

**CÉLIO WISNIEWSKI**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  
COBALTO ELETRODEPOSITADOS  
SOBRE SILÍCIO TIPO-P**

Dissertação apresentada para  
obtenção do título de Mestre em  
Física. Pós-Graduação em Física  
do Setor de Ciências Exatas da  
Universidade Federal do Paraná.

Curitiba

1995

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
CURSO DE PÓS -GRADUAÇÃO EM FÍSICA

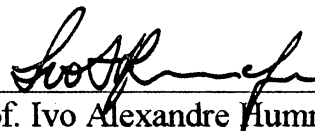
ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. CELIO WISNIEWSKI

TÍTULO DA TESE: "CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE COBALTO ELETRODEPOSITADOS  
SOBRE SILÍCIO TIPO "P"

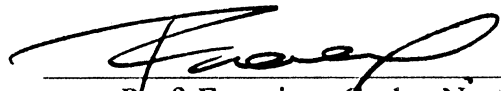
Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arquição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A

Curitiba, 16 de março de 1995

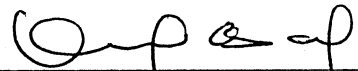
Banca Examinadora:



Prof. Ivo Alexandre Hummelgen  
Presidente/Orientador - UFPR



Prof. Francisco Carlos Nart  
Inst. de Química de São Carlos-USP



Prof. Andre Avelino Pasa  
Depto. de Física - UFSC

Aos meus pais, que sempre me  
compreenderam e apoiaram,  
Aos eternos amigos pelos infinitos  
momentos de alegria  
E a todos que trabalharam pelo êxito deste  
trabalho,

Dedico.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen, pela orientação sempre positiva e objetiva deste trabalho;

Ao Dr. Ireno Denicoló pelas discussões durante todo o trabalho e pela grande amizade que construímos;

A Glenda Denicoló, pela sua companhia, simpatia e preciosa ajuda na produção dos filmes;

Ao Laboratório de Materiais, onde os filmes foram produzidos;

Ao Laboratório de Ótica de Raios-X e Instrumentação (GORXI), pela medidas com técnicas de raios-X;

Ao Centro de Microscopia Eletrônica, pelas fotos de microscopia eletrônica de varredura;

Aos integrantes da banca do exame de qualificação Fernando e Cidinha;

Ao CNPq pelo financiamento;

A todos que contribuíram para o êxito deste trabalho, professores e funcionários e em especial aos amigos e colegas da pós-graduação.

## **RESUMO**

Filmes de cobalto foram depositados sobre silício (100) e (111) (tipo-p, dopado com boro) utilizando técnica eletroquímica. A deposição forneceu filmes uniformes e que apresentam boa aderência. São discutidos aspectos referentes ao processo de deposição, a qualidade do filme e suas características. As principais características avaliadas são a espessura do filme, resistividade elétrica, estrutura cristalina e morfologia, avaliadas respectivamente por: absorção de raios-x, método das quatro pontas de prova, difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. A análise estrutural dos filmes de cobalto evidenciou a presença de duas fases do cobalto (cúbica de face centrada e hexagonal compacto) que dependem do substrato utilizado e do tempo de deposição. A presença de duas fases nos filmes de cobalto e as características morfológicas contribuem para o aumento da resistividade do filme com a diminuição do tempo de deposição.

## **ABSTRACT**

Cobalt films were deposited on silicon (100) and (111) (p-type, boron doped) using electrochemical technique. The deposition provided uniform films which present good adherence. Aspects related to the deposition process, the film quality and their characteristics are discussed. The main characteristics evaluated are the film thickness, electrical resistivity, crystalline structure and morphology, respectively obtained by: x-ray absorption, four point probe method, x-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The structural analysis of the cobalt film show the presence of two cobalt phases (face centered cubic and hexagonal closed-packed) that depend on the used substrate and on the deposition time. The presence of two phases in the cobalt film and its morphological characteristics contribute to the increase of the film resistivity with the decrease of the deposition time.

# SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>3</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>8</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 - CONTEXTO DO TRABALHO.</b> .....	<b>12</b>
<b>3 - PROCESSO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>15</b>
3.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA. ....	15
3.2 - PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO. ....	18
3.3 - ELETRODO DE SILÍCIO. ....	21
3.3.1 - LIMPEZA DO SILÍCIO. ....	21
3.3.2 - POLIMENTO QUÍMICO. ....	21
3.3.3 - PREPARAÇÃO DO CONTATO ÔHMICO. ....	22
3.4 - ELETRODO DE PLATINA. ....	23
3.5 - PROCESSO DE DEPOSIÇÃO. ....	24
3.6 - CARACTERIZAÇÃO.....	25
3.6.1 - DIFRATOMETRIA DE PÓ. ....	25
3.6.2 - MEDIDA DA ESPESSURA EFETIVA DO FILME .....	29
3.6.3 - MEDIDA DA RESISTIVIDADE DO FILME .....	32
<b>4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>36</b>
4.1 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X .....	36

4.2 - ESPESSURA EFETIVA DO FILME.....	43
4.3 - RESISTIVIDADE DO FILME.....	44
<b>5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>46</b>
<b>6 - CONCLUSÃO.....</b>	<b>62</b>
<b>7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE A - MEDIDA DA RESISTÊNCIA DE CONTATO DA LIGA</b>	
<b>Ga-Al.....</b>	<b>66</b>
<b>APÊNDICE B - DIFRATOMETRIA DE PÓ.....</b>	<b>69</b>
<b>APÊNDICE C - ESTEQUIOMETRIA DA SOLUÇÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE D - AJUSTE DE CURVA AOS DADOS DE</b>	
<b>DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>80</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>FIGURA 3.1</b> - Célula eletroquímica.....	16
<b>FIGURA 3.2</b> - Arranjo experimental utilizado para a eletrodeposição do cobalto sobre silício .....	17
<b>FIGURA 3.3</b> - Diagrama de fase da liga Ga-Al.....	23
<b>FIGURA 3.4</b> - Difractometria de pó com um monocromador de LiF acoplado.....	28
<b>FIGURA 3.5</b> - Medida de espessura por absorção de raios-x.....	30
<b>FIGURA 3.6</b> - Medida da espessura efetiva do sistema (a) Si+Co e do (b) Si.....	31
<b>FIGURA 3.7</b> - Medida de resistividade de filmes com quatro pontas de prova. ....	34
<b>FIGURA 4.1</b> - Difractograma completo de uma amostra com 70 min. de deposição .....	39
<b>FIGURA 4.2</b> - Difractograma do filme de Co-Si[100]. Tempo de deposição: 10 minutos. ....	39
<b>FIGURA 4.3</b> - Difractograma do filme de Co-Si[100]. Tempo de deposição: 30 minutos. ....	39
<b>FIGURA 4.4</b> - Difractograma do filme de Co-Si[100]. Tempo de deposição: 50 minutos. ....	40

<b>FIGURA 4.5</b> - Difratoograma do filme de Co-Si[100]. Tempo de deposição: 70 minutos. ....	40
<b>FIGURA 4.6</b> - Difratoograma do filme de Co-Si[111]. Tempo de deposição: 10 minutos. ....	41
<b>FIGURA 4.7</b> - Difratoograma do filme de Co-Si[111]. Tempo de deposição: 30 minutos. ....	42
<b>FIGURA 4.8</b> - Difratoograma do filme de Co-Si[111]. Tempo de deposição: 50 minutos. ....	42
<b>FIGURA 4.9</b> - Difratoograma do filme de Co-Si[111]. Tempo de deposição: 70 minutos. ....	43
<b>FIGURA 5.1</b> - Configuração atômica dos planos (a) Si[100] e (b) Si[111]. ....	47
<b>FIGURA 5.2</b> - Arranjo do (a)Co[200] <sub>C</sub> e do (b)Co[111] <sub>C</sub> (ou Co[002] <sub>H</sub> ) sobre o Si[100]. ....	50
<b>FIGURA 5.3</b> - Arranjo do (b)Co[111] <sub>C</sub> (ou Co[002] <sub>H</sub> ) e do (a)Co[200] <sub>C</sub> sobre o Si[111]. ....	50
<b>FIGURA 5.4</b> - Evolução das intensidades integradas dos picos do Co-Si[100]. ....	52
<b>FIGURA 5.5</b> - Evolução das intensidades integradas dos picos do Co-Si[111]. ....	52
<b>FIGURA 5.6</b> - Diferença de empilhamento da terceira camada (em cinza) entre a estrutura HCP (a) e a FCC (b). ....	55

<b>FIGURA 5.7</b> - Espessura efetiva do filme de cobalto.....	58
<b>FIGURA 5.8</b> - Resistividade do filme de Co-Si[100] e Co-Si[111].....	59
<b>FIGURA 5.9</b> - Foto de microscopia eletrônica de varredura do Co-Si[100]. Tempo de deposição de 30 minutos.....	60
<b>FIGURA 5.10</b> - Foto de microscopia eletrônica de varredura do Co-Si[111]. Tempo de deposição de 40 minutos.....	61
<b>FIGURA A.1</b> - Medida da resistência de contato da liga Ga-Al. ....	67
<b>FIGURA A.2</b> - Coeficientes linear e angular( $\rho/A$ ) da reta. ....	67
<b>FIGURA B.1</b> - Difratomia de pó com um monocromador de LiF acoplado, em um arranjo divergente. ....	70
<b>FIGURA B.2</b> - Difratomia de pó com um monocromador de LiF acoplado, em um arranjo convergente.....	70
<b>FIGURA D.1</b> - Dados de difratometria ajustados por múltipla lorentziana. ....	78

## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Página</b>
<b>TABELA 3.1</b> - Solução e condições de deposição para metais.....	19
<b>TABELA 3.2</b> - Solução e condições de deposição.....	20
<b>TABELA 3.3</b> - Valores calculados da distância interplanar (d) e de $2\theta$ de Bragg para o Co.....	27
<b>TABELA 3.4</b> - Coeficientes para medida de espessura por absorção de raios-x para o Si e o Co.....	32
<b>TABELA 3.5</b> - Valor da constante de correção C em função de (a/p) e (s/a).....	35
<b>TABELA 4.1</b> - Parâmetros de controle do difratômetro de pó.....	37
<b>TABELA 4.2</b> - Valores calculados da distância interplanar (d) e de $2\theta$ de Bragg para o Co.....	37
<b>TABELA 4.3</b> - Espessura efetiva ( $E_e$ ) dos filmes depositados.....	44
<b>TABELA 4.4</b> - Resistividade em função do tempo de deposição e do substrato.....	45
<b>TABELA 5.1</b> - Valor de f ("misfit") do arranjo da rede do Co com o substrato de Si.....	49

<b>TABELA 5.2</b> - $2\theta_B$ médio dos picos de difração do Co-Si[100].....	53
<b>TABELA 5.3</b> - $2\theta_B$ médio dos picos de difração do Co-Si[111].....	53
<b>TABELA A.1</b> - Resistência de contato entre a liga Ga-Al e o Si (tipo-p, dopado com boro).....	68
<b>TABELA C.1</b> - Concentração e percentual de dissociação dos compostos da solução eletroquímica.....	76
<b>TABELA D.1</b> - Parâmetros resultantes do ajuste de múltipla lorentziana.....	79

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$a, a_{Co}, a_{Si}$	- parâmetro de rede;
$a$	- largura do filme;
$A, A_i$	- área;
$\alpha, \alpha_{Co}, \alpha_{Si}$	- coeficiente de absorção;
$\alpha$	- ângulo de posicionamento do monocromador no difratômetro;
BG	- radiação de fundo ("background");
$c$	- parâmetro de rede do cobalto hexagonal;
$Co[hkl]_C$	- identificação do pico de difração do cobalto cúbico;
$Co[hkl]_H$	- identificação do pico de difração do cobalto hexagonal;
$Co-Si[100]$	- cobalto depositado sobre silício com superfície paralela ao plano Si[100];
$Co-Si[111]$	- cobalto depositado sobre silício com superfície paralela ao plano Si[111];
$d$	- espessura do filme; - distância entre dois planos atômicos;
$\delta$	- densidade do cobalto;
DS	- fenda de entrada no difratômetro;

$e$	- carga do elétron;
$e_S, e_F, e_{Si}, e_{Co}$	- distância entre dois átomos de um plano cristalino;
$f$	- "misfit", constante de compatibilidade entre os átomos da interface Co-Si;
FCC	- cúbica da face centrada;
HCP	- hexagonal compacto;
hkl	- índices de miler;
$i$	- corrente elétrica;
$I, I_0, I_{Si}, I_{Si+Co}, I_x$	- intensidade do feixe de raios-x;
$\lambda$	- comprimento de onda;
$(\mu/\rho)$	- coeficiente de absorção mássica;
$m$	- múltiplos de $e_S$ no cálculo de $f$ ;
$m_a$	- massa atômica do cobalto;
$n$	- múltiplos de $e_F$ no cálculo de $f$ ;
$n_{ox}$	- número de oxidação;
$N_{Co}$	- número de átomos de cobalto;
$p$	- distância entre duas pontas de prova;
pH	- percentual de $H^+$ ;
$\rho$	- resistividade;
$\rho_C$	- resistividade da camada;
$R$	- resistência;
$R_c$	- resistência de contato;
$s$	- comprimento do filme;
SS	- fenda de saída no difratômetro;

$\theta$	- ângulo de varredura dos difratogramas;
$\theta_{\text{Bragg}}$	- teta de Bragg. Coordenada angular do pico de difração;
(u. a.)	- unidades arbitrárias;
$w, w_i$	- largura a meia altura do pico de difração;
$x$	- espessura da camada; - concentração de uma substância dissociada na solução;
$x, x_i$	- coordenada angular no ajuste de curvas;
$x_0$	- centro do pico no ajuste de curvas;
$y_0$	- "offset" no ajuste de curvas;

## 1 - INTRODUÇÃO

A produção e investigação de filmes de cobalto é de extrema importância para produção de dispositivos eletrônicos. Em particular, os filmes de cobalto depositados sobre silício aplicam-se principalmente na produção de silicetos e contatos elétricos.

O capítulo 2 apresenta as justificativas desse trabalho e um breve histórico da evolução do estudo e aplicações do cobalto, e finaliza apresentando os avanços mais recentes.

O capítulo 3 apresenta o arranjo experimental utilizado na eletrodeposição dos filmes, os problemas da utilização de um eletrodo semicondutor e as soluções através de uma geometria adequada. Estão descritas também as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural, elétrica, e morfológica, e a determinação da espessura dos filmes depositados.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos dos processos descritos no capítulo 3.

Finalizando este trabalho, no capítulo 5 são apresentadas a discussão e as conclusões sobre os resultados obtidos. Em seguida são sugeridas algumas propostas de trabalhos futuros (apresentadas no capítulo 6) visando a continuidade deste trabalho.

## 2 - CONTEXTO DO TRABALHO.

A preparação e investigação dos filmes de cobalto e de siliceto de cobalto é de grande importância principalmente na construção de dispositivos eletrônicos e circuitos integrados. Entre as técnicas de produção de filmes estão principalmente a produção por evaporação ou técnica CVD("Chemical Vapor Deposition"), crescimento epitaxial por feixe molecular (MBE) e eletrodeposição. A eletrodeposição se caracteriza pelo baixo custo dos equipamentos utilizados e pela facilidade de obtenção dos filmes, apesar das dificuldades relacionadas à ativação da superfície do substrato e conseqüentemente, a adsorção e formação do filme. Desta forma, a produção de filmes por eletrodeposição é muito atrativa e justifica o esforço para o seu desenvolvimento e investigação.

Em 1932, KERSTEN<sup>1</sup> estudou a dependência da formação das estruturas do cobalto eletrodepositado sobre eletrodos de aço inoxidável com o pH da solução. Ele demonstrou que a fase hexagonal é única quando o pH é alcalino e existe uma mistura de fases quando o pH é diminuído. Em 1948, TROIANO<sup>2</sup> e colegas investigaram a dependência das características estruturais do cobalto na forma de pó, com a temperatura, e determinaram as temperaturas de estabilidade das fases cúbica de face centrada (FCC) e hexagonal compacta (HCP) do cobalto. Em equilíbrio termodinâmico, a fase hexagonal é estável a temperatura ambiente.

As primeiras aplicações do cobalto como filmes metálicos foram para revestimento de superfícies metálicas<sup>3</sup>, devido às características mecânicas como a resistência à corrosão e dureza, e/ou devido a sua coloração azul metálico brilhante, porém com o uso limitado pelo alto custo de produção.

Em meados da década de 50, visando a aplicação em tecnologia de dispositivos, iniciaram-se estudos sobre a obtenção de contatos metálicos por eletrodeposição de vários metais em semicondutores como o germânio e o silício<sup>4,5</sup>. Porém a técnica, equipamentos, materiais utilizados e a geometria da célula de deposição restringiram a área depositada a alguns décimos de milímetro de diâmetro, mas permitiram a avaliação da natureza dos contatos (ôhmico ou retificador), embora o cobalto tenha apresentado baixa aderência e contatos ruins.

Primeiramente NEWMAN<sup>6</sup> e depois MATHEWS<sup>7</sup> e colegas estudaram, a partir da década de 60, a dependência das características estruturais com o substrato metálico utilizado. Eles determinaram o tensionamento e formação de discordâncias devido ao arranjo dos átomos na interface filme-substrato. MATHEWS concluiu que o substrato cúbico induz a formação da fase cúbica dos filmes depositados e que a transição do cobalto cúbico para o hexagonal ocorre através de falhas de empilhamento geradas pelas discordâncias.

Nos últimos dez anos, extensivos estudos foram feitos sobre a aplicação de filmes metálicos<sup>8</sup> na indústria de dispositivos eletrônicos. Em particular, estudos sobre os filmes de cobalto se tornaram atrativos principalmente devido as suas características magnéticas, químicas e elétricas<sup>9</sup>. Mais recentemente, com a evolução rápida da microeletrônica e a alta escala de integração, a utilização de silicetos<sup>10,11,12</sup> se tornou

extremamente atrativa devido a baixa resistividade elétrica, estabilidade química e boa condutividade térmica que estes materiais apresentam<sup>13</sup>.

Paralelamente à evolução da eletrônica e aplicação cada vez maior de filmes metálicos, as técnicas e processos de produção de filmes também evoluíram. Entretanto, a produção de filmes de cobalto sobre semicondutores é mais comum por evaporação<sup>14,15</sup>. Não se encontrou referências recentes de trabalhos de eletrodeposição de filmes de cobalto, apenas de outros metais como o níquel e cobre, o que reforça ainda mais a justificativa deste trabalho.

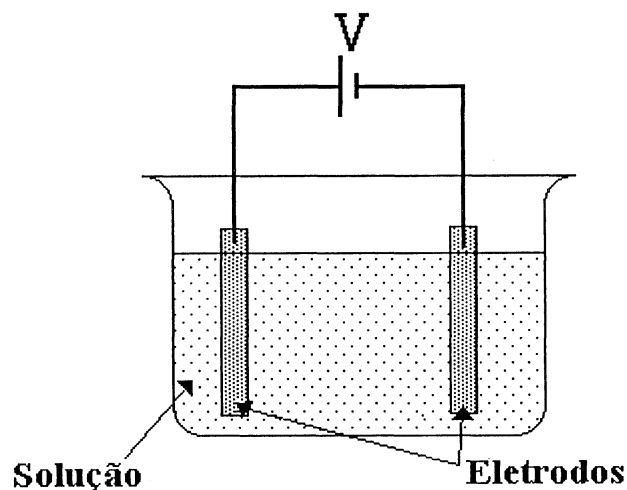
### **3 - PROCESSO EXPERIMENTAL**

Neste capítulo está descrito todo o processo de produção e caracterização dos filmes de cobalto. A produção resume-se ao processo de eletrodeposição e, portanto, a todos os passos necessários para preparar os elementos básicos deste processo. A caracterização está dividida em três processos: medida de espessura, resistividade elétrica, e a morfologia do filme e sua estrutura cristalina.

#### **3.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA.**

Na eletrodeposição de metais, usa-se células eletroquímicas (figura 3.1). Uma célula eletroquímica é composta por dois eletrodos (ânodo e cátodo), mergulhados em uma solução eletrolítica. Os eletrodos são peças metálicas ou semicondutoras, geralmente cilíndricas ou em forma de chapas, que ficam imersos na solução e conectados a uma fonte de elétrons. A solução contém íons, positivos e negativos (cátions e ânions), que se deslocam para os eletrodos devido ao campo elétrico decorrente da diferença de potencial gerada pela fonte e, dependendo do potencial do eletrodo, podem ocorrer reações químicas (oxidação e redução)<sup>16</sup>.

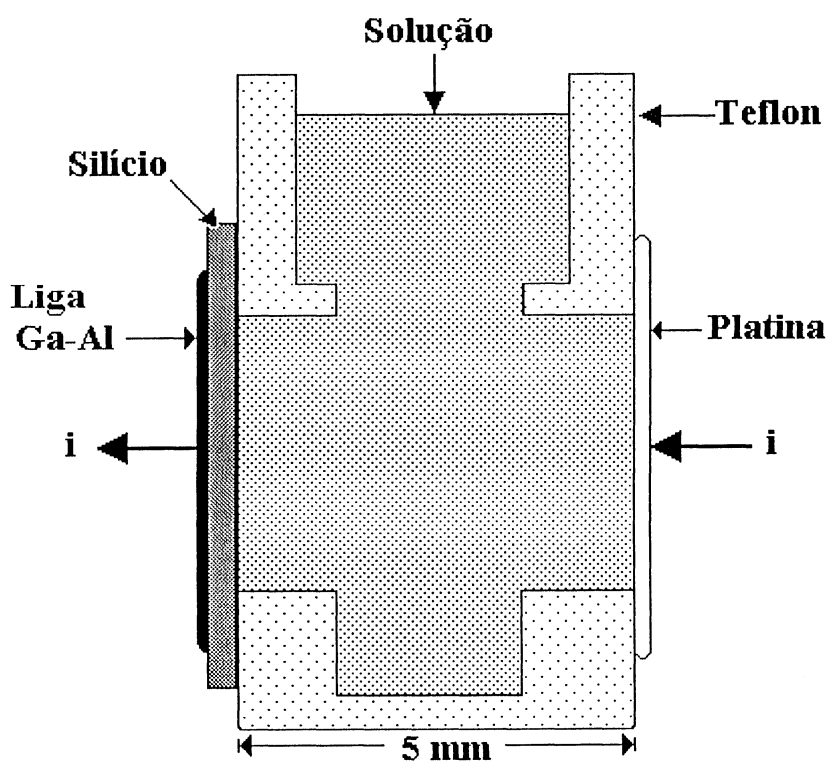
**FIGURA 3.1** - Célula eletroquímica. V é a tensão elétrica aplicada.



Em uma célula eletroquímica com eletrodos metálicos, o potencial elétrico na superfície do eletrodo é igual para todos os pontos, logo é uma constante nas reações químicas. Se um dos eletrodos é um material semicondutor (como é a proposta deste trabalho, a deposição de cobalto sobre um eletrodo semicondutor de silício), as reações no eletrodo semicondutor podem ter uma forte dependência com relação à posição sobre sua superfície. Um material semicondutor apresenta resistência à passagem de corrente gerando uma queda de tensão ao longo do eletrodo. O potencial elétrico, em cada ponto da superfície do eletrodo, depende da distância deste ponto ao contato elétrico, que liga o eletrodo à fonte. Esta dependência do potencial faz com que a reação no eletrodo ocorra nos pontos onde o potencial é mais favorável. Uma maneira de minimizar este efeito é garantir que todos os pontos da superfície do eletrodo, em contato com a solução, estejam a mesma distância do contato elétrico ou sob o mesmo potencial elétrico e, além disso, que o campo elétrico entre os eletrodos, responsável

pelo deslocamento dos íons, possua um divergente nulo ao longo desta direção (linhas de campo elétrico paralelas entre si). Fundamentado nessas hipóteses básicas, construiu-se uma peça (figura 3.2), procurando minimizar os efeitos ocasionados pelo eletrodo semiconductor.

**FIGURA 3.2** - Arranjo experimental utilizado para a eletrodeposição do cobalto sobre silício.  $i$  é a corrente constante aplicada.



A peça apresenta as faces dos dois eletrodos em contato com a solução e paralelas entre si. O primeiro eletrodo é de silício, no qual pretende-se depositar uma camada de cobalto. O segundo é de platina, por ser este elemento químico estável

quimicamente e portanto não se oxida, o que poderia contaminar a camada de cobalto. O contato elétrico no eletrodo de silício é feito através de um contato ôhmico com uma liga eutética de gálio-alumínio (ver seção 3.3.3), na parte posterior do eletrodo de silício, cobrindo uniformemente toda a área oposta àquela onde a camada de cobalto será depositada. Com este sistema, conseguiu-se minimizar os efeitos do potencial dependente da posição no eletrodo de silício. O volume interno da peça, destinado à solução, tem o tamanho determinado pela quantidade de solução necessária para manter a concentração dos íons de cobalto aproximadamente constante durante a deposição. Não foram feitas medidas da quantidade mínima de solução necessária, nem medidas da concentração de íons de cobalto em função do tempo de deposição, apenas tomou-se um volume grande em comparação ao consumo estimado de íons da solução. Com o monitoramento da queda de tensão (ou a resistência da solução) à corrente constante, durante a deposição, pode-se avaliar se há alterações significativas no comportamento da solução. O monitoramento da tensão (obtido com um multímetro com precisão de quatro e meio dígitos) revelou que não houve alteração perceptível da tensão e, conseqüentemente, das condições de deposição. A célula foi construída em teflon, por ser um material inerte à solução, não interferindo na eletrodeposição e nem sendo atacado pela solução com pH ácido.

### 3.2 - PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO.

A solução, baseada em um trabalho anterior<sup>17</sup>, foi adaptada a partir de trabalhos de eletrodeposição em metais. Utilizou-se a solução a base de sulfato cobaltoso dissociado em ácido bórico, ambos diluídos em água destilada comum (tabela 3.1).

**TABELA 3.1** - Solução e condições de deposição para metais.

Sulfato Cobaltoso ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	330-565 g/l
Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	30-45 g/l
Cloreto Cobaltoso ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	Opcional - 45 g/l
Cloretos (NaCl ou KCl)	Opcional - 17-25 g/l
pH (ajustado com Ácido Sulfúrico)	3,0-5,0
Temperatura	35-38 °C
Densidade de corrente	215-500 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$

Como o cloreto cobaltoso e o cloreto (de sódio ou potássio) eram opcionais, optou-se por uma solução sem eles, minimizando os parâmetros envolvidos. O pH foi ajustado com hidróxido de amônia (25%). A densidade de corrente foi ajustada até se conseguir fazer a deposição. À solução original foi acrescentado 1 ml de ácido fluorídrico para remover algum óxido de silício remanescente ou que venha a se formar sobre a superfície do eletrodo de silício durante a deposição (tabela 3.2).

**TABELA 3.2** - Solução e condições de deposição<sup>(\*)</sup>.

Sulfato Cobaltoso ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	330 g/l
Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	40 g/l
Ácido Fluorídrico (HF)	20 ml/l
pH (ajustado com Hidróxido de Amônia)	2,5
Temperatura ambiente	20-25 °C
Densidade de corrente	6.3 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$
Área depositada	57.8 $\text{mm}^2$

<sup>(\*)</sup> Todos os constituintes da solução são do tipo pró-análise (P.A.).

Todos os componentes mais a água destilada foram misturados de forma a completar 50 ml de solução, sendo a seguir agitados até a completa dissolução das substâncias sólidas (sulfato cobaltoso e o ácido bórico). As concentrações e as constantes de dissociação do ácido bórico e do sulfato cobaltoso são mostradas no apêndice C. Foi constatada que a presença do HF na solução permite uma melhor qualidade de aderência da camada de cobalto ao substrato. Camadas depositadas sem o HF soltavam-se facilmente do substrato. Além do HF, a correção do pH é de extrema importância para que a deposição ocorra. Entretanto, não foram feitas investigações detalhadas em relação à dependência da deposição com o pH da solução.

### **3.3 - ELETRODO DE SILÍCIO.**

A preparação do eletrodo de silício compõe-se de três partes: limpeza, polimento químico e preparação do contato ôhmico.

#### **3.3.1 - LIMPEZA DO SILÍCIO.**

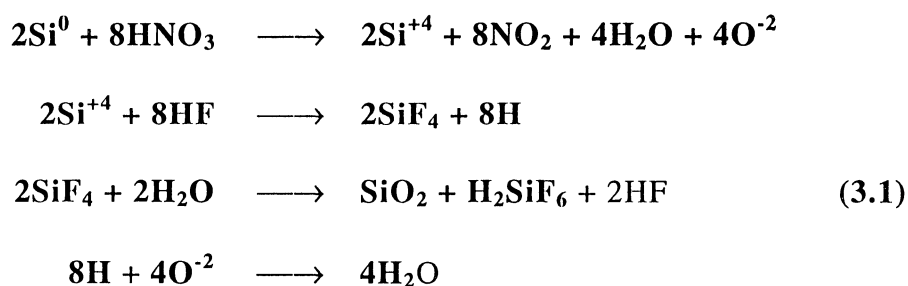
Mergulha-se primeiramente o eletrodo em acetona por algumas horas, para retirar os primeiros resíduos. Depois mergulha-se em uma solução concentrada de  $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico). Esta solução é aquecida até próximo do ponto de ebulição e deixada em descanso até o seu esfriamento natural. Após o enxágüe em água destilada, a amostra está pronta para o polimento químico.

#### **3.3.2 - POLIMENTO QUÍMICO.**

O objetivo do polimento químico é remover a camada de  $SiO_2$  (Dióxido de Silício) e as discordâncias superficiais provenientes do corte e ou polimento mecânico do silício. Para o polimento químico, usou-se uma solução de HF- $HNO_3$  1:10 e tempo de desbaste de 20 minutos. A amostra após o desbaste químico é lavada em água destilada e seca com jatos de ar, evitando qualquer contato com a superfície, onde será depositado o filme de cobalto. A secagem é de extrema importância para fazer o

contato ôhmico, evitando assim a oxidação do contato. O silício deve ter a superfície bem lisa, após o polimento químico para que o filme tenha boa aderência.

De acordo com o mecanismo proposto para a reação<sup>18</sup> (equação 3.1), pode-se verificar que a função do ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) é oxidar o silício (observa-se esta reação pela liberação do gás NO<sub>2</sub>, castanho avermelhado, resultante da redução do ácido nítrico). O ácido fluorídrico (HF) é um fornecedor de íons fluoreto (F<sup>-</sup>) para formar o tetrafluoreto de silício (SiF<sub>4</sub>) e estabilizar o silício oxidado (Si<sup>+4</sup>). A água na reação reagirá com o tetrafluoreto de silício formando óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) (turvação branca observada na solução) e ácido hexafluorossílico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>).

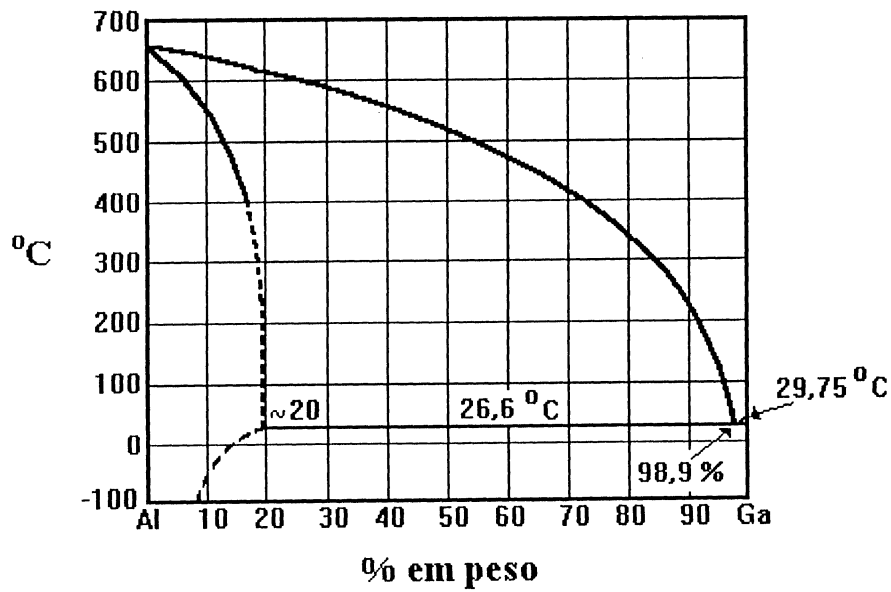


### 3.3.3 - PREPARAÇÃO DO CONTATO ÔHMICO.

Utilizou-se uma liga eutética de Ga-Al<sup>19</sup> (figura 3.3). A temperatura do ponto eutético dessa liga é de 26,6 °C e a concentração de Ga de 98,9% (em peso), caracterizada pela baixa resistência de contato (ver apêndice A). Para preparar a liga

procede-se da seguinte maneira: recobre-se a superfície da ponta de um bastão de alumínio com gálio. Isto pode ser feito friccionando-se a ponta do bastão contra o gálio sólido que, com o calor absorvido da fricção, forma a liga na ponta do bastão. Friccionando-o contra o eletrodo de silício (rigorosamente seco), a liga desprende-se e adere à superfície do silício. Com este procedimento é possível recobrir toda a área necessária para o contato ôhmico.

**FIGURA 3.3 - Diagrama de fase da liga Ga-Al.**



### 3.4 - ELETRODO DE PLATINA.

O eletrodo de platina, utilizado na deposição, tem o formato de uma chapa. A área de platina, exposta à solução, tem o mesmo formato e tamanho da área do eletrodo de silício exposta à solução. Antes da deposição, o eletrodo de platina passa por um

processo de limpeza para remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos de sua superfície. A limpeza é feita por processo eletroquímico. Com outra peça de platina servindo como eletrodo auxiliar, monta-se uma célula eletroquímica. O eletrodo de platina e o eletrodo auxiliar são imersos em uma solução de  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  1:1 (sulfonítrica), e conectados a uma fonte de corrente. Com a corrente fixa, alterna-se sucessivamente a polaridade da fonte em intervalos de aproximadamente 30 segundos, durante 3 a 4 minutos. O valor da corrente é aumentado até ocorrer a formação e desprendimento de bolhas na superfície dos eletrodos, e então fixada neste valor (aproximadamente  $30\mu\text{A}$  para as placas de platina utilizadas).

### **3.5 · PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.**

Com a preparação dos eletrodos, o contato ôhmico e a solução, monta-se a célula descrita na seção 3.1, conectando os eletrodos à fonte de corrente (utilizou-se uma fonte de corrente tipo Radelkis-OH-405). O valor da corrente foi fixado em  $6,3\mu\text{A}/\text{mm}^2$ . Este valor foi definido quando se fez as primeiras deposições e mantido nas posteriores, não sendo feito, portanto, um estudo mais detalhado da dependência da deposição com a corrente aplicada. Para que todos os filmes fossem depositados nas mesmas condições, não foi feita nenhuma agitação da solução. Os eletrodos são colocados em contato com a solução quando se enche o reservatório. Em seguida a fonte é ligada, ficando o sistema estático até o final da deposição (tempo entre 10 e 70 minutos).

## 3.6 - CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do filme compreende a análise da estrutura cristalina por difração de raios-x, medida de espessura por absorção de raios-x, medida de resistividade pelo método das quatro pontas de prova e morfologia do filme através da microscopia eletrônica de varredura.

### 3.6.1 - DIFRATOMETRIA DE PÓ:

Em geral, as características macroscópicas dos materiais como, por exemplo, a resistividade elétrica, a taxa de corrosão e a tensão mecânica ("stress") e de materiais que apresentam um comportamento anisotrópico, podem ser relacionados ao tipo de rede cristalina e ou a orientação cristalina do material.

O filme de cobalto pode apresentar duas estruturas distintas (tabela 3.3): hexagonal compacta (HCP) e cúbica de face centrada (FCC)<sup>20</sup>, sendo a fase cúbica estável somente acima de 417 °C. Quanto à cristalinidade, o cobalto pode ser monocristalino (com a mesma orientação da superfície do substrato ou outra direção), ou policristalino. Se for policristalino, ele pode apresentar uma orientação preferencial ou randômica dos cristais e, além disso, apresentar uma estrutura compacta ou porosa. Diferentes técnicas de raios-x, dependendo da aplicabilidade a este ou aquele caso, podem fornecer informações úteis sobre muitas das características citadas.

Dos métodos mais usuais para determinação de estruturas cristalinas, a difratometria de pó (ver apêndice B) é, em geral, utilizada para materiais policristalinos.

A utilização da técnica para análise de filmes apresenta algumas dificuldades extras em relação a uma amostra na forma de pó. O filme apresenta uma espessura muito pequena (da ordem de  $\mu\text{m}$ ) e, apesar da grande área que pode ser banhada pelo feixe, há um número menor de centros espalhadores contribuindo para a difração de raios-x. Isto resulta em baixa intensidade do feixe difratado.

**TABELA 3.3** - Valores calculados da distância interplanar (d) e de  $2\theta$  de Bragg para o Co.

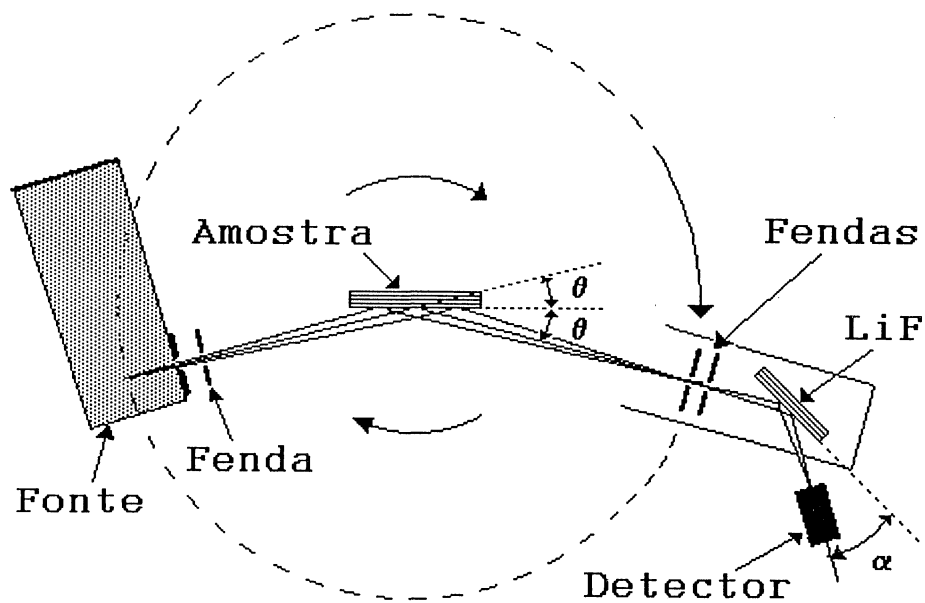
Parâmetros<sup>21</sup> de rede (em Å): HCP: a=2,507; c=4,069; FCC: a=3,544.

<b>Estrutura</b>	<b>h k l</b>	<b>d (Å)</b>	<b><math>2\theta</math> (°)</b>	<b>I/I<sub>max</sub> (%)*</b>
HCP	1 0 0	2,1711	41,60	20
	0 0 2	2,0345	44,53	60
	1 0 1	1,9155	47,46	100
	1 0 2	1,4846	62,57	-
	1 1 0	1,2535	75,90	80
	1 0 3	1,1503	84,16	80
	2 0 0	1,0856	90,49	20
	1 1 2	1,0672	92,50	80
	2 0 1	1,0489	94,61	60
	0 0 4	1,0173	98,55	20
FCC	1 1 1	2,0461	44,27	100
	2 0 0	1,7720	51,58	80
	2 2 0	1,2530	75,94	25
	3 1 1	1,0686	92,35	30
	2 2 2	1,0231	97,79	12

(\*) Coluna extraída de JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **Selected Powder Diffraction Data of Minerals**, p. 680 e 1049, Pennsylvania (1981).

A difratometria nos filmes de cobalto foi feita em um difratômetro com geometria do tipo Bragg-Bretano e varredura  $\theta$ - $2\theta$  (da marca Rigaku), conectado a uma fonte de raios-x (Philips modelo PW1743, com potência máxima fornecida de 40 kV x 25 mA). De acordo com as configurações apresentadas no apêndice B, o sistema que apresentou melhores resultados foi aquele com um monocromador de LiF acoplado em um arranjo divergente (figura 3.4), e uma combinação adequada de fendas de colimação DS ("Divergent Slit") e SS ("Scattering Slit") apresentadas juntamente com os difratogramas (ver capítulo 4).

**FIGURA 3.4** - Difratometria de pó com um monocromador de LiF acoplado.



### **3.6.2 - MEDIDA DA ESPESSURA EFETIVA DO FILME**

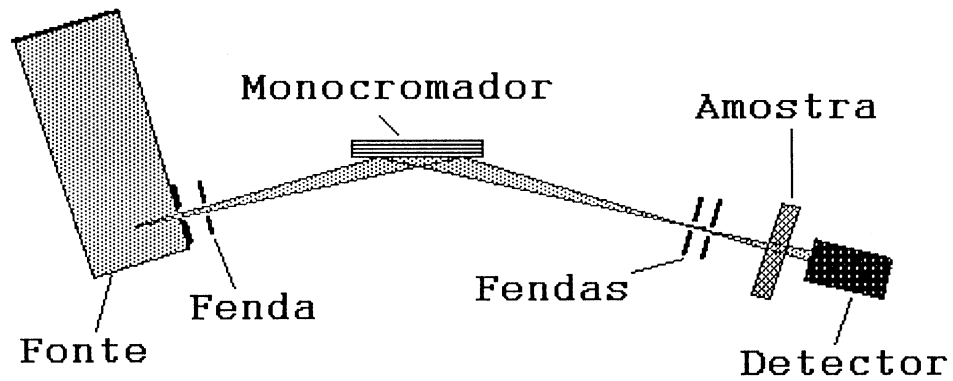
Para obtenção da resistividade do filme pelo método exposto na seção 3.6.3, é necessário se conhecer a espessura da camada de cobalto depositada. Além disso, pode-se através da medida de espessura, determinar outras variáveis do processo de deposição, como a taxa e a eficiência da deposição.

O substrato de silício sofre, durante o processo de deposição, um desgaste químico que torna a sua superfície um pouco irregular. Isto inviabiliza qualquer medida mecânica de espessura que dependa da planaridade da superfície do silício. Um dos métodos utilizados para medida de espessura é baseado na absorção de raios-x<sup>22</sup>. Este método mede a espessura efetiva da área exposta aos raios-x, isto é, considera o filme como uma camada compacta de densidade constante. O processo consiste em medir a intensidade de um feixe de raios-x absorvida ao atravessar uma amostra de espessura (x) (figura 3.5). Se  $I_0$  é o feixe que incide sobre a amostra e  $I_x$  a radiação que é coletada no detector, a razão entre estas duas quantidades pode ser relacionada com a espessura através da equação 3.2:

$$I_x = I_0 \exp[-\alpha x] \quad (3.2)$$

onde  $\alpha$  ( $\alpha=(\mu/\delta)\delta$ ) é o produto entre a densidade do material ( $\delta$ ) e o coeficiente de absorção mássica ( $\mu/\delta$ ). O coeficiente ( $\mu/\delta$ ) independe do estado físico do material (sólido, líquido ou gasoso), mas depende da radiação incidente utilizada e do absorvedor. Seu valor é tabelado em função da radiação incidente (um único comprimento de onda) e dos átomos que compõem o absorvedor.

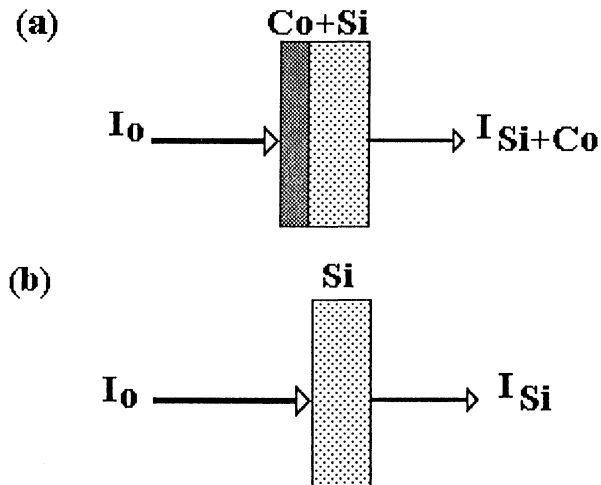
FIGURA 3.5 - Medida de espessura por absorção de raios-x.



A monocromatização do feixe ou a seleção somente da radiação característica do feixe incidente, foi feita com um monocromador de silício com a superfície coincidindo com o plano Si[111], colocado entre a fonte de raios-x e a amostra.

Considerando uma amostra composta de duas camadas distintas, uma camada de silício com espessura ( $x$ ) e uma camada de cobalto com espessura ( $d$ ) (figura 3.6), e  $\alpha_{Si}$  e  $\alpha_{Co}$  os coeficientes  $\alpha$  para o silício e o cobalto (tabela 3.4), obtém-se as equações 3.3 e 3.4, para o sistema silício mais cobalto e somente para o silício, respectivamente.

**FIGURA 3.6** - Medida da espessura efetiva do sistema (a) Si+Co e do (b) Si.



$$I_{Si+Co} = I_0 \exp[-\alpha_{Si} \cdot x - \alpha_{Co} \cdot d] \quad (3.3)$$

$$I_{Si} = I_0 \exp[-\alpha_{Si} \cdot x] \quad (3.4)$$

A equação 3.3 dividida pela equação 3.4, fornece o valor da espessura da camada de cobalto (equação 3.5). Os valores  $I_{Si+Co}$  e  $I_{Si}$  são as intensidades resultantes do feixe parcialmente absorvido pelo sistema silício mais cobalto e somente pelo silício, respectivamente.

$$d = -\frac{1}{\alpha_{Co}} \ln \left( \frac{I_{Si+Co}}{I_{Si}} \right) \quad (3.5)$$

**TABELA 3.4** - Coeficientes<sup>(\*)</sup> para medida de espessura por absorção de raios-x para o Si e o Co. Radiação CuK $\alpha$  ( 1,542 Å).

Absorvedor	$\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )
Silício	65,32	2,33	152,18
Cobalto	338,6	8,8	2979,68

<sup>(\*)</sup> Extraídos de CULLITY, B. D.

Como exposto no parágrafo anterior, a medida consiste de duas etapas, a medida no sistema silício mais cobalto ( $I_{Si+Co}$ ) e depois somente com o silício ( $I_{Si}$ ). Este procedimento limita a utilização desta técnica, pois o filme deve ser removido para se medir  $I_{Si}$ . Como a eletrodeposição é uma técnica que permite a produção de filmes de maneira simples. Eles podem ser produzidos e removidos quantas vezes for necessário. A remoção do filme ocorre facilmente colocando-o em ácido nítrico por alguns segundos.

### **3 .6 .3 - MEDIDA DA RESISTIVIDADE DO FILME**

A utilização de filmes metálicos na fabricação de dispositivos eletrônicos ou na microeletrônica requer o conhecimento das características elétricas deste filme. A resistividade elétrica é função de vários parâmetros, como a orientação cristalina ou

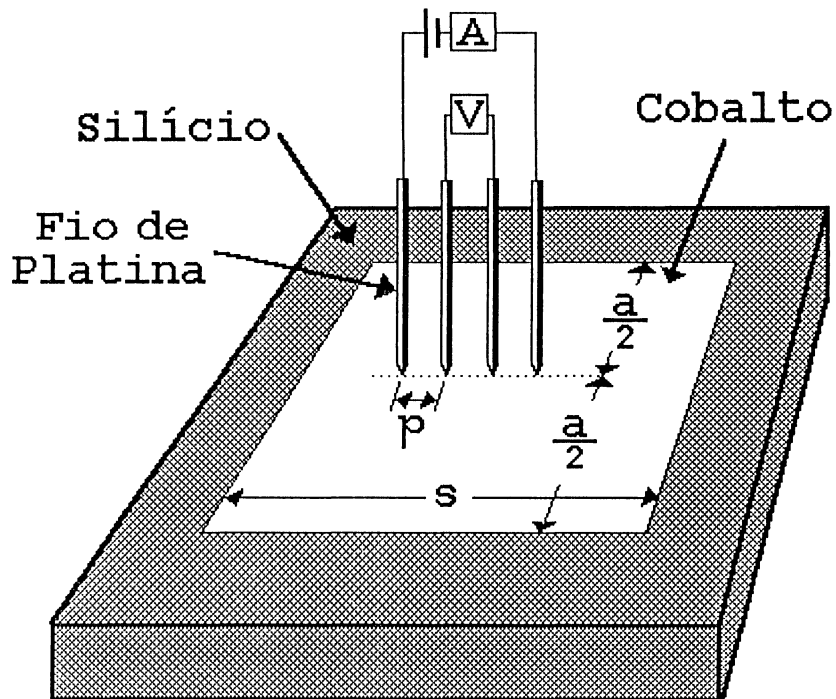
ausência de cristalinidade, discordâncias, defeitos, descontinuidade, tensão mecânica e impurezas.

Os filmes apresentam dimensões reduzidas dificultando a medida da resistividade. Um método que se aplica para medida de resistividade, em camadas com espessura reduzida é o método das quatro pontas de prova<sup>23</sup> (figura 3.7). As pontas de prova são dispostas em linha e igualmente espaçadas na parte central do filme. Uma corrente elétrica é aplicada nas pontas externas e a queda de tensão é medida nas pontas internas. Portanto, o sistema é basicamente um plano extenso com uma fonte e um sorvedouro. Se o plano fosse bastante extenso, poder-se-ia aproximá-lo para um plano infinito e as equações para o cálculo da resistividade se reduziriam a um problema básico do eletromagnetismo, um plano infinito com uma fonte e um sorvedouro. A redução do plano às dimensões do filme não permite a utilização das mesmas equações para um plano infinito. É necessário a introdução de constantes de correção, que dependerão das dimensões do filme (área e espessura) e da disposição das pontas de prova. A equação 3.6 fornece a resistividade do filme em função da resistividade da camada ( $\rho_c$ ) e da espessura ( $d$ ) do filme. O valor de  $\rho_c$  depende somente das dimensões de área do filme e é obtido através da equação 3.7, onde  $I$  é a corrente aplicada e  $V$  é a tensão medida,  $a/p$  a razão entre a largura do filme e a distância entre duas pontas de prova adjacentes, e  $C$  a constante de correção (tabela 3.5).

$$\rho = \rho_c \cdot d \quad (3.6)$$

$$\rho_c = C \frac{a}{p} \frac{V}{I} \quad (3.7)$$

FIGURA 3.7 - Medida de resistividade de filmes com quatro pontas de prova.



(A) é a corrente aplicada, (V) a tensão medida, (p) a distância entre duas pontas de prova adjacentes, e (a,s) as dimensões do filme.

O filme depositado, se considerado como retângulo perfeito, apresenta as seguintes dimensões :  $a = 6,9 \text{ mm}$  e  $s = 8,65 \text{ mm}$ . A distância entre duas pontas de prova adjacentes é  $p = 0,92 \text{ mm}$ . Portanto,  $a/p = 7,5$  e  $s/a = 1,25$ ; Substituindo os valores de C e  $a/p$ , obtém-se a equação 3.8:

$$\rho = 5,53 \frac{V}{I} d \quad (3.8)$$

onde o valor da constante (5,53) é adimensional.

**TABELA 3.5** - Valor da constante de correção C em função de (a/p) e (s/a)<sup>(\*)</sup>.

a/p	s/a=1	s/a=2	s/a=3	s/a=4
1,00	-	-	0,9988	0,9994
1,25	-	-	0,9973	0,9974
1,50	-	0,9859	0,9929	0,9929
1,75	-	0,9826	0,9850	0,9850
2,00	-	0,9727	0,9737	0,9737
2,50	-	0,9413	0,9416	0,9416
3,00	0,8192	0,9000	0,9002	0,9000
4,00	0,7784	0,8061	0,8062	0,8062
7,5 <sup>(**)</sup>	0,7375	-	-	-

(\*) Extraído de SMITS, F. M.; Measurement of Sheet Resistivities With the Four-Points Probe. The Bell System Technical Journal, Maio 1958. p. 711-718.

(\*\*) Valor calculado ajustando uma reta aos dois primeiros valores da coluna e extrapolando para 7.5.

## 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As amostras, com as quais foram obtidos os resultados apresentados neste capítulo, foram divididas segundo o tempo de deposição, em quatro grupos: 10, 30, 50 e 70 minutos. Todas produzidas nas mesmas condições experimentais (a mesma solução, célula de deposição, corrente aplicada e temperatura - ver seções 3.1 e 3.2), diferindo apenas no substrato utilizado: Si[100] ou Si[111], ambos tipo-p dopado com boro,  $10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup>.

Define-se Co-Si[100] e Co-Si[111] como os filmes de cobalto depositados sobre o substrato de Si[100] e Si[111], respectivamente.

### 4.1 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Todos os difratogramas foram obtidos nas mesmas condições (tabela 4.1). Os difratogramas apresentados da figura 4.1 à figura 4.9, são os difratogramas obtidos com BG ("background") subtraído e normalizados pela intensidade integrada total. O BG foi estimado ajustando uma reta passando pelos pontos iniciais ( $2\theta < 41^\circ$ ) e os pontos finais ( $2\theta > 52^\circ$ ) do difratograma. A normalização pela intensidade integrada total consiste em dividir cada ponto da curva pela área total integrada abaixo da curva, isto é,

os dados apresentados independem do número de centros espalhadores, e portanto as intensidades são específicas e independem da área do filme banhada por raios-x. Desta forma as intensidades são comparáveis entre si e são consequência apenas da fração de monocristais (ou grãos) orientados com a superfície do substrato e das características da estrutura cristalina destes monocristais.

O intervalo de varredura foi escolhido de forma a mostrar os principais picos de difração (figura 4.1 e tabela 4.2), isto é, os três primeiros picos da fase HCP ( $\text{Co}[100]_{\text{H}}$ ,  $\text{Co}[002]_{\text{H}}$  e  $\text{Co}[101]_{\text{H}}$ ) e os dois primeiros da fase FCC ( $\text{Co}[111]_{\text{C}}$  e  $\text{Co}[200]_{\text{C}}$ ). Os outros picos (ver tabela 3.3) da fase FCC têm intensidade muito baixa e não foi possível o registro devido as limitações do equipamento (como a baixa velocidade de varredura e impossibilidade de aumento da estatística de contagem, o que resultaria em menor precisão angular). Os picos restantes da fase HCP ( $2\theta > 53^\circ$  na figura 4.1) estão muito distantes dos picos analisados dificultando a varredura em um intervalo angular maior, com a mesma precisão dos difratogramas apresentados.

**TABELA 4.1** - Parâmetros de controle do difratômetro de pó.

Radiação	$\text{CuK}\alpha(\lambda=1,5418 \text{ \AA})$
Fendas	DS = 0,5°; SS = 1 e 2 mm;
Monocromador	LiF[200]
Potência da fonte de raios-x	40 kV x 20 mA
Varredura ( $2\theta$ )	de 40° a 53°
Tempo de contagem por coordenada angular	48 s
Tempo total de varredura	3,47 h
Velocidade de varredura	1/16 °/min.

**TABELA 4.2** - Valores calculados da distância interplanar (d) e de 2 $\theta$  de Bragg para o Co.

Parâmetros de rede (em Å): HCP: a=2,507; c=4,069; FCC: a=3,544.<sup>(\*)</sup>

<b>Estrutura</b>	<b>h k l</b>	<b>d (Å)</b>	<b>2<math>\theta</math>(graus)</b>	<b>(I/I<sub>max</sub>)x100</b>
HCP	1 0 0	2,1711	41,60	20
	0 0 2	2,0345	44,53	60
	1 0 1	1,9155	47,46	100
FCC	1 1 1	2,0461	44,27	100
	2 0 0	1,7720	51,58	80

<sup>(\*)</sup> Extraída de JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. **Selected Powder Diffraction Data of Minerals**, p. 680 e 1049, Pennsylvania (1981).

Os picos de difração são identificados por [hkl]<sub>H</sub> para a fase HCP e [hkl]<sub>C</sub> para a fase FCC do cobalto. O segundo pico é uma superposição dos picos correspondentes aos planos Co[002]<sub>H</sub> e Co[111]<sub>C</sub> das fases HCP e FCC, respectivamente, devido a pequena diferença entre os 2 $\theta$  de Bragg destes picos ( $\Delta\theta=0,26^\circ$ ).

FIGURA 4.1 - Difratoograma completo de uma amostra com 70 min. de deposição. O quadro em pontilhado evidencia os picos analisados.

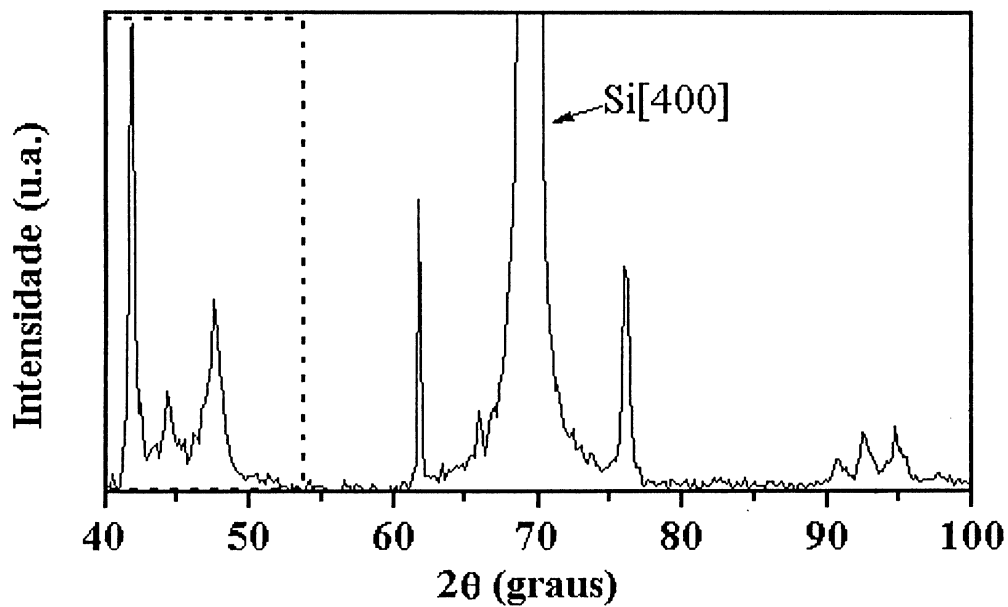


FIGURA 4.2 - Difratoograma do filme de Co-Si[100]. Deposição: 10 minutos.

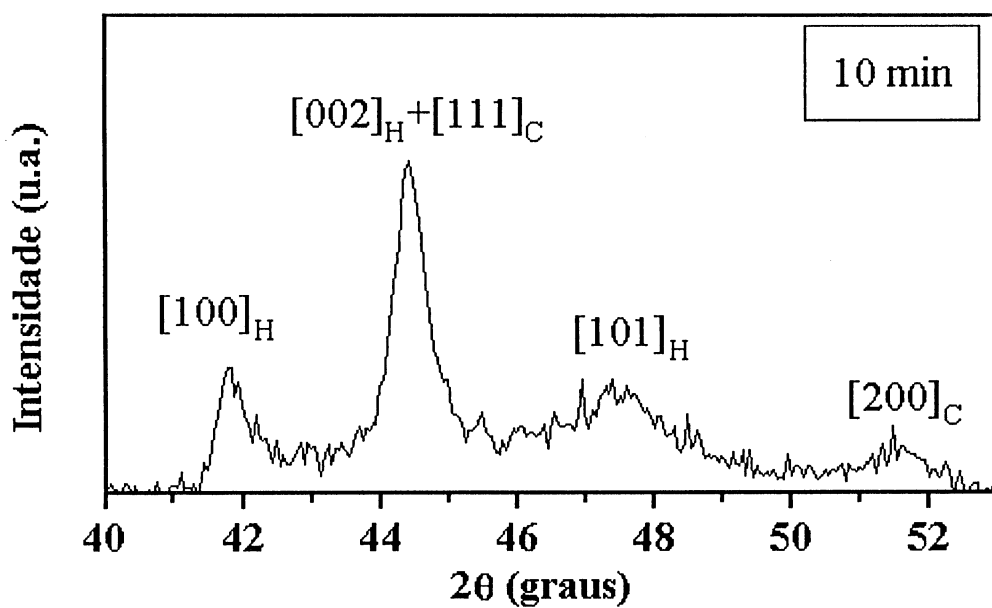


FIGURA 4.3 - Difratoograma do filme de Co-Si[100]. Deposição: 30 minutos.

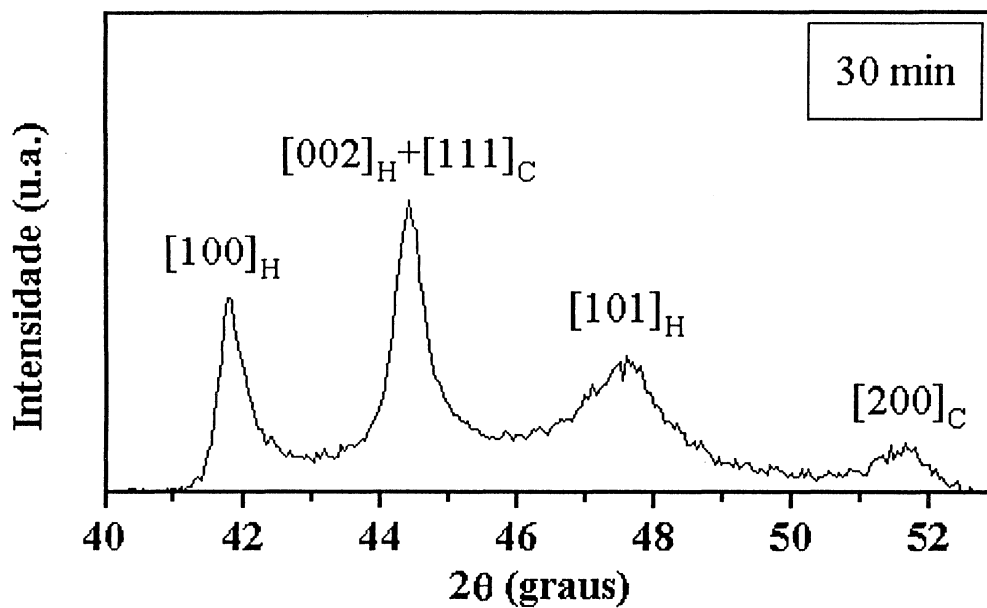


FIGURA 4.4 - Difratoograma do filme de Co-Si[100]. Deposição: 50 minutos.

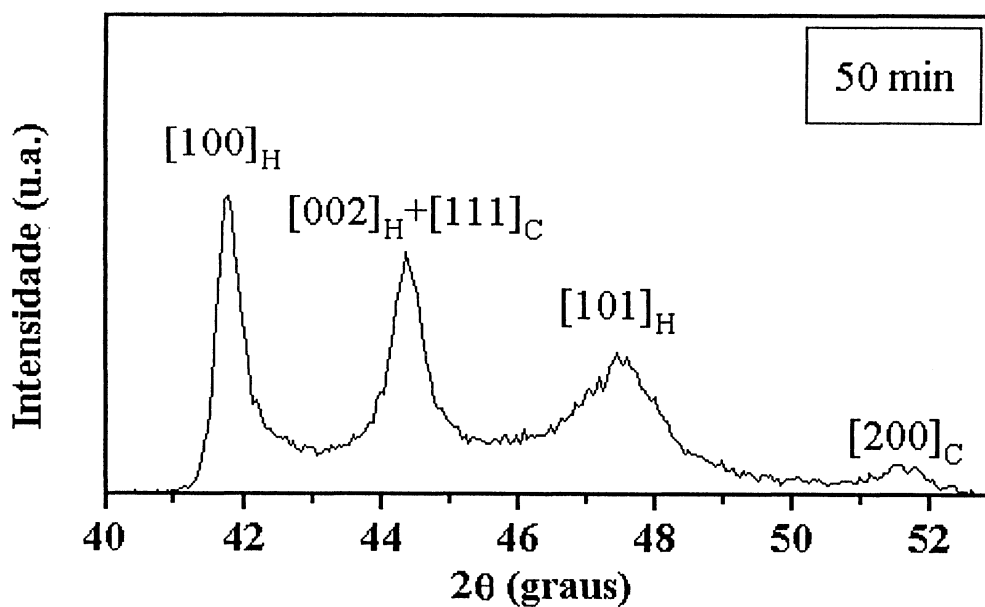


FIGURA 4.5 - Difratoograma do filme de Co-Si[100]. Deposição: 70 minutos.

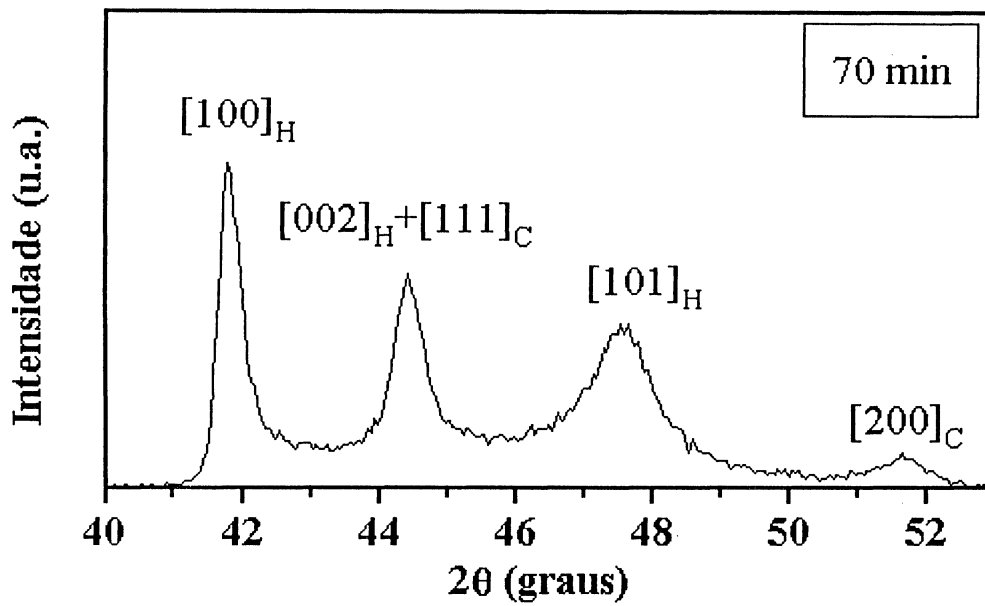


FIGURA 4.6 - Difratoograma do filme de Co-Si[111]. Deposição: 10 minutos.

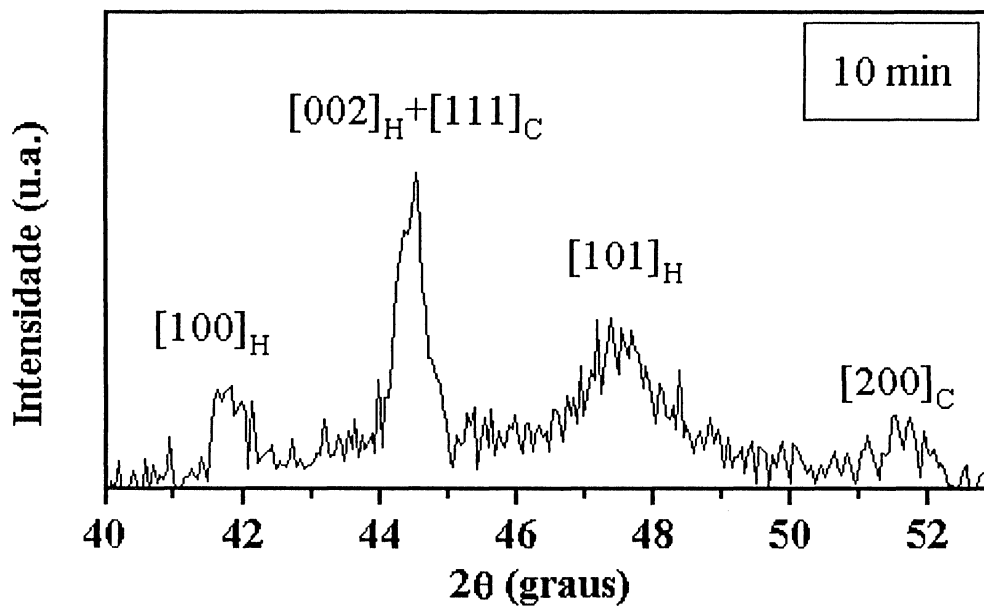


FIGURA 4.7 - Difratoograma do filme de Co-Si[111]. Deposição: 30 minutos.

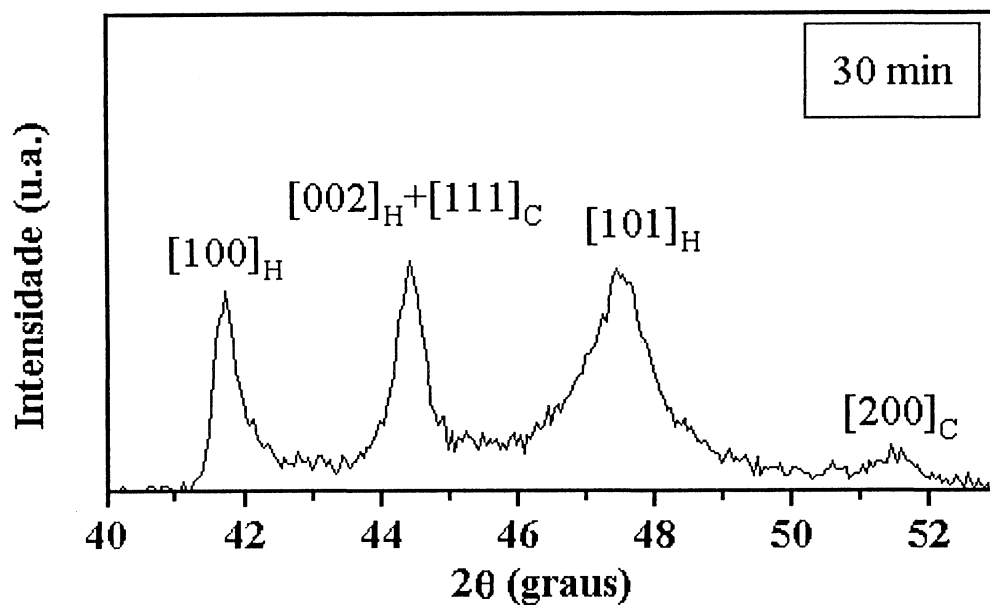


FIGURA 4.8 - Difratoograma do filme de Co-Si[111]. Deposição: 50 minutos.

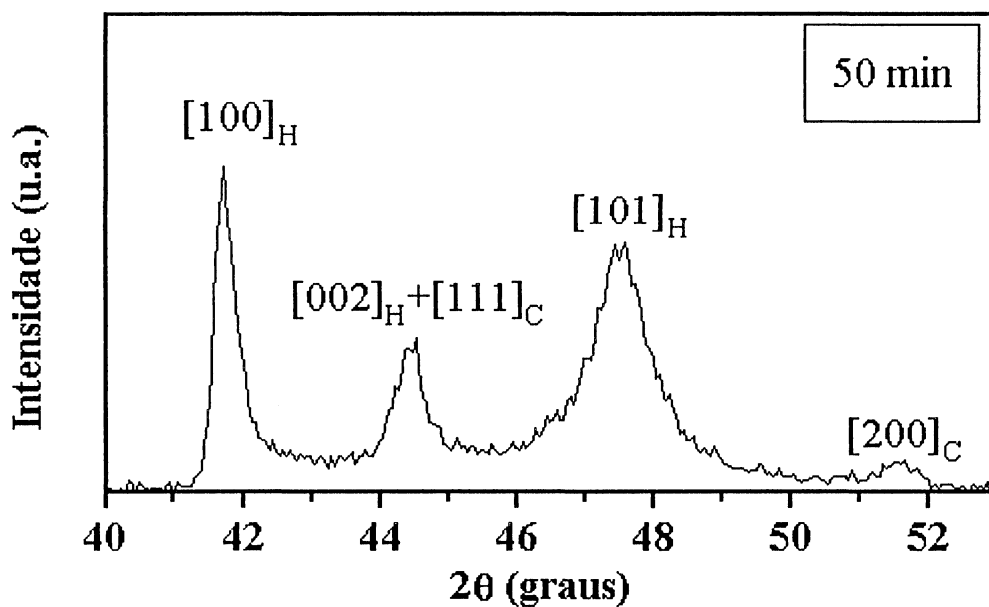
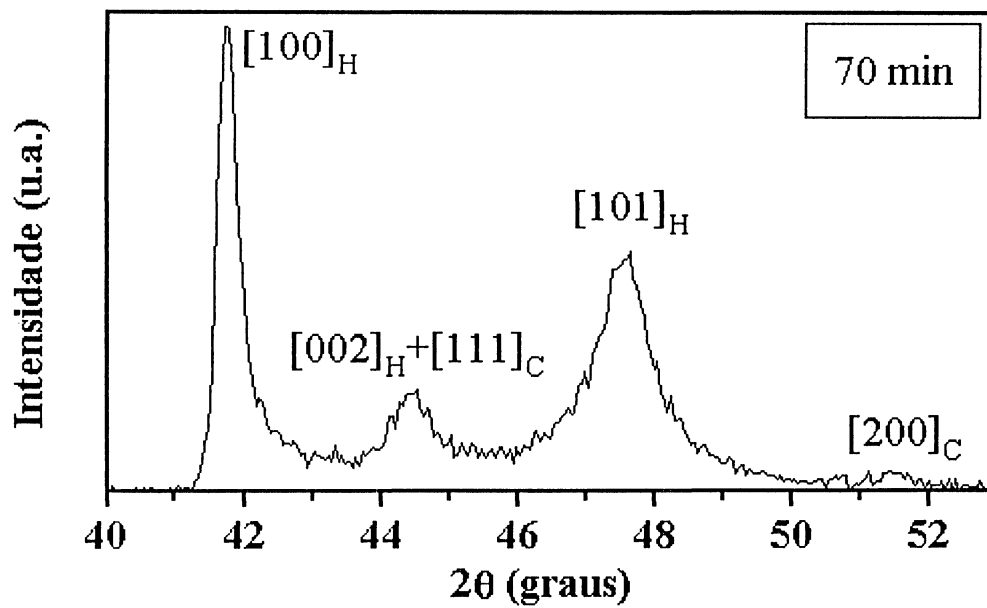


FIGURA 4.9 - Difratoograma do filme de Co-Si[111]. Deposição: 70 minutos.



#### 4.2 - ESPESSURA EFETIVA DO FILME

A medida de espessura foi feita utilizando absorção de raios-x. Os valores apresentados na tabela 4.3, foram calculados a partir da equação 3.5, utilizando as constantes da tabela 3.4.

**TABELA 4.3** - Espessura efetiva ( $E_e$ ) dos filmes depositados.

Tempo de deposição (min.)	$E_e$ ( $\mu\text{m}$ )	
	Si[100]	Si[111]
10	0,08	0,15
30	0,37	0,39
50	0,66	0,68
70	0,87	0,92

### **4.3 - RESISTIVIDADE DO FILME**

As medidas de resistividade dos filmes depositados, obtida pelo método das quatro pontas de prova (ver seção 3.6.3) e a partir da equação 3.8, são mostrados na tabela 4.4. Os valores da resistividade são qualitativos onde estão incluídos os valores de espessura efetiva (obtidos com uma regressão linear com os dados de espessura efetiva apresentadas na tabela 3.3. Este procedimento foi adotado porque a resistividade não foi medida nas mesmas amostras nas quais foram feitas as medidas de espessura, mas apresentam as mesmas características destas).

**TABELA 4.4** - Resistividade em função do tempo de deposição e do substrato.

<b>Tempo de deposição (min.)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\mu\Omega\cdot\text{cm}</math>)</b>	
	<b>Si[100]</b>	<b>Si[111]</b>
10	32	21
30	20	14
50	16	11
70	13	7

## 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

Os difratogramas do Co-Si[100] e do Co-Si[111] (figuras 4.1 a 4.9) apresentam resultados semelhantes quanto à evolução das intensidades dos picos de difração com o tempo de deposição. Mas, as intensidades no início do processo (10 minutos de deposição) e nos tempos de deposição maiores (30,50 e 70 minutos) não apresentam a mesma relação dos valores de intensidade apresentados na tabela 4.2, obtidos com amostra policristalina. A seqüência de intensidades deveria ser 20%,60% e 100%, para os picos 1,2 e 3<sup>(\*)</sup> da fase hexagonal, respectivamente, e ou 100% e 80% para os picos 2 e 4, se considerada somente a fase cúbica (ver tabela 4.2). No entanto, as intensidades relativas, considerando respectivamente os picos 1, 2, 3 e 4 são aproximadamente de 40%, 100%, 30% e 20% para o Co-Si[100] e 30%, 100%, 50% e 10% para o Co-Si[111], quando consideradas as amostras com 10 minutos de deposição. Esta relação é diferente para as amostras com tempo de deposição maior, estando ambas distantes da seqüência de intensidades para os picos do cobalto policristalino.

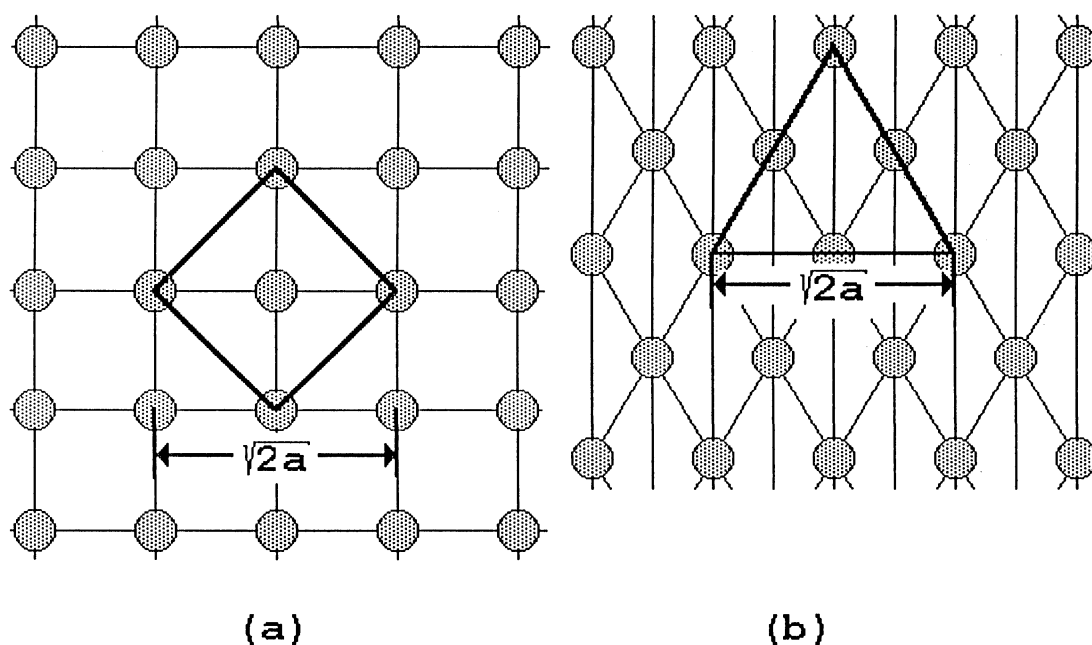
De forma geral, os difratogramas apresentam as mesmas características estruturais para o filme de cobalto, evidenciando que o filme depositado não é

---

<sup>(\*)</sup> Seqüência dos picos nos difratogramas correspondendo a: (1) Co[100]<sub>II</sub>, (2) Co[002]<sub>II</sub> + Co[111]<sub>C</sub>, (3) Co[101]<sub>II</sub> e (4) Co[200]<sub>C</sub>.

fortemente influenciado pelo substrato utilizado na deposição (Si[100] ou Si[111]). Esta característica pode ser explicada através da configuração dos planos atômicos do substrato. Os substratos utilizados apresentam diferenças de posicionamento dos átomos na superfície: o Si[100] forma quadrados (figura 5.1-a) enquanto que o Si[111] forma triângulos equiláteros (figura 5.1-b). Porém a distância mínima entre dois átomos adjacentes, no mesmo plano atômico, é  $\sqrt{2}/2 \cdot a_{Si}$  nas duas configurações ( $a_{Si}$  é o parâmetro de rede do silício).

**FIGURA 5.1** - Configuração atômica dos planos (a) Si[100] e (b) Si[111].



A compatibilidade dos átomos de cobalto com os átomos da rede cristalina do silício pode ser avaliada com auxílio de uma constante chamada "misfit" ( $f$ )<sup>24</sup>. O parâmetro  $f$  (equação 5.1) é calculado a partir dos parâmetros de rede livres do substrato ( $e_s$ ) e do filme ( $e_f$ ). Há regiões da interface em que a concordância dos átomos é

perfeita e outras onde é ruim. As regiões ruins provocam discordâncias superficiais. Logo,  $f$  fornece subsídios para o cálculo do número de discordâncias interfaciais e do tensionamento da rede devido a diferença de parâmetros de rede entre o substrato e o filme. A melhor compatibilidade ocorre quando  $f$  tende a zero. Quando  $f$  é muito grande ( $f > 10^{-1}$ ), a compatibilidade passa a ser parcial. Utiliza-se então uma outra equação (equação 5.2) para o cálculo de  $f$ , considerando múltiplos inteiros do parâmetro de rede do substrato e do filme ( $n$  e  $m$ , respectivamente).

$$f = (e_s - e_f) / e_s \quad (5.1)$$

$$f = (ne_s - me_f) / ne_s \quad (5.2)$$

O valor de  $f$  para os planos  $\text{Co}[002]_H$ ,  $\text{Co}[111]_C$  e  $\text{Co}[200]_C$  (mais evidentes nos difratogramas apresentados nas figuras 4.2 e 4.5, nos quais o tempo de deposição é de 10 minutos) são mostrados na tabela 5.1. As três primeiras linhas correspondem aos menores espaçamentos ( $e_{Si}$  e  $e_{Co}$ ) possíveis de dois átomos nos planos considerados das respectivas redes cristalinas. Como o cobalto tem a mesma estrutura do silício (FCC), o valor de  $e_f$  também é  $\sqrt{2}/2 \cdot a_{Co}$ , para os planos  $\text{Co}[111]_C$  e  $\text{Co}[200]_C$  ( $a_{Co}$  é o parâmetro de rede do cobalto). A menor distância para o plano  $\text{Co}[002]_H$  é o próprio parâmetro de rede. Outras combinações ainda são possíveis fazendo-se rotações da rede cristalina do cobalto (FCC ou HCP) em relação ao silício. A linha quatro da tabela 5.1 corresponde a rotação de  $45^\circ$  do plano  $\text{Co}[200]_C$  em relação ao substrato. Neste caso, o valor de ( $e_f$ ) é o próprio valor do parâmetro de rede do cobalto FCC.

Outras combinações com a rotação da rede do cobalto em relação ao silício fornecem valores maiores do que os apresentados na tabela 5.1. O arranjo passa a ser parcial e somente alguns átomos se ligam aos átomos de silício. Entretanto, a combinação de múltiplos dos parâmetros (equação 5.2) do Co e do Si ( $\sqrt{2}/2 \cdot a_{Si}$  e  $\sqrt{2}/2 \cdot a_{Co}$ ) fornece o menor valor de f para n=2 e m=3, isto é, duas vezes o parâmetro do silício e três vezes o parâmetro do cobalto (linha 5 na tabela 5.1). A compatibilidade portanto, é de 3 para 2, mostrada nas figuras 5.2 e 5.3.

**TABELA 5.1** - Valor de f ("misfit") do arranjo da rede do Co com o substrato de Si.

Plano	$e_{Si}$ (Å)	$e_{Co}$ (Å)	f
Co[002] <sub>H</sub>	$\sqrt{2}/2 \cdot a_{Si}$	$a_{Co}$	0,34
Co[111] <sub>C</sub>	$\sqrt{2}/2 \cdot a_{Si}$	$\sqrt{2}/2 \cdot a_{Co}$	0,34
Co[200] <sub>C</sub>	$\sqrt{2}/2 \cdot a_{Si}$	$\sqrt{2}/2 \cdot a_{Co}$	0,34
Co[200] <sub>C</sub>	$\sqrt{2}/2 \cdot a_{Si}$	$a_{Co}$	0,08
Todos os planos acima com n=2 e m=3.	$n \cdot \sqrt{2}/2 \cdot a_{Si}$	$m \cdot \sqrt{2}/2 \cdot a_{Co}$ (C) ou $a_{Co}$ (H)	0,02

FIGURA 5.2 - Arranjo do (a)Co[200]<sub>C</sub> e do (b)Co[111]<sub>C</sub> (ou Co[002]<sub>H</sub>) sobre o Si[100].

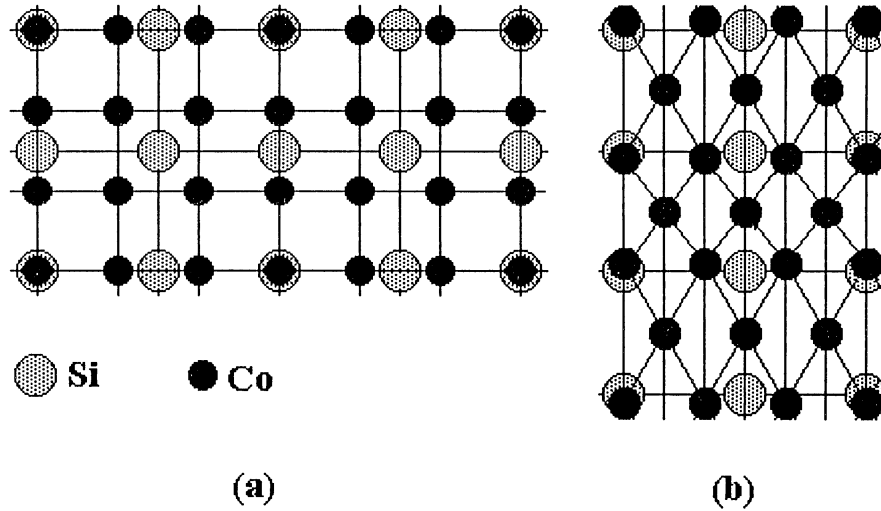
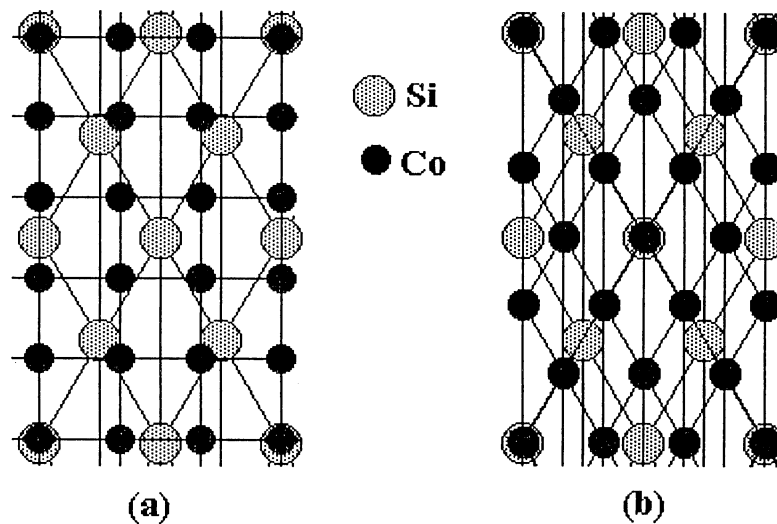


FIGURA 5.3 - Arranjo do (b)Co[111]<sub>C</sub> (ou Co[002]<sub>H</sub>) e do (a)Co[200]<sub>C</sub> sobre o Si[111].



Portanto, considerando o menor valor de  $f$ , é provável que ocorra o arranjo dos átomos da interface segundo a última opção da tabela (arranjo 3 para 2). Este arranjo

independe do substrato, pois o cálculo é válido para Co-Si[100] e o Co-Si[111], e independe também do plano do cobalto considerado (Co[002]<sub>H</sub>, Co[200]<sub>C</sub> ou Co[111]<sub>C</sub>), pois todos apresentam o mesmo parâmetro ( $e_{Co}$ ).

As medidas de difratometria fornecem algumas evidências quanto ao início do processo de deposição e à evolução da estrutura atômica, com o aumento do tempo de deposição. Antes de partir para discussão direta dos picos de difração, é conveniente apresentar algumas informações extraídas dos difratogramas. As figuras 5.4 e 5.5 apresentam a evolução das intensidades integradas (área sob a curva) dos quatro picos de difração, dos filmes de Co-Si[100] e Co-Si[111], respectivamente. As intensidades foram obtidas através do ajuste de quatro lorentzianas simultaneamente (ver apêndice D) aos dados experimentais, isto é, uma para cada pico de difração. Além da intensidade integrada, este ajuste fornece a posição do centro do pico (tabelas 5.4 e 5.5) e sua largura a meia-altura. A variação positiva ou negativa da intensidade integrada com o tempo de deposição não significa que mais ou menos grãos contribuem para a intensidade integrada<sup>(\*)</sup>, mas que a contribuição é de uma fração maior ou menor do total de grãos.

---

(\*) Somente os grãos orientados perpendicularmente a superfície do substrato, ou bem próximos desta orientação, contribuem para a intensidade integrada.

FIGURA 5.4 - Evolução das intensidades integradas dos picos do Co-Si[100].

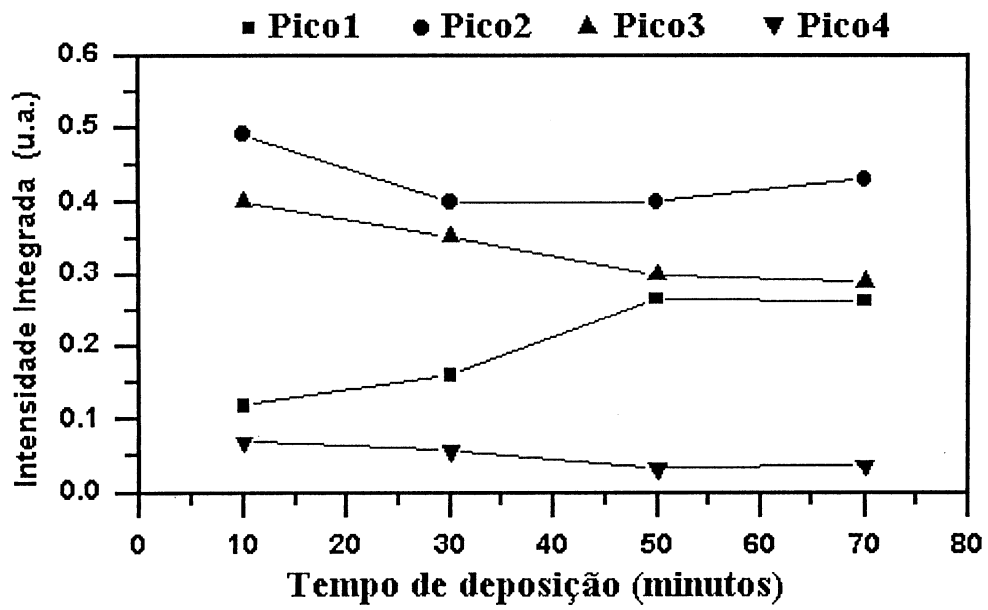
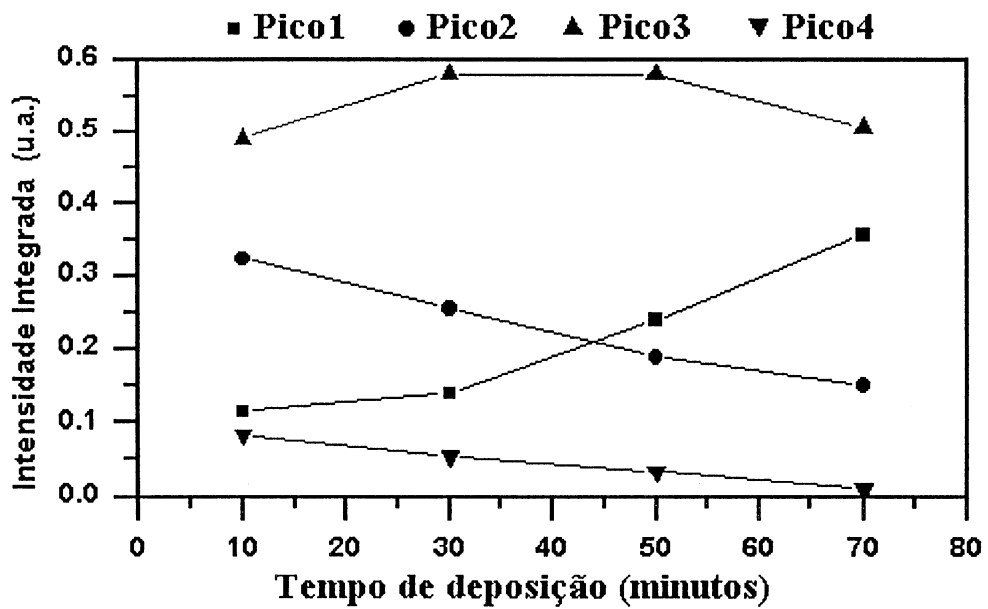


FIGURA 5.5 - Evolução das intensidades integradas dos picos do Co-Si[111].



**TABELA 5.2** -  $2\theta_B$  médio dos picos de difração do Co-Si[100].

Pico	Tempo de deposição (minutos)			
	10	30	50	70
1	41,77	41,78	41,77	41,78
2	44,40	44,37	44,37	44,38
3	47,46	47,46	47,46	47,46
4	51,46	51,51	51,52	51,52

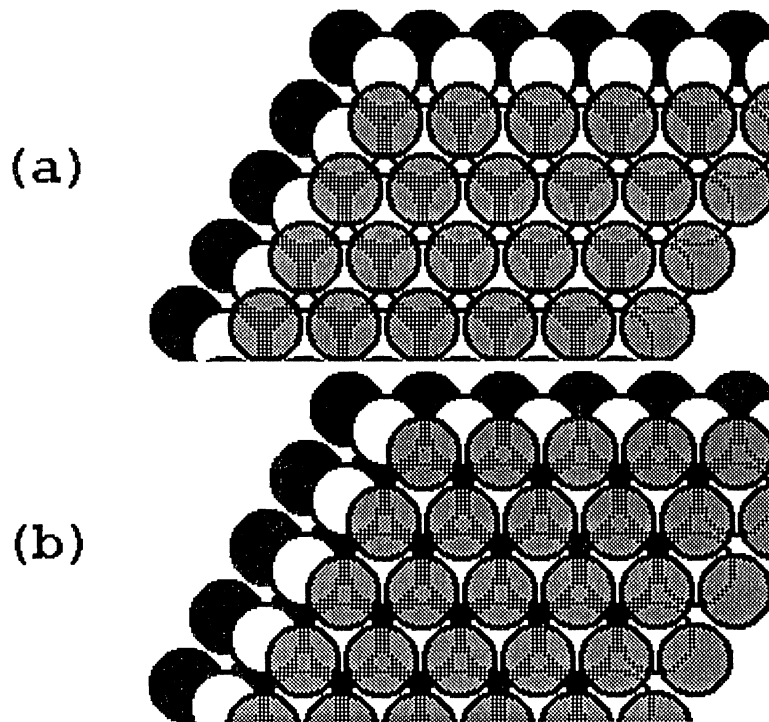
**TABELA 5.3** -  $2\theta_B$  médio dos picos de difração do Co-Si[111].

Pico	Tempo de deposição (minutos)			
	10	30	50	70
1	41,81	41,74	41,73	41,78
2	44,46	44,43	44,43	44,45
3	47,52	47,47	47,50	47,54
4	51,61	51,48	51,53	51,57

A relação de intensidades integradas apresentadas acima, evidencia a dependência da orientação cristalina do filme com o tempo de deposição. O segundo pico (representado por um círculo) decresce com o aumento do tempo de deposição, ou extrapolando na direção oposta, tende a crescer quando o tempo de deposição diminui. Este pico provavelmente é a soma das intensidades correspondentes aos planos  $\text{Co}[111]_C$  e  $\text{Co}[002]_H$ , apesar da fase cúbica ser estável somente a temperaturas altas

(acima de 417 °C). Uma forma de confirmar esta hipótese é através do deslocamento do  $\theta_{\text{Bragg}}$  do pico em direção de um ou outro pico, porém o valor encontrado (44,38° Co-Si[100] e 44,44° Co-Si[111]) está aproximadamente no meio dos valores esperados para os picos (44,27° para o Co[111]<sub>C</sub> e 44,53° para o Co[002]<sub>H</sub>), indicando que provavelmente a intensidade do segundo pico é realmente a soma das duas intensidades consideradas. A presença das duas fases deve-se provavelmente aos substratos, MATHEWS já havia verificado que filmes de Co evaporados em ultra-vácuo<sup>25</sup> sobre um substrato cúbico (no caso Cu) induz a formação da fase cúbica do cobalto, que com o aumento do tempo de deposição tende à fase hexagonal (termodinamicamente estável). A transição entre as fases pode ser explicada por falhas de empilhamento<sup>26,27</sup>. A fase cúbica pode ser consequência de falha de empilhamento da fase hexagonal (figura 5.4). A fase hexagonal, surge devido as discordâncias geradas no filme resultantes do tensionamento de rede, as quais são responsáveis pelas falhas de empilhamento. De qualquer forma, a intensidade do segundo pico indica que no início do processo existe uma forte tendência de iniciar o crescimento nestas direções, entretanto, a presença tanto do Co[100]<sub>H</sub>, quanto do Co[200]<sub>C</sub> e do Co[101] não está descartada. Todas estas evidências poderiam ser confirmadas com difratogramas de amostras com tempo de deposição pequeno (até 3 minutos) porém, as limitações impostas pelo difratômetro, e em particular pela potência da fonte de raios-x, não permitiram a obtenção destes difratogramas com contraste suficiente entre o BG e as intensidades dos picos de difração.

**FIGURA 5.6** - Diferença de empilhamento da terceira camada (em cinza) entre a estrutura HCP (a) e a FCC (b).



Quando o tempo de deposição aumenta a evolução das intensidades integradas dos picos é diferente. A intensidade integrada do primeiro pico ( $\text{Co}[100]_{\text{H}}$ ) aumenta (representada por quadrados), comparada a intensidade integrada dos demais picos. Isto indica que o cobalto tem orientação preferencial de crescimento<sup>28,29</sup> na direção do  $\text{Co}(100)_{\text{H}}$ . Esta tendência de orientação é maior no  $\text{Co-Si}[111]$  do que no  $\text{Co-Si}[100]$ . O  $\text{Co-Si}[100]$ , comparando as figuras 5.4 e 5.5, possui mais Co cúbico do que o  $\text{Co-Si}[111]$  (evidenciado pelo quarto pico nos difratogramas), e portanto, o  $\text{Si}[100]$  induz mais a formação da fase cúbica do que  $\text{Si}[111]$  em detrimento da hexagonal. O primeiro pico apresenta também um deslocamento para a direita ( $\theta_{\text{Bragg}}$  maior), em

relação ao valor esperado do  $\theta_{\text{Bragg}}$  da tabela 4.2. O ajuste de uma lorentziana a este pico não é perfeito devido à assimetria dele (o lado esquerdo do pico decresce mais rapidamente que o lado direito), resultando em um deslocamento do centro do pico para a direita (minimizando o erro de ajuste da lorentziana).

O terceiro pico apresenta um comportamento diferente quanto à evolução das intensidades integradas nos dois substratos (representado por triângulos com vértice para cima). Entretanto, esta diferença não pode ser avaliada, ficando a tendência de crescimento indefinida. Esta indefinição surge devido a um ajuste da lorentziana ruim, pois o pico é muito largo e de baixa altura.

A fase cúbica, representada basicamente pelo quarto pico (visto que o segundo pico apresenta as duas fases), diminui percentualmente em relação a fase hexagonal com o aumento do tempo de deposição. A queda bastante acentuada da intensidade integrada do segundo pico reforça esta evidência. Entretanto, parte da queda relativa de intensidade pode estar relacionado ao fato da fase cúbica estar presente no início do processo<sup>(\*\*)</sup> e portanto, o feixe difratado sofre absorção pelos átomos das camadas superiores, indicando uma diminuição percentual maior da fase cúbica em relação ao que realmente decresce.

As medidas de espessura efetiva (tabela 4.3), são apresentadas na figura 5.7. Elas evidenciam um crescimento aproximadamente linear da espessura do filme. Isto está de acordo com o processo de deposição, feito à corrente constante e portanto, com uma taxa de redução de íons de cobalto constante. Entretanto a taxa de crescimento (inclinação da reta) é um pouco menor que a do valor teórico calculado. O valor

---

(\*\*) Por formação de grãos com estrutura cúbica (Co[200]C e Co[111]C), ou por falhas de empilhamento da fase hexagonal (Co[111]C somente).

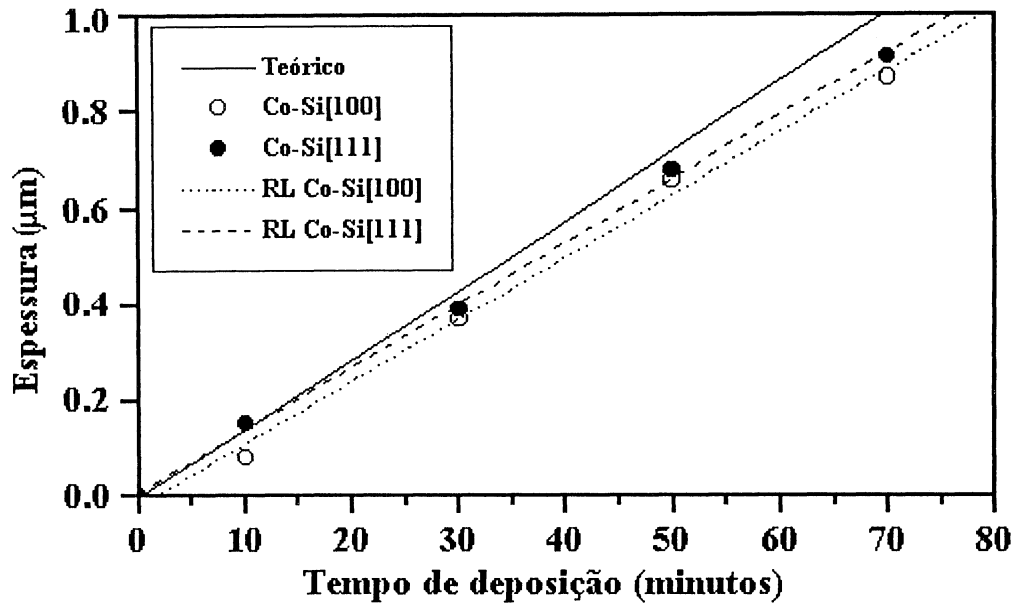
(inclinação da reta) é um pouco menor que a do valor teórico calculado. O valor teórico é obtido considerando que a solução apresenta apenas íons cobalto(II) (ver apêndice C) e, portanto, o fornecimento de elétrons para a solução (ou para a corrente da célula) é somente por meio da redução dos íons de cobalto no eletrodo de silício. A partir destas hipóteses pode-se calcular o número de átomos de cobalto ( $N_{Co}$ ) que aderem a superfície do eletrodo (considerando que o eletrodo tem eficiência de 100%, isto é, todo íon de cobalto reduzido no eletrodo de silício fica aderido a ele). O cálculo é feito a partir da equação 5.3, onde ( $i$ ) é a corrente aplicada na deposição, ( $t$ ) o tempo de deposição, ( $n_{ox}$ ) o número de oxidação do cobalto e ( $e$ ) a carga do elétron.

$$N_{Co} = \frac{i \cdot t}{n_{ox} \cdot e} \quad (5.3)$$

O valor da espessura ( $d$ ) é calculado a partir da equação 5.4, onde ( $\delta$ ) é a densidade do cobalto, ( $A$ ) a área do filme (determinada pela geometria da célula eletroquímica), e ( $m_A$ ) a massa do átomo de cobalto ( $9,7895 \times 10^{-23}$  g).

$$d = \frac{m_A \cdot N_{Co}}{\delta \cdot A} \quad (5.4)$$

FIGURA 5.7 - Espessura efetiva do filme de cobalto (RL = Regressão Linear).



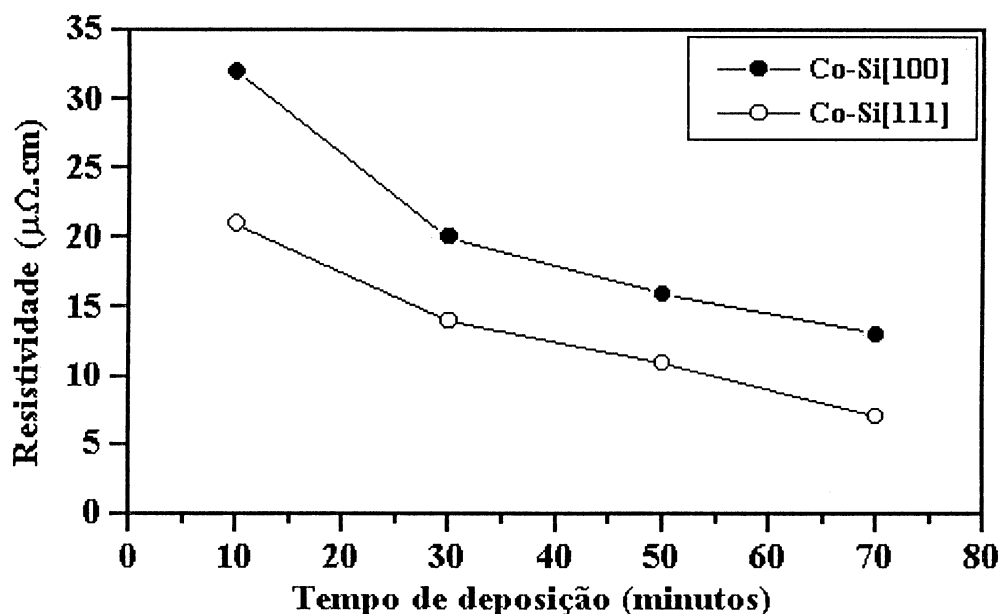
Logo, a diferença mostra que a eficiência de deposição é menor que 100%. Isto provavelmente está relacionado a pequenas mudanças de concentração dos íons de cobalto ou por pequenas mudanças de pH. Algumas amostras depositadas com quantidade insuficiente de solução tinham espessura efetiva bem abaixo dos valores apresentados (até 50%), revelando a importância das condições da solução no decorrer da deposição.

Há uma pequena diferença de espessura efetiva que o Co-Si[100] apresenta a mais que Co-Si[111] evidencia uma maior eficiência de deposição sobre o Si[100].

Os valores da resistividade medida (tabela 4.4) são apresentados na figura 5.8. A resistividade em filmes finos<sup>30</sup> depende, além de outros fatores, dos defeitos que a rede cristalina apresenta (vacâncias, discordâncias, contornos de grãos, etc) que, segundo o modelo clássico, provocam espalhamento de elétrons aumentando a resistividade do material. A resistividade depende também da homogeneidade do filme

(ausência de buracos e espessura constante). Além disso, quando a espessura do filme é da ordem do livre caminho médio dos elétrons<sup>31</sup> (da ordem de micrômetros ou menor, dependendo do material), um termo adicional é somado a resistividade devido ao aumento do espalhamento eletrônico pela superfície do filme.

FIGURA 5.8 - Resistividade do filme de Co-Si[100] e Co-Si[111].



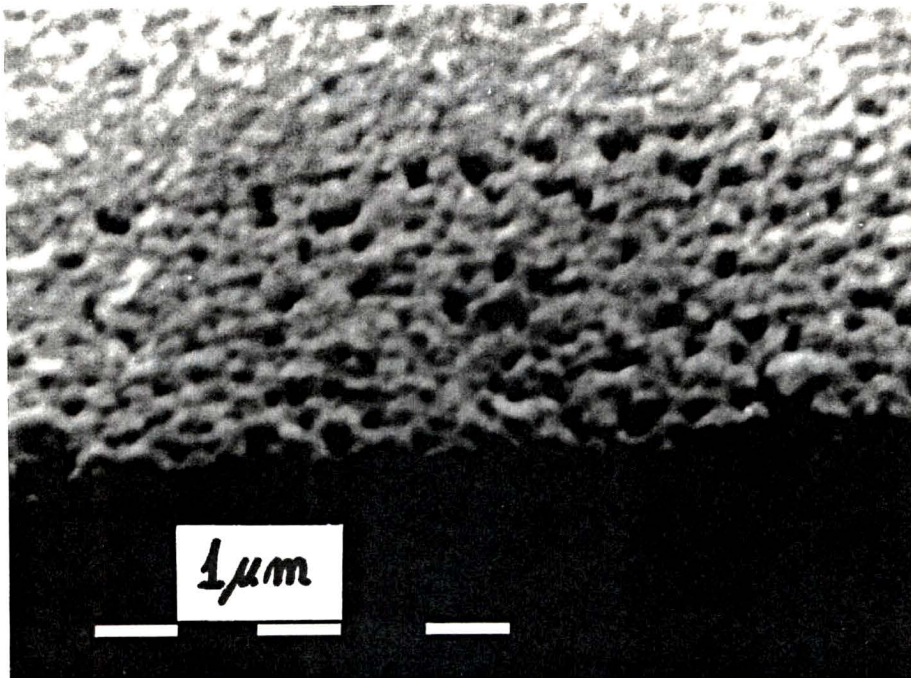
As figuras 5.9 e 5.10 mostram falhas no filme (regiões sem deposição) e evidenciam o crescimento por nucleação<sup>32</sup>. Apesar do filme depositado apresentar-se bastante homogêneo, existem várias falhas no filme (a maioria microscópicas) que contribuem para o aumento da resistividade, sendo que sua contribuição é maior quando o filme possui espessura menor. Outra contribuição é devida à presença de duas fases, criando interfaces<sup>33</sup> entre a estrutura cúbica e a hexagonal. O processo de nucleação contribui para a formação de ilhas no filme<sup>34</sup>, isto é, o filme torna-se descontínuo, principalmente para filmes muito finos (da ordem de ângstrons), nos quais

resistividade é exponencial. Portanto, o aumento da resistividade em filme com a diminuição do tempo de deposição (e conseqüentemente a diminuição de espessura) evidenciado na figura 5.8 é explicado pelas características estruturais e pelas descontinuidades do filme.

A resistividade do Co-Si[111] é menor que o Co-Si[100]. Esta característica pode ser explicada pela maior quantidade de grãos com estrutura cúbica nos filmes depositados sobre o Si[100], evidenciado pela queda menos acentuada da intensidade integrada do segundo (superposição de picos) e do quarto pico (figuras 5.4 e 5.5).

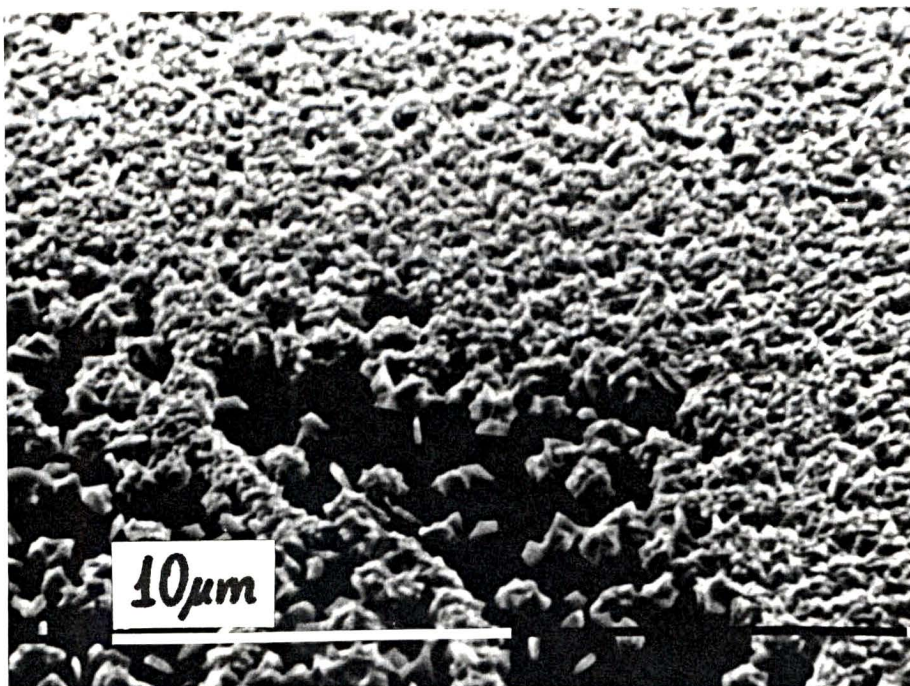
**FIGURA 5.9** - Foto de microscopia eletrônica de varredura do Co-Si[100].

Tempo de deposição de 30 minutos.



**FIGURA 5.10** - Foto de microscopia eletrônica de varredura do Co-Si[111].

Tempo de deposição de 40 minutos. Evidencia o processo de nucleação em uma falha no meio do filme.



## 6 - CONCLUSÃO.

De acordo com o procedimento experimental, os resultados e a discussão, as conclusões deste trabalho podem ser agrupadas de forma concisa em:

- O processo de eletrodeposição de filmes é viável, de baixo custo e fácil produção, sendo possível a obtenção de filmes com grandes áreas depositadas e de boa qualidade;
- A eficiência da eletrodeposição depende de alguns fatores como o pH e a presença do ácido fluorídrico na solução;
- As duas fases do cobalto coexistem no filme que foi depositado à temperatura ambiente, havendo fortes indícios de que a fase cúbica apresenta-se em grande quantidade no início do processo (comparável a fase HCP) e diminui com o aumento do tempo de deposição (percentualmente em relação a fase HCP).
- O substrato cúbico pode ter induzido o aparecimento da fase cúbica (instável a temperatura ambiente);
- A transição da fase cúbica para a hexagonal se deve a falhas de empilhamento geradas pelas discordâncias superficiais;
- Há uma tendência de crescimento preferencial do filme na direção do  $\text{Co}[100]_{\text{H}}$  com o aumento do tempo de deposição;

- O filme apresenta crescimento linear com o tempo de deposição e com boa eficiência de deposição, bem próximo do valor teórico calculado;
- A resistividade do filme aumenta com a diminuição do tempo de deposição devido a diminuição de espessura do filme, à presença de pequenas falhas e descontinuidades e a presença das duas fases do cobalto (interfaces);
- Existe dependência da estrutura, espessura e resistividade dos filmes depositados com o substrato utilizado (Si[111] ou Si[100]).

## **7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.**

Quanto ao processo de deposição existem muitas variáveis envolvidas que podem ser exploradas como:

- Substrato utilizado: deposição sobre silícios com dopagens diferentes e ou silício tipo-n;
- Solução utilizada: variação da concentração dos constituintes e do pH da solução, soluções ou utilização de novas soluções baseadas em outros sais de cobalto ou outros constituintes;
- Variação das condições de deposição: variação da corrente aplicada, deposição à tensão constante, variação da temperatura de deposição;
- Utilização de outros contatos ôhmicos;
- Determinação de variáveis eletroquímicas como função trabalho necessária para deposição, coeficientes de difusão, variações de concentração, pH e resistividade da solução durante a deposição;

Quanto as características estruturais, morfológicas e às aplicações tecnológicas dos filmes propõe-se:

- Determinação dos fatores que resultam em áreas sem cobalto depositado;

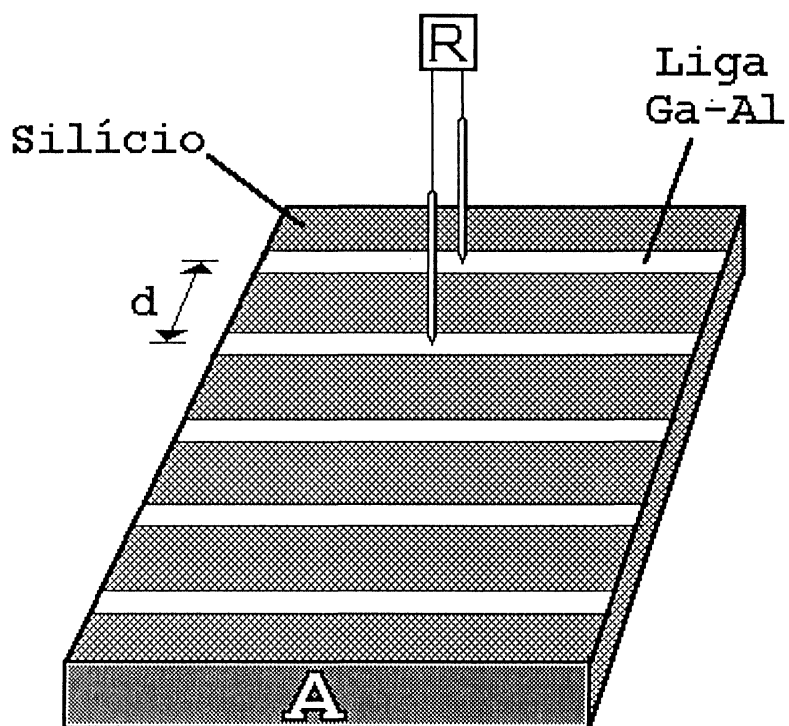
- Determinação de variáveis físicas como barreira de potencial entre o filme e o substrato, condutividade, tensionamento de rede, quantidade de defeitos, etc;
- Controle da fase de deposição, tratamentos térmicos dos filmes, produção de silicetos;
- Produção de multicamadas.

## APÊNDICE A - MEDIDA DA RESISTÊNCIA DE CONTATO DA LIGA Ga-Al.

Um bom contato ôhmico é um contato com baixa resistência de contato ( $R_c$ ) à passagem de corrente. A resistência de contato pode ser medida fazendo-se linhas finas com a liga, paralelas entre si, sobre o substrato semicondutor (figura A.1). Mede-se a resistência entre duas linhas separadas por uma distância  $d$ . Como são várias linhas, pode-se fazer uma combinação duas a duas obtendo-se  $n$  valores de  $R$  e  $d$ . Fazendo uma regressão linear aos valores obtidos, e comparando com a equação A.1<sup>35</sup>, obtém-se facilmente a resistência de contato, isto é, o coeficiente linear da reta (figura A.2) dividido por 2.

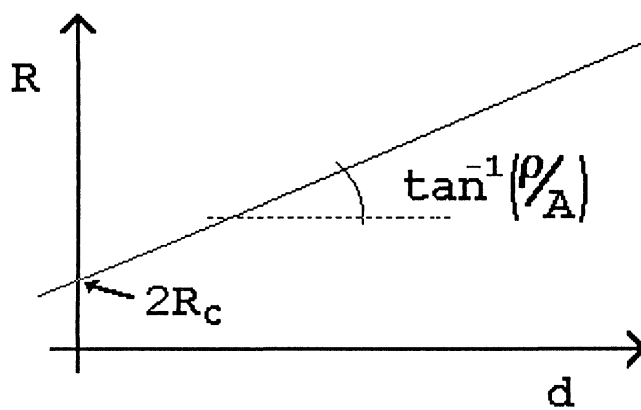
$$R = 2R_c + \rho \frac{d}{A} \quad (\text{A.1})$$

FIGURA A.1 - Medida da resistência de contato da liga Ga-Al.



(R) é a resistência medida, (d) a distância entre duas linhas, (A) a área perpendicular à corrente e ( $\rho$ ) a resistividade do silício.

FIGURA A.2 - Coeficientes linear e angular( $\rho/A$ ) da reta.



Medidas da resistência de contato da liga Ga-Al sobre silício tipo-p (tabela A.1), indicam um forte dependência da resistência de contato com a dopagem do silício.

**TABELA A.1** - Resistência de contato entre a liga Ga-Al e o Si (tipo-p, dopado com boro).

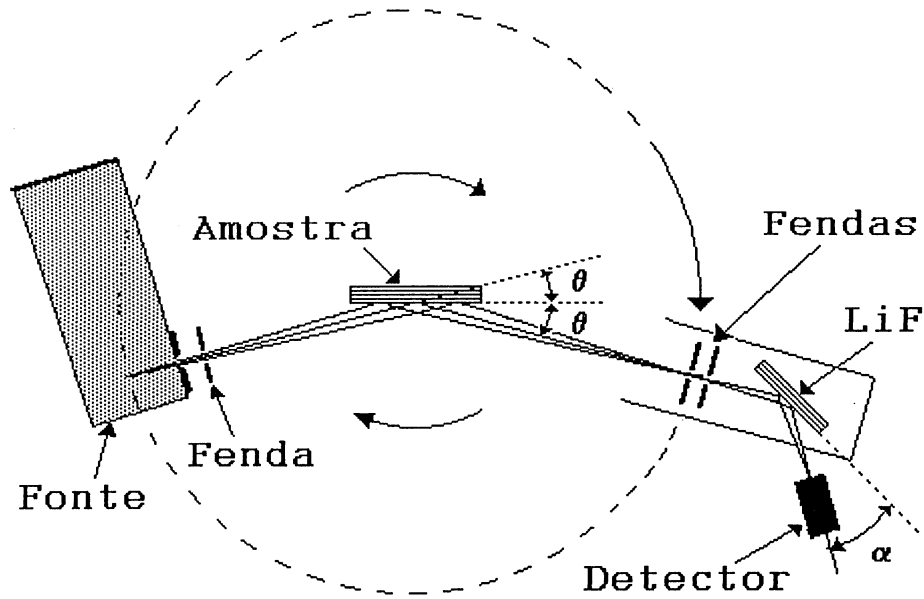
Dopagem (átomos/cm <sup>3</sup> )	R <sub>c</sub> (Ω)
10 <sup>15</sup>	133
10 <sup>16</sup>	4

## APÊNDICE B - DIFRATOMETRIA DE PÓ.

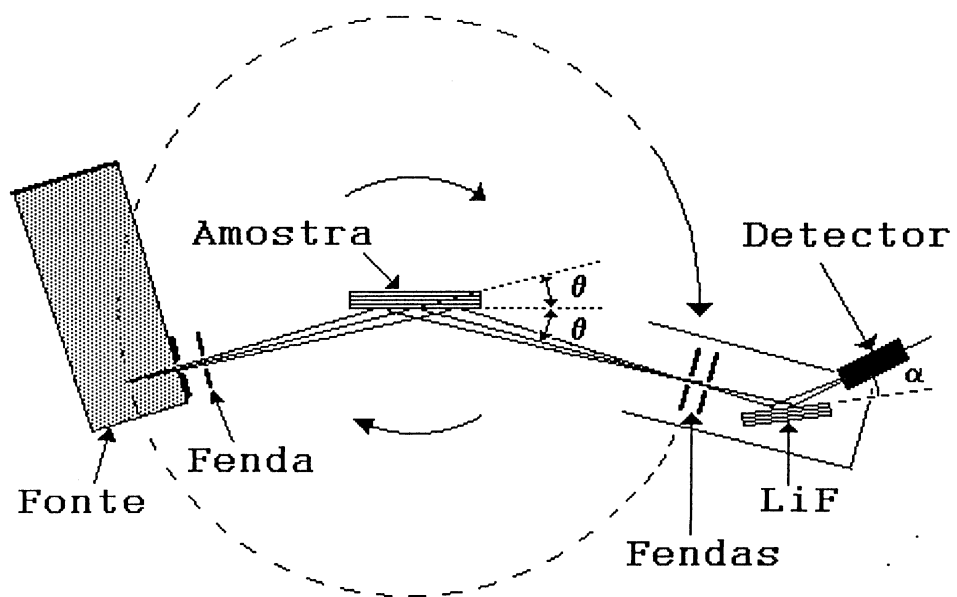
Os átomos dispostos em uma rede cristalina são centros espalhadores para um feixe de raios-x. Estes centros espalhadores comportam-se como uma rede de difração resultando em interferência construtiva e destrutiva do feixe espalhado. A interferência construtiva ocorre em direções bem determinadas. Se  $\lambda$  for o comprimento de onda da radiação incidente e  $d_{hkl}$  a distância entre dois planos atômicos com índices de Miller  $hkl$ , haverá somente um ângulo  $\theta$ , entre o feixe incidente e o plano difrator, que resultará em interferência construtiva (figura B.1 e B.2). Este ângulo é determinado pela lei de Bragg (equação B.1). A interferência construtiva ou feixe difratado está a  $2\theta$  em relação ao feixe incidente.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{B.1})$$

**FIGURA B.1** - Difratometria de pó com um monocromador de LiF acoplado em um arranjo divergente.



**FIGURA B.2** - Difratometria de pó com um monocromador de LiF acoplado em um arranjo convergente.



Fazer um difratograma consiste em registrar o ângulo ( $2\theta$ ) (posição do detector) e intensidade de raios-x captada neste ponto, quando a amostra se encontra com um ângulo ( $\theta$ ) em relação ao feixe incidente. Quando ocorre a condição de Bragg (a equação B.1 é satisfeita) haverá a formação de um pico de difração. Como o detector gira acoplado ao movimento de rotação da amostra, somente os planos cristalinos paralelos à superfície da amostra que contribuem para a formação dos picos de difração ou apenas uma fração dos monocristais (que compõe a amostra policristalina) contribui para a formação dos picos de difração. Os planos atômicos não paralelos a superfície da amostra também podem satisfazer a lei de Bragg, porém o feixe difratado estará fora da posição do detector.

Cada substância cristalina possui uma combinação particular de  $(2\theta_{\text{Bragg}}) \times (\text{intensidade})$  para cada pico de difração. Portanto, a partir do  $\theta_{\text{Bragg}}$  (o qual está associado a distância interplanar  $d_{hkl}$ , e portanto, ao parâmetro de rede) e da intensidade relativa registradas em um difratograma (que está associada ao fator de estrutura e dependente da posição dos átomos na estrutura) é possível identificar as substâncias cristalinas que compõe a amostra.

O formato do pico de difração (largura a meia altura, simetria) é dependente da colimação do feixe (ângulo de divergência), da qualidade da amostra e largura da banda ( $\Delta\lambda$ ). A colimação do feixe é determinada pelas fendas (ajustáveis) e pelo tamanho do foco da fonte (fixo). As fendas são colocadas na entrada (antes da amostra) e na saída (entre a amostra e o monocromador), sendo denominadas DS ("Divergent Slit") SS e ("Scattering Slit"), respectivamente. Quanto mais estreitas as fendas, melhor a colimação (e melhor resolução angular dos picos). Entretanto, a intensidade do feixe, ao contrário da resolução, diminui com o estreitamento das fendas.

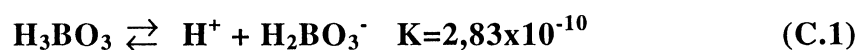
A monocromatização contribui para o estreitamento do pico. Quanto mais estreita a banda de energia ( $\Delta\lambda$ ) que contribui para a difração, menor o valor da largura do pico de difração ( $\Delta\theta$ ). A monocromatização pode ser feita de duas maneiras distintas: filtros ou monocromadores. Os filtros funcionam como absorvedores das radiações com menor energia ( $\lambda$  maior) que aquelas que se pretende utilizar, mas não consegue barrar as radiações com maior energia ( $\lambda$  menor), nem restringir a passagem da radiação resultante do espalhamento Compton modificado e de fluorescência na amostra. Isto aumenta o "background" (BG - radiação captada pelo detector, não resultante de difração) e diminui o contraste do entre o BG e os picos de difração. Os monocromadores utilizam-se da lei de Bragg para selecionar um único comprimento de onda ou uma banda muito pequena. O monocromador oferece algumas vantagens sobre os filtros, pois ele corta as radiações acima e abaixo da radiação que pretende-se utilizar e além disso, aumenta o contraste entre a intensidade dos picos e do BG. Existem duas configurações distintas: o arranjo divergente (figura B.1) e o convergente (figura B.2), de acordo com a posição do monocromador. O ângulo  $\alpha$  é fixo na obtenção do difratograma. O arranjo divergente permite a passagem de uma banda de energia menor que o arranjo convergente<sup>36</sup>. A intensidade é um pouco menor, mas a resolução em energia é maior.

## APÊNDICE C - ESTEQUIOMETRIA DA SOLUÇÃO.

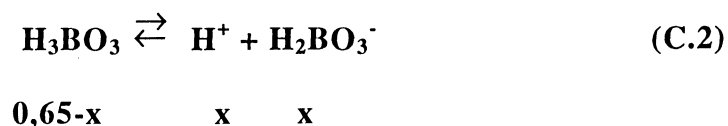
A estequiometria da solução<sup>37</sup> foi obtida a partir dos valores apresentados na tabela 3.2 e se restringe ao cálculo das concentrações molares e o grau de dissociação das substâncias constituintes da solução.

### Ácido bórico.

O mecanismo proposto para a dissociação do ácido bórico é o seguinte:



O peso molecular do ácido bórico é 61,8 g. Portanto 2 g deste ácido, diluído em 50 ml de água, produz uma solução 0,65 M. Assim sendo, a equação C.1 pode ser reescrita na forma da equação C.2, onde (x) é a concentração de íons dissociados.



O valor de (x) pode ser obtido a partir da equação C.3, desprezando o x do denominador por ser muito menor que 0,65 (pois K é pequeno). Portanto, o percentual

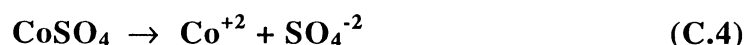
de íons dissociados é 0,002%  $(x/0,65) \times 100$ ) ou a quantidade de moléculas dissociadas é desprezível comparada à quantidade de moléculas não dissociadas.

$$K = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = \frac{x^2}{0,65 - x} \quad (C.3)$$

$$x = 1,35 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

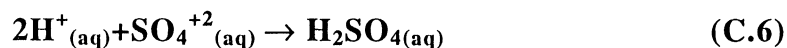
### Sulfato cobaltoso.

O cobalto, dissociado a partir do sulfato cobaltoso, tem constante de dissociação infinita, logo, todo o sal é dissociado segundo o mecanismo da equação C.4. Como são 16,5 g de  $CoSO_4$  diluídos em 50 ml, esta solução apresenta a concentração de 1,17 M. A solução apresenta uma coloração rósea-avermelhada.



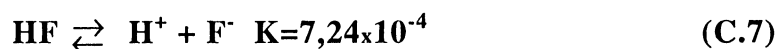
O íon de cobalto se apresenta sempre hidratado (lado direito da equação C.5). A formação do íon de cobalto<sup>38,39</sup> (III) é instável na ausência de agentes complexadores e na presença de água reage rapidamente resultando em cobalto(II). No eletrodo de platina, há a formação do ácido sulfúrico (equação C.6).





### O ácido fluorídrico e a amônia.

Utilizou-se HF 50%, isto é, cada ml do ácido continha apenas 0,5 ml de HF. A densidade do ácido fluorídrico é aproximadamente igual a da água (0,99 g/cm<sup>3</sup>), logo 1 ml corresponde a 0,5 g de HF. A concentração de HF é portanto, de 0,5 M. O mecanismo proposto para a reação de dissolução<sup>40</sup> é o seguinte:



Da mesma forma que os cálculos realizados com ácido bórico, pode-se calcular a concentração de íons (H<sup>+</sup>) e (F<sup>-</sup>) resultantes da dissociação do HF a partir da equação C.8. A quantidade de ácido bórico dissociada é muito pequena, logo não interfere na dissociação do HF. O valor obtido a partir da equação C.7 de x é 1,9 × 10<sup>-2</sup> M. Este valor, que é a concentração de íons F<sup>-</sup>, equivale a 3,8% de dissociação do HF.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{x^2}{0,5 - x} \quad (\text{C.8})$$

Os complexos com amônia e cobalto reagem rapidamente na presença de água, isto é, não se formam nesta solução. A amônia apenas tem função de aumentar o pH. Foram acrescentadas apenas algumas gotas, mas a quantidade não foi determinada.

A concentração e o percentual de dissociação são mostrados na tabela C.1. Portanto, os íons dissociados na solução são os íons  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ , os íons F e  $\text{H}^+$ . O ácido bórico possui uma concentração alta mas baixo percentual de dissociação, resultando em poucos íons deste ácido na solução.

**TABELA C.1** - Concentração e percentual de dissociação dos compostos da solução eletroquímica.

<b>Composto</b>	<b>C (moles/l)</b>	<b>Dissociação (%)</b>
CoSO <sub>4</sub>	1,17	100
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,65	0,002
HF	0,5	3,8
Amônia	-	-

## APÊNDICE D - AJUSTE DE CURVA AOS DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.

O ajuste de curvas foi feito pelo método dos mínimos quadrados não lineares de Marquardt-Levenberg<sup>41</sup>. Este método executa um processo iterativo no qual gera uma curva baseada em uma equação com determinado número de parâmetros. Compara a curva com os dados experimentais, e analisa o erro. Se o erro está acima do valor de tolerância, muda os parâmetros da equação e repete novamente o procedimento de comparação até atingir o melhor ajuste.

Para o ajuste dos dados de difratometria de pó, partiu-se para um função de múltiplas lorentzianas. A lorentziana é uma função escrita da seguinte forma:

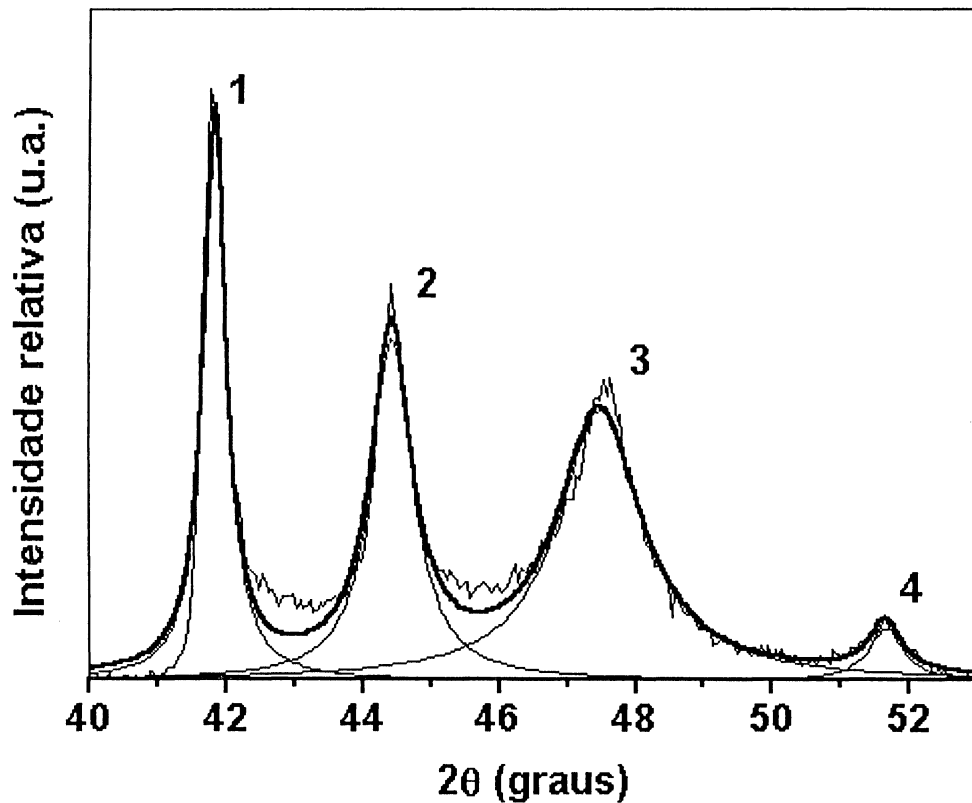
$$Y = Y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2} \quad (D.1)$$

onde ( $y_0$ ) é a linha base ("offset"), ( $A$ ) a área sob a curva, ( $w$ ) a largura do pico a meia altura e ( $x_0$ ) o centro do pico. Esta é uma curva simétrica em torno de ( $x_0$ ). Quando os dados são ajustados por múltiplas curvas, há uma combinação do ajuste de cada curva individualmente e a curva resultante é a soma das curvas individuais (equação D.2). A

figura D.1 mostra o ajuste dos dados de um difratograma e a tabela D.1 os parâmetros do ajuste.

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^4 \frac{2A_i}{\pi} \cdot \frac{w_i}{4(x - x_{0i})^2 + w_i^2} \quad (D.2)$$

FIGURA D.1 - Dados de difratometria ajustados por múltipla lorentziana.



Os parâmetros podem ainda ser ajustados manualmente permitindo, desta forma, melhorar o ajuste em intervalos da curva de maior interesse. Porém, o ajuste de cada pico individualmente é uma curva simétrica e portanto, o ajuste não é perfeito, visto que os dados apresentados nos difratogramas apresentam alguns picos

assimétricos e outros simétricos mas, todos os difratogramas apresentam formato semelhante, diferindo apenas na altura dos picos e a largura a meia altura. Portanto, a comparação qualitativa pode ser feita pois o erro de ajuste nos pontos fora dos picos (pé dos picos) é aproximadamente o mesmo em todos os difratogramas.

**TABELA D.1** - Parâmetros resultantes do ajuste de múltipla lorentziana.

<b>Pico</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>	<b>Erro</b>
1	$x_{01}$	41.85	0.00882
	$w_1$	0.3990	0.0210
	$A_1$	0.2655	0.00838
2	$x_{02}$	44.44	0.0155
	$w_2$	0.7279	0.0432
	$A_2$	0.2914	0.0121
3	$x_{03}$	47.49	0.0268
	$w_3$	1.490	0.0805
	$A_3$	0.4706	0.0178
4	$x_{04}$	51.65	0.0988
	$w_4$	0.6076	0.246
	$A_4$	0.03682	0.00997
	$y_0$	0	-

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . KERSTEN, H.; **Physics**, 2, p. 274 (1932).
- 2 . TROIANO, A. R. e TOKICH, J. L.; **AIME**, 175, p. 728 (1948).
- 3 . MORRAL, F. R. E SAFRANEK, W. H.; **Modern Electroplating**, p. 152, F. A. Löwenheim, Wiley (1974).
- 4 . WURST, Jr, E. C. e BORNEMAN, E. H.; **Journal of Applied Physics**, 28, 2, p. 235 (1956).
- 5 . TURNER, D. R.; **Journal Electrochemical Society**, 106, 9, p. 786 (1959).
- 6 . NEWMAN, R. C.; **Proc. Physics Soc. B**, 69, p. 462 (1956).
- 7 . JESSER, W. A. e MATHEWS, J. W.; **Phil. Mag.**, 17, p. 161 (1967).
- 8 . BINDRA, P.; GERISCHER, H. e KOLB, D. M.; **J. Electrochem. Soc.**, 124, p. 1012 (1977).
- 9 . CAVALLOTTI, P. L.; BOZZINI, B.; NOBILI, L. e ZANGARI, G.; **Electrochimica Acta**, 39, 8/9, p. 1123 (1994).
- 10 . VEUILLEN, J. Y. e DERRIEN, J.; **Appl. Phys. Lett.**, 51, 18, p. 1448 (1987).

- 
- 11 . MEYERHEIM, H. L.; DÖBLER, U. e PUSCHMANN, A.; **Physical Review B**, 44, p. 5738 (1991).
  - 12 . BENNETT, P. A.; PARIKH, S. A. e CAHILL, D. G.; **J. Vac. Sci. Technol. A**, 11, p. 1680 (1993).
  - 13 . HIRANO, T. e KAISE, M.; **J. Appl. Physics**, 68, p. 627 (1990).
  - 14 . TING, C. H. e PAUNOVIC, M.; **J. Electrochem. Soc.**, 136, p. 456 (1989).
  - 15 . DASARATHY, H., RILEY, C. e COBLE, H. D.; **J. Electrochem. Soc.**, 141, p. 1773 (1994).
  - 16 . BARD, A. J. e FAULKNER, L. K.; **Electrochemical Methods**, p. 1-6, John Wiley & Sons (1980).
  - 17 . MORRAI, F. R.; SAFRANEK, W. H., **Modern Electroplating**, p. 155, F. A. Löwenheim, Wiley (1974).
  - 18 . SHIMURA, F.; **Semiconductor silicon crystal technology**, p. 186, Academic Press Limited, London (1988)
  - 19 . METALS HANDBOOK, vol. 8, 8<sup>a</sup>. ed., p. 260, American Society for metals (1973).
  - 20 . GREENWOOD, N. N. e EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements**, p. 1292, Pergamon Press (1984).
  - 21 . JCPDS, JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS; **Selected Powder Diffraction Data of Minerals**, p. 680 e 1049, Pennsylvania (1981).

- 
- 22 . CULLITY, B.D.; **Elements of X-Ray Diffraction**, 2<sup>a</sup>. Ed., p.13, Addison-Wesley Publishing Company (1978).
- 23 . SMITS, F. M.; **Measurement of Sheet Resistivities With the Four-Points Probe**. The Bell System Technical Journal, p. 711 (1958)
- 24 . NABARRO, F. R. N.; **Dislocations in Crystals**, Vol. 2, p. 466, North-Holland Company (1979).
- 25 . MATTHEWS, J. W.; **Phil. Mag.**, 18, p. 1149 (1968).
- 26 . CAHN, R. W.; KRAMER, E. J. e HAASEN, P.; **Materials Science and Technology**, Vol. 5, p. 388, VCH Published Inc. (1991).
- 27 . HASS, G.; **Physics of Thin Films, Advances in Research and Development**, Vol. 1, p. 220-223, Academic Press (1963).
- 28 . SOTIROVA, G.; SARNEV, S. e ARMYANOV, S.; **Electrochimica Acta**, 54, p. 1237 (1989).
- 29 . FUKUNAKA, Y.; AIKAWA, S. e ASAKI, Z.; **J. Electrochem. Soc.**'141, p. 1783 (1994).
- 30 . MAISSEL, L. I.; **Handbook of Thin Films technology**, p. 13.1, McGraw-Hill (1970)
- 31 . SCHUMACHER, D.; **Surface Scattering Experiments with Conduction Electrons**, Vol. 123, p. 4-8, Springer-Verlag (1993).
- 32 . KURZ, W. e FISHER, D. J.; **Fundamentals of Solidification**, p. 21-45, Trans Tech Publications (1986).
- 33 . MAYADAS, A. F. e SHATZKES, M.; **Physics Review B**, 1, 4, p. 1382 (1970).

- 
- 34 . THUN, R. E.; **Physics of Thin Films, Advances in Research and Development**, Vol. 2, p. 22-30, Academic Press (1964).
- 35 . CIZS, L. S.; MOCELLIN, A. Et. Al.; **Efeito Hall em Semicondutor**, Trabalho de graduação, p. 6, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná (1993).
- 36 . DUMOND J. W. M.; **Physical Review**, 52, p. 872 (1937).
- 37 . ATKINS, P. W.; **Physical Chemistry**, 4<sup>a</sup>. ed., p. 244, Oxford University Press (1990).
- 38 . OHLWEILER, O. A.; **Química inorgânica**, vol. 2, p. 639, Edgard Blücher Ltda (1973).
- 39 . GREENWOOD, N. N. e EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements**, p. 1292, Pergamon Press (1984).
- 40 . CHRISTEN, H. R.; **Chimie**, p. 183, Verlag Moritz Diestenweg (1984).
- 41 . ORIGIN; **Technical Graphics and Data Analysis in Windows**, Manual de Referência, p. 105, MicroCal Software, EUA (1992).