

# CONTRIBUIÇÕES AO DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE MICROCRISTALINO DOPADOS COM ENXOFRE

Dissertação de Mestrado

## Márcio Augusto Sampaio Pinto

Orientador : Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica. Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Banca Examinadora: Prof. Dr. Vitor Baranauskas Prof. Dr. Washington Luiz Alves Corrêa Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz Dr. Helder José Ceragioli

> Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação Universidade Estadual de Campinas 2007

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

P658c	Pinto, Márcio Augusto Sampaio Contribuições ao desenvolvimento de filmes de diamante microcristalino dopados com enxofre / Márcio Augusto Sampaio PintoCampinas, SP: [s.n.], 2007.	
	Orientador: Vitor Baranauskas Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.	
	1. Diamante artificial. 2. Semicondutores dopados. 3. Filmes semicondutores. I. Baranauskas, Vitor. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.	
ulo em Ing	glês: Contributions to the development of sulphur doped microcry	stalline

Título em Inglês: Contributions to the development of sulphur doped microcrystalline diamond films Palavras-chave em Inglês: Microcrystalline diamonds, Sulphur doping, Semiconductors Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Washington Luiz Alves Corrêa, Alfredo Carlos Peterlevitz, Helder José Ceragioli

Data da defesa: 30/07/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

## COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato: Márcio Augusto Sampaio Pinto

Data da Defesa: 30 de julho de 2007

Título da Tese: "Contribuições ao Desenvolvimento de Filmes de Diamante Microcristalino Dopados com Enxofre"

by the
Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente):
Prof. Dr. Washington Luiz Alves Corrêa.
Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz:
Dr. Helder José Ceragioli: Helder Gre Bung, o vi
7

Ao meu pai Wanderley Augusto Pinto e à minha mãe Dalva Sampaio Pinto.

## Agradecimentos

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, e em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vitor Baranauskas, pelo apoio irrestrito ao desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

Ao Dr. Francisco Tadeu Degasperi, pela rica convivência na montagem da câmara de emissão por campo e pela amizade.

À minha querida Raquel Gomes Marcelino, pelos ótimos momentos passados juntos, pelo apoio e por todo o carinho.

À minha família, pelo apoio e dedicação.

À minha vó Nelica e tia Si, pela ajuda nos momentos difíceis, por serem exemplos de grandes mulheres e fonte de motivação para mim.

Ao meu tio Ney Souto Sampaio, por ter emprestado o seu apartamento durante a graduação.

Ao meu grande amigo Rodrigo Fernando Ribeiro, que desde o colégio tem me acompanhado nas dificuldades e nos bons momentos da vida.

Aos amigos Matthias Roos, Jackson Tsukada, Thiago Silva, Roberto Iannini, Mauro Amorim e Hudson Zanin, pela amizade e companheirismo.

Aos funcionários da FEEC, por tornar possível a realização deste trabalho.

Ao Fernando Perin e Reynaldo pela amizade e convivência na república.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À Rita Helena Buso Jacon, do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, pela análise de fluorescência de raios-X.

Ao prof. Diniz da FEEC, pela utilização da sonda quatro pontas do Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp.

Ao prof. Chiquito do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelas medidas de efeito Hall.

Ao prof. Manfredo Tabacniks do Instituto de Física da USP, pela análise PIXE no Laboratório de Materiais e Feixes lônicos.

A UNICAMP e a FEEC pela infraestrutura disponibilizada.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A todos aqueles, que contribuíram para a realização deste trabalho.

#### Resumo

Apresentamos neste trabalho o desenvolvimento de filmes de diamante crescidos com adição de enxofre. Foram crescidos por deposição química a partir da fase vapor (diamante CVD) utilizando reatores do tipo filamento quente. Para a obtenção de diamante com condução do tipo-n, diluímos diferentes concentrações de dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) em etanol, cujo vapor foi arrastado para o reator pelo hidrogênio. Isto foi feito, pois o enxofre pode agir como doador em diamante. A espectroscopia Raman mostrou a boa qualidade dos filmes de diamante crescidos mesmo com o aumento da concentração de CS<sub>2</sub>. Ocorreu o deslocamento do pico do diamante indicando que houve um aumento médio nos comprimentos das ligações detectadas nas amostras, possivelmente devido à expansão da rede do diamante pela incorporação do enxofre. As imagens revelam uma perda da cristalinidade das amostras intermediárias e o ótimo facetamento das amostras iniciais e finais (baixa e alta concentração de CS<sub>2</sub>). Medidas elétricas pela sonda de quatro pontas revelaram que quanto mais o CS<sub>2</sub> era adicionado, mais a resistividade dos filmes produzidos diminuía e que depois voltou a subir nas últimas amostras. Ao tratar as amostras com ácidos nítrico e sulfúrico para fazer medidas por efeito Hall, elas se tornaram isolantes. Esse fato revela que o banho removeu o material condutor e que pode ser devido à dopagem com enxofre nas áreas superficiais e intergranulares dos filmes. Medidas por efeito Hall de amostras que foram crescidas ao mesmo tempo das amostras tratadas pelo banho, mas sem passar por ele, apresentaram uma condução do tipo-p devido aos buracos, da mesma forma que as amostras relatadas em artigos na literatura em que não houve contaminação com boro, seja ela involuntária ou voluntária. Apresentaram também alta densidade de portadores e uma mobilidade razoável. A incorporação do enxofre no filme de diamante foi confirmada por medidas de XRF e de PIXE. O aumento do enxofre incorporado no filme não foi proporcional às crescentes concentrações de CS2. Isto sugere que nem todo átomo de enxofre é eletricamente ativo, isto é, nem todo enxofre age como um dopante nos filmes de diamante. Estudos recentes revelam que a presença do boro nas dopagens com enxofre têm sido decisiva na obtenção de diamante do tipo-n.

Palavras chaves: Diamante Microcristalino, Dopagem com Enxofre, Semicondutores.

#### Abstract

We present in this work the development of grown diamond films with sulphur addition. They had been grown by chemical deposition from the vapor phase (diamond CVD) using reactors of the type hot filament. For the diamond attainment with conduction of the n-type, we diluted different concentrations of carbon disulfide  $(CS_2)$  in ethyl alcohol, whose vapor was dragged into reactor by hydrogen. This was done, due to the fact that sulphur can act as a donor in diamond. The Raman spectroscopy showed exactly the good quality of the grown diamond films with the increase of the CS<sub>2</sub> concentration. The displacement of the peak of the diamond occurred indicating that it had an average increase in the lengths of the linkings detected in the samples, possibly due to the expansion of the lattice of the diamond for the incorporation of sulphur. The images presented to a loss of the crystallinity of the intermediate samples and the excellent good crystalline facets of the initial and final samples (low and high concentration of CS<sub>2</sub>). The electric measures in four-point probe methods showed that the higher the concentration of CS<sub>2</sub> the lower the resistivity of the produced films was, and afterwards, it went up again in the last samples. When treating the samples with nitric and sulphuric acids to make the measures for Hall effect, they had become insulators. This fact discloses that the bath removed the conducting material and that can be due to doping with sulphur in the surface and intergrain areas of the films. The Hall effect measures of the samples that had been grown at the same time of the samples treated for the bath, but without being through it, presented a conduction of the p-type due to the holes, in the same way that the samples described in articles in literature where they did not have contamination with boron, either involuntary or voluntary. They had also presented high density of carriers and a reasonable mobility. The incorporation of sulphur in the diamond film was confirmed by measures of XRF and PIXE. The increase of sulphur incorporated in the film was not proportional to the increasing concentrations of CS<sub>2</sub>. This suggests that nor all sulphur atom is electrically active, that is, not every sulphur acts as a dopant in the diamond films. Recent studies have disclosed that the presence of boron in the doping with sulphur has been decisive in the diamond attainment of the n-type.

Keywords: Microcrystalline Diamonds, Sulphur Doping, Semiconductors.

## Conteúdo

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Motivações	1
1.2. Características dos Diamantes	2
1.2.1. Estrutura Cristalina	2
1.2.2. Propriedades dos Diamantes	4
1.3. Objetivos	6
1.4. Referências	7
Capítulo 2 – Sintetização de Filmes de Diamante Dopados com Enxofre	9
2.1. Processos de Crescimento	9
2.1.1. Processos de Deposição Química a Partir da Fase Vapor	10
2.1.1.1. Assistida por Plasma - PACVD	12
2.1.1.2. Assistida por Chama de Combustão	16
2.1.1.3. Assistida por Filamento Quente - HFCVD	18
2.2. Condutividade Elétrica em Filmes de Diamante	21
2.3. Dopagem com Enxofre	25
2.4. Referências	29
Capítulo 3 – Técnicas de Caracterização	35
3.1. Espectroscopia Raman	35
3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
3.3. Método da Sonda Quatro Pontas	42
3.4. Efeito Hall	47
3.5. Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRF)	50
3.6. Espectroscopia de Raios-X Característicos (PIXE)	52

3.7. Referências	56
Capítulo 4 – Resultados Experimentais e Discussões	58
4.1. Introdução	58
4.2. Procedimento Experimental	58
4.2.1 Parâmetros de Crescimento	58
4.2.2. Análise das Amostras	61
4.3. Referências	82
Capítulo 5 – Conclusões Finais	84
Apêndice – Espectros Raman	86

## Lista de Figuras

1.1:	Estrutura cúbica de faces centradas do diamante	2
1.2:	Estrutura dos cristais (a) do diamante e do (b) lonsdaleite. A diferença na seqüê de empilhamento dos pares de camadas (1 1 1) nas duas estruturas ilustrada	ncia está 3
1.3:	Estrutura da grafite, mostrando cada carbono ligado trigonalmente a outro átomos de carbono	s 6 4
2.1:	Esquema de um reator de deposição química a partir da fase vapor assistida plasma de microondas	por 13
2.2:	Esquema de um reator de deposição química a partir da fase vapor assistida jato de plasma em arco	por 14
2.3:	Técnica CVD assistida por plasma de microonda ressonante do cíclotron elétron	do 16
2.4:	Esquema de um reator de deposição química a partir da fase vapor assistida chama de combustão	por 16
2.5:	Estrutura da chama de combustão utilizada em reatores CVD	17
2.6:	Esquema de um reator de deposição química a partir da fase vapor assistida filamento quente	por 19

2.7: (a) Bandas de energia características de um condutor. Abaixo da linha tracejada, quase todos os estados da energia estão ocupados, quando quase todos os

estados acima dessa linha estiverem vazios. Os elétrons podem facilmente saltar dos estados ocupados aos vazios, como sugerido pelas setas. (b) Em um semicondutor, a linha divisora entre estados preenchidos e vazios ocorre no intervalo de energia (gap). A condutividade elétrica é determinada em parte pelo número de elétrons que saltam para ocupar estados na banda de condução. (c) As bandas de energia em um isolante assemelham-se àquelas em um semicondutor; a diferença principal está no tamanho do intervalo de energia (gap). Em temperaturas ordinárias, não há nenhuma probabilidade para que um elétron salte aos estados vazios na banda de condução. (2)

2.9:	Desenho esquemático de dois mecanismos fundamentais de condutividade em	um
	filme de diamante policristalino. Dependendo da dopagem do diamante, ha	áо
	domínio da condutividade pela estrutura cristalina do diamante (a) ou devido	às
	impurezas dentro dos grãos, (b) ou pelas bordas entre eles	25
3.1:	Ilustração mostrando o espalhamento Raman	35
3.2:	Diagramas de energia dos processos de espalhamento Raman	37
3.3:	Diagrama ilustrando o funcionamento de um espectrômetro Raman	39
3.4.	Esquema ilustrando os principais componentes e o funcionamento de	um
	microscópio eletrônico de varredura	40
3.5:	Desenho ilustrando os principais sinais produzidos na interação do feixe do N	1EV
	com a amostra	41

3.6:	Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida
3.7:	Ilustração mostrando uma amostra retangular de comprimento finito a, largura finita d e com filme de espessura w, depositado sobre substrato
3.8:	Esquema da montagem experimental que permite a observação do efeito de Hall
3.9 <b>:</b>	Esquema de um aparelho de XRF51
3.10 <b>:</b>	Ilustração mostrando uma amostra sendo bombardeada por um próton e a conseqüente geração de raios-X característicos
3.11 <b>:</b>	Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa $M_1$ por um átomo de massa $M_2$ , com $M_2$ > $M_1$
4.1	Foto da bancada com o reator de CVD de filamento quente utilizado neste trabalho, bem como todos os seus componentes
4.2 :	Espectros Raman das amostras 3, 6, 8, 10 e 15 61
4.3:	Gráfico da variação da posição dos picos Raman em função da concentração de CS <sub>2</sub> 64
4.4:	Espectros Raman da amostra 8 utilizando linhas de laser com quatro comprimentos de onda diferentes
4.5:	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das 5 amostras selecionadas

4.6:	Imagens de microscopia eletrônica de varredura, (a) ilustrando o tamanho de grão de diamante, e em (b) a espessura de um filme	um 68
4.7:	Gráfico da resistividade obtida pelo sistema de quatro pontas pela concentraç de CS <sub>2</sub>	ção 70
4.8:	Gráfico da quantidade de enxofre no filme pela concentração de CS2	72
4.9:	Espectros da análise por PIXE das amostras de 4 a 10	73
4.10:	Gráfico da quantidade de enxofre em função da concentração de CS2	78
4.11:	Gráficos da posição do pico Raman e da condutividade dos filmes em função concentração de CS <sub>2</sub>	da 79
4.12:	Gráfico comparando os resultados das análises por XRF e PIXE	80

## Lista de Tabelas

1:	As diferentes concentrações de CS <sub>2</sub> empregadas	60
2:	Resistividades obtidas das amostras pelo sistema de quatro pontas	69
3:	Resultados das medidas por efeito Hall	71
4:	Resultados registrados na análise PIXE para as amostras de 4 a 10	77

## Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

#### 1.1. Motivações

O diamante é visto como um dos materiais de grande interesse econômico pelo seu conjunto único de propriedades [1], destacando-se a extrema dureza, a inércia química, alta condutividade térmica e superfície antiaderente e de baixo atrito [2]. Pode ser produzido em laboratório pelo processo denominado deposição química a partir da fase vapor, do inglês *Chemical Vapor Deposition*, sigla CVD. Com o avanço desta técnica tem sido possível a fabricação de diamante sob a forma de filmes finos sobre vários tipos de materiais. Para estas deposições são muito utilizados reatores de filamento quente e de microondas.

Os efeitos causados pela incorporação de dopantes ou de impurezas em filmes de diamante CVD durante a deposição têm sido estudados extensivamente durante os últimos anos [3]. Isto tem sido motivado primeiramente pelo objetivo de fazer com que o diamante CVD conduza corrente elétrica, a fim de desenvolver aplicações eletrônicas e também pelo objetivo mais fundamental de estudar os efeitos estruturais dos dopantes ou impurezas no crescimento de filmes de diamante CVD.

Aparte dos interesses fundamentais, o diamante do tipo-n tem grande potencial de aplicações, entretanto para obtê-lo através de um dopante doador apropriado ainda é o principal tópico em aberto nas pesquisas sobre diamante [3]. A dificuldade de produzir adequadamente diamante do tipo-n limitou tal aplicação somente a alguns casos especiais [4].

Entre as aplicações do diamante estão os dispositivos de emissão de elétrons por catodos frios [5]. Os elétrons nos grãos de diamante devem estar disponíveis, a fim de que se consiga uma emissão estável, assim indicando a necessidade de dopalo para que se torne do tipo-n. Experimentos e cálculos teóricos indicam que o enxofre pode agir como um dopante doador de elétrons e por isso, tem recebido significativa atenção [6-10].

### 1.2. Características dos Diamantes

### **1.2.1.** Estrutura Cristalina

A estrutura do diamante mostrada na Figura 1.1 pode ser interpretada como dois átomos em uma rede cúbica de faces centradas, deslocados ao longo do corpo diagonal por  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ , onde *a* é a dimensão da célula cúbica unitária. Cada átomo de carbono tem uma configuração tetraédrica, consistindo nos orbitais atômicos híbridos sp<sup>3</sup>[11-16].



Figura 1.1: Estrutura cúbica de faces centradas do diamante.

Como a célula convencional da rede cúbica de face centrada contém 4 pontos da rede, o cubo unitário convencional da estrutura do diamante contém  $2 \times 4 = 8$ 

átomos. Não existe nenhuma forma de escolher uma célula primitiva de tal forma que a base do diamante contenha apenas um átomo. Cada átomo possui 4 vizinhos mais próximos e 12 segundos vizinhos. Esta estrutura não é muito compacta: a fração do volume total que seria ocupada por esferas rígidas é de apenas 0,34, o que corresponde a aproximadamente 46% do fator de empacotamento das estruturas cúbica de face centrada e hexagonal compacta. A estrutura do diamante é uma conseqüência do caráter direcional das ligações covalentes entre os elementos da coluna IV da tabela periódica [17].

O plano cristalográfico (1 1 1) compreende 6 átomos em anéis hexagonais arranjados de modo que os átomos adjacentes sejam deslocados alternadamente para cima e para baixo do plano. A seqüência de empilhamento na direção (111) é ABC ABC ABC como na Figura 1.2-a. A constante da rede é 3,56 Å e o comprimento de ligação é de 1,54 Å. O diamante natural consiste em 98,9% de <sup>12</sup>C e em 1,1% de <sup>13</sup>C.

O diamante possui dois isômeros. O primeiro isômero é o "lonsdaleite" encontrado nos meteoritos. A estrutura do lonsdaleite é derivada do diamante como mostrado na Figura 1.2-b. Em cada plano o arranjo dos átomos é o mesmo que na estrutura cúbica, mas os planos são unidos diferentemente. Esses planos estão ligados de maneira que resulte em uma seqüência de empilhamento AB AB AB.... Conseqüentemente, os átomos experimentam uma ligação química mais próxima, com constantes de rede nas direções a e c de 2,52 e de 4,12 Å, respectivamente. A distância entre os átomos adjacentes é de 1,52 Å.



Figura 1.2: Estrutura dos cristais (a) do diamante e do (b) lonsdaleite . A diferença na seqüência de empilhamento dos pares de camadas (1 1 1) nas duas estruturas está ilustrada.

O outro isômero é a grafite, a forma mais comum de carbono. Cada átomo de carbono na grafite estabelece ligações do tipo sp<sup>2</sup> e, portanto, três ligações sigma no plano. O elétron de valência restante forma ligações  $\pi$  usando um orbital atômico p<sub>z</sub> [18]. Assim, os 6 carbonos ligados trigonalmente em anéis estão situados em um plano liso em vez de alternadamente como no diamante. Os planos estão arranjados na seqüência AB AB AB.... A constante de rede no plano basal entre repetidas camadas é de 6,707Å, e dentro do plano, o espaçamento entre os vizinhos próximos é 1,42Å [18]. A estrutura da grafite está ilustrada na Figura 1.3 abaixo.



Figura 1.3: Estrutura da grafite, mostrando cada carbono ligado trigonalmente a outros 6 átomos de carbono.

### 1.2.2. Propriedades dos Diamantes

A dureza, a densidade molar, a condutividade térmica, e o módulo elástico do diamante são os mais elevados de todos os materiais conhecidos enquanto que a sua compressibilidade é a mais baixa de todos os materiais [14].

É o material mais duro conhecido na natureza, apresentando o maior módulo de Young (10.000 kg/mm<sup>2</sup>) entre todos os materiais. O coeficiente de atrito do diamante é somente 0,05, mais baixo que do teflon e mais baixo entre outros materiais de interesse. Possui a mais elevada condutividade térmica conhecida (20 W/cm.K), valor cinco vezes superior ao do cobre [14]. Mesmo assim, sua condutividade térmica aumentaria cinco vezes mais se o diamante for crescido com carbono isotopicamente puro, diminuindo o espalhamento dos fônons pelos isótopos diferentes [20,21].

Possui também afinidade eletrônica negativa (NEA), isto é, nenhuma ou baixa energia é necessária para extrair elétrons da superfície do diamante em um ambiente de vácuo [22-24]. As propriedades óticas mais importantes são: índice apropriado de refração (2,47) e um pequeno coeficiente de absorção da luz desde o infravermelho até a região do ultravioleta [14].

As propriedades químicas do diamante podem ser vistas na referência [25]. O diamante não reage com ácidos comuns mesmo em temperaturas elevadas [13]. Tratado por uma mistura de limpeza de ácido crômico quente ou por uma mistura de ácidos sulfúricos e nítricos, a grafite oxida lentamente enquanto o diamante permanece quimicamente inerte. Entretanto, o diamante oxida prontamente em altas temperaturas em uma atmosfera de oxigênio e de ar. Também, os hidróxidos derretidos, os sais dos oxiácidos, e alguns metais (Fe, Ni, Co etc.) têm um efeito corrosivo no diamante. Em temperaturas acima de 870 K, o diamante reage com vapor de água e CO<sub>2</sub> [13]. A oxidação do diamante em sais líquidos contendo potássio é duas vezes mais rápido que a corrosão pelos sais contendo sódio [26]. O diamante pode reagir quimicamente com os metais formando carbetos, ou se dissolver nos metais. Os metais tais como o tungstênio, o titânio, o tantálio, e o zircônio reagem com o diamante formando carbetos em altas temperaturas, enquanto o ferro, o cobalto, o níquel, o manganês, e o cromo dissolvem o diamante. Entretanto, o diamante permanece quimicamente inerte para temperaturas inferiores a 800°C, na presença de oxigênio e 1.500°C na ausência de oxigênio [25,26].

Além disso, o diamante pode ser também utilizado como material resistente a radiações cósmicas e nucleares [14].

### 1.3. Objetivos

Pelas motivações e propriedades dos diamantes apresentadas, este trabalho tem como objetivos:

 Sintetizar filmes de diamante microestruturados para tentar obter condução do tipo-n, através da dopagem com enxofre. Para tal finalidade, os crescimentos serão feitos em um reator de filamento quente com diferentes concentrações de CS<sub>2</sub> diluídos em etanol.

2) Realizar a caracterização morfológica empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

3) Realizar a caracterização elétrica das amostras produzidas através de medidas pela sonda de quatro pontas e por efeito Hall.

 Proceder à caracterização estrutural e qualidade das amostras por espectroscopia Raman.

5) Analisar quimicamente a incorporação do enxofre nos filmes através das espectroscopias por fluorescência de raios-X (XRF) e por raios-X característicos (PIXE).

#### 1.4. Referências

[1] J. Van der Weide and R.J. Nemanich, Influence of interfacial hydrogen and oxygen on the Schottky barrier height of nickel on (111) and (100) diamond surfaces, Phys. Rev. B 49, 13629 (1994).

[2] R.F. Davis (Ed.), Diamond Films and Coatings, Noyes Publications, New Jersey, 1992.

[3] R. A. Greiner, Semiconductor Devices and Applications-New York, McGraw-Hill (1961).

[4] A. T. Collins, in *Properties and Growth of Diamond*, edited by G. Davies, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London(1993) p. 263; A. T. Collins, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.162, 3 (1990)

[5] S. Gupta, B.R. Weiner, G. Morell, Electron field emission properties of microcrystalline and nanocrystalline carbon thin films deposited by S-assisted hot filament CVD, Diamond and Related Materials 11 (2002) 799–803.

[6] Sakaguchi, I., Gamo, M.N., Kikuchi, Y., Yasu, E., Haneda, H., Suzuki, T., ando, T, Sulfur: A donor dopant for *n*-type diamond semiconductors, Phys. Rev. B 60, R2139 (1999).

[7] Kalish, R., Reznik, A., Uzan-Saguy, C., Cytermann, C., Appl. Phys.Lett. 76, (2000) 757.

[8] Gamo, M.N., Xiao, C., Zhang, Y., Yasu, E., Kikuchi, Y., Sakaguchi, I., Suzuki, T., Sato, Y., Ando, T., Thin Solid Films 382, 113 (2001)

[9] Saada, D., Adler, J., Kalish, R. Appl. Phys. Lett. 77, 878 (2000).

[10] Kubo, M., Miyamoto, A., Gamo, M.N., Ando, T., Jpn. J. Appl. Phys. 40, (2001) 2830.

[11] J.C. Angus, C.C. Hayman, Low-pressure, metastable growth of diamond and 'diamondlike' phases, Science 214 (1988) 913.

[12] W. Yarbrough, R. Messier, Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond, Science 247 (1990) 688.

[13] J.E. Field, The Properties of Diamond, Academic Press, Oxford, 1979.

[14] R.F. Davis (Ed.), Diamond Films and Coatings, Noyes Publications, New Jersey, 1992.

[15] L.S. Pan, D.R. Kania (Eds.), Diamond: Electronic Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995.

[16] J. Wilks, E. Wilks (Eds.), Properties and Application of Diamond, Butterworth Heinemann Ltd.

[17] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, Ed. LTC, Brasil (2006).

[18] S.-Tong Lee, Zhangda Lin, Xin Jiang, CVD diamond films: nucleation and growth, Materials Science and Engineering 25 (1999) 123-1.

[19] Spear, H. E., Dismukes, J. P., Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology, John Wiley & Sons (1994).

[20] Max N. Yoder, Diamond properties and application, in: Robert F. Davis (Ed.),Diamond Films and Coatings, Development, Properties, and Applications, NoyesPublications, Park Ridge, New Jersey, p. 5.

[21] R. Seitz, The end of the age of sand, presented at the Gorham Advanced Materials Institute, Marco Island, FL 15-17 Oct., 1989.

[22] Van der weide, J., Nemanich, R.J., Negative-electron-affinity effects on the diamond (100) surface Appl. Phys. Lett. 62, 1878 (1993).

[23] Bandis, C., Pate, B.B., Simultaneous field emission and photoemission from diamond, Appl. Phys. Lett. 69, 366 (1996)

[24] May, P.W., Stone, J.C., Ashfold, M.N.R., Hallam, K.R., Wang, W.N., Fox, N.A., Diam. Relat. Mater. 7, 671 (1998).

[25] A. Backon, A. Szymanski, Practical uses of Diamond, in polish, translated into English by P. Daniel, pp. 29-31.

[26] A.P. Rudenko et al., DAN SSSR, Ser, mat. Fiz. 163(5) (1965) 1169.

## Capítulo 2

# SINTETIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM ENXOFRE

#### 2.1. Processos de Crescimento

Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (CVD), e o crescimento de alta pressão e de alta temperatura, do inglês *High Pressure High-Temperature*, sigla HPHT, sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação de diamante natural e que vem sendo usada há mais de quarenta anos para a produção industrial.

Existem diferenças marcantes quanto aos parâmetros de crescimento utilizados em cada processo. O método HPHT necessita de temperaturas iguais ou superiores a 1670 K e de pressões altíssimas, da ordem de 5 x 10<sup>9</sup> Pa, enquanto o método CVD trabalha em temperaturas da ordem de 1 270 K e pressões subatmosféricas, da ordem de 1 000 a 10 000 Pa [1].

A técnica de deposição CVD, embora tenha tido o seu início de desenvolvimento na mesma época do HPHT, é uma tecnologia que ainda está em desenvolvimento propiciando uma pesquisa altamente atraente, devido ao fato dos fenômenos físicos e químicos envolvidos nesse processo não serem totalmente entendidos. Atualmente, este método de crescimento de filmes de diamante é uma técnica muito difundida, por ser econômica, permitir o crescimento de filmes em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos, e utilizar reatores de construção e manuseio simplificados.

### 2.1.1. Processo de Deposição Química a Partir da Fase Vapor - CVD

Historicamente, o desenvolvimento do crescimento de diamante que usa técnicas de CVD começou nos anos 50, quando Eversole nos laboratórios da Union Carbide conseguiu o primeiro crescimento de diamante na superfície de partículas de pó de diamante, provavelmente antes da primeira síntese de alta pressão e de alta temperatura bem sucedida de diamante. Entretanto, o método usado naquele tempo estava longe de ser economicamente viável devido ao rendimento muito baixo e à necessidade de remoção repetida de grafite simultaneamente ao depósito pelo tratamento em uma atmosfera pura de hidrogênio. [1]. Em 1955, a companhia General Electric publicou provavelmente a primeira síntese de alta temperatura de diamante à alta pressão (HPHT) [1].

Na mesma linha de Eversole trabalharam os grupos de Angus na Universidade Case Western Reserve nos Estados Unidos [2]. Estes trabalhos mostraram que é possível crescer diamante em condições em que este é metaestável, mas com taxas de crescimento ainda muito baixas, da ordem de um angstrom por hora. Devido às baixas taxas de crescimento não houve interesse comercial, o que justifica o avanço alcançado apenas pela técnica HPHT naquela época.

Os resultados foram somente de interesse científico e o campo ficou adormecido em mais de uma década até que entre 1960 e 1970, cientistas russos liderados por Derjaguin [3] descobriram que o crescimento de diamante pelos métodos CVD poderia ser extensamente realçado na presença de uma concentração supersaturada de hidrogênio atômico. Foram os primeiros a relatar uma taxa de crescimento da ordem de fração de micrômetro por hora, mas sem divulgar seus métodos de crescimento. A partir de 1982, cientistas japoneses do NIRIM, do inglês *National Institute for Research in Inorganic Materials*, publicaram uma série de artigos que demonstravam a importância dos resultados russos à comunidade técnica-científica. Muitos trabalhos desses grupos divulgaram a síntese de diamante a taxas de alguns micrometros por hora usando a técnica assistida por filamento quente [5], a

técnica assistida por descarga de microondas [6], a decomposição de gases a partir de chamas de combustão [7], e jato de plasma em arco [4].

O grande sucesso da síntese de diamante por deposição química a partir da fase vapor (CVD), iniciou-se com a observação experimental de que as reações metaestáveis responsáveis pelo crescimento de diamante podem ser induzidas quando um sistema de carbono é supersaturado com gás hidrogênio [8,9]. Nestes processos, o hidrogênio molecular é dissociado em átomos, que agem como um eficiente catalisador para a hibridização das ligações livres existentes nos átomos de carbono no substrato, de modo que os átomos de carbono que chegam, possam facilmente formar ligações C-C sp<sup>3</sup> [10]. O hidrogênio contribui também para a formação dos radicais que corroem as fases grafíticas que são depositadas concomitantemente [11], e desempenham o importante transporte de calor da fonte de excitação à superfície crescente do filme [12].

Embora muitos pesquisadores tenham proposto muitos mecanismos que ocorrem durante o crescimento de diamante CVD, o completo entendimento dos atuais mecanismos envolvendo o crescimento do filme permanece aberto para debate [13].

Uma variedade de técnicas de deposição química a partir da fase vapor (CVD) usa diferentes fontes de ativação de uso disponível atualmente para criar plasma (uma sopa de radicais e de neutros). Estes processos incluem: os térmicos (filamento quente e chama), de radiação (radiofreqüência e microonda), e de campos elétricos (plasma de corrente contínua), e outros [14-18]. Embora estas técnicas de deposição compartilham de algumas características, cada uma delas tem as suas próprias condições para criar circunstâncias para otimizar o processo (pressão, P; temperatura do substrato, T<sub>s</sub>; moléculas do precursor de carbono; fração da fonte do carbono; fluxo do gás; energia do plasma; e outros) e podem ser usados para produzir filmes com diferentes conjuntos de propriedades físicas e estruturais. São descritas a seguir as técnicas mais utilizadas para a deposição química a partir da fase vapor de filmes de diamante [19].

#### 2.1.1.1. Assistida por Plasma - PACVD

No princípio dos anos 70, os cientistas descobriram que a concentração do hidrogênio atômico poderia ser aumentada pelo uso de um plasma estabelecido por uma descarga elétrica, consistindo no método chamado de deposição química a partir da fase vapor assistida por plasma, sigla PACVD, do inglês *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* [3,20]. O plasma transformou-se conseqüentemente em um método para dissociar o hidrogênio molecular no hidrogênio atômico e para ativar os radicais do hidrocarboneto em promover a formação do diamante.

O plasma surge quando um gás é submetido a um campo elétrico constante ou variante com o tempo, com força suficiente para ionizar o gás. No diamante CVD assistida por plasma, a ativação dos gases do reagente é realizado pelas colisões inelásticas entre os elétrons de alta temperatura (~ 5000 <sup>0</sup>C) e de espécies neutras relativamente frias (~ 800 <sup>0</sup>C) [21,22]. A vantagem preliminar de um plasma sobre um processo puramente térmico é que a espécie radical pode ser gerada dos elétrons de energia elevada enquanto o gás e o substrato permanecem relativamente frios [22].

Existem diversos tipos de reatores que criam o plasma para o crescimento de diamante, entre eles estão o de microondas, de radiofreqüência (RF) e o plasma-DC (plasma de corrente contínua).

A freqüência de excitação para o CVD de plasma de microondas é tipicamente 2,45 GHz. O plasma de microondas é o único em que a freqüência de microonda pode oscilar elétrons. Em um reator de deposição de diamante de plasma assistida por microondas, sigla MPCVD, do inglês *Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*, os gases do processo são introduzidos na câmara do reator que contém o substrato a ser revestido. A fonte de microondas é acoplada então na câmara a fim de criar uma descarga. A câmara é parte integral de uma cavidade eletromagnética e conseqüentemente sua geometria tem uma forte influência na posição e na extensão da descarga das microondas como mostrado na Figura 2.1 abaixo.



Figura 2.1: Esquema de um reator de deposição química a partir da fase vapor assistida por plasma de microondas.

É de grande importância criar um plasma estável que possa ter a reprodutibilidade controlada. Tipicamente, o substrato é revestido com diamante imerso no plasma dentro desta cavidade. As microondas transferem energia aos elétrons que por sua vez transferem sua energia ao gás por meio das colisões [23,24]. Em conseqüência destas colisões, o gás é aquecido no processo e as reações químicas na fase de gás conduzem à formação dos precursores do diamante que se depositam na superfície do substrato. Se as circunstâncias da superfície forem ajustadas com cuidado, o diamante começa a crescer no substrato. Indubitavelmente, MPCVD é uma técnica muito flexível nos termos da variedade dos gases precursores que podem ser usados para o crescimento de diamante. Em contraste ao CVD de filamento quente, onde a mistura de gases reagentes, como o oxigênio ou os nalogênios, destruiria os filamentos, quase cada mistura concebível de gás pode ser usado. Entretanto, nem todas as combinações possíveis de gases conduzirão ao crescimento bem sucedido de diamante. O uso de precursores líquidos é também comum [25].

Já a freqüência de excitação para o CVD de plasma de radiofreqüência é de 13,56 MHz. A radiofreqüência também pode ser explorada para gerar um plasma em duas configurações do eletrodo: capacitivamente acopladas por placas paralelas e por indução. O plasma de RF é bom porque pode dispersar em áreas maiores do que em plasmas de microondas. Entretanto, o plasma de RF capacitivo é limitado na

freqüência em que o plasma é ótimo para espalhamento, especialmente se o plasma contiver argônio. Isto ocorre porque o bombardeio de íons do plasma resulta em sérios danos ao diamante, e sendo o plasma de RF capacitivamente acoplado, não é apropriado para o crescimento de diamante de alta qualidade [26].

O plasma-DC (plasma de corrente contínua) é um outro método usado para ativar uma fonte de gás (tipicamente uma mistura do hidrogênio e do hidrocarboneto) para o crescimento de diamante [27]. A técnica CVD assistida por plasma-DC possui a habilidade de revestir grandes áreas, que são limitadas somente pelo tamanho da fonte dos eletrodos e da alimentação DC. Entretanto, o bombardeio do substrato com partículas carregadas é um problema em sistemas deste tipo, prejudicando a qualidade dos filmes [21]. Um outro avanço nesta técnica é o método de jato de plasma-DC como pode ser visto na Figura 2.2. Pesquisadores no Japão desenvolveram uma técnica CVD assistida por plasma-DC em arco que pode depositar filmes de diamante em taxas que excedem 20 µm/h. Kurihara projetou um jato de plasma que emprega um bocal de injeção de gás que consiste em uma haste do cátodo cercada por um tubo do ânodo. A taxa de crescimento típica foi de 80 µm/h. Cientistas chineses da Universidade de Ciência e Tecnologia de Beijing construíram também um sistema similar. Por causa dos vários métodos de jato de plasma-DC em arco, podemos sintetizar diamante de alta qualidade em substratos com altas taxas de crescimento [27].



Figura 2.2: Esquema de um reator de deposição química a partir da fase vapor assistida por jato de plasma em arco.

Uma das vantagens potenciais de um sistema de plasma para crescimento é o controle das espécies carregadas por alguma extensão através de campos eletromagnéticos externamente aplicados. Reatores projetados para ter essa vantagem são chamados de ressonância cíclotron do elétron, do inglês Electron Cyclotron Resonance, sigla ECR, conforme a Figura 2.3. É um método especialmente capaz de sintetizar filmes de diamante desde que o ECR-MP gera um plasma de alta densidade (maior que 1 x 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>) que é favorável para o crescimento de diamante [26]. Nestes sistemas, a intensidade do campo magnético aplicado é selecionada para que a freqüência resultante do elétron seja igual a da freqüência de microonda. Quando estas fregüências são combinadas, a densidade do plasma é aumentada drasticamente pela absorção realçada da energia da microonda pelo plasma. Esta circunstância é encontrada para a fregüência de microonda de 2,45 GHz, usada geralmente para o crescimento de diamante por um campo magnético de 875 Gauss [28]. Para utilizar a vantagem do efeito ECR, as pressões utilizadas não podem ser superiores a 10 mTorr [29], pois o campo magnético não teria o efeito esperado nas propriedades do plasma em altas pressões [30]. De fato, Hiraki [31] usou o ECR-MP-CVD para fabricar diamante em 1990. A temperatura de crescimento pôde ser reduzida a 500 °C. Mais tarde, Yara [32] e Mantei [33] foram bem sucedidos na deposição de diamante usando a técnica de ECR-MP-CVD. Obtiveram filmes uniformes em temperaturas do substrato tão baixas quanto 300 °C. Entretanto, devido à pressão extremamente baixa do processo de ECR (10<sup>-4</sup>-10<sup>-2</sup> Torr), o crescimento de diamante apresentou uma taxa muito baixa. Consegüentemente, este método é usado somente nos laboratórios.



Figura 2.3: Técnica CVD assistida por plasma de microonda ressonante cíclotron do elétron.

### 2.1.1.2. Assistida por Chama de Combustão

Essa técnica utiliza uma chama proveniente de um soldador que oxida uma mistura de gás oxigênio e acetileno, com um sistema de controle de fluxo e um sistema de refrigeração adequado para o substrato [7]. Cristais de diamante se formam onde a ponta da seção interior brilhante da chama toca no substrato (temperatura em torno de 800 - 1050 °C). O crescimento pode ser obtido à pressão atmosférica ou em câmaras especiais. O desenho esquemático deste método é mostrado na Figura 2.4.



Figura 2.4: Esquema de um reator de deposição química a partir da fase vapor assistida por chama de combustão.

Uma típica chama de oxi-acetileno consiste em três regiões facilmente identificáveis, chamados de cone interno da chama, que corresponde à zona de combustão primária, o cone intermediário e finalmente uma zona externa conforme Figura 2.5. Esta estrutura e tamanhos das partes da chama são dependentes das taxas de fluxo dos gases de oxigênio e de acetileno, bem como as proporções de fluxo entre eles [34,35]. A alta qualidade dos filmes de diamante crescidos neste processo pode ser associada a uma particular proporção de gás relacionada diretamente ao comprimento do cone intermediário (L) e o local dos substratos na região do cone interno (D) [36].



Figura 2.5: Estrutura da chama de combustão utilizada em reatores CVD.

Esta técnica da chama de oxi-acetileno é relativamente simples. Com esta técnica é possível crescer filmes de diamante com altas taxas sob pressão atmosférica [37,38]. Entretanto, as desvantagens da deposição por chama são: área limitada de deposição e a inomogeneidade radial relativamente grande [39]. Para diminuir essa desigualdade no crescimento deve-se usar amostras relativamente pequenas [40].

### 2.1.1.3. Assistida por Filamento Quente - HFCVD

O método CVD por filamento quente, chamado HFCVD, do inglês *Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition*, é o método mais usado para o crescimento de diamante em baixas pressões, pois é o mais simples deles e muito versátil, e ao mesmo tempo é o mais amplamente estudado [32].

Em 1982, Matsumoto usou um filamento refratário de metal (tal como o tungstênio) e o aqueceu a uma temperatura acima de 2000 °C, em que o hidrogênio atômico poderia facilmente ser produzido com a dissociação do hidrogênio molecular ao passar pelo filamento quente. Empregando uma fonte de carbono, cujo vapor é arrastado pelo hidrogênio para dentro do reator, os gases são injetados no reator em vácuo e, em seguida, passam pela região de ativação, onde são formados hidrogênio atômico e o radical metil, o qual é considerado o principal precursor do crescimento de diamante CVD. Por difusão, estes radicais chegam ao substrato, que é colocado a uma distância previamente definida da região de ativação. A região reativa compreende um pequeno volume ao redor do filamento, sendo a distância entre o filamento e o substrato menor que 10 mm para o crescimento de filme de diamante. Desta forma, tem-se o início do processo de nucleação, com posterior coalescência e crescimento dos cristais do filme de diamante microcristalino, sobre o substrato empregado. O diamante é depositado preferencialmente no substrato e a forma de grafite vai sendo suprimida [5]. A distância e as temperaturas do filamento e do substrato são previamente estabelecidas e controladas ao longo dos experimentos colocando-se o substrato em contato com um termopar, como pode ser visto na Figura 2.6.



Bomba de vácuo (saída dos gases da reação)

Figura 2.6: Esquema de um reator de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente.

Desde o trabalho fundamental dos japoneses, numerosas investigações foram executadas a fim de esclarecer como os parâmetros influenciam nas taxas de crescimento de diamante e na qualidade do filme. Os fatores mais importantes foram resumidos em uma publicação de Zhou de 1994 [41]:

(i) A fim de dar forma tão rapidamente a um filme coalescido, uma densidade elevada de nucleação tem que ser conseguida. Pode ser realizada por um prétratamento apropriado no substrato, por exemplo, pela irradiação ultra-sônica em uma suspensão de pó de diamante.

(ii) As taxas de crescimento máximas são conseguidas para temperaturas aproximadamente de 850 °C.

(iii) A taxa de crescimento aumenta com a temperatura do filamento; taxas de crescimento mais elevadas são conseguidas em distâncias menores entre o filamento e o substrato.

(iv) A taxa de crescimento aumenta com a concentração crescente de carbono. Entretanto, os componentes de carbono que não são de diamante aumentarão também.

(v) Em função da pressão de gás, a taxa de crescimento tem um máximo aproximadamente em 10 kPa.

A técnica HFCVD possui também a habilidade de ajustar-se a uma ampla variedade de fontes de carbono tais como metano, propano, etano, e outros hidrocarbonetos. Mesmo os hidrocarbonetos contendo hidrogênio incluindo a acetona, o etanol, e o metanol podem ser utilizados. A adição de espécies contendo oxigênio pode ampliar a escala de temperatura em que a deposição de diamante pode ocorrer.

Além do projeto típico de HFCVD, algumas modificações foram desenvolvidas. A mais popular é uma combinação de plasma-DC com o HFCVD onde uma tensão é aplicada no suporte que sustenta o substrato e o filamento (ou o eletrodo acessório) [42-44]. A aplicação de uma tensão moderada positiva ao suporte do substrato e de uma tensão negativa no filamento (ou ao eletrodo acessório) resulta no bombardeio de elétrons no substrato, o que induz a desorção do hidrogênio na superfície. Este efeito aumenta por sua vez a taxa de crescimento (até aproximadamente 10 µm/h). Esta técnica é chamada HFCVD assistida por elétrons. Quando a polarização é forte bastante para estabelecer uma descarga estável do plasma, a decomposição de H<sub>2</sub> e de hidrocarboneto é extremamente ampliado, conduzindo a um aumento notável na taxa de crescimento (aproximadamente 20 µm/h). Alguns laboratórios indicam mesmo que a taxa de deposição de diamante pode exceder 30 µm/h no substrato. Uma outra modificação é substituir o único filamento quente por múltiplos filamentos ou uma rede de filamentos para que a deposição seja uniforme em filmes de grandes áreas. Para combinar exigências diferentes, modificações adicionais estão ainda em desenvolvimento [26].

Um efeito inevitável ao aplicar a técnica HFCVD é a incorporação de impurezas do filamento no filme crescente de diamante. A concentração de impureza pode ser reduzida, aplicando temperaturas baixas do filamento e/ou concentrações grandes de carbono. Entretanto, o primeiro tem um efeito negativo na taxa de crescimento e o segundo deteriora a fase pura do diamante depositado [45].

Desde o trabalho japonês, muitos grupos científicos investigaram e otimizaram o processo HFCVD. Grandes esforços foram realizados no sentido de encontrar

maneiras de aumentar a taxa de deposição pelo uso de composições específicas de fontes de gás [46].

Portanto, como visto acima, as desvantagens da técnica HFCVD são a contaminação dos filmes de diamante por elementos dos filamentos refratários do metal devido à evaporação dos filamentos quentes, a relativa baixa taxa de crescimento, a não uniformidade da área depositada, muito dependente da forma e proximidade do filamento. Além disso, os filamentos carbonizados são muito quebradiços e também não podem ser usados em ambientes com concentrações relativamente altas de oxigênio.

Neste trabalho utilizamos o processo CVD assistida por filamento quente devido a sua simplicidade, versatilidade e ao seu baixo custo de operação. As desvantagens dele descritas acima não foram empecilhos para a realização deste trabalho, pois não necessitamos de um filme livre de impurezas, de alta taxa de crescimento (os filmes aqui apresentados são da ordem de 10 µm de espessura) e a área de revestimento dos substratos é pequena, permitindo um crescimento uniforme sobre toda a sua superfície.

### 2.2. Condutividade Elétrica em Filmes de Diamante

O diamante puro é isolante elétrico, mas com a introdução de impurezas pode se tornar semicondutor [19]. Materiais chamados semicondutores são intermediários entre condutores e isolantes na habilidade de conduzir eletricidade. Entre os elementos, o silício e o germânio são exemplos comuns de semicondutores na temperatura ambiente. Uma propriedade importante dos semicondutores é que a sua habilidade de conduzir pode ser mudada drasticamente por fatores externos, como por mudanças na temperatura, aplicação de tensão, ou da luz incidente.

Para descrever as propriedades dos condutores, dos isolantes e dos semicondutores em detalhe microscópico é necessária a aplicação dos princípios da física quântica. Os elétrons na amostra têm energias permitidas que são discretas ou quantizadas, mas em grupo e juntos nas bandas. Dentro das bandas, os estados
permitidos de energia, que são assim bem próximos e que são virtualmente contínuos podem ser ocupados (banda de valência) ou desocupados (banda de condução). Entre as bandas há um intervalo de energia (gap), que não contem nenhum estado que um elétron individual possa ocupar. A origem da condução elétrica nos semicondutores é devido à excitação dos elétrons fora da banda de valência e na banda de condução. Os portadores são introduzidos na banda de condução, saindo das vacâncias na banda de valência. Como conseqüência, ambas as bandas são parcialmente vazias e então ambas as bandas podem conduzir corrente [47,48,49].



Figura 2.7: (a) Bandas de energia características de um condutor. Abaixo da linha tracejada (nível de Fermi), quase todos os estados de energia estão ocupados, quando quase todos os estados acima dessa linha estiverem vazios. Os elétrons podem facilmente saltar dos estados ocupados aos vazios, como sugerido pelas setas. (b) Em um semicondutor, a linha divisora entre estados preenchidos e vazios ocorre no intervalo de energia (gap). A condutividade elétrica é determinada em parte pelo número de elétrons que saltam para ocupar estados na banda de condução. (c) As bandas de energia em um isolante assemelham-se àquelas em um semicondutor; a diferença principal está no tamanho do intervalo de energia (gap). Em temperaturas ordinárias, não há nenhuma probabilidade para que um elétron salte aos estados vazios na banda de condução [47], [48], [50].

Os semicondutores podem ser de dois tipos: intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos não têm nenhum tipo de impureza, mas podem ter imperfeições devido aos defeitos. As propriedades físicas e elétricas dos semicondutores intrínsecos não são de preliminar importância à operação de

dispositivos de semicondutores simples. A energia necessária para remover um elétron de uma banda de valência em uma amostra e permitir que ele se mova livremente dentro do cristal é igual à energia da banda proibida, E<sub>g</sub>. Em uma determinada temperatura, dependendo da amostra, é necessária bastante energia térmica para excitar um número considerável de pares de elétron-buraco. Este processo é chamado excitação intrínseca, e a condução resultante que ocorre é chamada condução intrínseca. Como a concentração dos elétrons que podem ser excitados varia exponencialmente com o intervalo de energia (gap), uma amostra deve ter um intervalo de energia ao redor de 1-2 eV para que a semicondução seja possível. "Intrínseco" significa simplesmente que o cristal está na sua forma mais pura.

As propriedades eletrônicas e óticas dos semicondutores são fortemente afetadas por impurezas químicas, que devem conseqüentemente ser adicionadas em quantidades controladas. Uma densidade de impurezas de uma parte por dez milhões pode mudar uma amostra de silício de um condutor pobre a um bom condutor de corrente elétrica.

O processo de adicionar quantidades controladas de impurezas químicas é denominado dopagem. A dopagem pode ser classificada em pelo menos quatro tipos: a substitucional, a intersticial, a intergranular e a superficial. A dopagem substitucional se dá pela troca de átomos da rede cristalina por átomos de impurezas que ocupam as posições espaciais da rede cristalina e que fazem ligações químicas incompletas ou não com os átomos da rede, com sobra ou falta de elétrons. A dopagem intersticial ocorre quando os átomos das impurezas ocupam posições diferentes dos átomos da rede cristalina, podendo gerar distorções ou vacâncias na rede. A dopagem intergranular ocorre quando as impurezas localizam-se entre os grãos do cristal, podendo gerar ligações químicas e até mesmo uma nova fase. Um exemplo é o diamante nanocristalino com grãos de diamante embutidos em carbono desordenado ou grafítico. A dopagem superficial ocorre quando as impurezas substituem ou se ligam com os átomos da superfície do cristal. A dopagem com hidrogênio no diamante, por exemplo, pode gerar poliacetileno em sua superfície, aumentando sua condutividade superficial.

No caso do silício, isoeletrônico ao diamante, cada átomo de silício tem 4 elétrons de valência e forma uma ligação de dois elétrons com cada um de seus quatro vizinhos mais próximos, os elétrons envolvidos na ligação que compõe a banda de valência da amostra. Se um átomo de fósforo substitui um átomo do silício, o elétron extra é fracamente ligado ao núcleo do íon de P. É bem mais fácil que este elétron seja termicamente excitado para a banda de condução do que excitar elétrons da banda de valência do silício. O elétron extra pode ser dito encontrar-se em um nível doador localizado, este nível é separado da banda de condução por um intervalo de energia E<sub>d</sub>. O átomo de P é chamado um átomo doador porque doa prontamente um elétron à banda de condução. Os semicondutores dopados com átomos doadores são chamados semicondutores do tipo-n.

Se a amostra é dopada com um elemento com um elétron de valência a menos então extrai um elétron de valência da amostra, assim criando um buraco na banda de valência. O elétron assim aceito, movimenta-se em um nível aceitador localizado. Este nível é separado do alto da banda de valência por um intervalo de energia E<sub>a</sub>, como pode ser visto na Figura 2.8. Os semicondutores dopados com átomos aceitadores são chamados semicondutores do tipo-p.



Figura 2.8: Estrutura da banda para semicondutores extrínsecos.

A semicondução intrínseca é causada por elétrons e buracos, mas um semicondutor extrínseco usa somente um tipo. Isto acontece porque quando um elétron se encontra com um buraco eles se cancelam. Este processo é conhecido como recombinação. Quando a temperatura aumenta em um semicondutor extrínseco,

a condutividade é devida à dopagem da amostra. Há também alguma condução devido às propriedades intrínsecas, mas esta é muito pequena em comparação. Esta observação continua até que a temperatura alcance algum ponto quando a condução adquire propriedades intrínsecas.

No caso de diamante policristalino sem ou com baixa dopagem, a condutividade entre as bordas dos grãos de diamante, constituídas de grafite desordenada, foi considerada como sendo o mecanismo mais importante de transporte de portadores dentro dos filmes [51-53].

A Figura 2.9 mostra os dois mecanismos principais de condutividade em diamante policristalino.



Figura 2.9: Desenho esquemático de dois mecanismos fundamentais de condutividade em um filme de diamante policristalino. Dependendo da dopagem do diamante, há o domínio da condutividade pela estrutura cristalina do diamante (a) devido às impurezas dentro dos grãos, (b) ou pelos portadores nas bordas dos grãos.

## 2.3. Dopagem com Enxofre

Foi verificado experimentalmente que os átomos de boro podem ser incorporados na rede do diamante para dar forma a um nível de aceitador, significando que o diamante dopado com boro funciona como um semicondutor do tipo-p [55-57]. Cristais homoepitaxiais de diamante dopados com boro crescidos por deposição química a partir da fase vapor assistida por microonda (MPCVD) mostraram elevada mobilidade de portador (acima de 1500 cm<sup>2</sup>/V.s) [57].

Por outro lado, é difícil obter razoavelmente cristais de diamante semicondutor do tipo-n de alta qualidade. Em analogia aos dopantes convencionais usados no silício, elementos do grupo V (fósforo e o nitrogênio) e VI (enxofre) estão sendo estudados no diamante [54]. O nitrogênio é uma impureza bem conhecida que faz níveis muito profundos com energia de ativação de 1.7 eV [55]. O nível é assim tão profundo que os diamantes dopados com nitrogênio são bons isolantes na temperatura ambiente.

Fujimori relatou que a dopagem com fósforo produz filmes de diamante do tipon, mas a resistividade dos filmes dopados com fósforo é demasiadamente elevada para ser de uso prático [58]. Koizumi produziu filmes de diamante CVD (111) dopados com fósforo usando a fosfina (PH<sub>3</sub>) mostraram uma condutividade do tipo-n pelas medidas de efeito Hall [59]. Entretanto, a mobilidade aumentou com o aumento da temperatura, e a mobilidade máxima foi de apenas 23 cm<sup>2</sup>/V.s. A dependência da mobilidade em relação à temperatura indica que a condução pode ser devido às imperfeições dos grãos. Além disso, a qualidade do filme de diamante dopado com P foi baixa. Saito relatou o desenvolvimento de filmes (111) dopados com P usando  $P(C_2H_5)_3$  e mostrou possuir uma condução do tipo-n com mobilidade de 3,5 cm<sup>2</sup>/V.s [60]. Em contraste à associação positiva observada por Koizumi, Saito encontrou que a mobilidade diminuiu com temperatura. O fósforo foi pensado previamente ser o único dopante do tipo-n potencialmente atrativo em diamante, devido ao relativamente nível raso induzido. Entretanto, sua grande energia de formação conduz a uma solubilidade pequena e complica sua incorporação no diamante. Em comparação com o fósforo no diamante, o enxofre induz um nível que é mesmo o mais raso, e faz deste átomo um bom candidato para dopagem no diamante. Assim sendo, o enxofre é potencialmente um dopante do tipo-n, embora o número de centros ativos deva ser muito pequeno [61].

Pesquisas teóricas e experimentais de dopagem de diamante com enxofre foram desenvolvidas para obter semicondutor do tipo-n. Miyazaki calculou as propriedades eletrônicas do enxofre e descreveu que o enxofre pode agir como um pleno doador do tipo-n, mas com baixa eficácia [62]. Saada calculou efeitos diferentes do enxofre carregado e neutro no diamante. Observou que os estados ionizados

positivos do enxofre no diamante são energeticamente as espécies mais estáveis para toda a escala do nível de Fermi investigada. Entretanto, o estado duplamente ionizado S<sup>++</sup>, que tem sempre a mais baixa energia de formação, é o estado mais provável para o enxofre no diamante. Conseqüentemente, somente uma fração pequena do enxofre introduzido no diamante pode estar na configuração ionizada S<sup>+</sup>, que pode doar um elétron para a condução em temperaturas razoáveis. Desde que o estado S<sup>++</sup> não induz algum nível da banda proibida (gap), a maioria dos átomos de S deve ser eletricamente inativos [62].

A adição de enxofre durante o crescimento de diamante CVD foi estudado primeiramente por Barber e Yarbrough [63,64]. Depositaram filmes de diamante CVD policristalinos pela técnica de filamento quente usando o hidrogênio e o dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) como precursor de carbono [65]. Entretanto, não relataram a incorporação do enxofre ou as propriedades elétricas dos filmes de diamante. O enxofre pareceu ser um candidato viável com um nível raso para se tornar doador no diamante, quando Ando em 1999 relatou a condutividade do tipo-n com energia de ativação de 0.37 eV em filmes homoepitaxiais de diamante CVD crescidos com adição do gás H<sub>2</sub>S em uma mistura de metano/hidrogênio [66]. Os resultados foram refutados mais tarde por outros grupos por causa da contaminação involuntária do boro e o papel contraditório do enxofre como um dopante do tipo-n [67]. Verificou-se inequivocamente a presença de boro como a impureza aceitadora e foi mostrado que as amostras possuíam condutividade do tipo-n na temperatura ambiente [68]. Amostras de diamante do tipo-p implantado com íons de enxofre exibiram as mesmas características [69], entretanto, nenhum tipo-n claro pôde ser encontrado ao efetuar medidas Hall, e a possibilidade de que a ação doadora seja devido aos defeitos residuais [70] não pode ser excluída. Nenhuma destas medidas, entretanto, provam que o enxofre não tinha agido como um doador no diamante, significando somente que um apropriado método de dopagem não tinha sido encontrado ainda [72].

De modo geral, em processos dos semicondutores CVD, os dopantes ou as impurezas são introduzidos tipicamente através da decomposição térmica dos híbridos precursores baseados. Além do seu papel preliminar em controlar ou de modificar as

propriedades físicas (ótica, elétrica, ou eletrônica), modificam também o processo de crescimento CVD :

(i) influenciando a taxa de crescimento, modificando as fases químicas do gás.

 (ii) as espécies podem adsorver na superfície, onde afetam a adsorção, desorção, e processos de fluxo.

(iii) podem também modificar a química descrita variando a morfologia de superfície dos filmes resultantes. Isto é, por causa da natureza multicomponente do sistema e do grande número das reações que ocorrem na fase de gás e sobre a superfície crescente, a situação é muito mais complicada quando estes mecanismos ocorrem simultaneamente. Por exemplo, em temperaturas típicas de deposição, mudanças dentro da composição de fase do gás ocorrem paralelamente com a deposição [71], visto que a influência massiva do elemento da impureza como o enxofre na taxa de crescimento, por exemplo, é atribuído aos processos de superfície.

Inicialmente, o dissulfeto de carbono foi usado como precursor para o crescimento de diamante por Patterson [72], que usando uma mistura de  $CS_2/H_2$ , produziu filmes policristalinos de alta qualidade de diamante por HFCVD. A idéia agora é usar  $CS_2$  para explorar o sistema alternativo C-S-H em contraste com o existente C-O-H, usando o enxofre como uma impureza como geralmente foi usado o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) [73]. Desde que existe muita informação limitada disponível sobre a fase de gás ou a cinética da superfície de formação do filme pelo processo CVD para a formação final de diamante dopado com enxofre, o presente trabalho pretende obter algumas das características induzidas pelo enxofre [74,75].

### 2.4. Referências

[1] Angus, J. C., Synthetic diamond: emerging CVD science and technology; Spear, K.E.; Dismukes, J. P., eds.; John Wiley & Sons: New York, 1994, cap.2.

[2] Angus, J. C., 1991, Diamond and diamond-like phases, Diamond and Related Materials, Volume 1, Issue 1.

[3] Spitsyn, B.V., Bouilov, L. L., Deryagin, B.V., 1981, Journal of Crystal Growth, n. 52, p. 219.

[4] Kuhihara, K., Sasaki, K., Kawwarada, M., Koshino, 1988, "N. Appl. Phys. Lett.", v. 52, p. 437.

[5] Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M., Setaka, Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, N. Jpn. J. Appl. Phys., 1982, parte 2, n. 21, p.183.

[6] Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S. and Setaka, 1983, "N. Journal of Crystal Growth", v. 62, p. 642.

[7] Hirose, Y., Annanuma, S., Okada, N., Komaki, K, 1989, "Proc. Int. Symp. On Diamond-like Films", n.1, Pennington, p.80.

[8] J.C. Angus, C.C. Hayman, Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases ,Science 241 (1988) 913.

[9] W.A. Yarborough, R. Messier, Science 241 (1990) 688.

[10] V. Baranauskas, Helder J. Ceragioli, Alfredo C. Peterlevitz, Marcelo C.Tosin, Steven F. Durrant, Effects of the addition of helium on the synthesis of diamond films, Thin Solid Films 377-378(2000)182-187.

[11] B.V. Derjaguin, D. Fedoseev, Ch 4 lzd, Nauka, Moscow, 1977.

[12] K. Tankala, T. DebRoy, J. Appl. Phys. 72 (2) (1992) 712.

[13] T.B. Huang, W.Z. Tang, F.X. Lu, N. Ali, J. Gracio, Influence of plasma power over growth rate and grain size during diamond deposition using DC arc plasma jet CVD, Thin Solid Films 429 (2003) 108–113.

[14] S. Gupta, R.S. Katiyar, D.R. Gilbert, R.K. Singh, and G. Morell, Microstructural studies of diamond thin films grown by electron cyclotron resonance-assisted chemical vapor deposition, J. Appl. Phys. 88, 5695 (2000).

[15] J. Van der Weide and R.J. Nemanich, Argon and hydrogen plasma interactions on diamond (111) surfaces: Electronic states and structure, Appl. Phys. Lett. 62,1878 (1993).

[16] J. Van der Weide and R.J. Nemanich, Influence of interfacial hydrogen and oxygen on the Schottky barrier height of nickel on (111) and (100) diamond surfaces, Phys. Rev. B 49, 13629 (1994).

[17] K.H. Chen, Y.L. Lai, L.C. Chen, J.Y. Wu, and F.J. Kao, High-temperature Raman study in CVD diamond, Thin Solid Films 270, 143 (1995);

[18] W.A. Yarbrough and R. Messier, Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond, Science 247, 688 (1990).

[19] Spear, H. E., Dismukes, J. P., Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology, John Wiley & Sons, (1994).

[20] A.R. Badzian, R.C. De Vries, Crystallization of diamond from the gas phase; Part1, Mater. Res. Bull. 23 (1988) 385.

[21] L.S.G. Plano, Structure and chemistry in diamond-producing DC plasmas,

Doctoral Thesis, Leland Stanford Jr. University (1991).

[22] W.L. Hsu, Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated ny neutral-neutral interactions?, J. Appl. Phys. 72 (7), 3102 (1992).

[23] Hyman E, Tsang K, Drobot A, Lane B, Casey J and Post R, One-point numerical modeling of microwave plasma chemical vapor deposition diamond deposition reactors, *J. Vac. Sci. Technol.* A 12 1474 (1994).

[24] Capitelli M, Colonna G, Hassouni K and Gicquel A 1996 *Plasma Chem. Proc.* 16 153.

[25] Bachmann P, Leers D and Lydtin H, Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition, *Diam. Relat. Mater.* 1 1 (1991).

[26] S.-Tong Lee, Zhangda Lin, Xin Jiang, CVD diamond films: nucleation and growth, Materials Science and Engineering 25 (1999) 123-1.

[27] R.F. Davis (Ed.), Diamond Films and Coatings, Noyes Publications, New Jersey, 1992.

[28] H. Kawarada, K.S. Mar and A. Hiraki, Large area chemical vapor deposition of diamond particles and films using magneto-microwave plasma, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (6), L1032 (1987).

[29] R.K. Singh, D.Gilbert, R. Tellshow, P.H. Holloway, R. Ochoa, J.H. Simmons and R. Koba, Low-pressure, low-temperature, and remote-plasma deposition of diamond thin films from water-methanol mixtures, Appl. Phys. Lett. 61 (24), 2863 (1992).

[30] S. Bozeman and W. Hooke, Magnetically enhanced eletromagnetic wave penetration in weakly ionized plasmas, Plasma Sources Sci. Tech. 3, 99 (1994).

[31] Akio Hiraki, Hiroshi Kawarada, Jin Wei, Jun-Ichi Suzuki, Surface and Coating Technology 43/44 (1990) 10.

[32] Takuya Yara, Motokazu Yuasa, Manabu Shimizu, Hiroshi Makita, Akimitsu Hatta, Jun-ichi Suzuki, Toshimichi Ito, Akio Hiraki, Jpn J. Appl. Phys. 33(1) (1994) 4405.

[33] D. Mantei, Zoltan Ring, Mark Schweizer, Spirit Tlali, Howard E. Jackson, Jpn. J of Appl. Phys. 35 (1996) 2516.

[34] K.A. Snail, R,G. Vardiman. J.P. Estrera, J.W. Glesener, C. Merzbacher, C.J. Craigie, C.M. Marks, R. Glosser, J.A. Freitas Jr., J. Appl. Phys. 74 (1993) 756I and references cited therein.

[35] M. Malhotra, S.C. Agarwal, S. Kumar, Bull. Mater. Sci. 19 (1996) 455.

[36] S. Kumar, M.Malhotra, Growth of policrystalline diamond films on stainless steel without external barrier layers using oxy-acetylene flame, Diamond and Related Materials 7 (1998) 1043–1047.

[37] K.A. Snail, L.M. Hanssen, J. Cryst. Growth 112 (1991) 651.

[38] J.J. Schermer, W.J.P. van Enckevort, L.J. Giling, Diamond Relat.- Mater. 3 (1994) 408.

[39] J.J. Schermer, J.E.M. Hogenkamp, G.C.J. Otter, G. Janssen, Diamond Relat. Mater. 2(1993) 1149.

[40] J.G. Buijnsters , F.M. van Bouwelen, J.J. Schermer , W.J.P. van Enckevort, J.J. ter Meulen, Chemical vapour deposition of diamond on nitrided chromium using an oxyacetylene flame, Diamond and Related Materials 9 (2000) 341–345.

[41] Zhou S, Zhihao Z, Ning X and Xiaofeng Z 1994 Mater. Sci. Eng. B 25 47

[42] N. Fujimori, A. Ikegaya, T. Imai, K. Fukushima, N. Ota, in: J. Dismukes, et al. (Eds.), Diamond and Diamond-like Films, Electrochem. Soc. Proc., Vol PV 89-12, Pennington, NJ, 1989, p. 465.

[43] Qijin Chen, Zhangda Lin, Appl. Phys. Lett. 68(17) (1996) 2450.

[44] Qijin Chen, Jie Yang, Zhangda Lin, Appl. Phys. Lett. 67(13) (1995) 1853.

[45] Sommer M and Smith F W 1990 J. Mater. Res. 5 2433.

[46] Hirose Y and Terasawa Y 1986 Japan. J. Appl. Phys. 25 L519

[47] K. F. Brennan, The Physics of Semiconductors-Cambridge, Cambridge University Press, (1999).

[48]. G. J. Davies, Introduction to Semiconductor Physics-Cambridge, Cambridge University Press (1997).

[49] R. A. Greiner, Semiconductor Devices and Applications-New York, McGraw-Hill (1961).

[50] R. F. Pierret, Advanced Semiconductor Fundamentals-Reading, Addison-Wesley (1987).

[51] Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji and K. Kobashi, Electrical conduction in undoped diamond films prepared by chemical vapor deposition, Appl. Phys. Lett. 59, 7 (1991) 843.

[52] Y. Iseri, M. Honda, Y.-D. Kim, T. Ando, W. Choi and H. Tomokage, Surface resistance and field emission current measurements on chemically vapour deposited polycrystalline diamond measured by scanning probe methods, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 171.

[53] L. Zhang, T. Sakai, N. Sakuma, T. Ono, and K. Nakayama, Nanostructural conductivity and surface-potential study of low-field-emission carbon films with conductive scanning probe microscopy, App. Phys. Lett. 75, 22 (1999) 3527.

[54] R. Kalish, Diamond Relat. Mater. 10, 1749 (2001), and references

therein.

[55] A. T. Collins, in *Properties and Growth of Diamond*, edited by G. Davies, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London(1993) p. 263; A. T. Collins, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.162, 3 (1990).

[56] B. A. Fox et al., Diamond Relat. Mater. 4, 622 (1995).

[57] S. Yamanaka et al., Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 37, L1129 (1998).

[58] N. Fujimori, T. Imai, H. Nakahata, H. Shiomi, and Y. Nishibayashi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 162, 23 (1990).

[59] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1065.

[60] T. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L543.

[61] D. Saada, Joan Adler, R. Kalish , Sulfur: A potential donor in diamond, Appl. Phys. Lett. 77 (6) (2000) 878–879.

[62] T. Miyazaki, H. Okushi, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 449–452.

[63] G. Barber, W. Yarbrough, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 3390.

[64] G. Barber, W. Yarbrough, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1560.

[65] H. Sternschulte, M. Schreck, B. Stritzker, A. Bergmaier, G. Dollinger, in Properties, Growth and properties of CVD diamond films grown under H2S addition, Diamond and Related Materials 12 (2003) 318–323.

[66]. M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, Y. Sato, and T. Ando, Thin Solid Films 382, 113 (2001), and references therein.

[67] R. Kalish, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, and C. Cytermann, Appl. Phys. Lett. 76, 757 (2000).

[68] K. Thonke and R. Sauer, in *Properties, Growth, and Applications of Diamond*, edited by M.H. Nazaré and A.J. Neves (INSPEC Data Review, London, U.K., (2001), p. 229; K. Thonke, personal communication.

[69] M. Hasegawa, D. Takeuchi, S. Yamanaka, M. Ogura, H. Watanabe, H. Okushi, and K. Kajimura, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 38, L1519 (1999).

[70] A. Reznik, C. Uzan-Saguy, and R. Kalish, Diamond Relat. Mater. in press.

[71] R. Beckmann, B. Sobisch, and W. Kulisch, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Diamond Materials* (Electrochemical Society Proceedings 93-17, Pennington, NJ, 1993), p. 1206.

[72] D.E. Patterson, C.J. Chu, B.J. Bai, N.J. Komplin, R.H. Hauge, and J.L. Margrave, in *Applications of Diamond Films and Related Materials*, edited by Y. Tzeng, M.

Yoshikawa, M. Murakawa, and A. Feldman (Elsevier Science Puiblishers, Amsterdam, The Netherlands(1991), p. 569.

[73] J.A. Garrido, C.E. Nebel, M. Stutzmann, E. Gheeraert, N. Casanova, E. Bustarret, and A. Deneuville, Diamond Relat. Mater. 11, 347 (2002); M. Werner, R. Job, A. Zaitsev, W.R. Fahrner, W. Seifert, C. Johnston, and P.R. Chalker, Phys. Status Solidi A 154, 385 (1996).

[74] D.S. Dandy, Thin Solid Films 381, 1 (2001).

[75] H. Sternschulte, M. Schreck, and B. Stritzker, Diamond Relat. Mater. 11, 296 (2002).

## Capítulo 3

# TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo apresentamos as técnicas utilizadas para a caracterização dos filmes sintetizados neste trabalho. Foram escolhidas de modo a revelar a qualidade dos filmes de diamante a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de varredura, e para as medidas das propriedades elétricas, medidas de efeito Hall e pelo método da sonda quatro pontas. Já para as análises químicas dos filmes optamos pelas espectroscopias por fluorescência de raios-X (XRF) e de raios-X característicos (PIXE).

#### 3.1. Espectroscopia Raman

Em 1928, o físico indiano Chandrasenkhara Venkata Raman descobriu que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente e que os deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento. Ele recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1931 pela descoberta desse efeito de espalhamento, e em sua homenagem o nome do efeito [1].



Figura 3.1: Ilustração mostrando o espalhamento Raman.

A espectroscopia Raman baseia-se na análise do espectro produzido pelo fenômeno de dispersão da luz guando esta interage com a matéria. Essa dispersão pode ser interpretada como um processo de colisão com troca de energia entre fótons e átomos, moléculas e íons que formam o meio material. Da mesma forma que as colisões, os processos de espalhamento de luz podem ser dos tipos inelástico e elástico, segundo haja ou não transferência de energia entre a radiação e o meio, respectivamente. Assim, os espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com uma fonte laser, do inglês Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, de radiação monocromática que pode ser ultravioleta, visível ou infravermelho. A radiação espalhada pode ser de três tipos: espalhamento Stokes, espalhamento anti-Stokes e espalhamento Rayleigh. O espalhamento Rayleigh é elástico (sem perda de energia), ocorre na mesma freqüência da radiação incidente e, portanto, não apresenta nenhuma informação sobre os níveis vibracionais e é significativamente mais intenso que os outros tipos. Já os espalhamentos Stokes e anti-Stokes são inelásticos e são simétricos em relação à linha Rayleigh. Do lado de fregüências mais baixas as linhas Stokes, e do lado de freqüências mais altas as linhas anti-Stokes [1-3].

No efeito Raman as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à energia dos fótons incidentes através de incrementos quantizados, os quais correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia, inicial e final entre os níveis rotacionais da molécula. Para que a energia total do sistema se conserve, a uma variação na freqüência da luz espalhada deve corresponder uma mudança na quantidade de energia do meio. Essas transferências de energia ocorrem através da absorção da radiação incidente que faz com que as moléculas do material saltem de um nível energético a outro. Dessa forma, a quantidade de energia perdida ou ganha em uma transição entre níveis energéticos, ou seja, a diferença de energia entre dois níveis, deve ser idêntica àquela correspondente à variação na freqüência da radiação inelasticamente espalhada [1- 3].



Figura 3.2: Diagramas de energia dos processos de espalhamento Raman.

Na Figura 3.2 ilustramos o diagrama de níveis de energia que proporciona uma visão qualitativa da origem dos espalhamentos Raman e Rayleigh. As flechas direcionadas para cima representam a mudança de energia da molécula do meio ao absorver um fóton, e aquelas direcionadas para baixo, a mudança de nível de energia ao emitirem um fóton. Na Figura 3.2-a, estão representadas as transições que dão origem ao espalhamento Rayleigh. Nesse caso, as energias de excitação e relaxamento das moléculas do meio são iguais, ou seja, a radiação espalhada tem a mesma freqüência da radiação incidente (absorvida). Como não ocorrem trocas de energia entre a radiação e o meio, diz-se que este processo é similar a uma colisão elástica. Na parte 3.2-b e c, podemos ver que a energia perdida pelo meio durante o processo de relaxamento é diferente da energia de excitação. Em ambos, tem-se um espalhamento inelástico, uma vez que há transferências de energia entre meio e a radiação. Na parte b há um ganho de energia pelo meio, que passa do estado fundamental de energia (E<sub>0</sub>) para um estado de maior energia (E<sub>1</sub>), absorvendo a energia necessária para a transição ( $\Delta E = E_1 - E_0$ ) de uma pequena parte da radiação incidente cuja energia diminui para hv -  $\Delta E$ . Esse processo é chamado de espalhamento Raman Stokes. Na Figura 3.2-c, ocorre o contrário. Aí uma molécula já excitada (no estado de energia  $E_1$ ) absorve um fóton hv e quando emite, volta para o estado de menor energia  $E_0$ . Essa energia perdida pela molécula do meio é transferida para o fóton emitido que passa a ter uma energia  $h\nu + \Delta E$ . Tem-se, nesse caso, o chamado espalhamento Raman Anti-Stokes. A diferença de energia da radiação incidente e da radiação espalhada é o que se chama de deslocamento Raman [2,3].

Portanto, a espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica primordial na sondagem de níveis de energia de átomos ou moléculas. Um fóton interagindo com os modos vibracionais e rotacionais do material, é espalhado pelo material com uma freqüência maior ou menor que a incidente dependendo do estado inicial das moléculas e/ou átomos do material. O efeito Raman corresponde às radiações espalhadas a partir de uma amostra com freqüência ligeiramente diferente da radiação incidente. A energia dos fótons espalhados aumenta ou diminui, relativamente à energia dos fótons incidentes, através de incrementos quantizados que correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, líquido ou sólido. O recurso da espectroscopia de espalhamento Raman consiste na análise da radiação inelasticamente espalhada pela matéria, com comprimento de onda mais curto ou mais longo em relação à radiação incidente, conhecidas como anti-Stokes e Stokes, respectivamente, e que são características intrínsecas de cada material.

Os componentes principais de um espectrômetro Raman podem ser vistos na Figura 3.3. O laser incide na amostra após passar pelo microscópio óptico e pelo sistema óptico do espectrômetro. Ao interagir com a amostra são produzidos os espalhamentos descritos acima. A luz espalhada é coletada pela lente do próprio microscópio e dirigida ao monocromador. A radiação inelástica Raman é separada pelo filtro Notch e enviada para o sistema de detecção de fótons chamada CCD, do inglês *Charge Couple Device*. A seguir os dados são enviados e processados por um computador [3].



Figura 3.3: Diagrama ilustrando o funcionamento de um espectrômetro Raman.

No diamante sem a existência de impurezas na rede cristalina, com a composição química simples de puro carbono, o espectro de espalhamento Raman mostra a banda de espalhamento de primeira ordem devido à interação com o fônon da rede cristalina do diamante, que o identifica com o deslocamento Raman em 1332 cm<sup>-1</sup>. A sensibilidade para a grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior que para o diamante, o que torna esta técnica de grande importância, especialmente para o diamante.

## 3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi com o trabalho de M. Knoll em 1935 que a microscopia eletrônica de varredura teve seu início [4]. Construído em 1942 nos laboratórios da RCA, o primeiro microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para a observação de amostras espessas usando o detector de elétrons secundários para obter a imagem. A resolução conseguida neste caso, no entanto, foi de apenas 1 µm, o que era muito ruim já que com o microscópio ótico era possível obter resolução de 0,5 µm. Aperfeiçoamentos foram feitos para diminuir o diâmetro do feixe de elétrons e melhorar a parte eletrônica, principalmente a relação sinal-ruído através do uso de elétron-multiplicadora. Com estas modificações foram obtidas imagens com resolução de 50 nm. A substituição das lentes eletrostáticas por lentes eletromagnéticas permitiu melhorar a resolução para 25 nm. Foi após essas melhorias que em 1965 foi

construído o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Desde então, muitos avanços têm sido feitos, principalmente em relação às fontes de elétrons, a parte eletrônica e computacional. A substituição do sistema analógico pelo digital permite que as imagens sejam armazenadas e processadas facilmente. O advento dos microcomputadores e o desenvolvimento de programas específicos para operação e análise dos resultados facilitaram ainda mais a utilização do MEV [4].

Conforme pode ser visto na Fig. 3.4, o MEV consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e do sistema de redução do diâmetro do feixe), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem [5].



Figura 3.4: Esquema ilustrando os principais componentes e o funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura.

É usado um canhão de elétrons para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. O diâmetro do feixe eletrônico é então reduzido por várias lentes eletromagnéticas, para que o feixe de elétrons seja focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. Na coluna ótico-eletrônica ficam localizados o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, e ainda as bobinas que fazem as correções de astigmatismo. Toda a coluna deve estar em vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários [4,5].

A área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um reduzido feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida, como mostrado na Figura 3.5, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. São estas radiações que irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) [4,5].



Figura 3.5: Ilustração mostrando os principais sinais produzidos na interação do feixe do MEV com a amostra.

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície à medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição [5].

A energia perdida pelo elétron no caminho é então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra. Como resultado das interações elásticas e inelásticas o elétron pode se tornar um elétron retroespalhado, com energia máxima igual à energia do elétron primário (neste caso ocorreu somente uma única colisão). Tem-se também a ocorrência de ionização, com a produção de elétrons em todo o volume de interação. Os elétrons produzidos deixam o material com uma energia média de 2 a 5 eV. Esses elétrons são chamados de elétrons secundários e são provenientes de uma região de muito pouca profundidade, cerca de 1 nm para os metais e 10 nm para o carbono [4,5].

Os átomos da amostra podem também preencher a vacância em uma de suas camadas através da captura de um elétron de uma camada de maior energia. Este elétron salta para uma camada de menor energia e a diferença na energia é emitida na forma de um quantum de raio-X. Como os níveis de energia de um átomo são fixos, e como as transições permitidas de uma camada para outra são estabelecidas pelas leis da mecânica quântica, a energia dos raios-X é característica de cada átomo [5].

A formação de imagens ocorre, portanto, a partir dos elétrons espalhados por reflexão. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), recebe esse nome porque, nessa técnica, deve-se fazer um feixe de elétrons de diâmetro da ordem de nanômetros percorrer, em linhas paralelas, toda a superfície da amostra. Os elétrons espalhados em cada ponto da superfície em questão são capturados por um detector fixo, sendo a informação aí contida armazenada na forma de uma imagem [5].

Neste trabalho fizemos uso apenas do sinal dos elétrons secundários para obtermos as imagens com alta resolução dos filmes de diamante e assim observarmos as alterações nos crescimentos e os facetamentos dos grãos.

#### 3.3. Método da Sonda Quatro Pontas

Foi originalmente proposto por F. Wenner [6] em 1915 para medir a resistividade elétrica da terra (globo terrestre) e é conhecida dentre os geofísicos como método de Wenner. No entanto, foi apenas em 1954 que L. B. Valdes [7] adotou a

técnica para realizar medidas de resistividade elétrica em pastilhas de materiais semicondutores e, por esse motivo, é conhecida até hoje como um método analítico para medidas de resistividade elétrica em sólidos, principalmente semicondutores. Recentemente, o método da sonda quatro pontas tem encontrado muita utilização na caracterização de filmes ultrafinos (10 a 40 nm) [8], monocamadas (< 7 nm) [9], e também na caracterização de filmes supercondutores. Sem dúvida, o método quatro pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjos substrato/amostra, isto é, filmes finos depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante.

Este método utiliza duas pontas que servem para "transportar" a corrente (*i*) e as outras duas para monitorar a tensão (*V*). A Figura 3.6 ilustra o arranjo experimental para a sonda quatro pontas. Embora as duas pontas que transportam a corrente possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um potenciômetro (o qual não extrai corrente) ou com um voltímetro de alta impedância (que extrai muito pouca corrente).



Figura 3.6: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda

dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras (existe também a disposição quadrada).

Para utilizá-lo, faz-se necessário o emprego de "fatores de correção" que estão relacionados ao formato e arranjo das amostras. Tais fatores de correção são obtidos através de séries geométricas e da aplicação de técnicas matemáticas [10]. Estas técnicas são utilizadas para o cálculo do campo elétrico estabelecido na amostra e são ferramentas muito importantes e úteis no estudo de eletrodinâmica, sendo extensamente relatadas em livros-texto específicos sobre o assunto. O formato e a disposição das pontas são também fatores essenciais para a determinação dos fatores de correção. É importante salientar, então, que todo o desenvolvimento matemático e teórico considera que a área de contato entre as pontas da sonda e a amostra é infinitesimal.

Na montagem experimental são necessários a princípio, três equipamentos. Nas pontas externas é conectada uma fonte de tensão de corrente contínua que por sua vez é ligada em série com um multímetro que mede a corrente *(i)* entre estas pontas. Nas pontas internas é conectado um voltímetro que monitora a tensão *(V)* entre as mesmas.

De maneira geral, a tensão *V* a uma distância *s* de um eletrodo que transporta uma corrente *i* em um material de resistividade elétrica é dada por:

$$V = \frac{\rho i}{2\pi s} \tag{1}$$

Considerando-se um material de dimensões semi-infinitas com a corrente entrando pela ponta 1 da sonda e saindo pela ponta 4, a tensão V se torna:

$$V = \frac{\rho i}{2\pi} - \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_4}\right)$$
(2)

sendo que  $s_1$  e  $s_4$  são as distância das pontas 1 e 4, respectivamente, com relação às pontas 2 e 3 que é onde nos interessa a tensão *V*. Determinando-se o valor de *V* para as pontas 2 e 3, temos que:

$$V_2 = \frac{\rho i}{2\pi} - \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3}\right) \quad \mathbf{e} \quad V_3 = \frac{\rho i}{2\pi} - \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3}\right) \tag{3}$$

Assim, a diferença de potencial total,  $V = V_2 - V_3$ , equivale a:

$$V_2 = \frac{\rho i}{2\pi} - \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2}\right)$$
(4)

Como o que nos interessa é a resistividade, rearranjando a equação 4, temos:

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{i}}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}}$$
(5)

O espaçamento entre as pontas das sondas é, usualmente, igual. Portanto,  $s_1 = s_2 = s_3$  e então a equação 5 se reduz à equação 6, sendo *V* o potencial elétrico medido nas pontas internas (em Volts) e *i* a corrente elétrica medida nas pontas externas (em ampères).

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \tag{6}$$

Existem situações, contudo, onde não temos um material de dimensões semiinfinitas e, portanto, a equação 6 deve ser corrigida para uma geometria finita. Para uma amostra de formato arbitrário, a resistividade elétrica é dada pela equação 7, sendo *F* o fator de correção que depende do formato da amostra, de suas dimensões, de onde são colocadas as pontas para a medida e ainda, de como está arranjada (tipo de substrato, por exemplo, no caso de um material depositado).

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \tag{7}$$

O fator de correção depende da geometria da amostra e deve ser utilizado para corrigir efeitos de espessura, efeitos de fronteiras e efeitos de localização das pontas

na amostra. Usualmente, o fator de correção *F* é um produto de vários fatores de correção independentes. Para amostras com espessura maior que o espaçamento entre as pontas da sonda (*s*), os fatores de correção contidos em *F* da equação 7 não são adequados devido às interações entre os efeitos de espessura e de fronteiras (bordas da amostra). Entretanto, felizmente, a espessura da amostra é geralmente menor que s e, assim, os fatores de correção podem ser independentemente calculados. Podemos encontrar na literatura, vários trabalhos onde são reportados os cálculos para os fatores de correção utilizando diferentes técnicas matemáticas [10]. Considerando os efeitos mencionados, podemos reescrever a equação 7, subdividindo o fator de correção *F* em três outros, como na equação 8, sendo *F*<sub>e</sub> o fator de correção para o local onde são colocadas as pontas (importante quando existem efeitos de borda).

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F_e F_{dl} F_{lp} \tag{8}$$

Como neste trabalho utilizamos amostras retangulares de comprimento finito a, largura finita d e filme de espessura w, como na Figura 3.7, a expressão (8) fica:

$$\rho = \frac{V}{i} w F \tag{9}$$

onde o fator de correção *F* para o nosso caso tem o valor de 3,5098 devido às dimensões da amostra e dos parâmetros do aparelho utilizado para fazer as medições.



Figura 3.7: Ilustração mostrando uma amostra retangular de comprimento finito *a*, largura finita *d* e com filme de espessura *w*, depositado sobre o substrato.

## 3.4. Efeito Hall

Este fenômeno foi observado primeiramente por Edwin H. Hall em 1879 ao realizar uma experiência para medir diretamente o sinal e a densidade de portadores de carga em um condutor. O efeito Hall é utilizado usualmente para caracterizar materiais semicondutores, uma vez que permite, quando conjugado com medidas de condutividade, determinar o tipo de portadores, a concentração de portadores e a sua mobilidade. Medidas isoladas de condutividade em semicondutores permitem apenas determinar o produto da concentração e da mobilidade de portadores [11].

A Figura 3.8 esquematiza o arranjo experimental para o estudo do efeito Hall. Tem-se uma fita condutora com seção reta A (= L.d) através da qual circula um feixe de elétrons com velocidade v.



Figura 3.8: Esquema da montagem experimental que permite a observação do efeito Hall.

Aplicando-se um campo magnético na direção horizontal, conforme indicado na Figura 3.8, resulta numa força magnética na direção perpendicular ao movimento eletrônico, no sentido de baixo para cima. Esta força fará com que o movimento dos elétrons seja desviado para cima. Com o tempo, cargas negativas acumulam-se na face superior, e cargas positivas na face inferior. O excesso de cargas positivas e negativas funciona como um capacitor de placas paralelas, com um campo elétrico conhecido como campo Hall,  $E_H$ [11]. Quando a força Hall equilibrar a força magnética, temos:

$$qE_{H} = qvB \tag{10}$$

Sabendo que J = nqv, e da definição da densidade de corrente, J = i/A, obtémse:

$$\mathsf{E}_{\mathsf{H}} = \frac{iB}{nqA} \tag{11}$$

Por outro lado,  $E_H = V_H / d$ . Resulta daí que:

$$n = \frac{iB}{qA\frac{V_H}{d}}$$
(12)

Tendo em conta que a seção reta é dada por A = L.d, obtém-se:

$$n = \frac{iB}{q L V_H}$$
(13)

O efeito Hall permite a obtenção de dois resultados importantes. Em primeiro lugar, é possível determinar o sinal da carga dos portadores, bastando medir a diferença de potencial entre as superfícies superior e inferior [11-13]. Em segundo lugar, a equação (13) fornece o valor da densidade de portadores.

Esses dois resultados são de extrema importância na indústria eletrônica, pois permite a fabricação de dispositivos que dependem do tipo (elétrons ou lacunas) e da quantidade de portadores.

A condutividade de um semicondutor está relacionada com as concentrações e as mobilidades dos portadores através da expressão:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = q(\mu_p p + \mu_n n) \tag{14}$$

onde as mobilidades de elétrons e buracos, respectivamente,  $\mu_n \in \mu_p$ , para campos elétricos não muito elevados, são independentes do campo aplicado e onde *q*, *p* e *n* são respectivamente a carga dos portadores, a concentração de buracos e a concentração de elétrons. Esta expressão aplica-se a um semicondutor quando as concentrações de elétrons e buracos são ambas significativas. Quando um semicondutor é dopado com impurezas apropriadas, os portadores de carga passam a ser predominantemente de um tipo (ou elétrons ou buracos) [13]. Assim, para semicondutores do tipo-p ou tipo-n, a expressão anterior pode ser aproximada respectivamente por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \approx q\mu_p p$$
 ou  $\sigma = \frac{1}{\rho} \approx q\mu_n n$  (15)

Os portadores de carga que originam a corrente ao longo da barra semicondutora, e que são desviados pelo campo magnético produzem uma diferença de potencial perpendicular à corrente, designada por voltagem Hall,  $V_{H}$ .

Quando o campo é moderado, a tensão Hall  $V_H$  pode ser aproximadamente:

$$V_{y} = V_{H} = \frac{R_{H} I_{x} B_{z}}{L}$$
(16)

onde *L* é a espessura da placa semicondutora,  $R_H$  é designado por coeficiente Hall,  $I_x$  é a corrente e  $B_z$  é o campo magnético. Uma vez que cargas positivas e negativas se movem em direções opostas no semicondutor, ambas são desviadas na mesma direção pelo campo magnético. Se as direções da corrente e do campo magnético forem conhecidas, o sinal da tensão Hall indica-nos se a corrente é devida predominantemente a elétrons ou a buracos. Dada a convenção de sinal, a tensão Hall é positiva para buracos [13].

A interpretação das medidas no efeito Hall é simples no caso de apenas um tipo de impurezas e a temperaturas baixas. A presença de vários tipos de impurezas ou concentrações de elétrons e buracos da mesma ordem torna esta interpretação não trivial [13].

### 3.5. Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRF)

A espectroscopia por fluorescência de raios-X, do inglês *X-Rays Fluorescence Spectroscopy*, é um método de análise para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras. A emissão característica é resultante da excitação dos elementos da amostra por uma fonte de raios-X (tubo, fonte síncrotron, entre outras). A fluorescência emitida por elementos presentes na amostra incide em um detector com eletrônica associada que resolve a energia dos fótons incidentes com precisão suficiente para fornecer uma distribuição espectral de intensidades versus energia. Analisadores multicanal computadorizados são utilizados para adquirir, mostrar o espectro e realizar a análise dos dados. Este método é geralmente aplicado para determinação de elementos com número atômico igual ou maior a 11 (Na). Amostras sólidas finas são ideais para análise, mas amostras grossas e líquidas também podem ser analisadas sem problemas. Os limites de detecção em materiais sólidos são tipicamente algumas partes por milhão, mas a obtenção destes resultados depende de alguns fatores como o elemento sobre análise e a composição da matriz de átomos [14].

A configuração de um experimento de XRF deve seguir o esquema mostrado na Fig. 3-9. A amostra é excitada por um feixe primário de raios-X, elementos presentes na amostra absorvem os fótons de raios-X, decaem e emitem fluorescência característica, a fluorescência emitida pela amostra (feixe secundário) é detectada e "classificada" de acordo com sua energia, o sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da etapa de detecção em um espectro de fluorescência (comprimento de onda vs. intensidade). A partir do espectro de fluorescência são obtidas informações sobre concentrações de elementos na amostra, presença ou não de determinado elemento, perfis de profundidade de filmes finos, mapeamento químico (análise localizada da concentração de elementos na amostra), e várias outras informações [14-17].



Figura 3.9: Esquema de um aparelho de XRF.

Neste caso é utilizado um tubo de raios-X para excitar a amostra. A fluorescência emitida é colimada e o conjunto cristal + goniômetro + detector é responsável pela separação em energia dos fótons emitidos pela amostra. Esta separação é feita basicamente pelo cristal. De acordo com a lei de Bragg a energia do fóton refletido depende do ângulo de incidência da radiação. Desta forma variando-se

o ângulo do cristal com a ajuda de um goniômetro conseguimos fazer a separação em energia da fluorescência emitida. A detecção dos fótons discriminados é feita basicamente com um destes três tipos de detectores: proporcional, cintilador e proporcional com o fluxo. No detector proporcional, a amplitude dos pulsos é proporcional a energia do fóton absorvido, e como conseqüência fótons com diferentes energias podem ser separadas para posterior análises de pulsos [15,16].

Cada fóton absorvido em um contador é convertido em um pulso elétrico. Estes pulsos podem ser contados utilizando eletrônica simples e a intensidade da radiação que alcança o detector pode ser medida em termos do número de pulsos. Estes pulsos podem também ser utilizados para carregar um capacitor de forma que a intensidade da radiação seja proporcional a tensão no capacitor. Os pulsos de saída do discriminador são contados e então é obtido o gráfico do número de contagens para cada ângulo do goniômetro (comprimento de onda). Assim é obtido o espectro de fluorescência [17].

#### **3.6.** Espectroscopia de Raios-X Característicos (PIXE)

Em 1970 foi proposto o método PIXE, do inglês *Proton Induced X-Ray Emission*, por Johansson e Johansson [18]. Neste método, induz-se a emissão de raios-X característicos de uma amostra, irradiando-a com um feixe de íons (prótons ou alfas) com alguns MeV de energia conforme a Figura 3.10 abaixo:



Figura 3.10: Ilustração mostrando uma amostra sendo bombardeada por um próton e a conseqüente geração de raios-X característicos.

São detectados raios-X com um detector de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido e o sinal armazenado em um analisador multicanal. Como na análise por Fluorescência de Raios-X, XRF, a posterior "redução" dos espectros de raios-X identifica e quantifica os elementos constituintes. Limitado pela absorção na janela do detector, o método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com Z>10, com limite de detecção de 10<sup>-6</sup> g/g (ppm), no caso de filmes finos, e precisão absoluta de 5 a 30%.

Esta técnica baseia-se essencialmente na espectroscopia de raios-X em que o feixe de íons incidente é usado para ionizar camadas eletrônicas internas (K ou L) dos átomos na amostra. Quando as vacâncias resultantes são preenchidas espontaneamente por elétrons mais periféricos ocorre a emissão de raios-X característicos. Transições para a camada mais interna, a camada K, são denominados raios-X K. Transições para a camada L são os raios-X L e assim por diante. Devido à presença de subcamadas na camada L, a estrutura das transições L é mais complicada que a das transições K. Com a ajuda de programas de computador e bancos de dados contendo informações sobre a energia e intensidade das linhas, as superposições de linhas e espectros podem ser resolvidas [18 - 23].

Na Figura 3.11 está esquematizado o arranjo experimental típico, usado para análises PIXE. Essencialmente consiste em um feixe monoenergético de H<sup>+</sup>, colimado por um conjunto de fendas dirigido sobre uma amostra a ser analisada. São espalhadas partículas do feixe pela amostra e detectadas em ângulo traseiro. Além da energia e corrente do feixe, os principais parâmetros experimentais são o ângulo  $\theta$ , entre o feixe e o detector, também chamado ângulo de espalhamento, e o ângulo sólido de detecção  $\Omega$ . Na notação a seguir será convencionado o índice "1" para as partículas do feixe e "2" para os átomos alvo. Usa-se um detector de raios-X e geralmente um absorvedor de raios-X entre a amostra e o detector. O absorvedor tem dupla função: evita a entrada no detector de partículas espalhadas na amostra e otimiza as condições experimentais para a amostra em questão [22-23].



Figura 3.11: Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa  $M_1$  por um átomo de massa  $M_2$ , com  $M_2$ > $M_1$ .

Em um filme fino, o número de raios-X detectados,  $N_x$ , é proporcional à quantidade  $t_z$  da espécie química com número atômico Z presente na amostra (at/cm<sup>2</sup>) e a carga coletada Q [20,22]:

$$N_x(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \,\xi \,T \,t_z \,\frac{Q}{qe} \tag{17}$$

onde  $\Omega$  é o ângulo sólido subentendido pelo detector,  $\sigma_x$  é a secção de choque de produção de raios-X característicos,  $\xi$  é a eficiência do detector, T é a transmitância para raios-X da amostra de absorvedores colocados entre a amostra e o detector, q é o estado de carga da partícula incidente , e é a carga do elétron e  $t_z$  o número de átomos da espécie *Z* por unidade de área.

Podemos reescrever a equação (17) definindo-se o rendimento efetivo para raios-X por  $(at/cm^2)$  por unidade de carga incidente:

$$Y_{ef}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \,\xi T \frac{1}{qe} \tag{18}$$

que permite escrever uma relação simples para determinar a concentração elementar na amostra, dados o número de raios-X detectados e a carga incidente utilizada.

$$t_z = \frac{1}{Y_{ef}} \left( \frac{N_x}{Q} \right) \tag{19}$$

onde  $Y_{ef}$  depende apenas de parâmetros do arranjo experimental e de grandezas físicas fundamentais. Na prática,  $Y_{ef}$  é determinado por meio de calibração com amostras com espessura conhecida e inversão da equação (19). Devido à limitada região sensível dos detectores de raios-X usam-se linhas K $\alpha$  para detecção de elementos com Z < 45 enquanto linha L $\alpha$  são usadas quando Z > 40 [22-23].

#### 3.7. Referências

[1] A. Anderson, The Raman effect, Marcel Dekker, New York, 1971.

[2] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, 1994).

[3] D. J. Gardiner, P. R. Graves, Practical Raman Spectroscopy, Springer-Verlag, 1989.

[4] David B. Williams and C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1996.

[5] Ludwig Reimer, Scanning electron microscopy: physics of formation and microanalysis, Springer, Berlim, 1985.

[6] Wenner, F., Bulletin of the Bureau of Standards 1915, 12, 469.

[7] Valdes, L., Proc. I.R.E. 1954, 42, 420.

[8] Liu, H.D., Zhao, Y.-P.; Ramanath, G.; Murarka, S. P.; Wang, G.-C.; Thin Solid Films 2001, 384, 151.

[9] Li, M.; Zhao, Y.-P.; Wang, F.C., J. Vac. Sci. Technol. A 2000, 18, 2992.

[10] Schroder, D. K.; Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons: New York, 1990, p. 3.

[11] Adrian C. Melissinos, Jim Napolitano, Experiments in Modern Physics, Academic Press, 2003.

[12] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, Ed. LTC, Brasil (2006).

[13] Donald A Neamen, *Semiconductor Physics and Devices*, McGraw-Hill, 3<sup>ª</sup> edição, 2003.

[14] E. P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, NY, 1970.

[15] R. O, Muller, Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence, Plenum Press, NY, 1972.

[16] R. Tertian e F. Claisse, Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Heyden & Son, London, 1971.

[17] D. E. Leyden, Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry, Reprinted from Spectroscopy, vol. 2, no.6.

[18] Johansson, T.B., Akselsson, K.R. and Johansson, S.A.E., Nucl. Instr. Meth., 84, (1970) 141.

[19] Johansson, S.A.E. and Johansson, T.B. Analytical Application of Particle Induced X-Ray Emission. Nucl. Instr. Meth. 137, (1976) 473-516.

[20] Johansson, S.A.E., and Campbell, J.L. PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis. John Wiley and Sons, 1988.

[21] Johansson, S.A.E., Campbell, J.L. & Malmqvist, K.G. Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE). John Willey & Sons, Inc. New York, 1995.

[22] Tabacniks, M.H. Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar, IFUSP, Abril 1983. [Dissertação de mestrado].

[24] Tabacniks, M.H., Kellock, A.J. & Baglin, J.E.E. PIXE for thin film analysis. Materials Science, RJ10000 (89089). IBM Research Division, San Jose, California, USA. (1996) 17p. [relatório de pesquisa]
## Capítulo 4

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

#### 4..1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo passamos a descrever os parâmetros de crescimento das 18 amostras crescidas, bem como os resultados das caracterizações e as análises dos resultados obtidos. Descrevemos os esforços e realizações no sentido de obter filmes de diamante dopados com enxofre, para que estes filmes apresentem uma condutividade do tipo-n.

#### 4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1. PARÂMETROS DE CRESCIMENTO

Para podermos estudar como a quantidade de enxofre incorporado no filme afeta a resistividade e por conseqüência a condutividade, crescemos 18 amostras com diferentes concentrações do dopante. Para isso, utilizamos um reator CVD de filamento quente que consiste de um tubo de quartzo com diâmetro externo de 100 mm e comprimento de 300 mm disposto verticalmente, sendo refrigerado externamente com um ventilador do tipo utilizado em microcomputadores. As flanges superior e inferior do tubo são de alumínio, com vedação de anéis tipo O-ring de Viton TM por onde entram e saem os gases, respectivamente. O sistema de alimentação de gases do reator consiste de um reservatório da mistura de álcool etílico e de dissulfeto de carbono, ambos de grau P.A., por onde flui o hidrogênio gasoso (alta pureza) que leva, por arraste, o vapor ao reator.

A pressão na câmara de reação foi medida por um sensor do tipo Bourdon e foi mantida em torno de 20 torr. O filamento utilizado foi um único fio reto de tungstênio de diâmetro 254  $\mu$ m. O aquecimento do filamento foi feito por uma fonte DC de corrente e

59

tensão estabilizada da Tectrol, modelo TCA 4050, com capacidade máxima de 40 ampéres em 50 volts. A temperatura do substrato foi controlada por um termopar, em forma de vareta, do tipo K (níquel-cromo/níquel-alumínio). O suporte do substrato, colocado diretamente sobre o termopar, permite a medida da temperatura junto à superfície da parte inferior do substrato. A distância do substrato ao filamento pode ser regulada externamente à câmara através do posicionamento do próprio termopar, que é fixado na câmara através de uma gaxeta com 2 anéis de vedação em nitrila, para vedação de vácuo. A Figura 4.1 mostra o reator CVD assistida por filamento quente utilizado neste trabalho.



Figura 4.1 : Foto da bancada com o reator de CVD de filamento quente utilizado neste trabalho, bem como todos os seus componentes.

As amostras foram depositadas a partir de uma mistura de vapor de etanol  $(C_2H_5OH)$  e de dissulfeto de enxofre  $(CS_2)$  diluído em 12 % vol. de hidrogênio que foi arrastado para dentro do reator. Foi colocado um fluxo constante e direto de 100 ccm (centímetros cúbicos por minuto) de hidrogênio em condições normais de pressão e temperatura (CNPT). Foi mantida temperatura de cerca de 1150 K (na parte inferior da amostra), medida por um termopar montado na parte inferior do substrato. A potência

fornecida ao filamento para atingir esta temperatura foi de 207 W. As amostras foram posicionadas a 5 mm abaixo do filamento. Foram usados tempos de deposição de 10 h em todos os experimentos. Foi variada apenas a concentração de dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>), diluído no etanol, de um experimento para o outro. Todos os outros parâmetros de crescimento foram mantidos constantes. Antes da deposição as lâminas de silício foram mergulhadas em uma mistura coloidal de pó de diamante (~0,25  $\mu$ m de diâmetro) disperso por vibrações ultrasônicas em n-hexano. Esta semeadura é um procedimento usual para aumentar a densidade de nucleação dos filmes de diamante [1].

Para analisar os efeitos do aumento da concentração de CS<sub>2</sub> no crescimento de diamante, preparamos 18 amostras, obtidas utilizando concentrações de CS<sub>2</sub> dadas pela seguinte tabela 1:

Número da Amostra	Concentração de $CS_2$ (% vol.)		
1	0,2		
2	0,4		
3	0,6		
4	0,8		
5	1		
6	1,2		
7	1,4		
8	1,6		
9	1,75		
10	1,9		
11	2,1		
12	2,3		
13	2,5		
14	2,7		
15	2,9		
16	3,1		
17	3,3		
18	35		

Tabela 1 : As diferentes concentrações de CS<sub>2</sub> empregadas.

#### 4.2.2. ANÁLISE DAS AMOSTRAS

#### Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi feita em cada amostra a fim de determinar a qualidade dos filmes de diamante produzidos. Foi realizada usando um espectrômetro Renishaw, equipado com microscópio com lente para focalização do feixe com um diâmetro de 2  $\mu$ m. O laser foi incidido no centro das amostras usando diferentes comprimentos de onda de excitação do laser. A excitação do infravermelho foi obtida usando comprimento de onda de 785 nm do laser de HeCd de potência máxima de saída de 300 mW. Estudos na região visível foram feitos usando a linha 633nm de um laser de HeNe e a linha 514 nm de um laser de íons de argônio, de potências máximas de saída de 21 e 50 mW, respectivamente. Radiação ultravioleta foi obtida em 325 nm de potência máxima de saída de 25 mW. As amostras foram analisadas em temperatura ambiente em uma geometria de retroespalhamento, em todos os casos.

Apresentamos a seguir 5 espectros, ilustrativos das 18 amostras, utilizando a linha 514 nm:





Figura 4.2 : Espectros Raman das amostras 3, 6, 8, 10 e 15.

Um pico intenso em torno de 1332 cm<sup>-1</sup> foi observado em todos os espectros Raman das 18 amostras. Isto corresponde à ligação sp<sup>3</sup> do carbono e ele é atribuído ao pico do diamante. O típico pico largo ao redor de 1550 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao carbono grafítico, isto é, ligações sp<sup>2</sup> do carbono, não foi observado em nenhum dos espectros obtidos com o laser 514 nm. Nota-se que os picos do diamante se encontram sobre um fundo provavelmente devido à fotoluminescência ou ao carbono amorfo, mas em pequenas quantidades. Isto revela a alta qualidade dos filmes de diamante crescidos, visto que, conforme dito anteriormente, a sensibilidade para a grafite e formas amorfas é maior que para o diamante. Isto se deve ao fato da seção de choque do componente grafítico ser aproximadamente 50 vezes maior do que o diamante [2], e do componente amorfo, cerca de 233 vezes [3].

Podemos observar também nos espectros que as posições dos picos dos filmes aumentaram ligeiramente com o aumento da concentração de CS<sub>2</sub> (amostras de 1 a 8). Isto ocorreu até atingir o máximo (amostra 8) e depois diminuiu ligeiramente (amostras 9 a 18), como pode ser visto nos espectros acima e na Figura 4.3. Os deslocamentos dos picos poderiam corresponder ao stress experimentado nos filmes, devido a alterações na taxa de crescimento ou à incorporação dos átomos de enxofre que são maiores do que átomos de carbono. Neste último caso, a expansão da rede é experimentada se o enxofre for incorporado no cristal do diamante. O comprimento médio da ligação no diamante seria aumentado ligeiramente e isto pode corresponder ao deslocamento no pico do diamante com a adição crescente de CS<sub>2</sub>. A posterior diminuição da posição do pico com concentrações ainda maiores de CS<sub>2</sub> pode indicar uma diminuição da quantidade de enxofre incorporado na rede do diamante ou uma redução no stress. Não houve nenhuma mudança na posição do pico entre as amostras crescidas com baixas e altas concentrações de CS<sub>2</sub> como pode ser visto nos espectros das amostras 3 e 15 da Figura 4.2. Estes resultados podem indicar que foi pequena a quantidade de enxofre incorporado na rede, sendo muito pouco para afetar a distância média entre os carbonos.



Figura 4.3: Gráfico da variação da posição dos picos Raman em função da concentração de CS<sub>2</sub>.

Todos os espectros das 18 amostras medidas com os quatro lasers estão reunidos no apêndice. A seguir apresentamos os espectros obtidos com os quatro lasers para a amostra 8.





Figura 4.4 : Espectros Raman da amostra 8 utilizando linhas de laser com quatro comprimentos de onda diferentes.

Os espectros obtidos em ultravioleta (325 nm) são dominados pelo pico intenso do diamante. As características de carbono não-diamantífero aparecem como uma pequena faixa em 1600 cm<sup>-1</sup>. Já os espectros obtidos usando a luz 514 nm mostraram características mais intensas de carbono não-diamantífero do que os espectros de 325 nm. Com 633 nm, os espectros mostram ainda uma linha discernível do pico Raman de diamante e para o comprimento de onda de excitação de 785nm podemos também observar que os picos de diamante foram muitos pequenos, cujo espectro é sobreposto a um fundo intenso de fotoluminescência.

Dos espectros acima e os reunidos no apêndice podemos notar que a existência de componentes não diamantíferos de carbono em diamante CVD produz sobreposições de picos na região do mesmo comprimento de onda que o pico de diamante. Esses componentes podem ser a grafite [4-6], ou componentes de carbono amorfo no filme [7-6]. Podemos notar também que as intensidades e posições dos picos de alguns dos picos de carbono não diamantífero têm se mostrado serem

66

dependentes do comprimento de onda de excitação do laser usado para obter o espectro [7-11]. Isto pode ser atribuído aos efeitos de ressonância [6,9], ou ao aumento da absorção da radiação do laser pelos componentes não diamantíferos do filme com a diminuição do comprimento de onda [7,11].

#### Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observar a qualidade e a morfologia das amostras. Imagens obtidas revelam o tamanho dos grãos e da seção transversal das amostras, após a fratura intencional. A taxa de crescimento média foi determinada, medindo-se a espessura média dos filmes através das imagens de MEV da seção transversal. O microscópio utilizado foi o modelo JSM-5900 LV da marca JEOL localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

A seguir apresentamos as imagens das mesmas 5 amostras ilustrativas já referidas, utilizando o sinal de elétrons secundários. Essas imagens foram obtidas com aumento de 5000 vezes.





Amostra 15 (2,9 %vol. de CS<sub>2</sub>)



Figura 4.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das 5 amostras selecionadas.

As imagens de microscopia eletrônica das amostras revelam cristalinidade e facetamentos bem definidos, com exceção da amostra 8 mostrada acima, que exibe uma diminuição na cristalinidade do filme de diamante, com em uma concentração de  $CS_2$  de 1,6 % de volume. Esta perda de cristalinidade já foi também notada em dopagens do tipo-n, utilizando-se o fósforo como dopante [12]. Da mesma forma que nos espectros Raman, após esse limite, mesmo com o aumento da concentração de  $CS_2$ , as amostras passaram a ter cristalinidade e facetamentos bem definidos, sem a

predominância de um tipo de facetamento sobre outro. Foram encontrados principalmente facetamentos (100) e (111) misturados pelo filme. Em alguns deles ocorre um predomínio de um facetamento em relação ao outro de acordo com a posição na amostra, ao percorrermos do centro para a borda, o que indica alteração de facetamento devido a mudanças na temperatura local e não na concentração de CS<sub>2</sub>.

Os tamanhos dos grãos são da ordem de 5 a 10  $\mu$ m. Fraturando as amostras intencionalmente pudemos determinar a espessura média dos filmes e a taxa de crescimento média, como mostra a Figura 4.6 abaixo.



Figura 4.6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura, (a) ilustrando o tamanho de um grão de diamante, e em (b) a espessura de um filme.

Como a espessura média dos filmes foi de 13  $\mu$ m e como os filmes foram crescidos durante 10 horas, encontramos que a taxa de crescimento média foi em torno de 1,3  $\mu$ m / h.

#### Método da Sonda Quatro Pontas

Realizamos medidas de resistividade pelo sistema da sonda de quatro pontas das 18 amostras, levando em conta as espessuras dos filmes determinadas por

microscopia eletrônica de varredura. O fator de correção utilizado leva em conta as dimensões das amostras e das distâncias entre as pontas do sistema. As resistividades foram calculadas utilizando a equação 9 do capítulo 3. Os resultados são apresentados na tabela abaixo:

Número da Amostra	Concentração de $CS_2$ (% vol.)	Resistividade (Ω.cm)
1	0,2	> 4,6 x 10⁻¹
2	0,4	> 4,6 x 10⁻¹
3	0,6	> 4,6 x 10⁻¹
4	0,8	4,5 x 10⁻¹
5	1	4,1 x 10⁻²
6	1,2	3,9 x 10⁻²
7	1,4	
8	1,6	3,6 x 10⁻⁴
9	1,75	1,1 x 10⁻¹
10	1,9	4,2 x 10⁻¹
11	2,1	> 4,6 x 10⁻¹
12	2,3	> 4,6 x 10⁻¹
13	2,5	> 4,6 x 10⁻¹
14	2,7	> 4,6 x 10⁻¹
15	2,9	> 4,6 x 10⁻¹
16	3,1	> 4,6 x 10 <sup>-1</sup>
17	3,3	> 4,6 x 10 <sup>-1</sup>
18	3,5	> 4,6 x 10 <sup>-1</sup>

Tabela 2: Resistividades obtidas das amostras pelo sistema de quatro pontas.

Os resultados indicam que as amostras de 1 a 3 e de 11 a 18 estão muito resistivas a ponto de estourar a maior escala do equipamento. As amostras de 4 a 8 mostram uma redução da resistividade com o aumento da concentração de CS<sub>2</sub>. Já as amostras 9 e 10 apresentam um aumento da resistividade com o aumento da concentração de CS<sub>2</sub>. Não foi possível obter a resistividade da amostra 7, pois não registrou nenhum valor para V/I na menor escala do aparelho.

A seguir apresentamos o gráfico da resistividade obtida pelo sistema de quatro pontas pela concentração de CS<sub>2</sub>.



Figura 4.7: Gráfico da resistividade obtida pelo sistema de quatro pontas em função da concentração de CS<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos pela sonda de quatro pontas mostram que o aumento da quantidade de enxofre no filme proporcionou uma queda nos valores da resistividade até atingir o mínimo (3,6 x  $10^{-4} \Omega$ .cm) na concentração de 1,6 % de volume de CS<sub>2</sub>. Já para concentrações maiores que esta, a resistividade dos filmes aumentou. Este fato pode revelar que o aumento da concentração de CS<sub>2</sub> proporcionou um aumento na dopagem dos filmes com enxofre, ocasionando uma diminuição na resistividade. Concentrações superiores a 1,6 % do volume podem ter aumentado os defeitos nos filmes provocados pelo aumento excessivo de enxofre durante o crescimento. Esse aumento de defeitos provoca a diminuição da mobilidade dos portadores e por conseqüência, a diminuição na condutividade dos filmes.

#### Efeito Hall

Para realizar medidas por efeito Hall foram selecionadas as amostras de 4 a 10, pois foram as amostras que apresentaram as menores resistividades. Essas sete amostras sofreram um banho aquecido de uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico na proporção de 5:1 para oxidar e remover a camada superficial condutora. Este

tratamento foi feito da mesma forma utilizada pelo grupo de Sakaguchi [13]. Os contatos elétricos foram obtidos através da evaporação de 50 nm de titânio e 50 nm de ouro, utilizando a geometria de Van der Pawn. A temperatura foi a ambiente. Isto feito, não foi possível fazer nenhuma medida, pois os filmes se tornaram muito resistivos após o tratamento com os ácidos.

Como o material em estudo trata-se de um material policristalino dopado, o ataque com os ácidos pode ter gerado a troca da hidrogenização por oxidação e também ter removido material intergranular. Ambos fatores podem ter contribuído para o aumento da resistividade dos filmes de diamante policristalino, pois o ataque com reagentes químicos deve ocorrer preferencialmente nas primeiras camadas atômicas da superfície, nos defeitos na superfície e defeitos intergranulares gerados pelas impurezas.

Para efetuarmos medidas por efeito Hall, utilizamos outras amostras que foram crescidas ao mesmo tempo em que as anteriores e, assim, nas mesmas condições, porém sem o tratamento químico aplicado ao primeiro conjunto de amostras. Na tabela abaixo, apresentamos os resultados obtidos:

				<b>–</b> – – – – – – – – – – – – – – – – – –	<b>.</b>
Amostra	lipo de	Coeficiente	Resistividade( $\Omega$ .cm)	Densidade(cm <sup>-o</sup> )	Mobilidade(cm²/V.s)
	Condução	Hall			
4'	р	6,04 x 10 <sup>-6</sup>	3,6 x 10⁻¹	7,96 x 10 <sup>16</sup>	219,2
5'	р	6,01 x 10 <sup>-6</sup>	5,3 x 10⁻¹	8,0 x 10 <sup>16</sup>	146,4
6'	р	6,02 x 10 <sup>-6</sup>	2,7 x 10 <sup>-1</sup>	7,98 x 10 <sup>16</sup>	291,1
7'	р	7,32 x 10 <sup>-6</sup>	1,16	6,56 x 10 <sup>16</sup>	81,9
8'	р	5,07 x 10 <sup>-6</sup>	3,6 x 10⁻¹	9,47 x 10 <sup>16</sup>	182,3
9'	р	6,63 x 10 <sup>-6</sup>	2,6 x 10⁻¹	7,25 x 10 <sup>16</sup>	325,4
10'	р	7,27 x 10 <sup>-6</sup>	3,9 x 10⁻¹	6,61 x 10 <sup>16</sup>	244,6

Tabela 3: Resultados das medidas por efeito Hall.

As medidas por efeito Hall mostram que os sete filmes apresentam uma condução do tipo-p devido aos buracos. As resistividades apresentaram valores diferentes das amostras anteriores, e que foram também medidas por outro método (sonda de quatro pontas). Além disso, apresentaram alta densidade de portadores (buracos) e uma mobilidade não tão baixa quando comparada com a mobilidade recorde de filmes dopados com fósforo que foi de 150 cm<sup>2</sup>/V.s [14] e de filmes dopados com enxofre, que foi de 597 cm<sup>2</sup>/V.s [13], observando-se neste último caso foi mostrado ter ocorrido contaminação involuntária com boro [15-16].

O fato de que as amostras dopadas com enxofre possuem a característica elétrica do tipo-p indica que elas estão sendo influenciadas também pela presença de defeitos, muito provavelmente relacionados à presença de enxofre na superfície.

#### Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRF)

A espectroscopia por fluorescência de raios-x foi realizada nas 18 amostras para obter uma análise dos elementos químicos presentes nos filmes de diamante crescidos em concentrações crescentes de CS<sub>2</sub>. Traçando um gráfico dos resultados obtidos em função da concentração de CS<sub>2</sub>, temos:



Figura 4.8: Gráfico da quantidade de enxofre no filme em função da concentração de CS<sub>2</sub>, medida por XRF.

Pelo gráfico acima podemos concluir que a quantidade de enxofre incorporada nos filmes de diamante não aumentou proporcionalmente à concentração de CS<sub>2</sub> no líquido.

#### Espectroscopia de Raios-X Característicos (PIXE)

Para verificarmos a validade dos resultados obtidos acima pela fluorescência de raios-x, realizamos a análise química pela técnica de espectroscopia de raios-x característicos das amostras 4 a 10. As análises foram feitas utilizando a energia de 2,4 MeV e um colimador do feixe de 2mm.

Os espectros obtidos são apresentados a seguir:





Amostra 5 (1,0 % de vol.de CS<sub>2</sub>)



Amostra 6 (1,2 % de vol. de  $CS_2$ )



Amostra 7 (1,4 % de vol. de  $CS_2$ )



Amostra 8 (1,6 % de vol. de CS<sub>2</sub>)



Amostra 9 (1,75 % de vol. de CS<sub>2</sub>)







Figura 4.9: Espectros da análise por PIXE das amostras de 4 a 10.

Nas 7 amostras analisadas encontramos os picos de silício, proveniente do substrato, do enxofre devido à adição de  $CS_2$  no crescimento do filme, do tungstênio, devido à contaminação do filamento usado, do cálcio, devido à fita adesiva usada na análise PIXE para fixar a amostra, do ferro, devido à câmara do PIXE, do cobre, de alguns componentes do reator e do cromo nas amostras 9 e 10, provavelmente devido ao porta substrato usado no reator durante o crescimento.

A seguir na tabela 4 apresentamos os resultados quantitativos da análise. A quantidade de enxofre em cada filme foi calculada dividindo-se a área do pico do enxofre pela carga total registrada durante a análise do filme durante o período de 20 minutos cada uma. O resultado dessa divisão é também dividido pelo fator de calibração do equipamento e pelo fator de calibração (usando o software Clara), que

leva em conta os ângulos de incidência do feixe na amostra e a densidade de massa do diamante.

Amostra	Área do	Q <sub>total</sub> (µC)	$F_{calib}(cm^2/\mu g. \mu C)$	$F_{clara}(\mu g/cm^2)$	Quantidade	de	S
	Pico de S				(ppm)		
4	1667	0,1824	1,63 x 10 <sup>4</sup>	4,12 x 10 <sup>-3</sup>	136		
5	2289	0,18	1,63 x 10 <sup>4</sup>	4,12 x 10 <sup>-3</sup>	189		
6	1534	0,1452	1,63 x 10 <sup>4</sup>	4,12 x 10 <sup>-3</sup>	157		
7	1816	0,186	1,63 x 10 <sup>4</sup>	4,12 x 10 <sup>-3</sup>	145		
8	1891	0,1452	1,63 x 10 <sup>4</sup>	4,12 x 10 <sup>-3</sup>	194		
9	1070	0,1464	1,63 x 10⁴	4,12 x 10 <sup>-3</sup>	109		
10	1246	0,1524	1,63 x 10 <sup>4</sup>	4,12 x 10 <sup>-3</sup>	122		

Tabela 4:Resultados registrados na análise PIXE para as amostras de 4 a 10.

Traçando o gráfico da quantidade de enxofre em função da concentração de CS<sub>2</sub>, temos:



Figura 4.10: Gráfico da quantidade de enxofre em função da concentração de CS<sub>2</sub>, obtida pela técnica PIXE.

Pelo gráfico acima obtido confirmamos o comportamento tipo "dente de serra" da análise por fluorescência de raios-x, mostrando novamente que a quantidade de enxofre encontrada nos filmes não aumenta proporcionalmente à concentração de CS<sub>2</sub> utilizada durante o crescimento.

#### Comparação dos Resultados

Podemos comparar os dois gráficos resultantes da espectroscopia Raman e pelo método da sonda de quatro pontas a seguir:



Figura 4.11: Gráficos da posição do pico Raman e da condutividade dos filmes em função da concentração de CS<sub>2</sub>, no líquido.

Esses dois gráficos revelam que o deslocamento do pico Raman e a condutividade tiveram o mesmo comportamento, aumentando os valores até atingir um limite, para depois decrescer, evidenciando uma possível dopagem com enxofre das amostras intermediárias. De fato, a amostra 8 teve o maior deslocamento do pico Raman e foi a amostra que registrou a maior condutividade elétrica.

Comparando estes resultados acima com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, comprovamos a evidência da dopagem com enxofre, pois houve diminuição da cristalinidade das amostras intermediárias em relação às amostras iniciais e finais, onde os facetamentos dos grãos foram bem definidos.

Já as análises químicas mostraram que não há uma proporcionalidade direta entre o enxofre encontrado nos filmes e a concentração de CS<sub>2</sub> utilizada durante a deposição química. Traçando os dois gráficos, de fluorescência e do PIXE, no mesmo gráfico, podemos notar que embora os valores medidos para a quantidade de enxofre nos filmes não sejam idênticos, o comportamento dos gráficos pelas duas análises é similar.



Figura 4.12: Gráfico comparando os resultados das análises por XRF e PIXE.

Levando-se em conta os resultados obtidos pelas análises químicas e pelas medidas elétricas podemos concluir que nem todo o enxofre presente no filme participa da condutividade elétrica e que muitos deles podem não ser eletricamente ativos.

Por todos os resultados apresentados neste capítulo e pelo fato do banho de ácidos ter tornado amostras pouco resistivas em amostras isolantes, evidencia que pode ter ocorrido dopagem superficial e intergranular com o enxofre e que foi removida com o banho.

De fato, Eaton [17-19] mostrou que o enxofre apenas esteve incorporado nos grãos de diamante quando o boro estava presente, obtendo-se a condutividade do tipo-n somente com pequenas quantidades de boro no crescimento, que facilitou de algum modo a dopagem com enxofre. Katayama-Yoshida [20-23] examinou aspectos teóricos de co-dopagem para semicondutores com amplo intervalo de energia (gap) tal como o diamante. A co-dopagem provou ser vantajosa para a incorporação de impurezas que são difíceis de conseguir de outra maneira [24-29]. Kiyota [30] também encontrou que um aumento na concentração de boro em filmes de diamante conduziu a um aumento na concentração dos doadores, cuja natureza permanece desconhecida [31].

## 4.3. Referências

[1] R. C. M. Barros, E. J. Corat, N.G. Ferreira, T.M. Souza, V. J. Trava-Airoldi, N. F. Leite and K. Ilha, Diam. Rel. Mater. 5 (1996) 1323.

[2] N. Wada, S. A. Solin, Physica B 105 (1981) 353.

[3] S.R. Sails, D.J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway, Diamond Relat. Mater. 5 (1996) 589.

[4] W. Zhu., C. A. Randall, A. R. Badzian, R. Messier, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2315.

[5] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, R. E. Shroder, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1783.

[6] L. Fayette, B Marcus, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau, Diamond Relat. Mater. 3 (1994) 438.

[7] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, P. Koidl, Phys. Rev. B 40 (1989) 1817.

[8] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2608.

[9] J. Wagner, C. Wild, P. Koidl, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 779.

[10] J. Wagner, C. Wild, W. Muller-Sebert, P. Koidl, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1284.

[11] C.D. Clark, C.B. Dickerson, J. Phys. D 4 (1992) 869.

[12] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1065.

[13] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki, Y. Sato, and T. Ando, Phys. Rew. B 60, R2139-41 (1999).

[14] S. Koizumi, T. Teraji and H. Kanda: Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 935.

[15] R. Kalish, A. Resnick, C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, App. Phys. Lett. 76 (2000) 757.

[16] H. Sternschulte, M. Schreck, B. Stritzker, Diam. Relat. Mater.11 (2002) 296.

[17] S.C. Eaton, A.B. Anderson, J.C. Angus, Y.E. Evstefeeva, Y.V. Pleskov, Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conferencey Second Frontier Carbon Technology Joint Conference, NASA/CP-2001-210948 2001, 164.

[18] S.C. Eaton, A.B. Anderson, J.C. Angus, Y.E. Evstefeeva, Y.V. Pleskov, in Diamond Materials VII, PV 2001-25, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 2001, 139.

[19] S.C. Eaton, A.B. Anderson, J.C. Angus, Y.E. Evstefeeva, Y.V. Pleskov, Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) G65.

[20] H. Katayama-Yoshida, T. Yamamoto, Phys. Stat. Sol. (b) 202(1997) 763.

[21] H. Katayama-Yoshida, T. Nishimatsu, T. Yamamoto, N. Orita, Phys. Stat. Sol. (b) 210 (1998) 429.

[22] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, Phys. B273 –274 (1999) 113.

[23] H. Katayama-Yoshida, T. Nishimatsu, T. Yamamoto, N. Orita, J. Phys.: Cond. Matter 13 (2001) 8901.

[24] G.Z. Cao, L.J. Giling, P.F.A. Alkemade, Diam. Relat. Mater. 4 (1995) 775.

[25] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2 36 (1997) L180.

[26] K.H. Ploog, O. Brandt, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 1609.

[27] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, J. Cryst. Growth 189–190 (1998) 532.

[28] A. Kozanecki, K. Homewood, B.J. Sealy, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 793.

[29] V.G. Shengurov, S.P. Svetlov, V.Y. Chalkov, G.A. Maksimov, Z.F. Krasil'nik, B. An.Andreev, et al., Semiconductors 35 (2001) 918.

[30] H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, J. Tanaka, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 1753.

[31] Sally C. Eaton , Alfred B. Anderson, John C. Angus, Yulia E. Evstefeeva, Yuri V. Pleskov, Diamond and Related Materials 12 (2003) 1627–1632.

# Capítulo 5

# CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram a boa qualidade dos filmes de diamante crescidos e relativamente uniformes com o aumento da concentração de CS<sub>2</sub>. Mostraram também que os picos encontrados correspondentes às ligações de carbono sp<sup>3</sup> (diamante) foram deslocados quando concentrações de CS<sub>2</sub> foram aumentadas até atingir o máximo (1334 cm<sup>-1</sup>) e depois diminuiram até o valor inicial (1332 cm<sup>-1</sup>). Isto indica que houve um aumento médio nos comprimentos das ligações químicas detectadas nas amostras. As possíveis razões para este resultado é que tenha ocorrido um aumento do stress no filme devido a variações na taxa de crescimento ou uma expansão da rede do diamante pela incorporação do enxofre. Por ser o átomo de enxofre maior do que o carbono, ele pode ter ocasionado um ligeiro aumento na separação média dos carbonos do diamante. As imagens revelam uma perda da cristalinidade das amostras intermediárias e o ótimo facetamento das amostras iniciais e finais. Medidas elétricas pela sonda de quatro pontas revelaram que quanto mais CS<sub>2</sub> foi adicionado, mais a resistividade dos filmes diminuiu. Isto ocorreu até se atingir um mínimo e depois voltando a subir, o que evidencia um aumento dos átomos de enxofre do dopante incorporado no filme. Ao se tratar as amostras com ácidos nítrico e sulfúrico para fazer medidas por efeito Hall, elas se tornaram isolantes. Esse fato revela que o banho removeu o material condutor e que pode ser devido à dopagem com enxofre nas áreas superficiais e intergranulares do filme. Medidas por efeito Hall de amostras que foram crescidas ao mesmo tempo das amostras tratadas com ácidos, mas sem passar pelo tratamento, mostraram que, apesar de serem condutoras, apresentaram uma condução do tipo-p devido aos buracos. Além disso, apresentaram alta densidade de portadores e uma mobilidade razoável. A incorporação do enxofre no filme de diamante foi confirmada por medidas de XRF e de PIXE. O aumento do enxofre incorporado no filme não foi

85

proporcional às crescentes concentrações de CS<sub>2</sub>. Isto sugere que nem todo átomo de enxofre é eletricamente ativo, isto é, nem todo enxofre age como um dopante nos filmes de diamante.

Mesmo utilizando uma configuração diferente da usualmente utilizada na dopagem com enxofre (geralmente metano e  $H_2S$  em reatores de microondas), as amostras apresentaram uma condução do tipo-p da mesma forma que as amostras relatadas em artigos na literatura em que não houve contaminação com boro, seja ela involuntária ou voluntária. Estudos recentes revelam que a presença do boro nas dopagens com enxofre têm sido decisiva na obtenção de diamante do tipo-n.

# Apêndice

# ESPECTROS RAMAN

Neste apêndice reunimos todos os espectros Raman obtidos das 18 amostras produzidas neste trabalho, utilizando as quatro linhas de lasers: 325 nm, 514 nm, 633 nm, 785 nm.

Com o laser 325 nm, os espectros são:











#### Com o laser 514 nm, os espectros são:












Com o laser 633 nm, os espectros são:









I





## Com o laser 785 nm, os espectros são:







