *sputtering*. Ao amigo "Macgyver", que atenciosamente me recebeu sempre que estava desesperada com a aderência dos filmes. Ao Gomes, Jeovani e Marcos, pela ajuda com o AFM. Ao pessoal do Raios X. À Mariana e ao Fábio que me ajudaram no universo da química. À Cilene e à Tati, pela ajuda com o MEV. Ao André Pinto, pela frase "Existem dois tipos de tese: a perfeita e a terminada." Ao Sarthour, pela força e ao Ivan, pela confiança. Meus agradecimentos também ao André Pasa, por dizer que queria uma tese bem escrita. Minha gratidão ainda a todos os outros professores e colegas que me ajudaram, mesmo que indiretamente, pelo simples exemplo como profissional.

Minha gratidão a todo pessoal de apoio, limpeza, elétrica, encanamento (afinal aquele laboratório de eletroquímica deu um trabalhão!); ao pessoal da Biblioteca, pela eficiência (em especial ao Ed e ao André, pelo carinho e atenção); ao pessoal da portaria (segurança), que torna a chegada ao CBPF mais alegre; à Vivi e ao Ronaldo, por nos facilitar a vida sempre que possível; à Bete e ao Ricardo, pela paciência e dedicação (e, é claro, pelas festas, que deram uma animada!).

Aos amigos Alexandre, "Choque", Nai, Diego, Andréa, Bruno, Vanji e Tati. Assim como aos companheiros de sala, Andréa, Érico e Tiago - a todos vocês, meu especial agradecimento. De alguma forma particular, todos foram indispensáveis!

Um agradecimento carinhoso ao Marquinhos pela eterna dedicação e companheirismo. Um agradecimento forte à amiga Roberta que é um anjo em minha vida. Agradeço a todos os amigos (RJ e PE), à Jô e ao Siad. À minha família, pela eterna confiança e força. Mãe, obrigada pelas orações. Pai, obrigada pelo exemplo. "Manas", amo vocês do fundo do meu coração. Por fim, agradeço à Deus, essa força maior que nos guia.

om sri ramaya namah

Resumo

Serão apresentados neste trabalho resultados obtidos no processo de fabricação e caracterização de diodos Schottky em filmes de ZnO/Pt. O filme de platina foi depositado por pulverização catódica sobre um substrato de silício e o filme de ZnO foi produzido por eletrodeposição. A estrutura cristalina com simetria hexagonal dos filmes de ZnO eletrodepositados foram comprovadas pela difração de raio-X e por imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura. Contatos elétricos foram feitos entre o filme de platina e o filme de ZnO viabilizando as medidas das curvas $I \times V$. Essas curvas foram ajustadas seguindo o modelo termiônico. O ajuste permitiu calcular a altura da barreira Schottky e o fator de idealidade do contato. Valores entre 0,87 eV e 1,02 eV foram encontrados para altura da barreira ZnO/Pt .

Palavras-chave: dispositivos metal/semicondutor, diodo Schottky, óxido de zinco, eletrodeposição.

Abstract

In this work I will present the fabrication process and the characterization of ZnO/Pt thin films that exhibit Schottky barrier. Platinum film was grown by sputtering onto a silicon substrate and the ZnO film was produced by electrodeposition. The crystalline structure with hexagonal symmetry of ZnO electrodeposited was confirmed by X-ray diffraction and by electron microscopy. Electrical contacts were made between platinum and ZnO films, thus allowing $I \times V$ measurements. These measurements were fitted using the thermionic model. It enabled the calculation of the barrier height and the factor of ideality of the Schottky contact. The values for the barrier height were between $0,87eV$ e $1,02eV$.

Keywords: metal / semiconductor devices, Schottky diode, zinc oxide electrodeposition.

Sumário

	iii
Agradecimentos	v
	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de Símbolos	xv
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxiii
1 Introdução	1
2 Transporte na <i>interface</i> Metal/Semicondutor	5
2.1 Semicondutores	5
2.2 Diodo Schottky	8
2.3 Transporte de Corrente na Junção	9
2.4 Medida da Altura da Barreira	12
3 Técnicas de Preparação das Amostras	15
3.1 Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	15
3.2 Eletrodeposição	16
3.2.1 Célula Eletroquímica	17
3.2.2 Eletrodeposição Potenciostática	19
3.2.3 Voltametria	21
3.2.4 Carga Eletrodepositada	22
3.2.5 Mecanismos da Eletrodeposição	24
3.2.6 Eletrodeposição do Óxido do Zinco	25
3.2.7 Propriedades do Óxido do Zinco Eletrodepositado	27

4	Técnicas de Caracterização das Amostras	29
4.1	Difração de Raio-X	29
4.2	Microscopia de Força Atômica (AFM)	31
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.4	Caracterização Elétrica - Curvas ($I \times V$)	34
5	Resultados	35
5.1	Filmes de Platina	35
5.1.1	Deposição da Platina	35
5.1.2	Aderência da Platina ao Silício	37
5.2	Filmes de Óxido de Zinco	39
5.2.1	Eletrodeposição do ZnO	39
5.2.2	Composição Química e Estrutural - Difração de Raio - X	49
5.2.3	Espessura - Perfilômetro	50
5.2.4	Topografia - AFM	51
5.2.5	Topografia - MEV	52
5.3	<i>Interface</i> Pt /ZnO - Caracterização Elétrica	56
5.3.1	Contato Elétrico	56
5.3.2	Curvas ($I \times V$)	57
5.3.3	Altura da Barreira Schottky - Curva ($I \times V$)	63
6	Conclusões e Perspectivas	67
	Referências Bibliográficas	71

Lista de Símbolos

W_m	função trabalho
ϕ_m	potencial elétrico
E_F	energia de Fermi
E_{vac}	energia de vácuo
χ	afinidade eletrônica
E_C	energia da banda de condução
ϕ_{Bn}	altura da barreira Schottky
A^*	constante de Richardson (32 A/cm ² K ²)
e	carga do elétron ($-1,6 \times 10^{-19}$ C)
k_B	constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23}$ JK ⁻¹)

Lista de Figuras

2.1	Esquema da rede cristalina do Silício (Si). (a) Si intrínseco sem impurezas ; (b) Si tipo-n dopado com Fósforo (P); e (c) Si tipo-p dopado com Boro (B)	7
2.2	Esquema do diagrama de bandas de energia no equilíbrio térmico. Semicondutor (a) intrínseco, (b) tipo-n e (c) tipo-p.	7
2.3	Estruturas de bandas ideais de um metal e de um semicondutor tipo - n, (a) separados pelo vácuo e (b) numa junção após o atingir o equilíbrio [15].	8
2.4	Estrutura de bandas de uma junção metal-semicondutor tipo-n no equilíbrio termodinâmico. (a) Com polarização direta; (b) sem voltagem aplicada;(c) com polarização reversa. Destaque para o aumento da camada de depleção na polarização reversa e diminuição para a polarização direta, [15].	10
2.5	Mecanismos de transporte numa junção metal-semicondutor. (1) Emissão termiônica, (2) tunelamento, (3) recombinação de pares elétron-buraco na camada de depleção e (4) difusão de buracos. [15].	10
2.6	Curva $I \times V$ para um diodo ideal $I = I_0(\exp(qV/k_B T - 1))$. (a) Curva linear. (b) Curva semi-logarítmica [15].	13
3.1	Esquema dos principais componentes de um <i>sputtering</i> , destacando a aplicação de uma tensão (V_{DC}) contínua entre o alvo e o suporte para substrato [17].	16
3.2	Esquema básico de uma célula eletroquímica. A deposição do Cu ocorre através da reação de redução do cobre no cátodo e de eletrólise da água no ânodo.	17
3.3	Sistema utilizado para eletrodeposição. Célula eletroquímica com três eletrodos controlada por um potenciostato.	19
3.4	Diagrama do circuito eletrônico básico de um potenciostato. A célula eletroquímica é controlada por um amplificador operacional.	20
3.5	Curva típica de um transiente da corrente em um processo de eletrodeposição	20
3.6	Comportamento do potencial aplicado pelo potenciostato para produzir um voltamograma cíclico.	21
3.7	Curva voltamétrica apresentando pico de redução e laço de nucleação.	22
3.8	Mecanismo de formação de depósitos na superfície de um eletrodo [19]	26

3.9	Ilustração da eletrodeposição de ZnO a partir de um banho de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ que envolve a redução do nitrato por íons Zn^{2+} adsorvidos [7].	27
4.1	Esquema de funcionamento de um espectrômetro de raio-X . A fonte de raio-X emite um feixe que incide sobre a amostra e a radiação difratada é contabilizada pelo detector.	30
4.2	Esquema de funcionamento de um espectrômetro de raio-X . A fonte de raio-X emite um feixe que incide sobre a amostra e a radiação difratada é contabilizada pelo detector.	31
4.3	Esquema básico de funcionamento de um AFM detalhando a interação atômica entre ponta e superfície da amostra.	32
4.4	Esquema básico de um MEV destacando seus principais componentes [27].	33
4.5	Esquema do aparato experimental utilizado para fazer medidas ($I \times V$). Montrando os equipamentos e suas conexões.	34
5.1	Fotografia ilustrando a clivagem do silício com a ponta de diamante e pinça.	36
5.2	Foto do mini- <i>sputtering</i> utilizado para fazer os depósitos dos filmes de platina.	37
5.3	Imagem topográfica em três dimensões de um filme de platina de 100 nm com aderência boa ao silício. O filme foi depositado por <i>sputtering</i> e possui uma espessura de 100nm.	38
5.4	Imagem topográfica em três dimensões de um filme de platina com aderência ruim ao silício. O filme foi depositado por <i>sputtering</i> e possui uma espessura de 25 nm.	38
5.5	Esquema descrevendo as etapas de montagem do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição do ZnO. (a) Amostra de Si/Pt preparada por evaporação catódica; (b) Adição da fita <i>kapton</i> para delimitar a área de depósito do ZnO; (c) anexação da pinça metálica que fará o contato elétrico com a platina; (d) Adição da fita adesiva que recobre as regiões da pinça e da amostras nas quais não se deseja depositar ZnO.	39
5.6	Esquema da célula eletroquímica utilizada para eletrodepositar os filmes de óxido de zinco. A célula contém os três eletrodos básicos: o eletrodo de trabalho (ET), o contra-eletrodo de platina e o Ag/AgCl como eletrodo de referência. Além disso, a célula contém um fluxo de argônio em solução e está a uma temperatura de 70 °C mantida por um banho térmico.	41

5.7	Foto do aparato experimental utilizado para eletrodeposição dos filmes de ZnO. A imagem maior mostra o potenciostato com conexões aos eletrodos na célula eletroquímica que está sobre um aquecedor, cuja imagem é aumentada em (a). A imagem da célula eletroquímica é aumentada em (b), nesta imagem da esquerda para direita tem-se o fluxo de argônio, o contra-eletrodo de platina, o eletrodo de referência (Ag/AgCl) e o eletrodo de trabalho.	42
5.8	Voltamograma da solução de 0,01 M de $Zn(NO_3)_2$ pH 6,5 à 70° C utilizando como eletrodo de trabalho platina sobre silício. A taxa de varredura foi de 50mV/s.	43
5.9	Transiente de corrente da eletrodeposição de um filme de ZnO a -1,1 V vs. Ag/AgCl.	44
5.10	Comparação entre voltamogramas utilizando um filme de platina de 100 nm (azul) e 10 nm (vermelho). A taxa de varredura foi de 50 mV/s.	46
5.11	Voltamograma da solução de 0,01 M de $Zn(NO_3)_2$ pH 6,28 à 70 °C. Um filme de platina de 10 nm sobre silício foi utilizado como eletrodo de trabalho. A taxa de varredura foi de 50 mV/s.	47
5.12	Transientes de corrente encontrados quando filmes de Pt -100 nm (curva em azul) e Pt - 10nm (curva em vermelho) foram utilizados como eletrodo de trabalho.	47
5.13	Transientes de corrente encontrados quando filmes de Pt -10 nm sobre silício foram utilizados como eletrodo de trabalho. Na legenda está a carga eletrodepositada em mili-Coulomb para cada depósito.	48
5.14	Padrão de difração de raio-X de filmes de ZnO eletrodepositado sob um potencial de -1.1V vs. Ag/AgCl utilizando-se como substrato Pt-100nm.	49
5.15	Padrão de difração de raio-X de filmes de ZnO eletrodepositados sob um potencial de -1,1 V vs. Ag/AgCl utilizando-se como substrato Pt -10 nm.	50
5.16	Imagem topográfica 2D feita por AFM de um filme de óxido de zinco de aproximadamente 1 μm . O filme foi eletrodepositado sob -1,1 V sobre um filme de platina de 100 nm	51
5.17	Imagem topográfica 3D feita por AFM de um filme de óxido de zinco de aproximadamente μm . O filme foi eletrodepositado sob -1,1 V sobre um filme de platina de 100 nm	52
5.18	Imagens feitas num MEV de um filme de ZnO	52

- 5.19 Imagem de ZnO eletrodepositado sobre um filme de platina de 10nm sob um potencial de $-1,1\text{V}$ e em 70°C . As imagens, numa visão de cima, mostram a formação de bastões monocristalinos com orientação $\langle 200 \rangle$ que corresponde a face com simetria hexagonal ou $\langle 100 \rangle$ que corresponde a face mais alongada na forma de um paralelogramo. A imagem está com um aumento de $10.000\times$. Abaixo da imagem são apresentados os dados da difração de raio-X da mesma amostra. 54
- 5.20 Imagens de ZnO eletrodepositado sobre um filme de platina de 10 nm sob um potencial de $-1,1\text{ V}$ e em $70\text{ }^\circ\text{C}$. As imagens, numa visão de cima, mostram a formação de bastões monocristais; a maioria está com orientação $\langle 200 \rangle$. As três imagens são de uma mesma região da amostra com um aumento de $10.000\times$, $20.000\times$ e $40.000\times$ de cima para baixo respectivamente. 55
- 5.21 Ilustração da montagem da amostra analisada neste trabalho. Silício como substrato, sobre o qual se deposita um filme de platina cuja superfície é utilizada para eletrodepositar o filme de óxido de zinco sobre o qual se deposita uma metalização de platina para fazer contatos elétricos. Os identificadores (1) e (2) representam pontos de contato feitos com cola prata entre os filmes e os fios de cobre cujos terminais serão conectados ao porta-amostras também com cola prata. 57
- 5.22 Diagrama explicativo das possíveis estruturas encontradas nas medidas elétricas dada a dependência do tipo de contato entre Pt/ZnO. Se um dos contatos (I) / (II) é ôhmico e o outro é Schottky a estrutura obtida é um diodo Schottky simples. Se ambos os contatos são Schottky a estrutura corresponde a dois diodos Schottky em série. 58
- 5.23 Esquema mostrando a aplicação da voltagem (V) na amostra. O contato sobre o ZnO é aterrado de forma que a voltagem V é sempre aplicada sobre o filme de platina. (a) Ilustra a situação em que um potencial $V < 0$ é aplicado ao filme de platina e (b) ilustra o caso em que um potencial $V > 0$ é aplicado ao filme de platina. 59
- 5.24 Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra Pt/ZnO/Pt um dos contatos é ôhmico e o outro é Schottky. Comportamento típico de um diodo Schottky simples (MS). 60
- 5.25 Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra Pt/ZnO/Pt onde, provavelmente ambos os contatos Pt/ZnO e ZnO/Pt são Schottky. 61
- 5.26 Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra Pt/ZnO/Pt onde, possivelmente, a primeira *interface* Pt/ZnO e a segunda ZnO /Pt são contatos Schottky. Curva com comportamento típico de dois diodos em série (MSM). 61

5.27	Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra ZnO/Pt -10nm). Curva com comportamento ôhmico.	62
5.28	Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra ZnO/Pt(10 nm) com potencial de deposição de -1,26 V. Curva com comportamento intermediário entre linear e exponencial.	63
5.29	Imagem de MEV de um filme de platina 10 nm utilizado para depositar ZnO sob um potencial de $-1,10$ V.	64
5.30	Uma curva $J \times V$ é apresentada em (a) e o correspondente ajuste linear é mostrado em (b).	65
5.31	Curvas $J \times V$ de três amostras Pt/ZnO/Pt com comportamento de diodo Schottky. (a) Curvas na forma linear em destaque na legenda os valores das alturas da barreira calculados. (b) Correspondentes curvas semi-logarítmicas para barreiras Schottky, os diferentes valores de n são indicados na legenda.	66

Lista de Tabelas

5.1	Carga eletrodepositada em unidade de mC e a espessura correspondente em nm considerando 100 % de eficiência no processo de eletrodeposição. .	45
5.2	Carga eletrodepositada em unidade de mC e a espessura ($e_{calculada}$) correspondente em nm considerando 100% de eficiência no processo de eletrodeposição. Na última coluna a espessura medida (e_{medida}) em nm medida no perfilômetro.	51
5.3	Valores calculados para altura da barreira Schottky (ϕ_B) e para o fator de idealidade (n) de diodos Pt/ZnO para diferentes espessuras do ZnO. Os dados foram obtidos a partir do ajuste linear da curva $J \times V$ na forma log-linear.	66

Capítulo 1

Introdução

O objetivo central deste trabalho é estudar o crescimento de filmes de ZnO/Pt assim como estudar o transporte eletrônico nessa *interface*. O óxido de zinco é crescido por eletrodeposição sobre um filme de platina depositado por pulverização catódica *sputtering*. A estrutura ZnO/Pt pode apresentar características retificadoras, de forma que essas estruturas têm aplicabilidade como diodo, fotodetectores e transistores por efeito de campo. Esse estudo é feito inicialmente em filmes finos com visão futura de se estender para nanofios.

Chegamos a produzir nanofios numa estrutura ZnO/Co que tiveram o comportamento semicondutor observado numa curva decrescente da resistência pela temperatura. No entanto, surgiram dificuldades na reprodução dos nanofios. A fim de superar essas dificuldades optou-se pela eletrodeposição de filmes de ZnO com o objetivo de aperfeiçoar o processo de eletrodeposição do ZnO e ter maior controle das características do semicondutor depositado.

O óxido de zinco é um material semicondutor naturalmente tipo-n que se destaca em muitas aplicações óptico-eletrônicas pelo seu grande *gap* de energia, que é da ordem de 3,3 eV em temperatura ambiente. Além disso, esse óxido possui propriedades piezoelétricas. Tem aplicação na fabricação de sensores de gás, fotodiodos, fabricação de células solares, transistores piezo-étricos por emissão de campo.

Várias técnicas vêm sendo utilizadas para o crescimento de filmes de ZnO, tais como, *magnetron sputtering* rf, deposição química à vapor, epitaxia de feixe molecular e a

eletrodeposição. Dentre essas técnicas a eletrodeposição tem a vantagem de permitir a produção de filmes na temperatura ambiente e sem condições de vácuo. A eletrodeposição do ZnO pode ser feita, basicamente, a partir de dois métodos. Um baseado na redução do oxigênio, cuja pesquisa vem sendo desenvolvida, principalmente, por Peulon et al. [1], e o outro baseado na redução do nitrato por Izaki et al. [2, 3].

Uma das questões quando se opta por usar a eletrodeposição como técnica de produção de filmes é a escolha de um substrato metálico. Neste trabalho foi utilizado um filme de platina pulverizado sobre um substrato de silício. A adesão do filme metálico à superfície lisa do silício não é trivial e existem pesquisas no sentido de aumentar essa adesão [4].

A eletrodeposição do óxido de zinco neste trabalho segue referências anteriores e se baseia na redução do nitrato [2, 5–7]. O filme de ZnO eletrodepositado sobre a platina leva à formação de uma barreira Schottky na *interface* ZnO/Pt. Essa junção pode ser ôhmicca ou pode formar uma barreira Schottky. Alguns parâmetros do processo de eletrodeposição, tais como pH e potencial de deposição podem ser variados a fim de encontrar condições ideais que levam à formação de boas junções metal/ZnO [5, 8].

Esse tipo de junção vem sendo estudada não só em filmes mas também em nanofios e nanobastões [9, 10]. Medidas de transporte eletrônico em um único nanofio de ZnO, foram feitas recentemente dentro de um microscópio eletrônico de varredura com manipuladores [11].

O comportamento retificador na *interface* metal/semicondutor foi inicialmente estudado por Braun em 1874. Wilson, em 1931, formulou a teoria de transporte em semicondutores baseada na teoria de bandas dos sólidos, que, posteriormente, foi aplicada a contatos metal-semicondutor. Em 1938, Schottky sugeriu que a barreira de potencial pode ser devida a um espaçamento de cargas no semicondutor, essa idéia baseia o modelo conhecido como barreira Schottky. Ao mesmo tempo, Mott formula um modelo teórico conhecido como barreira Mott. Em 1942, Bethe incorpora estes modelos no modelo de emissão termiônica que descreve precisamente o comportamento elétrico na *interface* metal/semicondutor [12]. O modelo de emissão termiônica é utilizado no presente trabalho para extrair parâmetros que caracterizam a *interface* ZnO/Pt através das curvas

$(I \times V)$ medidas nas amostras.

O presente texto se divide em cinco capítulos, o primeiro é esta breve introdução, o segundo introduz os conceitos básicos ligados à formação da barreira Schottky na junção metal/semicondutor. O terceiro capítulo detalha um pouco a teoria das técnicas de preparação das amostras, no caso a pulverização catódica e a eletrodeposição. No quarto capítulo são brevemente descritos o funcionamento das técnicas utilizadas para analisar as amostras (Difração de raio-X, AFM, MEV e curvas $(I \times V)$). No capítulo cinco são apresentados os resultados. Este capítulo se subdivide em três seções, na primeira o processo de deposição do filme de platina é explanado, na segunda são descritos em detalhes o processo de eletrodeposição do ZnO assim como são mostrados os resultados das análises estruturais e topográficas dos filmes. Na terceira seção são discutidos os resultados da caracterização elétrica da *interface* ZnO/Pt. Por fim, no capítulo seis são descritas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Transporte na *interface* Metal/Semicondutor

A contato entre um metal e um semicondutor pode ser ôhmico ou retificador. O contato ôhmico é caracterizado por uma baixa resistividade e por um comportamento linear da curva corrente por voltagem ($I \times V$). O contato retificador sob uma diferença de potencial responde com corrente aproximadamente nula para voltagens negativas e um crescimento exponencial para voltagens positivas.

As junções metal-semicondutor tem grande aplicabilidade na fabricação de dispositivos eletrônicos, tais como diodos, fotodetectores, transistores por efeito de campo, entre outros. Neste trabalho são analisadas amostras que consistem em diodos de barreira Schottky. Nas seções subsequentes é feita uma abordagem inicial de semicondutores, em seguida são colocadas idéias básicas sobre a formação da barreira Schottky e sobre o transporte de corrente através desta barreira, assim como a descrição de um método de medida da altura da barreira.

2.1 Semicondutores

Um material pode ser classificado segundo a sua condutividade como metal, isolante ou semicondutor. Essa classificação pode ser feita através da posição do nível de Fermi nesses materiais. O estado fundamental de um cristal com n elétrons é obtido preenchendo os níveis de energia de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, segundo o qual, não pode haver dois elétrons com o mesmo estado de energia, de forma que haverá apenas dois elétrons em cada nível de energia, representados por diferentes números de spin. Após o término do preenchimento dos n elétrons, o nível mais alto é o chamado nível de Fermi,

cuja energia é designada por energia de Fermi (E_F).

O material será isolante se o nível de Fermi está no fim de uma banda totalmente preenchida e a próxima banda está distante o suficiente para que não haja condução ao se aplicar um campo elétrico. Em um metal o nível de Fermi está numa banda parcialmente preenchida, e, neste caso é possível mudar os estados dos elétrons aplicando um campo elétrico, e assim gerar uma corrente elétrica. Nos semicondutores, como nos isolantes, a distribuição dos elétrons acaba completando o preenchimento de uma banda (banda de valência), no entanto, a próxima banda vazia (banda de condução) está próxima o suficiente para permitir a excitação térmica de elétrons, ou seja, possuem um *gap* de energia da ordem de $k_B T$ (onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura) [13].

Os semicondutores podem ser puros (intrínsecos) ou dopados tipo-n ou tipo-p. Os semicondutores puros são pouco utilizados em dispositivos pois apresentam uma condutividade pequena e com alta dependência da temperatura [14]. No entanto, a resistividade dos semicondutores pode ser alterada através da dopagem com diferentes tipos de impurezas em determinadas concentrações. Além disso, quando essas impurezas são ionizadas e os portadores de carga são consumidos, eles deixam para trás uma densidade de carga que resulta em um campo elétrico e algumas vezes em uma barreira dentro do semicondutor. Portanto, a dopagem aumenta o campo de aplicação dos semicondutores [12].

Dopar um semicondutor consiste em trocar um ou mais átomos da rede por outros átomos diferente. Se nessa troca o átomo dopante possuir um elétron a mais do que o átomo original o resultado será um semicondutor tipo-n, caso contrário, se o dopante tiver um elétron a menos, o resultado será um semicondutor tipo-p. Um esquema da rede cristalina do silício (intrínseco), com quatro ligações covalentes, é mostrado na Figura 2.1 (a), já as Figuras 2.1 (b) e (c) mostram essa rede dopada com fósforo (pentavalente) e boro (trivalente) formando semicondutores tipo- n e tipo-p, respectivamente.

O átomo de fósforo é a impureza doadora, pois, quatro de seus elétrons farão ligações com átomos vizinhos de silício e um dos elétrons ficará fracamente ligado ao átomo, de forma que ele pode facilmente ser termicamente excitado para a banda de condução. Já o átomo de boro é aqui a impureza aceitadora. Ele possui um elétron a menos e

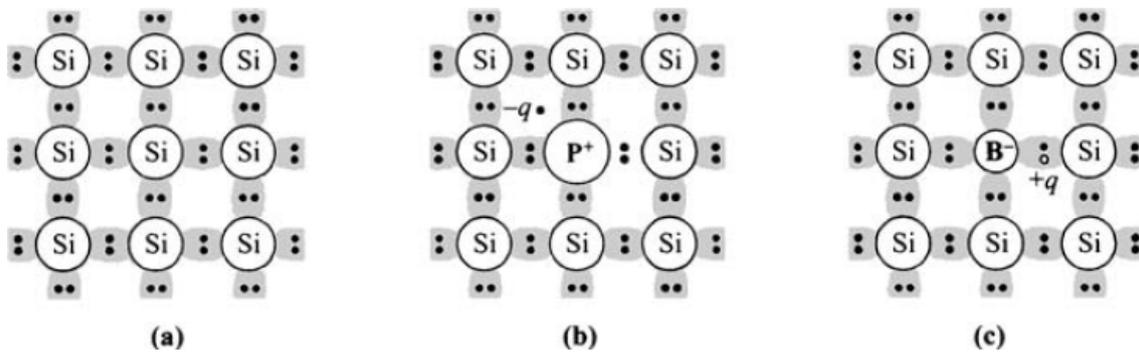


Figura 2.1: Esquema da rede cristalina do Silício (Si). (a) Si intrínseco sem impurezas ; (b) Si tipo-n dopado com Fósforo (P); e (c) Si tipo-p dopado com Boro (B)

para completar as quatro ligações com os átomos vizinhos de silício elétrons da banda de condução são capturados deixando buracos na banda de valência.

Em um semicondutor intrínseco o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de elétrons na banda de valência. O nível de Fermi dos semicondutores intrínsecos está aproximadamente no meio do diagrama de energia, entre a banda de valência e a banda de condução [12]. O esquema do diagrama de bandas no equilíbrio térmico para semicondutores intrínsecos, tipo-n e tipo-p é mostrado na Figura 2.2 (a), (b) e (c) respectivamente. Em semicondutores tipo-n o nível de Fermi está mais próximo da banda de condução e, conseqüentemente, o número de elétrons na banda de condução é maior do que no semicondutor intrínseco. Nos semicondutores tipo-p o nível de Fermi está mais próximo da banda de valência.

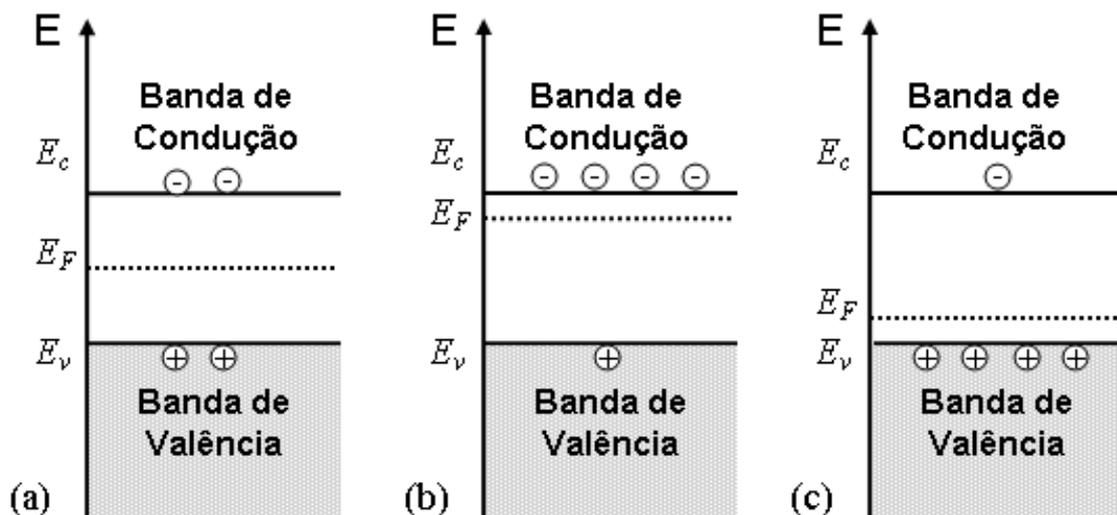


Figura 2.2: Esquema do diagrama de bandas de energia no equilíbrio térmico. Semicondutor (a) intrínseco, (b) tipo-n e (c) tipo-p.

2.2 Diodo Schottky

Numa junção entre dois materiais de naturezas diferentes, onde pelo menos um seja semicondutor, o diagrama de bandas de energia apresentará uma descontinuidade na *interface* entre os dois materiais. O comportamento dos materiais na junção tem uma forte dependência com a função trabalho do material [14].

Por definição, função trabalho é a energia necessária para retirar um elétron do nível de Fermi para fora do material, ou seja, é a diferença entre a energia de vácuo (E_{vac}) e a energia de Fermi (E_F). A função trabalho do metal é dada por $W_m = -e\phi_m = E_{vac} - E_F$. O semicondutor não possui elétrons no nível de Fermi e, portanto, ele será caracterizado pela sua afinidade eletrônica (χ_{sc}) que é a diferença entre o nível de vácuo e a energia da banda de condução (E_C), tal que, $-e\chi_{sc} = E_{vac} - E_C$ [14]. Um diagrama dos níveis de energia do metal e do semicondutor tipo-n separados pelo vácuo, ou seja, sem contato está ilustrado na Figura 2.3 (a).

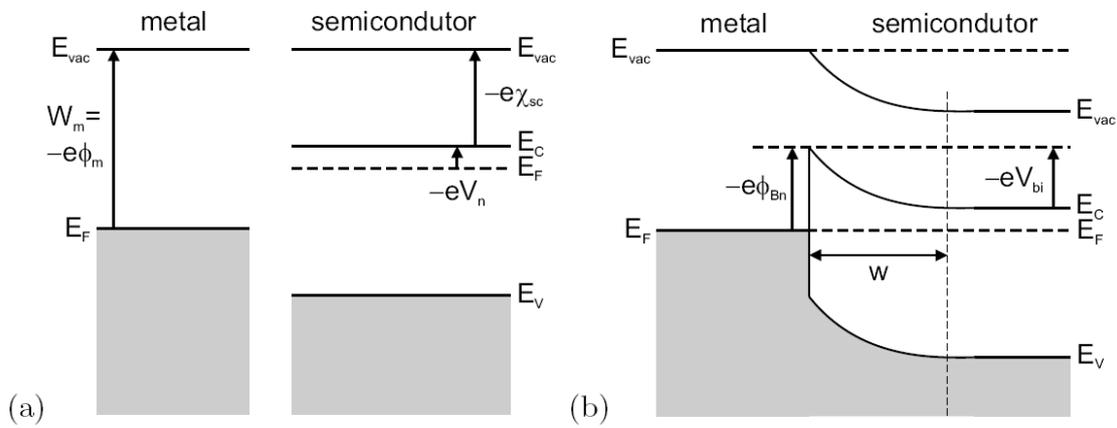


Figura 2.3: Estruturas de bandas ideais de um metal e de um semicondutor tipo - n, (a) separados pelo vácuo e (b) numa junção após o atingimento do equilíbrio [15].

Utilizando a definição $-eV_n = E_C - E_F$ chega-se que o nível de Fermi do semicondutor é dado por $E_F = E_{vac} + e(\chi_{sc} + V_n)$. O potencial de contato é dado por $\phi_m - (\chi_{sc} + V_n)$ [15]. Quando a distância entre metal e semicondutor tipo-n é reduzida a zero, numa situação ideal (sem efeitos de superfície) uma barreira Schottky se forma na *interface* e a altura da barreira ϕ_{Bn} é dada pela diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade

eletrônica do semicondutor,

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi_{sc}. \quad (2.1)$$

Um esquema da estrutura de bandas após a junção é mostrado na Figura 2.3 (b). Quando o contato entre metal e semicondutor tipo-n é estabelecido, com $|\phi_m| > |\chi_{sc}|$, os elétrons mais energéticos do semicondutor fluem para o metal até que os níveis de Fermi se igualem. Isso gera a barreira de potencial na vizinhança do contato que se estende por uma distância w no semicondutor, é a chamada zona de depleção.

Ao se estabelecer o equilíbrio após o contato, um elétron para passar do metal para o semicondutor encontra uma barreira de altura (ϕ_{Bn}) , enquanto, elétrons vindos do semicondutor para o metal encontram uma barreira V_{bi} , conhecida como potencial de difusão (*built-in potential*), dada por $V_{bi} = -(\phi_{Bn} - V_n)$, onde $-eV_n = E_C - E_F$ como foi definido anteriormente. A barreira de potencial V_{bi} pode ser reduzida ou aumentada pela aplicação de uma voltagem externa (V).

A Figura 2.4 mostra um esquema da estrutura de bandas de uma junção metal/semicondutor tipo-n sob voltagens aplicadas na polarização direta e inversa. A Figura 2.4 (a) mostra o comportamento da barreira sob a aplicação de uma voltagem direta, que consiste em aplicar no metal um potencial positivo em relação ao semicondutor de forma que a barreira V_{bi} é reduzida. Na Figura 2.4 (b) uma voltagem reversa está sendo aplicada, ou seja, é aplicado ao metal um potencial negativo em relação ao semicondutor, de forma que um potencial positivo se soma à barreira já existente no semicondutor.

2.3 Transporte de Corrente na Junção

O transporte de corrente através do contato metal-semicondutor é devido, principalmente, ao movimento de cargas majoritárias [15]. Os quatro principais processos de transporte em um semicondutor tipo-n, mostrados na Figura 2.5, são: (1) a emissão termiônica, que consiste no movimento de elétrons que partem do semicondutor para o metal por cima da barreira; (2) o tunelamento mecânico-quântico no qual os elétrons passam através da barreira, comum nos semicondutores altamente dopados; (3) a recom-

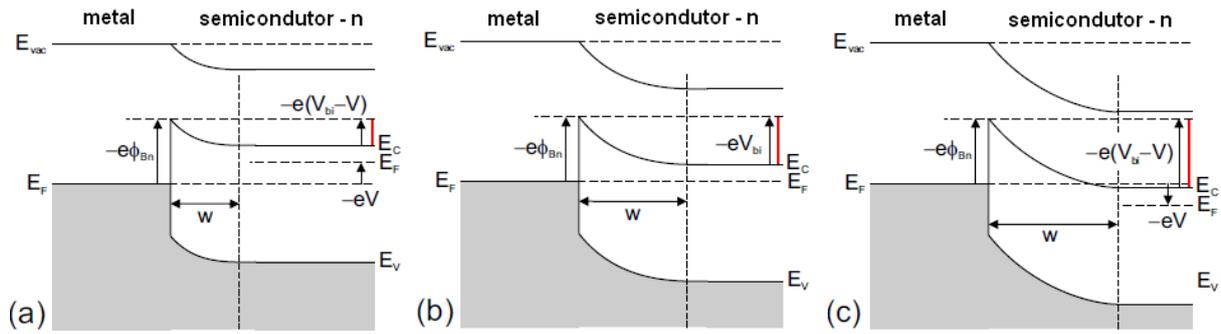


Figura 2.4: Estrutura de bandas de uma junção metal-semicondutor tipo-n no equilíbrio termodinâmico. (a) Com polarização direta; (b) sem voltagem aplicada; (c) com polarização reversa. Destaque para o aumento da camada de depleção na polarização reversa e diminuição para a polarização direta, [15].

binção de pares elétron-buraco na camada de depleção e (4) injeção de buracos do metal para o semicondutor [15].

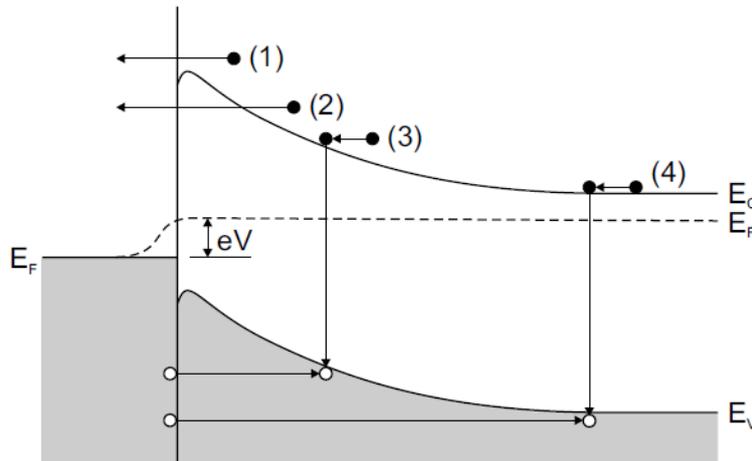


Figura 2.5: Mecanismos de transporte numa junção metal-semicondutor. (1) Emissão termiônica, (2) tunelamento, (3) recombinação de pares elétron-buraco na camada de depleção e (4) difusão de buracos. [15].

Num diodo Schottky com semicondutores moderadamente dopados a emissão termiônica é o processo de transporte dominante. A teoria da emissão termiônica parte de algumas suposições: a altura da barreira ($e\phi_B$) é muito maior do que $k_B T$; o equilíbrio térmico é estabelecido no plano que determina a emissão e a existência de corrente fluindo nos dois sentidos não afeta este equilíbrio. O resultado é uma expressão para a densidade de corrente total fluindo na junção [12],

$$J = A^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

onde, A^* é a constante de Richardson ($\text{A}/\text{cm}^2\text{K}^2$), T é a temperatura (*Kelvin*), q é a unidade de carga elementar (C), ϕ_{Bn} é a altura da barreira Schottky (eV), k_B é a constante de Boltzmann ($1,380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).

A densidade de corrente total é a soma da densidade de corrente no sentido direto mais a densidade de corrente no sentido inverso e correspondem ao primeiro e ao segundo termo da Eq. 2.2, respectivamente. Essa expressão pode ser escrita em função da corrente de saturação J_0 ,

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.3)$$

onde,

$$J_0 = A^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

O efeito Schottky é a mudança da altura da barreira com a voltagem (V) aplicada. Considerando este efeito, a Eq. 2.3 pode ser escrita em função do fator de idealidade, n ,

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{-qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.5)$$

O parâmetro n é adimensional e idealmente assume o valor $n = 1$, ou um pouco maior mas muito próximos de um [15]. Esse parâmetro é uma medida da qualidade do contato Schottky. Em resultados experimentais, no entanto, a não-homogeneidade do contato metal-semicondutor pode levar a valores significativamente maiores que 1 [16].

2.4 Medida da Altura da Barreira

A altura da barreira de um contato metal-semicondutor pode ser calculada através dos seguintes métodos: curva corrente por voltagem ($I \times V$); curva capacitância por voltagem ($C \times V$), energia de ativação e métodos fotoelétricos. Neste trabalho será utilizado o cálculo da altura da barreira através da curva ($I \times V$).

O cálculo da altura da barreira pelo método da curva ($I \times V$) é feito através da expressão da densidade de corrente direta, utilizando os valores de voltagem tais que $V > 3k_B T/q$. O primeiro termo da expressão 2.5 rege a densidade de corrente direta [12]

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) \quad (2.6)$$

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

Curvas teóricas para voltagem direta de um diodo Schottky ideal são mostradas na Figura 2.6. O primeiro gráfico corresponde a uma curva ($I \times V$) linear com comportamento exponencial para corrente. O gráfico (b) é uma curva log-linear da primeira, ou seja, o eixo y corresponde ao valor do logaritmo da densidade de corrente. A expressão 2.6 na forma logarítmica é dada por,

$$\ln J = \ln J_0 + \frac{qV}{nk_B T} \quad (2.8)$$

onde,

$$\ln J_0 = \ln(A^* T^2) - \frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}. \quad (2.9)$$

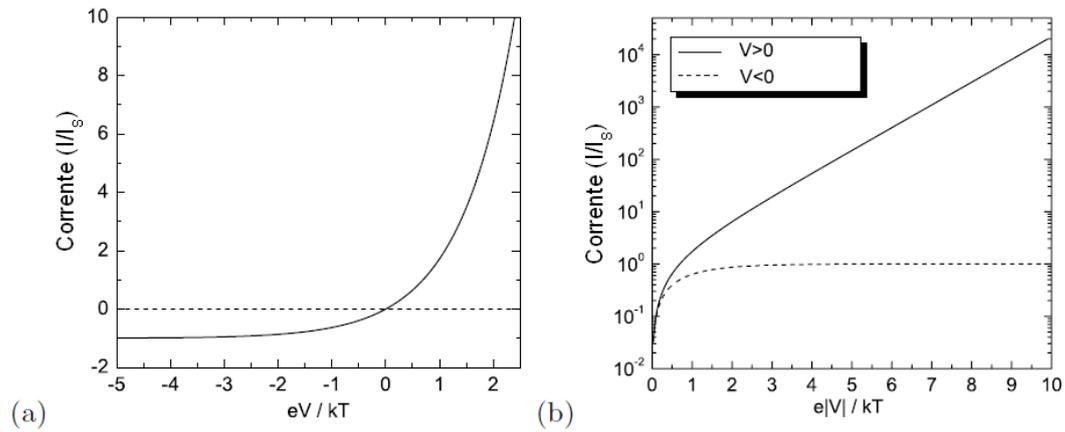


Figura 2.6: Curva $I \times V$ para um diodo ideal $I = I_0(\exp(qV/k_B T) - 1)$. (a) Curva linear. (b) Curva semi-logarítmica [15].

O cálculo da altura da barreira é feito a partir do gráfico log-linear da curva ($I \times V$) experimental para os valores de $V > 3k_B T/q$. Com o ajuste linear dessa curva é possível encontrar o fator de idealidade n , através da inclinação da reta, e a altura da barreira ϕ_B através do intercepto da reta com o eixo y.

Capítulo 3

Técnicas de Preparação das Amostras

Neste capítulo são detalhadas as técnicas de preparação das amostras que consistem de filmes ZnO/Pt. A platina foi depositada por pulverização catódica (*sputtering*) sobre o silício e sobre a platina foi depositado o ZnO por eletrodeposição.

3.1 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

A pulverização catódica, popularizada como *sputtering*, é uma técnica de deposição de filmes finos à vácuo. Essa técnica consiste basicamente em bombardear um alvo do material que se deseja depositar com íons de um gás inerte, de tal forma a arrancar átomos do material que será depositado num substrato.

Os componentes básicos de um *sputtering* são uma câmara de vácuo com uma entrada para o fluxo do gás argônio, um alvo do material que se deseja depositar e um suporte para colocar o substrato onde será depositado o material. Um esquema simples de um *sputtering* é mostrado na Figura 3.1. O processo de deposição segue da seguinte forma: um vácuo de pelo menos $10^{-2}mbar$ é provido na câmara, então um fluxo de gás argônio é injetado dentro da câmara e uma diferença de potencial é aplicada entre o suporte do substrato e o alvo, o suporte do substrato é mantido aterrado e um potencial negativo é aplicado ao alvo. Isso produz um campo elétrico que ioniza as moléculas de argônio em íons Ar^+ , então essas moléculas são aceleradas em direção ao alvo. Na colisão dos íons Ar^+ com o material do alvo há uma transferência de energia que é suficiente para arrancar átomos e moléculas neutras do alvo que por sua vez se depositam no substrato.

A adesão dos filmes ao substrato depende de vários fatores tais como limpeza, natureza

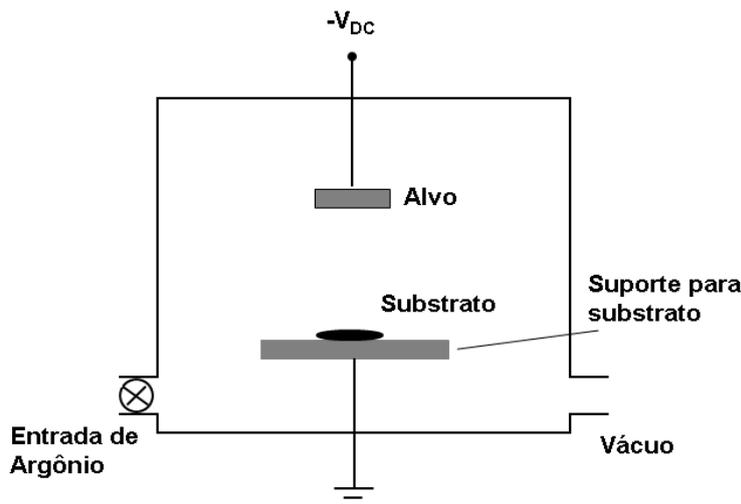


Figura 3.1: Esquema dos principais componentes de um *sputtering*, destacando a aplicação de uma tensão (V_{DC}) contínua entre o alvo e o suporte para substrato [17].

química e topografia da superfície do substrato. A adesão pode ser melhorada pela adição de adátomos como centros de nucleação no substrato [18]. É comum depositar uma pré-camada de um material adequado para alterar a energia de superfície e dessa forma aumentar a aderência.

3.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição consiste na deposição de substâncias em superfícies capazes de conduzir corrente elétrica. A deposição se dá a partir de reações eletroquímicas que ocorrem através da transferência de elétrons entre uma superfície sólida e uma solução iônica. Essas reações recebem este nome pois elas ocorrem entre um condutor eletrônico, a superfície, e um condutor iônico, a solução. Na presente seção serão dados os conceitos básicos e necessários para o entendimento desses processos eletroquímicos.

Essa técnica é amplamente utilizada no crescimento de filmes finos e multicamadas. Camadas metálicas e semicondutoras podem ser depositadas de tal forma que o arranjo dessas viabiliza a produção dos mais diversos tipos de dispositivos eletrônicos. A aplicabilidade dessa técnica, aliada ao fato de ser esta uma técnica simples e de baixo custo, tem atraído o constante interesse de pesquisas na área.

3.2.1 Célula Eletroquímica

O conceito de célula eletroquímica dá uma visão global do processo de eletrodeposição. Uma célula eletroquímica é composta basicamente por dois eletrodos mergulhados em uma solução condutora. Entre os eletrodos deve haver uma diferença de potencial de tal forma que uma corrente possa circular no sistema. Os eletrodos podem ser de material metálico ou semicondutor e, em geral, a solução é aquosa com íons dissolvidos.

Um esquema básico de uma célula eletroquímica com dois eletrodos conectados por uma bateria é mostrado na Figura 3.2. O eletrodo conectado ao potencial negativo é o cátodo e o conectado ao potencial positivo é o ânodo. O cátodo é o eletrodo de trabalho, ou seja, o eletrodo no qual a espécie química é depositada por uma reação de redução. O ânodo é um eletrodo inerte, em geral de Platina, onde ocorre uma reação de oxidação.

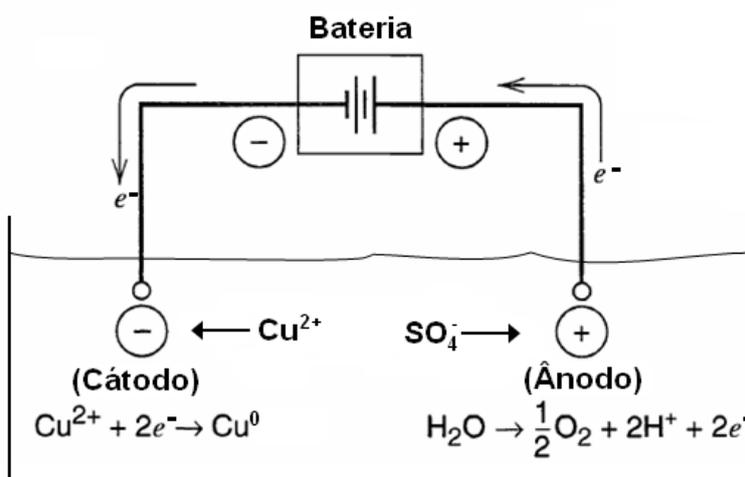


Figura 3.2: Esquema básico de uma célula eletroquímica. A deposição do Cu ocorre através da reação de redução do cobre no cátodo e de eletrólise da água no ânodo.

A reação de redução de um íon metálico M^{n+} ocorre pelo recebimento de n elétrons do cátodo ao mesmo tempo em que a reação de oxidação ocorre doando a mesma quantidade n de elétrons para o ânodo. E assim mantém-se o fluxo de corrente durante a eletrodeposição.

Na célula eletroquímica esquematizada na Figura 3.2 a solução eletrolítica para depositar Cu é obtida a partir da dissolução do sal metálico $CuSO_4$ em água. O íon Cu^{2+}

é atraído pelo cátodo de onde recebe dois elétrons e se reduz para Cu, ou seja,



O íon SO_4^{-} é atraído pelo ânodo, onde deve ocorrer numa reação de oxidação pela doação de dois elétrons para o eletrodo e dessa forma fecha o circuito da eletrodeposição. No entanto, a reação de oxidação do sulfato não é energeticamente favorável de acontecer [19]. Nesses casos em que a solução é aquosa e o ânion é um contra-eletrodo inerte a reação de oxidação mais provável é a eletrólise da água,



que forma H^{+} e O_2 através da doação de dois elétrons para o ânodo.

A aplicação de potencial entre os eletrodos é feita através de um potenciostato que é ligado aos eletrodos. Durante o processo de deposição é sempre importante medir o potencial no eletrodo de trabalho, eletrodo no qual a espécie química se deposita. Mas a medida de potencial é sempre feita entre dois pontos, no entanto, a medida da diferença de potencial entre eletrodo de trabalho e contra-eletrodo não fornece informação desejada que é o potencial no eletrodo de trabalho. Assim, é necessário adicionar à célula eletroquímica um terceiro eletrodo, que serve como um referencial na medida da queda de potencial na superfície do eletrodo de trabalho, que é, portanto, chamado de eletrodo de referência (ER).

Um esquema completo de um potenciostato controlando uma célula eletroquímica, contendo eletrodo de trabalho (ET), contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER) é mostrado na Figura 3.3. O potenciostato permite o monitoramento do processo de eletrodeposição, viabilizando o controle dos parâmetros, assim como a aquisição de dados durante a deposição.

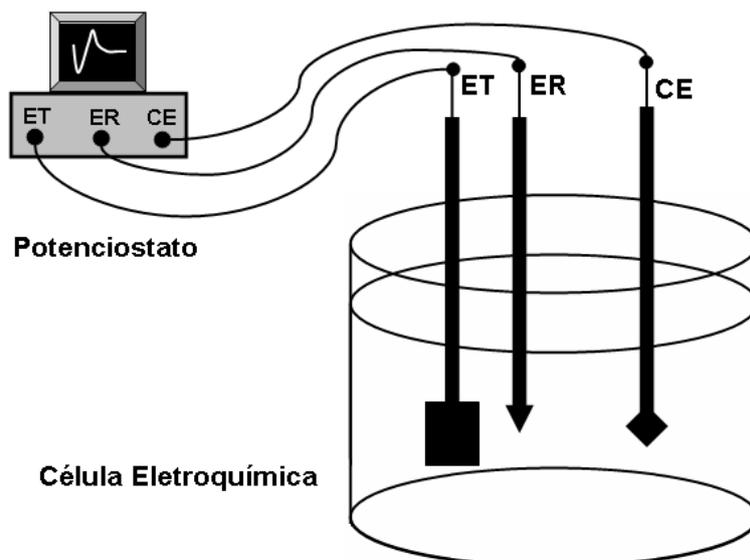


Figura 3.3: Sistema utilizado para eletrodeposição. Célula eletroquímica com três eletrodos controlada por um potenciostato.

3.2.2 Eletrodeposição Potenciostática

As técnicas de deposição mais comuns são a galvanostática e a potenciostática. Na galvanostática a deposição é feita sob uma corrente constante. Na potenciostática é a voltagem no eletrodo de trabalho que é mantida constante. A técnica utilizada neste trabalho é a potenciostática, portanto ela será detalhada nesta seção.

O sistema utilizado para uma eletrodeposição potenciostática é uma célula eletroquímica acoplada a um potenciostato que controla a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e contra-eletrodo de forma a manter constante a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho [20].

O diagrama da Figura 3.4 mostra o circuito eletrônico de um potenciostato. O principal elemento deste circuito é o amplificador operacional que através de um sistema de retroalimentação mantém a voltagem entre o eletrodo de referência (ER) e o eletrodo de trabalho (ET) igual à voltagem V aplicada ao terminal positivo [19].

Uma vez montado o aparato para eletrodeposição, algumas informações, como potencial e tempo de deposição, precisam ser dadas ao programa que controla o potenciostato e faz a *interface* entre o experimento e o usuário. Uma vez iniciado o processo de eletrodeposição uma curva corrente *versus* tempo ($I \times t$) é gerada.

Numa curva típica de um transiente de corrente (Figura 3.5) observa-se inicialmente a

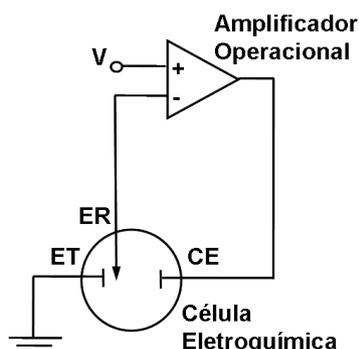


Figura 3.4: Diagrama do circuito eletrônico básico de um potenciostato. A célula eletroquímica é controlada por um amplificador operacional.

região de nucleação seguida da região de crescimento do depósito. A região de nucleação apresenta um pico devido ao fato de que durante a formação dos primeiros núcleos no substrato ocorre um aumento da área eletroativa para transferência de elétrons e, portanto, um aumento em módulo da corrente. À medida que os íons vão sendo consumidos pelas reações de redução a região próxima ao eletrodo de trabalho tem a concentração reduzida, o que leva a uma redução da taxa de reação e por consequência, uma diminuição da corrente elétrica [21]. Essa região de nucleação é seguida, em geral, por uma região de regime estacionário onde a curva é aproximadamente constante quando está sendo crescido o depósito.

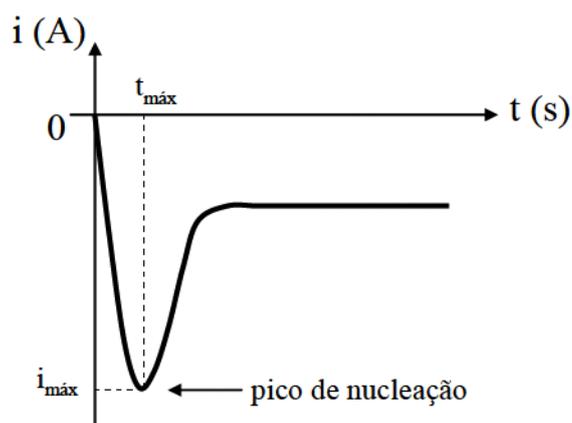


Figura 3.5: Curva típica de um transiente da corrente em um processo de eletrodeposição

Essa curva é comumente chamada de transiente de corrente. A partir dela pode-se estimar a carga eletrodepositada como será detalhado na seção 3.2.4. Além disso, pode-se obter informações sobre o processo de nucleação e sobre o estágio de formação e crescimento do depósito [22, 23].

3.2.3 Voltametria

A técnica de voltametria consiste em fazer uma varredura por diferentes potenciais onde a cada potencial é medido o valor da corrente, gerando assim uma curva da corrente em função do potencial ($I \times V$) conhecida como voltamograma. Essa ferramenta tem uma grande importância nos procedimentos eletroquímicos, pois através dela pode-se obter informações sobre a taxa de reação no eletrodo, assim como um possível intervalo de potencial de redução de uma determinada espécie química.

Se o potencial é varrido segundo o gráfico apresentado na Figura 3.6, ou seja partindo de um valor inicial, chegando a um potencial reverso e voltando ao valor inicial, então obtém-se como resultado um voltamograma cíclico como ilustrado na Figura 3.7. Uma das observações que se pode fazer é que há um depósito iniciando próximo a V_0 , e segue até que culmina no pico de redução, quando a concentração da espécie química próxima ao eletrodo de trabalho é quase nula e a corrente volta a diminuir [20].

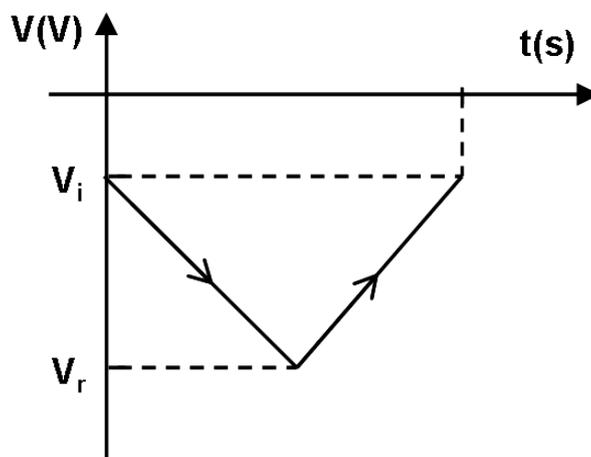


Figura 3.6: Comportamento do potencial aplicado pelo potenciostato para produzir um voltamograma cíclico.

O laço de nucleação é uma outra característica típica de um voltamograma cíclico. Inicialmente, os íons precisam de uma maior energia para formação dos núcleos, principalmente se o depósito e a superfície de deposição forem compostas por materiais de naturezas diferentes [22]. Assim, a corrente de deposição começa a aumentar, para maiores valores, em módulo, do potencial, isto leva a formação do laço como indicado na Figura 3.7.

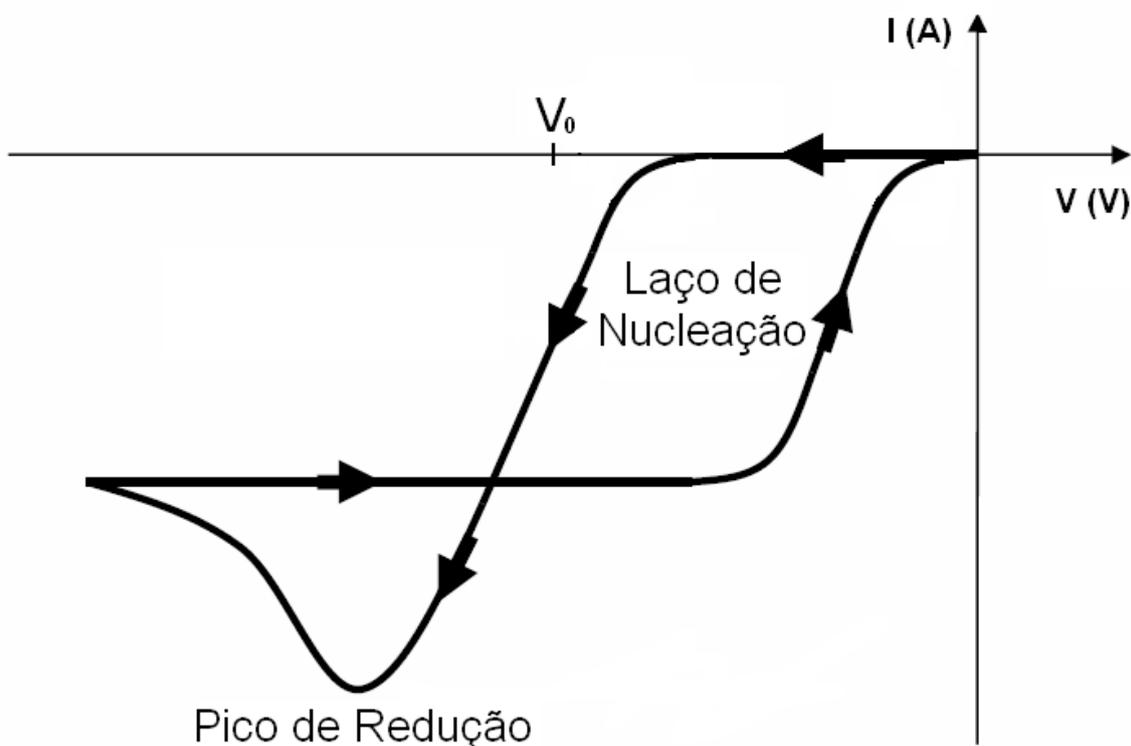


Figura 3.7: Curva voltamétrica apresentando pico de redução e laço de nucleação.

As aplicações da técnica de voltametria são vastas. Além da obtenção de informações sobre o processo de eletrodeposição pode ser também utilizada para formação de filmes mais sofisticados através de contínuos ciclos de deposição.

3.2.4 Carga Eletrodepositada

A eletrodeposição se dá através de um circuito fechado pelas trocas de carga entre eletrodo e solução eletrolítica. Idealmente no eletrodo de trabalho estará ocorrendo apenas a reação de redução, genericamente descrita por,



onde M^{n+} é o íon metálico cujo átomo M_0 é depositado pelo recebimento de n elétrons do eletrodo de trabalho. Supondo que todos os elétrons que atravessam a *interface* são utilizados para depositar M_0 , tem-se que a cada átomo depositado há uma transferência de n elétrons o que implica uma carga igual a ne , onde e é a carga elementar do elétron

$(-1,6 \times 10^{-19} \text{ C})$. Então é possível calcular a carga total depositada (Q) através do produto do número de átomos depositados (N) pela carga depositada por átomo ne ,

$$Q = Nne \quad (3.4)$$

O número de átomos depositados (N) está para o número de Avogrado ($N_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), assim como, a massa depositada (m) está para correspondente massa molar (M),

$$N = \frac{m}{M} N_a \quad (3.5)$$

O objetivo é calcular a espessura do filme (h) que se relaciona com a área do depósito (A) através produto Ah , que corresponde ao volume (V) do depósito. Dado que a densidade (ρ) do material depositado é conhecida, pode-se, facilmente, relacionar a massa depositada com a espessura,

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{Ah} \quad (3.6)$$

que substituída na Eq. 3.5 fornece,

$$N = \frac{\rho Ah N_a}{M} \quad (3.7)$$

usando a Eq. 3.4 chega-se à expressão para a carga total em função da espessura,

$$Q = \frac{n\rho h A N_a e}{M}, \quad (3.8)$$

O cálculo da carga Q por sua vez pode ser feito através da área sob a curva $I \times t$ fornecida pelo potenciostado durante a deposição do filme,

$$Q = \int I(t)dt. \quad (3.9)$$

Dado que o produto $N_a e$ é a constante de Faraday $F = 96\,485,34 \text{ Cmol}^{-1}$ obtemos, finalmente, a expressão que fornece a espessura do filme,

$$h = \frac{MQ}{n\rho AF}, \quad (3.10)$$

onde M é a massa molar dada em g/mol, Q e F , são, respectivamente, a carga total e a constante de Faraday dada em Coulomb (C/mol), A é área da superfície de depósito em m^2 e ρ é a densidade do material depositado em g/m^3 .

Ao calcular a espessura supõe-se que apenas a reação de interesse acontece no eletrodo de trabalho, no entanto, na prática, outras reações podem estar ocorrendo paralelamente neste mesmo eletrodo. Portanto, para se obter valores mais precisos da espessura calculada, é necessário um cálculo da eficiência do processo de eletrodeposição, que pode ser obtido por comparações entre valores de espessuras calculados da forma aqui descrita e valores medidos por algum equipamento adequado.

3.2.5 Mecanismos da Eletrodeposição

Existem vários processos que acontecem durante o depósito dos filmes por eletrodeposição. O estudo desses processos é importante para obtenção de filmes reprodutíveis e de boa qualidade. Alguns desses processos são os mecanismos de transporte de diferentes espécies dentro do eletrólito e a taxa de reação dos íons na superfície do eletrodo [19].

Transporte de Massa

Os mecanismos de transporte em uma célula diferem quando se está tratando de uma região distante ou próxima aos eletrodos. De uma forma geral o transporte de massa se dá

através de três mecanismos [19, 20]: (i) difusão, que é o transporte de espécies químicas devido a um gradiente de concentração. Este mecanismo é predominante nas regiões próximas aos eletrodos onde as espécies químicas são consumidas gerando diferenças na concentração com a posição; (ii) migração, que é o mecanismo de movimento das espécies carregadas devido à aplicação de um campo elétrico que governa o transporte principalmente em regiões distantes dos eletrodos onde os gradientes de concentração são pequenos; (iii) convecção, este mecanismo pode ser ocasionado por movimentos mecânicos do eletrodo e/ou agitação do eletrólito, ou ainda, pode haver um fluxo de forma não controlada devido a gradientes naturais de concentração ou temperatura.

Formação do Depósito

As reações nos eletrodos para formação do depósito seguem, em geral, os passos mostrados na Figura 3.8. Inicialmente, o íon solvatado (envolvido por moléculas do solvente) é trazido por migração para uma região próxima ao eletrodo, então por difusão o íon é levado até a superfície do eletrodo de onde recebe elétrons que levam ao afrouxamento da camada de solvatação, então, o íon é adsorvido pela superfície se transformando em um adátomo, que se difunde na superfície até encontrar um local energeticamente favorável, em geral defeitos cristalinos ou uma impureza. E assim, se formam os aglomerados de átomos na superfície que se transformam em núcleos de crescimento e evoluem para grãos.

3.2.6 Eletrodeposição do Óxido do Zinco

A eletrodeposição do ZnO cristalino pode ser feita, basicamente, a partir de dois métodos. Um baseado na redução do oxigênio, cuja pesquisa vem sendo desenvolvida, principalmente, por Peulon et al. [1], e o outro baseado na redução do nitrato por Izaki et al. [2, 3].

Neste trabalho foi utilizado o método baseado na redução do nitrato [7, 24]. Neste caso a eletrodeposição do ZnO cristalino é feita a partir de uma solução de Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$).

O processo de formação do ZnO é descrito pelas Eqs. 3.11 e 3.12 e está ilustrado

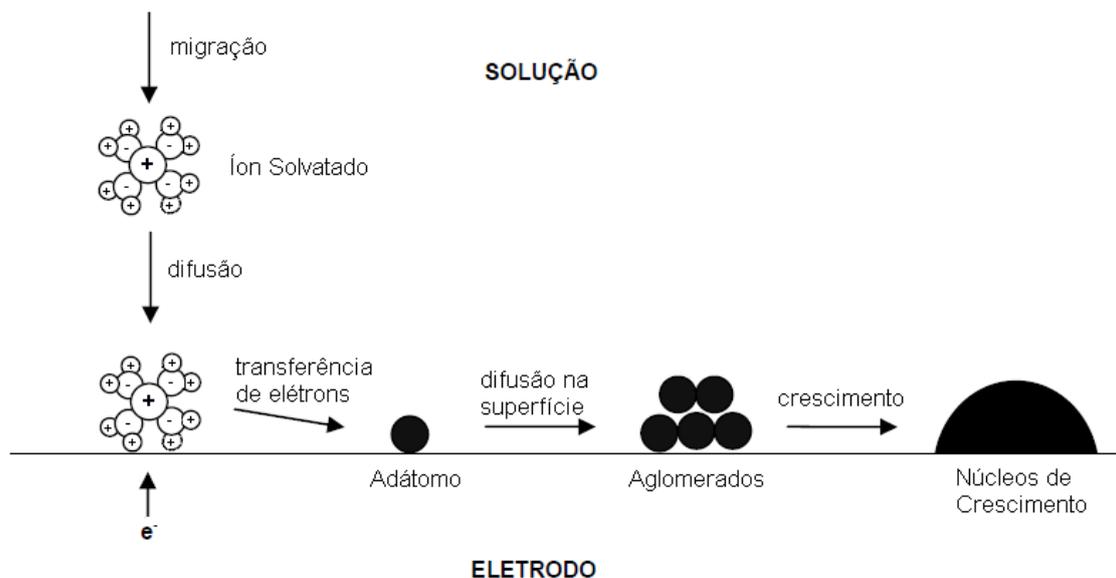


Figura 3.8: Mecanismo de formação de depósitos na superfície de um eletrodo [19]

na Figura 3.9. A redução do nitrato em nitrito gera a hidroxila OH^- , que é capturada pelo íon Zn^{2+} para formar o hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) na superfície do eletrodo de trabalho (Eq. 3.12). Os íons de zinco precipitam com a hidroxila e são espontaneamente desidratados em ZnO ,



Essas etapas descritas pelas equações Eqs. 3.11 e 3.12 podem ser reduzidas em uma única equação,



Referências mais recentes, [3,5], revelam que as hidroxilas geradas pela redução do ni-

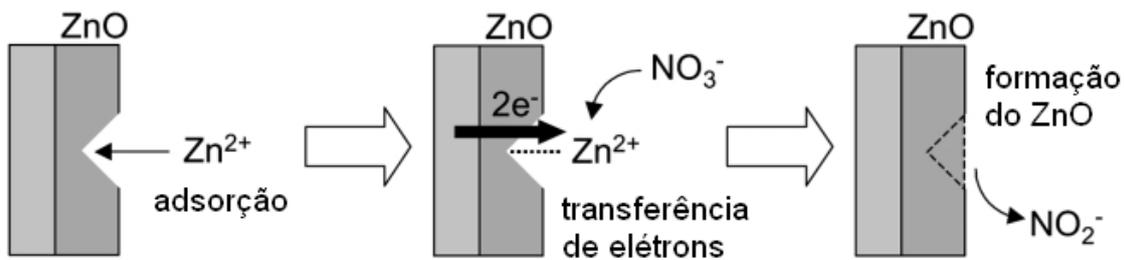


Figura 3.9: Ilustração da eletrodeposição de ZnO a partir de um banho de $Zn(NO_3)_2$ que envolve a redução do nitrato por íons Zn^{2+} adsorvidos [7].

trato aumentam o pH local e isso favorece a formação do $Zn(OH)_2$ que, espontaneamente, se decompõe em ZnO a temperaturas maiores do que $50^\circ C$.

3.2.7 Propriedades do Óxido do Zinco Eletrodepositado

Os filmes de ZnO crescidos por eletrodeposição são semicondutores naturalmente tipo-n. Através desta técnica é possível crescer filmes de ZnO transparentes, com estrutura cristalina wurtzita hexagonal e com largura de banda de 3,3 eV [2]. As propriedades dos filmes, desde transparência e cristalinidade até a aderência, são boas, o que faz da eletrodeposição uma técnica adequada para sua produção.

Os filmes produzidos podem apresentar diferentes características com a variação de parâmetros do processo de deposição. Os parâmetros comumente variados são, temperatura e potencial de deposição e concentração e pH do eletrólito.

A estrutura cristalina do ZnO eletrodepositado sob um potencial constante tem sido analisada. A direção preferencial $\langle 100 \rangle$ de filmes eletrodepositados sob $-0,7$ V enfraquece para potenciais mais negativos quase desaparecendo para potenciais menores que $-1,1$ V [2, 25]. Curvas $I \times V$ de estruturas ZnO/metal também mostram uma dependência com o potencial de deposição. As curvas, em geral, apresentam comportamento retificador para potenciais mais negativos [8].

A escolha dos parâmetros na produção dos filmes por eletrodeposição permite adequar os filmes produzidos às necessidades de determinada aplicação. Este trabalho visa explorar as características ópticas e eletrônicas deste semicondutor e no futuro analisar essas características numa estrutura de bicamada do ZnO com um material magnético com o fim de produzir, dispositivos óptico-eletrônicos com efeitos magnéticos.

Capítulo 4

Técnicas de Caracterização das Amostras

4.1 Difração de Raio-X

A difração de raio-X permite o estudo da estrutura cristalina de um material. Para que o efeito de difração ocorra é necessário que o comprimento de onda da radiação tenha a mesma ordem de grandeza dos núcleos espalhadores. No caso, para ser difratada por planos cristalinos de um material em estudo a radiação deve ter um comprimento de onda comparável à distância interatômica.

No processo de geração de raio-X é necessária uma fonte de elétrons, esse elétrons serão acelerados por uma diferença de potencial e então irão bombardear um alvo metálico. Os raios-X são gerados por dois processos diferentes: (i) a rápida desaceleração dos elétrons pelos átomos do alvo que gera um espectro de radiação contínua e a (ii) excitação de elétrons do alvo, quando os elétrons do feixe têm energia suficiente para tal, os elétrons excitados ao decair emitem um fóton com um comprimento de onda característico do material do alvo, assim picos de intensidade aparecem superpostos ao espectro contínuo. Um alvo de cobre, por exemplo, bombardeado por elétrons gera uma radiação $K\alpha_{Cu}$ com um comprimento de onda de $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

Quando uma onda incide nos planos cristalinos do material, haverá a formação de feixes difratados apenas se houver uma interferência construtiva entre os feixes refletidos a partir de plano paralelos. Esse comportamento é matematicamente descrito pela equação da lei de Bragg. Dados dois planos cristalinos paralelos separados por uma distância d , e seja θ o ângulo de incidência no cristal, como ilustrado a Figura 4.1, observa-se

geometricamente que a diferença de caminho entre os feixes refletido por planos adjacentes é $2d\sin\theta$. A interferência entre dois feixes refletidos por planos paralelos será construtiva quando essa diferença de caminho for um múltiplo inteiro n do comprimento de onda, assim a equação para lei de Bragg é dada por,

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (4.1)$$

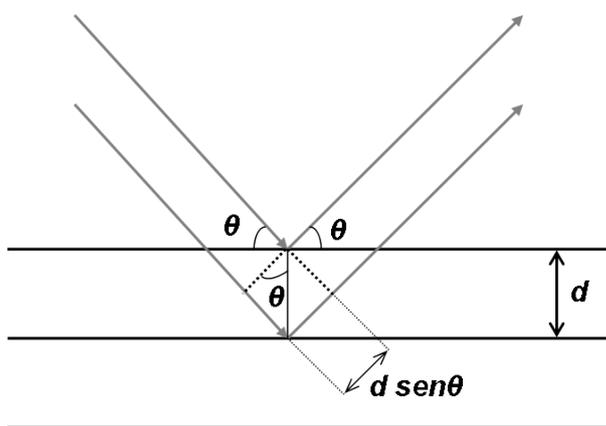


Figura 4.1: Esquema de funcionamento de um espectrômetro de raio-X . A fonte de raio-X emite um feixe que incide sobre a amostra e a radiação difratada é contabilizada pelo detector.

Pela lei de Bragg para que um feixe seja difratado θ e λ não podem ser arbitrários [26]. Um espectrômetro de raio-X pode ser montado baseado na Lei de Bragg. A Figura 4.2 ilustra uma possível montagem para um espectrômetro de raio-X. Uma fonte de raio-X com comprimento de onda bem definido é utilizada para gerar um feixe incidente. A fonte de raio-X assim como o detector de feixes difratados podem rotacionar em relação ao centro O do espectrômetro. Dessa forma, o ângulo de incidência do feixe pode ser varrido dentro de um determinado intervalo e o detector mede a intensidade dos feixes difratados para os diferentes ângulos. Os dados assim obtidos geram um difratograma de raio-X que corresponde a um gráfico do ângulo de difração, ou ângulo de Bragg (2θ) pela intensidade do feixe difratado.

Entre várias outras análises, um difratograma permite distinguir entre amostras amorfas e cristalinas e, ainda, saber quais são os planos cristalinos presentes. Através de comparações a um banco de dados contendo as informações do padrão de difração de várias substâncias é possível identificar qual é o material analisado. Além disso, se o material

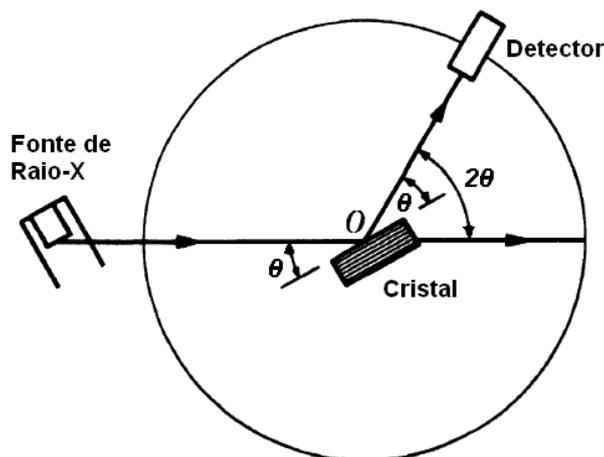


Figura 4.2: Esquema de funcionamento de um espectrômetro de raio-X . A fonte de raio-X emite um feixe que incide sobre a amostra e a radiação difratada é contabilizada pelo detector.

é policristalino, pela intensidade dos picos no difratograma é possível saber a orientação preferencial de crescimento.

4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica permite a análise topográfica de superfícies. A técnica consiste em medir a deflexão de uma haste (*cantilever*) ao varrer a superfície a ser analisada. Esta haste tem dimensões micrométricas e possui acoplado uma ponta com dimensões de Ångstrom. As deflexões são causadas por forças de interação entre a ponta e a superfície. Essas forças em geral de origem elétrica ora atraem ora repelem a haste.

À medida que a ponta varre a superfície as informações de deflexão da haste são adquiridas através de um feixe de laser que incide sobre a superfície refletora do *cantilever*. Um esquema do funcionamento do AFM é mostrado na Figura 4.3. O feixe refletido é captado por um fotodiodo sensível a posição que por sua vez é convertido em sinal e enviado a um computador que possui um programa específico que gera as imagens e viabiliza também cálculos como espessura e rugosidade média.

O AFM possui três modos de trabalho, relacionados a distância entre a ponta e a superfície, o modo contato, o modo semicontato e modo não-contato. A escolha entre os três vai depender do tipo de amostra e de qual tipo de análise se deseja fazer.

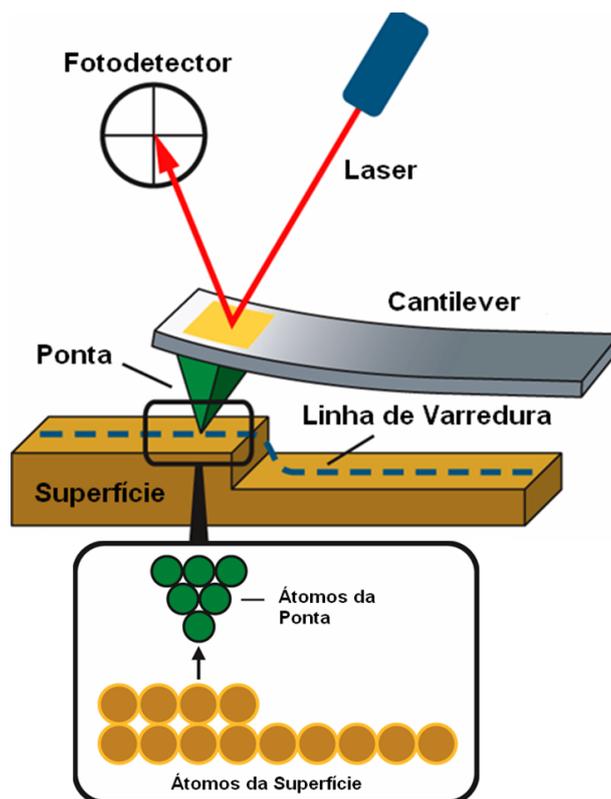


Figura 4.3: Esquema básico de funcionamento de um AFM detalhando a interação atômica entre ponta e superfície da amostra.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite o estudo de superfícies através de imagens com resolução da ordem de nanômetros. O princípio básico desta técnica é a interação elétron-amostra. Um feixe de elétrons com energia da ordem de keV é incidido sobre a amostra, que deve, em geral ter condutividade suficiente para impedir um grande acúmulo de carga. Os sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra são amplificados e codificados em uma imagem.

O equipamento que faz esse tipo de microscopia é o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Um MEV é composto basicamente por um canhão de elétrons, lentes condensadoras (entre as quais a lente objetiva que é a que fica mais próxima da amostra), bobinas de varredura, detectores e sistema de projeção das imagens.

Um esquema da estrutura básica de um MEV é mostrado na Figura 4.4. O feixe de elétrons é produzido pelo canhão de elétrons, que pode ser um filamento de tungstênio que emite elétrons através de emissão termiônica, ou pode ser um canhão por emissão

de campo (FEG). Os elétrons são então acelerados até uma energia entre 1 keV e 30 keV. Este feixe é então demagnificado pelas lentes condensadoras e focado na amostra através da lente objetiva. Bobinas de varredura são utilizadas para varrer o feixe em uma parte de amostra. Essa varredura gera sinais que são capturados pelos detectores e decodificados em imagens que são apresentadas na tela de um computador [27].

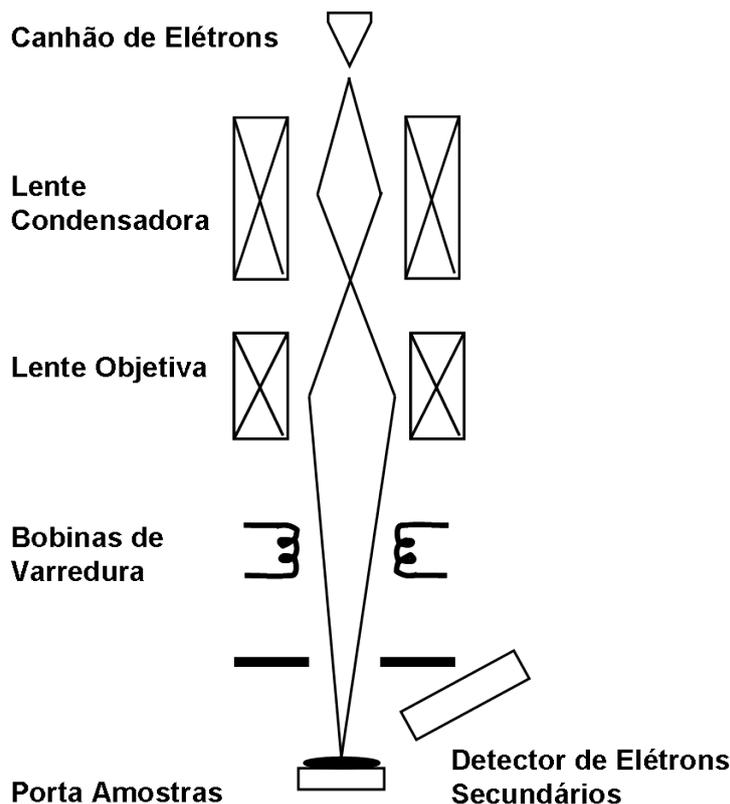


Figura 4.4: Esquema básico de um MEV destacando seus principais componentes [27].

Os principais tipos de sinais utilizados pelo MEV para fazer imagens são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons retroespalhados são elétrons do próprio feixe que foram espalhados inelástica ou elasticamente mas com pouca perda de energia, por átomos da amostra e saíram da mesma sendo detectados. Esses elétrons são utilizados para fazer imagens de contraste de número atômico.

Elétrons secundários são elétrons da amostra que foram ionizados da banda de condução para a banda de valência dos átomos que compõem a amostra. Esses elétrons são fracamente energéticos e por isso só escapam os que estão na região mais superficial da amostra. Por isso esses sinais de elétrons secundários são utilizados para fazer imagens topográficas no MEV [28].

4.4 Caracterização Elétrica - Curvas ($I \times V$)

O aparato experimental para as medidas das curvas ($I \times V$) constitui de um suporte para a amostra, um multímetro modelo Keithley 2400 e um computador para aquisição dos dados.

A amostra é colocada no suporte, este por sua vez é conectado ao multímetro através de quatro cabos, dois transferem informação de corrente (entrada e saída) e outros dois transferem informação de voltagem (entrada e saída). As conexões são feitas de tal forma o terra da corrente e da voltagem fiquem sobre o filme de óxido de zinco. Enquanto as duas outras conexões ficam sobre o filme de platina. Um cabo GPIB faz a conexão entre o multímetro e o computador. Um esquema ilustrando os equipamentos e suas conexões é mostrado na Figura 4.5.

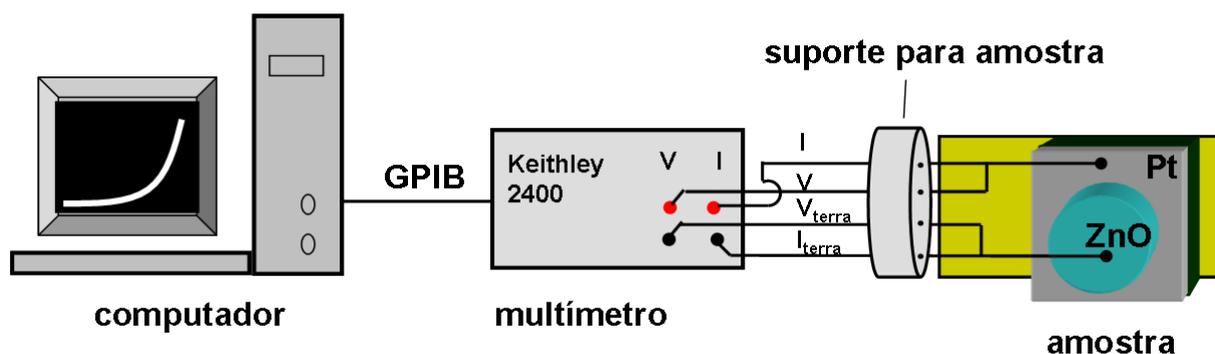


Figura 4.5: Esquema do aparato experimental utilizado para fazer medidas ($I \times V$). Mostrando os equipamentos e suas conexões.

Um programa feito com a linguagem LABVIEW foi utilizado para controlar o Keithley 2400. Através deste programa escolhe-se o intervalo de voltagem (corrente) que se deseja aplicar e a corrente (voltagem) é medida. O programa permite também escolher o passo entre as medidas, que vai definir o número de pontos da curva final obtida.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no processo de fabricação dos filmes ZnO/Pt. Dividido em três seções, este capítulo apresenta na primeira seção os resultados relativos à deposição do filme de platina ao silício, algumas questões com relação a aderência foram levantadas. Na segunda seção todo o processo de eletrodeposição do ZnO é discutido, análises dos filmes através da difração de raio-X, AFM e MEV são feitas. Por fim, na terceira seção, é feita uma caracterização elétrica da *interface* ZnO/Pt. Parâmetros foram extraídos do ajuste de curvas $J \times V$ com base no modelo emissão termiônica.

5.1 Filmes de Platina

5.1.1 Deposição da Platina

Clivagem e Limpeza do Silício

O silício utilizado como substrato foi adquirido comercialmente, é tipo-p dopado com boro, tem resistividade de 1 a 100 Ωcm e orientação cristalina $\langle 100 \rangle$. O silício vem na forma de lâminas com espessura de 500 a 550 μm com 100 mm de diâmetro. Durante todo processo de clivagem e limpeza o silício foi devidamente manuseado com luvas e pinça, de forma a prezar pela limpeza do substrato. A clivagem em pastilhas de 8×8 mm foi feita com a ajuda de uma ponteira de diamante como ilustrado da Figura 5.1.

Após a clivagem segue-se uma limpeza inicial com os seguintes passos: (i) 5 minutos na ultra-som em solução de EXTRAN neutro 10% com água *Mili-Q*; (ii) 5 minutos na

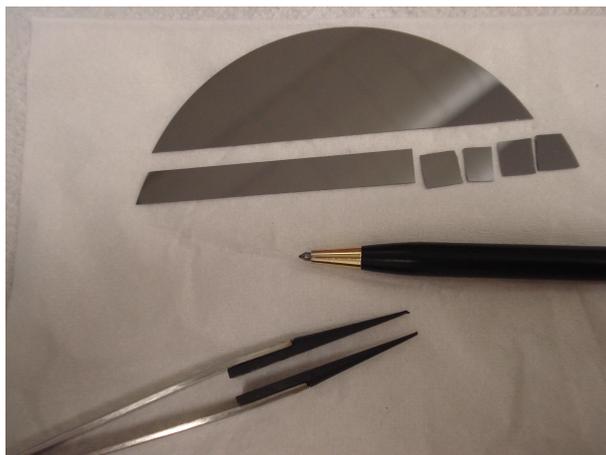


Figura 5.1: Fotografia ilustrando a clivagem do silício com a ponta de diamante e pinça.

ultra-som em acetona e (iii) finaliza com 5 minutos de ultra-som em água *Mili - Q*.

Essa limpeza inicial é seguida de uma limpeza com HF 10% para retirada da camada de óxido de silício que cresce naturalmente na superfície do silício. Utilizando pinça e *becker* de plástico para utilização do HF e os devidos equipamentos de proteção, a pastilha de silício é mergulhada na solução de HF por 15s e em seguida em três outros recipientes com água *Mili - Q* a fim de retirar todo o ácido. A secagem foi feita com gás nitrogênio e as pastilhas são colocadas no suporte para irem imediatamente para o processo de *sputtering* da platina que será descrito na sequência.

***Sputtering* da Platina**

Todo o processo de limpeza acima descrito é indispensável para obtermos uma melhor aderência da camada metálica ao silício. Mesmo assim a aderência não é, por vezes satisfatória. Imediatamente após a secagem as pastilhas são colocadas na cúpula do *sputtering* na qual serão submetidas a um vácuo de pelo menos $2 \times 10^{-2} mbar$ de pressão.

Atingida esta pressão o processo de deposição é iniciado. É então depositada uma camada de aproximadamente 100nm de platina, o que é conseguido com dois ciclos de 4 minutos de deposição à 50mA no equipamento que utilizado. Este equipamento é um *mini-sputtering* Emitech K550X, cuja foto pode de ser vista na Figura 5.2.



Figura 5.2: Foto do mini-*sputtering* utilizado para fazer os depósitos dos filmes de platina.

5.1.2 Aderência da Platina ao Silício

O filme de platina é depositado sobre o silício $< 100 >$ que passou previamente por duas etapas de limpeza descritas em detalhe na seção 5.1.1. Os filmes de platina têm aproximadamente 100nm de espessura. Com este processo o filme apresentou boa aderência ao silício, permitindo bons depósitos na etapa seguinte de eletrodeposição do ZnO. Uma imagem topográfica do filme é mostrada na Figura 5.3.

A aderência do filme de platina ao silício foi verificada pelo teste da fita adesiva. Esse teste simples e frequentemente utilizado como teste inicial de aderência, consiste simplesmente em colocar uma fita adesiva sobre o filme depositado e em seguida puxar essa fita. Se o filme continuar aderido ao substrato passou neste teste, se partes do filme soltam do substrato, então a aderência é considerada ruim. Outros testes podem ser utilizados em etapas seguintes numa avaliação mais elaborada da aderência [29].

Ao longo do desenvolvimento do trabalho surgiu uma dificuldade com a aderência dos filmes de platina, que impediam o passo seguinte de deposição do ZnO. Considerando que todos os passos estavam sendo seguido da mesma forma não havia explicação imediata para não-aderência dos filmes de platina. Com o objetivo de explicar se houve alguma mudança com relação as amostras anteriores uma imagem topográfica de amostra com aderência boa (Figura 5.3) e com aderência ruim (Figura 5.4) foram feitas utilizando

AFM.

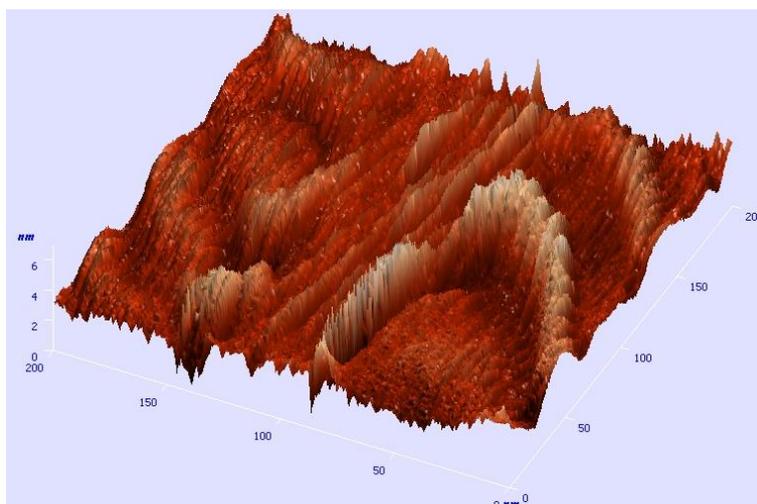


Figura 5.3: Imagem topográfica em três dimensões de um filme de platina de 100 nm com aderência boa ao silício. O filme foi depositado por *sputtering* e possui uma espessura de 100nm.

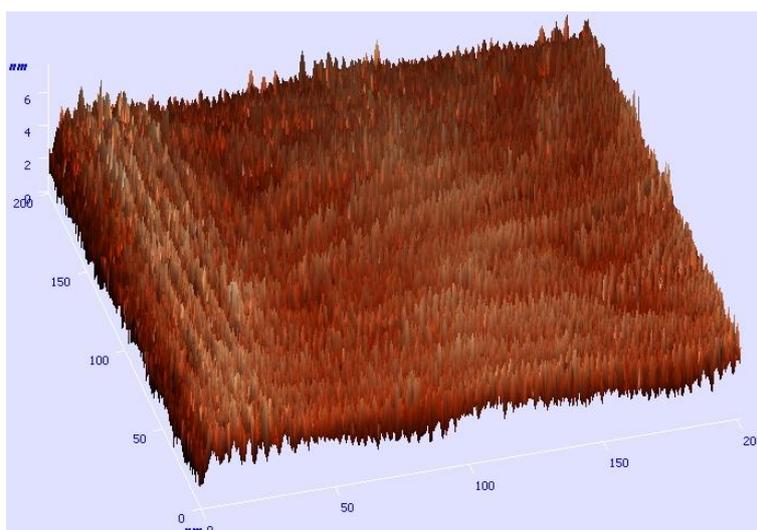


Figura 5.4: Imagem topográfica em três dimensões de um filme de platina com aderência ruim ao silício. O filme foi depositado por *sputtering* e possui uma espessura de 25 nm.

Há uma possibilidade do HF10% utilizado no processo de limpeza corroer de alguma forma o silício levando a formação de desníveis que aumentariam a adesão. No entanto, as imagens não foram muito conclusivas.

Uma das alternativas para aumentar a aderência dos filmes é a deposição de uma fina camada de metal pesado (titânio, tântalo ou cromo), sobre o silício antes da deposição da platina. Uma segunda opção é fazer o depósito num vácuo da ordem de 10^{-6} mbar e aquecer o sustrato a 150 °C antes da deposição.

5.2 Filmes de Óxido de Zinco

5.2.1 Eletrodeposição do ZnO

O filme de ZnO que compõe a bicamada ZnO/Pt estudada neste trabalho foi depositado por eletrodeposição. Na seção 3.2.6 foi explicado como se dá o processo de eletrodeposição do ZnO que será seguido neste trabalho [2,5-7]. Na presente seção serão detalhadas a preparação da solução eletrolítica, a montagem do eletrodo de trabalho, e a célula eletroquímica utilizadas no processo de eletrodeposição do ZnO.

Eletrodo de Trabalho

A amostra Pt/Si obtida por pulverização catódica, como explicado na seção 5.1.1, irá compor o eletrodo de trabalho como superfície de deposição para o ZnO. Então, até esta etapa do processo a amostra está na forma ilustrada na Figura 5.5 (a), ou seja, uma camada de platina de aproximadamente 100nm sobre um substrato de silício <100> tipo-p.

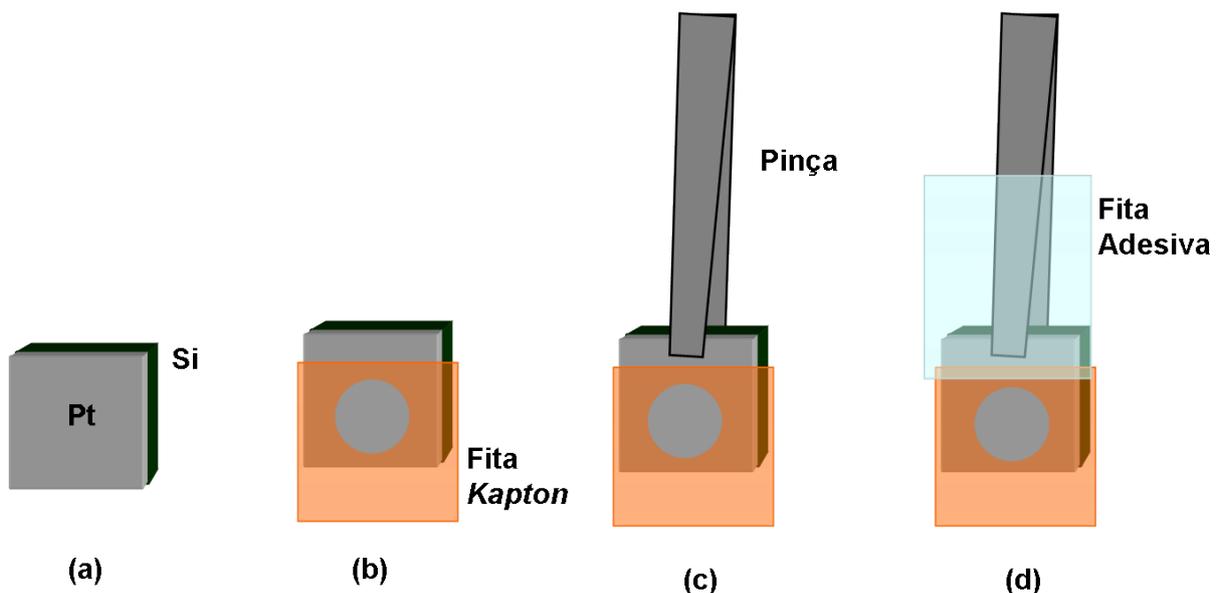


Figura 5.5: Esquema descrevendo as etapas de montagem do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição do ZnO. (a) Amostra de Si/Pt preparada por evaporação catódica; (b) Adição da fita *kapton* para delimitar a área de depósito do ZnO; (c) anexação da pinça metálica que fará o contato elétrico com a platina; (d) Adição da fita adesiva que recobre as regiões da pinça e da amostras nas quais não se deseja depositar ZnO.

Um esquema da montagem do eletrodo de trabalho está ilustrado na Figura 5.5. Primeiramente, a amostra Pt/Si é revestida com fita kapton, na qual foi aberta uma

região circular de $0,092 \text{ cm}^2$ de área (Figura 5.5 (b)). Além dessa, outra região da amostra é deixada sem fita onde é anexada uma pinça metálica que faz o contato elétrico com a platina (Figura 5.5 (c)). Após ser anexada a pinça, um outro pedaço de fita recobre parte da pinça que será mergulhada na solução eletrolítica e também a região de platina que ficou descoberta, de forma que apenas a região circular com platina seja utilizada para o depósito do ZnO, tal como ilustrado na Figura 5.5 (d).

Solução Eletrolítica

Os filmes produzidos neste trabalho foram depositados a partir de soluções aquosas de $0,01 \text{ M}$ de Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) [6]. A solução é preparada usando reagentes sólidos analíticos diluídos em água *Mili - Q* $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$.

Com base nos resultados de Chatman et. al. [5] os filmes produzidos neste trabalho foram depositados a partir de uma solução eletrolítica com pH 6,5 e potencial de deposição $V = -1,1 \text{ V}$. Segundo esta referência tais parâmetros produzem diodos com melhores funcionalidades. Assim, a solução foi preparada seguindo os seguintes passos:

- Diluir o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ hexahidratado num volume de água *Mili - Q* correspondente a $1/5$ do volume final desejado e deixar sob agitação por aproximadamente 1 h;
- Regular o pH da solução para 6,5 acrescentando gotas de NaOH $0,1 \text{ M}$ diluídas em parte da água que falta para completar o volume final. A solução de NaOH deve ser acrescentada com a solução sob agitação. Esses cuidados são importantes para evitar a formação da base $\text{Na}(\text{OH})_2$ que precipita espontaneamente para valores de pH maiores ou iguais a 7.
- Completar o volume final desejado com água *Mili - Q* e deixar agitar mais alguns minutos.

Dessa forma estará pronta a solução eletrólita a ser utilizada na eletrodeposição de filmes de ZnO com características propícias a formar barreira Schottky no contato com a platina, isto é, $0,01 \text{ M}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{pH} = 6,5$.

Célula Eletroquímica

Uma célula eletroquímica é composta basicamente por três eletrodos (trabalho, referência e contra-eletródo) e uma solução eletrolítica. O eletrodo de trabalho utilizado foi um filme de platina sobre sílcio como detalhado na seção 5.2.1. Um eletrodo de cloreto de prata (Ag/AgCl) foi utilizado como eletrodo de referência e um eletrodo de platina foi utilizado como contra-eletródo.

A qualidade dos filmes de ZnO exige o ajuste de mais alguns parâmetros da solução como temperatura e densidade de oxigênio diluído. Assim, foi adicionada à célula eletroquímica o fluxo de argônio que é mantido antes e durante a deposição. O borbulhamento de argônio na solução é utilizado para diminuir a quantidade de oxigênio diluído, pois assim diminui-se também a possibilidade de produção paralela de OH^- a partir da redução do oxigênio [1,6]. Além disso, a solução é colocada em banho-térmico de forma a manter a sua temperatura em $70\text{ }^\circ\text{C}$.

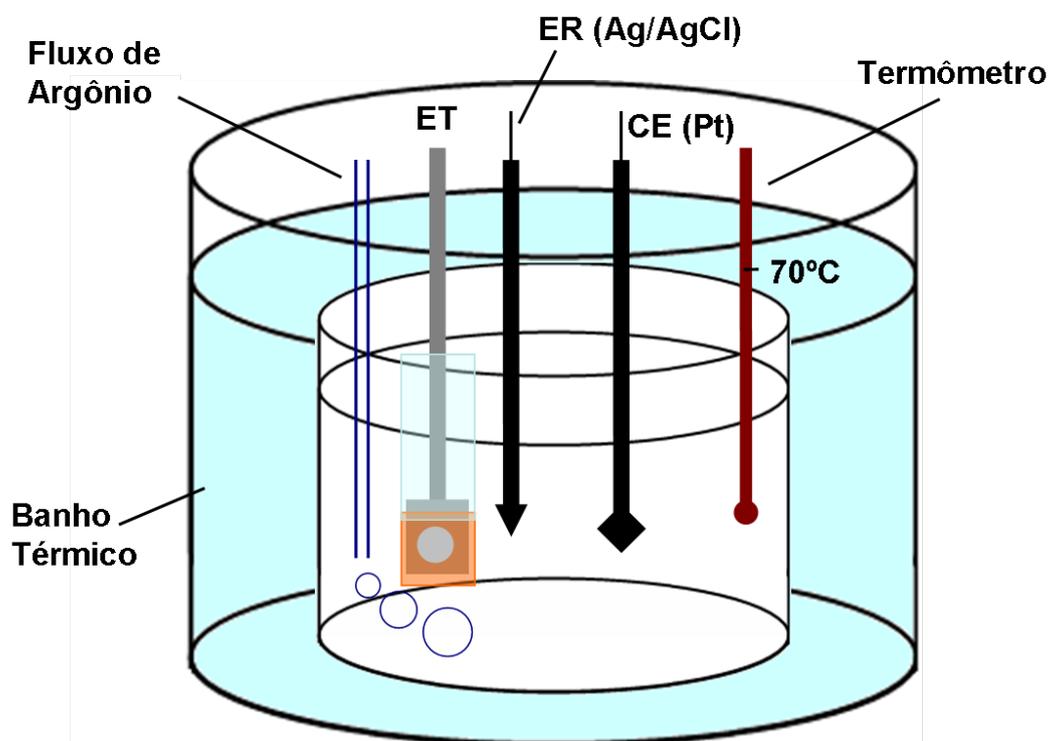


Figura 5.6: Esquema da célula eletroquímica utilizada para eletrodepositar os filmes de óxido de zinco. A célula contém os três eletrodos básicos: o eletrodo de trabalho (ET), o contra-eletródo de platina e o Ag/AgCl como eletrodo de referência. Além disso, a célula contém um fluxo de argônio em solução e está a uma temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ mantida por um banho térmico.

Esta célula eletroquímica é conectada a um potenciostato (AUTOLAB) que permite o

controle dos parâmetros de deposição através de um programa do próprio potenciostato, que também adquire e armazena os dados da deposição. Uma foto da célula eletroquímica e do potenciostato utilizado é mostrada na Figura 5.7

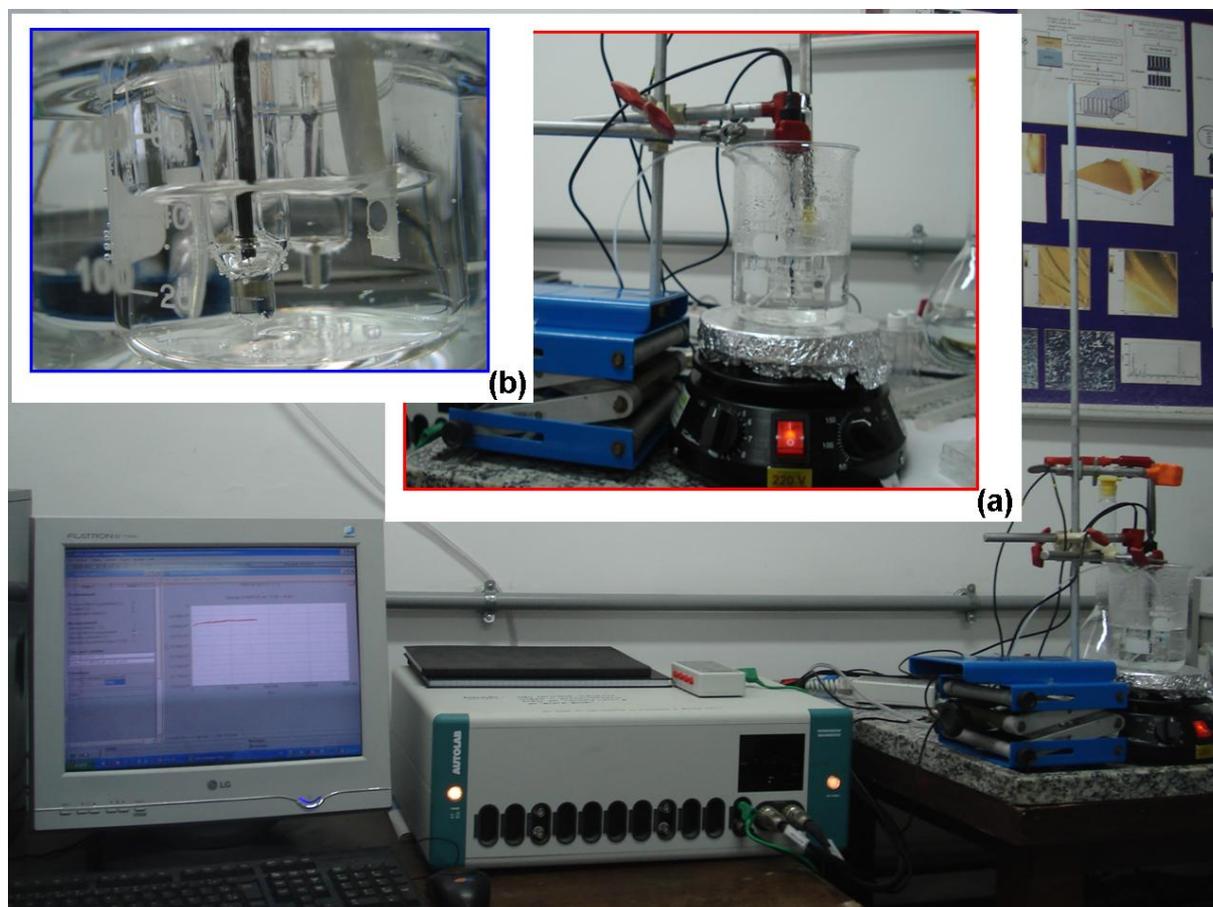


Figura 5.7: Foto do aparato experimental utilizado para eletrodeposição dos filmes de ZnO. A imagem maior mostra o potenciostato com conexões aos eletrodos na célula eletroquímica que está sobre um aquecedor, cuja imagem é aumentada em (a). A imagem da célula eletroquímica é aumentada em (b), nesta imagem da esquerda para direita tem-se o fluxo de argônio, o contra-eletródo de platina, o eletródo de referência (Ag/AgCl) e o eletródo de trabalho.

Voltamograma e Transiente de Corrente

Uma análise do voltamograma é necessária antes de iniciar as deposições. A voltametria será utilizada para confirmar intervalos de deposição do ZnO assim como para dar informações sobre o eletródo de trabalho utilizado. Os voltamogramas aqui apresentados foram evoluídos numa solução 0,01 M de $Zn(NO_3)_2$ com pH entre 6,2 e 6,5 e a temperatura da solução foi mantida a 70 °C em todos os casos.

Um voltamograma varrendo potenciais no intervalo $[0, -1, 6]$ à uma taxa de 50 mV/s

é mostrado na Figura 5.8. O eletrodo de trabalho utilizado foi um filme de platina de 100 nm de espessura sobre o silício < 100 >. O voltamograma apresenta um ciclo de nucleação, entre $-0,5$ V e $-1,4$ V. O laço é devido ao fato de que no início do ciclo o "gatilho" da corrente ocorre para maiores valores do potencial. No intervalo entre $-0,7$ V e $-1,4$ V há formação de depósito, no caso o ZnO, confirmado pela literatura [2]. A curva repete o comportamento encontrado por outros trabalhos [5, 8] que utilizam a mesma solução e a platina como eletrodo de trabalho. A fim de encontrar o maior

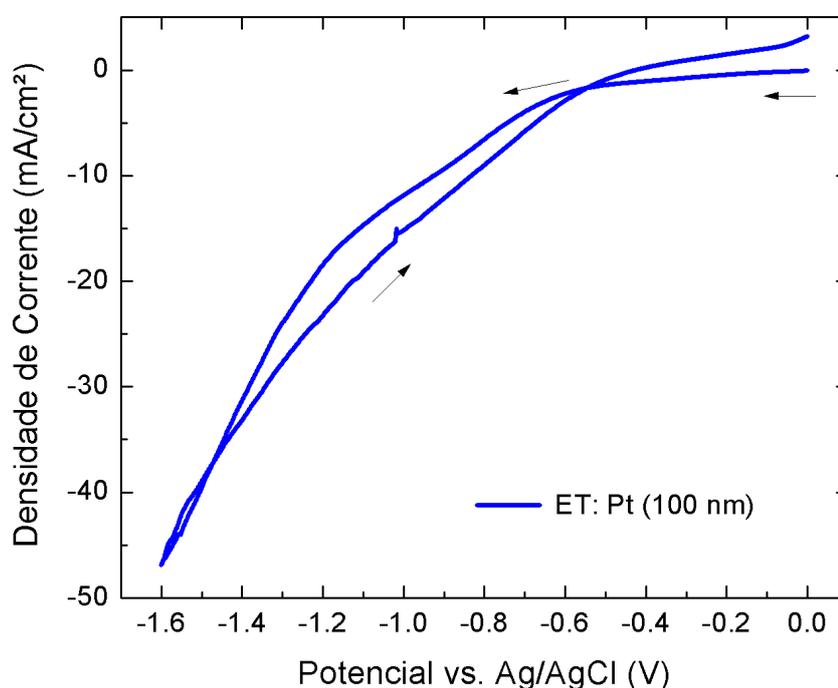


Figura 5.8: Voltamograma da solução de 0,01 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ pH 6,5 à 70° C utilizando como eletrodo de trabalho platina sobre silício. A taxa de varredura foi de 50mV/s.

potencial de deposição que produzisse bons filmes de ZnO testou-se inicialmente $-1,5$ V esse valor foi decrescido em 0,1 V até que observou-se que o potencial $-1,1$ V que produz filmes com aparência mais homogênea, analisada com um microscópio óptico simples com aumento de 40 ×. Potenciais maiores que $-1,2$ V produziam filmes com uma péssima aparência, quase sempre apresentando buracos no filme de platina e conseqüentemente no filme de ZnO.

Filmes homogêneos, com boa aparência só foram possíveis quando um fluxo de argônio

foi devidamente utilizado. Após algumas tentativas, observou-se que uma forma eficiente era aplicar um fluxo forte de Argônio (cerca de 2 l/min) na solução e nos eletrodos já imersos, durante 10 minutos antes da deposição. Imediatamente antes de iniciar a deposição o fluxo era reduzido à metade (cerca de 1 l/min), de forma a não atrapalhar a corrente de íons na solução durante a deposição. O volume de solução utilizada foi de aproximadamente 300 ml.

Um transiente de corrente típico dos filmes de ZnO eletrodepositados à 70 °C sob um potencial constante de $-1,1$ V vs. Ag/AgCl e controlando o fluxo como descrito acima é mostrado na Figura 5.9. A curva apresenta um ruído que é devido ao fluxo de argônio durante a deposição. Após o período de nucleação o módulo da densidade de corrente se mantém próximo de 4 mA/cm². A integral da curva $I \times V$ dá o valor da carga eletrodepositada, neste caso $Q = 67,50$ mC. Conhecido o valor da carga eletrodepositada

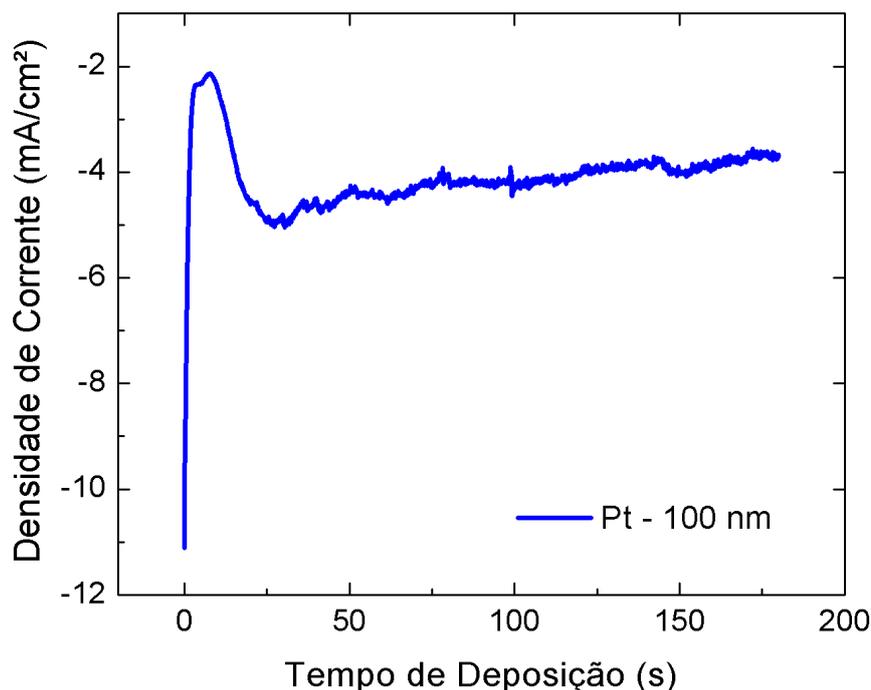


Figura 5.9: Transiente de corrente da eletrodeposição de um filme de ZnO a $-1,1$ V vs. Ag/AgCl.

é possível, pela lei de Faraday, estimar a espessura do filme através da expressão 3.10, tal como explicado na seção 3.2.4. Utilizando a densidade teórica do ZnO, com o valor

de $5,675 \text{ g/cm}^3$, e substituindo os demais parâmetros obteve-se os valores das espessuras. Esse cálculo pressupõe uma eficiência de 100 % no processo de deposição. O resultado é apresentado na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Carga eletrodepositada em unidade de mC e a espessura correspondente em nm considerando 100 % de eficiência no processo de eletrodeposição.

Carga (mC)	Espessura (nm)
67,50	545
82,72	668
194,5	1572

Todo o processo de eletrodeposição dos filmes já estava estabelecido e boas amostras estavam sendo produzidas com este processo até que surgiu uma dificuldade da adesão da platina com o silício, detalhada na seção 5.1.2. Com a pouca aderência era impossível conseguir um filme homogêneo. A dificuldade começava já na montagem do eletrodo de trabalho, pois a platina soltava com a fita utilizada para recobri-lo.

Na busca de uma melhor adesão, todo o processo de limpeza do silício era fielmente reproduzido, e a espessura do filme de platina foi gradativamente sendo reduzida. Com filmes de aproximadamente 50 nm de espessura a aderência já permitia a montagem do eletrodo mas em poucos segundos de eletrodeposição o potencial aplicado era suficiente para fazer surgir buracos no filme de platina e, conseqüentemente, no filme de ZnO. Até uma espessura de aproximadamente 10 nm de platina quando passamos a conseguir uma aderência da platina ao silício boa o suficiente para fazer os depósitos dos filmes de ZnO homogêneos.

Foram feitos alguns voltamogramas com o substrato Pt (10 nm)/Si. Pois ainda não se sabia o efeito de trabalhar com uma espessura metálica tão pequena. Um voltamograma feito com uma taxa de varredura de 50 mV/s , numa solução de $0,01 \text{ M}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ pH 6,28 em 70°C e com borbulhamento de argônio antes e durante o ciclo é mostrado na Figura 5.10. O comportamento do ciclo é aparentemente o mesmo observado para o voltamograma na Figura 5.8 que apresenta os voltamogramas com eletrodo de trabalho de 10 nm de platina (Pt -10 nm) e de 100 nm de platina (Pt -100 nm) como eletrodo de trabalho. No entanto, a densidade de corrente de deposição está, aproximadamente,

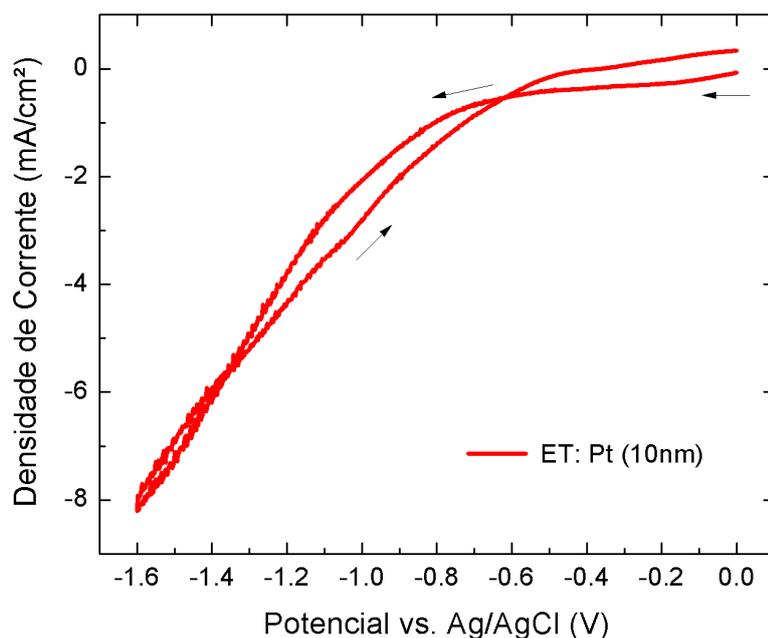


Figura 5.10: Comparação entre voltamogramas utilizando um filme de platina de 100 nm (azul) e 10 nm (vermelho). A taxa de varredura foi de 50 mV/s.

vinte vezes menor utilizando a platina de 10nm, como pode ser observado na Figura 5.11.

Os filmes de ZnO eletrodepositados sobre Pt -10 nm não tinham uma aderência à platina tão boa quanto os filmes preparados sobre Pt -100 nm. Uma possível explicação para este fato é a baixa densidade de corrente em que se processa o depósito para o caso das deposições com Pt -10 nm. A densidade de corrente na deposição sobre Pt -10 nm é cerca de três vezes menor do que a densidade de corrente de deposição sobre Pt -100 nm. A Figura 5.12 apresenta dois transientes de correntes, a curva em azul resulta da Pt - 100 nm como eletrodo de trabalho e a curva em vermelho de Pt -10nm.

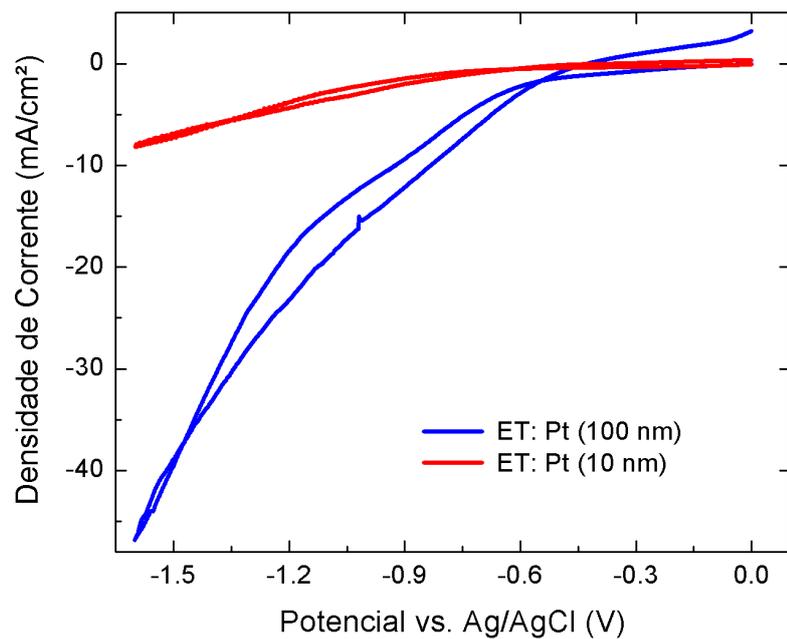


Figura 5.11: Voltamograma da solução de 0,01 M de $Zn(NO_3)_2$ pH 6,28 à 70 °C. Um filme de platina de 10 nm sobre silício foi utilizado como eletrodo de trabalho. A taxa de varredura foi de 50 mV/s.

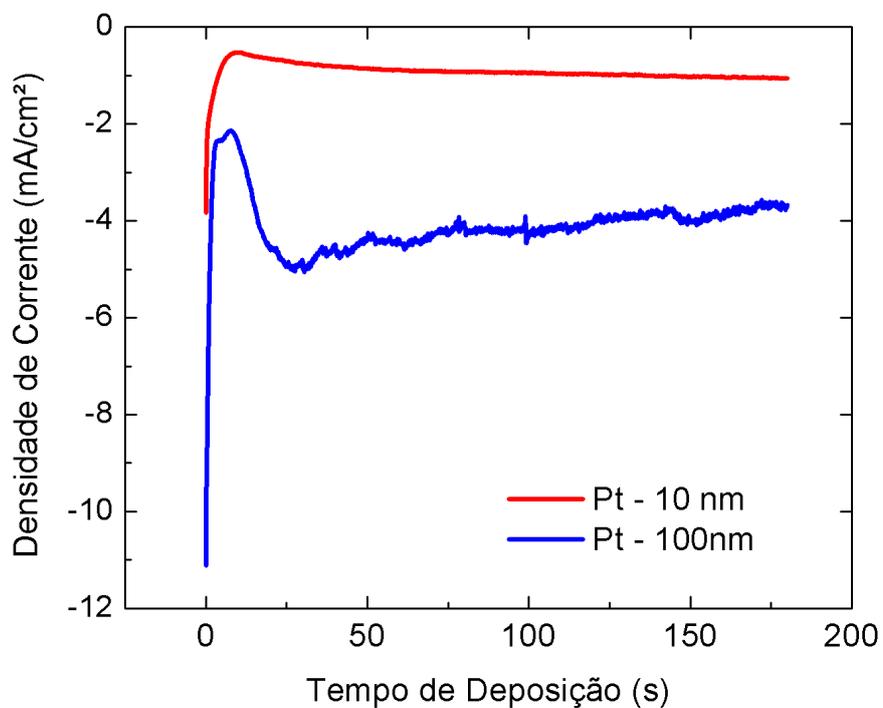


Figura 5.12: Transientes de corrente encontrados quando filmes de Pt -100 nm (curva em azul) e Pt - 10nm (curva em vermelho) foram utilizados como eletrodo de trabalho.

Com o objetivo de aumentar a corrente de deposição para o depósito sobre a Pt - 10 nm aumentamos o potencial de deposição de -1,10 V para -1,26 V. A Figura 5.13 mostra dois transientes de corrente obtidos utilizando Pt -10 nm como eletrodo de trabalho. A curva em vermelho é resultado da deposição sob um potencial de -1,10 V e a curva em preto é resultado da deposição sob um um potencial de -1,26V. O transiente obtido com o potencial -1,26 V apresenta um região de nucleação mais evidente e uma maior densidade de corrente.

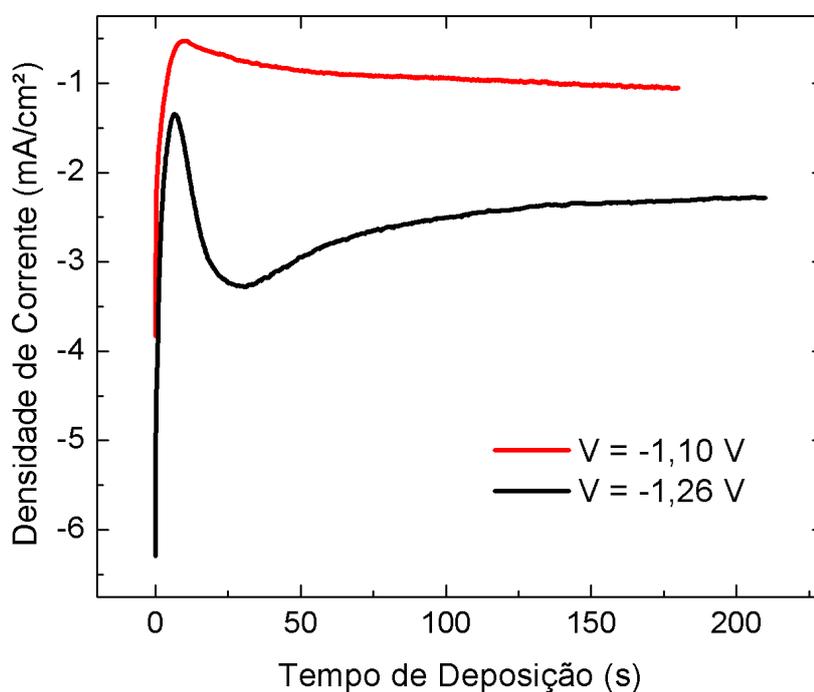


Figura 5.13: Transientes de corrente encontrados quando filmes de Pt -10 nm sobre silício foram utilizados como eletrodo de trabalho. Na legenda está a carga eletrodepositada em mili-Coulomb para cada depósito.

5.2.2 Composição Química e Estrutural - Difração de Raio - X

Os dados de difração de raio-X foram obtidos com o difratômetro HR X' Pert PRO-MRD da PANalytical do laboratório de raio-X do CBPF. As medidas foram feitas utilizando a geometria $\theta - 2\theta$ com a radiação $K\alpha$ do Cu com comprimento de onda λ dado por $1,54056\text{\AA}$.

Os difratogramas de raio-X mostrados são de filmes de ZnO eletrodepositado sob um potencial de $-1,1\text{ V vs. Ag/AgCl}$ em 70°C e com borbulamento de argônio. A Figura 5.14 mostra o padrão de raio-X para filmes de ZnO sobre um filme de platina de 100nm de espessura. As linhas pontilhadas em vermelho mostram os valores para os picos de difração do ZnO cristalino de acordo com o banco de dados (JCPDS). O asterisco indica o pico relativo ao substrato de platina. Essa caracterização comprova a orientação preferencial (002), mas também mostra picos relativos à fase (100) e (101). Portanto, o ZnO depositado é policristalino com orientação preferencial (002).

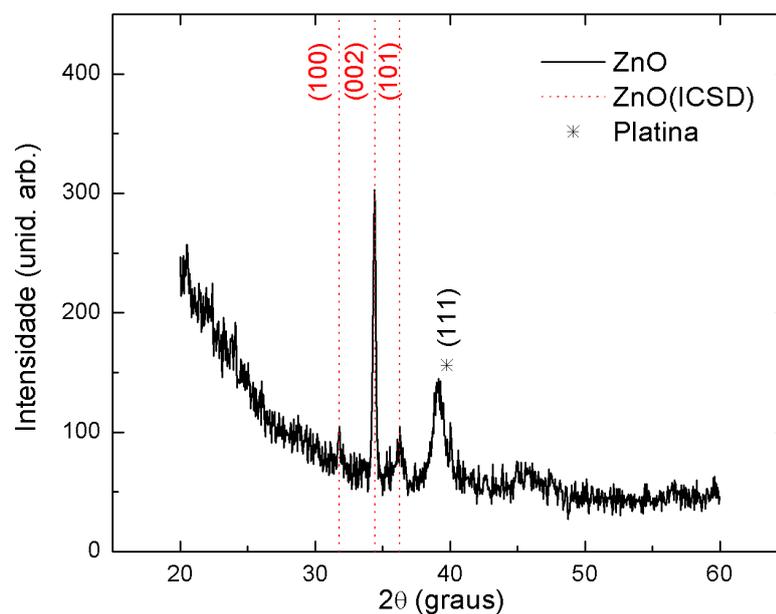


Figura 5.14: Padrão de difração de raio-X de filmes de ZnO eletrodepositado sob um potencial de -1.1V vs. Ag/AgCl utilizando-se como substrato Pt-100nm.

Um outro padrão de raio-X de um filme de óxido de zinco eletrodepositado sobre um filme de platina de 10nm é mostrado na Figura 5.15. Observa-se que o filme apresenta um

crescimento preferencial nas direções (100) e (200). O pico da platina fica imperceptível neste padrão. Portanto, o filme é também policristalino.

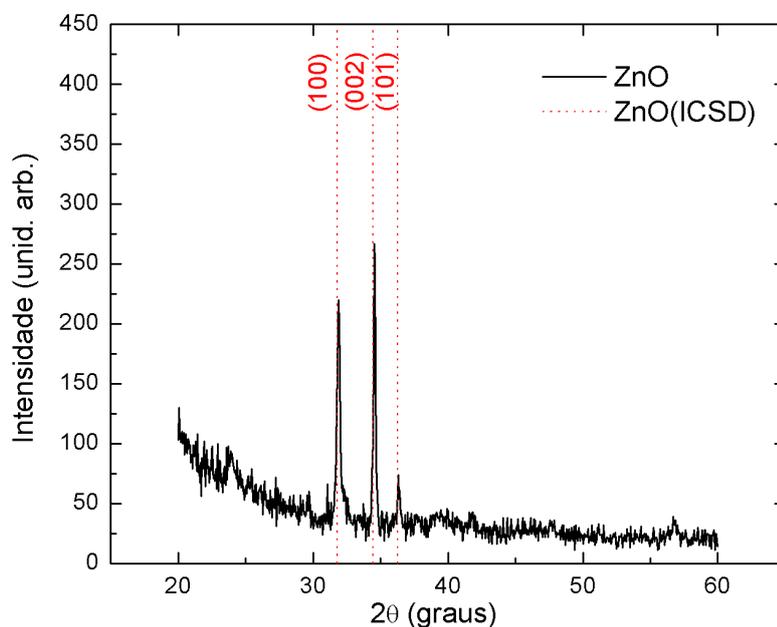


Figura 5.15: Padrão de difração de raio-X de filmes de ZnO eletrodepositados sob um potencial de -1,1 V vs. Ag/AgCl utilizando-se como substrato Pt -10 nm.

Com essas análises concluímos que o filme de ZnO eletrodepositado é policristalino para ambos os substratos. E que existe uma possibilidade da orientação preferencial dos filmes ter uma dependência com a espessura do filme de platina.

5.2.3 Espessura - Perfilômetro

As medidas das espessuras foram efetuadas utilizando um perfilômetro (Veeco Dektak 150). Os resultados com as espessuras medidas $e_{medidas}$ pelo perfilômetro e as espessuras estimadas ($e_{estimadas}$) através da carga eletrodepositada Q são resumidos na Tabela 5.2. As espessuras foram medidas em três diferentes partes do filmes e foi feita uma média dos valores encontrados.

A quantidade de carga está diretamente proporcional à espessura estimada e à espessura medida como esperado. No entanto, esperava-se também que a estimativa da espessura dos filmes pela carga eletrodepositada resultasse em espessuras maiores do que a espessura medida, pois a eficiência de depósito na prática não é 100%. No entanto,

não é o que se observou. Uma explicação para esse desacordo talvez possa ser dada pelo fato dos filmes de platina utilizados como substrato apresentarem alguma resistência, de tal forma que a corrente medida é menor do que a corrente real de deposição. Outra possibilidade é que a resistência do filme de platina tenha levado à formação de filmes com espessura não homogênea. Todos os filmes de ZnO em que se efetuou cálculos e medidas de espessura foram eletrodepositados sobre um filme de platina de 100 nm.

Tabela 5.2: Carga eletrodepositada em unidade de mC e a espessura ($e_{calculada}$) correspondente em nm considerando 100% de eficiência no processo de eletrodeposição. Na última coluna a espessura medida (e_{medida}) em nm medida no perfilômetro.

Carga Q (mC)	$e_{estimada}(nm)$	$e_{medida}(nm)$
67,50	545	850
82,72	668	880
194,5	1572	1010

5.2.4 Topografia - AFM

A microscopia de força atômica foi utilizada para fazer um mapeamento topográfico dos filmes eletrodepositados. As Figuras 5.16 e 5.17 mostram imagens 2D e 3D, respectivamente, de um filme de ZnO de aproximadamente $1\mu m$ eletrodepositado sob $-1,1 V$ e $70\text{ }^{\circ}C$ sobre um filme de platina de 100 nm. O filme apresenta um comportamento granular relativamente homogêneo. A rugosidade média medida em uma área de $5\mu m$ é de 110 nm correspondendo a aproximadamente 10% da espessura do filme.

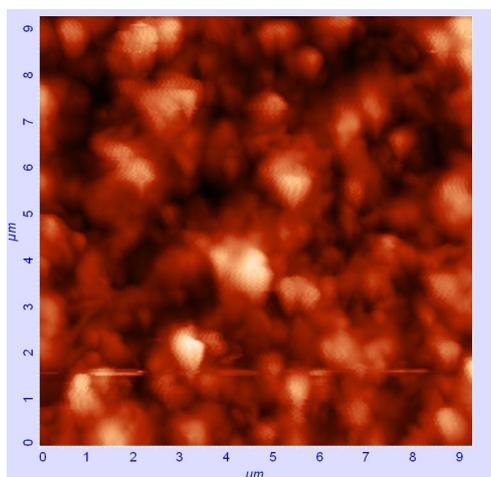


Figura 5.16: Imagem topográfica 2D feita por AFM de um filme de óxido de zinco de aproximadamente $1\mu m$. O filme foi eletrodepositado sob $-1,1 V$ sobre um filme de platina de 100 nm

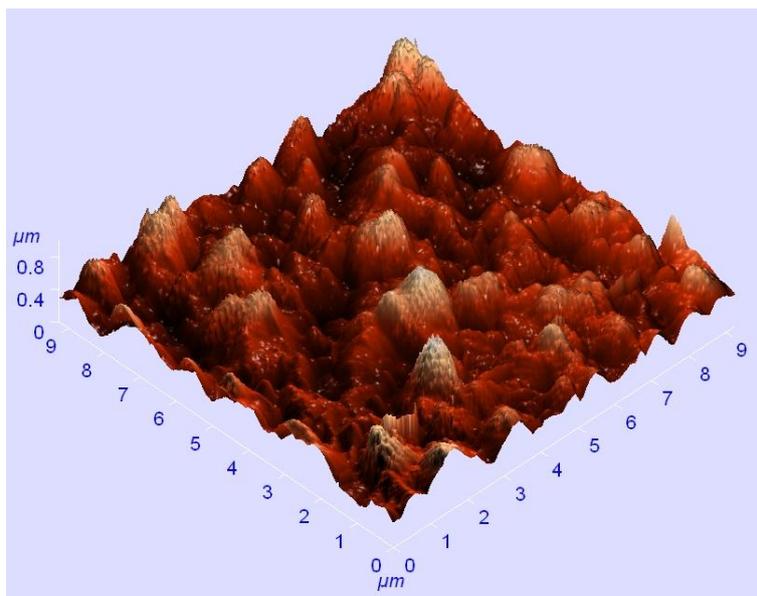


Figura 5.17: Imagem topográfica 3D feita por AFM de um filme de óxido de zinco de aproximadamente μm . O filme foi eletrodepositado sob $-1,1\text{ V}$ sobre um filme de platina de 100 nm

5.2.5 Topografia - MEV

A topografia dos filmes de ZnO eletrodepositados foi analisada também através de imagens de microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 5.18 (a) e (b) mostram imagens de filmes de ZnO eletrodepositados sob um filme de platina de 100 nm , ambos sob um potencial de $-1,1\text{ V}$. Essas imagens estão com um aumento de $10.000\times$.

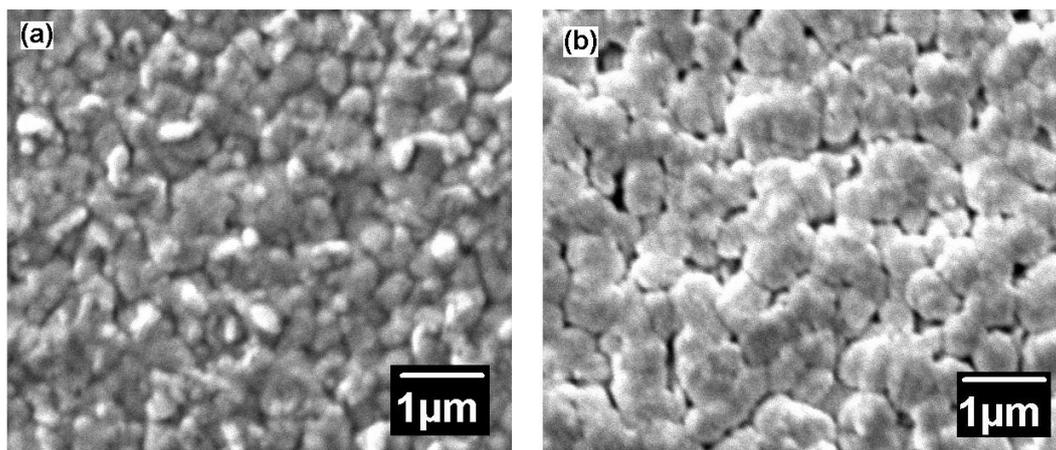


Figura 5.18: Imagens feitas num MEV de um filme de ZnO

O filme analisado na Figura 5.18 (a) tem uma espessura de cerca de 850 nm ; esta imagem mostra um filme com uma superfície densa em aglomerados de aproximadamente 500 nm . A segunda imagem na Figura 5.18 (b) tem uma espessura média de 1020 nm ;

esta imagem mostra um filme com uma superfície densa em aglomerados com tamanhos maiores que $1 \mu\text{m}$.

Também foram analisados no MEV filmes de ZnO preparados sobre um substrato de platina de 10 nm. Os filmes foram depositados com borbulhamento de argônio na solução, sob um potencial de -1,1 V, em 70°C por um tempo de 180 s. Sob essas condições não se formaram filmes, mas estruturas cristalinas nanométricas espaçadas. A Figura 5.19 mostra uma imagem no MEV com um aumento de $15.000 \times$ e o difratograma de raio-X da mesma amostra. As imagens mostram que o depósito de ZnO se deu na forma de nano bastões monocristalinos com orientação $\langle 002 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$. Este resultado é consistente com os picos que aparecem na difração de raio-X da amostra.

A Figura 5.20 mostra imagens das estruturas formadas sob essas condições em três aumentos diferentes, mostrando claramente a simetria hexagonal do ZnO esperada na direção de crescimento $\langle 002 \rangle$. Os nano bastões possuem diâmetros de aproximadamente 200 nm e um comprimento de aproximadamente 600nm.

Serão necessárias outras análises para concluir se com maiores tempos de deposição os nanobastões continuariam a existir e apenas aumentariam de comprimento . Estruturas de nanobastões de óxido de zinco produzidas por eletrodeposição são encontradas na literatura [30]. Outra possibilidade é que com um maior tempo de depósito as estruturas se aglomerem na formação de um filme denso e granular [6].

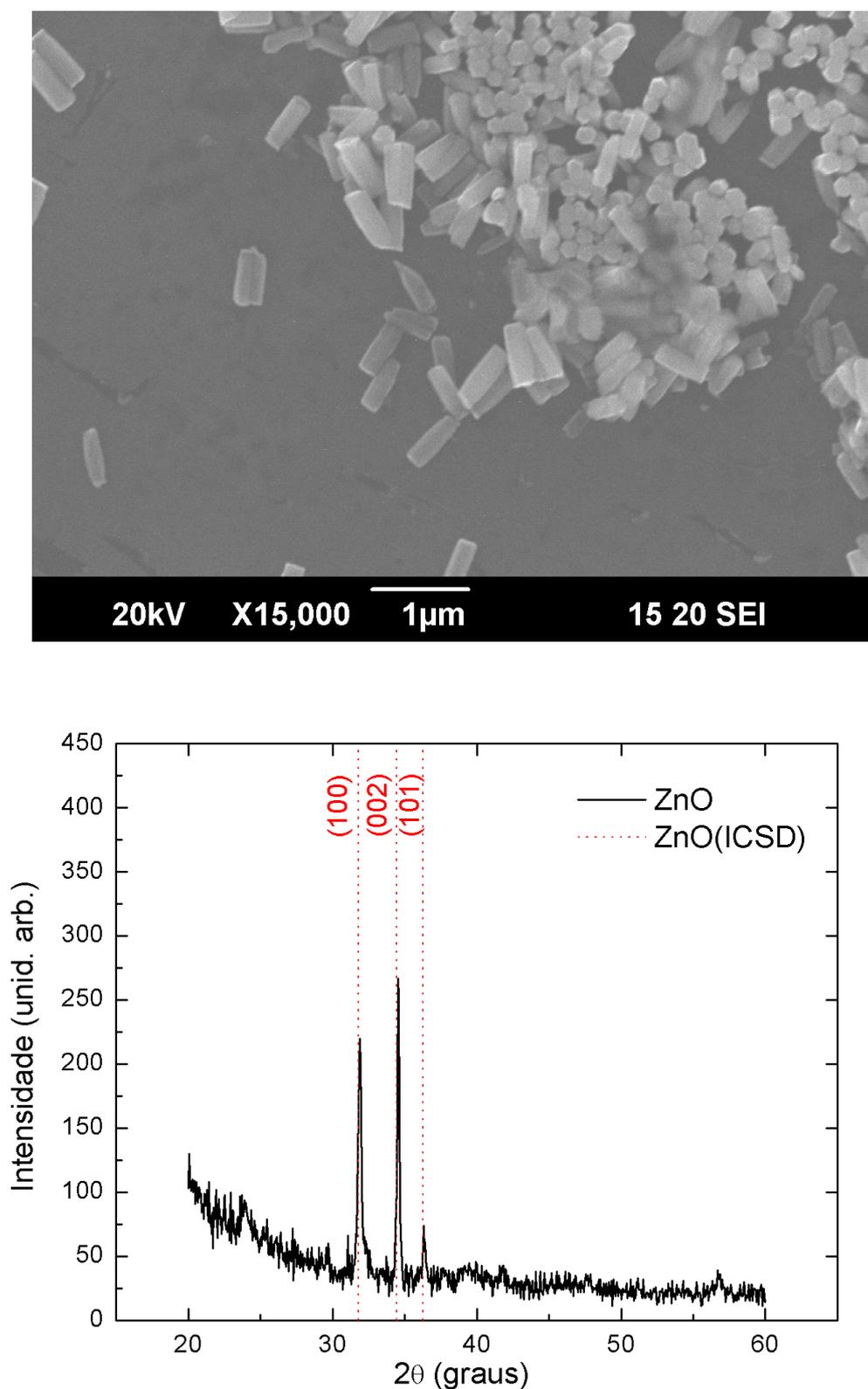


Figura 5.19: Imagen de ZnO eletrodepositado sobre um filme de platina de 10nm sob um potencial de $-1,1\text{V}$ e em 70°C . As imagens, numa visão de cima, mostram a formação de bastões monocristalinos com orientação $\langle 200 \rangle$ que corresponde a face com simetria hexagonal ou $\langle 100 \rangle$ que corresponde a face mais alongada na forma de um paralelogramo. A imagem está com um aumento de $10.000\times$. Abaixo da imagem são apresentados os dados da difração de raio-X da mesma amostra.

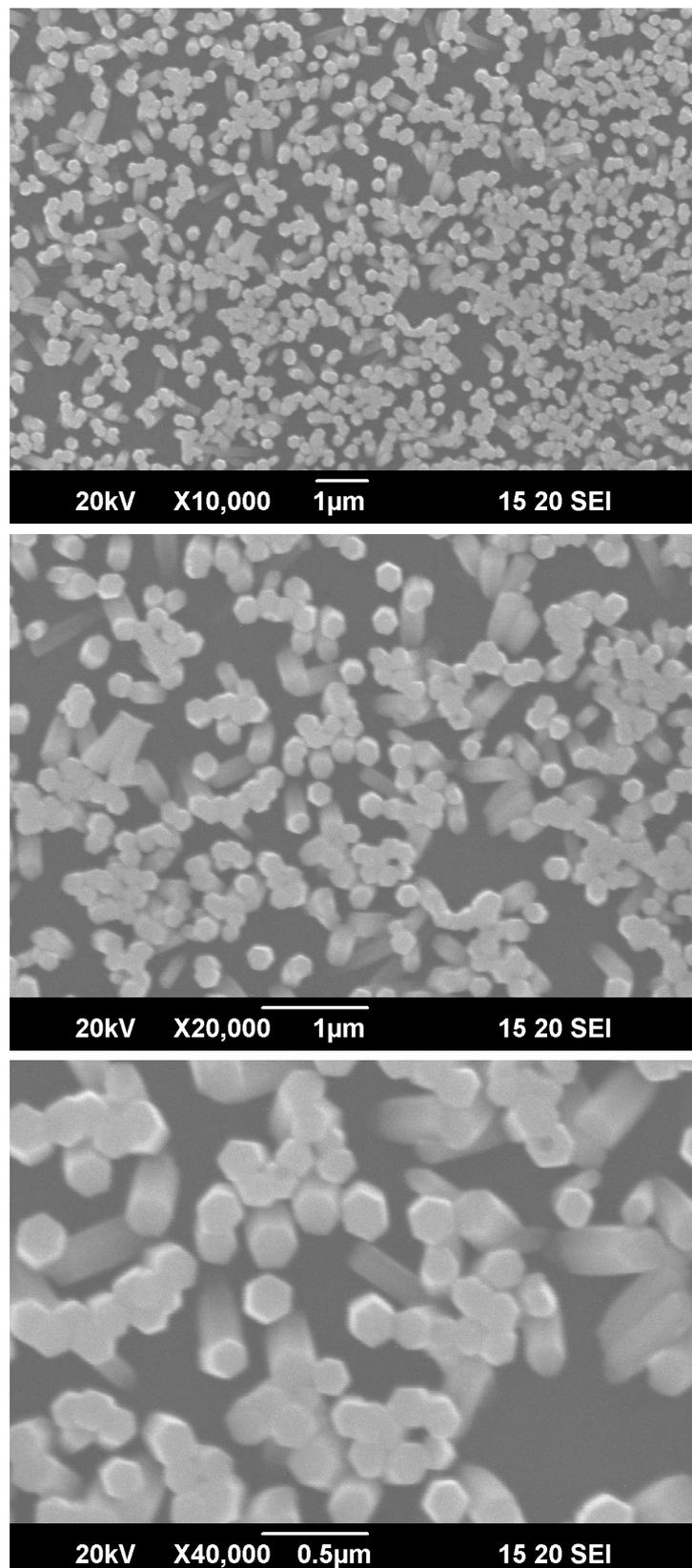


Figura 5.20: Imagens de ZnO eletrodepositado sobre um filme de platina de 10 nm sob um potencial de -1,1 V e em 70 °C. As imagens, numa visão de cima, mostram a formação de bastões monocristais; a maioria está com orientação $\langle 200 \rangle$. As três imagens são de uma mesma região da amostra com um aumento de 10.000 \times , 20.000 \times e 40.000 \times de cima para baixo respectivamente.

5.3 Interface Pt /ZnO - Caracterização Elétrica

5.3.1 Contato Elétrico

O contato elétrico nos semicondutores é uma questão delicada e importante. Delicada porque os semicondutores podem formar contato Schottky com muitos metais, e isso é muitas vezes indesejado em circuitos eletrônicos. Dado que os semicondutores têm uma grande aplicabilidade na indústria dos circuitos elétricos, assim como na pesquisa de novos dispositivos, conseguir contatos seguramente ôhmicos ou seguramente Schottky é de extrema importância.

Várias técnicas vêm sendo utilizadas com o objetivo de conseguir contatos ôhmicos no ZnO com resistências cada vez menores. Contatos são depositados sob irradiação de laser ou sob condições de plasma, tratamentos térmicos após o depósito também são utilizados. Contatos ôhmicos no ZnO tipo - n têm sido feitos utilizando metalizações de Al, Ti, In, InGa, que são metais que apresentam baixa função trabalho. Já metais como Pt, Au, Pd e Ag, que possuem função trabalho mais alta, são metais utilizados com o propósito de se conseguir um diodo Schottky [31].

Pesquisas recentes mostram que a eletrodeposição de filmes de ZnO policristalino sobre metais é uma técnica que permite uma seleção entre contato Schottky e contato ôhmico entre o metal e o ZnO apenas pelo ajuste do potencial de deposição. Tem sido mostrado também que esta seletividade se dá devida à presença de uma fina camada de zinco que se forma no início do processo de crescimento do óxido. Numa solução de pH 6,5 potenciais de deposição igual ou mais negativos que -1,1 V produzem contatos Schottky entre o metal e o ZnO eletrodepositado, enquanto potenciais entre -0,9 V e -0,7 V produziram contatos ôhmicos [5, 8].

Neste trabalho o contato elétrico no filme de óxido de zinco foi feito com a metalização da platina por evaporação catódica, utilizando uma máscara sobre a amostra. Os contatos possuem $0,022 \text{ cm}^2$ de área e 100 nm de espessura. Um fio de cobre foi conectado a esta metalização e a um terminal do porta-amostra, outro fio de cobre foi conectado do filme de platina até o porta-amostras. Essas conexões com os fios de cobre foram todas feitas com

cola prata. Uma ilustração do processo de montagem dos contatos elétricos é mostrada na Figura 5.21, os números (1) e (2) correspondem a contatos com cola prata entre os filmes e os fios de cobre que serão conectados ao porta-amostras também com cola prata.

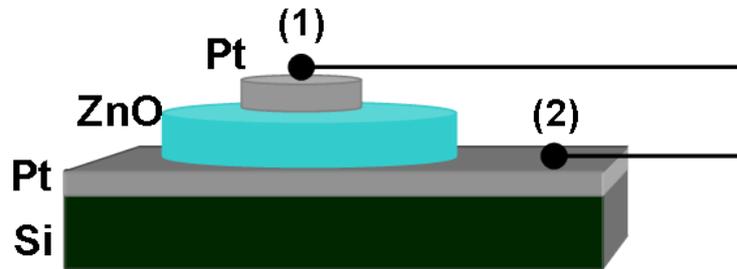


Figura 5.21: Ilustração da montagem da amostra analisada neste trabalho. Silício como substrato, sobre o qual se deposita um filme de platina cuja superfície é utilizada para eletrodepositar o filme de óxido de zinco sobre o qual se deposita uma metalização de platina para fazer contatos elétricos. Os identificadores (1) e (2) representam pontos de contato feitos com cola prata entre os filmes e os fios de cobre cujos terminais serão conectados ao porta-amostras também com cola prata.

Os filmes de ZnO foram depositados utilizando pH 6,5 e potencial -1,1 V. Segundo os resultados de Chatman et al., a *interface* metal-semicondutor (Pt/ZnO) apresentará um comportamento de barreira Schottky quando o filme é depositado com esses parâmetros. O contato entre o ZnO e a metalização de platina usada para fazer o contato elétrico pode produzir um contato ôhmico ou um contato Schottky. Curvas ($I \times V$) obtidas com este tipo de montagem são apresentadas em seguida, com discussão sobre os tipos de contato Pt /ZnO/Pt e os comportamentos encontrados nas curvas.

5.3.2 Curvas ($I \times V$)

Os resultados obtidos nas curvas ($I \times V$) das amostras depende do tipo de contato entre o primeiro filme de platina e o filme de ZnO eletrodepositado assim como do contato entre o filme de ZnO e a metalização da platina. O ideal seria que a metalização fosse feita com um metal que garantisse um contato ôhmico com o filme de ZnO, de tal forma que apenas a *interface* entre o filme de platina e o filme de ZnO eletrodepositado seria analisada quanto ao comportamento ôhmico ou Schottky. Isso será feito em breve quando dispusermos de material e equipamento adequados. O contato foi feito com a metalização da platina por ser o metal disponível quando as amostras foram produzidas.

O diagrama mostrado na Figura 5.22 com a montagem das amostras analisadas neste

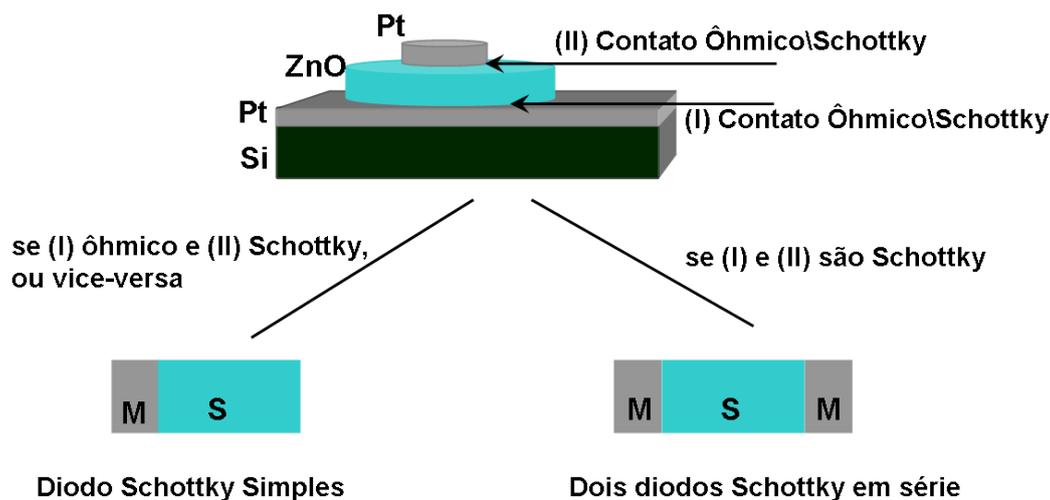


Figura 5.22: Diagrama explicativo das possíveis estruturas encontradas nas medidas elétricas dada a dependência do tipo de contato entre Pt/ZnO. Se um dos contatos (I) / (II) é ôhmico e o outro é Schottky a estrutura obtida é um diodo Schottky simples. Se ambos os contatos são Schottky a estrutura corresponde a dois diodos Schottky em série.

trabalho ilustra a questão dos contatos entre os filmes de platina e óxido de zinco onde cada um dos contatos (I) e (II) no diagrama pode ser ôhmico ou Schottky. Se ambos os contatos forem ôhmicos não há comportamento de diodo. Se um dos contatos for ôhmico e o outro for Schottky o resultado é um diodo simples, metal/semicondutor (MS). Se ambos os contatos forem Schottky a estrutura resultante corresponde ao comportamento de dois diodos Schottky em série, ou seja, uma estrutura metal/semicondutor/metal (MSM).

As medidas elétricas neste trabalho consistem de curvas ($I \times V$). Considerando a montagem das amostras na Figura 5.22 e a questão entre contato ôhmico ou Schottky, existem quatro possibilidades de resultados: (1) uma reta passando pela origem se os dois contatos forem ôhmicos; (2) uma corrente exponencial para voltagens positivas e nula para voltagens negativas se o contato (I) Schottky e o contato (II) for ôhmico. (3) uma corrente exponencial para voltagens negativas e nula para voltagens positivas se o contato (II) for Schottky e o contato (I) for ôhmico; (4) corrente com comportamento exponencial para ambas as voltagens.

Os contatos na amostra devem ser feitos de tal forma que o terra do potencial e da corrente do equipamento estejam sobre a metalização de platina depositada sobre o filme de óxido de zinco. A Figura 5.23 ilustra a situação idealizada se o contato entre o ZnO e a metalização da platina tem comportamento ôhmico.

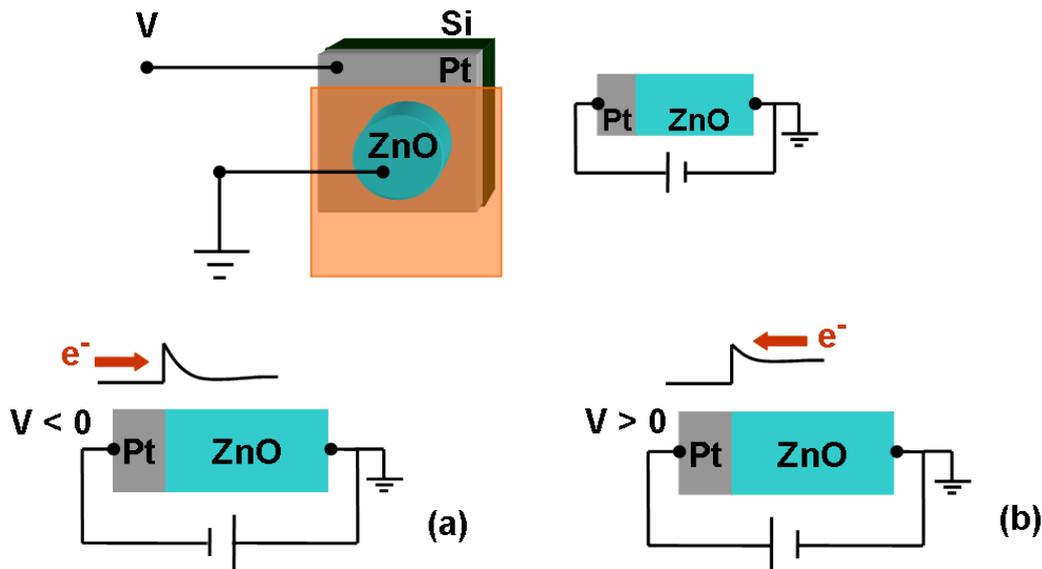


Figura 5.23: Esquema mostrando a aplicação da voltagem (V) na amostra. O contato sobre o ZnO é aterrado de forma que a voltagem V é sempre aplicada sobre o filme de platina. (a) Ilustra a situação em que um potencial $V < 0$ é aplicado ao filme de platina e (b) ilustra o caso em que um potencial $V > 0$ é aplicado ao filme de platina.

Nessas condições, quando um potencial negativo é aplicado ao filme de platina, conseqüentemente, o ZnO fica sob um potencial positivo que se soma à barreira positiva formada no semicondutor quando platina e ZnO foram colocados em contato, isso leva a um aumento da zona de depleção. Neste caso, os elétrons tentam ir da platina para o ZnO, mas são barrados pela barreira Schottky formada na *interface* como mostrado na Figura 5.23 (a). Portanto, densidade de corrente é aproximadamente nula para voltagens negativas aplicadas.

Quando potenciais positivos são aplicados ao filme de platina então o ZnO fica sob um potencial negativo que se soma à barreira positiva formada no semicondutor de forma a reduzir a barreira. Essa redução da barreira permite que os elétrons fluam do semicondutor para a platina (Figura 5.23 (b)). Assim há uma condução de corrente que segundo a emissão termiônica segue um comportamento exponencial para voltagens positivas aplicadas.

São apresentadas a seguir algumas curvas típicas ($I \times V$) encontradas como resultado das medidas elétricas feitas à temperatura ambiente. O gráfico apresentado na Figura 5.24 é um resultado experimental que ilustra o caso em que a amostra é um diodo Schottky simples. A curva apresenta uma corrente com crescimento exponencial para polarização

direta ($V \geq 0$) e corrente aproximadamente nula para polarização reversa ($V < 0$). O filme de platina possui 100 nm de espessura e o de óxido de zinco aproximadamente 850 nm.

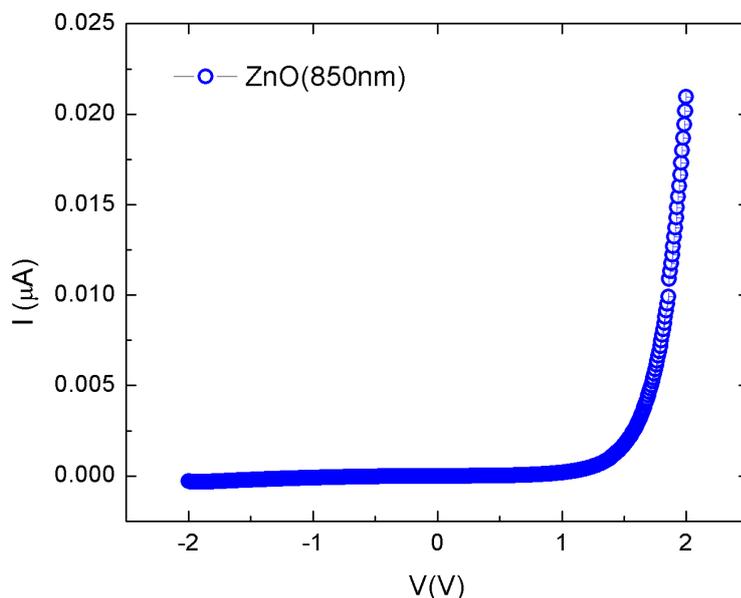


Figura 5.24: Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra Pt/ZnO/Pt um dos contatos é ôhmico e o outro é Schottky. Comportamento típico de um diodo Schottky simples (MS).

Os gráficos mostrados nas Figura 5.25 e Figura 5.26 são resultados experimentais que possivelmente corresponderem a estruturas com apenas um dos contatos Schottky e o outro ôhmico formando uma estrutura de diodo simples. A corrente direta apresenta um comportamento esperado para um diodo Schottky. A corrente reversa é nula apenas para pequenos valores de V seguida de uma queda abrupta da corrente (*soft breakdown*). Esse comportamento da corrente reversa para um diodo Schottky formado por Pt/ZnO foi encontrado por outras referências [9, 10, 32].

As curvas apresentadas acima são resultados de amostras preparadas com filmes de platina de 100 nm. Em determinado ponto do desenvolvimento deste trabalho surgiu uma dificuldade com relação a adesão da platina sobre o silício o que impossibilitou a produção de mais amostras com 100 nm de platina. Essa espessura foi reduzida até que se conseguisse uma aderência satisfatória e passou-se a depositar filmes com 10 nm de platina.

Várias medidas elétricas em amostras com filmes de platina de 10 nm depositados sob

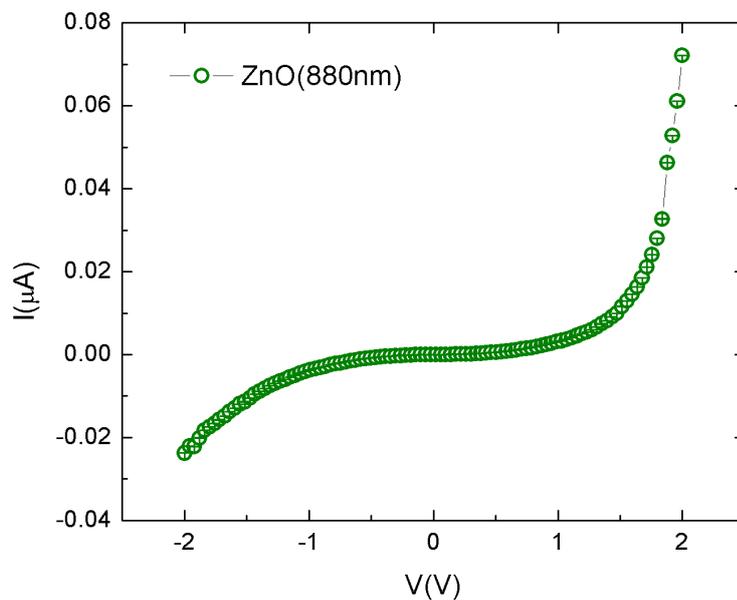


Figura 5.25: Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra Pt/ZnO/Pt onde, provavelmente ambos os contatos Pt/ZnO e ZnO/Pt são Schottky.

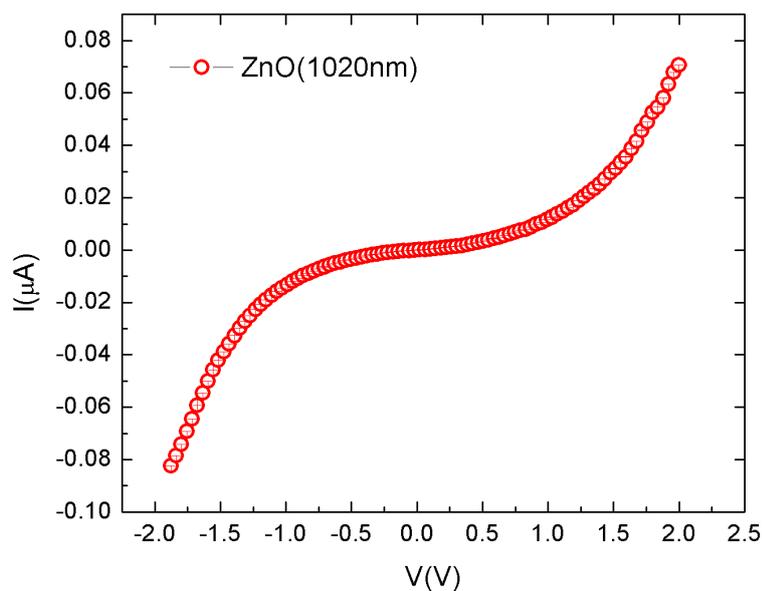


Figura 5.26: Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra Pt/ZnO/Pt onde, possivelmente, a primeira *interface* Pt/ZnO e a segunda ZnO /Pt são contatos Schottky. Curva com comportamento típico de dois diodos em série (MSM).

um potencial de -1,10 V foram feitas. O resultados dessas medidas, em geral, produziram curvas com comportamento linear. A Figura 5.27 exemplifica o tipo de curva ($I \times V$) encontrado nas amostras ZnO/Pt (10nm).

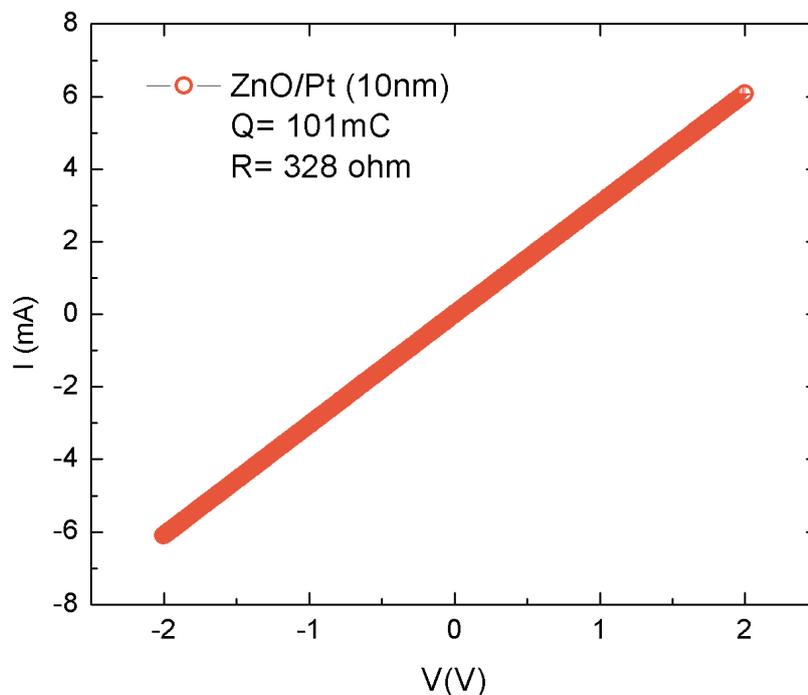


Figura 5.27: Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra ZnO/Pt -10nm). Curva com comportamento ôhmico.

Esse tipo de comportamento pode ter sido devido à baixa corrente de deposição que os substratos com Pt (10 nm) produziam sob um potencial de deposição -1,10 V. Uma alternativa foi aumentar o potencial de deposição. Após uma análise do voltamograma para deposição sobre a Pt (10 nm) escolheu-se o potencial de deposição de 1,26 V na tentativa de aumentar a corrente de deposição e melhorar a aderência do ZnO ao filme de platina. Com esta mudança os filmes de ZnO apresentaram uma melhor aderência à platina. Algumas curvas ($I \times V$) continuaram apresentando um comportamento linear, outras apresentaram um comportamento intermediário entre uma curva linear e uma curva exponencial. Mas também obtivemos curvas com comportamento exponencial. A Figura 5.28 mostra uma curva $I \times V$ para uma amostra com Pt (10 nm) e potencial de deposição -1,26 V. Essa curva mostra um comportamento típico de um diodo Schottky.

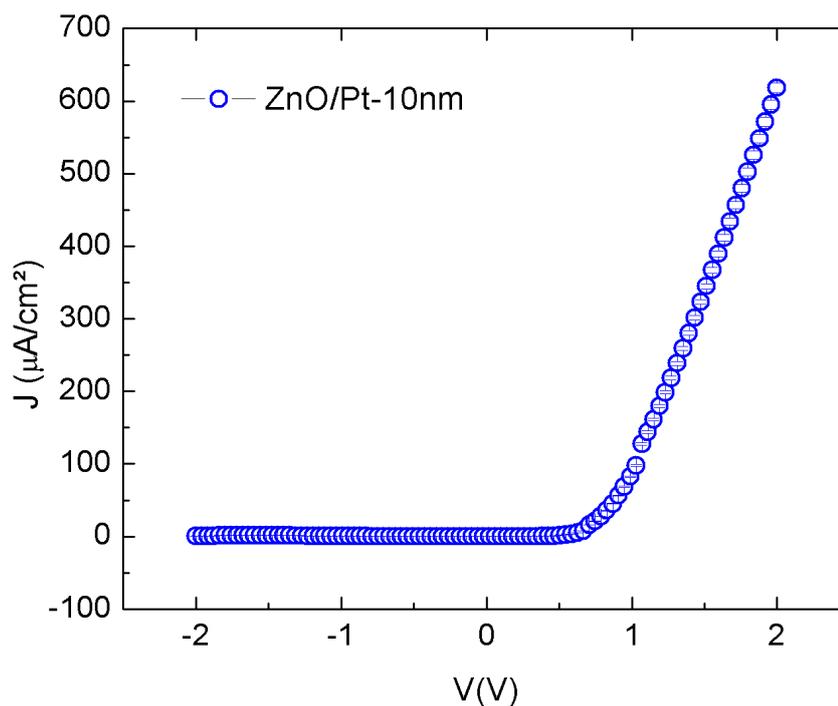


Figura 5.28: Curva ($I \times V$) experimental de uma amostra ZnO/Pt(10 nm) com potencial de deposição de -1,26 V. Curva com comportamento intermediário entre linear e exponencial.

Curvas lineares foram encontradas tanto para amostras preparadas com filmes de platina de 10 nm como 100 nm. Por vezes defeitos nos filmes são responsáveis por esse comportamento. Observou-se que se a aderência do filme de platina ao silício não está boa ao iniciar o processo de deposição buracos podem ser abertos no filme de platina. A Figura 5.29 mostra uma imagem feita no MEV de uma amostra com 10 nm de platina que foi utilizada para depositar ZnO sob potencial de -1,10 V. A presença desses buracos podem estar gerando um defeito adicional nos filmes de ZnO produzidos.

5.3.3 Altura da Barreira Schottky - Curva ($I \times V$)

O método de medida da altura da barreira utilizado neste trabalho é o da curva ($I \times V$) baseado na teoria da emissão termiônica como foi detalhado na seção 2.4. A densidade de corrente J para voltagem direta é dada pela forma logarítmica da Eq. 2.6 com a carga q sendo a unidade de carga elementar e ,

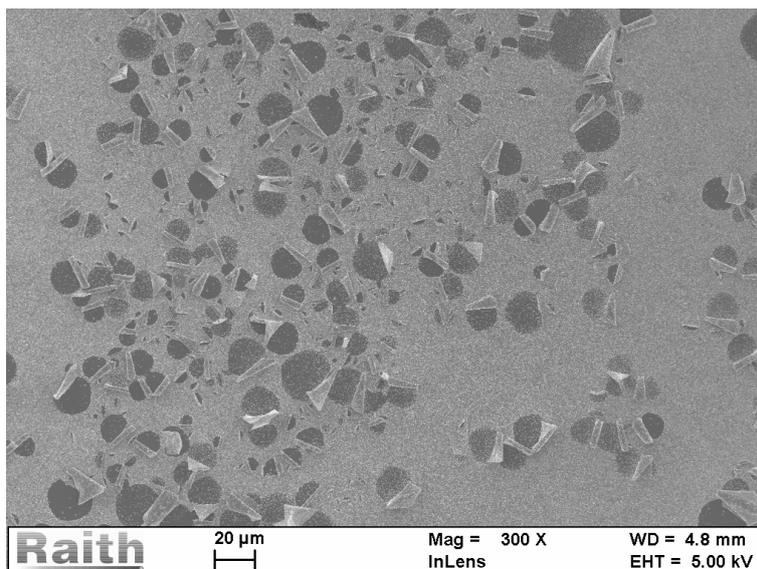


Figura 5.29: Imagem de MEV de um filme de platina 10 nm utilizado para depositar ZnO sob um potencial de $-1,10$ V.

$$\ln J = \ln J_0 + \frac{eV}{nk_B T} \quad (5.1)$$

onde J_0 é a corrente de saturação, obtida para voltagem $V = 0$ dada por,

$$\ln J_0 = \ln(A^* T^2) - \frac{e\phi_B n}{k_B T}. \quad (5.2)$$

A^* é a constante de Richardson ($32A/cm^2 K^2$) [8,9], T é a temperatura, k_B é constante de Boltzmann, n é o fator de idealidade e $\phi_B n$ é a altura da barreira Schottky. Neste cálculo são utilizados apenas os valores da voltagem aplicada V tais que $V \gg k_B T/e$ [12].

A partir do ajuste linear dos dados tiram-se como parâmetros ϕ_B e n [33]. A inclinação da reta, que é $e/nk_B T$ permite encontrar o fator de idealidade n . O intercepto da reta com o eixo y que corresponde a $\ln J_0$ cujo valor substituído em 5.3 permite encontrar a altura da barreira ϕ_B , que é dada pela expressão,

$$\phi_B = \left(\frac{k_B T}{e} \right) \ln \left(\frac{A^* T^2}{J_0} \right) \quad (5.3)$$

O ajuste linear dos dados experimentais numa curva $J \times V$ semi-logarítmica foi feito para valores de V tais que $0,1 < V < 1,0V$ [32, 34]. A Figura 5.30 exemplifica a forma como foi feito o ajuste dos dados.

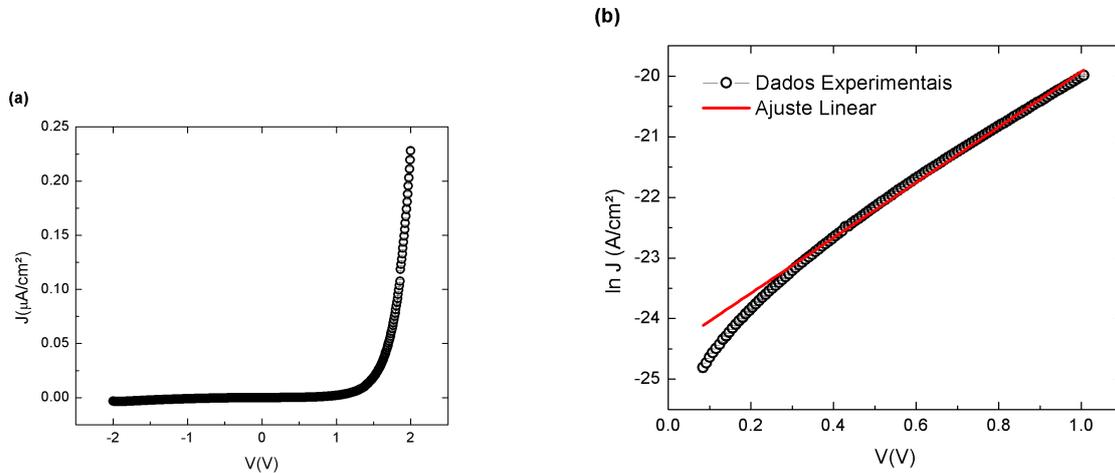


Figura 5.30: Uma curva $J \times V$ é apresentada em (a) e o correspondente ajuste linear é mostrado em (b).

Um resumo dos resultados obtidos a partir do ajuste linear dos dados é apresentado na tabela 5.3 que mostra o valor da altura da barreira e do fator de idealidade n para diferentes espessuras do filme de ZnO. Os valores obtidos para alturas de barreira estão de acordo com os resultados encontrados por outros trabalhos que caracterizam o contato Schottky Pt/ZnO [8, 9]. Os valores encontrados para o fator de idealidade n se afastam muito do valor 2 previsto para contatos Schottky experimentais. No entanto, os valores encontrados neste trabalho são menores do que outros valores apresentados para contatos Schottky produzidos de forma semelhante [5].

O valor do fator de idealidade n é uma medida da qualidade do contato Schottky. Os valores de n são cerca de uma ordem de grandeza maiores do que o n de um contato Schottky ideal. Valores dessa mesma ordem de grandeza foram encontrados em outras referências [5, 35]. Altos valores de n podem ocorrer devido a uma não homogeneidade do contato [16]. E indicam vários canais de condução da corrente [5].

Considerando a interpretação das curvas como sendo de diodos Schottky simples, pode-se analisar o comportamento reverso das curvas $J \times V$ segundo a altura da barreira

Tabela 5.3: Valores calculados para altura da barreira Schottky (ϕ_B) e para o fator de idealidade (n) de diodos Pt/ZnO para diferentes espessuras do ZnO. Os dados foram obtidos a partir do ajuste linear da curva $J \times V$ na forma log-linear.

Espessura (nm)	ϕ_B (eV)	n
850	$1,018 \pm 0,001$	$8,4 \pm 0,1$
880	$0,928 \pm 0,005$	$9,6 \pm 0,3$
1020	$0,870 \pm 0,004$	$12,6 \pm 0,5$

ϕ_B . A Figura (a) 5.31 apresenta curvas $J \times V$ típicas encontradas para amostras com 100 nm de platina destacando a altura da barreira na legenda. Observa-se que quanto menor a barreira Schottky menor é o valor do potencial para o qual ocorre a quebra abrupta e reversível da corrente (*soft breakdown*). Na Figura 5.31 (b) são as mesmas curvas na forma semi-logarítmica.

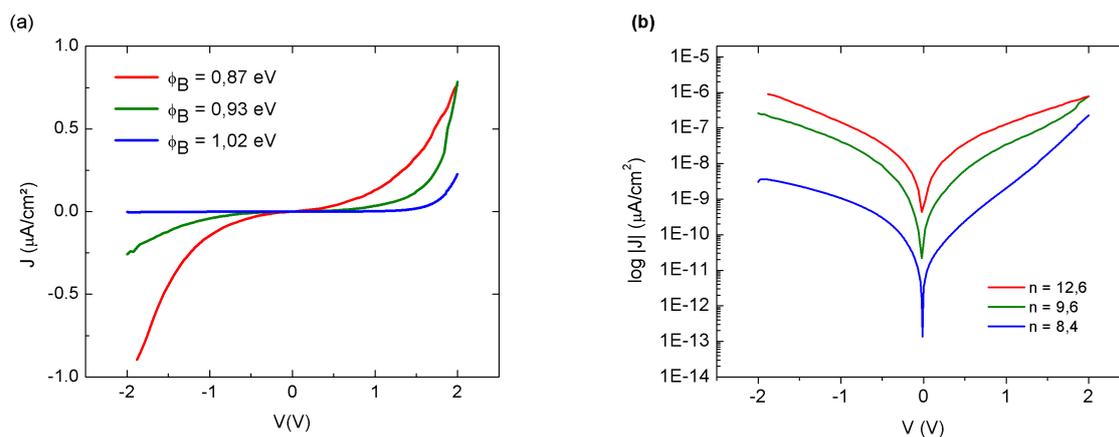


Figura 5.31: Curvas $J \times V$ de três amostras Pt/ZnO/Pt com comportamento de diodo Schottky. (a) Curvas na forma linear em destaque na legenda os valores das alturas da barreira calculados. (b) Correspondentes curvas semi-logarítmicas para barreiras Schottky, os diferentes valores de n são indicados na legenda.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi estudado o processo de crescimento e transporte eletrônico de filmes de ZnO/Pt. A platina tem uma função trabalho de aproximadamente $\phi = 5,7$ eV e o ZnO tem uma afinidade eletrônica $\chi = 4,5$ eV. Dada essa diferença entre as funções trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semiconductor, a junção desses materiais tende a formar uma barreira Schottky na *interface*. O filme de platina foi depositado por evaporação catódica e o filme de ZnO foi eletrodepositado.

No processo de eletrodeposição é necessário escolher um substrato metálico que será o eletrodo de trabalho. Para tal utilizaram-se inicialmente filmes de platina 100 nm pulverizado sobre silício (100). A adesão da platina ao silício não é um processo trivial e dificuldades foram encontradas. Também foram produzidos filmes sobre substratos com apenas 10nm de platina produzindo uma melhor aderência.

Foi observado que no processo de crescimento dos filmes de ZnO/Pt a qualidade do filme de ZnO eletrodepositado depende do depósito do filme de platina. O filme de platina deve ter uma boa aderência para evitar a formação de buracos/defeitos durante a eletrodeposição do ZnO e deve também ter boa condutividade para evitar a formação de filmes não homogêneos devido a diferentes resistências na área de depósito. Portanto, a espessura do depósito adotada foi de 100 nm. Além disso, o depósito de uma pré-camada de um metal pesado (titânio, tântalo ou cromo) será utilizado a fim de melhorar a aderência dos filmes de platina.

A processo de eletrodeposição do ZnO sobre Pt -100 nm foi feito sob um potencial de

-1,1 V e o pH da solução deve ser, cuidadosamente, ajustado para 6,5 V. O depósito ocorre numa temperatura de 70 °C com um fluxo de argônio um pouco mais forte durante 10 minutos antes da deposição, tal fluxo deve ser um pouco menor durante a deposição a fim de não interromper a corrente de deposição do ZnO.

Os filmes de ZnO eletrodepositados mostraram um caráter cristalino com orientação preferencial (002) obtido pelo difratograma de raio-X. As imagens de MEV de filmes com 180 s de deposição de ZnO mostram filmes densos com aglomerados da ordem de 50 nm. Filmes depositados da mesma forma e com o mesmo tempo de deposição, isto é, mudando apenas a espessura do filme de platina para 10 nm, apresentaram um caráter policristalino com direções preferenciais (002) e (100). As imagens de MEV mostram que não se formou um filme denso e sim nanobastões crescidos nas direções (002) e (100) encontradas no raio-X. Essas imagens evidenciaram a simetria wurtzita hexagonal do filme de ZnO.

A caracterização elétrica dos filmes de ZnO/Pt foi feita através de curvas $I \times V$. Em alguns filmes foi observado um comportamento do tipo diodo Schottky. O contato elétrico sobre o filme de ZnO deve ser feito de forma a garantir que este contato seja ôhmico. Isso facilita a interpretação das curvas $I \times V$. A metalização de platina utilizada para fazer o contato elétrico dificultou, inicialmente, as discussões dos resultados. Isso vem sendo resolvido adicionando uma camada de tântalo em cima do filme de ZnO, garantindo um contato ôhmico entre a metalização e o ZnO.

Observou-se que para os filmes de ZnO crescidos sobre Pt -100 nm o potencial de deposição -1,10 V já produz um contato Schottky. Enquanto que para os filmes depositados sobre Pt - 10 nm era necessário a aplicação de potenciais maiores, por exemplo, -1,26 V. Foram encontrados diodos com boa retificação com ambos os substratos utilizados (platina 100 e 10 nm).

As curvas $I \times V$ foram ajustadas segundo a teoria de emissão termoiônica para extrair os valores da altura da barreira Schottky ϕ_B e do fator de idealidade n . Valores entre 0,87 eV e 1,02 eV foram encontrados para altura da barreira ZnO/Pt. O fator de idealidade apresentou valores uma ordem de grandeza maiores do que contatos para diodos Schottky

ideais ($n=1$). Altos valores de n podem ocorrer devido a uma não homogeneidade do contato [16], e indicam vários canais de condução da corrente [5].

Entre as perspectivas futuras, inicialmente proponho a caracterização óptica dos filmes de ZnO a fim de obter a largura de banda do ZnO eletrodepositado, além do estudo das propriedades de transporte dos filmes de ZnO através da técnica de efeito Hall. Com essas análises podem ser obtidas informações sobre os portadores de carga como tipo, concentração e mobilidade.

Nos filmes de ZnO/Pt pretende-se fazer incidência de luz circularmente polarizada para produzir portadores polarizados em spin, isto é, uma corrente spin polarizada através da *interface* da camada de platina. Essa corrente é convertida em voltagem por efeito spin-Hall inverso. O efeito de spin-Hall inverso corresponde a uma conversão de uma corrente de spin em uma força eletromotiva utilizando a interação spin-órbita [36].

O passo seguinte é eletrodepositar uma camada de cobalto sobre o filme de ZnO. Nessa estrutura podem ser induzidos efeitos como o surgimento de uma corrente polarizada em spin. Um passo mais adiante é estudar o comportamento da estrutura ZnO/Pt assim como Co/ZnO/Pt em nanofios.

Referências Bibliográficas

- [1] Sophie Peulon and Daniel Lincot. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(3):864–874, 1998. [2](#), [25](#), [41](#)
- [2] Masanobu Izaki and Takashi Omi. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters*, 68(17):2439–2440, 1996. [2](#), [25](#), [27](#), [39](#), [43](#)
- [3] Masanobu Izaki and Junichi Katayama. Characterization of boron-incorporated zinc oxide film chemically prepared from an aqueous solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1):210–213, 2000. [2](#), [25](#), [26](#)
- [4] J. Kritwattanakhorn, M.-L. Bauersfeld, A. Kovacs, B. Müller, U. Mescheder, S. Rademacher, and J. Wöllenstein. Optimization of platinum adhesion in electrochemical etching process for multi-sensor systems. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127(1):126 – 131, 2007. Special Issue: Eurosensors XX The 20th European Conference on Solid-State Transducers, the 20th European conference on Solid-State Transducers. [2](#)
- [5] Shawn Chatman and Kristin M. Poduska. The effect of synthesis conditions and humidity on current-voltage relations in electrodeposited ZnO-based Schottky junctions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(3):552–558, 2009. PMID: 20355975. [2](#), [26](#), [39](#), [40](#), [43](#), [56](#), [65](#), [69](#)

- [6] Tingting Ren, Holly R. Baker, and Kristin M. Poduska. Optical absorption edge shifts in electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 515(20-21):7976 – 7983, 2007. [2](#), [39](#), [40](#), [41](#), [53](#)
- [7] T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, and H. Minoura. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin Solid Films*, 451-452:166 – 169, 2004. Proceedings of Symposium D on Thin Film and Nano-Structured Materials for Photovoltaics, of the E-MRS 2003 Spring Conference. [xviii](#), [2](#), [25](#), [27](#), [39](#)
- [8] Shawn Chatman, Bernard J. Ryan, and Kristin M. Poduska. Selective formation of ohmic junctions and Schottky barriers with electrodeposited ZnO. *Applied Physics Letters*, 92(1):012103, 2008. [2](#), [27](#), [43](#), [56](#), [64](#), [65](#)
- [9] Min-Suk Oh, Dae-Kue Hwang, Jae-Hong Lim, Yong-Seok Choi, and Seong-Ju Park. Improvement of Pt Schottky contacts to n-type ZnO by KrF excimer laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 91(4):042109, 2007. [2](#), [60](#), [64](#), [65](#)
- [10] M. Shafei, J. Yu, R. Arsat, K. Kalantar-zadeh, E. Comini, M. Ferroni, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski. Reversed bias Pt/nanostructured ZnO Schottky diode with enhanced electric field for hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146(2):507 – 512, 2010. Selected Papers from the 13th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose - ISOEN 2009. [2](#), [60](#)
- [11] Qi Zhang, Junjie Qi, Ya Yang, Yunhua Huang, Xin Li, and Yue Zhang. Electrical breakdown of ZnO nanowires in metal-semiconductor-metal structure. *Applied Physics Letters*, 96(25):253112, 2010. [2](#)
- [12] S. Sze; K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, second edition, 2006. [2](#), [6](#), [7](#), [10](#), [12](#), [64](#)
- [13] Ivan S. Oliveira ; Vitor L. B. de Jesus. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Editora livraria da fisica, São Paulo. [6](#)

- [14] S. M. Rezende. *Introdução a Física do Estado Sólido*. Editora livraria da fisica, São Paulo. 6, 8
- [15] M. Grundmann. *Introdução a Física do Estado Sólido*. Editora livraria da fisica, São Paulo. xvii, 8, 9, 10, 11, 13
- [16] J. P. Sullivan, R. T. Tung, M. R. Pinto, and W. R. Graham. Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers: A numerical study. *Journal of Applied Physics*, 70(12):7403–7424, 1991. 11, 65, 69
- [17] M. Ohring. *The Material Science of Thin Films*. Academic Press, London, 1992. xvii, 16
- [18] K. Wasa; S. Hayakawa. *Handbook of Sputter Deposition Technology. Principles, Technology and Applications*. Noyes Publications, New Jersey, reprint edition, 1992. 16
- [19] A. A. Pasa; M. L. Munford. *Electrodeposition Encyclopedia of Chemical Processing*, volume I. Taylor & Francis Group, New York, 2006. xvii, 18, 19, 24, 25, 26
- [20] Allen J. Bard; Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, New York, second edition, 2001. 19, 21, 25
- [21] V. Stenger. Rugosidade superficial de camadas eletrodepositadas de óxido de cobre. *Dissertação de mestrado*, 2008. 20
- [22] R. Zandonay. Preparação e caracterização de filmes finos de cobalto em silício tipo p. *Dissertação de mestrado*, 2007. 20, 21
- [23] M. L. Munford. Cobalto em silício tipo n monocristalino. *Dissertação de mestrado*, 1998. 20
- [24] Tsukasa Yoshida, Masashi Tochimoto, Derck Schlettwein, Dieter Wohrle, Takashi Sugiura, and Hideki Minoura. Self-assembly of zinc oxide thin films modified with tetrasulfonated metallophthalocyanines by one-step electrodeposition. *Chemistry of Materials*, 11(10):2657–2667, 1999. 25

- [25] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, and I.M. Dharmadasa. Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films*, 516(12):3893 – 3898, 2008. [27](#)
- [26] C. Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Guanabara Dois, São Paulo. [30](#)
- [27] P. J. Goodhew ; J. Humphreys. ; R. Beanland. *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis, New York, second edition, 2001. [xviii](#), [33](#)
- [28] D. B. Williams; C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy. Textbook for Materials Science*. Springer, New York, second edition, 2009. [33](#)
- [29] Ichiharu Kondo, Takao Yoneyama, Kenji Kondo, Osamu Takenaka, and Akira Kinbara. Interface structure and adhesion of sputtered metal films on silicon: The influence of Si surface condition. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 11(2):319–324, 1993. [37](#)
- [30] Ravi Chander and A.K. Raychaudhuri. Electrodeposition of aligned arrays of ZnO nanorods in aqueous solution. *Solid State Communications*, 145(1-2):81 – 85, 2008. [53](#)
- [31] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301, 2005. [56](#)
- [32] W. I. Park, Gyu-Chul Yi, J.-W. Kim, and S.-M. Park. Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays. *Applied Physics Letters*, 82(24):4358–4360, 2003. [60](#), [65](#)
- [33] D. Sc. A. G. Milnes. *Semiconductor Devices and Integrated Electronics*. Van Nostrand Reinhold Company, New York. [64](#)
- [34] K. Ando, M. Morikawa, T. Trypiniotis, Y. Fujikawa, C. H. W. Barnes, and E. Saitoh. Direct conversion of light-polarization information into electric voltage using photoinduced inverse spin-hall effect in Pt/GaAs hybrid structure: Spin photodetector. *Journal of Applied Physics*, 107(11):113902, 2010. [65](#)

- [35] Marcus C. Newton, Steven Firth, and Paul A. Warburton. ZnO tetrapod Schottky photodiodes. *Applied Physics Letters*, 89(7):072104, 2006. [65](#)
- [36] K. Ando, M. Morikawa, T. Trypiniotis, Y. Fujikawa, C. H. W. Barnes, and E. Saitoh. Photoinduced inverse spin-hall effect: Conversion of light-polarization information into electric voltage. *Applied Physics Letters*, 96(8):082502, 2010. [69](#)