Margareth Kazuyo Kobayashi Dias Franco
Engenheira Química - Faenquil
Mestre em Engenharia Química-Unicamp 1988

Deposição e Caracterização de Filmes de Diamante Semicondutor

Orientador: Prof. Dr. Ioshiaki Doi
Departamento de Máquinas,Componentes e Sistemas Inteligentes
Faculdade de Engenharia Elétrica - UNICAMP

Dissertação apresentada
à Faculdade de Engenharia
Elétrica da Universidade
Estadual de Campinas
como requisito parcial
para a obtenção do Título de
Doutor em Engenharia Elétrica.

Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida por Margareth K.K.D. Franco
e aprovada pela Comissão
Julgadora em 16 / 08 / 96.
Ioshiaki Doi Orientador

Junho 1996

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Franco, Margareth Kazuyo Kobayashi Dias
F848d Deposição e caracterização de filmes de diamante semicondutor e sua aplicação em dispositivo elétrico / Margareth Kazuyo Kobayashi Dias Franco.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Ioshiaki Doi.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Diamante - Crescimento. 2. Filmes finos de diamante. I. Doi, Ioshiaki. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Dedico este trabalho a meu marido
Paulo Henrique

Agradecimentos

Aos meus pais Tatsuji e Masaco pelo seu apoio e incentivo em toda suas vidas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ioshiaki Doi pela sua ajuda ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vitor Baranauskas pelo seu apoio para realização deste trabalho.

Ao Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi e demais pesquisadores do INPE pela colaboração técnica no reator CVD.

Ao Dr. Alfredo Peterlevitz pela sua ajuda na montagem experimental, sugestões e convívio diário.

Ao amigo Carlos Roberto Teani que em todos momentos mostrou-se interessado no sucesso do trabalho.

Aos amigos Zezé e Renato Rando, Regina e Vanilton Farias, Cláudia e Crescencio D'Alessandro, Rosélia e Rodolfo Bruno pelos momentos de lazer que contribuiram de forma indireta mas significativa na realização deste trabalho.

Ao meu amigo Dhage Chiadin Chang que apesar da infelicidade que passamos juntos sempre conseguiu transmitir otimismo e solidariedade. Agradeço pela sua contribuição nas imagens obtidas pelo AFM/STM.

Ao meu amigo Juan Carlos Alcócer pelo seu apoio e convívio de todos os dias.

Ao meu mais recente amigo Fabiano pela sua colaboração na apresentação da tese e apoio.

À Rita Helena Jacon da Faculdade de Engenharia Mecânica-UNICAMP pelas medidas realizadas com o Microscópio Eletrônico de Varredura.

À Prof. Dra. Vôlia Lemos Crivelente do Instituto de Física Gleb Wataghin e ao estudande Alfredo Rodrigues Vaz pelas medidas de espectroscopia Raman.

Agradeço ao Departamento de Semicondutores Intrumentos e Fotônica (DSIF-FEE-UNICAMP) por ceder suas intalações para execução desta Tese e a CAPES pelo seu apoio financeiro para realização desta Tese.

Resumo

O estudo de filmes finos de diamante tem despertado muita atenção devido a sua grande potencialidade de aplicações. Na microeletrônica um dos campos de interesse é em dispositivos semicondutores para alta frequência e alta temperatura, devido a suas propriedades como alta condutividade térmica, banda de energia larga, alta tensão de ruptura elétrica, alta velocidade de saturação eletrônica e baixa constante dielétrica. Para aplicação dos filmes de diamante em dispositivos é necessário que os mesmos sejam dopados. Contudo, para que os dispositivos a base de diamante sejam uma realidade, existem ainda inúmeros problemas, entre os quais a fabricação de filmes de qualidade desejável para estas aplicações e dopagens do diamante, que devem ser investigados e superados.

Este trabalho objetiva, o estudo do crescimento e caracterização de filmes de diamante semicondutor do tipo p.

O crescimento dos filmes de diamante foram feitos pela técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente(HFCVD), usando o vapor constituído pela mistura etanol-acetona como fonte de carbono. A dopagem dos filmes foi efetuada de forma concomitante ao crescimento, dissolvendo-se o trióxido de boro ao líquido orgânico empregado. Para obtenção dos filmes com diferentes graus de dopagem foi variada a concentração de trióxido de boro no líquido orgânico, medida pela relação B/C (átomos de boro/átomos de carbono).

Os filmes foram analisados quanto a qualidade morfológica da superfície através de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM), e quanto a sua cristalinidade por Espectroscopia Raman. Também foram analisadas as propriedades elétricas através das medidas de Corrente x Tensão e Resistividade x Temperatura.

Os resultados obtidos através da espectroscopia Raman mostraram que a dopagem realizada com trióxido de boro melhora a qualidade dos filmes de diamante com a redução da fase grafítica, e que a intensidade do pico característico em 1333 cm^{-1} diminue com o aumento da dopagem, provavelmente consequente do rearranjo estrutural provocado pela incorporação do boro . Quanto a morfologia, os filmes de diamante dopado apresentaram tamanho médio dos grãos menores que os apresentados pelos filmes não dopados, menores que 5.4 μm. A taxa de deposição média aumentou de 0.85 μm/h para 1.36 μm/h dos filmes não dopados aos dopados de concentração B/C 30000 ppm. Verificamos através de medidas elétricas, que os filmes com baixa dopagem apresentam comportamento diferenciado com a variação da temperatura, o que sugere que os níveis de impureza sejam profundos sendo ativados a temperatura acima de 300 K. No entanto, entre os filmes analisados, os filmes com B/C acima de 18000 ppm apresentaram um comportamento linear com resistividade aproximadamente na ordem de $10^4\Omega$.cm, não variando de forma significativa com a temperatura. A análise relativa a energia de ativação mostrou que houve uma redução de seis vezes entre a amostra mais dopada e a amostra não dopada, indicando que a dopagem não apresentou proporcionalidade a concentração B/C.

Conteúdo

Agradecimentos i

Resumo v

Conteúdo vii

1 - Introdução 1

2 - Técnicas de Crescimento, Dopagem e Caracterização
2.1 - Técnica de crescimento 9
2.2 - Técnica de dopagem 14
Bibliografia 24

3 - Síntese do filme de diamante
3.1 - Procedimento experimental 29
3.2 - Estabelecimento dos parâmetros de crescimento 32
3.3 - Crescimento de filmes dopados 53
Bibliografia 55

4 - Resultados e discussões 58
Bibliografia 119

5 - Conclusões e sugestões 123

Capítulo 01

Introdução

A indústria da eletrônica encontra-se hoje num processo contínuo de mudanças e expansão, e os avanços tecnológicos em processos bem como em materiais contribuem de forma significativa no desenvolvimento da microeletrônica. Pode-se dizer que os circuitos integrados são a base da revolução da indústria eletrônica, cuja implosão de dimensões em seus componentes levou a uma explosão na densidade e capacidade de integração de circuitos, memórias, microprocessadores, etc. Quanto menores são os circuitos eletrônicos projetados, maior é a razão superfície/volume e as propriedades das superfícies eletrônicas passam a ser relevantes, determinando as propriedades do circuito como um todo. Em circuitos mais modernos as dimensões dos dispositivos são tão pequenas que os efeitos de superfície afetam o comportamento eletrônico do mesmo e algumas vezes de maneira inesperada. A microeletrônica apresenta atualmente dispositivos com memórias de oito milhões de componentes com mais de quinze milhões de interconexões, utilizando silício em áreas da ordem de 1 cm^2[01].

As linhas de interconexões e contatos nos CI's apresentam limitações, na velocidade (produto RC das linhas), densidade de corrente nas linhas, resistências parasitárias (que diminuem o ganho dos transistores), vindo restringir o contínuo escalamento de dimensões e aumento do nível de integração.

Para minimizar tais limitações, acompanhando o processo de evolução tecnólogica, faz-se necessário o desenvolvimento contínuo de novos materiais e processos que possam atender a essas necessidades. Portanto, é imperioso o desenvolvimento de linhas de interconexões menos resistivas e com boa resistência à eletromigração, contatos sobre fonte/dreno com menos resistência parasitária e multiníveis de metalização para redução de área da pastilha.

Para acompanhar este processo de evolução tecnológica faz-se necessário o desenvolvimento contínuo de materiais que possam atender a essas necessidades. O diamante CVD é um destes exemplos de novos materiais e provavelmente o campo da microeletrônica represente uma das áreas mais significativas de aplicação desse material.

Os semicondutores são materiais que possuem uma condutividade elétrica situada entre a condutividade dos materiais dielétricos e a dos condutores. Os semicondutores que em sua forma pura são maus

condutores de corrente elétrica, tornam-se bons condutores se determinados elementos químicos (dopantes) forem introduzidos de modo controlado, tornando-o semicondutor extrínseco.

Como os filmes de diamante quando dopados são um excelente material semicondutor, pois sua perfomance é equivalente, e em muitos casos até melhor que de muitos semicondutores intrínsecos[02], várias técnicas de síntese do diamante foram estudadas e desenvolvidas, sendo algumas delas bastante recentes. Segundo Zhu e colaboradores [03] essas técnicas podem ser classificadas em: (a) Deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente - HFCVD (do inglês: "Hot Filament Chemical Vapor Deposition"); (b) Deposição química a partir da fase vapor assistida por plasmas; (c) Deposição química a partir da fase vapor assistida por arco elétrico de corrente contínua; (d) chama de combustão e (e) Híbridos dos métodos anteriores e outros.

Desde o sucesso da síntese de filmes de diamante a partir da fase vapor a baixa pressão, muitos trabalhos foram desenvolvidos visando a fabricação de filmes de diamante dopados [04]. Inicialmente procurou-se obter semicondutores tipo-p, utilizando processos de dopagem durante o crescimento dos filmes [05,06] ou pela implantação do íon boro [07,08,09]. No entanto, a dopagem através da implantaçao iônica é dificultada pela tendência do diamante à grafitização a doses de implantação modestas e pela dificuldade no removimento dos danos causados pela implantação através dos processos de recozimento conhecidos para a ativação dos dopantes[10].

Os filmes de diamante semicondutor apresentam características que lhe conferem qualidades para aplicação potencial na área optoeletrônica. Entretanto, para obtenção de filmes de diamante com comportamento e qualidades suficientes para aplicação em dispositivos são ainda necessários estudos que envolvem não só a dopagem mas também a nucleação, morfologia homogênea e caracterização adequada para análise das propriedades exigidas.

Atualmente, muitos estudos tem sido desenvolvidos sobre a nucleação de filmes finos [11,12], o seu crescimento[13,14,15], caracterização[6,8,10], aplicações tecnológicas dos mesmos [03,12], e a tecnologia para escalonamento industrial de filmes de diamantes.

No desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, temos que o silício (Si) e o arseneto de gálio (GaAs) são dois dos materiais mais amplamente usados. As tecnologias de ambos os materiais tem-se desenvolvido de maneira quase independente uma da outra. Tem-se observado uma tendência semelhante relativa ao desenvolvimento de aplicações com filmes de diamante.

O objetivo deste trabalho esta centrado na obtenção de filmes de diamante com qualidade satisfatória para utilização em dispositivos eletrônicos, envolvendo para tanto o estudo do crescimento dos filmes, dopagem e sua caracterização. Nossa proposta é viabilizada inicialmente pelo estudo do processo de obtenção de filmes de diamante dopados pelo

método da deposição química a partir da fase vapor (CVD) de etanol e acetona assistido por filamento quente seguida pela caracterização dos mesmos para análise da qualidade e propriedades dos filmes através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica, microscopia de tunelamento e medidas eletricas. Os estudos mostraram a possibilidade de obtenção de filmes de diamante dopados com boro de qualidades aceitáveis e que as características semicondutivas destes filmes, crescidos concomitantemente com a dopagem, dependem da dopagem e das condições de crescimento.

Este trabalho foi organizado em cinco capítulos, sendo este o de Introdução. O capítulo 2 apresenta as várias técnicas de crescimento e dopagens em filmes finos. O capítulo 3 refere-se ao procedimento experimental aplicado para a deposição dos filmes descrevendo-se a metodologia usada para a deposição dos filmes policristalinos dopados de diamante seguido pelo método de delineamento experimental empregado na definição e estabelecimento dos parâmetros do processo, dentro das faixas pré-estabelecidas com as várias técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e discussões através das caracterizações morfológicas, química e elétricas efetuadas. O trabalho é finalizado com capítulo 5 onde se apresenta as conclusões baseadas nos resultados dos estudos realizados e sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

Bibliografia

[1] - V. Baranauskas, "Processos de Microeletrônica", Sociedade Brasileira de Vácuo, (1990).

[2] - J.E.Field, "The properties of natural and synthetic diamond", Academic Press, N.Y., (1992).

[3] - W.Zhu, B.R.Stoner, B.E.Willims and J.T.Glass, "Growth and characterization of diamond films on nondiamond substrats for electronic applications", Proc. of the IEEE 79(5), pag 621-646, (1991).

[4] - K. Okano, Y. Akiba, T. Kurosi, M. Iida and T. Nakamura, "Synthesis of B-doped diamond films", Journal of Crystal Growth, 99 (1990).

[5] - B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov and B.V.Deryagin, "Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces", Journal of Crystal Growth, vol 52, pag 219-226, (1981).

[6] - K. Okano, H. Naruki, Y. Akita, T. Kurosu, M. Iida and Y. Hirose, "Synthesis of diamond thin films having semiconductive properties", Jpn. Journal of App. Physics, vol 27, n.2 , L173-l175, (1988).

[7] - J.F.Prins, "Activation of boron-dopant atoms in ion implanted diamonds", Physics Rev.B, vol 38(8), pag 5578-5584, (1988).

[8] - J.F.Prins, "Ion implantation and diamond: some recent results on growth and doping", Thin Solid Films, vol 212, n.1-2, pag 11-18, (1992).

[9] - V.S.Vavilov, "Ion implantation into diamond", Rad. Effects, vol 37, pag 227-236, (1978).

[10] - X.K.Zhang, F.Fang, J.G.Guo, Y.F.Yao and Z.Y.Zhou, Physics Status Solid (a) 129, K97, (1992).

[11] - A.N.Obrazisov and V.Yu.Timoshenko ; "Local monitoring of diamond nucleation density"; Physics Department of Moscow State University, 119899,Moscow, Russia - Proceedings of the Fourth International Symposium on Diamond Materials - Proc., vol 95-4 (1995).

[12] - P.E.Perhson , J.Glesener and A.Morrish; "Chemical vapor deposition diamond nucleation induced by sp carbon on unscratched silicon"; Thin Solid Films; vol 212, pag 81-90, (1992).

[13] - C.J.Chu, M.P.D'Evelyn, R.H.Huge and J.L.Margrave; "Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100) (111)(110) surfaces:carbon-13 studies"; Journal of Applied Physics, vol 70, n.3, pag 1695-1705, (1991).

[14] - K.Okano, H.Naruki, Y.Akiba, T.Kurosu, M.Iida, Y.Hirose and T.Nakamura; "Characterization of boron-doped diamond film"; Jpn. Journal Applied Physics, vol 28(6), pag 1066-1071, (1989).

[15] - Y.Matsui and M.Sahara; "Chemical kinetic analysis on the growth mechanism of diamondlike from a CHOH-H mixture"; Jpn. Journal Applied Physics, vol 6. n.28, pag 1023-1029, (1989).

Capítulo 2

Técnicas de Crescimento e Dopagem

2.1 - Técnicas de Crescimento de filmes de diamante

A muito tempo os pesquisadores procuram métodos para a síntese do diamante. Esta busca gerou muitas alternativas de processos para obtenção do mesmo, várias delas bastante recentes.

Quando S. Tennant em 1797 descobriu que os diamantes são cristais formados quase inteiramente de carbonos[01] e que as suas estruturas determinam se os cristais são carbono na forma de diamante ou grafite, provavelmente iniciou-se a busca pela síntese desse cristal.

Talvez a primeira tentativa com sucesso na síntese do diamante tenha ocorrido no século passado (1880) quando J. B. Hannay, aquecendo a mistura composta de parafina (fonte de carbono) e lítio (catalizador) em um barril de aço até a incandescência, obteve pequenas partículas de

diamante provavelmente devido à combinação do hidrogênio da parafina com lítio, fazendo com que o carbono atingisse condições de alta temperatura e pressão para que pudesse se cristalizar em forma de diamante [02].

Desde então, outros trabalhos foram sendo desenvolvidos, mas sempre a alta pressão devido ao fato do diamante ser a forma mais densa do carbono. Em 1939 Leipunski, Rossini e Jessup [01] estabeleceram os diagramas de fase e os respectivos campos de estabilidade do diamante/grafite. Os esforços que se seguiram estiveram direcionados na exploração de temperaturas e pressões nas quais o diamante apresenta estabilidade termodinâmica em relação ao grafite. Em 1954, H. T. Hall na General Electric Company teve sucesso no desenvolvimento de um processo para síntese de diamantes industriais [01,05] utilizando o método HPHT, a pressões da ordem de 60000 atm e temperaturas de 1300 K.

Concomitantemente ao desenvolvimento de processos para síntese de diamante a altas pressões e altas temperaturas, foram desenvolvidas nos anos 40 e 50 técnicas a baixas pressões. Inicialmente estas técnicas a baixas pressões despertaram pouco interesse comercial devido a baixa taxa de crescimento. William Eversole da Union Carbide foi um dos primeiros a desenvolver um método de síntese de diamante com fins industriais, mediante a passagem de gás metano através de pó de diamante aquecido, processo conhecido como deposição química a partir da fase vapor. Sem o conhecimento do trabalho de Eversole, uma vez que este só

foi conhecido anos mais tarde em 1962 [04] , a síntese do diamante a baixas pressões foi desenvolvida nos anos 50 e 60, independentemente, nos Estados Unidos liderados por Angus na Case Western Reserve University [07] e na antiga União Soviética por Sptsyn, Deryagin e colaboradores no Instituto Físico-Químico de Moscou [08]. Estes grupos mostraram a importância do uso do hidrogênio atômico para supressão da deposição da camada grafítica assim como do seu uso para incrementar a taxa de nucleação e crescimento do diamante sobre diferentes substratos [02,09]. Outra função importante do hidrogênio atômico é a sua contribuição na estabilização das ligações sp^3, sem a qual essas ligações não poderiam se manter e o plano de crescimento(111) entraria em colapso, transformando-se em estrutura grafítica. No início da década de 1980 o grupo japonês, liderado por Matsumoto e Kamo do NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials), publicou matéria sobre os diversos métodos de deposição por CVD, incluindo filamento quente e plasmas de micro - ondas, sobre diferentes substratos, com taxas de crescimento significativas [03,06,10]. Estes trabalhos despertaram o interesse dos pesquisadores em todo mundo, dando origem a atual corrida na busca de melhores técnicas e condicões de crescimento.

Desde então várias técnicas foram desenvolvidas para crescimento de filmes de diamante a baixas pressões, como por exemplo: deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente, assistida por plasma, crescimento assistido por arco elétrico de corrente contínua, chama de combustão e outros. Apesar de existirem vários processos, todos eles procuram favorecer a formação do material com ligações

covalentes do tipo sp^3 em detrimento às ligações sp^2, evitando assim, a formação de fases grafíticas como carbono amorfo. Atualmente os filmes policristalinos de diamante podem ser crescidos pelo método de deposição química sobre uma variedade de substratos tais como silício, carbeto de titânio, dióxido de silício, alumina e safira, entre outros.

Como estas técnicas encontram-se extensamente discutidas em diversos trabalhos, restringimo-nos a uma rápida comparação na forma de uma tabela(Tabela 2.1), apresentando vantagens e desvantagens de cada uma. Podemos observar que os métodos não isotérmicos tendem a ter uma taxa de crescimento maior que pelos métodos térmicos e que a dependência entre a qualidade do diamante, taxa de crescimento , área e potência empregada, mostram que a escolha do emprego de uma técnica envolve a análise adequada do objeto em estudo.

Segundo Vossen e outros [11] o método de deposição química a partir da fase vapor (CVD) consiste na síntese de materiais no qual os constituintes da fase vapor reagem para formar um filme sólido em alguma superfície. Neste método a combinação de temperatura e pressão baixas tornam possível o crescimento de filmes de diamante com menor custo quando comparados ao método de crescimento a alta pressão [01,02]. Basicamente esta técnica envolve dois fenômenos que agem de forma independente: (a) a dissociação térmica dos gases na região reativa, produzindo hidrogênio atômico e radicais de hidrocarboneto e (b) a reação destes radicais entre si e com o substrato, que levam à formação de núcleos [15].

Tabela 2.1- Métodos de crescimento de filmes de diamante[14]

Método	**Potência (W)**	**Temper. do substrato(K)**	**Taxa de crescimento (μm/h)**	**área (cm^2)**	**qualidade**
Filamento quente	100-200	900-1200	0.5-8	>250	+++
Descarga DC baixa pressão	300-500	900-1200	0.01-0.1	~70	-/+
Descarga DC média pressão	>4000	900-1200	20-130	<1	+++
RF Plasma	300-3000	900-1200	0.03-0.3	-	-/+
MW Plasma	300-1500	700-1200	1-10	~30	+++
Jato de Arco DC	3000-18000	1000-1300	25-930	<2	+++
Jato de RF	>20000	1000-1300	100-200	<3	+++
Jato de MW	1000-5000	1000-1200	10-30	~5	+++
Tocha de oxi-acetileno	0	700-1500	60-150	~0.5	++

Várias publicações relatam o emprego do álcoois, acetona, metano, freon (CF_4), acetileno (C_2H_2) e outros gases na proporção entre 0.2 a 2.0 % misturados em H_2 (12,13,15). No caso da técnica de deposição química assistida por filamento quente, esta mistura de gases passa por um filamento de tungstênio (W), Ta, Mo ou Re, aquecidos a temperaturas superiores a 2000°C. Abaixo desta faixa de temperatura favorece-se a formação de fase grafítica.

A escolha da técnica HFCVD para o crescimento de filmes de diamante utilizados neste trabalho foi devido à simplicidade do método, ao baixo custo operacional e a facilidade na construção do conjunto experimental. As desvantagens como a fragilidade do processo à presença de oxigênio a altas concentrações, baixa taxa de crescimento, não

uniformidade, não homogeneidade das superfícies depositadas quando comparados a outros métodos e deformações do filamento devido à carbonização a altas temperaturas, não comprometem os estudos sobre o crescimento de filmes semicondutores de diamante proposto neste trabalho.

2.2 - Técnicas de dopagem

A importância dos semicondutores deve-se principalmente à sua utilização como material básico na fabricação de dispositivos eletrônicos de estado sólido. Muitos materiais são utilizados para esta finalidade, entre eles podemos citar o silício, o mais amplamente empregado. Dos materiais semicondutores apenas três são homopolares (compostos de um único elemento químico): o silício, germânio e o carbono (diamante).

Apesar de suas características inigualáveis (Tabela 2.2) o diamante apresenta-se pouco explorado pela indústria da eletrônica devido a sua escassez e dificuldade de obtenção por meios artificiais com qualidade suficiente para aplicações.

A tabela 2.2 apresenta informações relativas às características semicondutoras do silício, arseneto de gálio e diamante, com propósito comparativo.

Tabela 2.2 - Comparação entre o diamante e outros semicondutores[02]

Parâmetros	Si	GaAs	Diamante
Largura da Banda Proibida (eV)	1.1	1.43	5.45
Mobilidade das lacunas (cm^2/V.seg)	600	400	1600
Mobilidade dos elétrons (cm^2/V.seg)	1500	8500	1900
Potencial de ruptura (V/cm)	5×10^6	6×10^6	10^7 (ou maior)
Resistividade (ohm-cm)	10^3	10^8	10^{16}
Condutividade Térmica ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	1.45	0.46	20
Velocidade elétrons saturados (cm/seg)	1×10^7	1×10^7	2.7×10^7
Constante dielétrica	11.0	12.5	5.5
Constante da rede (Å)	5.43	5.65	3.57
Dureza (kg/mm^2)	10^3	0.6×10^3	10^4
Indice de refração	3.5	3.4	2.4
Coeficiente Térmico	2.6×10^{-6}	5.9×10^{-6}	0.8×10^{-6}
Função Trabalho	4.8	4.7	4.8
Tempo de vida dos portadores de carga	2.5×10^{-3}	10^{-8}	Desconhecido
Ponto de fusão (°C)	1420	1238	4000
Pf^2Z (Figura de Mérito)	9×10^{23}	6×10^{24}	7×10^{27}

Os estudos sobre a utilização de filmes de diamante como material básico na fabricação de dispositivos tem despertado grande interesse entre os pesquisadores, sendo comprovado pelo número crescente de publicações sobre o assunto [16,17,18]. Gurbuz e colaboradores [19],por exemplo, utilizaram o diamante dopado para o desenvolvimento de dispositivo capaz de detectar a presença do gás hidrogênio. Este sensor composto por Paládio/diamante/diamante dopado, que possue estrutura de

diodo MIS Schottky, é sensível às variações de adsorção e desorção de hidrogênio sendo medidas através das alterações na corrente - voltagem e capacitância-voltagem. Além do que, após a comprovação sobre a propriedade piezoresistiva dos filmes policristalinos de diamante dopados com boro[20,21,22], ampliou-se as possibilidades de aplicação do diamante, como apresentado por Wur e colaboradores[23].

Apesar destes progressos na área de aplicações e técnicas CVD , ainda não criou-se um dispositivo eletrônico à base de diamante suficientemente adequado para que possa competir com qualquer outro produto manufaturado feito a partir de semicondutores considerados padrão, como o silício.

Os maiores obstáculos para alcançar um dispositivo prático são:

a) obtenção de diamantes monocristalinos.
b) deposição em áreas grandes.
c) uniformidade dos filmes depositados.
d) defeitos. Os mecanismos de condução tanto térmicas quanto elétricas são bastante sensíveis às características estruturais e superficiais dos filmes obtidos.
e) dopagem de regiões pré-selecionadas tendo como substrato diamante para gerar as características elétricas diferentes e as interfaces requeridas.
f) contatos. O desenvolvimento de contatos adequados para o diamante são elementos básicos para a obtenção de dispositivos.

Para utilização do diamante em dispositivos eletrônicos requer-se a obtenção de um diamante com características semicondutoras e qualidade adequada para aplicação prática. Esta passagem do diamante intrínseco, que é um material isolante, para extrínseco pode ser feito através de várias técnicas de dopagem. Basicamente a dopagem pode provocar dois tipos de mudanças no material: presença de elétrons livres na banda de condução ou adição de lacunas na banda de valência, resultantes de orbitais vazios nas ligações covalentes. As lacunas atuam como portadores positivos de corrente obtendo-se assim um semicondutor do tipo p, enquanto que com os elétrons livres obtém-se um semicondutor do tipo n.

Basicamente tem sido aplicados dois métodos de dopagem no diamante:

a) Implantação iônica,
b) incorporação de impurezas concomitante ao processo de crescimento do filme.

Cada método de dopagem possui características próprias com suas vantagens e desvantagens. A escolha do método é o parâmetro crítico na escolha do elemento dopante a ser utilizado, já que cada elemento introduz suas próprias características em cada processo de dopagem, considerando também que alguns dopantes são compatíveis a apenas um determinado processo. Apesar destas dificuldades, a caracterização do material e a compreensão do processo de dopagem em filmes policristalinos é

fundamental na pesquisa de novos dispositivos semicondutores e à construção de dispositivos eletrônicos.

2.2.1- Dopagem por Implantação Iônica

O conhecimento sobre as mudanças físicas provocadas por um fluxo de partículas atômicas sobre um alvo sólido existe a várias décadas. Na década de 30 os físicos nucleares, com uso de aceleradores de íons disponíveis na ocasião, não observaram modificações visíveis em certos materiais empregados como alvo. No início dos anos 40, pela primeira vez diversos materiais foram submetidos à radiação de neutrons rápidos. Os aspectos teóricos desse problema foram considerados inicialmente por E.P.Wigner, aproximadamente em 1942, embora tenham sidos publicados posteriormente[24].

O estudo sobre as reações nucleares provocadas por íons energéticos trouxe a necessidade do conhecimento da energia do íon a diferentes profundidades em um alvo sólido, conduzindo ao trabalho clássico de Bohr(1948) e outros na teoria de penetração ionica na matéria[25].

As propriedades elétricas dos semicondutores elementares tais como silício e germânio também foram explorados, dando origem ao primeiro transistor em 1948. O estudo sobre processos onde as impurezas eletricamente ativas poderiam ser introduzidas nos semicondutores e as

aplicações dos dispositivos semicondutores no campo da energia nuclear estimulou a pesquisa sobre o dano causado pela radiação nos semicondutores. Em 1952 Russell Ohl[26], nos laboratórios da "Bell Telephone", bombardeou diodos de silício, com íons de hélio, onde foi observado uma melhoria nas características da corrente reversa. Em 1955 W.D.Cussins, em Cambridge, bombardeou cristais de germânio com doze diferentes íons, observando em cada caso um aumento na concentração dos aceitadores superficiais[27]. Essa foi a primeira tentativa de mudar as propriedades de um sólido, introduzindo impurezas dopantes na forma de íons energéticos.

O primeiro trabalho estabelecendo a diferença, entre efeitos destrutivos e efeitos de dopagem por implantação, foi publicado por Bredov et al(1961) na antiga União Soviética[28]. Os experimentos demonstraram resultados diferentes no germânio ao ser bombardeado por íons de oxigênio e por íons de nitrogênio. As patentes em implantação iônica foram outorgadas a Ohl(1956), Schockley(1957) e Muyer(1958) [28,29,30], os dois últimos conheciam a necessidade do annealing térmico (recozimento) após a implantação para restabelecer a natureza cristalina da superfície bombardeada.

A implantação iônica é uma área de pesquisa que se situa entre a física do estado sólido, a física nuclear e a física atômica. Pode-se definir a implantação iônica como sendo o processo de modificação das propriedades físicas ou químicas de um sólido pelo embutimento de átomos apropriados através de um feixe de partículas ionizadas. Essas

propriedades podem ser elétricas, óticas ou mecanicas, podendo estar relacionadas ao comportamento condutor ou ao comportamento corrosivo do material. Os íons introduzidos podem ser radioativos e nesse caso os processos de decaimento radioativo podem revelar informações do próprio material. O sólido pode ser monocristalino, policristalino ou amorfo e não necessariamente homogêneo.

A dopagem de diamante por meio de implantação iônica foi primeiramente estudada na década de 60 [32]. Atualmente, as pesquisas sobre a implantação e o recozimento de superficies submetidas aos danos causadas pela radiação receberam um grande avanço. A dopagem controlada com boro tem sido demonstrada [33] e observada que a temperatura do diamante durante a implantação é de extrema importância na determinação dos resultados esperados.

Recentemente tem sido publicados vários trabalhos sobre a obtenção de filmes de diamante dopados tipo-n, conseguido pela implantação iônica[34]. Grande parte dos trabalhos foram realizados sobre diamante natural, entretanto é possível que futuramente se consiga realizar em filmes de diamante policristalino CVD e que a implantação iônica seja parte do processo de fabricação de dispositivos eletrônicos[35].

Como os filmes de diamante crescido por CVD são policristalinos, apresentam contornos de grãos e defeitos diferentes dos filmes de diamante natural monocristalino. Estas diferenças levam a desvios em muitas propriedades dos filmes quando submetidos a mesma implantação

iônica e recozimento. O trabalho realizado por Kalish e colaboradores[36] mostra que a dopagem de filmes de diamante policristalinos por implantação iônica é possível e que a grafitização nos contornos dos grãos aparentemente não afeta nos resultados da implantação e recozimento. Mori e colaboradores[37] utilizaram as técnicas de recozimento térmico e plasma de hidrogênio após a implantação de boro em filmes de diamante crescidos por CVD e por alta pressão. Observaram uma grande diferença nas propriedades elétricas dos filmes após o recozimento, sendo que o tratamento por plasma de hidrogênio apresentou vantagem sobre a técnica de recozimento térmico.

2.2.2 - Dopagem junto ao crescimento do filme

Nesta técnica, a dopagem ocorre de forma concomitante ao crescimento dos filmes de diamante. A existência de dopante na mistura gasosa utilizada permite que a dopagem ocorra durante o processo de crescimento. Entretanto, a incorporação do dopante no filme, pode ocorrer não necessariamente de forma proporcional a dosagem existente na mistura gasosa.

Este método permite um fácil controle da concentração de dopantes, através da dosagem de acetona quando a fonte orgânica é líquida. Surpreendentemente os filmes obtidos apresentam uma relação linear entre

a resitividade e a concentração de boro, podendo atingir valores da ordem de 10^{-2} Ω.cm.

Com relação as fontes de dopagem para este tipo de processo, observamos que tem sido empregados diversos produtos, tais como: diborano [38], que é uma substância tóxica, trióxido de boro [39,40], ester ciclo organo borato [10] e trimetil boro [41]. Fujimori et al [42] estudou sobre o crescimento homoepitaxial de filmes de diamante por CVD assistido por microonda usando diborano como fonte de dopagem. O controle de resistividade do filme foi efetuada variando a concentração de gás reactante. Okano et al [39] usou B_2O_3 como fonte de boro que foi dissolvido em metanol e diluído com acetona que foram também usados como fontes carbônicas. Zhang et al [41] obteve um filme de diamante policristalino tipo-p através de CVD filamento quente, usando como fonte de dopagem o éster ciclo organo borato. Esta dopagem apresenta algumas vantagens como baixa toxicidade, compatibilidade com fonte de carbono, boa vaporização e propriedades de transporte, sendo também facilmente disponível.

Provavelmente o melhor resultado obtido na dopagem de diamantes policristalinos com boro foi conseguido no Japão. Pesquisadores da Universidade de Tokai [43] propuseram uma dopagem durante o processo de crescimento por HFCVD através da introdução de trióxido de boro na mistura álcool metílico (CH_3OH) e acetona ($(CH_3)_2CO$).

Os filmes de diamante dopado com trióxido de boro foram crescidos por deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente- HFCVD. Esta técnica consiste na injeção de uma mistura gasosa, que possa ser dissociada em seus radicais de hidrocarbonetos.

Devido a facilidade no controle da dopagem, neste trabalho foram crescidos filmes de diamante, com utilização do trióxido de boro como elemento dopante, de forma concomitante ao crescimento para torná-lo um semicondutor tipo p.

O principal incoveniente da utilização do boro como dopante é a alta energia de ativação deste elemento quando na rede do diamante, fazendo com que a eficiência na geração de lacunas na banda de valência seja reduzida. Tem-se procurado várias tentativas para solução deste incoveniente como dopagem conjunta com nitrogênio e introdução de titânio no processo [44].

Bibliografia

[01] - J.C.Angus, W.Yaxim and S.Mahendra, "Metastable growth of diamond and diamond-like phases", Annu.Rev.Materials Sci., vol 21, pag 221-248, (1991).

[02] - Diamond Films. Evaluating the technology and opportunities. Technical Insights Inc., Englewood/Fort Lee, N.J.,(1989).

[03] - M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka, "Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma", Journal of Crystal Growth, vol 62, pag 642-641, (1983).

[04] - W.G.Eversole, "Synthesis of diamond", U.S.Patent 3.030.187 and 3.003.188, (1962).

[05] - K.E.Spear, "Diamond ceramic coating of future", Journal Am. Ceramic Society, vol 72(2), pag 171-191, (1989).

[06] - S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka, "Vapor deposition of diamond particles from methane", Jpn. Journal of Appl. Physics, vol 21(4), L183-L185, (1982).

[07] - J.C.Angus, H.A.Will and W.S.Stanko. "Growth of diamond seed crystals by vapor deposition". Journal Apllied Physics vol.39, pag 2915-2922 (1968).

[08] - B.V.Deryagin, D.V.Fedseev, B.V.Spitsyn, D.V.Lukyanovich, B.V.Ryabov and A.V.Lavrentev. "Filamentary diamond crystals". Journal Crystal Growth, vol 2, pag 380-384, (1968).

[09] - F.Zhang, N.Zhang, E.Xie, B.Yang, Y.Yang, G.Chen and X.Jiang; "Electrical properties of boron-doped-polycrystalline diamond films"; Thin Solid Films, vol 216, pag 279-282, (1992).

[10] - Y.Matsui, S.Matsumoto and N.Setaka, "TEM electronic energy loss spectroscopy study of the diamond particles prepared by the chemical vapour deposition from methane", Journal of Materials Sci. Letters vol 2, pg. 582-584 (1983).

[11] - R.Ramesham, T.Roppel, C.Ellis and B.H.Loo; "Electrical characterization of undoped and boron-doped polycrystalline diamond thin films"; Journal of the Electrochemical Society, vol 138(10), pag.2981-2984,(1991).

[12] - K.Tamaki, Y.Watanabe, Y.Nakamura and S.Hirayama, "Nucleation of diamond particles by hot filament chemical vapour deposition", Thin Solid Films, vol 236, pag 115-119, (1993).

[13] - V.J.T.Airoldi, C.R.Rodrigues, M.Fukui and V.Baranauskas, "Characterization of diamond films deposited by hot-filament CVD using CF as doping gas by Raman Spectroscopy, FTIR Spectroscopy and Atomic Force Microscopy", SPIE, Diamond Optics V, vol 1759, pag 87-96, (1992).

[14] - Evaldo J.Corat, "Técnicas opticas não lineares de diagnóstico aplicadas ao estudo de crescimento de filmes de diamante", Tese de doutorado, ITA-Campo Montenegro,(1993).

[15] - D.B.Oakes, J.E.Butler, K.A.Snail, W.A.Carrington and L.M.Hanssen, "Diamond sysnthesis in oxygen-acetylene flames: Inhomogeneities and the effects of hydrogen addition", Journal Applied Physics, vol 69(4), pag 2602-2609, (1991).

[16] - M.Werner, V.Schlichting and E.Obermeier, "Thermistor based on doped polycrystalline diamond thin films", Diamond and Related Materials, pag 669-672, (1992).

[17] - I.M.Buckley, Golder and A.T.Collins, "Active electronic applications for diamond", Diamond and Related Materials, vol 1, pag 1083-1101, (1992).

[18] - K.Miyata, D.Dreifus and K.Kobashi, "Metal-intrinsic semiconductor strutures using polucrystalline diamond films", Appl. Phys.Letters., vol 60(4), pag 480-482, (1992).

[19] - Y.Gurbuz, W.Kang, J.Davidson, D.Wur and D.V.Kerns, "Thin film diamond chemical sensors", Electrochemical Society Procs.,vol 95(4), pag 595-600, (1995).

[20] - D.Wur and J.Davidson, "Piezoresistivity of polycrystalline diamond films", MRS Fall Meeting,(1992).

[21] - M.Werner, K.Holzner, O.Dorsch, E.Obermeier, R.Harper, C.Johnson, P.Chalker and I.Buckley, "Piezoresistive effect of boron doped diamond thin films", Diamond and Related Materials, vol 2, pag 1096-1099, (1993).

[22] - M.Aslam, I.Taher, A.Masood, M.Tamor and T.Potter, "Piezoresitivity in vapor-deposited diamond films", Applied Physics Letters, vol 60(23), pag 2923-2925, (1992).

[23] - D.Wur, J.Davidson, W.Kang and C.Beetz, "Diamond for high temperature pressure sensor", Electrochemical Society Procs., vol 95(4), pag 631-635, (1995).

[24] - E.P.Wigner, Journal Applied Physics, vol 17, pag 858, (1946).

[25] - N.Bohr, Kgl.Danske Vid.Selsk., Matt.-Fys.Medd., vol 18(8), (1948).

[26] - R.Ohl, Bell Syst. Tech. Journal, vol 31, pag 104, (1952).

[27] - W.D.Cussins, Proc.Phys. Soc. London, B68, pag 213, (1955).

[28] - M.M.Bredov, V.A.Lepilir, J.B.Setestakov and A.L.Shakh-Budagov, Sov.Physics-Sol.State 3, pag 195, (1961).

[29] - W.Shockley, U.S.Patent n°. 2.787.564 (1957).

[30] - J.W.Moyer, U.S.Patent n°. 2.842.466 (1958).

[31] - R.Ohl, U.S.Patent n°. 2.750.541 (1956).

[32] - V.S.Vavilov, M.Guseva, E.Konorova, V.Krasnopevtsev, V.Sergienko and V.Tutov, Sov.Phys.Solid State, vol 8, pag 1560, (1966).

[33] - Y.Matsui and M.Sahara; "Chemical kinetic analysis on the growth mechanism of diamondlike from a CHOH-H mixture"; Jpn. Journal Applied Physics, vol 6. n.28, pag 1023-1029, (1989).

[34] - J.F.Prins,"Ion implantation and diamond: some recent results on growth and doping", Thin Solid Films, vol 212, n.1-2, pag 11-18, (1992).

[35] - S.Prawer, C.Saguy and R.Kalish, "Can n-type doping of diamond be achieved by Li or Na ion implantation", Appl.Phys.lett. vol.63(18), pag 2502-2504), (1993).

[36] - R.Kalish, C.Uzan-Sagrey, A.Samoiloff, R.Locker and P.Koidl, "Doping of polycrystalline diamond by boron ion implantation", Appl.Phys.Lett., vol 64(19), pag 2532-2534, (1994).

[37] - Y.Mori, M.Deguchi, T.Okada, A.Hatta, T.Ito, T.Hirao, T.Sasaki and A.Hiraki, "Eletrical properties of boron-implanted homoepitaxial diamond films", Jpn. Journal Appl. Phys., vol 32, L601-L603, (1993).

[38] - J.A.Von Windheim, V.Venkatesan, D.M.Malta and K.Das, "Electrical characterization of semiconducting diamond thin films and single crystals", vol 22 (4), pag 391-398, (1993).

[39] - J.E.Graebner; "Measurement techniques and results for thermal conductivity of CVD diamond"; Proc. vol 95-4 Proceedings of the Fourth International Symposium on Diamond Materials; (1995).

[40] - Y.Hirose and Y.Terasawa, "Synthesis of diamond thin films by thermal CVD using organic compounds", Jpn. Journal Appl. Phys., vol 25(6), L519-L521, (1968).

[41] - X.K.Zhang, J.G.Guo, R.Wang, G.M.Chen, W.K.Zhou and S.Yu, "P-type doping of diamond films with a novel organoboron source", Applied Physics, vol 56, pag 425-428, (1993).

[42] - N.Fujimori, H.Nakahata and T.Imai, "Properties of boron-doped epitaxial diamond films", Jpn. J.Appl. Phys., vol 29(5), pag 824-827, (1990).

[43] - K. Okano, Y. Akiba, T. Kurosi, M. Iida and T. Nakamura, "Synthesis of B-doped diamond films", Journal of Crystal Growth, 99 (1990).

[44] - B.V.Spitsyn, A.E.Alexenko, G.A.Sokolina and V.A.Laptev, "Some peculiarities of doping by boron and electrical conductivity of diamond synthesized under low and ultra-high pressures", New Diamond Science and Technology, MRS, Int. Conf. Proc., pag 909-916, (1991).

Capítulo 3

Síntese do filme de diamante

3.1 - Procedimento Experimental

Os substratos usados para deposição dos filmes de diamante foram lâminas de silício monocristalino de orientação < 100 >, espessura: 485 ± 14 μm, dopado tipo N com fósforo apresentando resistividade de 4-11 Ω.cm. Os substratos, de acabamento superficial especular em uma das faces, sofreram um tratamento de limpeza com álcool e acetona em ultra-som[01] e posterior polimento com pasta de diamante de 6 μm, provocando o aparecimento de ranhuras com o objetivo de favorecer a nucleação. As dimensões do substrato são aproximadamente 8 x 15 mm.

A escolha pelo Si com orientação <100> se deve a maior densidade de nucleação e aderência propiciado por este tipo de substrato [02].

A figura 3.1 mostra o esquema da montagem experimental utilizado. A câmara utilizada para a deposição, consiste de um tubo de quartzo de 100 mm de diâmetro interno e 300 mm de extensão, com entrada dos gases na parte superior do reator através de um tubo de cobre. A montagem compreende ainda porta substrato, passantes para: alimentação do filamento, termopar para medida da temperatura do substrato e despressurização do reator.

A dissociação dos gases[03] ocorre devido a passagem do gás por um filamento de tungstênio[04,05] de 0,254 mm de diâmetro enrolado em forma helicoidal, aquecido a 2200°C, o que proporciona um maior rendimento com relação a área de aquecimento do substrato e também à dissociação do gás. O substrato foi posicionado a 3 mm abaixo do filamento sobre um porta substrato de cerâmica.

O filamento é mantido a uma temperatura em torno de 2200°C, o que mantém o substrato de silício a 700°C através da irradiação térmica. A temperatura do substrato foi monitorada com um termopar em contato com o substrato enquanto a temperatura do filamento foi medida por um pirômetro óptico.

A pressão dentro do reator foi monitorada através de monovacuômetro, e a medida do fluxo reagente foi feita com um fluxímetro convencional, previamente calibrado para o gás nas pressões e temperaturas utilizadas.

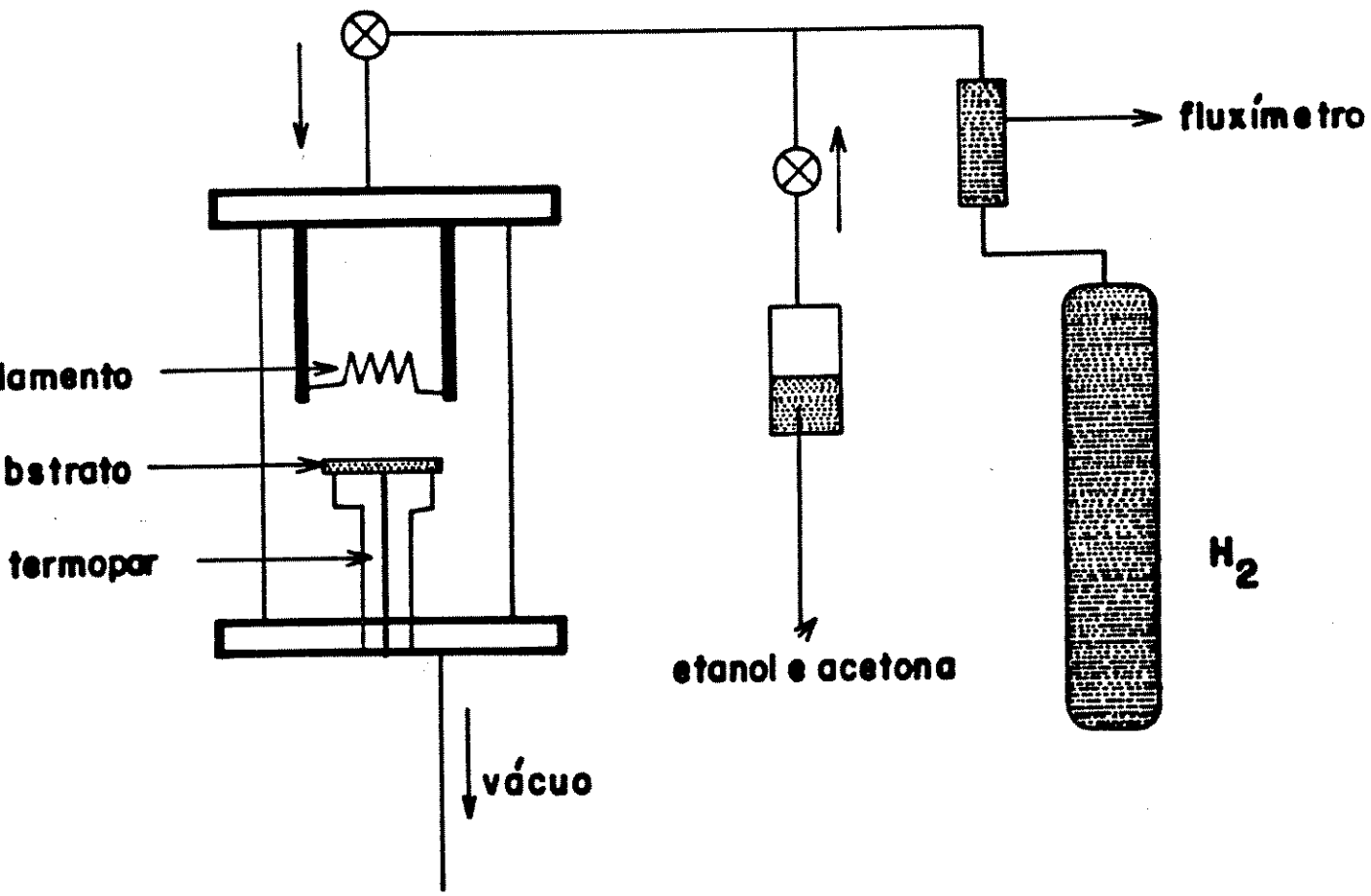


Figura 3.1 - Esquema do equipamento

O crescimento de filmes de diamante dopado foram efetuados em duas etapas:

A) - estabelecimento dos melhores parâmetros de crescimento utilizando substrato de silício com vapor etanol/acetona como fonte orgânica.
B) - crescimento de filmes dopados variando as concentrações de trióxido de boro diluído na mistura líquida orgânica

3.2 - Estabelecimento dos parâmetros de crescimento

Devido as dificuldades na determinação das condições de crescimento de filmes de diamante, foi aplicado o método estatístico de delineamento experimental[07], que se baseia no **planejamento experimental multifatorial**[10,11,12].

Este método possibilita a identificação das melhores condições de crescimento, a partir de avaliações como a influência da limpeza da amostra, limpeza do filamento, fluxo de massa do gás de arraste, pressão no interior do reator e temperatura da amostra[06].

Este planejamento experimental permite estimar a influência de muitas variáveis simultaneamente no comportamento de um objeto em estudo. Cada estudo, contém um grupo constituído de vários experimentos, onde cada uma das variáveis está presente em dois ou mais níveis. Os diversos fatores, em cada um dos níveis, são combinados de forma que as suas influências na resposta experimental possam ser separadas a posteriori. Esta abordagem experimental possibilita a verificação simultânea de hipóteses, e verificar se existem interações importantes entre os fatores estudados. Esta interação existe quando suas influências não podem ser determinadas isoladamente, pois a influência de um dado fator depende do nível em que o outro se encontra.

Neste trabalho foi empregado o projeto de experimento com fatores em dois níveis. A técnica utilizada para o planejamento experimental desta natureza é a utilização de arranjos ortogonais, introduzidos por Fisher[08,09] em 1920 para experimentos na agricultura. A ortogonalidade, permite que se isole a influência de cada fator através de técnicas de comparação de tratamentos, ou seja, neste experimento se impõe a aproximação linear da influência dos fatores na resposta. Cada intervalo de variação deve ser definido de forma cautelosa, pois desvios grosseiros desta aproximação podem comprometer o experimento.

A determinação do número de ensaios necessários corresponde ao números de graus de liberdade necessários para o cálculo da média, da influência de cada fator e de todas possíveis interações entre os fatores. No

caso de experimentos fatoriais com n fatores em dois níveis, o número total de experimentos(n_t) será de 2^n.

$$n_t = 2^n$$

Na prática, não observamos interações significativas entre três ou mais fatores, desta forma o uso do fatorial completo não se faz necessário. Se considerarmos, a priori, que interações entre três ou mais fatores são ruídos experimentais, poderemos reduzir o número de experimentos, realizando um experimento fatorial fracionado. Outra técnica de planejamento experimental é a blocagem dos experimentos. Este arranjo foi utilizado, já que não foi possível a aleatorização total dos experimentos. Neste caso efetuou-se a aleatorização dentro de cada bloco. A blocagem atua de forma a separar o experimento em partes distintas, efetuando a análise da influência dos fatores por bloco, permitindo ainda a comparação entre os blocos.

Neste trabalho foram avaliados os seguintes fatores de controle:

bloco-sequência experimental..B
temperatura na amostra.....T
pressão no interior do reator.....P
limpeza da amostra.....L_a
fluxo de massa do gás.....F
limpeza do filamento.....L_f

Como o nível de fracionamento de um experimento fatorial é controlado pela resolução do experimento, neste trabalho o fracionamento do plano experimental foi obtido tomando-se apenas um dos níveis da interação dos 5 fatores, não existindo portanto, condição de discriminação da influência desta interação. Desta forma, determinou-se a execução de uma série de 16 experimentos programados divididos em 4 blocos. Ressaltamos que este plano experimental tem como objetivo a análise da influência dos fatores na média das variáveis resposta. A análise da influência de fatores na variabilidade das variáveis resposta não foi efetuada, mas acreditamos que pode ser relevante em um processo de fabricação. Cada experimento teve 3 horas de duração.

Para determinarmos os melhores parâmetros de crescimento de filmes de diamante cada um dos fatores foi submetido a duas condições fixas de controle conforme a Tabela 3.1.

A indicação "com" no fator **limpeza da amostra(**tabela 3.1), corresponde ao tratamento dado à amostra após o polimento, que consiste na aplicação de ultrassom por 1 minuto estando a amostra submersa em tricloroetileno, sendo posteriormente lavada com ácido fluorídrico 10% e com água deionizada. Caso contrário implica que a amostra não foi submetida a qualquer tipo de limpeza após o polimento.

Tabela 3.1 - Condições de processo dos experimentos

	rodada	P Torr	L_a	F sccm	T °C	L_f
BLOCO 1	1	60	-	200	700	com
	2	60	-	100	500	-
	3	120	com	100	700	-
	4	120	com	200	500	com
BLOCO 2	1	120	-	100	700	com
	2	120	-	200	500	-
	3	60	com	200	700	-
	4	60	com	100	500	com
BLOCO 3	1	120	-	200	700	-
	2	60	com	100	700	com
	3	120	-	100	500	com
	4	60	com	200	500	-
BLOCO 4	1	120	com	100	500	-
	2	60	-	100	700	-
	3	60	-	200	500	com
	4	120	com	200	700	com

A indicação "com" no fator **limpeza do filamento** corresponde ao tratamento de limpeza efetuado no filamento com tricloroetileno como desengraxante e água deionizada. Caso contrário indica que o filamento não foi submetido a qualquer tipo de limpeza.

A utilização do planejamento experimental algumas vezes esbarra na dificuldade de se obter resultados numéricos para a variável resposta. Tipicamente estes casos ocorrem quando o processo de medida envolve conceitos ou simples comparações. Quando os conceitos ou padrões de comparação podem ser ordenados em uma escala os resultados podem ser analisados como categorias ordenadas. O resultado do experimento é avaliado através da comparação entre a quantidade de categorias boas obtidas com um dado fator no nível 1 e a quantidade de categorias boas obtidas com o fator no nível 2.

Neste trabalho, a qualidade dos filmes sintetizados foi baseada nas observações feitas através da microscopia optica e como critério de avaliação utilizamos: (a) o crescimento de diamante, (b) surgimento de sujeira. O procedimento de análise utilizados foi a divisão das características observadas em categorias ordenadas, conforme mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Critério de avaliação da qualidade dos filmes sintetizados

	Classificação categórica ordenada			
Crescimento de diamante	(I) não houve crescimento	(II) pouco crescimento	(III) médio crescimento	(IV) muito crescimento
Surgimento de sujeira	(I) não houve crescimento	(II) pouco crescimento	(III) médio crescimento	(IV) muito crescimento

A estimativa do resíduo(erro) fica bastante prejudicada neste tipo de análise, pois um número pequeno de categorias é utilizado, compondo um pequeno conjunto discreto de valores possíveis. No entanto, pode-se considerar que o erro total do experimento terá a ordem de grandeza de uma unidade de decisão. No caso de um experimento com quatro categorias ordenadas, como aplicada neste trabalho, considera-se que o erro será de 1/4, ou seja, os pontos das curvas de densidade acumulada de um dado fator em níveis distintos que estiverem separadas de 0.25, não apresentam diferenças significativas.

Segundo esta classificação foram obtidos os seguintes resultados conforme tabela 3.3, sendo cada amostra, avaliadas em duas regiões distintas: abaixo do filamento(região A) e a região restante (região B).

Tabela 3.3 - Classificação dos resultados segundo dados obtidos pela microscopia óptica

		Crescimento		Sujeira	
item	bloco	região A	região B	região A	região B
1	1	IV	II	I	II
2	1	II	I	IV	IV
3	1	II	I	IV	IV
4	1	III	I	I	II
5	2	II	I	IV	IV
6	2	III	II	III	IV
7	2	III	I	IV	II
8	2	II	I	IV	IV
9	3	IV	III	III	II
10	3	I	I	IV	IV
11	3	III	I	I	III
12	3	II	I	IV	IV
13	4	III	I	I	IV
14	4	II	I	IV	IV
15	4	II	I	IV	IV
16	4	IV	III	II	II

Para a elaboração do gráfico através das tabelas 3.1 e 3.3, efetuamos uma contagem do número de eventos e sua respectiva classificação, considerando:

Critério de avalição: Crescimento de diamante

Condição do processo a ser avaliado: Pressão

Tabela 3.4 - Número de eventos ocorridos conforme quantidade de diamante crescido.

	Classificação			
	I	II	III	IV
P(60 Torr)	1	5	1	1
P (120 Torr)	0	2	4	2

Tabela 3.5 - Densidade acumulada considerando número de eventos ocorridos na condição do processo avaliado.

	Classificação			
	I	II	III	IV
P(60 Torr)	1/8	6/8	7/8	8/8
P (120 Torr)	0	2/8	6/8	8/8

Da mesma forma, todos os fatores considerados seguiram a mesma metodologia para obtenção dos gráficos para análise de avaliação do comportamento dos mesmos.

A figura 3.2 mostra que sob o critério de avaliação de crescimento de diamante abaixo do filamento, a condição do processo com pressão de 120 Torr apresentou maior número de amostras de filmes com classificação - muito crescimento. Segundo este critério estamos buscando a curva com menor área sob a mesma, que representa maior quantidade de amostras com classificação (IV).

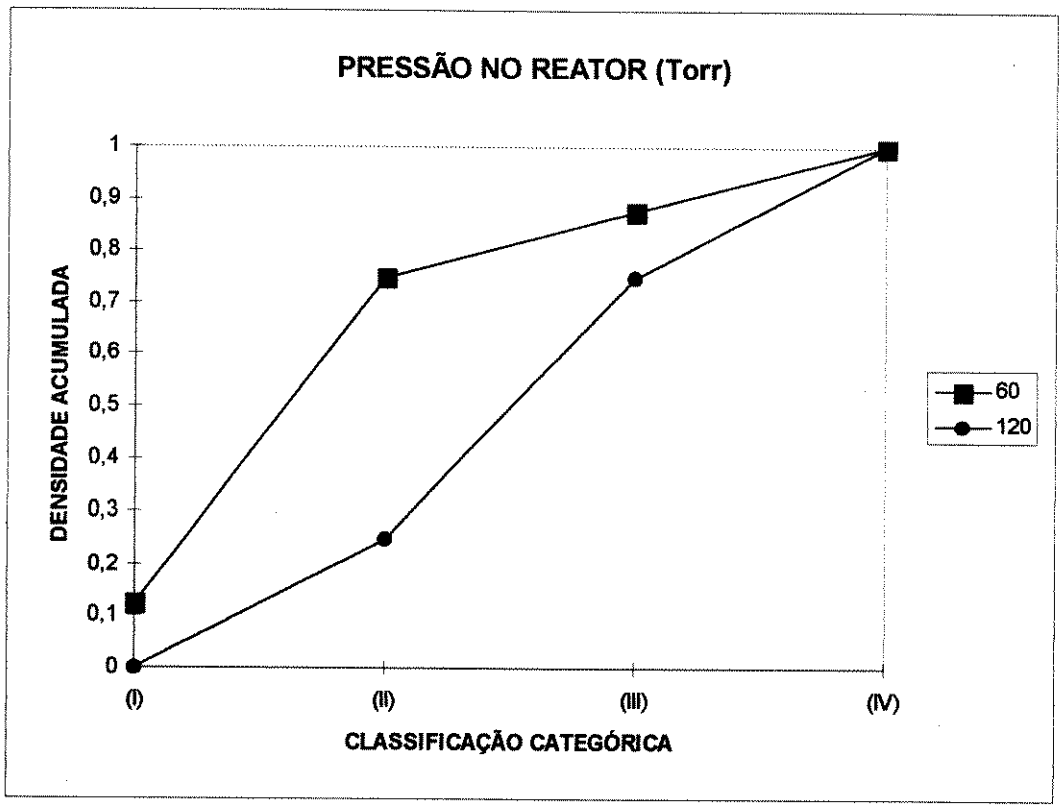


Figura 3.2 - Influência da pressão na qualidade do crescimento do diamante.

Através das figuras 3.3, 3.4 e 3.5 verificamos que os fatores: bloco (dias que foram efetuados os experimentos), limpeza da amostra e limpeza do filamento não influenciaram de forma significativa na qualidade dos filmes de diamante quando analizados a nível de microscopia optica. A área abaixo das curvas não apresenta variação significativa.

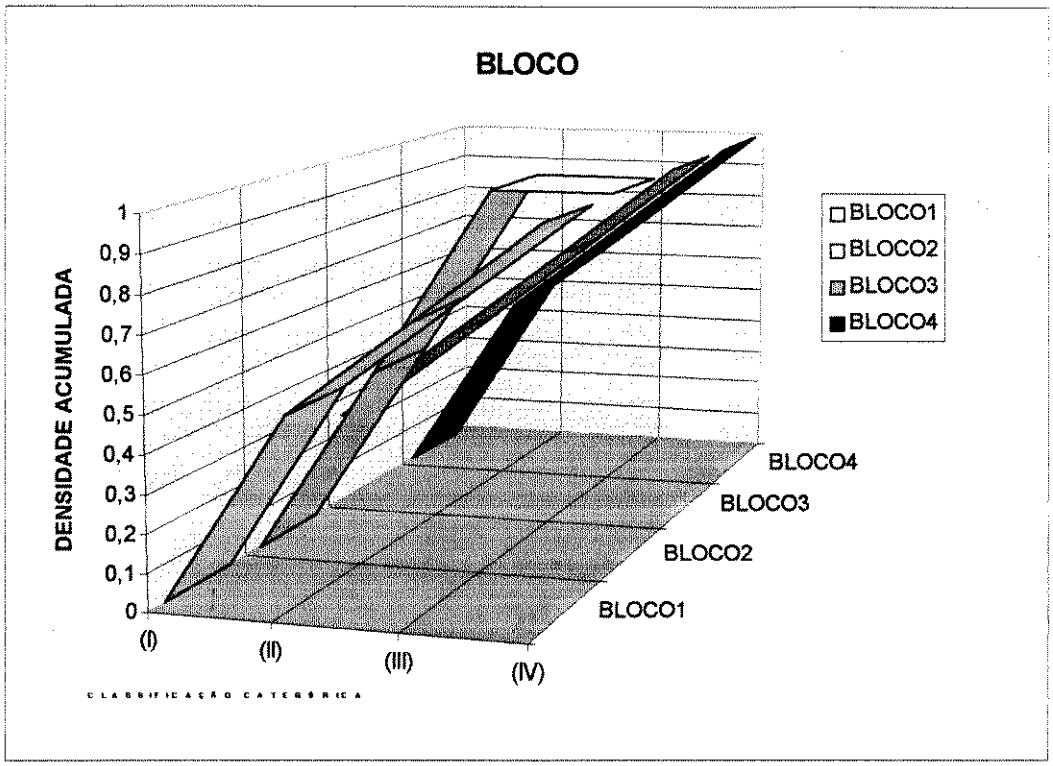


Figura 3.3 - Influência do dia em foram realizados os experimentos na qualidade do crescimento do diamante.

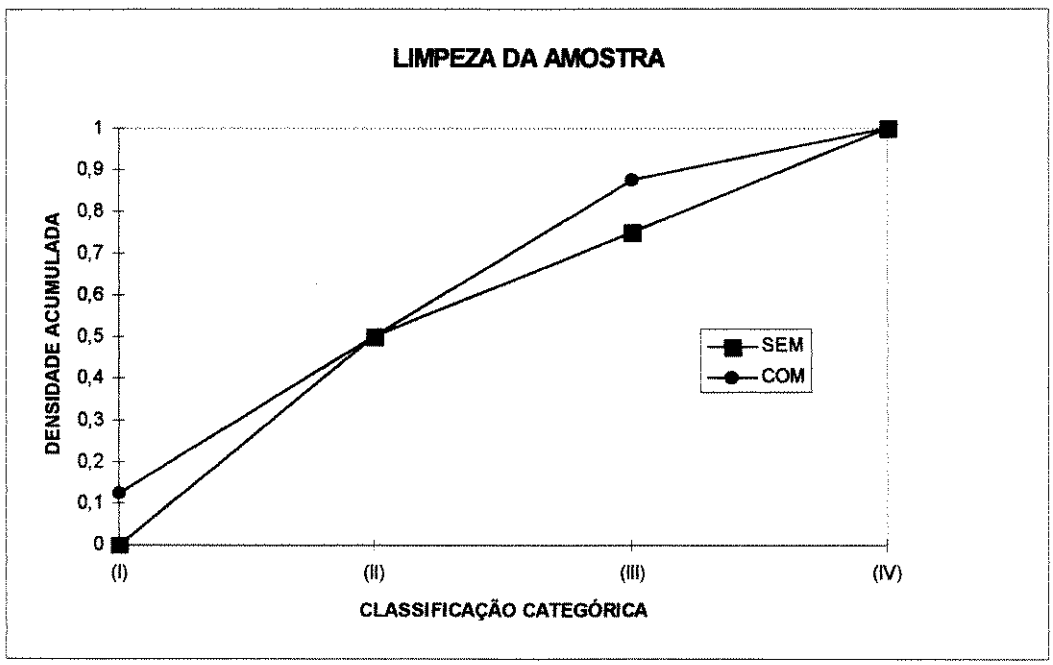


Figura 3.4 - Influência da limpeza da amostra na qualidade do crescimento do diamante.

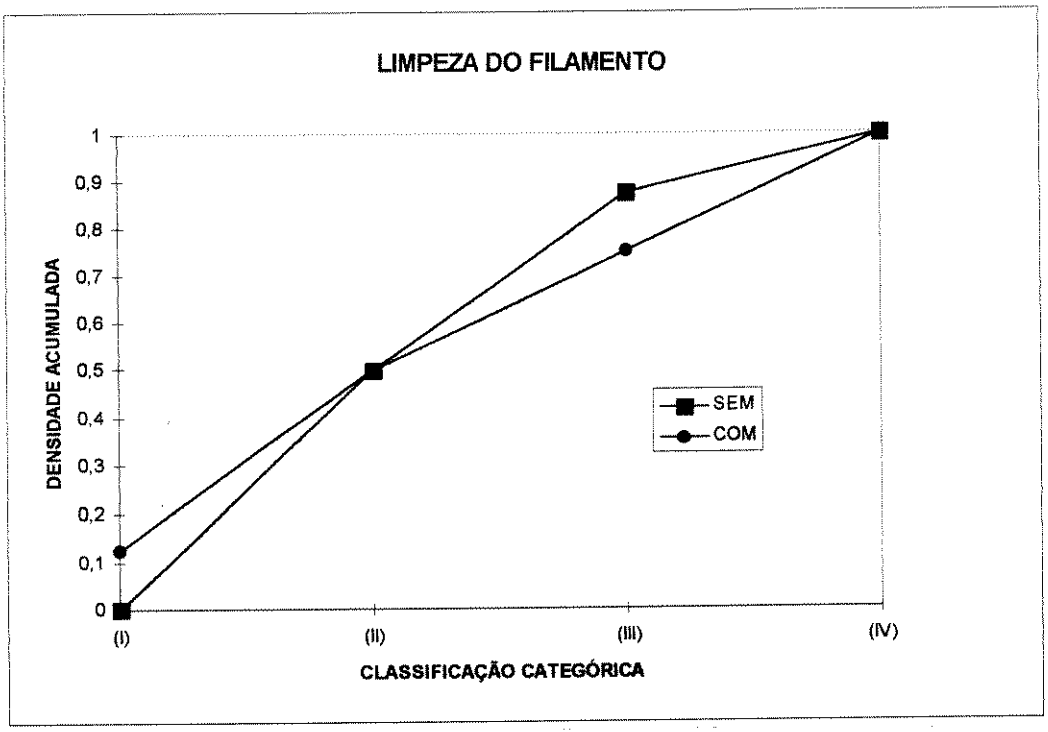


Figura 3.5 - Influência da limpeza do filamento na qualidade do crescimento do diamante.

No entanto os fatores: pressão no reator, fluxo de massa e temperatura da amostra apresentam grande significância na qualidade dos filmes. As figuras 3.2, 3.6 e 3.7 representam graficamente este comportamento. A análise das interações pressão x temperatura(figura 3.11) e fluxo x temperatura(figura 3.12) mostram que estas interações são significativas e que portanto, estes fatores não podem ser analisados separadamente.

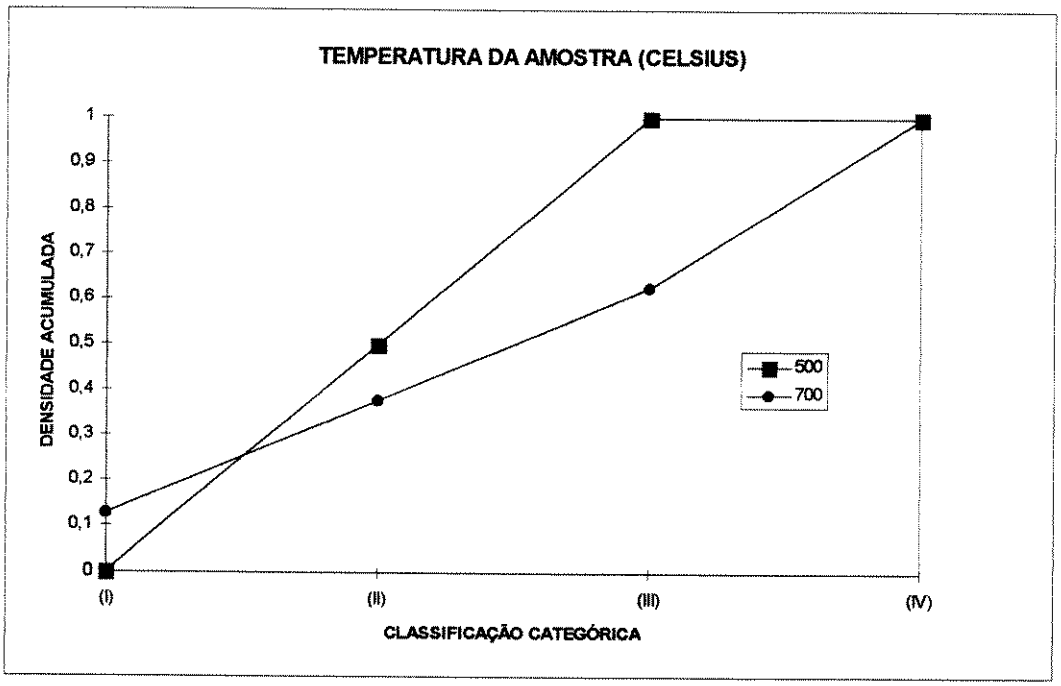


Figura 3.6 - Influência da temperatura na qualidade do crescimento do diamante.

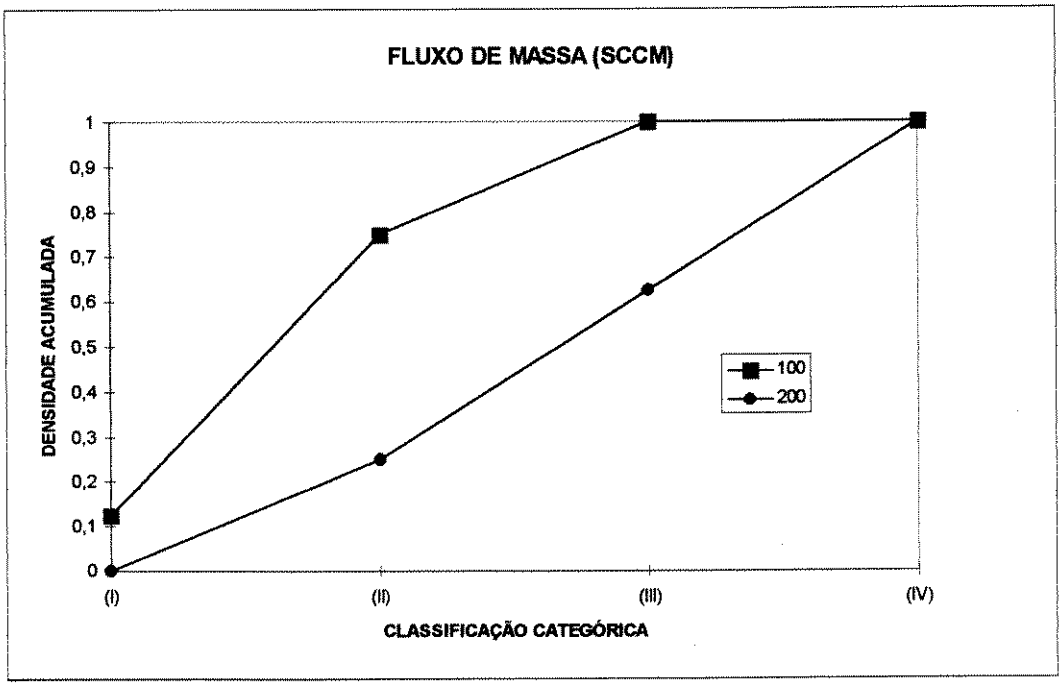


Figura 3.7 - Influência do fluxo de gas na qualidade do crescimento do diamante.

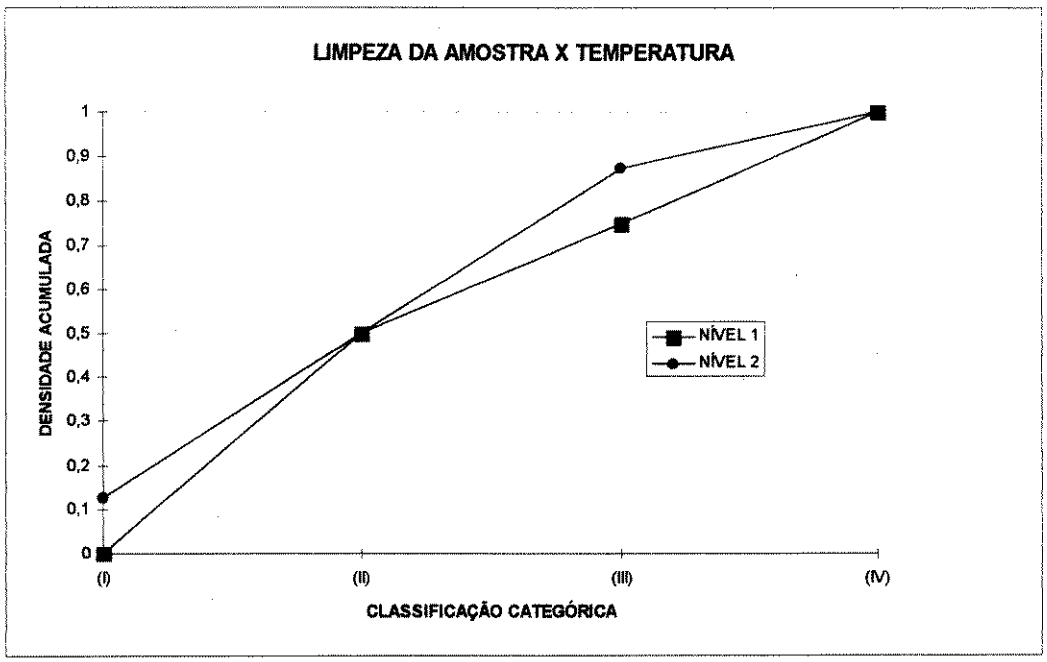


Figura 3.8 - Influência da interação limpeza da amostra x temperatura do substrato na qualidade do crescimento do diamante.

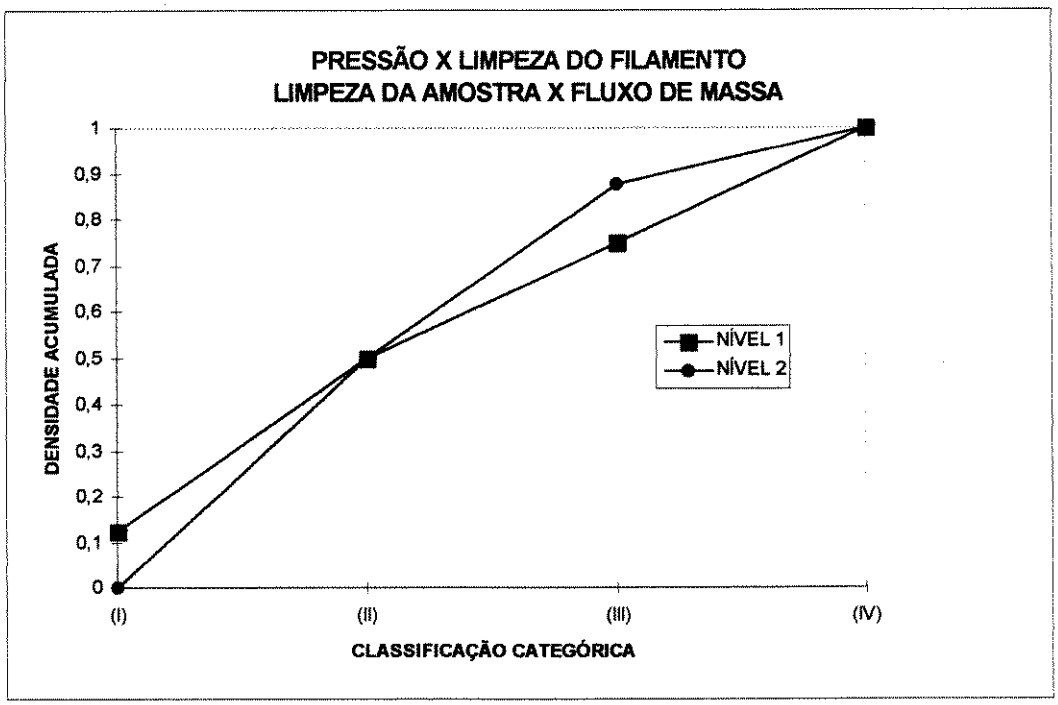


Figura 3.9 - Influência da interação pressão x limpeza do filamento e limpeza da amostra x fluxo de gás na qualidade do crescimento do diamante.

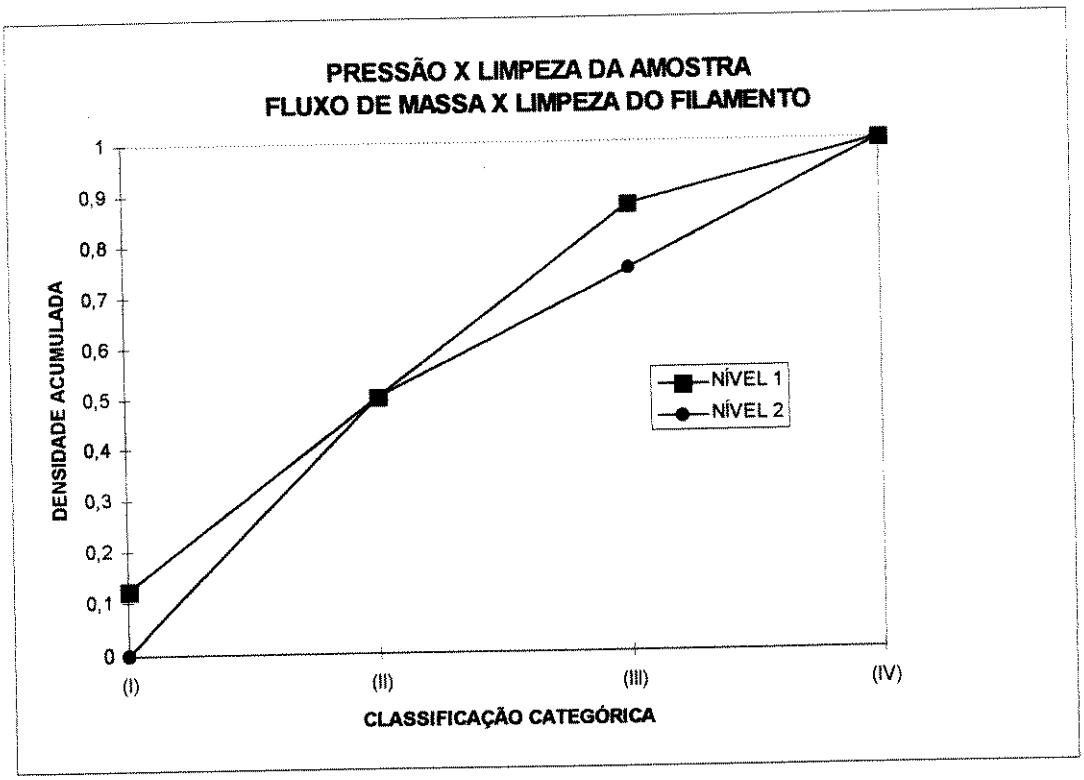


Figura 3.10 - Influência da interação pressão x limpeza da amostra e fluxo de gás x limpeza do filamento na qualidade do crescimento do diamante.

As figura 3.8, 3.9 e 3.10 mostram que as interações apresentadas não influenciam de forma significativa na morfologia dos filmes crescidos. Não foi possível detectar variação no comportamento das curvas representativas das interações desses fatores. No entanto, a influência da pressão com a temperatura do substrato (figura 3.11) e fluxo do gás com a temperatura do substrato (figura 3.12) apresentam comportamento claro sobre a influência desses fatores na qualidade dos filmes de diamante. As figuras 3.11 e 3.12 mostram que as interações consideradas por elas são importantes no crescimento, mas não indicam os melhores níveis a serem considerados, já que as interações podem ser geradas de várias formas.

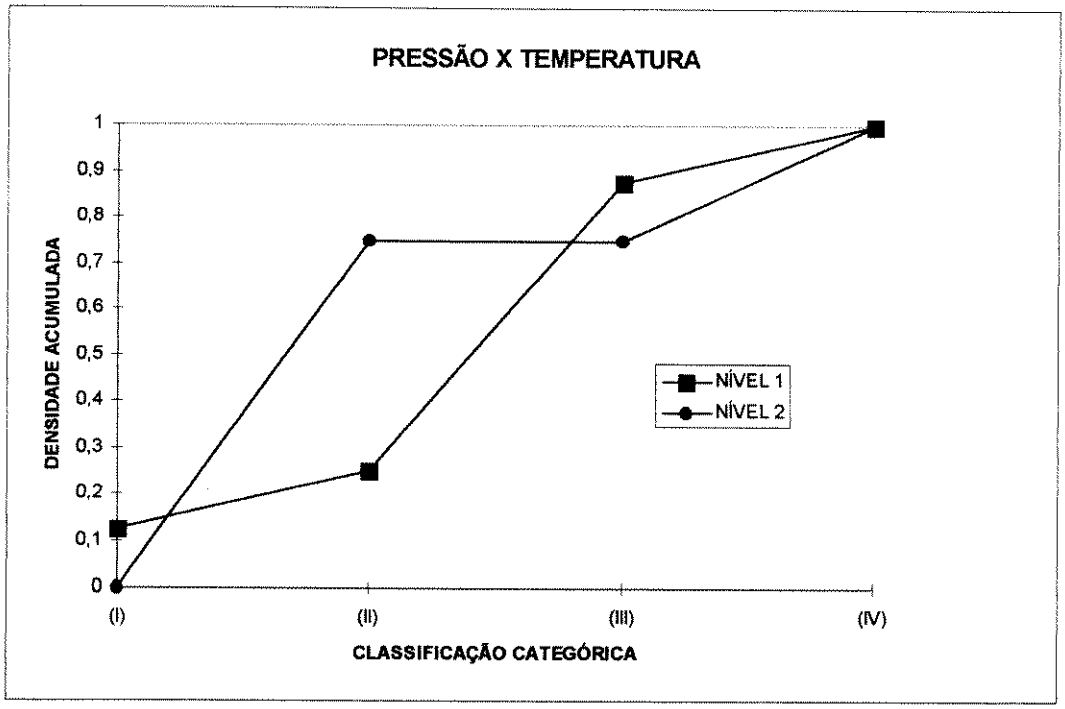


Figura 3.11 - Influência da interação pressão x temperatura do substrato na qualidade do crescimento do diamante.

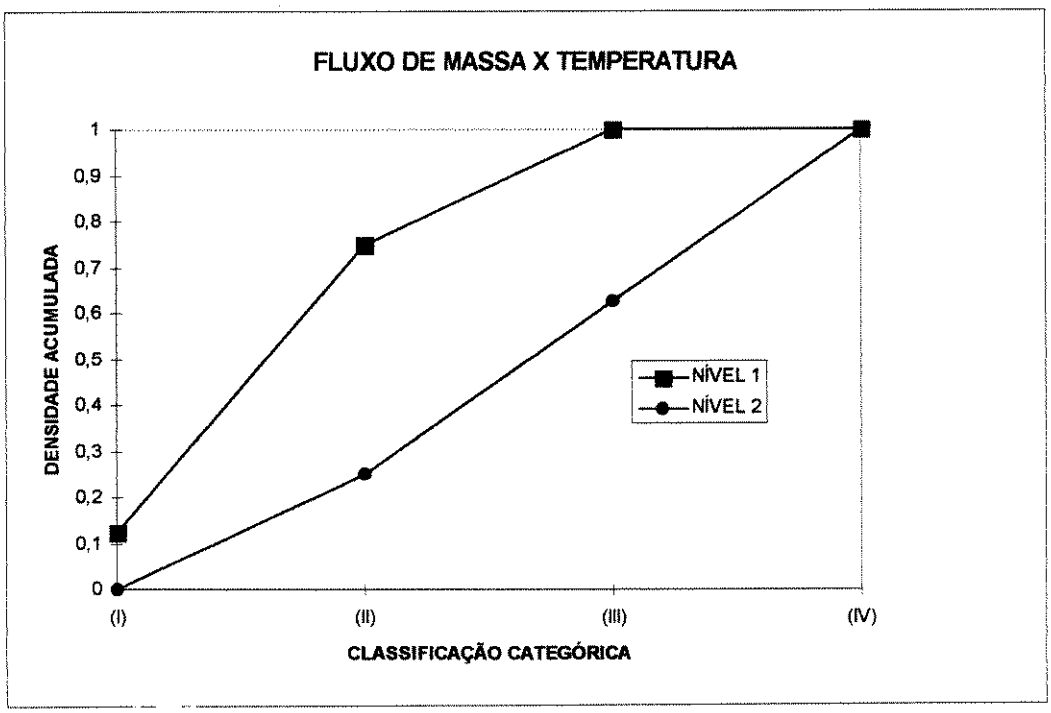


Figura 3.12 - Influência da interação fluxo do gás x temperatura do substrato na qualidade do crescimento do diamante.

Uma vez identificado as interações entre os fatores do processo que agem de forma significativa no crescimento dos filmes de diamante, efetuamos uma análise detalhada destas interações. Os resultados sobre a qualidade dos filmes de diamante relativos a morfologia e granulometria encontrados neste trabalho podem ser comparados aos obtidos por Harris et al [08] que estudaram o efeito da pressão e temperatura sobre a qualidade dos filmes de diamante.

Identificando-se na tabela de resultados as quatro combinações possíveis entre os fatores que interagem, para cada um dos casos, os resultados foram representados de forma gráfica para permitir a visualização das melhores combinações de níveis dos fatores.

A definição das melhores condições de crescimento depende da aplicação específica que se atribuirá ao filme. Neste trabalho procuramos inicialmente filmes que apresentem recobrimento majoritário do substrato com cristais de diamante. Através das figuras 3.13 e 3.14 podemos concluir que as melhores condições para obtenção de filmes com muito crescimento de grãos de diamante são encontradas quando trabalhamos a pressão de 120 Torr, temperatura do substrato de 700°C e fluxo do gás de 200 sccm.

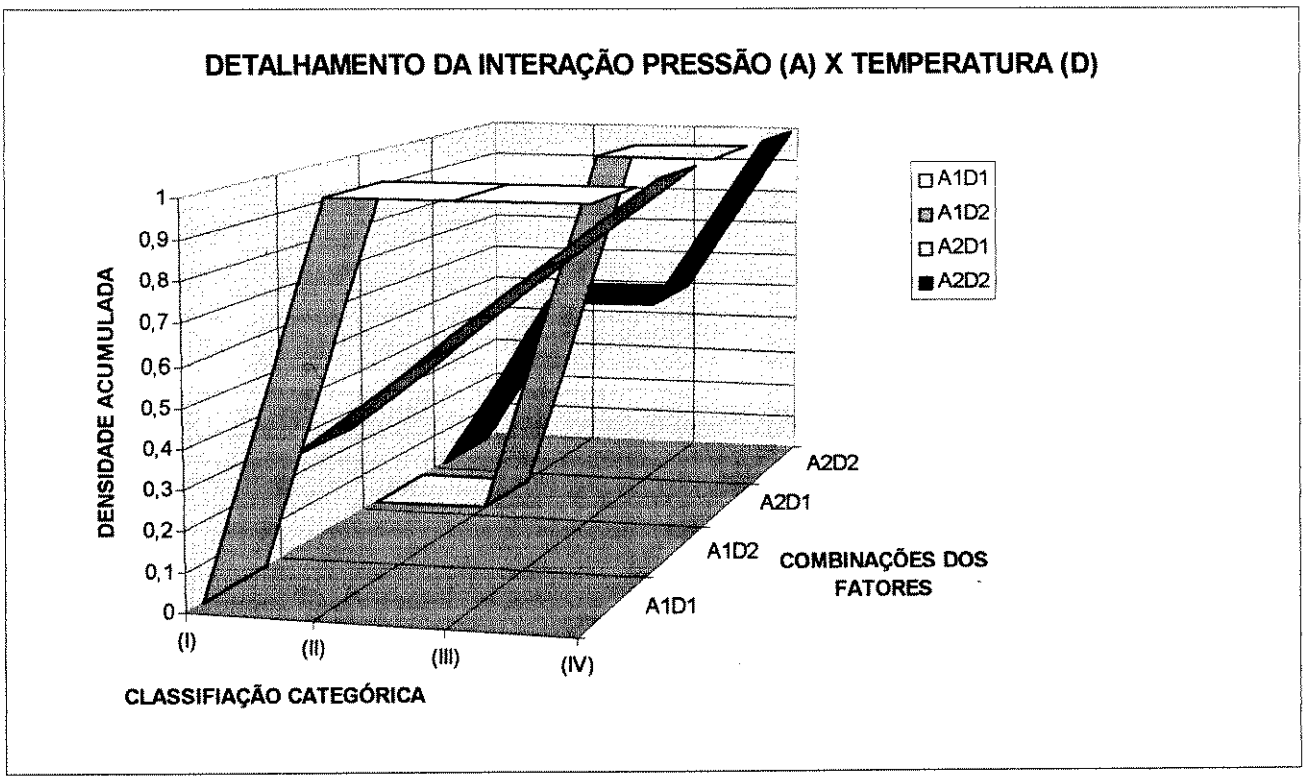


Figura 3.13 - Influência da pressão com temperatura do substrato na qualidade do crescimento do diamante. A1D1 = Pressão 60 Torr,Temperatura 500°C; A1D2=Pressão 60 Torr, Temperatura 700°C; A2D1=Pressão 120 Torr, Temperatura 500°C; A2D2=Pressão 120 Torr, Temperatura 700°C.

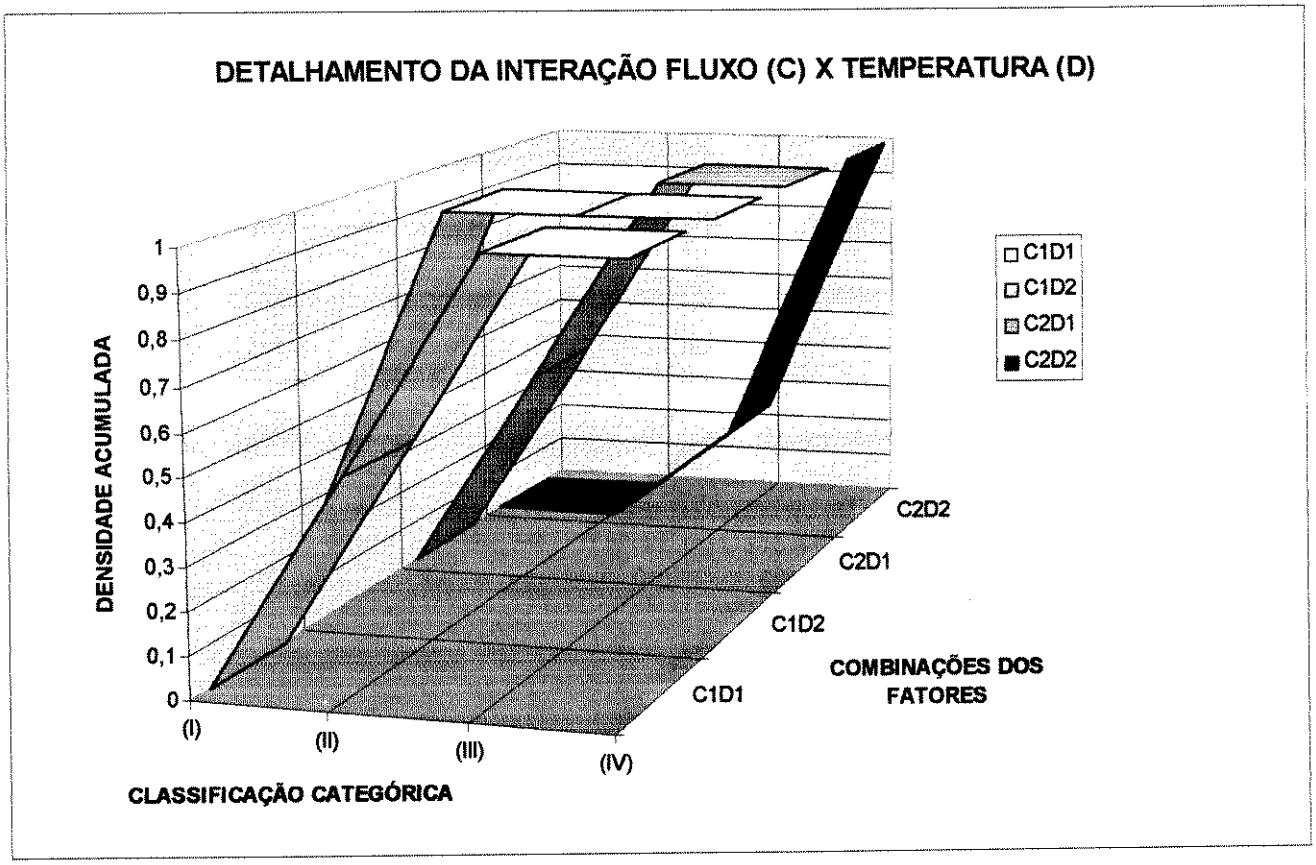


Figura 3.14 - Influência do fluxo do gás com temperatura do substrato na qualidade do crescimento do diamante. C1D1=Fluxo de gás 700 sccm,Temperatura 500°C; C1D2=Fluxo de gás 700 sccm,Temperatura 700°C; C2D1=Fluxo de gás 1500 sccm, Temperatura 500°C; C2D2=Fluxo de gás 1500 sccm, Temperatura 700°C.

Desta forma, concluímos através do método de delineamento experimental que os tipos de limpeza realizado tanto no substrato quanto no filamento de tungstênio não influenciaram de forma significativa a morfologia dos filmes crescidos. No entanto, os parâmetros da pressão, temperatura do substrato e fluxo do gás influenciam a qualidade dos filmes, sendo que as condições apresentadas na Tabela 3.6 mostraram os melhores resultados dentro da faixa analizada.

Tabela 3.6

Parâmetro de crescimento	variação
pressão no reator	120 Torr
temperatura do substrato	700°C
fluxo de hidrogênio	200 cm^3/min

3.3 - Crescimento de filmes dopados

Uma vez estabelecido os parâmetros de processo, conforme item anterior, realizamos os experimentos para crescimento de filmes dopados.

A dopagem dos filmes foi efetuada simultaneamente com o crescimento, dissolvendo-se o trióxido de boro na mistura de líquidos orgânicos empregada para o crescimento do diamante. Foram obtidos filmes com diferentes graus de dopagem variando a quantidade de boro contida no líquido orgânico, medida pela relação de Boro/Carbono. Esta relação representa a quantidade de átomos de Boro pela quantidade de átomos de Carbono na mistura orgânica. Para este trabalho utilizamos os filmes dopados cuja relação B/C foi variada de 1500 a 30000 ppm.

A concentração do dopante usado para a obtenção destes filmes pode ser percebido pela figura 3.15, onde temos a variação do número de átomos de boro na mistura constituída de etanol e acetona em função da relação B/C. Nota-se a partir desta figura, que em termos da concentração de boro, os filmes obtidos e utilizados para esta tese apresentam fator de variação igual a 20 entre o maior e menor grau de dopagem.

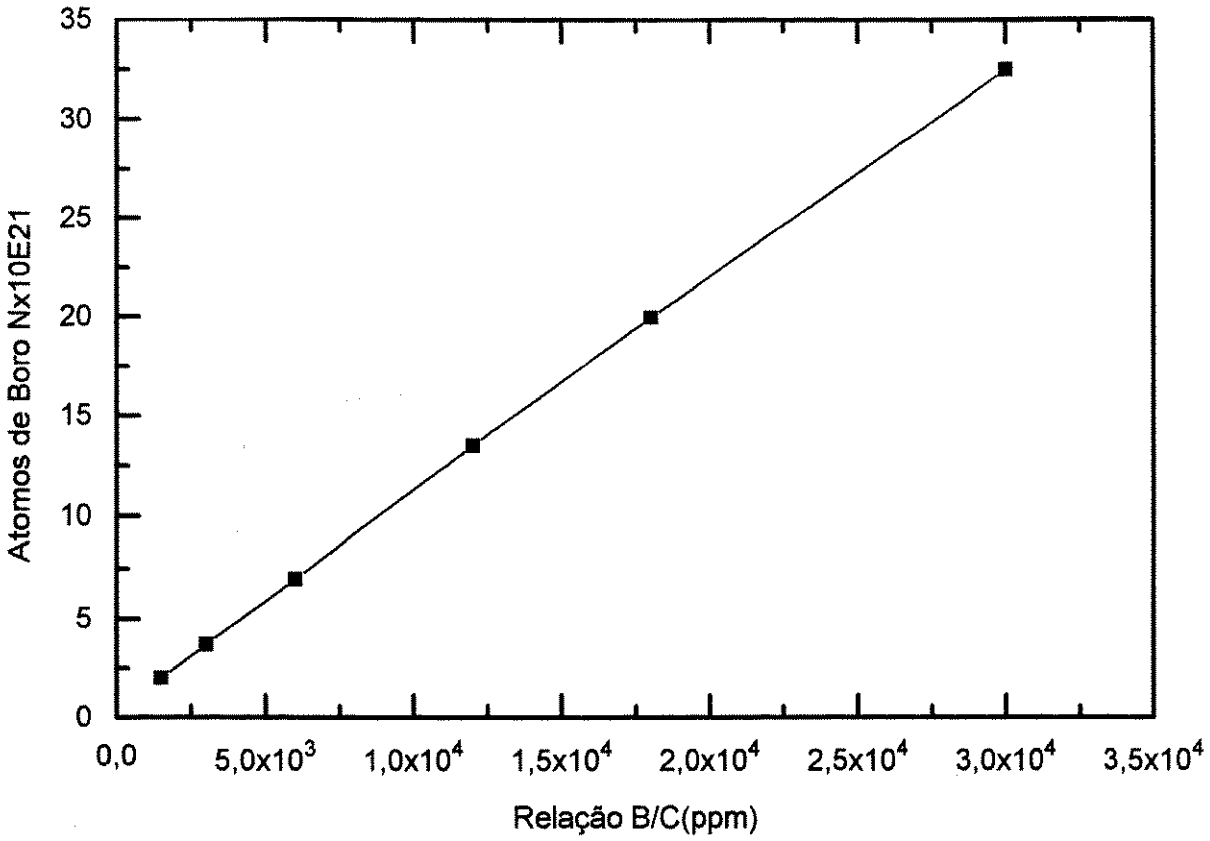


Figura 3.15 - Variação da quantidade de átomos de boro em função da relação B/C no líquido orgânico.

Para analisarmos as propriedades dos filmes crescidos, realizamos as caracterizações abaixo, cujos resultados são apresentados e discutidos no Capítulo 4.

a) Caracterização morfológica através da Microscopia Optica, Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura.

b) Caracterização química através da Espectroscopia Raman.

c) Caracterização elétrica através de medidas de Corrente x Tensão, e Resistividade x Temperatura.

Bibliografia

[01] - C. Tang and D.C.Ingram, "The effect of ultrasonic pre-treatment on nucleation density of chemical vapor deposition diamond",J.Appl.Physics. 78(9),pag 5745-5749, (1995).

[02] - C.F.M.Borges, S.Shelz, L.Martini and M.Moisan, "Effect of silicon substrate orientation on the nucleation and adhesion of CVD diamond films", Electrochemical Society Proceeding, vol 95(4), pag 136-141, (1995).

[03] - W.Piekarczyk and W.A.Yarbroyh, J.Cryst.Growth, 108, 583,(1991)

[04] - M.Sommer and F.W.Smith, "Effect of oxygen on filament activity in diamond chemical vapor deposition", J.Vac.Sci.Technol.A9(3), 1134-1139, (1991).

[05] - M.Sommer and F.W.Smith, "Activity of tungsten and rhenium filaments in CH_4/H_2 mixtures, importance for diamond CVD", J.Mater. Res., vol.5, (1990).

[06] - J.Stephen Harris, "Pressure and temperature effects on kinetics and quality of diamond films", J. Applied Physics, vol 75(10), pag 5026, (1994).

[07] - C.R.Teani, "Planejamento de experimento aplicado ao processo de fabricação de componentes", Tese de Mestrado, FEE/Unicamp, (1995).

[08] - Sir Ronald A.Fisher, "The design of experiments", Hafner Press, NY(1971).

[09] - Sir Ronald A.Fisher, "Statistical methods and scientific inference", Hafner Press, NY(1973).

[10] - George E.P.Box, "Statistics for experiments", JW&Sons, NY(1978).

[11] - Sidiney Addelman, Orthogonal main-effect plans", Aeronautical Research Laboratory, project 7071, (1961).

[12] - Robert J.Mc.Eliece, "Finite fiels for computer scientists and engineers", Kluwer Academic Publishers, Norwell, (1987).

[13] - Z.Ring, T.D.Mantei, A.G.Choo and H.E.Jackson, "Optimization of diamond growth with statistical experiment design in an electron cyclotron resonance plasma", Appl. Phys.Lett.65(1), pag 121-123, (1994).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Existem muitas técnicas disponíveis para a análise dos filmes de diamante. São usados elétrons, fótons, átomos, moléculas e íons em diversas formas para estudar e explorar a qualidade do filme. Cada técnica de análise é empregada para uma aplicação particular que vai depender de algumas considerações como: propriedades a serem medidas, instrumentação acessível, tempo disponível para a medição, etc. Como toda técnica instrumental de análise possui suas vantagens e desvantagens próprias, faz-se necessário a combinação de várias técnicas de análise que forneça a multiplicidade de resultados que garanta uma melhor caracterização.

As técnicas empregadas neste trabalho foram microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, microscopia de tunelamento, microscopia optica, medidas de corrente-tensão e resistividade, respectivamente para a caracterização físico-química, morfológica e elétrica.

Basicamente as mudanças nas características do material provocadas pela dopagem são devidas a presença de elétrons livres na banda de condução, provenientes dos átomos de impureza, semicoduntor tipo n, ou da adição de vacâncias na banda de valência, resultante de orbitais vazios nas ligações covalentes, semicondutor tipo p.

Os filmes de diamante tipo p utilizados nesta tese foram crescidos a partir da mistura de etanol e acetona com os parâmetros de crescimento apresentados na tabela 3.6, para estudarmos,conforme resumidos na tabela 4.1, o efeito da influência do tempo de crescimento, temperatura do substrato e da concentração de trióxido de boro nas propriedades dos filmes.

Tabela 4.1

Parâmetro de estudo	variação
tempo de crescimento	1 - 10 horas
temperatura do substrato	500-700°C
concentração B/C	1500-30000ppm

4.1 - Microscopia de Força Atômica

A microscopia de Força Atômica é uma técnica muito eficiente na caracterização de superfícies de materiais sólidos e o seu princípio de operação é o mesmo da Microscopia de Tunelamento, concebido na IBM por Binnig et al [01]. Nesta técnica qualquer tipo de amostra pode ser analisada, tanto as condutoras quanto as isolantes.

O princípio de funcionamento se baseia na varredura da ponta de um cristal sobre a amostra. A ponta sensora, de forma pontiaguda, é um micro-cristal de nitreto de silício montado em uma microviga de filme-fino do mesmo material que vai acompanhando a variação vertical da superfície da amostra. Ao aproximar-se a ponta da amostra, a microviga deflete-se proporcionalmente as forças existentes entre a ponta e a amostra. Esta deflexão é medida por um sistema interferométrico com laser. A força de interação entre o material e o micro cristal é da ordem de 10^{-7}a 10^{-9}N, uma força muito pequena, o que não permite a deformação da maioria dos materiais analisados.

A microscopia de força atômica possibilita a realização de imagens a nível atômico, permitindo obter além da imagem da superfície, fazer um tratamento dos dados de forma tanto a reduzir o ruído das medidas nas imagens como definir a área de interesse para o estudo. Através desta técnica é possível analisar aspectos referentes a coalescência[02], orientação

dos cristais, taxa de nucleação [03], morfologia das faces dos cristais em escala nanométrica.

Nas figuras 4.1 a 4.3 mostramos as imagens obtidas por microscopia de força atômica de filmes de diamante crescidos a pressão de 120 Torr, fluxo de gás de 200 cm^3/min, tempo de crescimento de 5 horas e variação da temperatura do substrato de 500°C, 600°C e 700°C.

Através destas imagens observamos a variação do tamanho médio dos grãos em função da temperatura no crescimento de filmes de diamante não dopado. Os resultados destas imagens mostram que a temperaturas do substrato mais elevadas (figura 4.3) os cristais chegam a apresentar-se 50% maiores que a temperaturas menores (figura 4.1), apresentando um facetamento majoritário na direção <111>. Na condição de temperatura do substrato intermediária, 600°C, os cristais apresentam em sua maioria d tamanho intermediário entre os apresentados pelos filmes crescidos a 500°C e 700°C em todas as direções. Podemos então afirmar, que dentro desta faixa de trabalho, a temperatura influencia na morfologia dos filmes alterando o tamanho médio dos grãos, embora não tenha sido identificados alterações no facetamento dos grãos. Observamos também através das figuras 4.1 a 4.3 que estes filmes crescidos sob a mesma concentração de composto carbônico(1.3%) no fluxo gasoso de hidrogênio não apresentaram boa coalescência. Como os filmes foram crescidos nas mesmas condições de pressão, fluxo de gás e tempo de crescimento, acreditamos que esta má coalêscencia deve-se a baixa concentração de carbono utilizada na mistura gasosa, conforme explicado mais adiante.

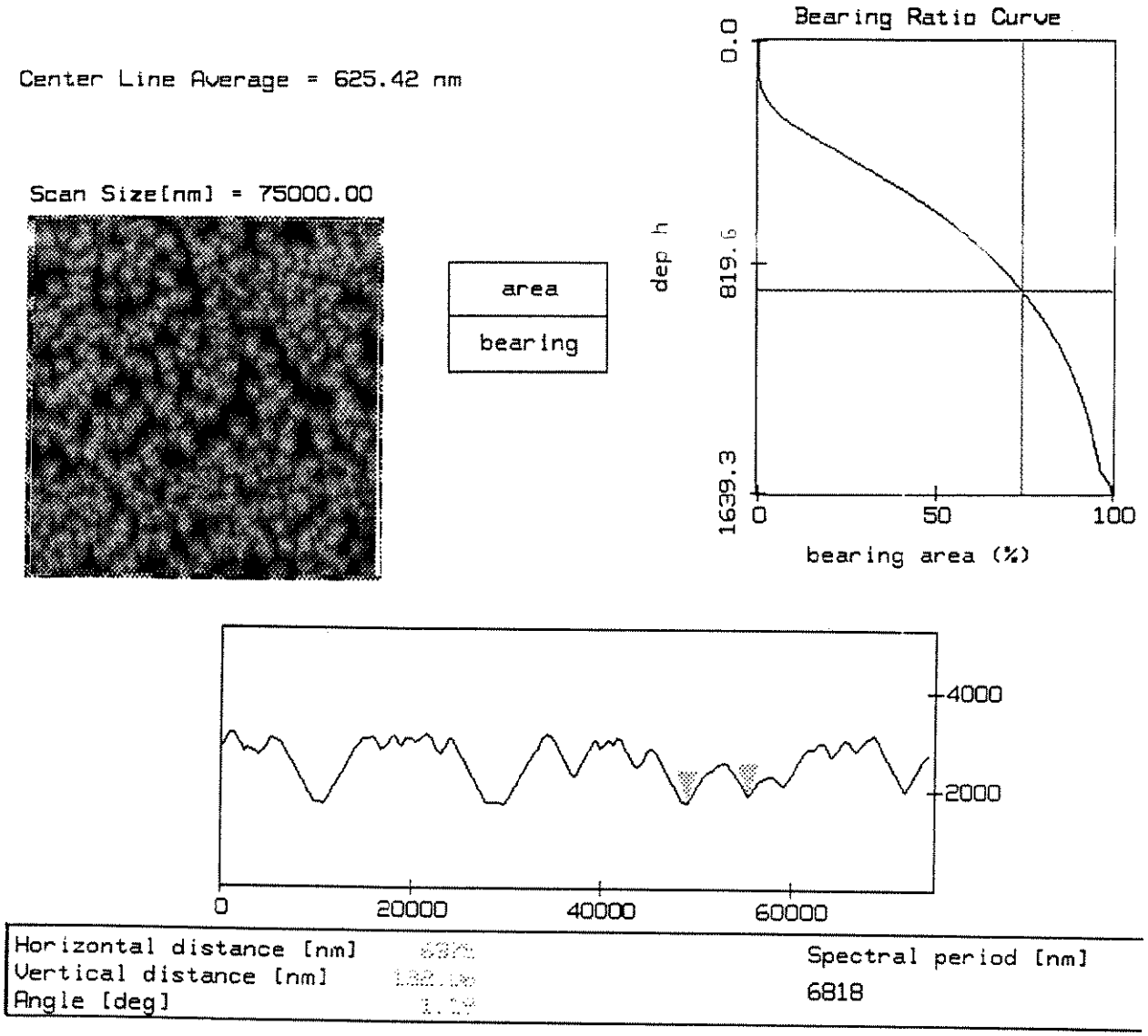


Figura 4.1 - Imagem de AFM de cristais de diamante não dopados crescidos sobre Si a uma pressão de 120 Torr, fluxo de gás de 200 cm^3/min, tempo de crescimento de 5 horas, temperatura do substrato de 500°C. x=3.627 y=4.837 z=921 [nm]

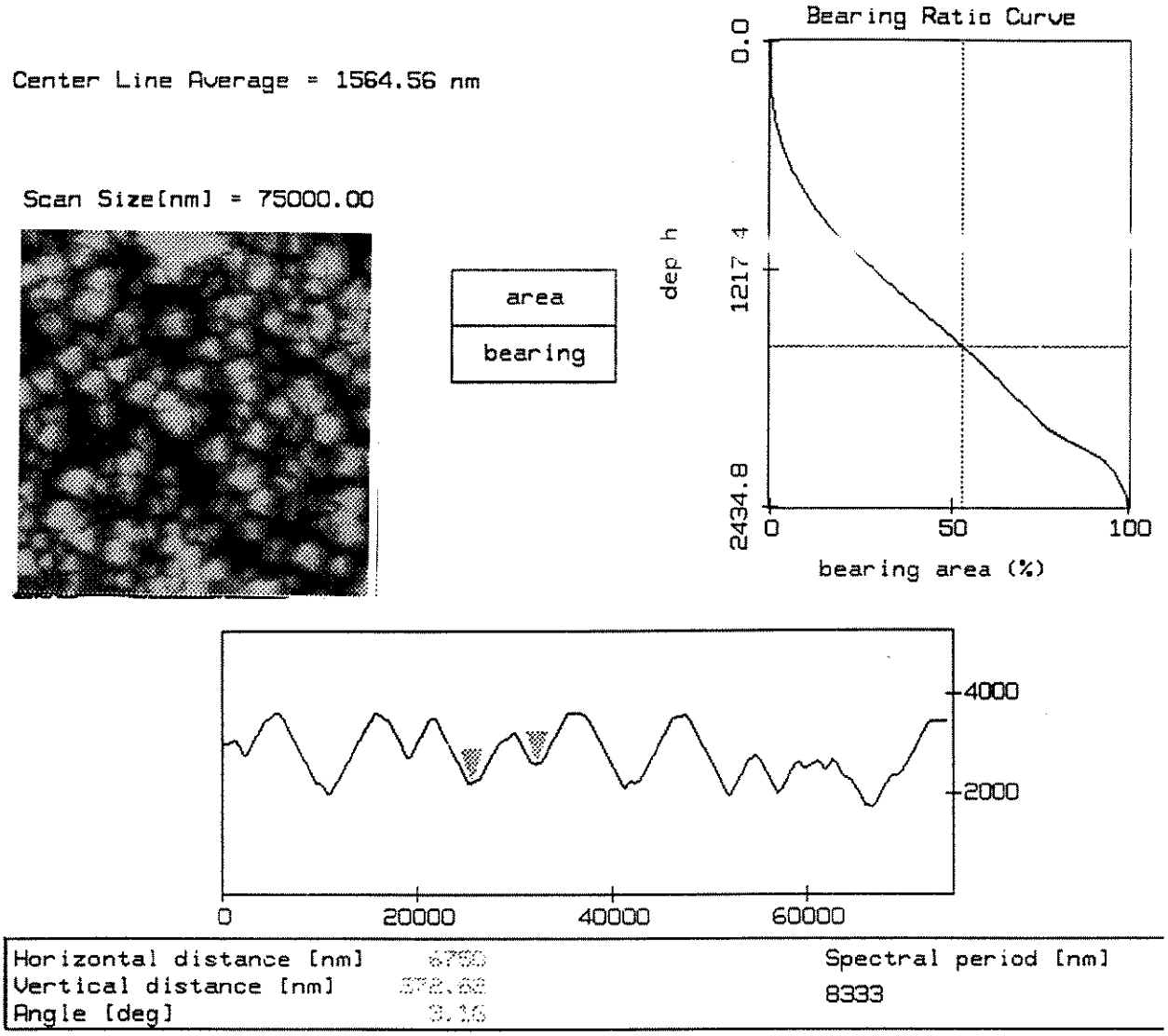


Figura 4.2 - Imagem de AFM de cristais de diamante não dopados crescidos sobre Si a uma pressão de 120 Torr, fluxo de gás de 200 cm^3/min, tempo de crescimento de 5 horas, temperatura do substrato de 600°C. x=6.045 y=5.266 z= 1.623 [nm]

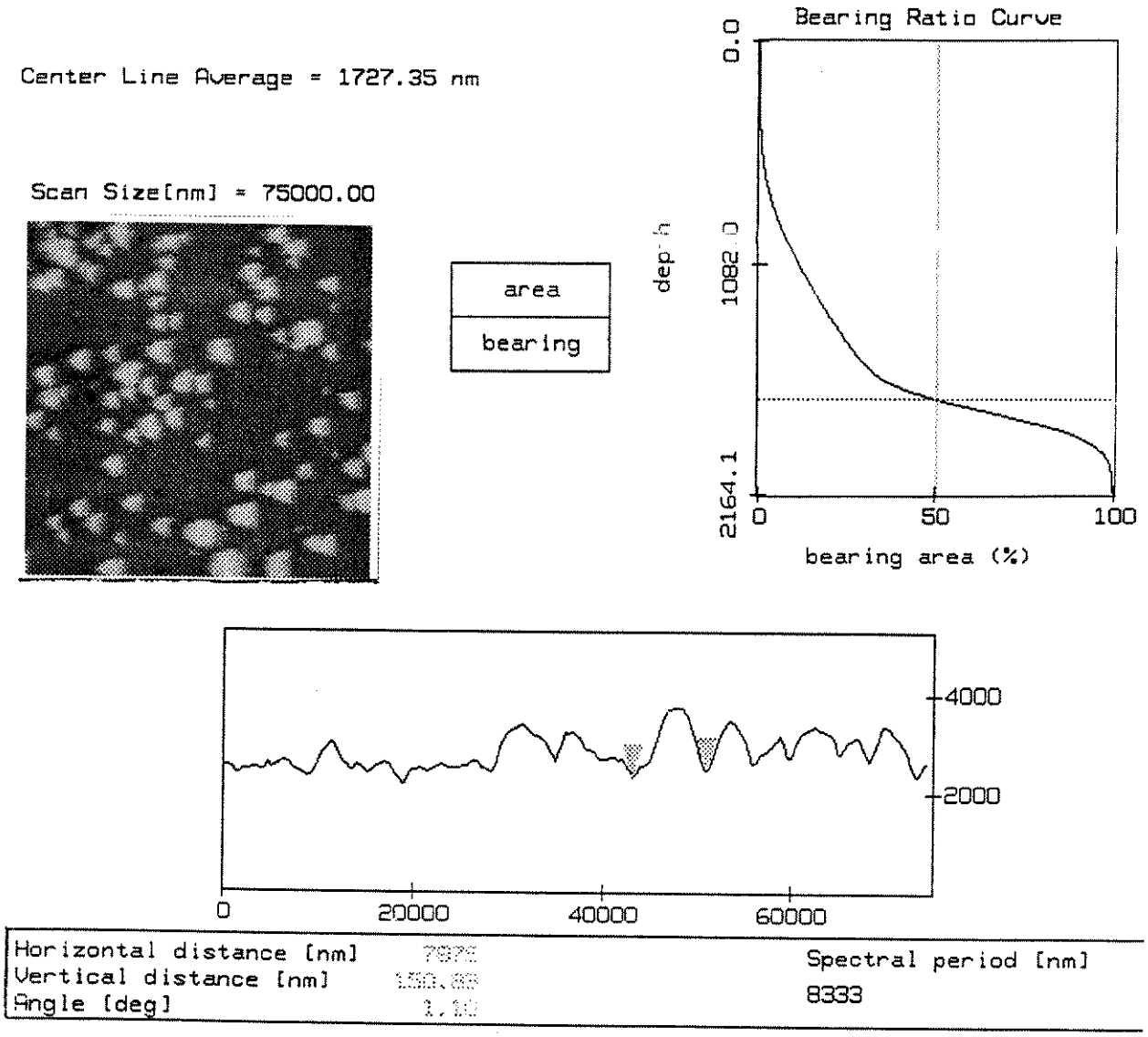


Figura 4.3 - Imagem de AFM de cristais de diamante não dopados crescidos sobre Si a uma pressão de 120 Torr, fluxo de gás de 200 cm^3/min, tempo de crescimento de 5 horas, temperatura do substrato de 700°C. x=8.017 y=6.673 z=1.738 [nm]

Como o parâmetro temperatura do substrato foi estabelecido anteriomente através dos experimentos mencionados no item 3.2, para uma definição completa das condições de crescimento é também necessário a especificação da concentração de álcool na mistura gasosa reagente. A influência dessa concentração de carbono na qualidade do filme de diamante pode ser avaliada através da microscopia de força atômica efetuando-se o estudo morfológico desses filmes.

Uma análise comparativa dos filmes depositados nas mesmas condições de pressão, fluxo de gás, tempo de crescimento e temperatura do substrato, variando somente a concentração da fonte de carbono na mistura gasosa (figuras 4.3 e 4.4) de 1.3%,2% e 6%, observamos que a coalescência melhora com o aumento desta porcentagem. Isto nos leva a acreditar que a concentração utilizada para os filmes das figuras 4.1 a 4.3 não foi adequada para obtenção de filmes com boa cobertura.

Por outro lado, considerando que o tratamento de polimento com pasta de diamante efetuado nos substratos foi idêntico para todas as amostras, a baixa taxa de crescimento observada nas amostras crescidas com 1,3% de composto orgânico esta relacionada a baixa concentração de fonte orgânica empregada, pois mesmo com 5 horas de deposição não se constatou recobrimento na superfície da amostra. Com concentrações de composto orgânico de 6% (figura 4.4b) constatou-se uma mudança na morfologia dos filmes, apresentando-se uma granulometria não facetada e aumento da formação de componentes não diamantados[05]. Estes

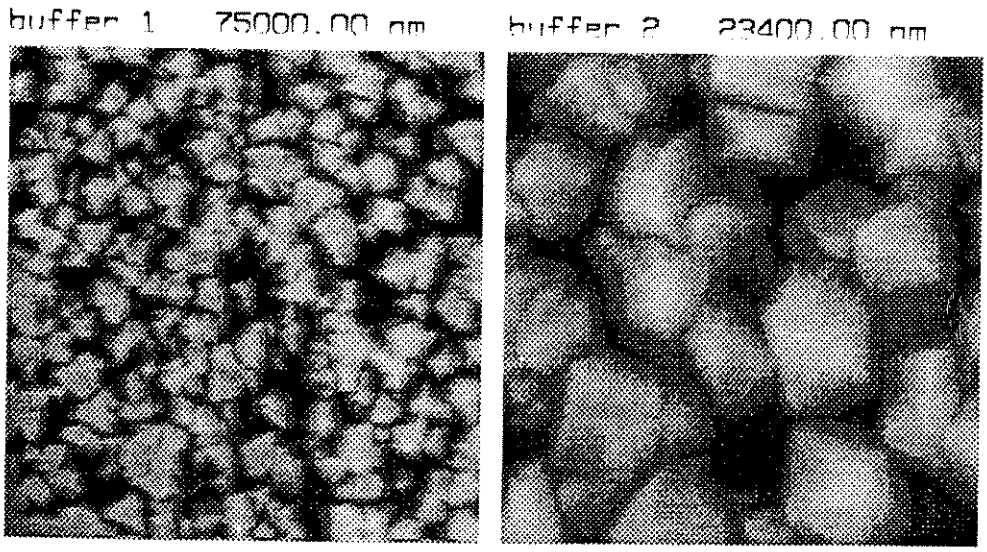
resultados podem facilmente ser explicados pelo diagrama C-H-O de Bachmann[04].

Através das concentrações de carbono ([C]/[C+O]), hidrogênio ([H]/[H+C], e oxigênio ([O]/[O+H]), verificamos que as regiões de 1,3% e 2% encontram-se dentro da faixa de crescimento de diamante e a de 6% no limite entre a formação de DLC e diamante.

Desta forma, para obtermos uma melhor taxa de crescimento associada a alta qualidade dos filmes de diamante nas condições de processo utilizadas para este trabalho, verificamos que é necessário que a concentração de álcool no fluxo de alimentação esteja em torno de 2%.

Uma vez definida a concentração de álcool no hidrogênio para obtermos filmes recobertos com grãos de diamante de morfologia facetada, passamos ao estudo dos filmes de diamante dopados com boro de foma concomitante ao crescimento.

a)



b)

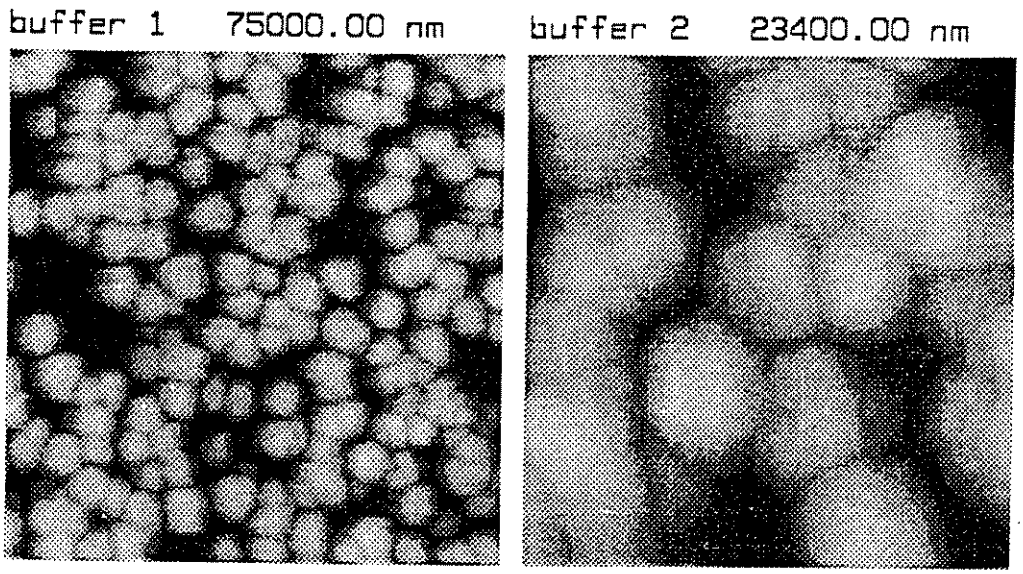


Figura 4.4 - Filmes de diamante não dopados crescidos a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, tempo de crescimento de 5 horas, temperatura do substrato de 700°C. Variação na concentração de fonte orgânica na mistura gasosa.a) 2% b) 6%

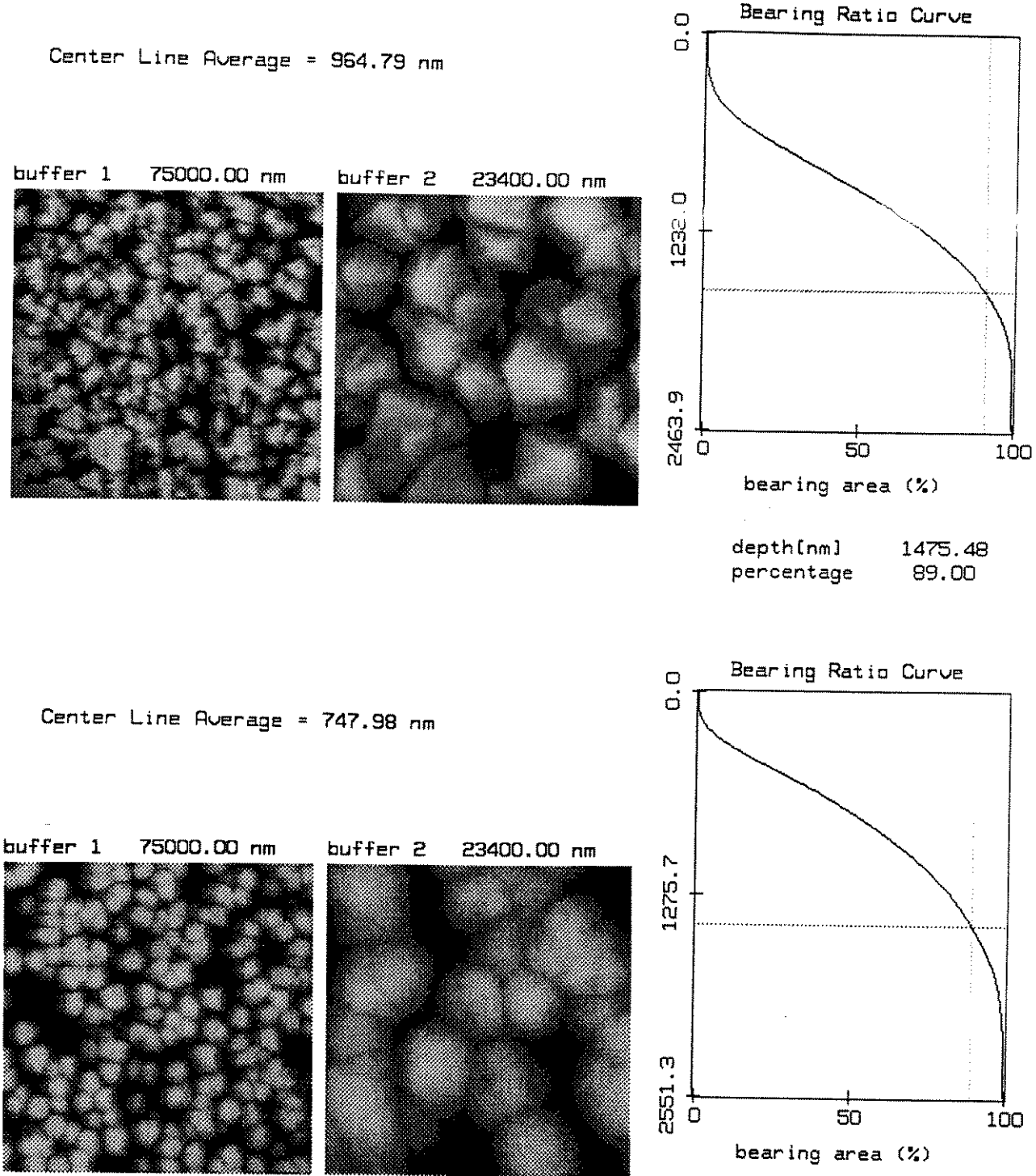


Figura 4.5 - Imagem de AFM de cristais de diamante não dopados crescidos sobre Si a uma pressão de 120 Torr, fluxo de gás de 200 cm^3/min, tempo de crescimento de 5 horas, temperatura do substrato de 700°C. Tamanho médio dos grãos: a) concentração de álcool = 2%, x=6.239 : y=6.852 : z=1.603 b) concentração de álcool = 6%, x = 9.145 nm : y = 6.907 nm : z = 1.476 nm

4.2 - Espectroscopia Raman

C.V.Raman [06] juntamente com K.S.Krishnam em 1928, observou o efeito da interação entre a radiação luminosa e as transições entre os estados de energias vibracionais, rotacionais e eletrônicos da matéria. No conjunto de números de onda da radiação espalhada pelo sistema irradiado, os novos números de onda são denominados linhas Raman ou bandas Raman, e todo o conjunto constitui o espectro Raman.

A origem dos diversos números de onda devido a radiação monocromática incidente sobre a amostra, está na transferência de energia entre ambos. Quando uma radiação com número de onda ν_0 atinge um sistema, seja sólido, líquido ou gasoso, este pode realizar uma transição entre dois de seus estados de energia. Se a transição for para um estado de maior energia a diferença necessária será recebida da radiação. Este processo pode ser interpretado como a aniquilação de um fóton e a criação de outro fóton com energia menor, devida a perda de energia empregada na transição; explicando o aparecimento de uma radiação com número de onda inferior. As linhas espectrais associadas são conhecidas como linhas Stokes[07]. Em contrapartida, se a transição for para um estado de menor energia, o excedente de energia é envolvida sob forma de fótons. As linhas Raman associadas a estes fótons são as anti-Stokes.

A espectroscopia Raman associa desta forma as quantidades de energia referentes às transições entre os estados característicos de um sistema retratados por desvios no número de onda da radiação espalhada, em relação ao número de onda da radiação monocromática incidente. Assim as características relevantes no espectro são as amplitudes destes desvios e não os números de onda absolutos das linhas Raman[08]. A espectroscopia Raman permite portanto, a identificação e a avaliação do grau organizacional e a quantidade de material em cada fase presente em uma amostra.

No diamante natural, como nos filmes de diamante sintético o espectro Raman é caracterizado através de um pico com número de onda igual a 1332 cm^{-1}. Este pico corresponde ao único modo Raman ativo permitido pelas regras de seleção para o grupo espacial O_h. Uma transição de fonon de primeira ordem com simetria T_2g [09]. É importante ressaltar que os filmes de diamante sintético, crescido sobre substrato de silício pela técnica CVD, com estruturas de alta pureza não apresentam espectros Raman idênticos ao diamante natural devido a sua policristalinidade [10].

Para o estudo dos filmes de diamante através da espectroscopia Raman deve-se considerar a análise da presença de grafite, que apresenta uma eficiência de espalhamento de 500 x 10^{-7} cm^{-1}/sr, enquanto que a eficiência no diamante em 1332 cm^{-1}, é de apenas 9 x 10^{-7} cm^{-1}/sr. Portanto, a intensidade Raman no espectro do grafite é aproximadamente 50 vezes superior ao do diamante[09], o que torna este método bastante eficaz na

avaliação da fase grafítica encontrada nos filmes de diamante, ou seja, na avaliação da qualidade cristalina obtida.

Para analizar o efeito da quantidade de dopante no crescimento e na qualidade dos filmes de diamante, realizamos uma série de experimentos com variação na concentração de boro de, 1500 ppm a 30000 ppm, com condições de pressão no reator de 120 Torr, fluxo de hidrogênio de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e tempo de crescimento de 5 horas.

Através desta técnica, verificou-se em todos os filmes crescidos um pico centrado em 1333 cm^{-1}, caracterizando a formação de cristais de diamante. Como os espectros fornecem informações sobre a organização estrutural e a composição de fases de carbono nos filmes de diamante, fez-se análises baseadas nas características do espectro e intensidade do sinal.

Além do pico principal nos espectros de 1333 cm^{-1}, é observada uma outra estrutura pouco intensa na faixa de 1500 a 1600 cm^{-1}. Este comportamento é provavelmente devido a mistura de vários componentes [11] tais como, carbono amorfo (1474 cm^{-1}), grafite cristalino (1577 cm^{-1}), grafite microcristalino (1361 cm^{-1}), diamante (1344 cm^{-1}).

A figura 4.6 possibilita avaliar as diferenças entre os filmes de diamante não dopado e dopado. Na figura 4.6 - curva a temos o espectro Raman de filme de diamante não dopado e na figura 4.6 - curva b o de filme dopado de B/C=6000ppm. Podemos observar dessa figura a diminuição da

intensidade do pico grafítico no filme dopado, mostrando que a dopagem com boro melhorou a qualidade dos filmes de diamante sob o aspecto da redução da fase grafítica, determinada pelas ligações do tipo sp^2[12].

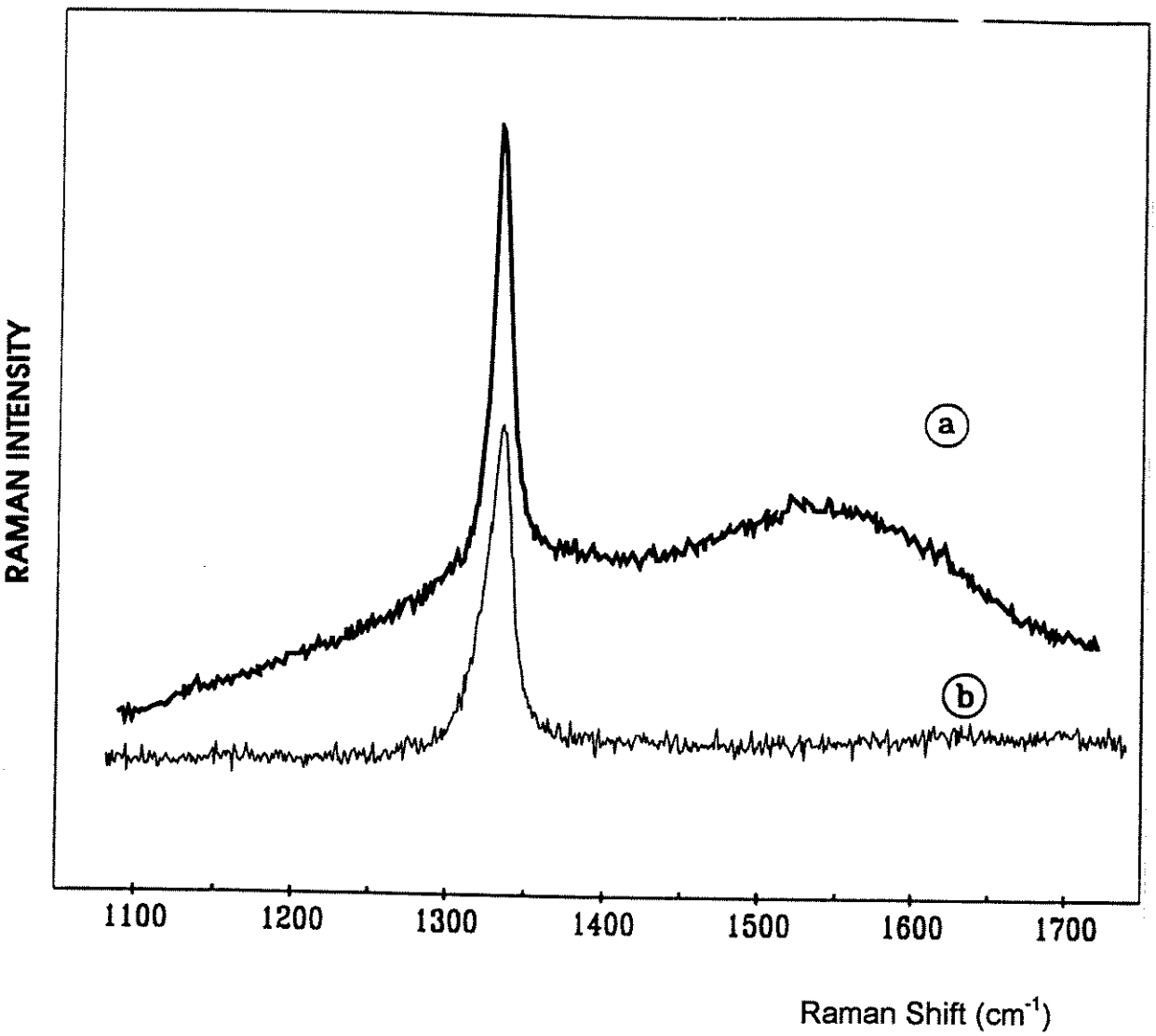


Figura 4.6 - Espectro Raman apresentando o pico de diamante para filme não dopado(a) e dopado com B/C=6000 ppm(b), nas condições de 120 Torr de pressão no reator, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C, tempo de crescimento de 5 horas.

Nas figuras 4.7 e 4.8 podemos ver a diferença entre os filmes crescidos sob as mesmas condições de pressão, temperatura do substrato, tempo de crescimento e fluxo de gás, mediante uma série de cinco espectros, onde: a) corresponde ao filme crescido com concentração B/C de 30000 ppm, b) 18000 ppm, c) 6000 ppm, d) 3000 ppm, (e) 1500 ppm. Cada um dos espectros apresenta o pico característico em 1333 cm^{-1}, indicando que os filmes são de diamante com pouca presença de carbono amorfo ou grafite, que apresentam picos em 1510 cm^{-1} e 1580 cm^{-1}, respectivamente [11]. Os resultados relativos a diminuição de fase grafítica com o aumento do grau de dopagem, observados neste trabalho são semelhantes aos encontrados por Wang et al [13] utilizando diborano como fonte de dopagem. No entanto, na literatura encontramos outros resultados, como os de Chen et al [14] que observou diferenças significativas usando trimetilborano como fonte de dopagem. Provavelmente estas diferenças seja devida ao trimetilborano que é um composto rico em radicais CH_3, considerados precursores do crescimento do diamante. Outro ponto importante que se verifica a partir desses espectros é a diminuição da intensidade do pico característico do diamante (sp^3) a medida que aumentamos a quantidade de dopante. Resultado semelhante foi observado por M.Polo et al[15] em filmes de diamantes com dopagens maiores, mas as causas que levam a estas alterações são ainda desconhecidas, requerendo mais estudos a respeito para o seu esclarecimento.

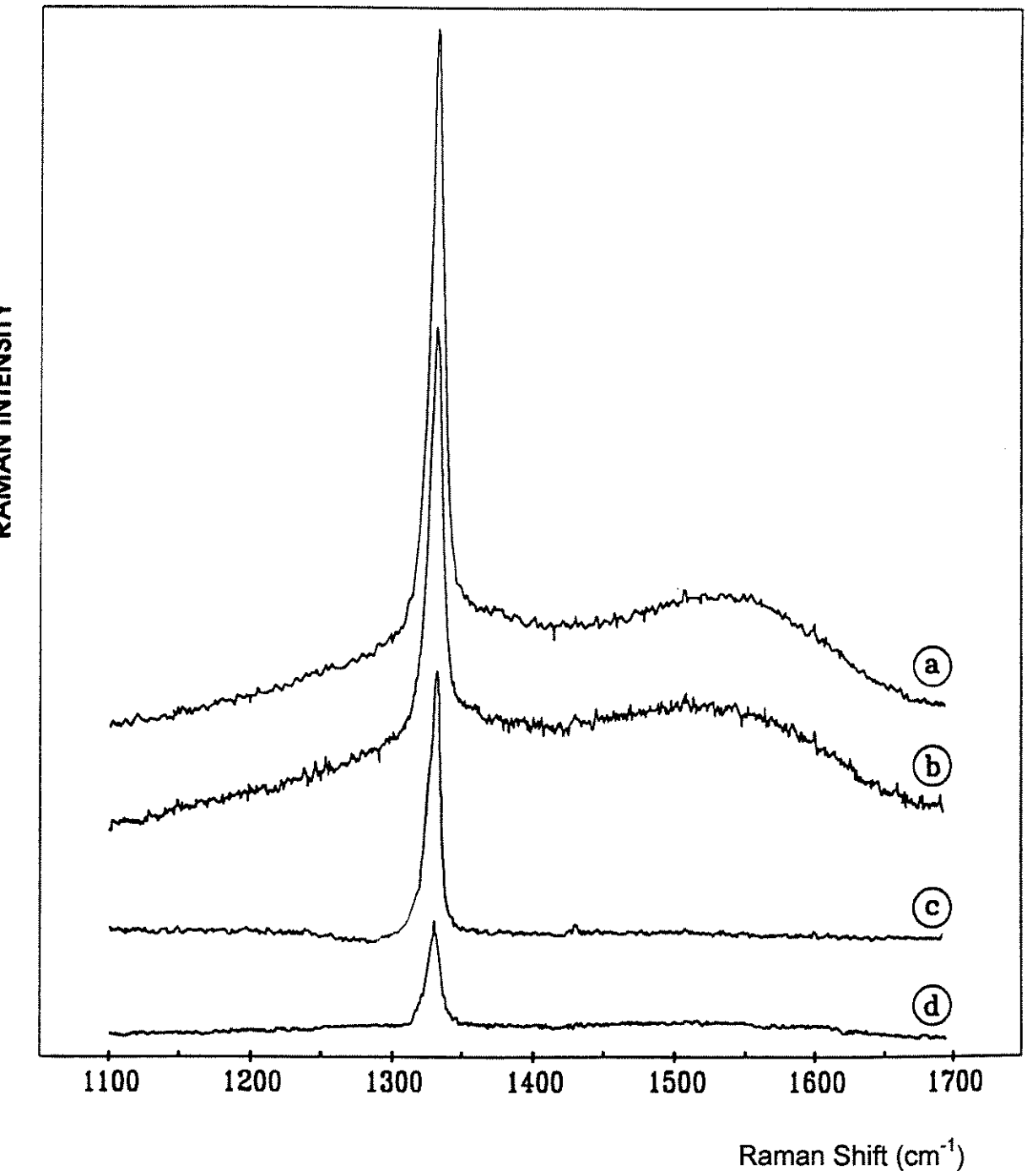


Figura 4.7 - Espectros Raman de filmes de diamante crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura do substrato de 600°C, 5 horas de tempo de crescimento e variação na dopagem: a) 1500 ppm, b) 3000 ppm, c) 6000 ppm, d) 30000 ppm.

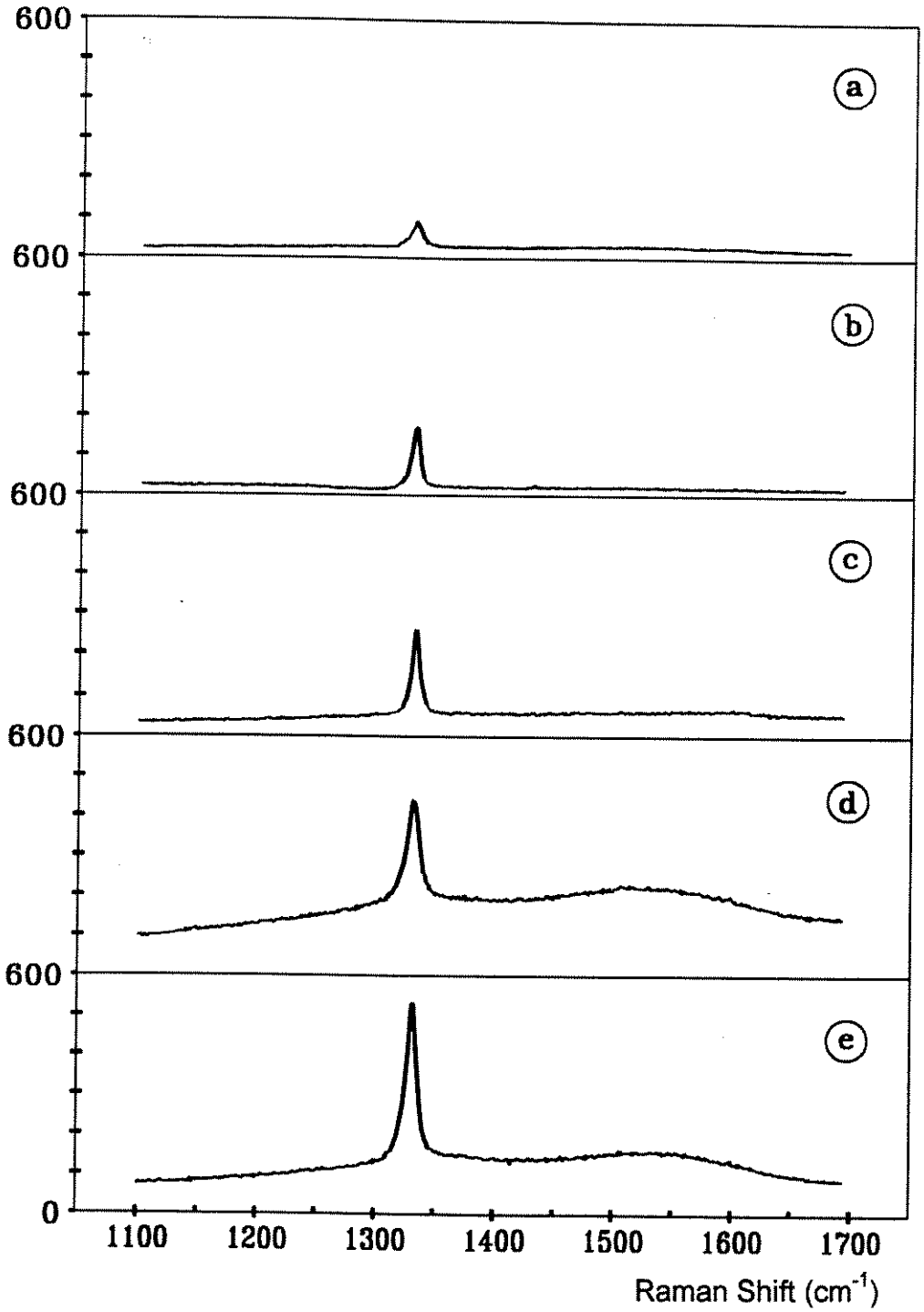


Figura 4.8 - Espectros Raman de filmes de diamante crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura do substrato de 700°C, 5 horas de tempo de crescimento e variação na dopagem(B/C): a) 30000 ppm, b) 18000 ppm, c) 6000 ppm, d) 3000 ppm, e) 1500 ppm.

Com relação a largura da linha (FWHM), que esta relacionada à perfeição da rede cristalina, observou-se um aumento de FWHM de 8,3 a 12,8 cm^{-1} (Figura 4.8) com o aumento da concentração de B/C de 1500 ppm a 30000 ppm. Esse resultado sugere a incorporação do boro no filme, que provoca a diminuição do tempo de permanência do fonon. Desta forma podemos dizer que a qualidade do cristal diminui com as quantidades de dopante , no entanto para aplicações semicondutoras estes resultados devem ser avaliados através das medidas elétricas.

Os resultados obtidos por Miyata[16] utilizando MPCVD em substrato de Si e por Nishimura[17] utilizando MPCVD em substrato de alumina apresentaram FWHM mais estreitos com o aumento da dopagem, representando a formação de cristais mais organizados. Acreditamos que estes resultados, diferentes aos obtidos neste trabalho, são devidos ao processo de plasma utilizado para o crescimento de filmes, menos sujeito a impurezas e defeitos.

A figura 4.9 apresenta os vários espectros Raman de filmes crescidos a pressão no reator de 120 Torr, fluxo de hidrogênio de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C, 6000 ppm de B/C com variação no tempo de crescimento. Verificamos que os filmes de diamante dopado, com tempo de crescimento entre 2 horas e 4 horas, apresentam filmes de qualidade similares com estrutura na rede cristalina praticamente constante, que constatamos através do FWHM que varia de 9,1 a 9,6 cm^{-1}. No entanto o filme depositado nas mesmas condições com tempo de crescimento de apenas 1 hora apresentou um espectro de comportamento diferenciado com

FWHM de 15,2 cm^{-1} . Estes resultados sugerem que uma das possíveis causas desse comportamento seja devido ao crescimento incompleto dos grãos até 2 horas no tempo de deposição. A variação na intensidade observada se deve a espessura do filme, que aumentou proporcionalmente com o tempo de deposição.

Através dos resultados obtidos pela espectroscopia Raman, verificamos que os filmes crescidos são de diamante e que a concentração de dopante na mistura gasosa influência as características cristalográficas do filme. A incorporação de átomos de boro provoca mudanças na estrutura cristalográfica da rede cristalina e proporciona a diminuição da fase grafítica e defeitos na estrutura intragranular.

A qualidade dos filmes de diamante crescidos pelo processo CVD assistido por filamento quente depende também das condições de deposição, isto é, dos parâmetros de crescimento que podem propiciar a formação de ligações do tipo sp^2 ou sp^3.

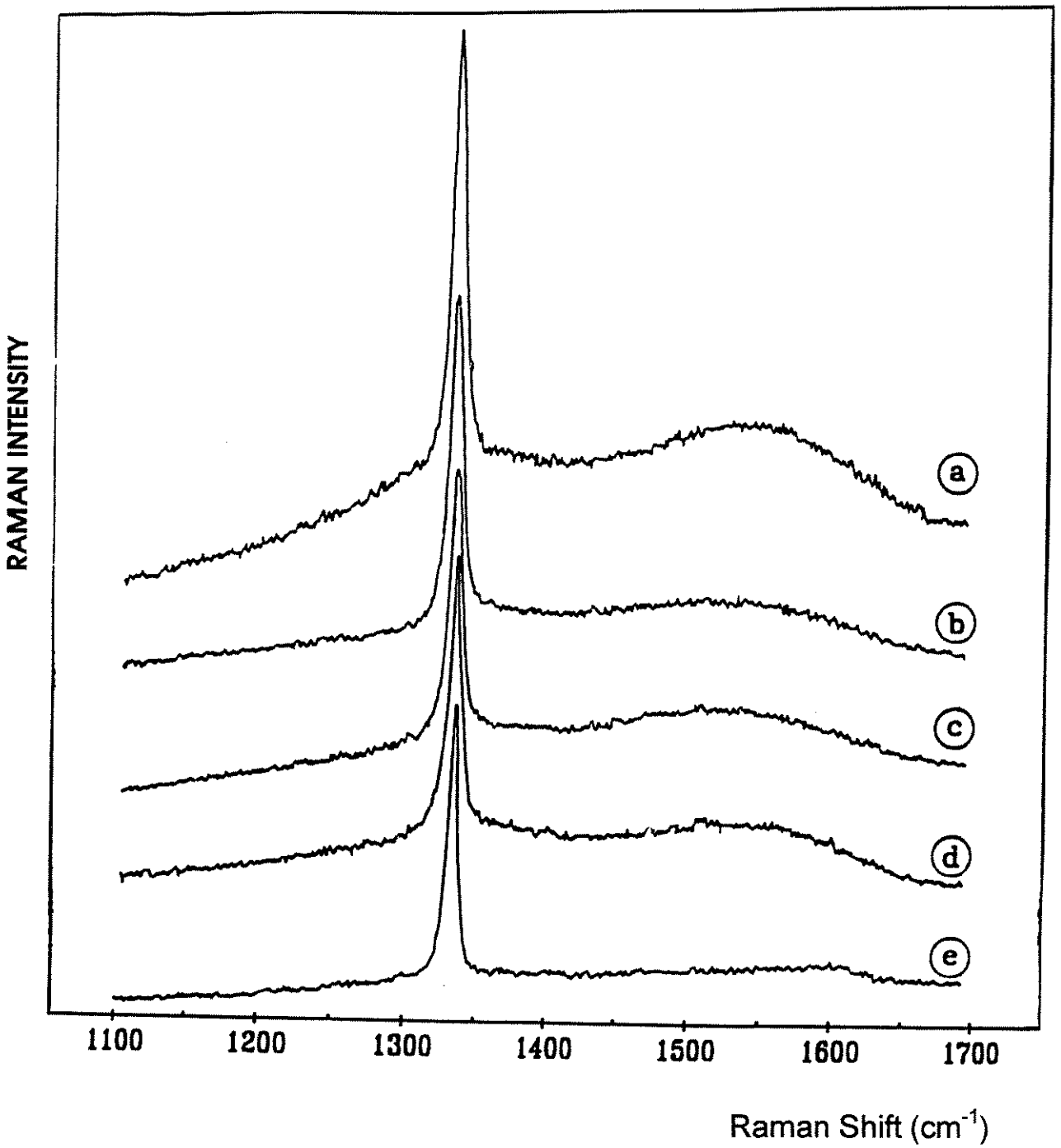


Figura 4.9 - Espectros Raman de filmes de diamante crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura do substrato de 700°C, dopagem de 3000 ppm e variação no tempo de crescimento: a)5 horas, b) 4 horas, c) 3 horas, d) 2 horas, e) 1 hora.

4.3 - Morfologia

4.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM

Dentre os vários tipos de medidas de caracterização para microeletrônica existe um conjunto de métodos que oferecem alta resolução e alta precisão. Estes métodos são baseados fundamentalmente na interação da matéria com um fluxo controlado de ondas ou partículas (fótons, elétrons, íons, átomos, neutrons, fónons) e sua escolha depende do caso particular de aplicação. Uma destas técnicas é a microscopia eletrônica de varredura(do inglês - Scanning Electronic Microscopy-SEM), atualmente muito usada na indústria de semicondutores como ferramenta padrão para inspeção e análise.

O SEM é uma ferramenta que proporciona parâmetros elétricos e informação topográfica durante a fabricação na indústria semicondutora. Existem vários modos de operação do SEM: Secondary electrons, voltage constrast, electron beam induced current, cathodoluminiscence.

O princípio de operação do SEM baseia-se fundamentalmente na quantificação dos eletrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Esta medida de elétrons secundários permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra. O feixe de elétrons emitidos, originados em um catodo, são acelerados do catodo através de uma grade ao anodo aterrado.

Posteriormente um sistema de lentes reduz o diâmetro do feixe de elétrons para aproximadamente 100 Angstrons. Uma corrente ajustável é aplicada a uma bobina de deflexão para mover o feixe de elétrons através da amostra, a razão desta corrente com a corrente na bobina de deflexão do tubo de raios catódicos determina a ampliação do micróscopio. Quando os elétrons primários atingem a amostra originam-se os elétrons secundários cujo número varia de acordo com a geometria e as propriedades da amostra. Os elétrons secundários coletados por um detector são normalmente usados para produzir uma microfotografia.

O SEM é uma ferramenta analítica importante nos laboratórios de materiais, mas não é limitado somente a análise de superfícies, pois pode ser usado também para examinar secções transversais de dispositivos. Neste caso o exame é destrutivo com resoluções de aproximadamente 4 nm. Harker [18] utilizou-se dessa técnica para observar os defeitos microestruturais nas superfícies dos filmes de diamante policristalino.

Inicialmente, antes de analisarmos a morfologia dos diversos filmes de diamante dopado, discutiremos as diferenças morfológicas existentes em um mesmo filme. Através das figuras 4.10 e 4.11 observamos que existem diferenças claras de morfologia dentro do mesmo filme, conforme a região da amostra. Estas alterações se devem a variação de temperatura no substrato conforme a região da amostra, ocasianada pela falta de aquecimento independente do mesmo, sendo todo o aquecimento devido a radiação térmica provocada pelo filamento de tungstênio aquecido, e devido a pressão interna no reator que não propicia um comportamento homogêneo

no filme. Verificamos então que a região localizada abaixo do filamento(Figura 4.10) apresentou-se de melhor qualidade com facetamento característico. Desta forma, todas as análises realizadas foram efetuadas nesta região da amostra.

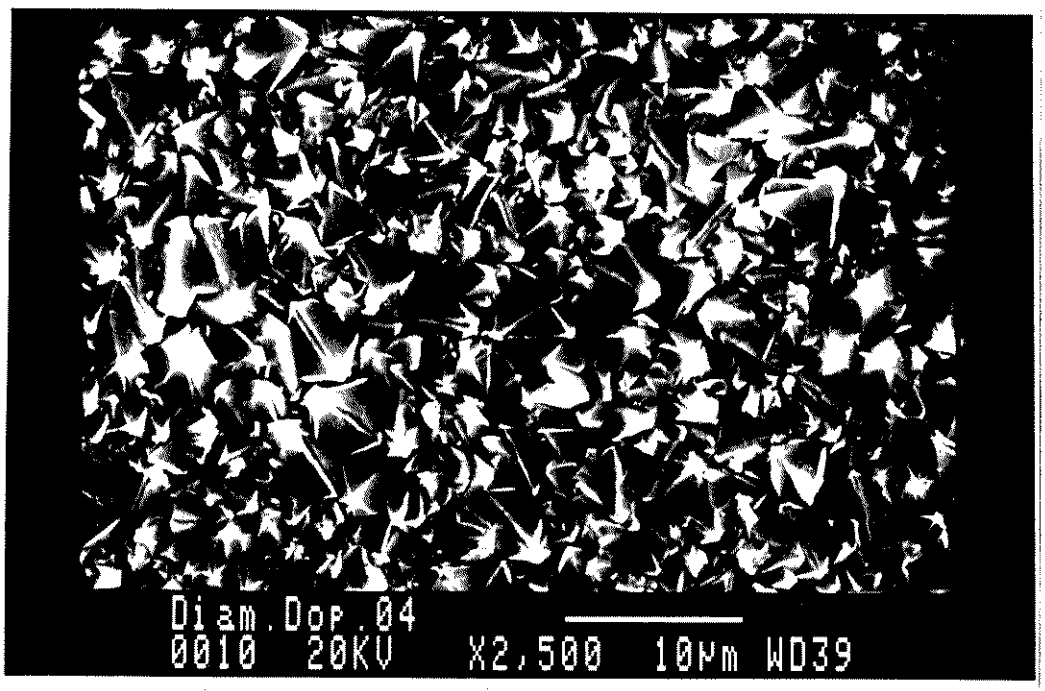
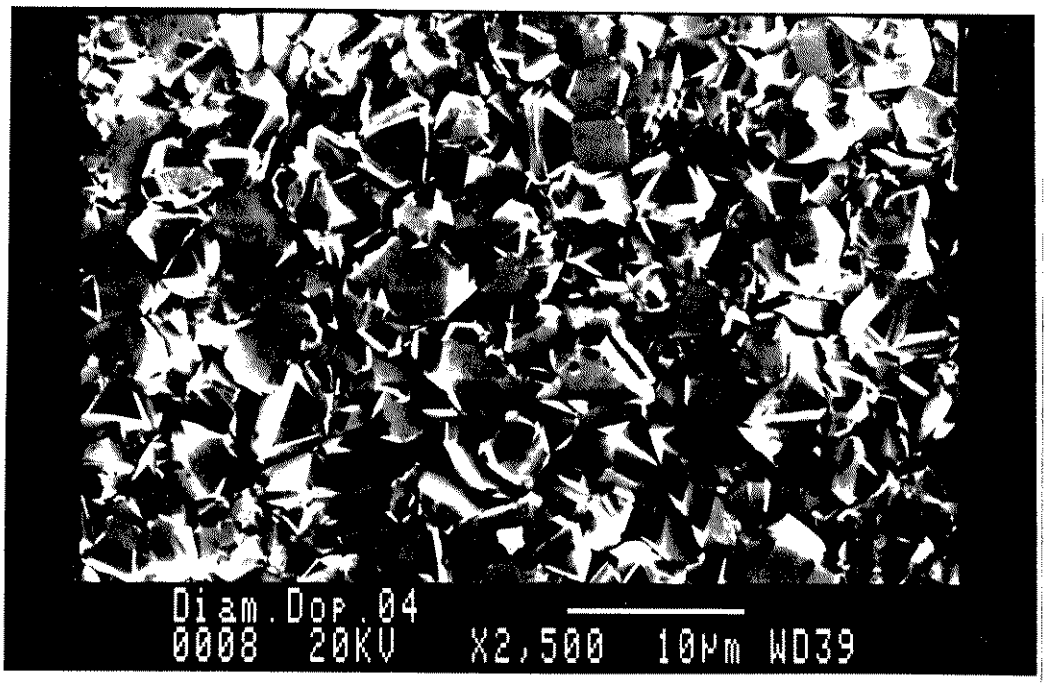
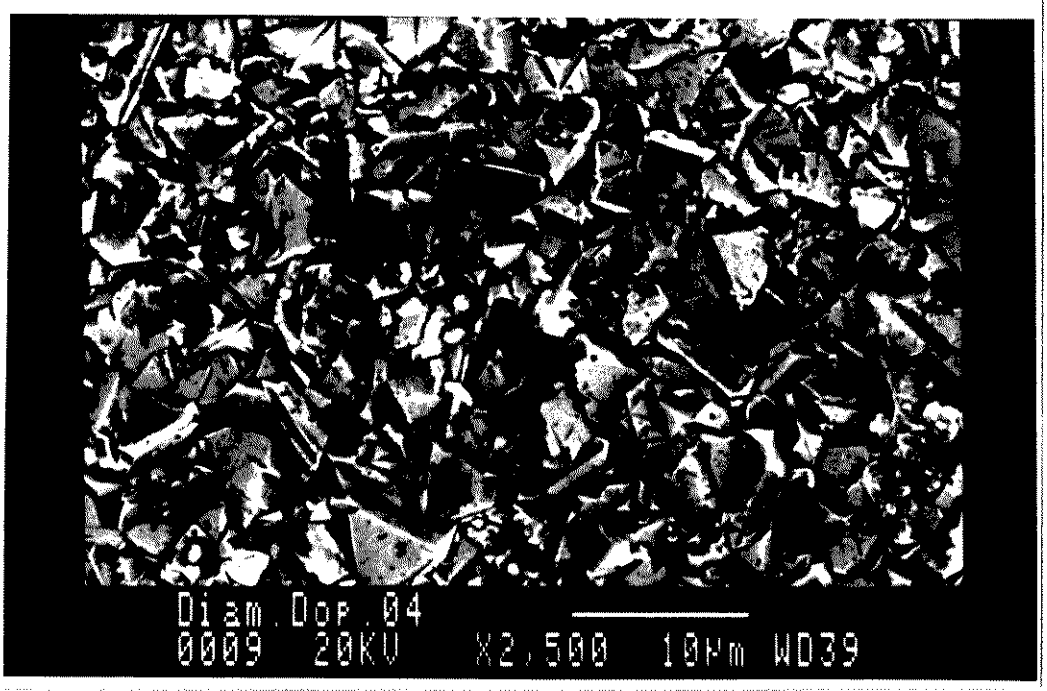


Figura 4.10 - Fotografia SEM do filme de diamante dopado, sintetizados a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e tempo de crescimento de 5 horas. O aumento da fotografia é de 2000 vezes, região central da amostra.



(a)



(b)

Figura 4.24 - Fotografias SEM do filme de diamante dopado, sintetizados a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e tempo de crescimento de 5 horas. O aumento das fotografias é de 2000 vezes. a) borda esquerda em relação ao comprimento do filamento. b) borda direita em relação a largura do filamento.

As figuras 4.12 a 4.17 mostram as imagens SEM de filmes policristalinos de diamante dopados com boro. Os filmes foram crescidos a pressão no reator de 120 Torr, temperatura no substrato 700°C, fluxo de hidrogênio 200 cm^3/min, 100 mg de B_2O_3 dissolvido em 14 ml na mistura líquida etanol-acetona (B/C = 6000 ppm) com variação no tempo de crescimento de 30 min, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas e 5 horas.

Todos os filmes apresentaram-se altamente facetados após 2 horas de crescimento. O facetamento apresentou-se similar aos filmes não dopados crescidos nas mesmas condições, figuras 4.18 a 4.21.

O tamanho médio dos grãos permaneceu constante, independentemente do tempo de crescimento, mantendo-se 2.2 μm, após 2 horas de deposição. Essa aparente constância no tamanho médio dos grãos indica a similaridade no mecanismo de crescimento mesmo após 2 horas de deposição.

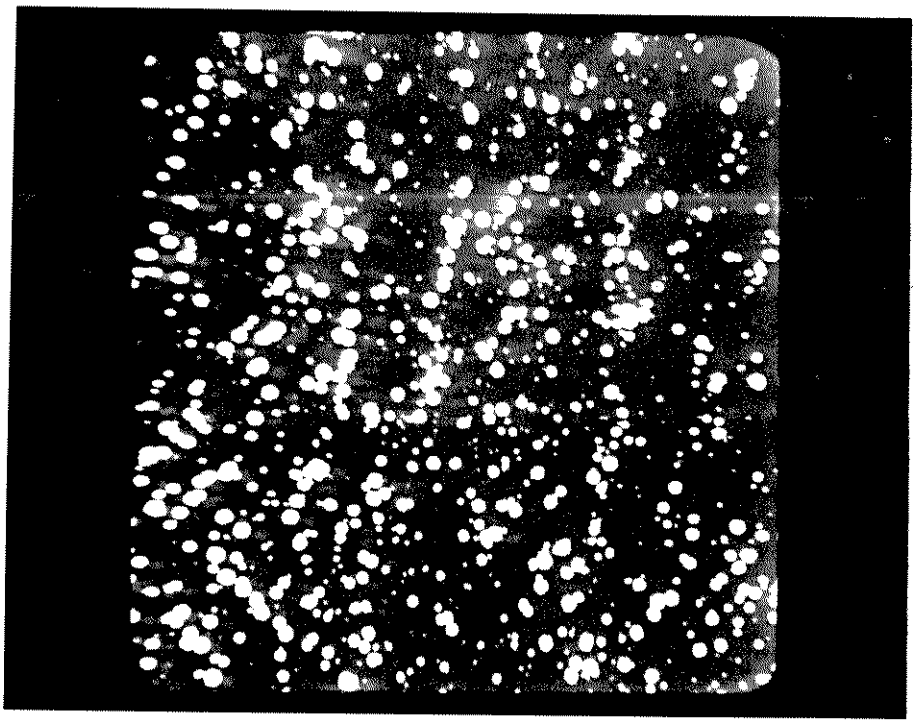


Figura 4.12 - Fotografia SEM do filme de diamante dopado, crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e 6000 ppm de B/C com tempo de crescimento de 30 min. O tamanho médio dos grãos é de 0.4 μm. O aumento da fotografia é de 2000 vezes.

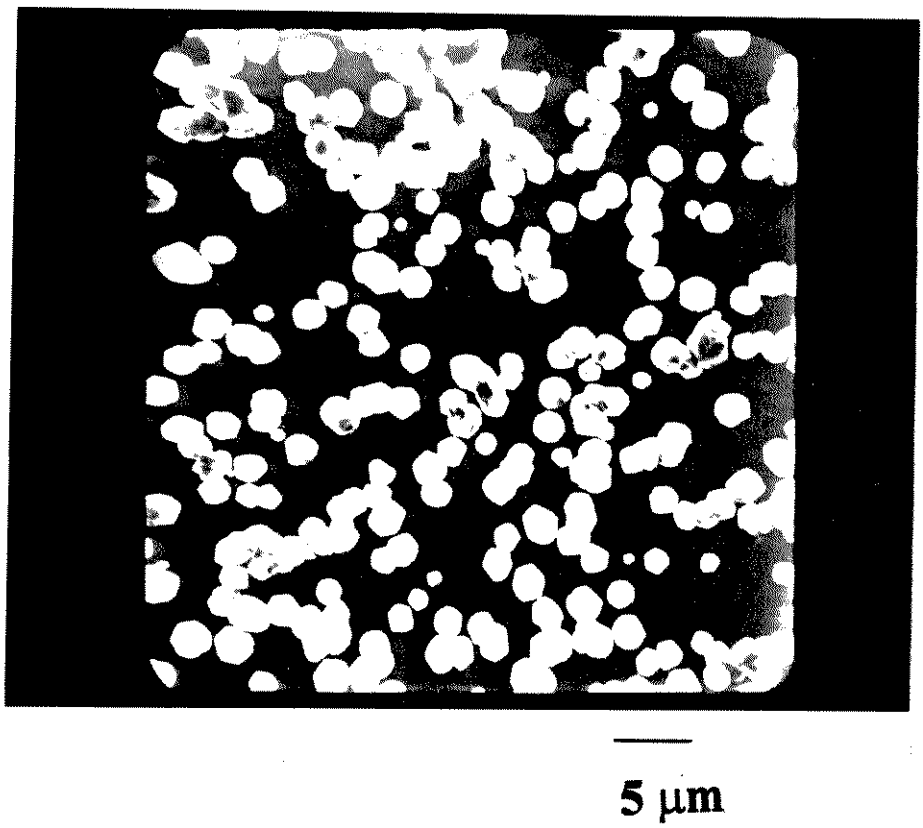


Figura 4.11 - Fotografia SEM do filme de diamante dopado, sintetizado a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e 6000 ppm de B/C com tempo de crescimento de 1 hora. O tamanho médio dos grãos é de 1.07 μm. O aumento da fotografia é de 2000 vezes.

Figura 4.12 - Fotografia SEM do filme de diamante dopado, crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e 6000 ppm de B/C com tempo de crescimento de 2 horas. O tamanho médio dos grãos é de 2.45 μm. O aumento da fotografia é de 2000 vezes.

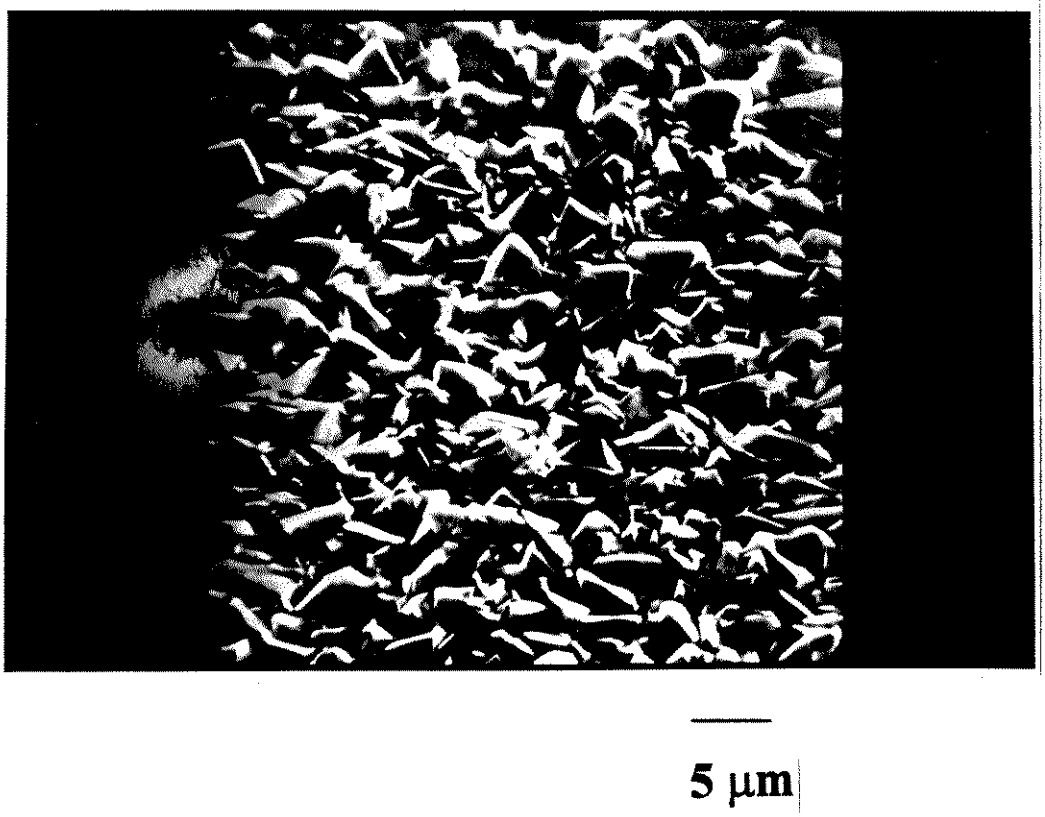


Figura 4.13 - Fotografia SEM do filme de diamante dopado, sintetizado a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e 6000 ppm de B/C com tempo de crescimento de 3 horas. O tamanho médio dos grãos é de 2.56 μm. O aumento da fotografia é de 2000 vezes.

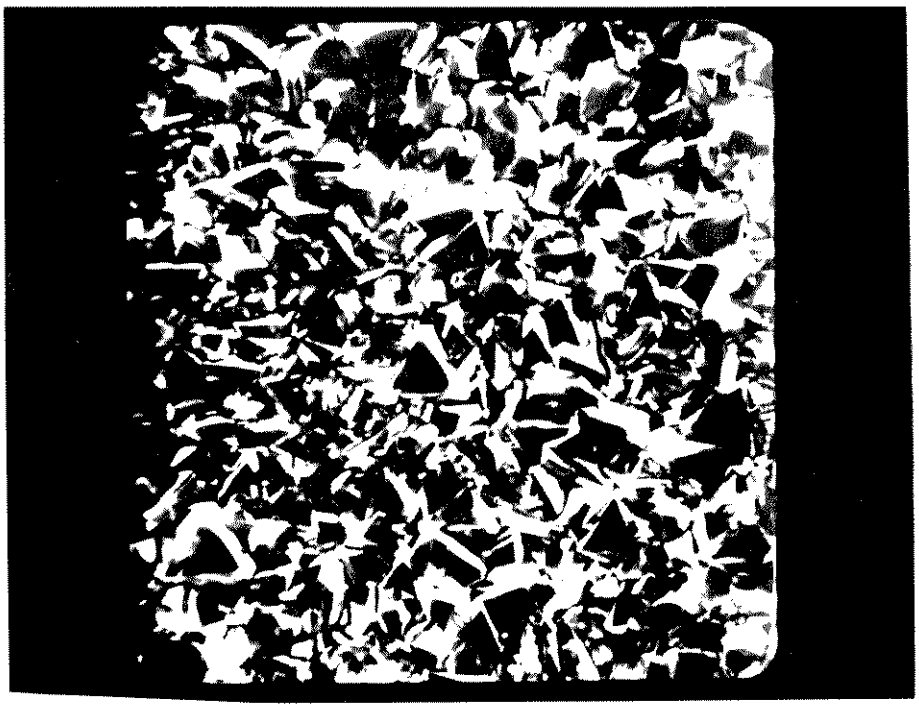


Figura 4.14 - Fotografia SEM do filme de diamante dopado, crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e 6000 ppm de B/C com tempo de crescimento de 4 horas. O tamanho médio dos grãos é de 2.35 μm. O aumento da fotografia é de 2000 vezes.

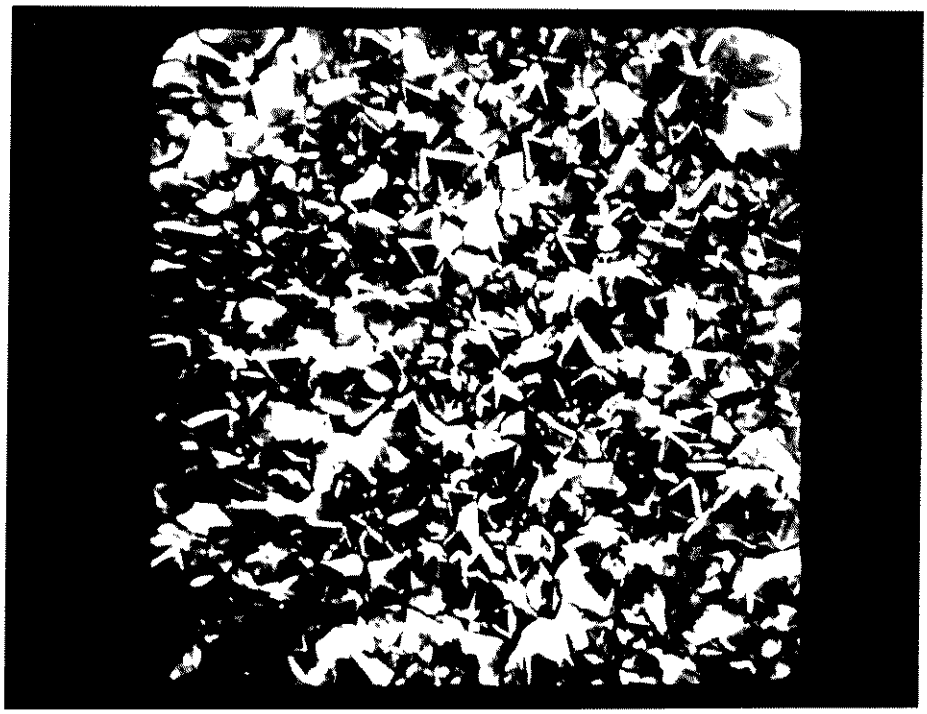


Figura 4.15 - Fotografia SEM do filme de diamante dopado, sintetizado a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e 6000 ppm de B/C com tempo de crescimento de 5 horas. O tamanho médio dos grãos é de 2.25 μm. O aumento da fotografia é de 2000 vezes.

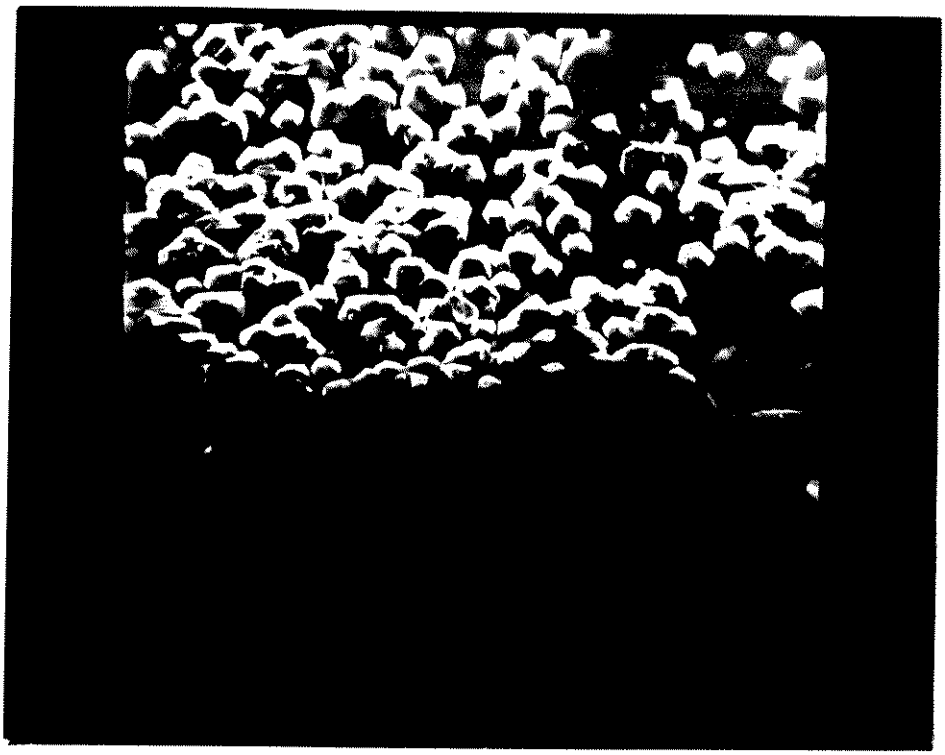


Figura 4.18 - Fotografia SEM do filme de diamante não dopado crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C com tempo de crescimento de 2 horas. O aumento da fotografia é de 1400 vezes.

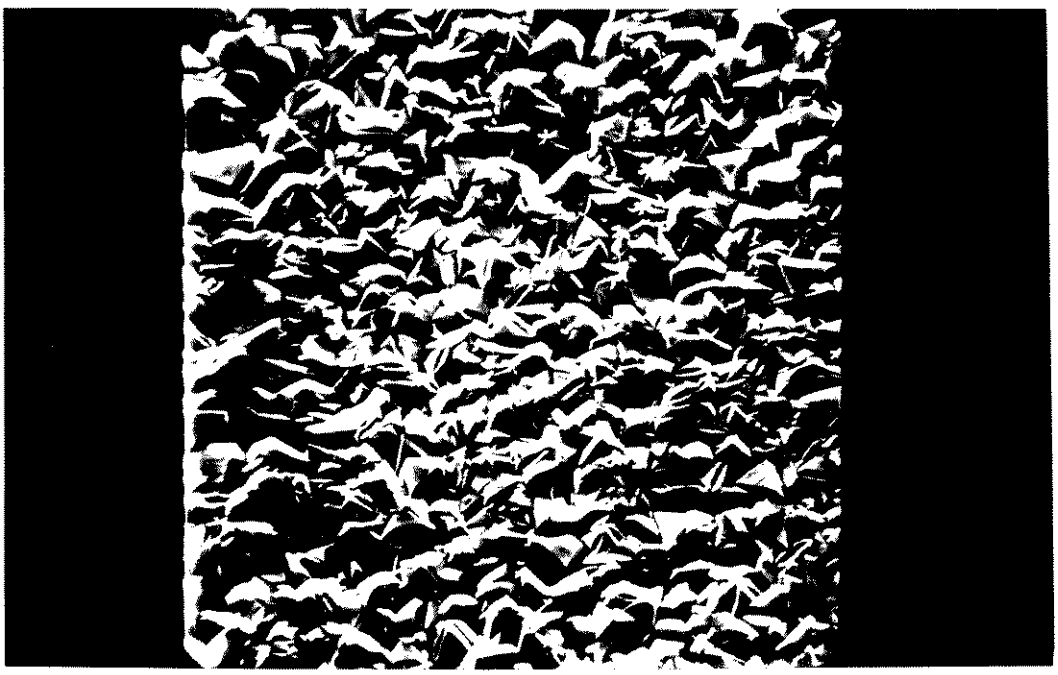
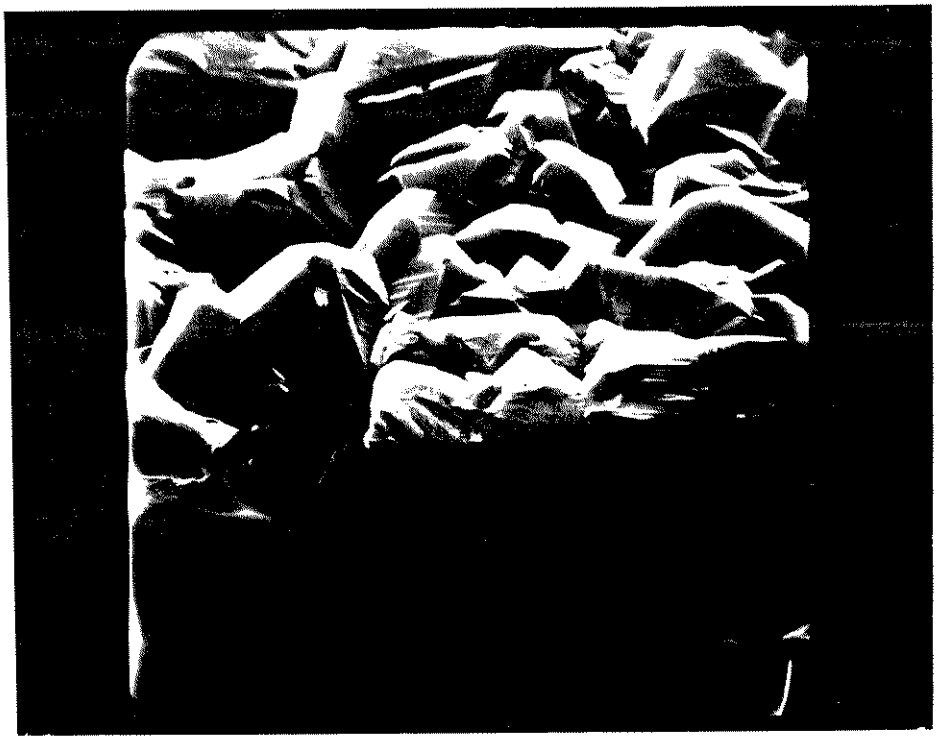


Figura 4.17 - Fotografia SEM do filme de diamante não dopado crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C com tempo de crescimento de 5 horas. O aumento da fotografia é de 1400 vezes.

10 μm

Figura 4.18 - Fotografia SEM do filme de diamante não dopado crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C com tempo de crescimento de 7 horas. O aumento da fotografia é de 2800 vezes.

D2206B (18) 7 horas 1400 não dopado



10 μm

Figura 4.21 - Fotografia SEM do filme de diamante não dopado crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C com tempo de crescimento de 10 horas. O aumento da fotografia é de 2800 vezes.

A variação do tempo de crescimento dos filmes não provocou mudanças na morfologia mantendo inclusive o tamanho médio dos grãos: 2.4 μm nos filmes dopados - figuras 4.14-4.17.

Observamos através das figuras 4.18-4.21 que a morfologia dos filmes não dopados apresentou-se quase indiferente ao tempo de crescimento, resultando em filmes de grãos de tamanho médio igual a 4.6μm com superfície heterôgenea de tamanhos de grãos variados com orientação <100> e <111>. Assim os filmes dopados apresentaram tamanho médio de grãos menores do que os filmes não dopados quando crescidos sob as mesmas condições de processo.

Para estudo da taxa de deposição, utilizamos as mesmas duas séries de experimentos, uma sem dopagem (figuras 4.18-4.21) e outra com dopagem de B_2O_3 (figuras 4.14-4.17). Nas duas séries as condições de crescimento foram mantidas constantes, variando-se somente o tempo de deposição.

Com tempo de crescimento e espessura conhecidos determinamos a taxa de deposição média. Constatamos que houve um aumento de 0.85 μm/h nos filmes não dopados para 1.36 μm/h nos dopados (figura 4.22). Para análise da taxa de crescimento foi considerado uma variação de 10 ordens de grandeza na concentração de dopagem, sendo constatado que a mesma manteve-se praticamente constante.

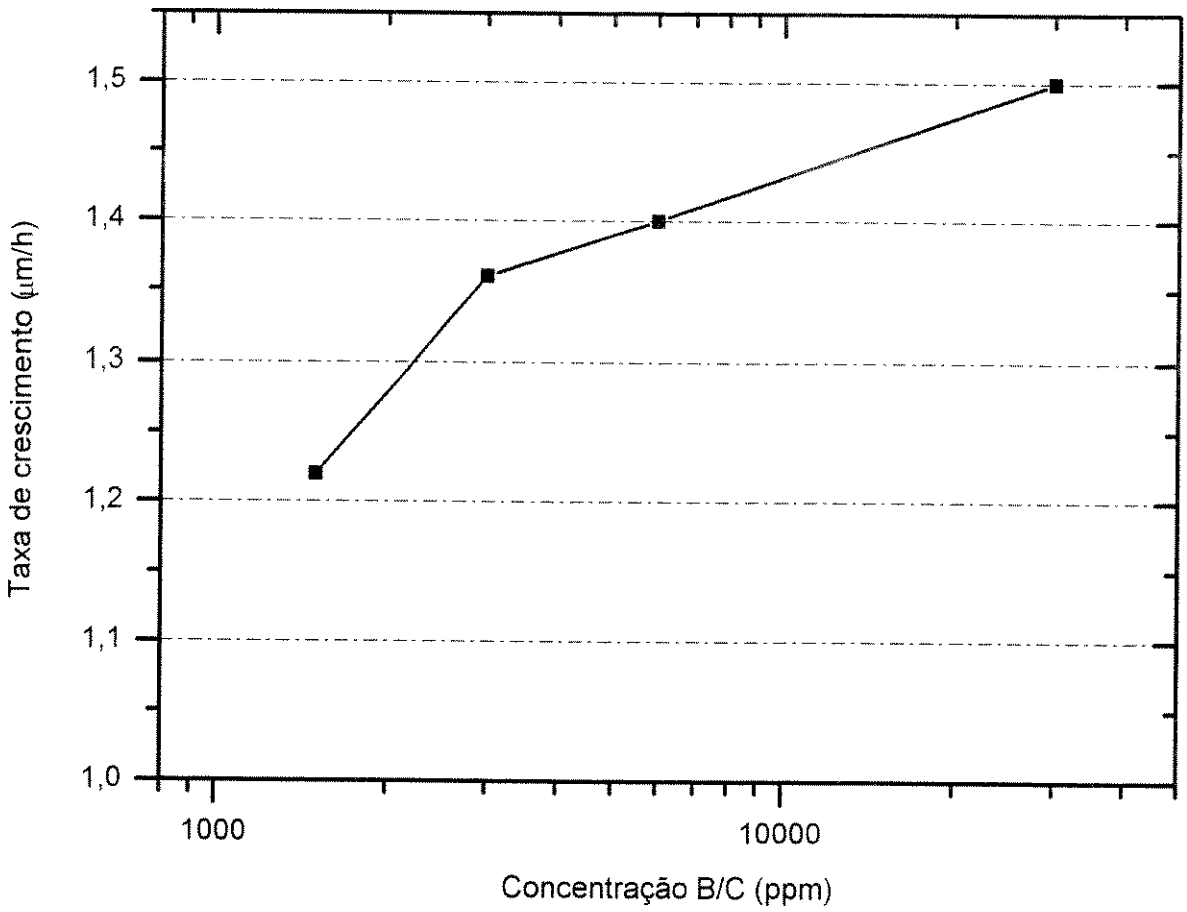


Figura 4.22 - Curva da taxa de crescimento de filmes de diamante com diferentes graus de dopagem. 120 Torr de pressão, 200 cm^3/min, 700°C.

As figuras 4.23 e 4.24 mostram as imagens SEM de filmes policristalinos de diamante com diferentes concentrações de dopagens de boro.

Observamos que a morfologia dos filmes apresentou-se sensível às variações nos graus de dopagem, resultando em todos os casos uma superfície heterôgenea de tamanhos de grãos variados com orientação <111> dominante. Com aumento da concentração de dopante(Fig.4.24-b) a superfície passou a apresentar maior número de formas tetraédricas de orientação <111>. Estes fatos levam a crer que os átomos de boro promovem ou favorecem o facetamento dominante <111> na morfologia dos filmes de diamante.

A incorporação de boro no crescimento de filmes de diamante através da técnica CVD assistido por filamento quente, utilizando trióxido de boro como elemento dopante, levou a uma diminuição no tamanho médio dos grãos, conforme tabela 4.2. Os resultados morfológicos obtidos por Chen[19] apesar de ter sido utilizado trimetilborano como dopante foram semelhantes aos obtidos neste trabalho.

Tabela 4.2 - Tamanho dos grãos em relação as concentrações de boro

Concentração B/C (ppm)	Tamanho médio dos grãos (μm)
não dopado	5.43
1.500	3.46
3.000	2.46
6.000	2.25
30.000	2.01

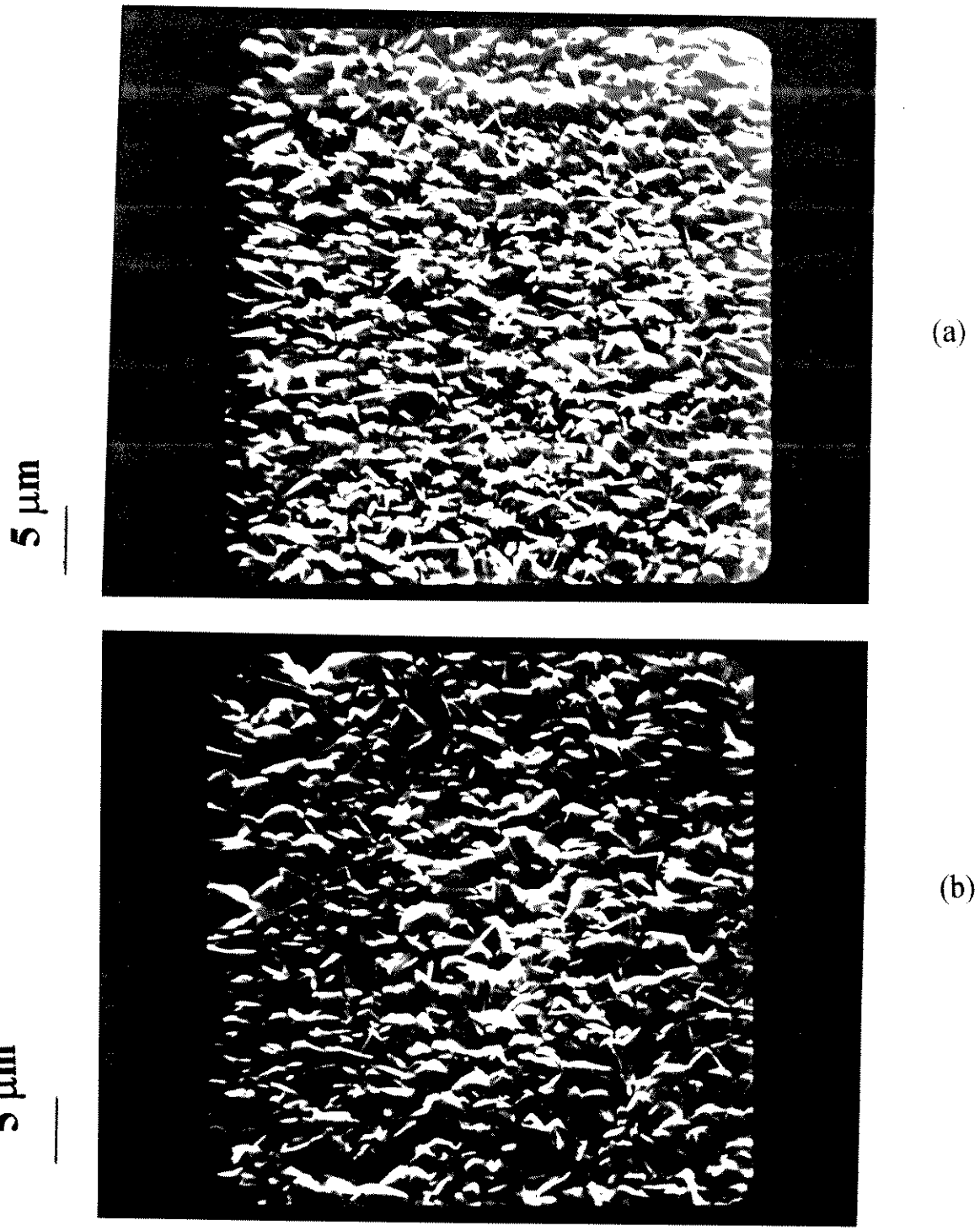


Figura 4.22 - Fotografias SEM dos filmes de diamante dopados, sintetizados a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C com tempo de crescimento de 5 horas. O aumento das fotografias é de 2000 vezes. Variação na dopagem B/C(no líquido): a)1600ppm b) 3000 ppm

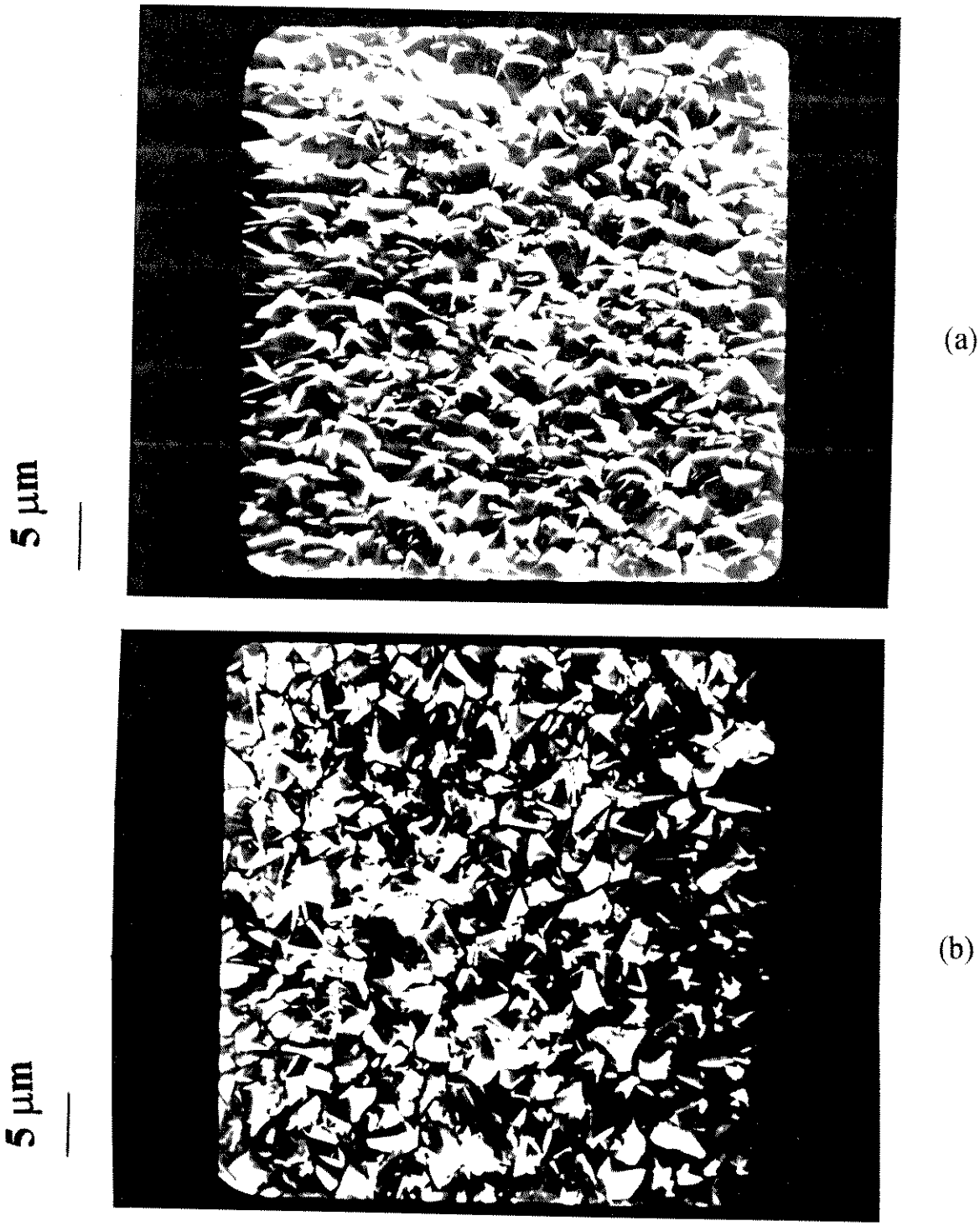


Figura 4.23 - Fotografias SEM dos filmes de diamante dopados, sintetizados a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e tempo de crescimento de 5 horas. O aumento das fotografias é de 2000 vezes. Variação na dopagem B/C (no líquido) = a) 6000ppm b) 30000 ppm

4.3.2 - Microscopia de Tunelamento

A Microscopia de Tunelamento de varredura é uma técnica com resolução atômica, que possibilita o estudo topográfico e a estrutura eletrônica das superfícies condutoras e semicondutoras. A STM (do inglês - Scanning Tunneling Microscopy) que mede a condutância de tunelamento eletrônico versus a voltagem de polarização em uma posição específica, proporciona informação de estrutura eletrônica da superfície local, apresentando uma resolução em escala atômica.

O STM opera basicamente de dois modos: corrente constante e voltagem constante. O modo de corrente constante é o mais comum e viabiliza o levantamento topográfico. O modo de voltagem constante, permite varreduras mais rápidas, com algum detrimento da resolução vertical, o que o torna inadequado ao tratamento de superfícies metálicas.

Enfatizamos a importância do STM na microeletrônica, pois permite a caracterização de defeitos, inclusive pontuais, em estruturas, assim como, estudar as propriedades eletrônicas e químicas da superfície de amostras condutoras, permitindo intervalos desde níveis de sub-mm a resolução atômica.

É interessante ressaltar que o STM é uma técnica de natureza aparentemente não destrutiva, desta forma não ocorre dano irreversível como resultado de seu uso que se possa perceber.

O STM permite analisar de forma mais detalhada que o SEM a morfologia da superfície dos filmes de diamante. Enquanto o SEM apresenta resolução em escala micrométrica, o STM permite análise em escala nanométrica, sem mencionar a necessidade de metalização em casos de materiais isolantes eletricamente para filmes de diamante não dopados. Apesar dessa propriedade a caracterização morfológica dos filmes de diamante não dopados, obtidos pelo processo CVD, através do STM é inibida devida a baixa condutividade e pela propria morfologia apresentada[19].

As imagens STM realizadas neste trabalho foram obtidas através do NanoScope II (Digital Instruments Inc.), realizadas em corrente constante operando em ambiente atmosférico.

Através das figuras 4.26-4.30 analisamos a morfologia dos filmes de diamante dopado crescido a 120 Torr de pressão, 5 horas de deposição, 200 cm^3/min de fluxo de gás e temperatura do substrato de 700°C.

Observamos que os grãos com dimensão da ordem de 5μm visualizados a 13200 nm são na realidade constituído por um conjunto de pequenos grãos. Isto sugere que o crescimento dos grãos corresponda ao crescimento tridimensional de um núcleo e que ocorra a nucleação

secundária em sua superfície. Os grãos de diamante observados através do campo de visualização de 13200 nm apresentam variação vertical de aproximadamente 2000 nm(Figura 4.27). No entanto, a redução do campo de visualização para 500 nm permitiu observar que a superfície dos grãos é composta por vários grãos secundários de variação vertical de aproximadamente 50 nm(Figura 4.28). Este gradiente proporciona o aspecto homogêneo na superfície do grão, referente a 0.5% do tamanho médio dos grãos.

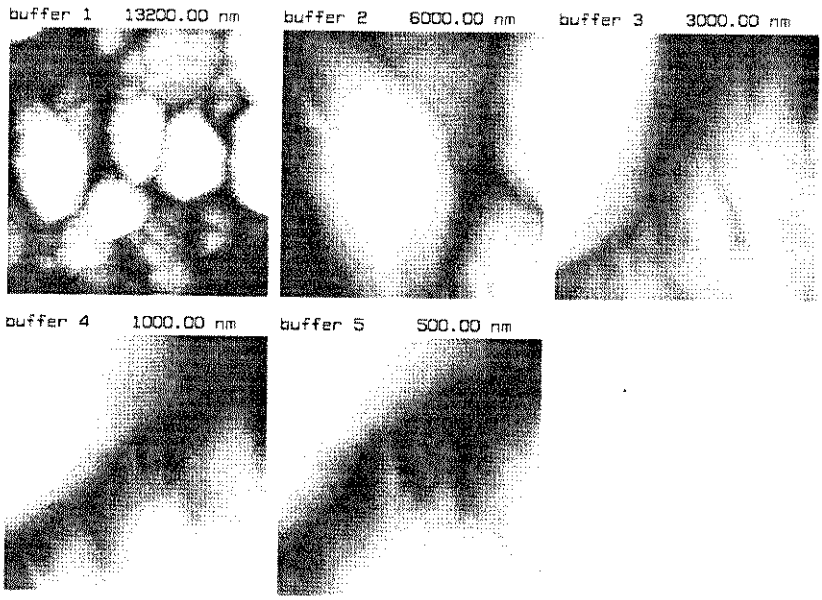


Figura 4.26 - Filme de diamante dopado, sintetizado a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e 12000 ppm de B/C.

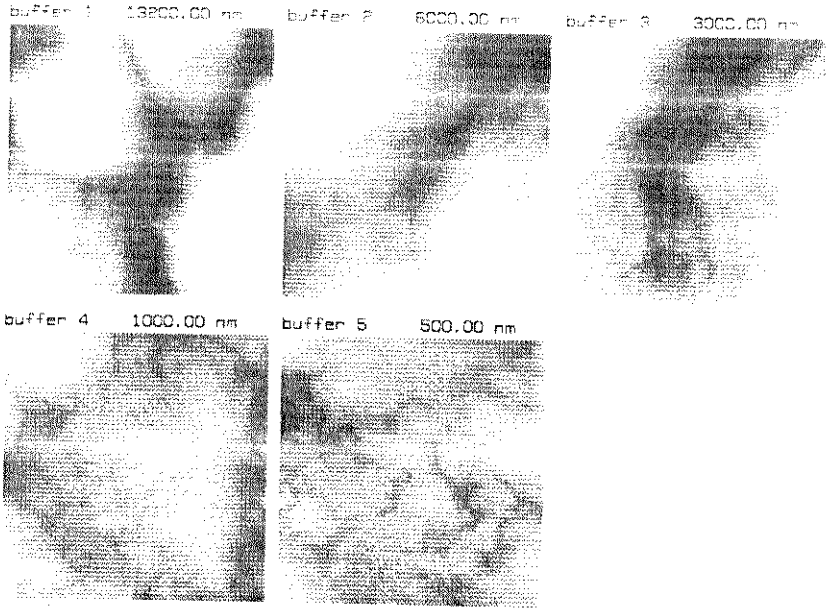


Figura 4.27 - Filme de diamante dopado, sintetizado a 120 Torr de pressão, fluxo de gás de 200 cm^3/min, temperatura no substrato de 700°C e 3000 ppm de B/C.

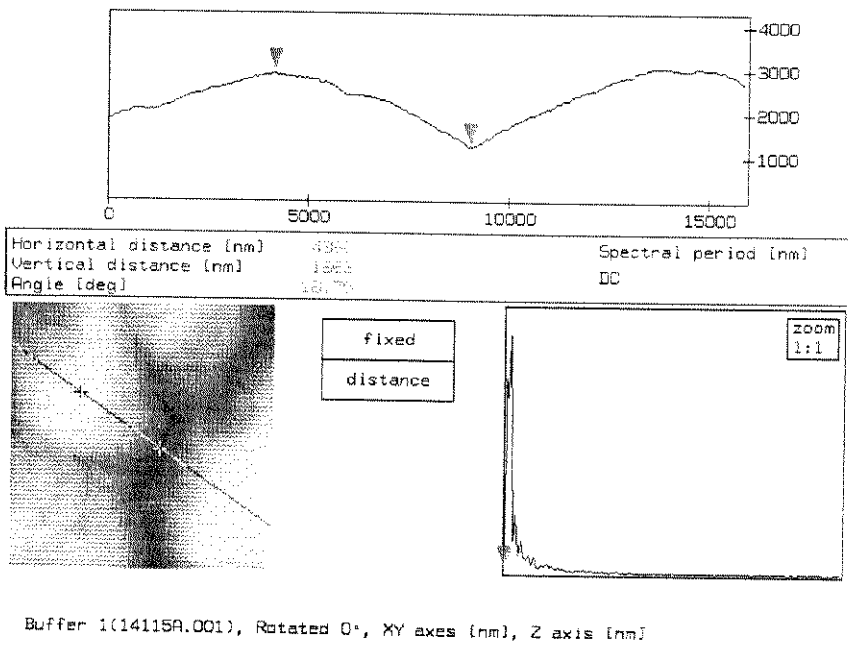


Figura 4.28 - Imagem STM do filme de diamante dopado, 3000 ppm de B/C com campo de aumento de 13200 nm.

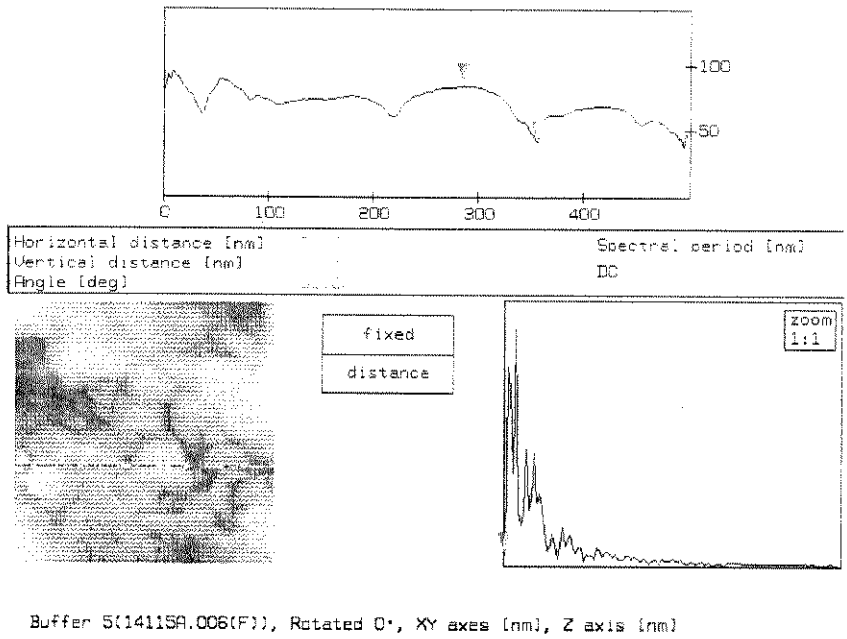


Figura 4.29 - Imagem STM do filme de diamante dopado, 3000 ppm de B/C com campo de aumento de 500 nm.

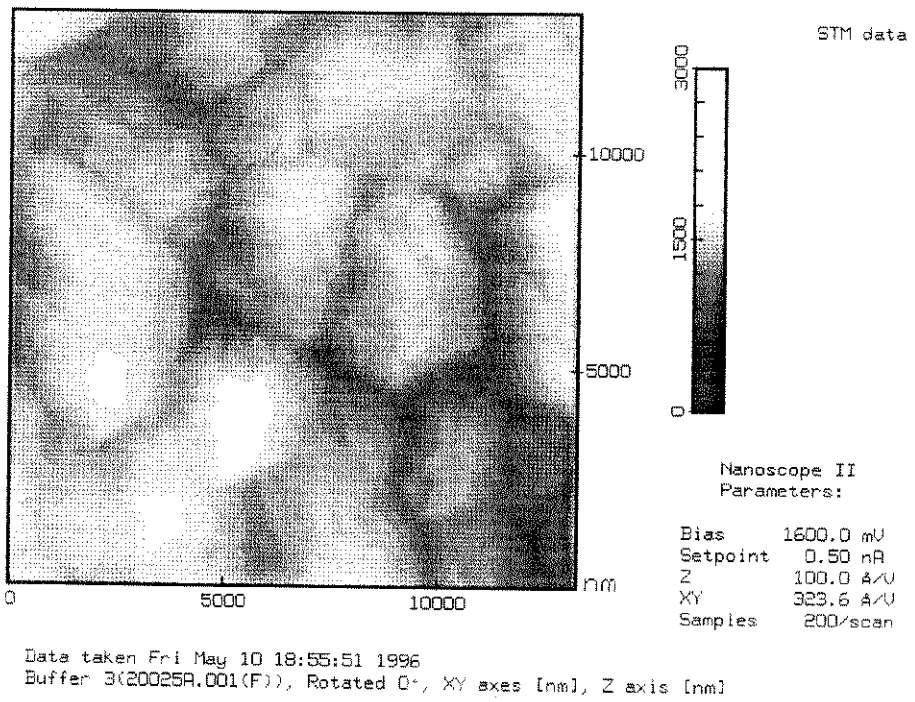


Figura 4.30 - Imagem STM do filme de diamante dopado com B/C de 12000 ppm.

As figuras 4.28 e 4.29 mostram a variação da rugosidade na superfície do filme quando avaliados em escala micrométrica e nanométrica. Observamos que a nucleação secundária não provoca variação significativa na superfície do filme.

Comparativamente, o filme dopado com concentração B/C de 12000 ppm (figura 4.26) apresenta granulometria menor que o filme dopado com B/C de 3000 ppm (figura 4.27). Neste caso o tamanho médio dos grãos varia de 2.35 a 2.18 μm.

Esta técnica permitiu visualizar a superfície dos filmes de diamante dopado em escala nanométrica, mostrando que os grãos apresentam crescimento secundário com orientação <111>.

4.4 - Propriedades Elétricas

Para o estudo do efeito da adição de impurezas em um semicondutor intrínseco faz-se necessário a caracterização elétrica dos filmes de diamante dopados. Esta caracterização pode ser feita através de medidas do comportamento das variáveis terminais do filme, tendo como parâmetros a temperatura e/ou a radiação luminosa. As informações elétricas pertinentes ao filme podem ser obtidas através de um conjunto de medidas, como:

corrente x tensão e resistividade, em função da concentração de dopante, temperatura e/ou radiação luminosa incidente.

Os filmes policristalinos de diamante utilizados para avaliação do comportamento elétrico, foram crescidos sobre substrato de silício a partir da mistura etanol/acetona, tendo como parâmetros de processo os dados apresentados na tabela 3.6, e as dopagens, variando de 1500 ppm a 30000 ppm.

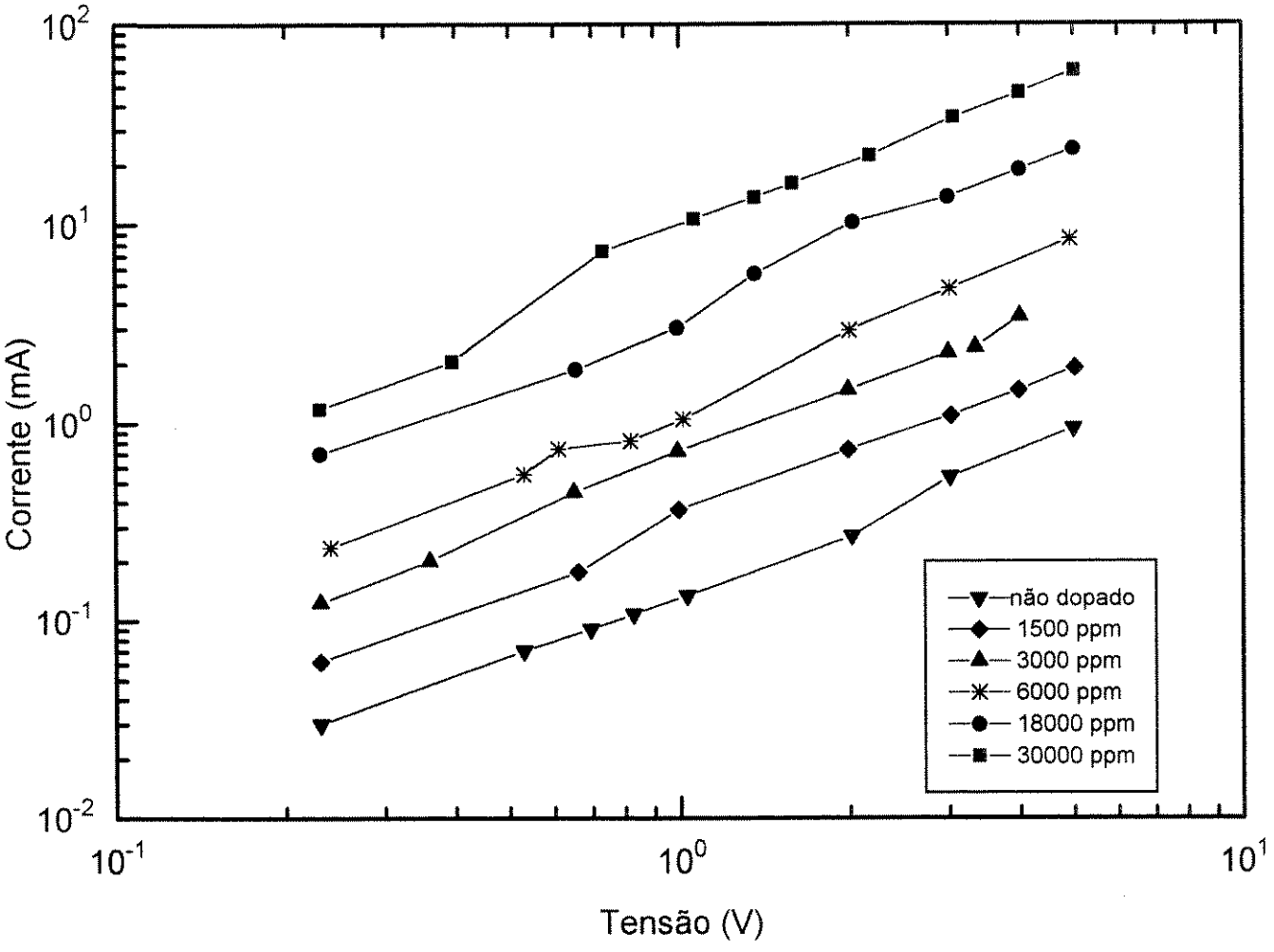


Figura 4.31 - Característica I - V de filmes de diamante não dopados e dopados com boro, para diferentes valores de B/C.

A figura 4.31 apresenta gráficos de corrente elétrica em função da tensão aplicada medida com duas pontas de prova de tungstênio em contato com a superfície da amostra, à temperatura ambiente. Como os parâmetros do processo de crescimento são iguais, inclusive o tempo de deposição, consideramos que todos os filmes possuem espessuras aproximadamente iguais, desta forma, as diferentes correntes apresentadas por estes filmes são devidas às diferentes condutividades dos filmes de diamante. A intensidade das correntes elétricas medidas reflete os diferentes graus de dopagem dos filmes. Ao analisarmos a figura 4.31 podemos observar que para uma mesma tensão observa-se uma diferença na intensidade de corrente elétrica de três ordens de grandeza, enquanto que para diferentes tensões, as correntes apresentam variações de uma ordem de grandeza.

Os filmes crescidos com dopagens entre 1500 ppm e 30000 ppm , e não dopados apresentaram comportamento similar das características I x V. Na faixa de tensão aplicada, a corrente cresce proporcionalmente com a tensão mantendo uma certa linearidade, mostrando características ôhmicas.

A condução elétrica observada nos filmes de diamante não dopado, deve-se provavelmente a pequenas quantidades de grafite e/ou a impurezas como oxigênio e hidrogênio presentes no mesmo.

O comportamento I-V dos filmes crescidos em concentrações de B/C entre 1500 a 30000 ppm sugerem mecanismos similares de dopagem, independentemente das concentrações de boro, não determinando se essa incorporação ocorre de forma substitucional, intersticial ou ainda intergranular.

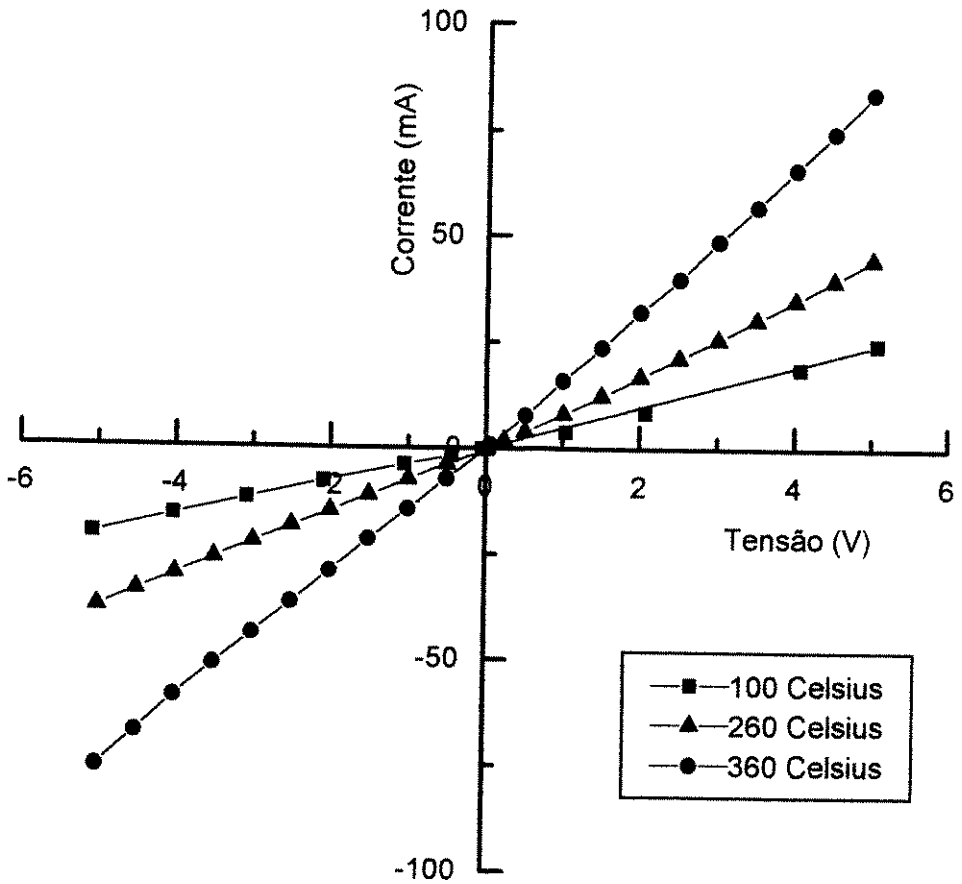


Figura 4.32 - Característica I-V do filme de diamante dopado com boro B/C=6000 ppm, 120 Torr de pressão, 700°C, para diferentes temperaturas.

A figura 4.32 apresenta as características I-V dos filmes de diamantes dopado com B/C=6000 ppm medidas a temperaturas de 100, 260 e 360°C. Em todos os casos observou-se a linearidade das curvas, indicando um comportamento ohmico na faixa de -5 a 5 V. Acreditamos que este comportamento ohmico é devido ao tunelamento através de uma fina camada de depleção causada pela dopagem empregada. Quando o valor absoluto da tensão aplicada é maior que 5 V, observamos que as características I-V apresentam desvio do comportamento linear.

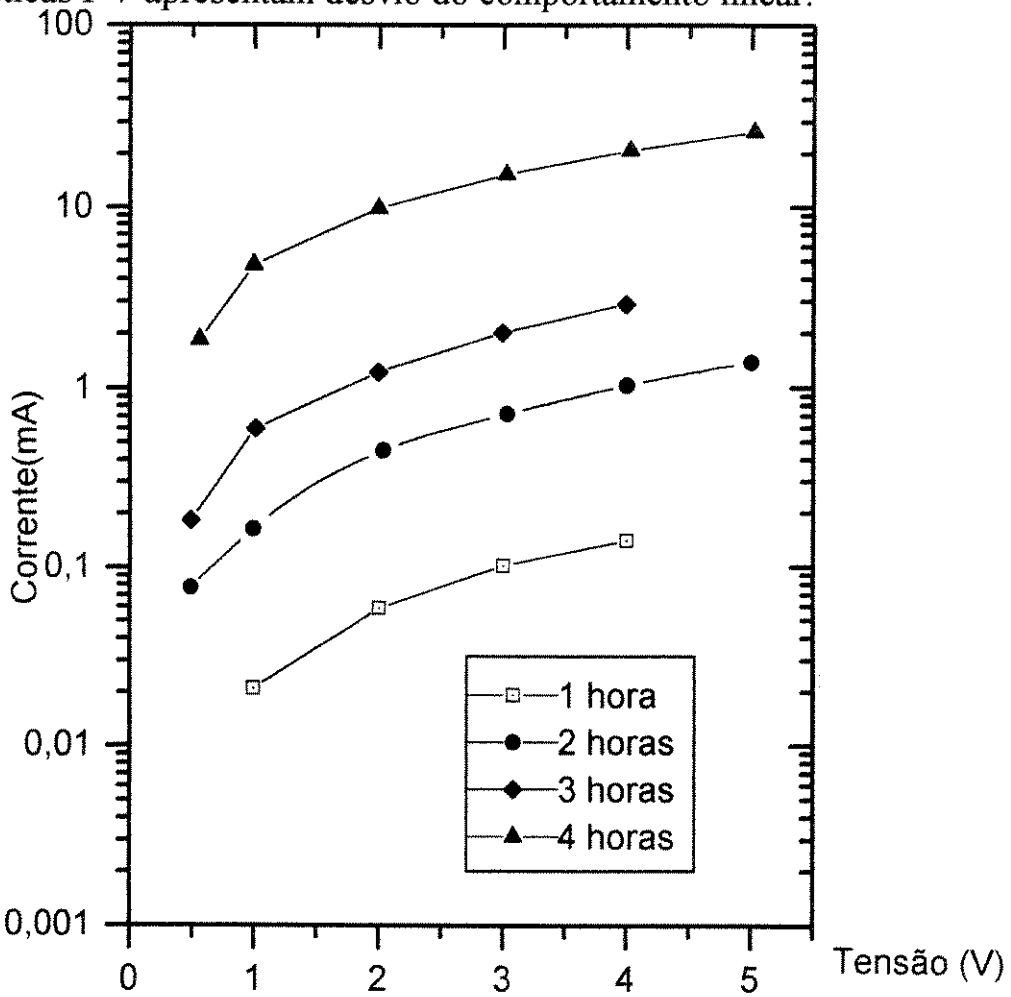


Figura 4.33 - Característica I-V de filmes de diamante dopado com boro B/C=6000 ppm, 120 Torr de pressão, 700°C, para diferentes tempo de crescimento.

A figura 4.33 apresenta as medidas I-V dos filmes de diamante dopado com mesma concentração de boro à temperatura ambiente com variação no tempo de crescimento. Observamos que à tensão constante a corrente aumenta proporcionalmente com a espessura do filme, comportamento este ocasionado pelo aumento no número de portadores com o tempo de deposição. Desta forma para especificação adequada dos filmes de diamante semicondutor exige-se informações completas sobre as características elétricas do filme (densidade de portadores, número de portadores, resistividade, condutividade).

A figura 4.34 apresenta a resistividade elétrica dos filmes de diamante com diferentes graus de dopagem, medidas à temperatura ambiente com tensão constante de 10 V, empregando-se nas medidas o método de Van der Pauw[20].

Este método permite medidas da resistividade da superfície do filme por quadrado, dada pela resistividade específica do material dividida pela espessura do filme, empregando-se quatro contatos, dispostos aleatoriamente dentro do perímetro da lâmina.

A resistividade por quadrado é dada por:

$$\rho = (\Pi / 2 \ln 2)\,(R_{CD} + R_{AB})\; f\,(R_{CD}/R_{AB}) \quad [\Omega.cm]$$

onde

$f(R_{AA'}/R_{BB'})$ é função de Van der Pauw[21]

$R_{AA'}$ é a diferença de potencial entre os contatos A e A' por unidade de corrente entre os terminais B e B'.

$R_{BB'}$ é a diferença de potencial entre os contatos B e B' por unidade de corrente entre os terminais A e A'.

O método de Van der Pauw apresenta resultados mais precisos quanto menor for a área dos contatos em relação à área da amostra. Neste trabalho, as medidas foram feitas com pontas de prova de tungstênio a 2 mm de distância.

Foram medidas as resistividades de filmes crescidos com 25 mg, 50 mg, 100 mg, 300 mg e 500 mg de trióxido de boro na mistura orgânica de etanol e acetona, com parâmetros de crescimento descrito na tabela 3.6. Observa-se que a resistividade elétrica dos filmes de diamante dopados diminui com o aumento da razão B/C, mostrando uma dependência inversamente proporcional à razão B/C. Estes filmes apresentam um comportamento linear com coeficiente angular negativo com variação de quatro ordens de grandeza na resistividade entre os filmes de maior e menor quantidade da razão B/C das amostras utilizadas.

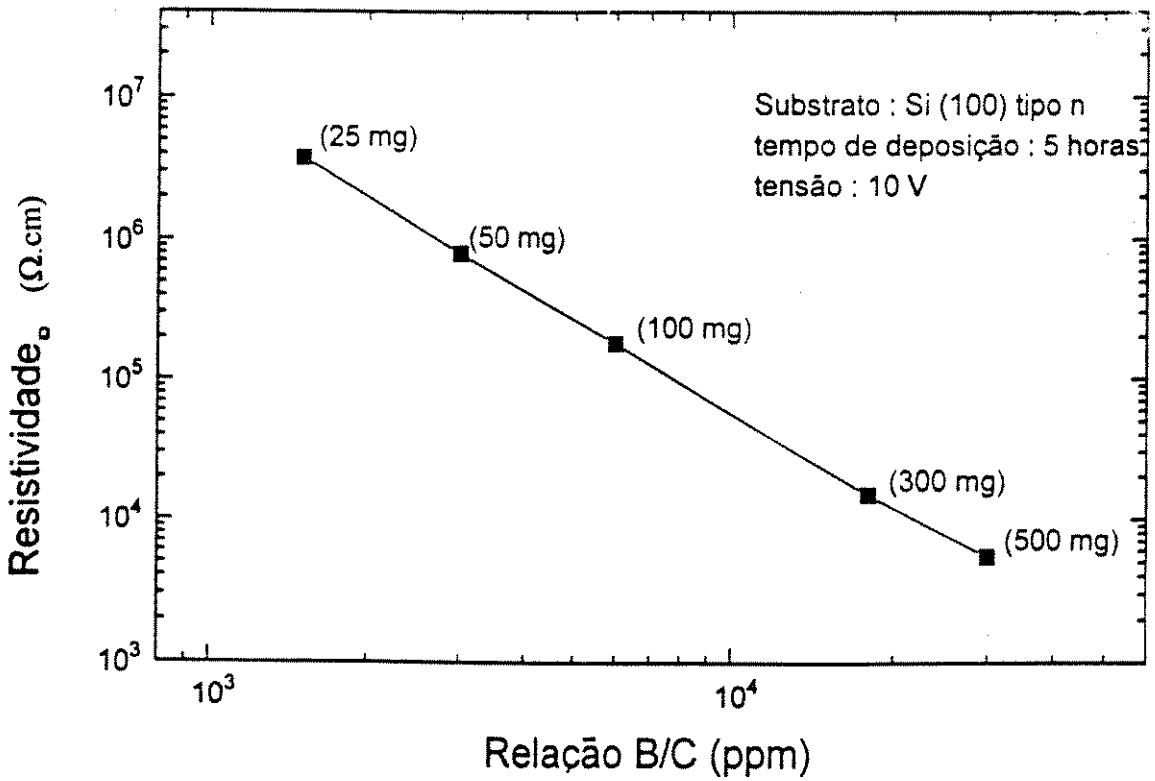


Figura 4.34 - Resistividade versus B/C

Como a resistividade varia inversamente com a concentração de portadores, sendo que esta é diretamente proporcional à razão B/C, conclui-se que a característica da curva resistividade versus B/C represente as variações na resistividade elétrica devida aos diferentes graus de dopagem dos filmes.

A semicondutividade dos filmes também pode ser verificada através da medição da resistência da amostra em função da temperatura. Os semicondutores apresentam uma variação negativa da resistividade em relação a temperatura, devido a distribuição das bandas de energia nos

materiais. Nos semicondutores existe uma banda proibida de energia, exigindo que os elétrons adquiram energia para passar para a banda de condução, favorecendo a condutividade elétrica a temperaturas mais elevadas (o que não se verifica nos condutores, onde esta banda inexiste), enquanto nos metais o aumento de temperatura diminue o livre caminho médio dos portadores de corrente sem promover um aumento de seu número.

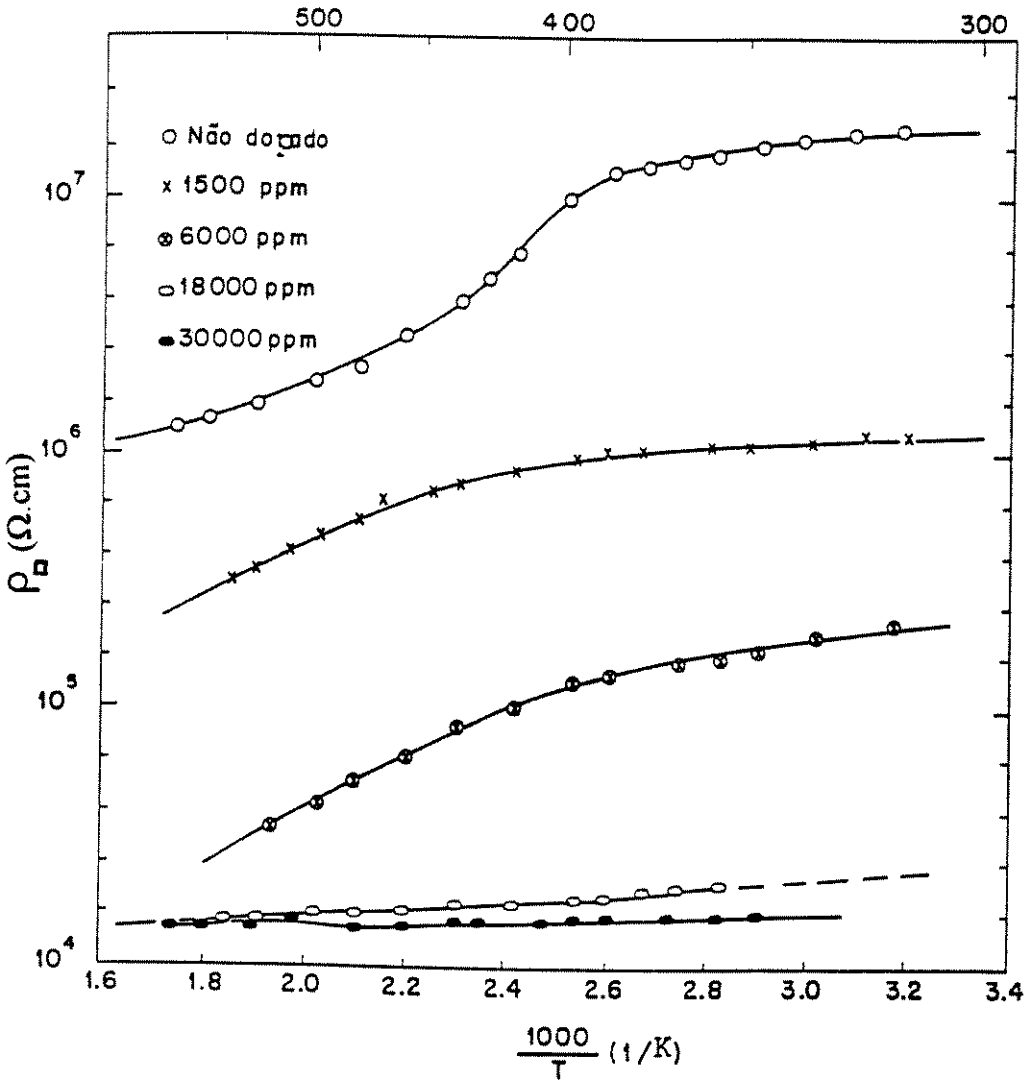


Figura 4.35 - Resistividade versus (1000/T)

A dependência da resistividade elétrica superficial com a temperatura é apresentada pela figura 4.35 tendo como parâmetro a razão B/C. Genericamente a resistividade diminui com aumento da temperatura, o que sugere níveis de impureza profundos e não ativado a temperatura ambiente. As curvas de resistividade apresentam comportamentos variados nos diferentes intervalos de temperatura. Esta característica é devida a um mecanismo complexo de transporte elétrico.

Entre os filmes de diamante analisados, as duas amostras com maior grau de dopagem, onde a razão B/C é de 18.000 ppm e 30.000 ppm, apresentaram um comportamento relativamente linear com valor da resistência baixa não variando muito com aumento da temperatura. Nas demais amostras observa-se a existência de duas regiões de comportamentos distintos, uma a temperaturas baixas e outra a temperaturas mais elevadas. O comportamento destas curvas sugere mecanismos de condução diferentes para estas regiões.

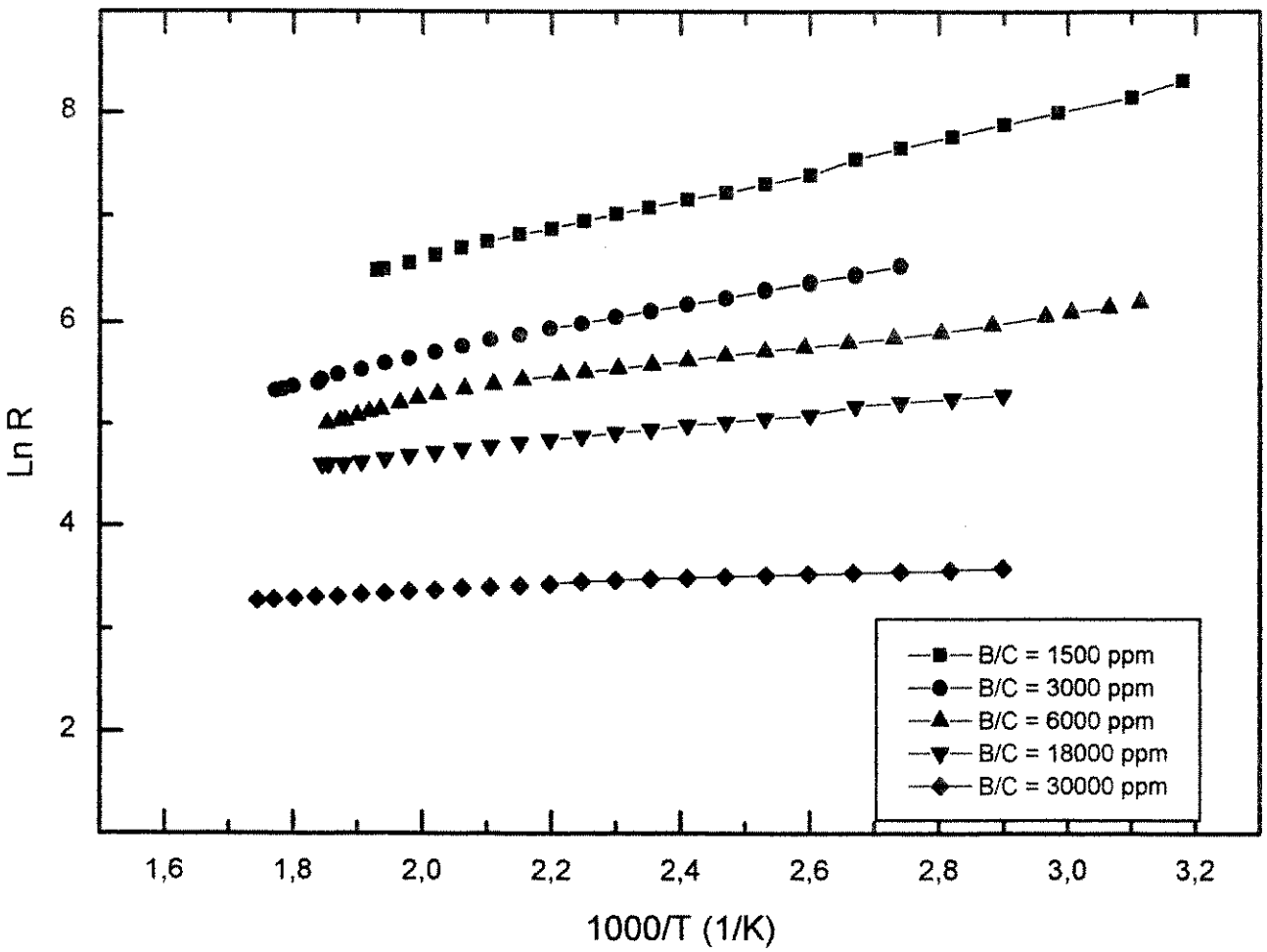


Figura 4.36 - ln(ρ) versus 1000/kT com variação na dopagem

Para estudo da resistividade dos filmes de diamante em função da temperatura, consideramos a figura 4.36, que apresenta a variação do logarítmo da resistência em função de 1/kT. A inclinação média desta curva representa a energia de ativação[22,23], sendo que o comportamento da resistividade elétrica do filme semicondutor em função da temperatura segue a equação de Arrhenius descrito por:

$$\rho = A \exp(Ea/kT)$$

onde:

A....constante

k....constante de Boltzmann

T....temperatura em graus Kelvin

Ea...energia de ativação da condutividade

Na tabela 4.4 apresentamos as energias de ativação obtidas para os filmes não dopados e os dopados com diferentes graus de dopagem, determinados a partir das curvas de ln**R** x 1/kT. Observamos a redução da energia de ativação de 0.67 eV referente ao filme não dopado para 0.10 eV do filme dopado com a razão B/C de 30000 ppm, isto é, a energia de ativação diminue com o aumento da dopagem.

Tabela 4.4 - Energias de ativação em função das concentrações de boro (B/C)

razão B/C(ppm)	Ea (eV)
30000	0.10
18000	0.17
6000	0.36
3000	0.41
1500	0.46
não dopado	0.67

As energias de ativação diminuem com o aumento da concentração de dopagem, ou seja, as amostras menos dopadas apresentam energia de ativação maiores e as mais dopadas energias menores[24]. Este fato é decorrência do alargamento do nível dos aceitadores devido a alta concentração de dopantes levando à diminuição na diferença de energia entre o nível de aceitadores e a banda de valência, que esta relacionada à energia de ativação.

Os dados de energia de ativação são consistentes com os resultados encontrados na literatura. Fujimori et al [25] observou energias de ativação de 0.22, 0.34 e 0.43 eV para filmes depositados epitaxialmente e dopados com boro de razão B/C igual a 1000, 100 e 20 ppm respectivamente. O valor de 0.67 eV para energia de ativação do filme não dopado esta próximo ao obtido por Zhang et al [26] que é de 0.69 eV.

As energias encontradas por Okano et al [27,28] de 0.26, 0.34, e 0.38 eV respectivamente para filmes dopados com valores de B/C igual a 1000, 100 e 10 ppm são semelhantes aos valores obtidos neste trabalho. As diferenças encontradas entre os autores podem ser devidas a pequenas quantidades de grafite, presença de impurezas como hidrogênio e oxigênio nos filmes, ou diferenças nas estruturas granulares dos filmes policristalinos bem como defeitos que facilitam a condução elétrica.

Como nos semicondutores extrínsecos predomina-se a influência das impurezas incorporadas ao filme sobre os portadores gerados, verificamos através das medidas de resistividade que os filmes crescidos neste trabalho contém impurezas que proporcionam o fenômeno da condutividade do tipo extrínseca a baixa temperatura, indicando assim que houve a incorporação do boro de forma gradual conforme proposto.

Bibliografia

[01] - G.Binnig, C.F.Quate and Ch.Gerber, "Atomic force microscope", Physical Review Letters, vol 56(9), pag 930-933, (1988).

[02] - M.A.George, A.Burger, W.E.Collins, J.L.Davidson, A.V.Barnes and N.H.Tolk, "Investigation of nucleation and growth processes of diamond films by atomic force microscopy", Journal Applied Physics, vol 76(7), pag 4099-4106, (1994).

[03] - A.C.Peterlevitz, M.K.Franco, I.Doi,C.R.Rodrigues and V.Baranauskas, "Estudo da nucleação do diamante sobre silício através da microscopia de força atomica", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, vol 13(1 e 2), (1994).

[04] - P.K.Bachmann andW.Enckevort, "Diamond deposition technologies", Diamond and Related Materials, pag 1021-1034, (1992).

[05] - P. E. Pehrsson, J. Glisena, and A. Morrish, "Chemical vapor deposition diamond nucleation induced by sp^2 carbon on incruscratched silicon", Thin Solid Films, vol. 212, pag. 81 - 90, (1992).

[06] - C.V.Raman and K.S.Krishanan, "A new type of secondary radiation", Nature, vol 121, pag 501, (1928).

[07] - D.A.Long, "Raman spectroscopy", Mac.Graw Hill Inc., (1977).

[08] - A.M.Bonnot, "Raman spectroscopy of diamond crystals and thin films prepared by hot filament assisted vapour deposition", Physical Review B, vol 41(9), pag 6040-6049, (1990).

[09] - D.Knight, W.White, "Caracterization of diamond films by Raman spectroscopy", Journal Materials Research, vol 4(2), (1989).

[10] - R.Ramesham, T.Roppel, C.Ellis and B.H.Loo; "Electrical characterization of undoped and boron-doped polycrystalline diamond thin films"; Journal of the Electrochemical Society, vol 138(10), pag.2981-2984,(1991).

[11] - S.Bhargava, H.D.Bist, S.Sahli, M.Aslam and H.B.Tripathi, "Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond film", Applied Physics Letters, vol 67(12), pag 1706-1708, (1995).

[12] - X.K.Zhang, J.G.Guo, R.Wang, G.M.Chen, W.K.Zhou and S.Yu, "P-type doping of diamond films with a novel organoboron source", Applied Physics, vol 56, pag 425-428, (1993).

[13] - X.H.Wang, G.H.Ma, W.Zhu, J.T.Glass, L.Bergman, K.F.Turner and R.J. Nemanich, Diamond Relat.Mater., vol 1, pag 828, (1992).

[14] - C.F.Chen, S.H.Chen, T.M.Hong and T.C.Wang, "Characterization of boron-doped diamond films using (CH_4-CO_2) gas mixtures with $B(OCH_3)_3$ as a dopand source by MPCVD", Thin Solid Films, vol 248, pa 149-155, (1994).

[15] - M.C.Polo, J.Cifre and J.Esteve, "Boron incorporation effects in CVD diamond film growth", Vacuum, vol 4, pag 1013-1014, (1994)

[16] - K. Das, V. Venkatisan, K. Miyata, and D. L. Dreyfus, "A review of the electrcal characteristics of neutral contacts on diamond", Thin Solid Films, vol 212, pg 19 - 24 (1992).

[17] - K.Nishimura, K.Das and J.T.Glass, "Material and electrical characterization of polycrystalline boron-doped diamond films grown by

microwave plasma chemical vapor deposition", J.Appl. Physics, vol 69(5), pag 3142-3148, (1991).

[18] - A.B.Harker, J.F.DeNatale, J.F.Flintoff and J.J.Breen, "Direct observation of the defect structure of polycrystalline diamond by scanning electron microscopy", Appl.Phys.Lett., vol 62(24), pag 3105-3107, (1993).

[19] - H.G.Busmann, H.Sprang, I.V.Hertel, W.Zimmermenn-Edling and H.J.Güntherodt, "Scanning tunneling microscopy on chemical vapor deposited diamond films", Appl. Phys.Lett., vol 59(3), pag.295-297, (1991).

[20] - L.J.Van Der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", Phillips Res.Repts., vol 13, pag 1-9, (1958).

[21] - V.Baranauskas, "Técnicas Instrumentais de Caracterização de Semicondutores", pag 18, (1989).

[22] - K.V.Shalímova, "Física de los semiconductores", pag 87, (1975).

[23] - M.M.Bredov, V.A.Lepilir, J.B.Setestakov and A.L.Shakh-Budagov, Sov.Physics-Sol.State 3, pag 195, (1961).

[24] - M.Werner, O.Dorsch, H.Baerwind, E.Obermeier, L.Haase, W.Seivert, A.Ringhandt, C.Honston, S.Romani, H.Bishop and P.Chalker, "Charge transport in heavily B-doped polycrystalline diamond films", Appl.Phys.Lett., vol.64(5), pag 595-597, (1994).

[25] - N.Fujimori, H.Nakahata and T.Imai, "Properties of boron-doped epitaxial diamond films", Jpn. J.Appl. Phys., vol 29(5), pag 824-827, (1990).

[26] - F.Zhang, N.Zhang, E.Xie, B.Yang, Y.Yang, G.Chen and X.Jiang; "Electrical properties of boron-doped-polycrystalline diamond films"; Thin Solid Films, vol 216, pag 279-282, (1992).

[27] - K. Okano, Y. Akiba, T. Kurosi, M. Iida and T. Nakamura, "Synthesis of B-doped diamond films", Journal of Crystal Growth, 99 (1990).

[28] - K.Okano, H.Naruki, Y.Akiba, T.Kurosu, M.Iida, Y.Hirose and T.Nakamura; "Characterization of boron-doped diamond film"; Jpn. Journal Applied Physics, vol 28(6), pag 1066-1071, (1989).

Capítulo 5

Conclusão e Sugestões

Neste trabalho, mostramos que a obtenção de filmes de diamante com qualidades semicondutoras tipo p, através da técnica HFCVD a partir da mistura etanol-acetona-trióxido de boro, é perfeitamente factível. A espectroscopia Raman dos filmes obtidos mostraram picos intensos e estreitos em 1331-1333 cm^{-1}, independentemente do grau de dopagem, demonstrando a deposição de diamantes de boa qualidade. A introdução de boro melhora de forma geral o crescimento, tendo constatado a diminuição de fases sp^2 nos filmes com o aumento do grau de dopagem. Observamos que a granulometria dos filmes dopados apresentaram-se menores que os não dopados e que a taxa de crescimento também aumentou com a dopagem, sendo respectivamente de 0.85 μm/h e 1.36 μm/h. As medidas elétricas mostraram que a resistividade diminui com aumento da temperatura o que sugere níveis de impureza profundos e não ativado a temperatura ambiente. Observamos também a redução da energia de ativação nos filmes dopados em relação aos não dopados.

Através dos resultados obtidos por espectroscopia Raman, SEM, AFM e STM, concluímos que o comportamento elétrico observado dos filmes crescidos por HFCVD sobre substrato de Si é função da concentração de dopante e tamanho médio dos grãos, consequentemente do contorno dos grãos e espaço intergranular.

A utilização de semicondutores policristalinos ainda enfrenta várias barreiras tecnológicas, um dos maiores problemas é a recombinação de portadores eletrônicos devido as descontinuidades geradas na interface de cada pequeno cristal do filme. Desta forma, apesar da utilização do diamante como semicondutor ser extremamente promissor, conforme demonstrado na literatura, ainda são necessários muitos estudos para sua aplicação direta. Como foi visto, esta utilização apresenta dificuldades relativas ao crescimento dos filmes, caracterização e contatos adequados.

Com relação a caracterização, várias técnicas poderiam ser aplicadas para uma melhor interpretação dos filmes policristalinos de diamante dopados concomitantemente com o crescimento. Uma destas técnicas seria o SIMS para obtenção de informações sobre a composição do material. Através da análise de suas camadas atômicas mais externas esta técnica possibilitaria detectar, com sensibilidade da ordem de 1 ppb, os elementos que compõem tais camadas, pois as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho não possibilitaram quantificar a concentração de impurezas existentes nos filmes. O conhecimento sobre o

comportamento de incorporação permitiria correlacionar a impureza com características elétricas do filme. Apesar da desvantagem do SIMS ser um processo destrutivo à superfície, a mesma possibilitaria a obtenção da distribuição de boro em função da profundidade. A capacidade e a sensibilidade do SIMS para obter informação sobre o perfil de profundidade, à detecção a maioria dos elementos torna esta análise interessante para trabalhos futuros.

Sugerimos também a melhoria do sistema experimental de crescimento, como a instalação de um dispositivo rotativo sob o substrato para obtenção de áreas mais homogêneas e aumento na área de crescimento. A instalação de equipamentos para análise "in situ", como espectrômetro de massa contribuiria de forma significativa para controle da qualidade do filme e o estudo sobre o comportamento das impurezas introduzidas durante o processo de crescimento, possibilitando a análise do filme de diamante de forma mais precisa.