

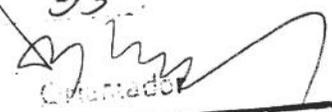
Cesar Ramos Rodrigues  
Engenheiro Eletricista - UFSM - 1987  
Mestre em Engenharia Elétrica - UNICAMP - 1990



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIAMANTES PELO  
MÉTODO CVD PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS  
ELETRÔNICOS**

Orientador: Prof.Dr. Vitor Baranauskas  
Departamento de Semicondutores Instrumentos e Fotônica - DSIF

Dissertação Apresentada à Faculdade de Engenharia  
Elétrica da Universidade Estadual de Campinas, como  
parte dos requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia Elétrica, área de eletrônica e  
comunicações. 15/09/1993.

Este exemplar da \_\_\_\_\_ e versão final da tese  
defendida por Cesar R. Rodrigues  
\_\_\_\_\_ pela Comissão  
Julgadora em 15 09 93  
Orientador 

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	R618s
V.	Ex
I	0 BC/28759
PREC.	667/96
	C <input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/>
P.º	798/11.00
DATA	22/10/96
N.º CPD	

CM-00092805-2

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

R618s Rodrigues, Cesar Ramos  
Síntese e caracterização de diamantes pelo método CVD  
para aplicação em dispositivos eletrônicos / Cesar  
Rodrigues Ramos.--Campinas, SP: [s.n.], 1993.

*Ramos, Rodrigues*

Orientador: Vitor Baranauskas.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica.

1. Diamante. 2. Filmes finos de diamantes. 3.  
Semicondutores. I. Baranauskas, Vitor. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica.  
III. Título.

*Dedico este trabalho à minha esposa Luciana.*

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer às pessoas sem as quais a elaboração deste trabalho seria impossível, principalmente os Doutores: Vitor Baranauskas, Vladimir J.T.Airoidi, Alfredo Peterlevitz e Ioshiaki Doi. Obrigado também a todos amigos pela convivência e participação durante o trabalho em particular os colegas: Marcelo Fukui, Nivaldo Parizoto, Cesar Rosales e a todos colegas do DSIF. Agradeço a colaboração de cientistas e técnicos de outros institutos que auxiliaram com elaboração de medidas: Prof. Sanjurjio IF da Unicamp, Profa. Rita da eng. mecânica da Unicamp, e Prof. J. Rubim do IF da USP.

Agradeço especialmente aos meus pais pelo inestimável apoio que recebi durante todo o meu processo educativo, desde os meus primeiros passos até os dias atuais.

Este trabalho contou com suporte financeiro parcial da Capes.

## RESUMO

O diamante é um material semicondutor com propriedades que o tornam muito interessante para aplicação na construção de dispositivos eletrônicos. Esta aplicação depende do aprimoramento dos processos de síntese deste material.

Neste trabalho empregamos as técnicas de microscopia de força atômica e microscopia de tunelamento de elétrons no estudo da superfície de cristais de diamante sintetizados por deposição química da fase vapor assistida por filamento quente, buscando uma compreensão qualitativa dos fenômenos de nucleação e crescimento dos cristais. A visualização da rede cristalina do diamante (realizada pela primeira vez neste trabalho) e de características nanométricas na superfície dos cristais, aliadas aos modelos de crescimento encontrados na literatura oferecem uma nova perspectiva no estudo destes fenômenos, preenchendo uma lacuna existente nos estudos anteriores, onde a microscopia de varredura de elétrons era empregada.

Buscamos, com base nestas análises, uma interpretação dos fenômenos de nucleação e crescimento dos cristais de diamante partindo dos modelos propostos na literatura. A visualização da rede cristalina do diamante (realizada pela primeira vez neste trabalho) e de características superficiais de dimensões nanométricas oferecem uma nova perspectiva na correlação destas características ao processo de crescimento das faces do diamante nas diversas direções, visto que tais características são de impossível observação na microscopia de varredura de elétrons (técnica utilizada em trabalhos anteriores).

Além da análise de superfícies, apresentamos um estudo preliminar do processo de dopagem do diamante policristalino com fontes sólidas de boro. A adição do dopante durante o processo de crescimento mostrou-se um processo de dopagem viável e simples para o diamante. A semicondutividade dos filmes foi confirmada por análises de variação de resistividade em função da temperatura. O emprego da espectroscopia de tunelamento de elétrons confirmou a obtenção de um filme de carbono tipo diamante semicondutor tipo p com uma banda proibida de 3,15 eV.

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO 1 - TÉCNICAS DE SÍNTESE EM BAIXA PRESSÃO E PROPRIEDADES FÍSICAS DO DIAMANTE

1.1.INTRODUÇÃO .....	02
1.2 PROPRIEDADES DO DIAMANTE .....	03
1.3 APLICAÇÕES DO DIAMANTE .....	07
1.4 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE SÍNTESE DO DIAMANTE.....	08
1.4.1 Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistida por Filamento Quente .....	11
1.4.2 Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistida por Plasma.....	12
1.4.3 Deposição Assistida por Arco Elétrico.....	13
1.4.4 Deposição por Chama de Combustão .....	14
1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17

### CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE

2.1 INTRODUÇÃO .....	21
2.2 A ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	22
2.2.1 O Espectro Raman do Diamante Sintetizado por CVD.....	23
2.2.2 Características do Espectro Raman das Fases do Carbono.....	26

<b>2.3 A MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS .....</b>	<b>32</b>
2.3.1 Aplicação da Microscopia de Tunelamento de Elétrons no Estudo dos Diamantes C.V.D.....	37
<b>2.4 A ESPECTROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS .....</b>	<b>38</b>
<b>2.5 A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....</b>	<b>39</b>
2.5.1 Princípios da Microscopia de Força Atômica .....	39
2.4.2 Aplicação da Microscopia de Força Atômica no Estudo de Diamantes C.V.D .....	43
<b>2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>47</b>

## **CAPÍTULO 3 - ANÁLISE DOS PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO DIAMANTE EM AMBIENTE HFCVD**

<b>3.1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 O AMBIENTE HFCVD.....</b>	<b>52</b>
3.2.1 A Dissociação dos Gases Próximos ao Filamento .....	53
3.2.2 Nucleação, Crescimento dos Cristais e Fenômenos Próximos ao Substrato.....	63
<b>3.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>77</b>

## **CAPÍTULO 4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE SEMICONDUTOR**

<b>4.1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>82</b>
<b>4.2 O DIAMANTE EXTRÍNSECO.....</b>	<b>83</b>

4.2.1 O Diamante Extrinseco Tipo p.....	85
4.2.2 O Diamante Extrinseco Tipo n.....	87
<b>4.2 DOPAGEM DE DIAMANTES VIA FONTES SÓLIDAS .....</b>	<b>88</b>
<b>4.3 OBTENÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE TIPO p ATRAVÉS DE DOPAGEM DURANTE O CRESCIMENTO UTILIZANDO FONTE SÓLIDA.....</b>	<b>89</b>
4.3.1 Análise dos Filmes Dopados .....	99
<b>4.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>99</b>

## **CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

<b>5.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>	<b>101</b>
--	------------

"Os lábios da sabedoria estão fechados, exceto aos ouvidos do entendimento" Hermes Trimegistro, Egito 2700 a.C.

## **CAPÍTULO 1**

# **TÉCNICAS DE SÍNTESE EM BAIXA PRESSÃO E PROPRIEDADES FÍSICAS DO DIAMANTE**

# **CAPÍTULO 1 - TÉCNICAS DE SÍNTESE EM BAIXA PRESSÃO E PROPRIEDADES FÍSICAS DO DIAMANTE**

## **1.1 - INTRODUÇÃO**

O diamante é um dos últimos materiais cuja obtenção por meios artificiais vem sendo perseguida pelo homem ao longo da história. Na antiguidade, esta procura foi impulsionada pelo valor do diamante como jóia, pela magia do cristal e pelo fato de que as grandes gemas sempre foram símbolo de poder.

Atualmente este material começa assumir um outro papel sócio econômico. Seu conjunto de propriedades físico-químicas é inigualável dentre todos materiais naturais e sintéticos. O desenvolvimento de técnicas de síntese do diamante com baixo consumo de energia e a partir de matérias primas abundantes (em outras palavras, economicamente viáveis), fazem do diamante um dos materiais mais promissores para a indústria num futuro próximo.

O objetivo central deste trabalho é o estudo do processo de obtenção de filmes de diamante através do método da deposição química a partir da fase vapor (chemical vapor deposition - CVD), utilizando as técnicas de caracterização de superfícies. A compreensão dos fenômenos envolvidos na síntese do diamante, parece ser imprescindível para o controle deste processo e para a consequente obtenção de filmes com qualidade suficiente para utilização em dispositivos eletrônicos. Nossa proposta é inquirir os estudos apresentados na literatura com base nos resultados obtidos em nossas análises de microscopia de força atômica - MFA, microscopia de tunelamento de elétrons - MTE e espectroscopia Raman, fornecendo subsídios para elucidação de fenômenos ainda incompreendidos relativos ao crescimento do diamante.

## 1.2 - PROPRIEDADES DO DIAMANTE

Em decorrência do processo de hibridização de seus orbitais s e p, o carbono pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas na natureza. Desta gama de diferentes formas existentes, deriva também uma ampla variação de propriedades. O ponto de diferenciação está na maneira como os átomos de carbono estão organizados no material e dos tipos de ligações existentes entre os átomos. O arranjo pode variar desde uma estrutura completamente amorfa (carbono amorfo e carbono vítreo) até alguns tipos de redes cristalinas bem estruturadas (diamante, grafite, fulerenes).

O diamante é a fase do carbono em que os átomos formam uma rede cúbica, com a menor distância entre átomos igual a 1,544 Å e constante de rede igual a 3,567 Å [1.3]. Do ponto de vista cristalográfico, o cristal de diamante é obtido pela repetição da cela unitária da figura 1.1, nas três direções. A cela unitária possui as seguintes características:

dimensões :  $a = 3,567 \text{ \AA}$

grupo de simetria espacial :  $O_h$  (notação Schoenflies) ou  $F_d3m$  (notação Internacional)

posição dos átomos: (000), (1/2 1/2 0), (0 1/2 1/2), (1/2 0 1/2), (1/4 1/4 1/4),

(3/4 3/4 1/4), (1/4 3/4 3/4), (3/4 1/4 3/4)

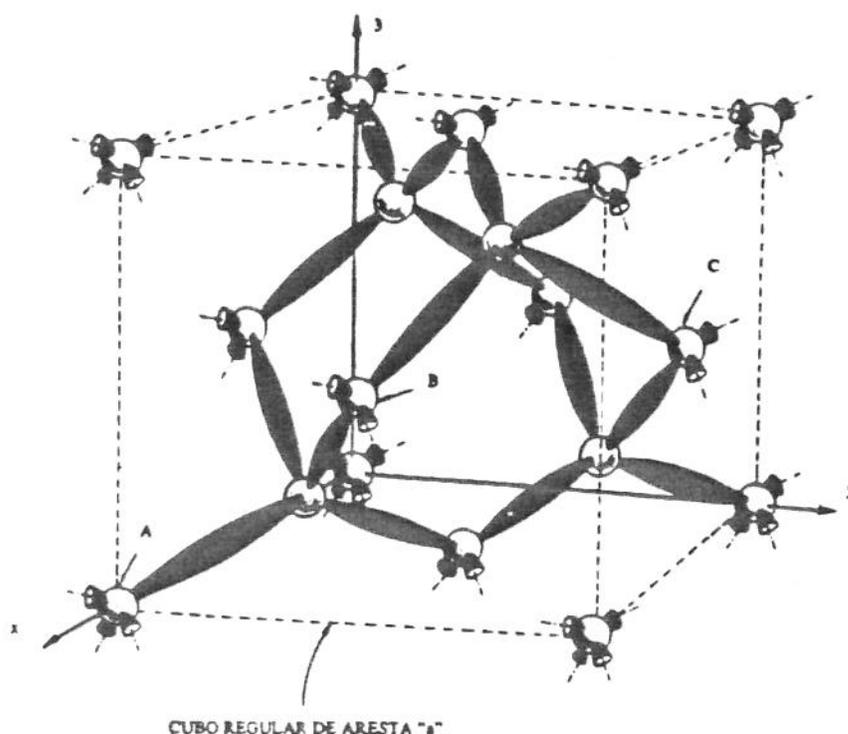


Figura 1.1 - Cella unitária da rede do diamante .

Para a física dos semicondutores, o diamante é um semicondutor com uma banda proibida de 5,5 eV [2] que segue a distribuição de bandas de energia conforme mostra a figura 1.2.a. A distribuição de estados à qual refere-se a figura, diz respeito ao corpo do cristal. Na superfície, a distribuição de estados pode apresentar diversas variações caso ocorram reconstruções na estrutura atômica, fenômeno comum nas superfícies dos cristais. A figura 1.2.b apresenta a distribuição de bandas de energia para a superfície (111) do diamante, considerando o caso de uma terminação da rede cristalina sem reconstruções [1].

A tabela abaixo, apresenta algumas propriedades do diamante relevantes para sua aplicação como semicondutor [3].

PROPRIEDADES DO DIAMANTE

• MOBILIDADE:

$\mu_n = 0,18$  ;  $\mu_p = 0,12 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  ( $\mu_n$  e  $\mu_p$  superiores as do Si e GaAs,  $\mu_n = 0,14$  e  $0,045$  respectivamente e  $\mu_p$  de  $0,048$  e  $0,002$  respectivamente)

• BANDA PROIBIDA:

5,5 eV (também superior às bandas proibidas do Si e do GaAs o que permite um funcionamento de dispositivos eletrônicos fabricados em diamante, em temperaturas acima de 600 °C )

• DUREZA:

90 GPa ( A maior entre todos materiais conhecidos)

• CONDUTIVIDADE TÉRMICA:

$\cong 20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (@ 298 K , é a maior entre todos materiais conhecidos. A do cobre é de  $4,8 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  )

• COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA:

$0,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Inferior ao Invar, material utilizado para o Metro padrão)

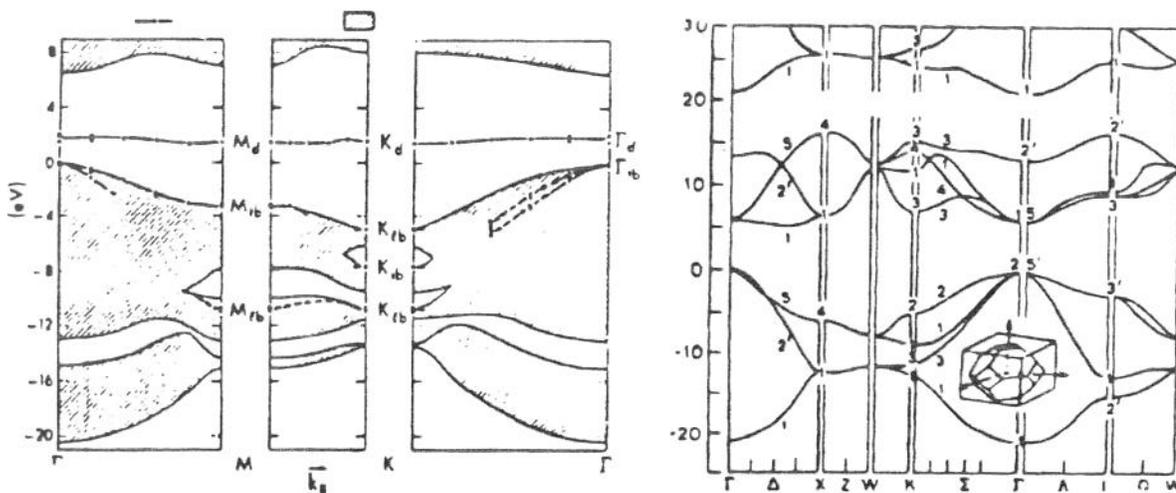


Figura 1.2 - Representação das bandas de energia no diamante: a) No corpo do cristal e b) Na superfície do cristal, considerando-se 12 monocamadas atômicas.

Do ponto de vista da termodinâmica, o diamante é a fase metastável do carbono em condições normais de temperatura e pressão, conforme mostra o diagrama de fases da figura 1.3 [4].

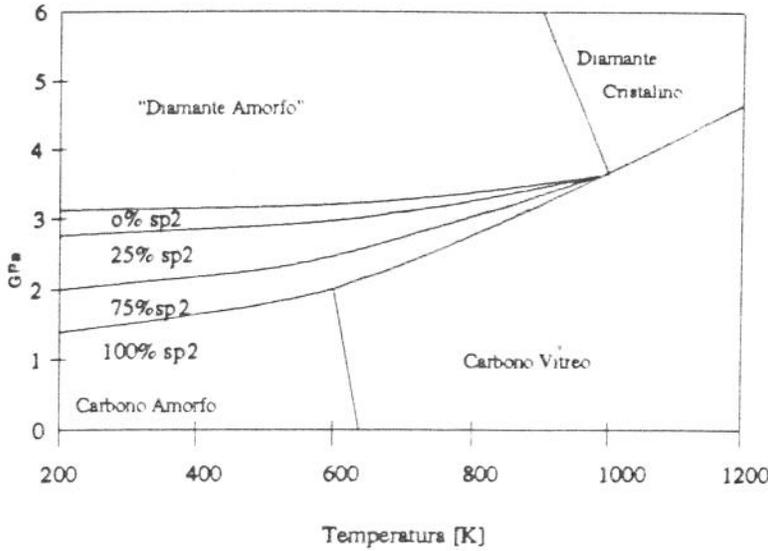


Figura 1.3 Diagrama de fase do carbono em função da temperatura e da pressão.

Conforme podemos observar, nas condições supramencionadas, a fase estável do carbono é o grafite (um semimetal de estrutura hexagonal). A conversão direta da fase grafite para a fase diamante do carbono requer uma grande quantidade de energia ou seja, altas temperaturas (1500 - 2400 °C) e altas pressões (4,56 a 10,13 GPa. ou 45 000 a 100 000 atm). Porém se o ponto de partida for uma fase gasosa contendo radicais de carbono em pressões abaixo de 101,3 kPa (1 atm) e temperaturas abaixo de 1373 K, o grafite passa a ser mais estável que o diamante por uma pequena diferença de energia livre (2,897 kJ) [5,6].

### 1.3 APLICAÇÕES DO DIAMANTE

Talvez a primeira tentativa de produção de diamantes sintéticos para fins industriais tenha ocorrido pela companhia norte americana G.E. Naquela época (1956), os circuitos integrados sequer tinham sido inventados e mesmo o transistor era apenas um "recém nascido". Portanto, a idéia de se utilizar o diamante como um semicondutor para dispositivos eletrônicos é recente. Até

Ainda hoje o ramo das ferramentas de corte e abrasivos consomem a maior parte dos diamantes sintéticos e naturais produzidos no mundo [7]

Com o barateamento na produção de diamantes e com a possibilidade de revestimento de materiais com uma camada de diamante crescida diretamente sobre este mesmo material, abre-se um novo leque de aplicações para este material. Por ser um excelente condutor térmico (veja tabela na página 5) e quimicamente inerte, o diamante é bastante interessante para revestimento protetor para ferramentas, células solares e janelas ópticas (o diamante é transparente ao infravermelho). Sendo um ótimo isolante elétrico (quando intrínseco), o diamante já está sendo utilizado no revestimento de dissipadores de calor para dispositivos eletrônicos [8], proporcionando isolamento elétrico e melhorando a condutividade térmica superficial. Esta aplicação é particularmente importante devido ao crescente aumento nos níveis de integração e do conseqüente acréscimo de potência dissipada nos circuitos integrados.

Outra importante aplicação do diamante é a confecção de catodos frios. Possuindo eletroafinidade negativa (a energia dos elétrons é maior do que a energia mínima dos elétrons no vácuo) [9], o diamante pode ser empregado na fabricação de dispositivos eletrônicos a vácuo, tipo válvulas para alta freqüência ou até mesmo displays num futuro próximo.

Nosso trabalho enfoca as propriedades relacionadas à fabricação de dispositivos eletrônicos semicondutores. Neste sentido é importante lembrar que não só o diamante desperta interesse para a área de eletrônica, mas também outros materiais correlatos, como o carvão de silício e o carbono amorfo, obtidos por variantes ou pelos mesmos processos aqui discutidos. O interesse no diamante como material semicondutor advém das propriedades já mencionadas na seção 1.1. A elevada mobilidade dos portadores de corrente no diamante poderá possibilitar a fabricação de dispositivos mais rápidos do que seus similares feitos de silício ou GaAs, além de propiciar a capacidade de operação em temperaturas elevadas, muito acima dos valores máximos permitidos para dispositivos construídos com outros semicondutores. Dispositivos eletrônicos como diodos retificadores p-n [9,10], diodos schotky [11] e transistores [12] de diamante têm sido

construídos experimentalmente em laboratório. A expansão na produção de diversos destes dispositivos do laboratório para a escala industrial entretanto, ainda depende de um melhor controle no processo de dopagem do tipo n e da obtenção de lâminas de diamante com áreas compatíveis para este tipo de aplicação (pelo menos algumas polegadas de diâmetro) [9].

#### 1.4 TÉCNICAS DE SÍNTESE DO DIAMANTE

A busca de métodos para a síntese do diamante não é recente, mas devido às inúmeras tentativas infrutíferas, o diamante sintético é considerado um "novo" material. Existem muitos caminhos para obtenção do diamante, muitos deles sim, bastante recentes. Apesar de distintos entre si, estes métodos têm como ponto comum o favorecimento da organização do material preferencialmente com ligações covalentes  $sp^3$  em detrimento à formação de ligações  $sp^2$ , ou mesmo a supressão completa ( pois poderiam haver, neste caso, fases grafíticas como carbono amorfo ou carbono vítreo, dependendo da porcentagem de ligações  $sp^3$  em relação às  $sp^2$  ).

Provavelmente a primeira tentativa na síntese do diamante tenha ocorrido no século passado (1880), em Glasgow - Escócia, quando J.B.Hannay teria obtido diamantes artificiais a partir de parafina (carbono) e lítio (catalisador). O método consistiu no aquecimento de um barril de aço até que este atingisse a incandescência. Provavelmente o resultado obtido tenha sido uma decorrência da combinação do hidrogênio da parafina ( $C_n H_{2m+2}$ ) com o lítio, deixando o carbono sob temperaturas e pressões altas o suficiente para conduzi-lo a cristalização sob a forma de diamante. Apesar desta história apresentar-se pitoresca demais para ser verossímil, análises posteriores classificaram os diamantes de Hannay como legítimos [7].

Outra experiência ainda mais curiosa foi executada pelo químico francês Henri Moissan, 13 anos mais tarde. O método desta vez, consistiu na introdução de açúcar em um forno de arco elétrico sob alta pressão, contendo aço em ponto de fusão, retira-lo e resfria-lo rapidamente em água.

Outros diversos e interessantes experimentos foram tentados por diversos cientistas até chegarmos ao final do ano de 1940, quando sob os esforços de Willian Eversole da Union Carbide, ocorreu a primeira tentativa de sintetizar diamantes com interesses industriais. O fato mais importante deste experimento não foi o material resultante, pois apenas 1% do material depositado poderia ser classificado como diamante, nem as taxas de deposição quase desprezíveis, mas propriamente o método utilizado na tentativa. O processo criado então, consistia da passagem de metano através de uma quantidade de pó de diamante sobreaquecido, que é o método conhecido como deposição química a partir da fase vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD) [7].

A aplicação do método CVD na síntese de diamantes só passou a atrair uma maior atenção, quando os soviéticos B.V.Deryaghin e Fedosev [13] demonstraram a viabilidade da obtenção de diamantes de alta pureza com taxas de crescimento superiores àquelas obtidas até então, bastando uma otimização do método. Estes pesquisadores mostraram que a diluição do gás contendo carbono em hidrogênio é capaz de suprimir a cristalização do carbono sob a forma de grafite, criando condições para que ocorra a formação de diamantes sob taxas da ordem de  $\mu\text{m/h}$ .

Tais avanços, apesar de significativos, apenas viabilizaram a síntese do diamante em escala laboratorial. Um novo impulso nesta área foi dado graças aos pesquisadores japoneses[5]. A busca de um melhor rendimento, ou seja, taxas de deposição mais elevadas com igual ou melhor qualidade em relação aos diamantes já obtidos, para uma possível aplicação do diamante em diversas áreas da indústria, conduziu laboratórios como o NIRIM (Instituto Nacional do Japão para Pesquisa de Materiais Inorgânicos) e o Fujitsu Laboratories , à busca de novos métodos de síntese. Destas pesquisas resultaram importantes avanços como a síntese por tocha de oxi-acetileno e a síntese com jato de plasma gerado por descarga de C.C.(DC arc-jet)[14].

Atualmente, além de variantes do processo de CVD, outras técnicas têm sido investigadas na busca de um método capaz de promover a formação de diamantes (principalmente sob a forma de filmes), com minimização de custos, boa uniformidade e altas taxas de crescimento. Os métodos de crescimento podem classificados com base em diversos aspectos optamos pela divisão utilizada

por Zhu et al. [5], a saber: A) Deposição Química a partir da Fase Vapor Assistida por Filamento Quente; B) Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistida por Plasma de Microondas; C) Deposição Assistida por Arco Elétrico C.C.; D) Deposição por Chama de Combustão; E) Métodos Híbridos.

Experimentalmente, estes métodos guardam poucas semelhanças entre si. As condições ótimas de temperatura, pressão e substâncias químicas utilizadas na reação, apresentam variação de uma técnica para outra. Contudo, o fator responsável pelo crescimento do cristal de diamante pode ser considerado o elo comum entre todas elas [15]:

- Presença de um gás ativado e altamente reativo (geralmente hidrogênio atômico) em super-equilíbrio junto à superfície;
- O surgimento de determinadas espécies químicas em função da dissociação dos gases e da presença do hidrogênio acima de uma certa proporção em relação aos hidrocarbonetos.

Ao longo deste trabalho, todos estudos são realizados com base em amostras obtidas pela técnica HFCVD. Antes porém, apresentaremos uma breve revisão das técnicas mencionadas, apenas por efeito de informação.

#### 1.4.1 Deposição Química a partir da Fase Vapor Assistida por Filamento Quente

A deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (Hot Filament Chemical Vapor Deposition - HFCVD), é um dos mais simples dentre os métodos de crescimento de diamante. Consiste na injeção de uma mistura gasosa a ser "quebrada" em pequenos radicais hidrocarbonetos através de dissociação térmica provocada pelo choque deste gás com um filamento metálico aquecido (figura 1.4).

Experimentos têm sido publicados relatando a utilização de álcoois, acetona, metano, freon ( $CF_4$ ), acetileno ( $C_2H_2$ ), e outros gases diluídos em proporções entre 0,2 a 2% em  $H_2$  [4,9,11,15,16,17]. Esta mistura de gases passa por um filamento de W, Ta, Mo ou Re [17], aquecidos a temperaturas superiores a 2000 °C. Abaixo desta faixa de temperatura, a formação de fase uso da platina como filamento [18], além da possível catalização de radicais sobre este

material. Análises *in situ* demonstraram que as espécies presentes em maior quantidade sobre a superfície do substrato no ambiente HFCVD, quando o metano é utilizado como fonte de carbono são: H, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> [19]. O monitoramento destas espécies químicas durante o crescimento, permitiram a determinação dos parâmetros cinéticos ótimos para as condições na câmara. Voltaremos a discutir sobre as espécies químicas integrantes da fase gasosa no capítulo 3.

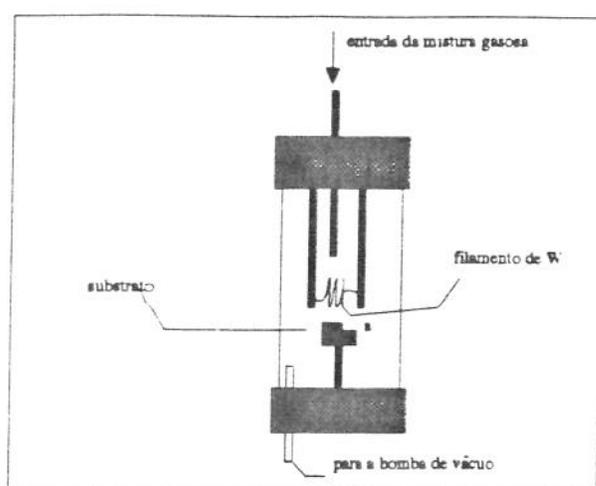


Figura 1.4- Esquema simplificado da montagem empregada na síntese de diamantes pelo método HFCVD.

#### 1.4.2 Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistida por Plasma

O esquema experimental empregado neste método assemelha-se com aquele utilizado no método HFCVD. Na deposição química a partir da fase vapor assistida por plasma (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition - PACVD), a energia necessária no processo é introduzida no sistema através de um guia de ondas acoplado a um irradiador de microondas, conforme ilustra a figura 1.5. As ondas eletromagnéticas são obtidas em um gerador de microondas com frequência típica de operação igual a 2,45 GHz e são conduzidas à câmara pelo guia de ondas. As ondas irradiadas na região do substrato fornecem a energia necessária na dissociação da mistura gasosa e na sua conseqüente ativação até o estado de plasma. O potencial elétrico do substrato permanece flutuando com os campos gerados na cavidade durante o processo. As condições aqui obtidas são similares às do HFCVD, i.e., pressões entre 5,3 e 13,3 kPa (40 a 100 Torr), temperaturas no

substrato entre 800 e 1000 °C e concentrações de hidrocarbonetos entre 0,2 a 5% em relação à concentração de H<sub>2</sub>, dependendo da fonte de carbono utilizada.

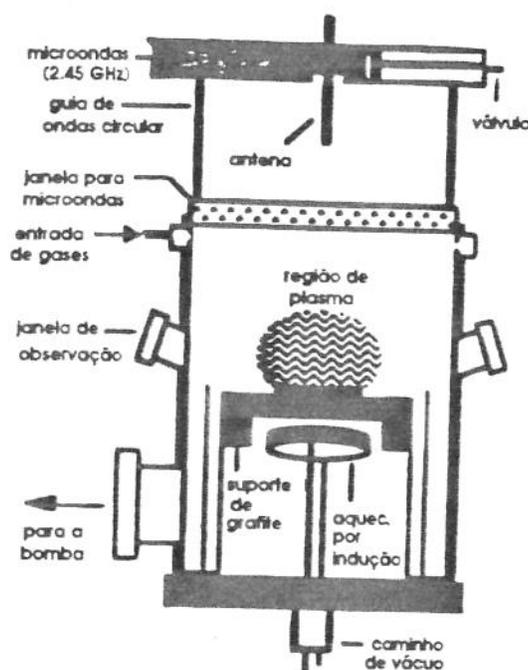


Figura 1.5- Esquema mostrando uma câmara para síntese de diamantes pelo método PACVD

A retirada do substrato da região de microondas e sua alocação nas bordas do plasma permite uma melhora no controle dos parâmetros, utilizando-se para isto, um filamento adicional para o aquecimento independente do substrato [20]. Este experimento é descrito por D.Pickrell [21], como crescimento remoto. A principal vantagem deste método é a uniformidade do filme obtido. As taxas de crescimento típicas variam entre 1 e 5  $\mu\text{m/h}$ , podendo chegar aos 8  $\mu\text{m/h}$  [5].

#### 1.4.3 Crescimento Assistido por Arco Elétrico de Corrente Contínua

A figura 1.6 mostra o esquema conhecido por crescimento assistido por arco elétrico de corrente contínua utilizado para obtenção de filmes de diamante por um método diverso dos anteriores. A utilização desta técnica é mais recente e ainda não extensivamente explorada. O processo consiste na criação de um arco elétrico de corrente contínua de alta densidade ( $\cong 4 \text{ A/cm}^2$ ), entre dois eletrodos paralelos sob alta tensão ( $\cong 1 \text{ kV}$ ). Os gases são então injetados na região do

arco com pressões na câmara na ordem de 26,6 kPa (200 Torr). As principais vantagens deste método são densidades de nucleação elevadas e a altas taxas de crescimento [5].

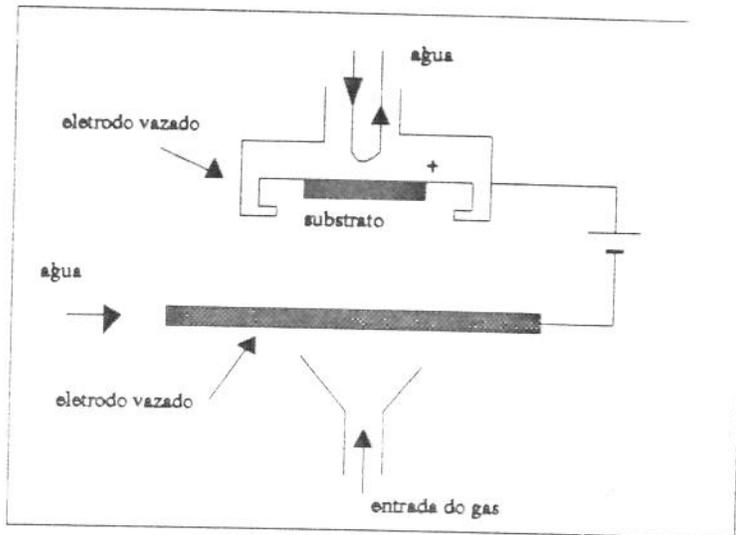


Figura 1.6 Esquema utilizado para a técnica de crescimento assistido por arco elétrico de corrente contínua.

#### 1.4.4 Crescimento por Chama de Combustão.

Em 1988, Y.Hirose relatou em seu trabalho [22] que a queima de hidrocarbonetos em pressão atmosférica é capaz de promover o crescimento de cristais de diamante sobre um substrato refrigerado. Outros autores confirmaram tais resultados mais tarde, nos E.U.A.[5].

O esquema experimental utilizado, consistia de um simples maçarico de solda, em cuja chama foi colocado um substrato com refrigeração a água. A mistura utilizada foi o oxi-acetileno, entretanto, resultados positivos foram também atingidos com a utilização de etano, propano, etileno, metanol e etanol queimados em mistura com oxigênio ao ar livre, muito embora as taxas de crescimento tenham sido entanto são inferiores àquelas obtidas para o acetileno [5]. Neste método, o oxigênio desempenha um papel semelhante ao exercido pelo hidrogênio nos métodos anteriores. Por isto, a proporção do oxigênio em relação ao gás contendo carbono é muito relevante neste processo.

Na chama de combustão, a parte interna é a que possui condições favoráveis ao crescimento do diamante por apresentar uma alta concentração de radicais contendo carbono,

resultado das reações de redução que ocorrem nesta região da chama. A temperatura nesta região alcança 3000 °C, mas o substrato é mantido entre 800 e 1000 °C através de refrigeração [5]. Esta técnica é caracterizada por oferecer altas taxas de crescimento (0,14 mm/h). Em contrapartida, oferece dificuldades de controle e de formação de filmes uniformes em áreas acima de 0,5 cm<sup>2</sup>.

#### 1.4.5 Métodos Híbridos

Desde o surgimento das técnicas de síntese de diamantes em baixas pressões, muitas variantes foram testadas visando o aperfeiçoamento da qualidade dos filmes, da taxa de crescimento, uniformidade dos cristais, etc... Sabemos que cada uma das técnicas possui vantagens inerentes em um ou outro aspecto, bem como suas desvantagens. Algumas destas modificações apontam na direção da hibridização dos métodos anteriormente descritos. A idéia é combinar vantagens de cada técnica em um único equipamento. Publicações a esse respeito constituem uma considerável parte dos artigos sobre síntese de diamantes. Obviamente, mesmo uma exaustiva revisão seria incapaz de esgotar tal assunto, portanto apenas citaremos algumas hibridizações utilizadas a título de ilustração do que vem sendo feito nessa área. Um maior aprofundamento no assunto pode ser obtido através das referências [5, 23 e 24]. As técnicas de CVD, tanto a termo-assistida como a assistida por plasma, podem ser modificadas ou combinadas com outras técnicas na tentativa de alcançar taxas de crescimento mais elevadas, maior uniformidade ou a síntese em baixas temperaturas do substrato. Um exemplo típico da hibridização de técnicas é a associação da técnica de filamento quente com a geração de plasma por microondas. O autor da técnica [24] relata ter obtido uma grande uniformidade dos filmes, uma boa densidade de nucleação, mesmo sem um pré-tratamento da superfície (baixa rugosidade). Uma característica bastante desejável para as técnicas de crescimento de diamantes é a baixa temperatura do substrato. A redução do limite inferior de temperatura do substrato para a síntese do diamante, permitirá um novo espectro de aplicações na indústria, na área de revestimento de materiais (como plásticos, por exemplo). Neste campo duas soluções podem ser citadas para a redução da temperatura do substrato no processo de deposição. A primeira passa pela combinação do HFCVD e do método da descarga de corrente

contínua [5]. Com a ligação de uma fonte de tensão contínua (150 V) entre o filamento e o substrato, são criadas condições mistas entre as duas técnicas. O resultado é o bombardeamento da superfície do substrato com elétrons. Em decorrência a este fato são obtidas taxas de crescimento da ordem 200  $\mu\text{m/h}$ , mesmo com temperaturas de substrato em torno de 450 °C e baixa densidade de corrente (10 mA/cm<sup>2</sup>). Otimizações na densidade de nucleação também foram reportadas. A outra alternativa, é a da irradiação do substrato com laser no processo CVD. Com o laser é possível a obtenção de diamante em temperaturas acima dos 400 °C [25]. Além disto, os locais irradiados com laser apresentam nucleação uniforme e granulação fina, bastante interessante para algumas aplicações [26].

Quando a principal característica desejada for a uniformidade no tamanho e na orientação dos grãos, uma outra técnica pode ser utilizada. A epitaxia baseada em nucleação seletiva (*Selective Nucleation Based Epitaxy - SEMTAXY*) [27], desenvolvida originalmente para o silício [28], supera as outras técnicas sem a necessidade de um pré-tratamento da superfície. A SEMTAXY, na verdade consiste do bombardeamento da superfície do substrato com um feixe de argônio em uma câmara PACVD.

Uma modificação bastante feliz da técnica de crescimento assistido por arco c.c., é o método do jato de plasma gerado por corrente contínua (dc-plasma jet) (figura 1.7). Neste caso, o plasma é gerado em um bico injetor, tanto por descarga dc, como por ondas eletromagnéticas de alta frequência (sendo a primeira mais eficaz) [29]. A vantagem deste método é a simplicidade aliada a uma elevada taxa de crescimento do filme, função da alta concentração de radicais de carbono injetados sobre o substrato.

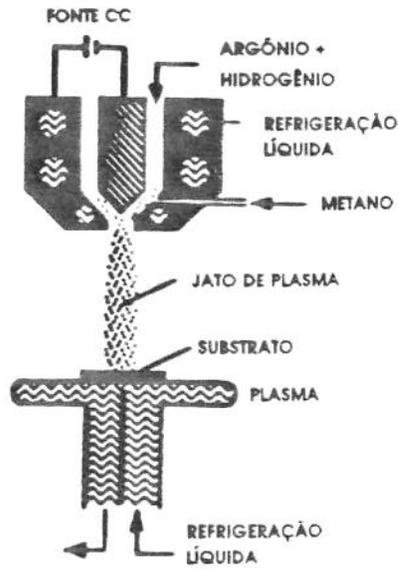


Figura 1.7- Esquema simplificado exemplificando o funcionamento da técnica jato de plasma gerado por corrente contínua para síntese de diamante.

## 1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- B.B.PATE - "The Diamond Surface: Atomic and Electronic Structure, Surface Science". vol 165, págs. 83-142 (1986).
- 2- A. L. Ruoff, Materials Science, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1973.
- 3- R. Berman - Physical Properties of Diamond. Clarendon Press. Oxford, 1965.
- 4- D.R. McKenzie, D.A. Muller, E. Kravtchinskaya, D. Segal, D.J.H. Cockayne, G. Amarantunga e R. Silva - "Synthesis, Structure and Applications of Amorphous Diamond". Thin Solid Films vol. 206, págs. 198-203, (1991).
- 5- W. Zhu, B.R. Stoner, B.E. Williams e J.T. Glass - "Growth and Characterization of Diamond Films on Nondiamond Substrates for Electronics Applications". Proceedings of IEEE vol. 79, no. 5, págs. 621-646 (1991).
- 7- C. Robins - "A Gem of Technology". Electronics World + Wireless World, págs. 936-938, nov. 1991.
- 8- E. Narota, N. Bakhru, A. Grill, V. Patel, B. Meyerson, "Diamond- Like Carbon as an Electric Insulator of Copper Devices for Chip Cooling". Solid Films, vol. 206, págs. 188-191 (1991).
- 9- M.W. Geis - "Device Application of Diamonds". Thin Solid Films vol. 216 págs. 134-136 (1992).
- 10- K. Okano, T. Iwasaki, H. Kiyota, T. Korusu, M. Iida - "Characterization of Semiconducting Diamond Film and Its Application to Electronic Devices". Thin Solid Films vol. 206, págs. 183-187 (1991).
- 11- G.S. Gildenblat, S.A. Grot, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian e R. Messier - "Electrical Characteristics of Schottky Diodes Fabricated Using Plasma Assisted Chemical Vapor Deposited Diamonds Films". Applied Physics Letters vol. 53, no. 7, págs. 586-588 (1988).
- 12- N. Fujimori - "Electrical Applications of CVD Diamond Films". MRS int. Conf. Proc. - New Diamond Science and Technology págs. 901-908 (1991).
- 13- B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov e B.V. Derjaguin - "Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces". J. Crystal Growth, Vol. 2, págs. 380-384, 1968.

- 14 - P.K.Bachmann e H.Lydtin - "High Rate Versus Low Rate Diamond CVD Methods". vol. ,no. , págs.829-853 (1990).
- 15- D.G.Goodwin -"An overview of Diamond Growth Chemistry". Documento interno do Caltech - California.
- 16 - V.J.T.Airolói, C.R.Rodrigues, M.Fukui e V.Baranauskas - "Characterization of Diamond Films Deposited by Hot-Filament CVD Using CF as Doping Gas by Raman Spectroscopy, FTIR Spectroscopy, and Atomic Force Microscopy". SPIE Vol.1759, Diamond Optics V, págs.87-96 (1992).
- 17- S.Okoli, R.Haubner e B.Lux - "Influence of the Filament Material on Low-Pressure Hot-Filament CVD Diamond Deposition". Journal de Physique IV Colloque C2, suppl.au Journal de Physique II vol.1, págs.923-930 (1991).
- 18- B.Singh, Y.Arie, A.W.Levine e O.R.Mesker - "Effects of Filament and Reactor Wall Materials in Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Synthesis of Diamond". Applied Physics Letters vol.52, no.6, págs.451-452 (1988).
- 19 - S.J.Harris, A.M.Weiner e T.A.Perry - "Measurement of Stable Species Present During Filament-Assisted Diamond Growth". Applied Physics Letters vol.53, no.17, págs.1605- 1607 (1988).
- 20- E.Kondoh, T.Ohta, T.Mitomo e K.Ohtsuka - "Determination of Activation Energies for Diamond Grown by an Advanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition Method". Applied Physics Letters vol.59, no.4, págs.488-490 (1991).
- 21- D.Pickrell - "Downstream Plasma Enhanced Diamond Film Deposition". Applied Physics Letters, vol.56, no.20 págs.2010- 2012 (1990).
- 22- Y.Hirose e Y.Terasawa - "Synthesis of Diamond Films by Thermal CVD". Japanese Journal of Applied Physics vol.25, págs.L519-L521 (1986).
- 23- W.A.Yarbrough e R.Messier - "Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond", Science vol.247, págs.688-696, (1990).

- 24- S.Y.Choi, C.J.Zhang e G.S.Lee - "Smooth Diamond Film Deposition by ac Discharge Plasma Chemical Vapor Deposition". *Thin Solid Films*, vol.206, págs. 204-207, (1991).
- 25- Katsuki Kitahama et al.- "Synthesis of Diamond by Laser Induced Chemical vapor Deposition". *Applied Physics Letters*, vol.49, no.11, págs.634-635, 1986.
- 26- P.R.Buerky e S. Leutwyler - "Homogeneous Nucleation of Diamond Power by CO -Laser-Driven Gas-Phase Reactions". *Journal of applied Physics* vol.69, no.6, págs.3739-3744 (1991).
- 27- J.S.Ma, Y.Nishigaki, H.Mizutani, S.Kondoh, K.Yamataga, T.Noma e T.Ichikawa - "Large Area Diamond Selective Nucleation Based Epitaxy". *Thin Solid Films*, vol.206, págs.192-197 (1991).
- 28-T.Yonehara - Manipulation of Nucleation Sites over Amorphous Substrates. *Applied Physics Letters* vol.52, págs.1231-1233 (1988).
- 29- Kazuaki Kurihara et al.- "High Rate Synthesis of Diamond by dc-Plasma Jet CVD". *Applied Physics Letters*, vol.52, no.6, págs. 437-438 (1988).
- 30- Y.Namba - "Attempt to Grow Diamond Phase Carbon Films from an Organic Solution". *Journal of Vacuum Science Technology A* vol.10, no.5, págs.3368-3370 (1992).

**CAPÍTULO 2**

**TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE**

**FILMES DE DIAMANTE**

## CAPÍTULO 2- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE

### 2.1 INTRODUÇÃO

Diferentes conjuntos de técnicas podem ser empregados para a caracterização de um filme de diamante obtido por HFCVD. A avaliação de um filme, que atenda aos interesses deste trabalho, pode basear-se em três aspectos:

- 1) Composição de fases - identificação das fases presentes ou da composição do filme,
- 2) Morfologia do filme - avaliação morfológica ou das características estruturais do filme ,
- 3) Caracterização das propriedades eletrônicas do filme.

Obviamente, outras técnicas devem ser empregadas, caso o interesse recaia sobre outras propriedades do material, como dureza ou outras propriedades mecânicas ou mesmo propriedades ópticas.

Este capítulo tem como objetivo, apenas proporcionar ao leitor uma breve revisão das técnicas de caracterização empregadas neste trabalho. A escolha das técnicas recaiu sobre este conjunto, devido a sua consagração ao longo dos estudos da síntese do diamante em baixas pressões e também, pela sua disponibilidade durante a elaboração destes estudos.

Nossa análise de filmes de diamante baseou-se principalmente nas seguintes técnicas:

- Espectroscopia Raman - Permite a identificação do diamante em meio a outras fases do carbono, bem como a avaliação da qualidade dos cristais constituintes do filme.
- Microscopia de tunelamento de elétrons - Permite a visualização da superfície do filme com resoluções superiores a quaisquer outras técnicas de microscopia, possibilitando ainda, o levantamento de propriedades elétricas do material em regiões bastante reduzidas. A microscopia de tunelamento, entretanto, só pode ser utilizada para materiais condutores.

- Microscopia de Força Atômica - Possibilita a visualização da superfície com resolução comparável à MTE, permitindo a avaliação da morfologia dos grãos desde dezenas de micrometros até a escala de ângstrons. A microscopia de Força Atômica pode ser utilizada tanto em materiais condutores como em materiais isolantes.

## 2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando uma radiação monocromática com número de onda  $n$  atinge um sistema, seja ele sólido, líquido ou gasoso, a maior parte dela é transmitida ou refletida pelo sistema, sem qualquer alteração em suas características. Porém, uma pequena parcela desta radiação é espalhada, e nesta porção pode-se observar não apenas o número de onda original  $\nu_0$  (espalhamento Rayleigh), mas também componentes com novos números de onda (espalhamento Raman- geralmente aparecendo aos pares na forma  $\nu = \nu_0 \pm \nu_m$ , que são conhecidos como radiações Stokes e anti-Stokes).

Este fenômeno foi primeiramente observado pelo cientista indiano C.V.Raman [1], juntamente com K.S.Krishnam em 1928, e é a base da técnica de análise de materiais que leva o seu nome - a espectroscopia Raman. Tal efeito (já previsto teoricamente em 1923 por A.Sinenkal), tem origem na interação entre a radiação luminosa e a matéria, provocando transições entre os estados de energias vibracionais, rotacionais e eletrônicas da matéria, no sistema em análise [2]. No conjunto de números de onda da radiação espalhada pelo sistema irradiado, os novos números de onda são denominados linhas Raman ou bandas Raman, e todo o conjunto constitui o espectro Raman.

A origem das componentes com números de onda diversos aos da radiação monocromática incidente sobre a amostra, está na transferência de energia entre ambos. Quando uma radiação com número de onda  $\nu_0$  (e energia  $h.C.\nu_0$ ) atinge um sistema molecular, este pode realizar uma transição entre dois de seus estados de energia. Se a transição for de um estado com energia  $E_1$  para um estado  $E_2$  de maior energia, a diferença

necessária à transição  $\Delta E = E_2 - E_1$ , será recebida da radiação. Este processo pode ser interpretado como a aniquilação de um fóton com energia  $\hbar C \nu_0$ , e a criação de outro fóton. A energia deste será inferior  $E = \hbar.C.(\nu_0 - \nu_m)$ , em decorrência à perda da quantidade de energia empregada na transição ( $\Delta E = \hbar.C.\nu_m$ ). Isto explica o aparecimento de uma radiação com número de onda inferior. As linhas espectrais correspondentes a este fenômeno são conhecidas como linhas Stokes [2].

Alternativamente, o processo interativo radiação - amostra pode provocar uma transição de um estado  $E$ , para um estado inferior de energia  $E$  nas moléculas do sistema. Para tanto, o excedente de energia é devolvida sob forma de fótons. De forma análoga ao processo acima descrito, a energia destes fótons será  $E = \hbar.C.(\nu_0 + \nu_m)$ . As linhas Raman associadas a estes fótons são ditas linhas anti-Stokes.

Conforme pode ser observado desta exposição, as quantidades de energia referentes às transições entre os estados característicos de um sistema, são retratados por desvios no número de onda da radiação espalhada, em relação ao número de onda da radiação monocromática incidente. Portanto, as características relevantes no espectro são as amplitudes destes desvios e não os números de onda absolutos das linhas Raman.

Por mostrar as transições energéticas em um sistema molecular, e por estas transições energéticas formarem um conjunto univocamente determinado pelas características de cada material, a espectroscopia Raman permite a identificação e a avaliação do grau organizacional e da quantidade de material em cada fase presente em uma amostra. Por exemplo, Raman em seu primeiro trabalho [1], analisou uma amostra líquida de  $\text{CCl}_4$  com uma radiação gerada em um arco de mercúrio, e observou na radiação espalhada, a presença do número de onda radiação original  $n$  e bandas mais fracas centradas nas frequências (em  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_0 + 218$ ,  $\nu_0 + 314$ ,  $\nu_0 + 459$ ,  $\nu_0 - 762$  e  $\nu_0 - 790$ . Estas bandas foram interpretadas como associadas às transições entre os diversos estados vibracionais e rotacionais da molécula do tetracloreto de carbono, e este espectro será encontrado somente neste material.

### 2.2.1 Espectro Raman do Diamante Sintetizado por CVD

O diamante apresenta uma assinatura bastante característica no espectro Raman, através de um pico centrado em  $1332\text{ cm}^{-1}$  (figura 2.1). Contudo, nos filmes obtidos por CVD a estrutura do diamante pode não ser tão perfeita quanto a do diamante natural; e mais, podem co-existir outras fases do carbono em meio aos cristais de diamante. Por isto, para avaliar um filme obtido em CVD, é desejável o conhecimento do espectro Raman de outras formas do carbono e de como a presença destas afeta o espectro do diamante.

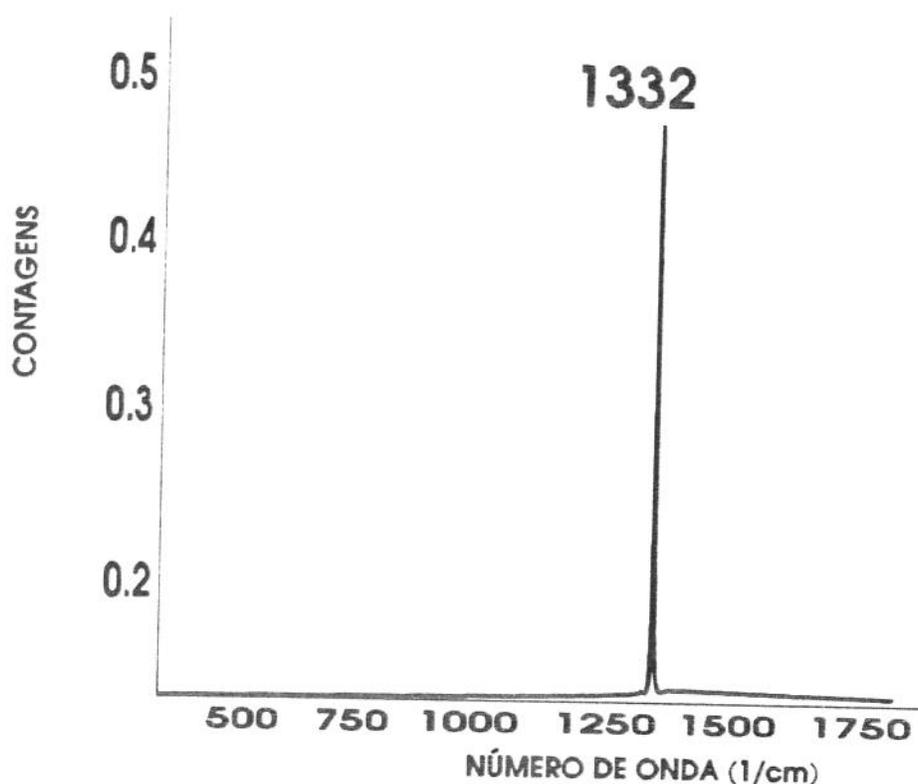


Figura 2.1 - Espectro Raman mostrando o pico característico do diamante natural.

A espectroscopia Raman tornou-se uma das principais ferramentas para a caracterização de filmes de diamante. À partir do espalhamento inelástico da luz pelos modos de excitação vibracional da amostra, é possível a obtenção de informações a respeito da organização estrutural e da composição de fases no filme [4]. Em amostras cristalinas, os comprimentos de onda são determinados pela geometria de espalhamento e pela conservação

do vetor  $k$  nas transições entre estados de energia. Em outras palavras, só serão selecionados aqueles vetores onda com  $k \cong 0$  ou excitações no centro da zona de Brillouin. Assim o espectro Raman de cristais apresentará picos agudos representando os modos de energia no centro da zona de Brillouin. Estas regras de seleção também permitem transições compostas por dois fonons com momenta opostos. Este tipo de espalhamento é dito de segunda ordem [3,4,6].

Para uma interpretação básica do espectro Raman, podem-se relacionar os diversos aspectos do material sob análise, com algumas características de seu espectro. A intensidade do sinal está relacionada à espessura do material naquela fase (correspondente àquele número de onda ou àquela banda espectral) dentro da amostra. A largura das linhas Raman (de primeira ordem) pode estar relacionada à perfeição da rede cristalina (quanto melhor organizado for o cristal, mais estreita a linha Raman correspondente) [5].

Uma avaliação quantitativa pode ser obtida a este respeito, através da figura de mérito FWHM (Full Width at Half Maximum ou largura plena sob meia amplitude). Deslocamentos na ocorrência das linhas Raman, podem ser atribuídas a tensões internas nos cristais. No caso específico do diamante, este efeito pode ser observado quando filmes são crescidos sobre substratos duros, cujo parâmetros de redes apresentam desajustes elevados em relação aos do diamante, como é o caso da alumina e dos carbetos. Aumentos do número de onda são decorrentes de esforços de pressão, enquanto esforços de tração provocam uma diminuição do número de onda no pico de primeira ordem [3]. A figura 2.2 mostra o efeito dos esforços de pressão provocados pelo desajuste da rede do diamante em relação ao substrato de alumina.

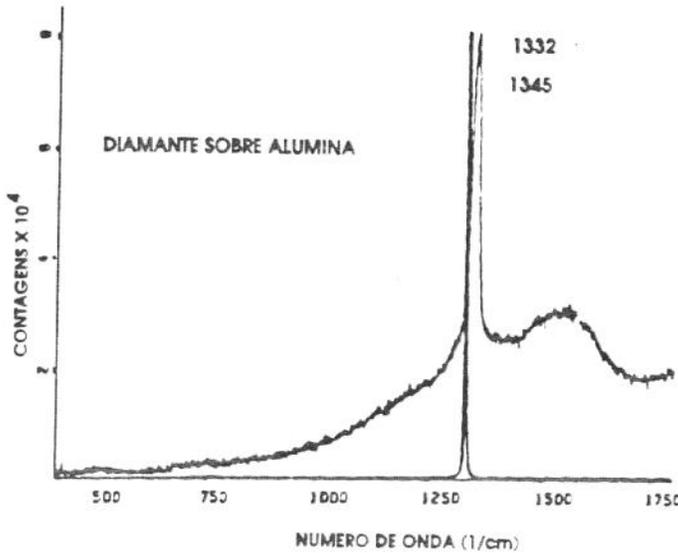


Figura 2.2 - Desvio do pico Raman do diamante devido às tensões resultantes do desajuste do filme crescido em relação ao substrato. Com base nestas informações e no conhecimento dos espectros correspondentes às diversas fases do carbono presentes em um filme de diamante CVD, é possível uma avaliação básica do filme.

### 2.2.2 Características do Espectro Raman das Fases do Carbono

#### a) Espectro Raman do Diamante Cristalino:

O diamante natural, assim como os cristais de diamante sintético, com estrutura e pureza próximas as do primeiro, são identificáveis em um espectro Raman através de um pico característico com número de onda igual a  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . Este pico corresponde ao único modo Raman ativo, permitido pelas regras de seleção para o grupo espacial  $O_h$ . Uma transição de fonon de primeira ordem com simetria  $T_2 g$  [3].

Conforme foi mencionado, quanto mais perfeita a rede cristalina mais estreito será tal pico. Na figura 2.3 pode-se avaliar o efeito de alargamento da linha característica do diamante em cristais cujas redes apresentam graus decrescentes de organização (aumentando-se a concentração de metano na mistura gasosa os cristais apresentam faces cada vez menos definidas).

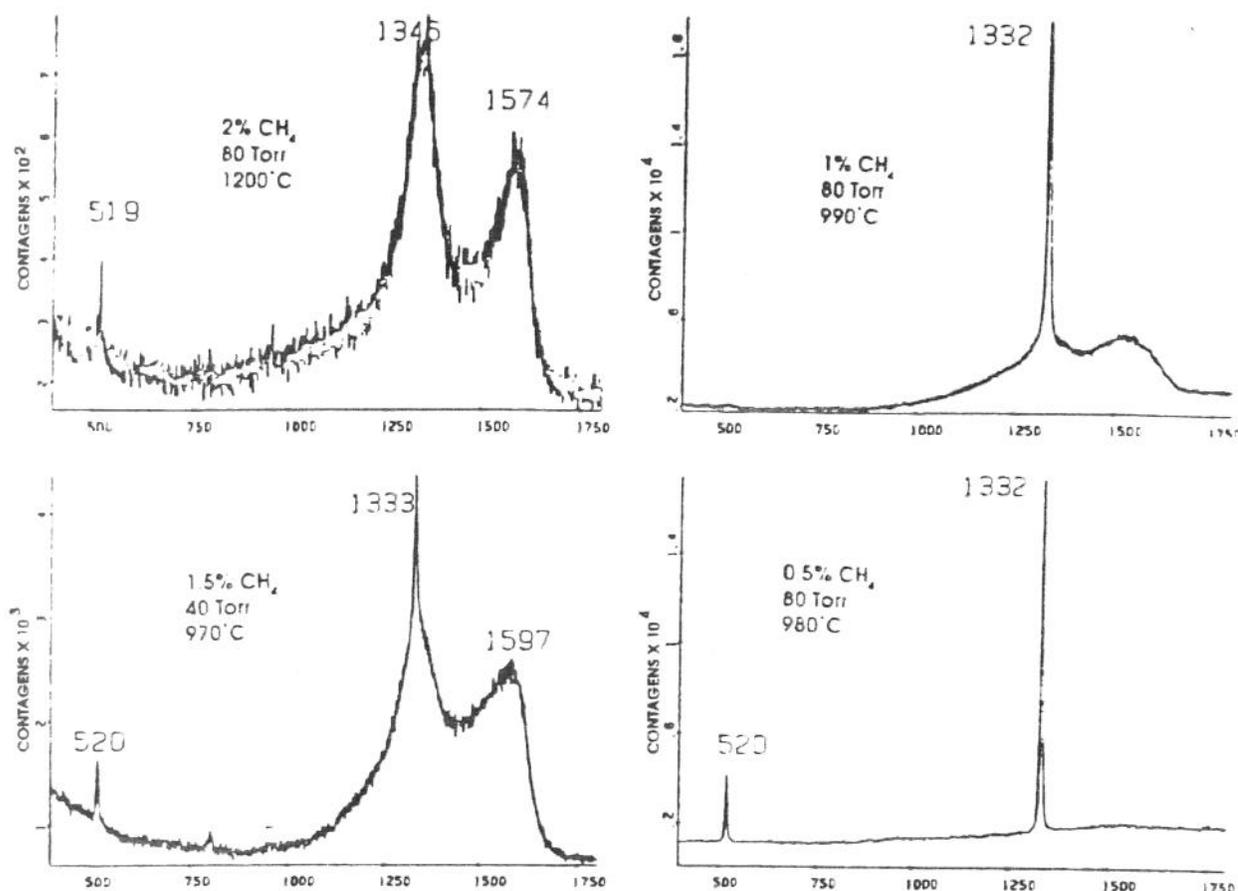


Figura 2.3 - Espectros Raman correspondentes a filmes de diamante com aumentos progressivos na organização da rede, efeito obtido através da alteração das condições de crescimento. O pico em  $520\text{ cm}^{-1}$ , representa a rede do silício empregado como substrato.

#### b) Espectro Raman do Grafite Cristalino:

Diferentemente do diamante cristalino, a rede formada por átomos de carbono exercendo ligações tipo  $sp^2$  entre si é conhecida como grafite cristalino, e muitas vezes está presente nos filmes de diamante crescidos por CVD. Dois modos Raman de primeira ordem identificam o grafite no espectro Raman. O primeiro é representado por um pico intenso e agudo em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , e é relacionado ao modo de vibração com simetria  $E_2g$ , atuando na ligação C-C no sentido de alongamento [3]. A figura 2.4 mostra um espectro típico, contendo as bandas Raman correspondentes aos modos vibracionais do grafite cristalino. O segundo modo tem sido causa de discussões na literatura. A controvérsia gira em torno do

fato, de que a presença deste pico é restrita aos filmes de grafite com granulação fina e grãos bem cristalizados não podendo ser detectada em amostras de grafite policristalino com granulação maior. Alguns autores inferiram que a causa deste fenômeno seja a quebra da regra de seleção que exige transições  $k = 0$  pela granulação fina, permitindo que o ponto M da zona hexagonal de Brillouin possa contribuir para o espalhamento Raman com uma banda em  $1357 \text{ cm}^{-1}$ .

Além dos dois picos supracitados, um pico de segunda ordem com número de onda de  $2724 \text{ cm}^{-1}$  ( $2 \times 1357$ ), pode aparecer no espectro de grafite como resultado da participação de dois fonons no processo.

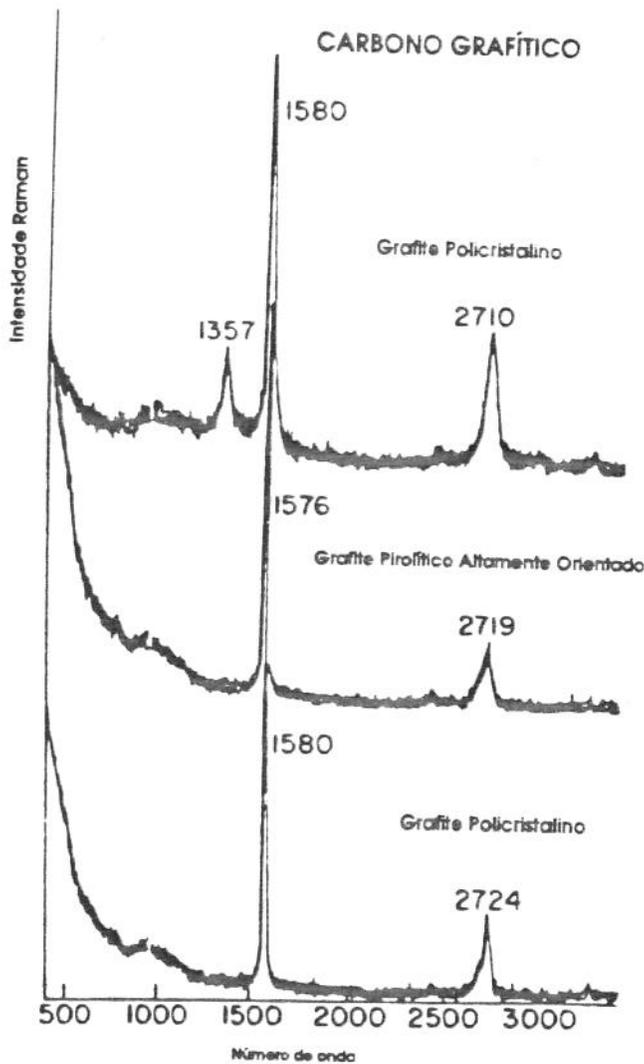


Figura 2.4 - Espectros Raman obtidos de diversos tipos de grafite cristalino.

Um ponto importante a respeito da presença de grafite nos filmes de diamante, é que o grafite apresenta uma eficiência de espalhamento  $500 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} / \text{sr}$ , enquanto que a eficiência no diamante em  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , é de apenas  $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} / \text{sr}$ . A intensidade Raman no espectro do grafite é portanto, cerca de 50 vezes superior à do diamante. Em termos práticos, isto torna a espectroscopia um método bastante eficaz na avaliação de porcentagens de fases grafíticas em filmes de diamante, mas por outro lado, ineficaz na avaliação da presença de diamante em outros tipos de carbono [3].

c) Espectro Raman do Carbono Amorfo:

Ao sofrer hibridização na forma  $sp^2$ , o carbono não necessita obrigatoriamente formar grafite cristalino. se a energia no processo for baixa, pode ocorrer também a formação de material amorfo em uma das diversas formas. Por apresentar hibridização idêntica à do grafite (com ligações  $sp^2$ ), este material pode também ser referido de um modo geral como: fase grafítica. No espectro Raman, esta semelhança se reflete como uma situação limite para o alargamento das bandas do grafite cristalino devido à diminuição do grau de organização da rede. A figura 2.5 apresenta espectros Raman de vários tipos de carbono amorfo. Alguns destes espectros apresentam ainda picos próximos a  $1327$  e  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , prováveis regenerescências das linhas espectrais do grafite cristalino, recebendo a denominação, para estes casos, de bandas D e G respectivamente [4].

Uma abordagem muito útil da relação entre as fases do carbono a partir do espectro Raman, é proposta por Lespade e Marchand [10]. Em análises de espectros Raman de diversas formas de carbono, foram definidos alguns sinalizadores da grafitização do carbono:

- Diminuição da amplitude da banda com número de onda em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  e aumento da amplitude da banda situada em  $1580 \text{ cm}^{-1}$ .
- Estreitamento da banda situada em  $1580 \text{ cm}^{-1}$  e do sinal de segunda ordem ( $2700 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Deslocamento da banda de primeira ordem para o número de onda  $1580 \text{ cm}^{-1}$  (normalmente em amostras com baixo grau de grafitização sua ocorrência situa-se entre  $1580$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ )

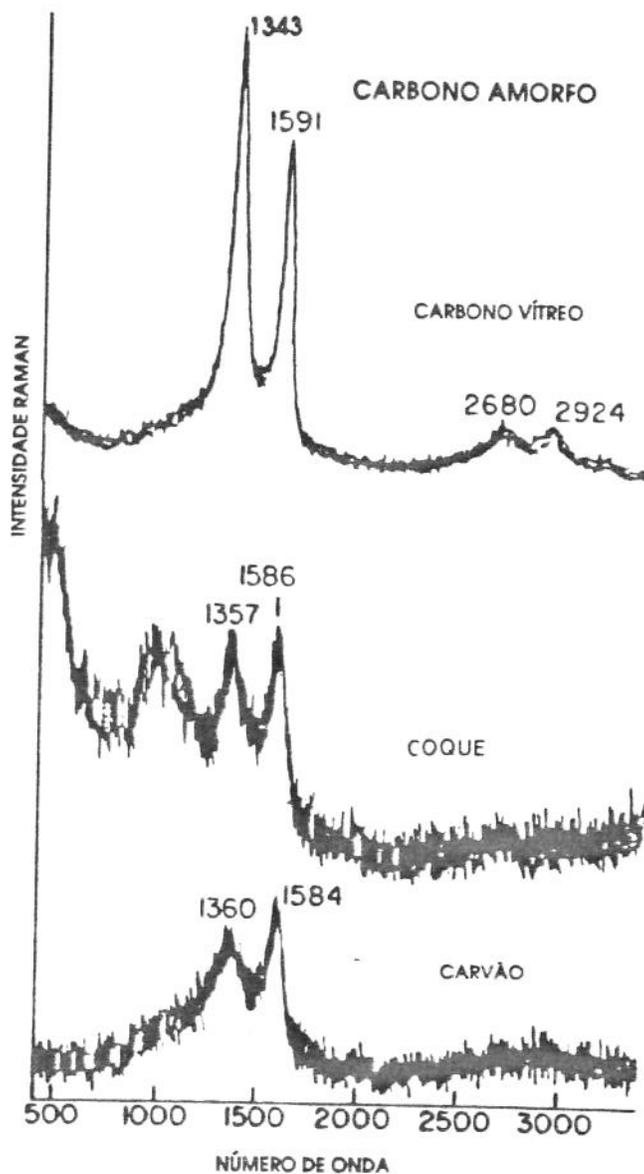


Figura 2.5 - Aspecto comparativo entre espectros Raman de diferentes formas de carbono amorfo .

Dentre as fases de carbono amorfo são classificadas como carbono tipo diamante (diamond-like carbon - DLC), aquelas obtidas como resultado da retirada de hidrogênio dos hidrocarbonetos. Esta denominação deve-se à proximidade de algumas propriedades deste material com algumas das propriedades do diamante, como a dureza por exemplo. Ao contrário do que se poderia esperar do nome, a quantidade de átomos de carbono em configuração tetraédrica não precisa necessariamente ser alta .

Por ser um material com baixo grau de organização, o espectro Raman pode variar bastante de uma amostra para outra, mantendo-se porém, bastante distintos daqueles obtidos para as fases grafíticas. De um modo geral, os espectros Raman apresentam bandas extensas com características interpostas nas bandas D e G do grafite e números de onda acima da banda característica do diamante. As transições de maior incidência estão em torno de 1590 e 1355  $\text{cm}^{-1}$ . Algumas amostras acusam ainda em seu espectro picos mais fracos em 2710 e 2940  $\text{cm}^{-1}$ , presentes também em alguns tipos de grafite. O pico em 2710  $\text{cm}^{-1}$  possui número de onda igual ao dobro de 1355, enquanto o pico em 2940  $\text{cm}^{-1}$ , parece ser uma composição dos picos 1355 + 1590  $\text{cm}^{-1}$ , podendo-se inferir que representam fenômenos relativos a uma mesma região da amostra, provavelmente devidos à presença de microcristais de grafite no material (figura 2.6).

A avaliação da presença das diversas formas alotrópicas do carbono, pode ser feita levando em conta as características espectrais de cada uma destas formas. Deve-se contudo, levar em conta a eficiência de espalhamento Raman de cada fase (maior nas fases grafíticas) e também o efeito do tamanho dos domínios de cada fase. Uma composição com grãos de dimensões micrométricas é refletida no espectro Raman como uma composição linear das características de cada material. Quando a composição de fases apresenta domínios na faixa de 2 a 100 nm, ocorrerá um alargamento nos picos característicos inversamente proporcional à dimensão do domínio da fase correspondente. Isto decorre da incerteza no vetor de onda e nas regras de seleção do momentum (pelo princípio de Heisenberg a incerteza é dada por:  $\Delta k \cong 1/d$ , onde  $d$  é o tamanho do domínio). Compostos a nível atômico, podem ser chamados ligas ou compostos amorfos. Como tanto as excitações eletrônicas como vibracionais não se restringem a uma única posição atômica, o espectro Raman deve refletir uma média das possibilidades da rede [4].

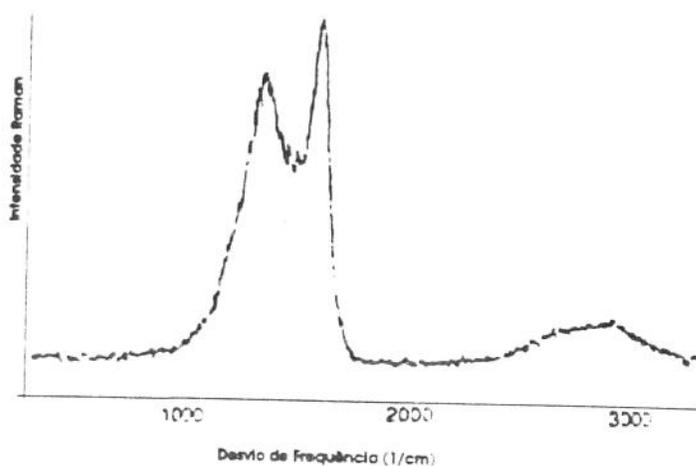


Figura 2.6 - Espectro Raman do que poderia ser classificado como carbono tipo diamante.

Um estudo mais rigoroso do espectro Raman exigiria uma revisão dos fenômenos físicos envolvidos na interação entre a radiação luminosa e os modos vibracionais, rotacionais e transições eletrônicas no material, com auxílio da cristalografia. O que não é obviamente nosso objetivo. Portanto, a discussão acima visa somente proporcionar meios para uma avaliação básica a partir dos espectros Raman dos filmes de diamante CVD.

### 2.3 MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS

Na caracterização dos filmes de diamante, além da identificação das fases presentes, obtida com eficácia através da espectroscopia Raman, é muito importante a avaliação morfológica do material. A importância deste tipo de caracterização, está na realimentação de parâmetros no controle do processo, com os dados obtidos referentes a:

- a) pureza dos cristais (espectroscopia),
- b) coalescência,
- c) orientação dos cristais,
- d) taxa de nucleação,
- e) morfologia das faces dos cristais em escala nanométrica,

g) estudo da superfície do diamante em escala atômica (reconstruções, adsorção de impurezas), etc...).

Destes itens, a) até e) podem ser obtidos, na maioria dos casos através da microscopia óptica ou da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já o item f) situa-se nos limiares da resolução da MEV.

Uma técnica relativamente nova e extremamente poderosa para o estudo morfológico de superfícies é a microscopia de tunelamento de elétrons (MTE ou Scanning Tunneling Microscope - STM) [11-13]. Esta técnica imprime à observação de superfícies, resoluções laterais e verticais da ordem de décimos de ângstron, permitindo a obtenção de imagens de áreas com dimensões desde muitas dezenas de micrometros (vários cristais) até alguns ângstrons (rede atômica).

Além da observação de superfícies, os equipamentos de MTE proporcionam a possibilidade de se realizar espectroscopia em materiais condutores e semicondutores. A espectroscopia é apresentada como um modo de operação dos equipamentos de STM. A espectroscopia de tunelamento de elétrons - ETE permite a análise de características eletrônicas na superfície de materiais analisados.

A microscopia de tunelamento de elétrons foi idealizada nos laboratórios da IBM de Zürich - Suíça, pelos pesquisadores Gerd Binnig e Heinrich Rohrer [11-13], os quais foram agraciados com o prêmio Nobel de física de 1986 por este trabalho.

O princípio no qual baseia-se a MTE é conhecido como efeito túnel ou tunelamento de elétrons. De uma maneira sucinta, o fenômeno consiste do seguinte: dados dois materiais condutores A e B separados por uma camada estreita de um terceiro material isolante C (ou mesmo vácuo), a função  $V(x)$  que representa o potencial elétrico nos condutores será nula se os materiais forem condutores ideais. A porção isolante que os separa, por sua vez possui um valor  $V_0$  não nulo para  $V(x)$ , representando uma descontinuidade para esta função. Este caso é conhecido nos livros de física moderna como poço quadrado finito. Para sabermos qual o

comportamento de um elétron sujeito a esta dada configuração de potencial elétrico, devemos aplicar estas condições à resolução da conhecida equação de Schrodinger [14]:

$$\frac{-\hbar^{-2}}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \psi(x,t) = \hbar \cdot \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

onde  $\hbar = h/2\pi$  é a constante de plank,  $m$  é a massa do elétron,  $x$  variável unidimensional,  $t$  é a variável temporal,  $\psi(x,t)$  é a função de onda para o elétron e  $V(x)$  função potencial elétrico. A resolução desta equação nas dadas condições de contorno, mostra que os autovalores da função de onda decrescem exponencialmente no interior da barreira (conforme mostra o gráfico da figura 2.7). Esta solução, em termos práticos, preconiza uma probabilidade não nula de um elétron atravessar a barreira, ao contrário do que previa a mecânica clássica para o elétron como partícula - O choque inelástico e retorno do mesmo.

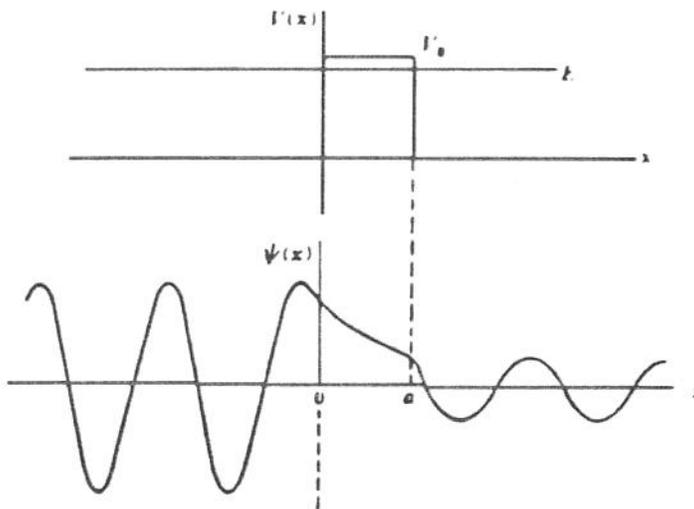


Figura 2.7 - Comportamento da função de onda para os elétrons para o caso poço quadrado finito [15].

Pelo comportamento da função de onda dentro da barreira, a probabilidade de um elétron atravessar a barreira diminui exponencialmente com o aumento da largura da mesma. Assim sendo, estabelecida uma diferença de potencial elétrico entre dois materiais condutores, separados pelo vácuo, é possível determinar esta distância através da medida da

corrente elétrica entre os dois materiais (que é proporcional a probabilidade mencionada) [15]. A figura 2.8 ilustra a idéia básica do equipamento desenvolvido por Binnig e Høhrer. Uma agulha condutora é deslocada no plano x-y de forma a varrer uma superfície da amostra, também condutora.

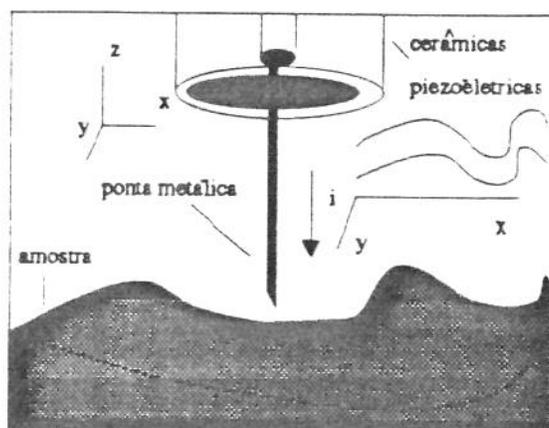


Figura 2.8 - Princípio de funcionamento de um microscópio de tunelamento de elétrons

A corrente elétrica estabelecida entre a agulha e a amostra é medida como função da posição x-y, da ponta em relação à amostra, resultando em uma imagem da topografia da amostra. A corrente representa a dimensão z da imagem. O trabalho de deslocamento de agulha é realizado por um conjunto de cerâmicas piezoelétricas. Pelo efeito da piezoelectricidade, um material sofre deformações mecânicas em uma ou mais direções em resposta a uma tensão elétrica aplicada em eletrodos colocados no material. A precisão destes piezoelétricos é muito importante para as medidas de MTE. O primeiro MTE, conforme mostra a figura 2.9, foi construído com base em um conjunto de cerâmicas em forma de um tripé, com barras formando  $90^\circ$  entre si. Atualmente, tanto os equipamentos de MTE como os de microscopia de força atômica, empregam cerâmicas cilíndricas que permitem a utilização de uma única peça para deslocamentos simultâneos nas três direções, além de possuir melhores características como:

- respostas mais rápidas (frequência de ressonância elevada),

- maior rejeição às vibrações ambientes,
- a massa reduzida garante um desajuste de impedância acústica com o resto do equipamento, impedindo assim a propagação de suas vibrações de varredura,
- permite a construção de equipamentos mais compactos e simples,
- possuem, devido sua simetria x-y, uma maior imunidade às variações térmicas, que causam distorções às imagens [16].

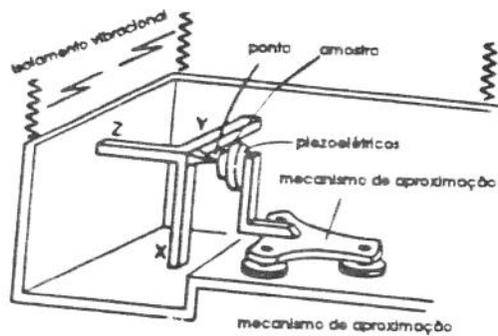


Figura 2.9 Esquema experimental utilizado por Binnig e Hohrer no primeiro microscópio de tunelamento de elétrons.

Além da evolução do sistema de varredura, o sistema de isolamento vibracional sofreu muitas simplificações desde os primeiros protótipos. Inicialmente, os trabalhos estavam direcionados para demonstrar a exequibilidade do tunelamento através do vácuo, visto que apesar de consolidado teoricamente, a comprovação prática do fenômeno havia falhado por problemas de vibração. Adotou-se então um sistema mais complexo que incluía um sistema de levitação por correntes de Foucauld, bombas de ultra alto vácuo, e temperaturas criogênicas [11-12]. Tudo isto foi sendo descartado, e atualmente é possível a obtenção de imagens atômicas empregando apenas molas estabilizadoras e amortecedores de viton ou borracha de silicone como sistema de amortecimento, desde que o equipamento esteja montado em uma superfície estável como uma bancada óptica, por exemplo. A figura 2.10 mostra o aspecto de um microscópio de tunelamento atual.

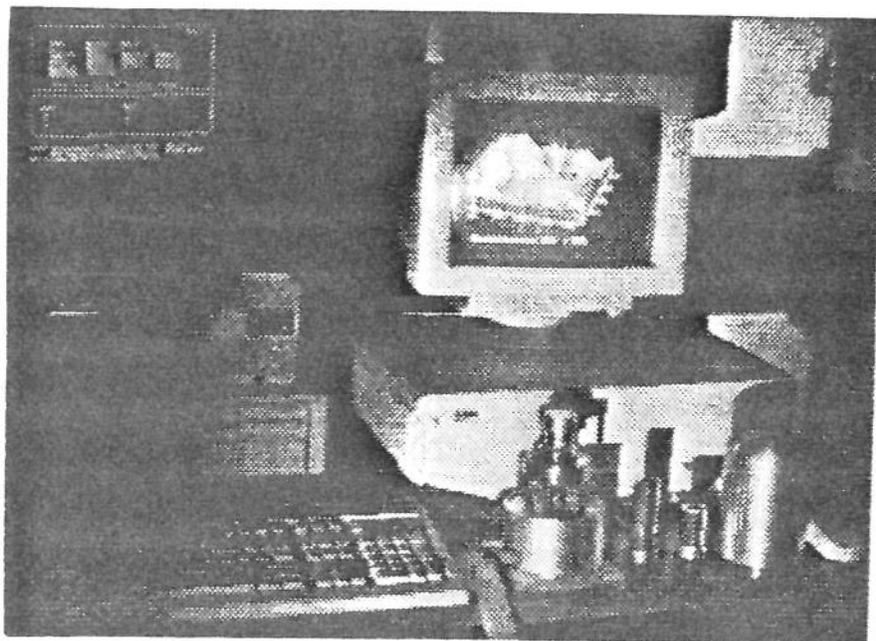


Figura 2.10 - Fotografia de um equipamento comercial de MTE.

### 2.3.2 Aplicação da Microscopia de Tunelamento de Elétrons no Estudo dos Diamantes C.V.D.

A despeito da série de características atraentes da MTE, esta técnica possui uma severa restrição de aplicabilidade em um numeroso conjunto de materiais, dentre os quais inclui-se o diamante - o conjunto dos materiais maus condutores de eletricidade. A ausência da condutividade necessária da amostra, impossibilita o tunelamento de elétrons entre esta e a ponta do microscópio, e conseqüentemente impede a formação de imagens da superfície. Para materiais isolantes, a única solução possível é o recobrimento da superfície com uma camada condutora, como normalmente se procede na microscopia eletrônica. Já no caso dos semicondutores, a análise é possível, desde que o material sofra uma adição de impurezas que o torne condutor (dopagem), abrindo um leque de aplicações da MTE na caracterização de dispositivos eletrônicos.

Especificamente, em se tratando da caracterização de filmes de diamantes CVD, poucos trabalhos com MTE foram publicados. Isto deve-se em parte à baixa condutividade da maioria dos filmes de diamante, e também pela disponibilidade, para a maioria dos

usuários da MTE, da microscopia de força atômica. A MFA permite a realização de análises com resolução equivalente à MTE, também em materiais isolantes. A tendência é o crescimento no emprego da MTE nesta área de crescimento, principalmente devido a grande expectativa de aplicações do diamante na construção de sensores e outros dispositivos eletrônicos, que exigem a dopagem para torná-lo condutor [17]. Neste caso a MTE torna-se muito vantajosa, pois permite o levantamento direto de algumas características elétricas do material em áreas muito reduzidas (Ångstrons)[18,19]. Porém para a análise de diamante intrínseco (não dopado), normalmente um isolante, a possibilidade de tunelamento vem aliada à má qualidade do filme, pois para ser um condutor, o filme de diamante deve conter uma certa proporção de fases grafiticas ou de carbono tipo diamante (materiais condutores). Apesar de explorado pela literatura [20], este tipo de trabalho apresenta pouca utilidade prática, visto que o desenvolvimento das técnicas de síntese do diamante buscam justamente o resultado inverso ao analisado naqueles casos, ou seja, diamantes de alta pureza e boa cristalinidade, em filmes com o máximo de uniformidade. Nem mesmo a alta resolução da MTE justifica tais estudos pois na maioria dos casos, a quantidade de ruído impede a utilização da técnica em altas ampliações [21].

#### 2.4 A ESPECTROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS - ETE

Com o elevado interesse em relação às propriedades do diamante como um material semicondutor, a MTE possui uma poderosa ferramenta de caracterização elétrica. Esta técnica de caracterização é normalmente chamada Espectroscopia de Tunelamento de Elétrons - ETE (ou em inglês Scanning Tunneling Spectroscopy - STS). A ETE poderia ser tratada como uma técnica a parte, entretanto, por ser executada no mesmo equipamento que a MTE, consideraremos-na como um modo de operação desta.

Em um microscópio de tunelamento de elétrons operando no modo ETE, ao invés da representação de uma imagem composta pelo deslocamento vertical da ponta em função

de sua posição no plano da amostra, a tensão é variada de forma linear e são medidas funções como:  $i(v)$ ,  $di(v)/dv$  e  $di(v)/dv / i(v)/v$ . Tais características podem ser obtidas na forma de gráficos em qualquer ponto da amostra, ou mesmo na forma de imagens como função de  $x$  e  $y$ . Além de fornecer importantes informações sobre as características elétricas do diamante como material semiconductor, estas medidas podem ser utilizadas para a avaliação da uniformidade do filme, fornecendo uma variação destas propriedades ao longo da área analisada.

Variando-se de forma linear tensão entre a ponta e a amostra em um equipamento de MTE, e medindo-se a amplitude da corrente conforme o esquema da figura 2.11, é possível obter um gráfico  $i \times V$ , fornecendo a condutividade absoluta da superfície da amostra. A partir deste procedimento, é possível a determinação de uma outra característica do material. Se ao invés de se medir  $i(V)$  for registrada a grandeza  $\partial i / \partial V$  em função da variação de  $V$  e este resultado for normalizado, dividindo-o por  $i/V$ , obtém-se a variação da grandeza conhecida por condutividade normalizada. A importância desta medida, é que seu comportamento representa a densidade de estados permitidos na superfície do material, possibilitando a determinação da largura da banda proibida no caso de um semiconductor. Alguns trabalhos conduzidos nesta área atestam a precisão da técnica, comparando suas medidas às obtidas através da fotoemissão por resolução angular ou fotoemissão inversa para diversos materiais [22,23].

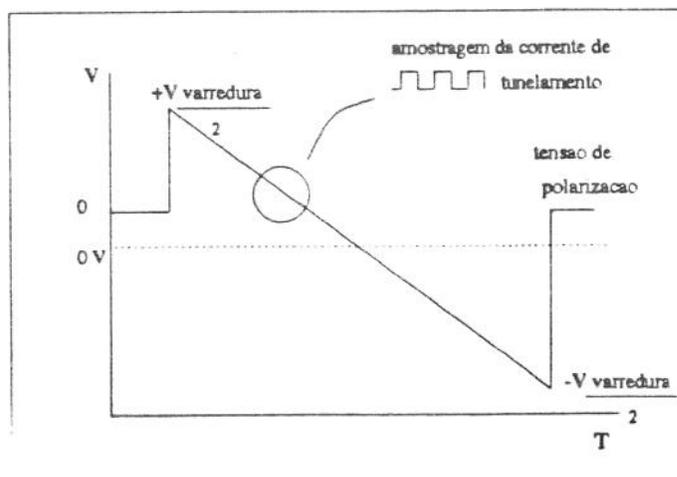


Figura 2.11 - Variação da tensão estabelecida entre a ponta e a amostra na espectroscopia de tunelamento de elétrons.

## 2.4 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica é uma técnica para observação de superfícies, criada à partir de uma derivação da MTE, para suprir sua maior limitação - a análise de materiais isolantes.

### 2.2.1 Princípios da Microscopia de Força Atômica

O primeiro MFA, também concebido na IBM por Binnig et al. [24], foi construído com base em um MTE como instrumento de monitoração de deslocamento para uma mola tipo "cantilever", contendo um cristal de diamante em sua extremidade. A função do cristal é atuar como uma sonda de interação com a superfície de uma amostra, em virtude de sua geometria piramidal, cujo ápice pode, teoricamente, apresentar dimensões tão reduzidas quanto um único átomo. A figura 2.12 apresenta o desenho do equipamento proposto na época.

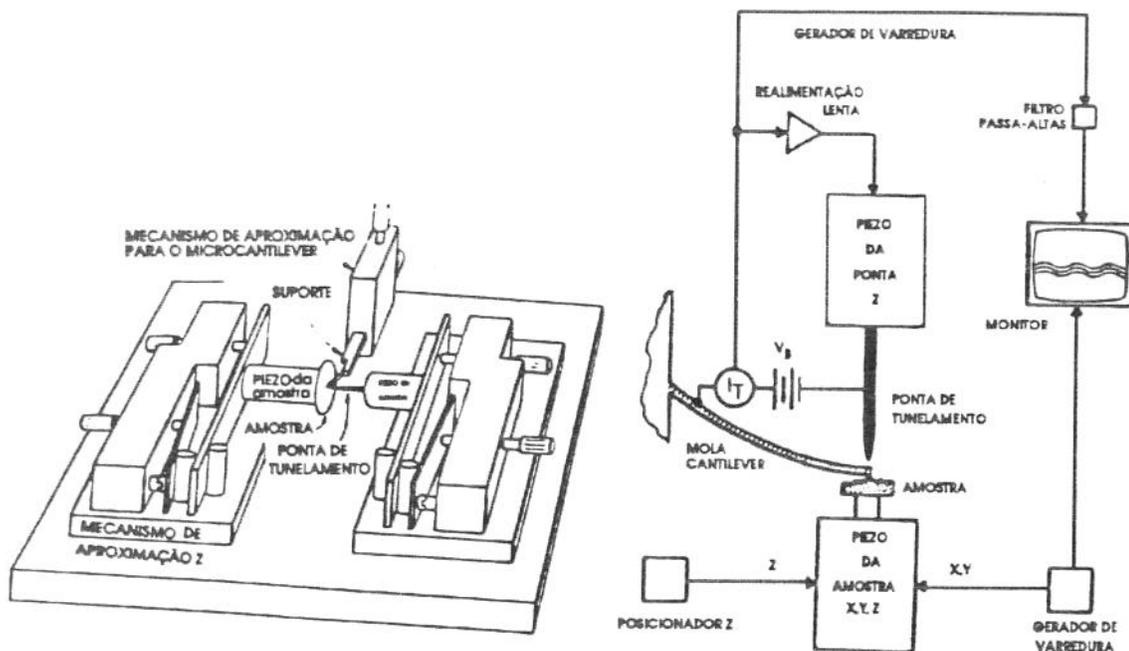


Figura 2.12 - Esquema utilizado para a construção do primeiro microscópio de força atômica [24].

A sensibilidade de um MFA depende em primeira instância da constante elástica da mola, visto que a medida de fato registrada pelo equipamento, é a distância entre a ponta do MTE e a superfície do "cantilever": e como se sabe, o deslocamento de uma mola é dada por:

$$x = F/K \quad (2.2)$$

sendo: F a força atuante sobre a mola e, K a constante elástica da mola.

Tendo o "cantilever" empregado uma massa ultra reduzida, e sendo o MTE capaz de resolver deslocamentos da ordem de  $10^{-4}$  Å. A proposta do equipamento então desenvolvido propunha-se a monitorar forças tão baixas quanto  $10^{-18}$  N. Este nível de sensibilidade, está na mesma ordem de grandeza das forças atuantes entre os átomos de um material. Sendo esta a direção apontada pelos inventores da técnica, o desenvolvimento da MFA para torná-lo um equipamento comercial não tardou. O aproveitamento das mesmas técnicas de litografia empregada na fabricação dos circuitos integrados [25,26], permitiu a obtenção de "cantilevers" com: constante elástica reduzida, reproducibilidade das características entre os "cantilevers" obtidos no mesmo processo, alta frequência de ressonância, elevado fator de qualidade mecânico, alta rigidez lateral e dimensões reduzidas: além de permitir a incorporação da ponta cristalina e de uma camada condutora e refletora durante o processo de fabricação. A figura 2.13 exemplifica o processo de obtenção dos "cantilevers" para MFA.

Atualmente, há pelo menos uma dezena de fabricantes deste tipo de equipamento no mundo, forçando uma tendência ao aparecimento de equipamentos cada vez mais baratos. A simplificação dos equipamentos, induziu os fabricantes a optarem por um sistema de detecção óptico em detrimento ao tunelamento de elétrons previamente empregado; por isto, os "cantilevers" devem ser recobertos com uma camada refletora, geralmente de ouro).

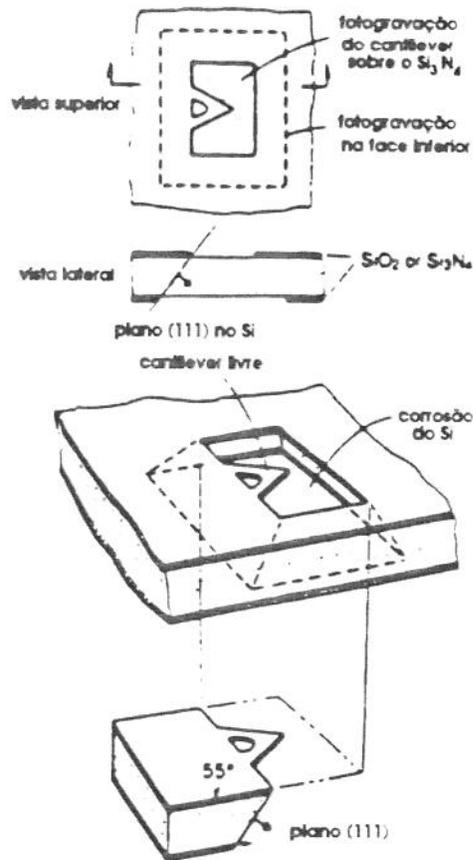


Figura 2.13 - Processo de fabricação de "cantilevers" para a MFA.

Além da queda progressiva dos custos dos equipamentos de MFA e de suas excelentes características, (com o avanço dos equipamentos e das pontas) [25], outros fatores que tem atraído usuários para a MFA são: praticidade na preparação de amostras, pois não exigem virtualmente nenhum preparo se amostra possuir dimensões corretas e facilidade com a medição e processamento digital das imagens obtidas, visto que as imagens são geradas na forma de um arquivo por um micro computador. A figura 2.14 ilustra o funcionamento de um MFA fabricado comercialmente.

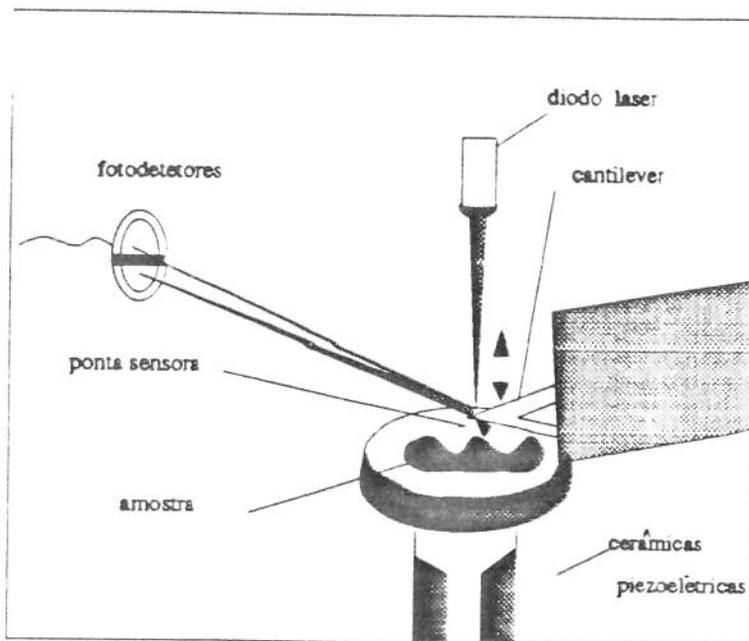


Figura 2.14 - Descrição do funcionamento de um MFA comercial: A cerâmica piezoelétrica desloca a amostra sob a ponta. O "cantilever" sofre deslocamento em resposta à força de interação entre a ponta e a amostra. Este deslocamento causa o desvio no caminho de reflexão do feixe de laser incidente sobre a outra face do "cantilever". Este desvio é medido por um par de fotodiodos, que geram um sinal elétrico proporcional ao deslocamento sofrido pelo "cantilever". Um microcomputador, que controla o microscópio gera uma matriz tridimensional  $(x,y,z)$ , sendo  $x$  e  $y$  a posição do piezoelétrico em um dado instante (ou ainda, a posição da ponta no plano da amostra) e  $z$  o deslocamento do "cantilever" em virtude da sua interação com a amostra.

### 2.2.2 Aplicação da Microscopia de Força Atômica no Estudo Diamantes

C.V.D.

Os pesquisadores que estudam a síntese de diamantes em baixas pressões, têm encarado a MFA como um grande aliado na avaliação de seus filmes, e diversos trabalhos de caracterização em diamantes vem auxiliando tanto em trabalhos teóricos de modelamento, como em trabalhos de ordem prática, permitindo um melhor controle de parâmetros no processo de crescimento dos filmes. Em nossos trabalhos, por exemplo, as amostras são analisadas imediatamente após sua obtenção, permitindo uma avaliação rápida do processo.

Mesmo uma rápida avaliação morfológica dos cristais têm sido suficiente para uma estimativa dos parâmetros.

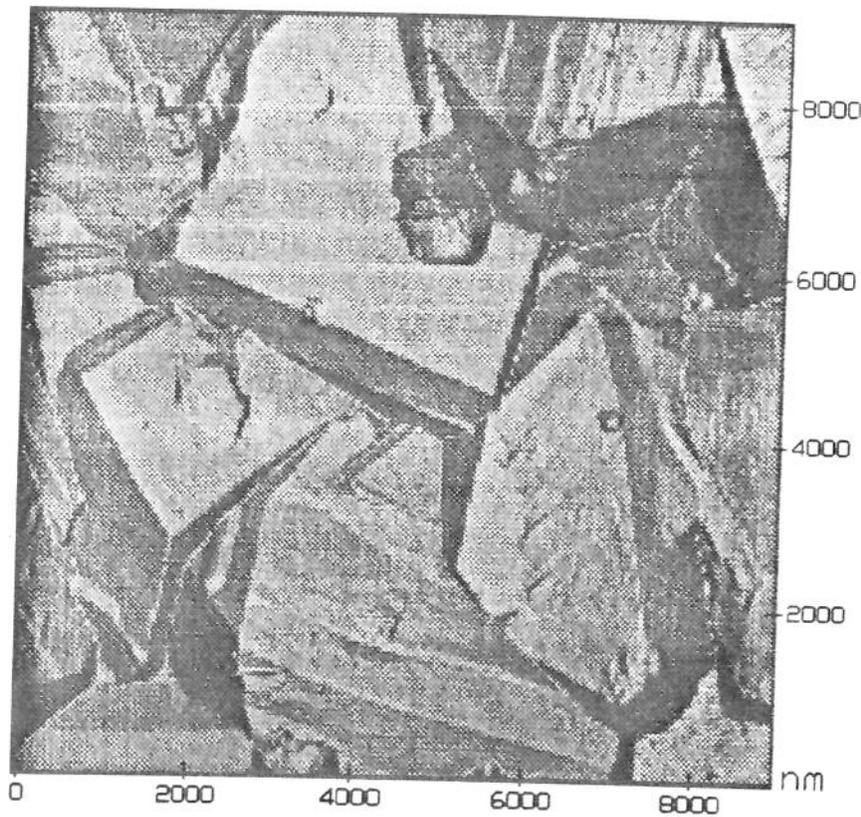
Como a MFA permite a visualização de áreas desde  $70 \mu\text{m}^2$  até alguns  $\text{\AA}^2$  (a limitação não está muito clara, dependendo da qualidade da ponta e dos ruídos gerados pela fonte de tensão, das cerâmicas piezoelétricas e pelo ambiente), pode-se obter uma visão da superfície da amostra que vai desde o que veríamos na microscopia óptica, alcançando as dimensões da rede cristalina do diamante. A obtenção de imagens em áreas no limite superior das dimensões de varredura tem sua importância na observação da morfologia geral do filme obtido, dando uma idéia da orientação preferencial de crescimento dos grãos, dimensões dos mesmos, além de permitir o cálculo de uma série de parâmetros a partir destas imagens como: rugosidade, dimensões médias dos grãos (tanto lateral como vertical). A possibilidade de se efetuar cortes e de se traçar o perfil da superfície em qualquer direção na imagem, também tem grande utilidade na estimativa da taxa de crescimento e da evolução morfológica dos cristais.

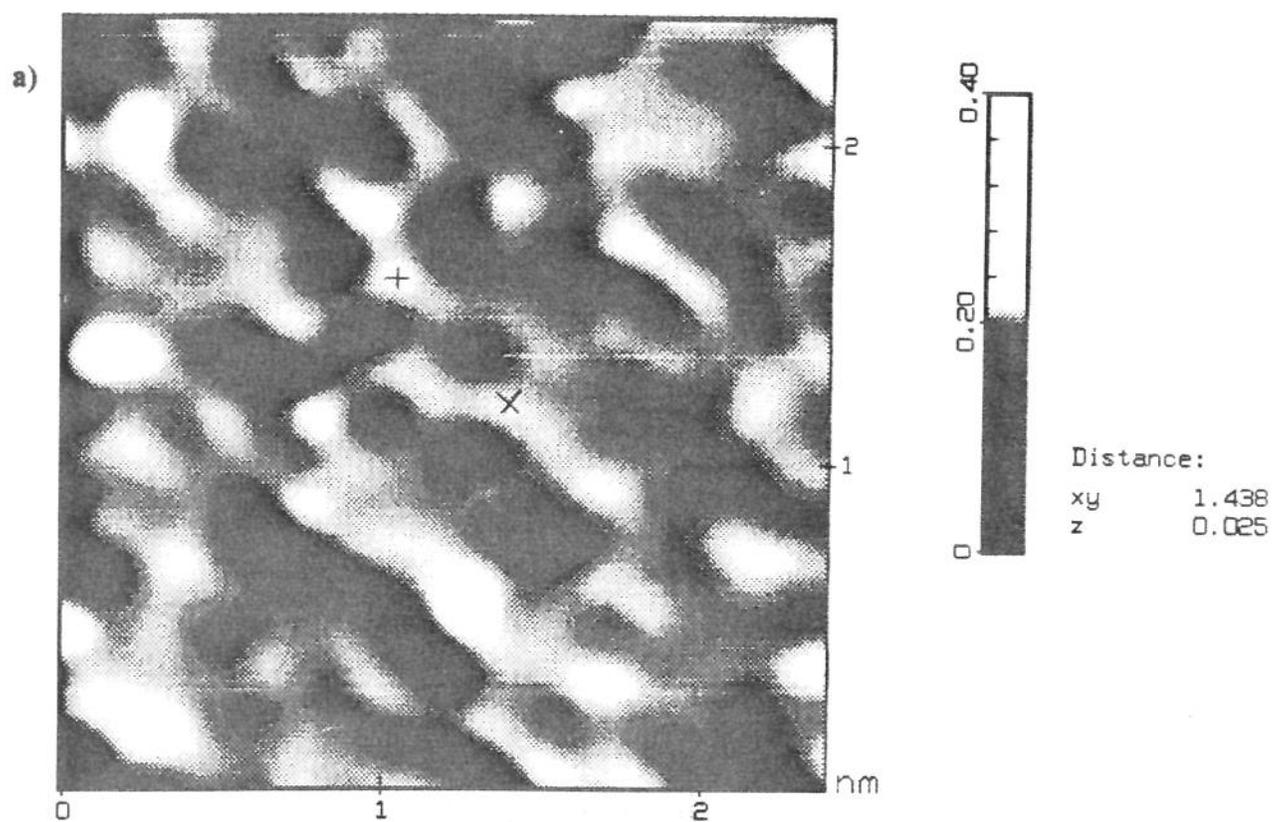
Ampliações intermediárias mostrando características com dimensões nanométricas das amostras, são interessantes para o estudo das faces dos cristais, auxiliando no estudos dos mecanismos de crescimento nas diferentes direções cristalinas (veja por exemplo a secção 3.2.2). Tais características apresentadas com excelente definição nesta técnica, representavam um considerável desafio quando estudados pela microscopia eletrônica de varredura [27]. Um aspecto muito interessante desta técnica é a "profundidade de foco". A MFA é capaz de manter a sua resolução vertical mesmo quando a superfície analisada possui uma ampla variação de escala vertical. Adicionalmente, a resolução vertical praticamente independe da dimensão lateral da varredura, isto possibilita uma varredura de  $70 \mu\text{m}$ , mostrando irregularidades verticais com alguns  $\text{\AA}$  de altura).

Uma possibilidade completamente nova aberta pela MFA, é o estudo da superfície do diamante em escala atômica. A aplicação deste tipo de análise está no estudo nos mecanismos de crescimento nas diferentes direções dos cristais a nível atômico e no estudo as

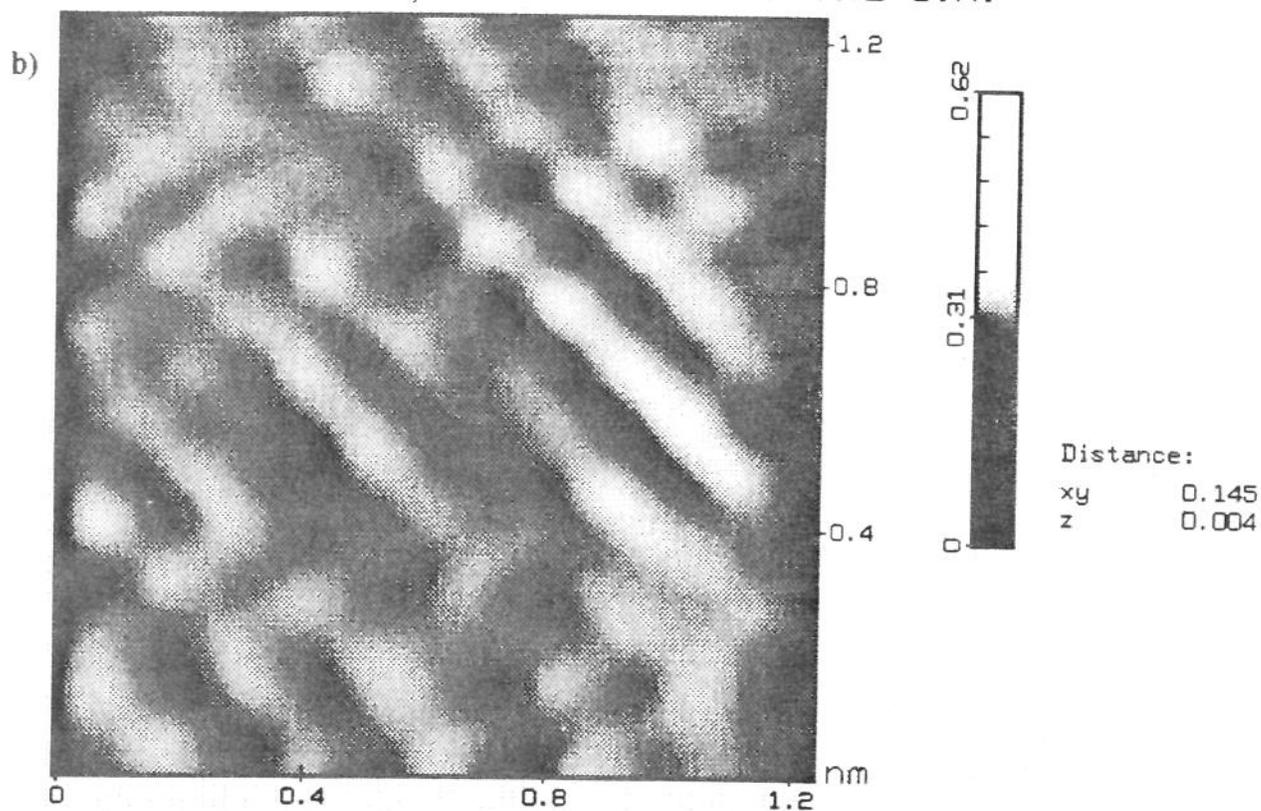
reconstruções superficiais. A primeira fornece um valioso auxílio nas tentativas de modelamento destes mecanismos, enquanto a segunda além de relacionada ao primeiro, traz à luz um fenômeno pouco compreendido.

Em suma, o microscópio de força atômica substitui com vantagens todas as técnicas de análise morfológica previamente empregadas no estudo da superfície do diamante. Conforme ilustra a figura 2.15, é possível a obtenção de imagens com ótima definição desde dezenas de microns, com a ampliação sucessiva até mostrar detalhes da rede cristalina nas superfícies: a)  $\{111\}$  e b)  $\{100\}$  do diamante.





PORCAO DA REDE, FACE (111) DIAMANTE S.R.



REDE, FACE (100) DANGLING BONDS S.R.

Figura 2.15 - Ampliações progressivas das faces de cristais de diamante crescidos à partir de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CF}_4$ .

## 2.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- C.V.Raman e K.S.Krishnan - "A New Type of Secondary Radiation". Nature Vol.121, pág. 501 (1928).
- 2- D.A.Long - Raman Spectroscopy. McGraw Hill inc. (1977).
- 3- Diane S.Knight e William B.White - "Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy". Journal of Materials Research vol.4, no.2 (1989).
- 4- R.J.Nemanich, J.T.Glass, G.Luckovsky e R.E.Shroder - "Raman Scattering Characterization of Carbon Bonding in Diamond and Diamondlike Thin Films". Journal of Vacuum Science Technology vol.A6, no.3, págs.1783-1786 (1988).
- 5- A.M.Bonnot - "Raman Spectroscopy of Diamond Crystals and Thin Films Prepared by Hot Filament Assisted Vapour Deposition". Physical Review B vol.41, no.9, págs.6040-6049 (1990).
- 6- P.Lespade e A.Marchand - "Caracterisation de Materiaux Carbones par Microspectrometrie Raman". Carbon vol.22, no.4/5, págs.375-385 (1984).
- 7- S.A.Solin e A.K.Ramdas - "Raman Spectrum of Diamond". Physical Review B vol.1, no.4, págs.1687-1698 (1970).
- 8- J.Wagner, M.Ransteiner, C.Wild e P.Koidl - "Ressonant Raman Scattering of Amorphous Carbon and Polycrystalline Diamond Films". Physical Review B vol.40, no.3, págs.1817-1824 (1989).
- 9- R.J.Nemanich e S.A.Solin - "First and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite". Physical Review B vol.20, no.2, págs.392-401 (1979).
- 10- J.Wagner, C.Wild, W.Müller-Sebert e P.Koidl - "Infrared Raman Study of the Phonon Linewidth and the Nondiamond Carbon Phase in <110> and <100> Textured Polycrystalline Diamond Films". Applied Physics Letters vol.61, no.11, págs.1284-1289 (1992).
- 11- G.Binnig, Rohrer, Ch.Gerber e E.Weibel - "Tunneling through a Controlable Vacuum Gap". Applied Physics Letters vol.40, no.2, págs.178-180 (1982).

- 12- G.Binnig, Rohrer, Ch.Gerber e E.Weibel - "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy". *Physical Review Letters* vol.49, no.1, págs.57-61 (1982).
- 13- Ch.Gerber, G.Binnig, H.Fuchs, O. Marti e H. Rohrer - "Scanning Tunneling Microscope Combined with a Scanning Electron Microscope". *Review of Scientific Instruments*, vol.57, no.2, págs.221- 224 (1982).
- 14- P.A.Tipler - *Física Moderna* . 1 ed.trad., Ed.Guanabara Dois. Rio de Janeiro (1979).
- 15- V.Baranauskas, M.Fukui e A.Carnevali - documento interno do DSIF.
- 16- G.Binnig e D.P.Smith - "Single Tube Three-Dimensional Scanner for Scanning Tunneling Microscopy". *Review of Scientific Instruments* vol.57, no.8, págs 1688-1689 (1986).
- 17- J.M.Perez, C.Lin, W.Rivera, R.C.Hyer, M.Green, S.C.Sharma, D.R.Chopra,e A.R.Chourasia - "Scanning Tunneling Microscopy of the Electronic Structure of Chemical Vapor Deposited Diamond Films". *Applied Physics Letters* vol.62, no.16, págs.1889-1891 (1993).
- 18- N.D.Lang - "Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunnelling Microscope". *Physical Review B* vol.34, no.8, págs.5947-5950 (1986).
- 19- R.M.Feenstra e Joseph A.Stroschio - "Tunneling Spectroscopy of the GaAs (110) Surface". *Journal of Vacuum Science Technology B* vol.5, no.4, págs.923-929 (1987).
- 20- H.G.Busmann, H.Sprang, I.V.Hertel, W.Zimmermann-Edling e H.J.Güntherodt - "Scanning Tunneling Microscopy on Chemical Vapor Deposited Diamond Films". *Applied Physics Letters* vol.59, no.3, págs.295-297 (1991).
- 21- K.F.Turner, Y.M.LeGrice, B.R.Stoner, J.T.Glass e R.J.Nemanich - "Surface Topography and Nucleation of Chemical Vapor Deposition Diamond Films on Silicon by Scanning Tunneling Microscopy". *Journal of Vacuum Science Technology B* vol.9, no.2, págs.914-919 (1991).
- 22- J.Tersoff e D.R.Hamman - "Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope". *Physical Review Letters* vol.50, no.25 , págs.1998-2001 (1983).

- 23- J.Tersoff e D.R.Hamman - "Theory of the Scanning Tunneling Microscope". Physical Review B vol.31, no.2, págs.805-813 (1985).
- 24- G.Binnig, C.F.Quate e Ch.Gerber - "Atomic Force Microscope". Physical Review Letters vol.56, no.9, págs.930-933 (1986).
- 25- T.R.Albrecht e C.F.Quate - "Atomic Resolution Imaging of a Nonconductor by Atomic Force Microscopy". Journal of Applied Physics vol.62, no.7, págs.2599-2602 (1987).
- 26- T.R.Albrecht, S.Akamine, T.E.Carver e C.F. Quate - "Microfabrication of "Cantilever" Styli for the Atomic Force Microscope". Journal of Vacuum Science Technology A vol.8, no.4, págs.3386-3396 (1990).
- 27- K.Hirabayashi e N.I.Kurihara - "Triangular Structures on {111} Surfaces of Diamond Crystals Synthesized by the Hot-Filament CVD Method". Japanese Journal of Applied Physics vol.29, no.10, págs L1901-L1903 (1990).

**CAPÍTULO 3 - ANÁLISE DOS PROCESSOS DE  
NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO DIAMANTE  
EM AMBIENTE HFCVD**

## **CAPÍTULO 3 - ANÁLISE DOS PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO DIAMANTE EM AMBIENTE HFCVD**

### **3.1 INTRODUÇÃO**

O estudo da heteroepitaxia de filmes de diamante em ambiente CVD, envolve a compreensão de diversos fenômenos primários, imprescindíveis à síntese do diamante, além de alguns fenômenos secundários responsáveis pelas nuances do processo, influenciando a qualidade dos filmes e em parâmetros como: taxa de crescimento, morfologia dos grãos, densidade de nucleação, etc...

Podemos considerar o processo de crescimento do diamante como a conjunção de dois fenômenos principais interdependentes:

- 1- Dissociação térmica dos gases em radicais mais reativos junto ao filamento metálico; e
- 2- Reação destes radicais entre si e com a superfície do substrato, promovendo o surgimento de um número crescente de núcleos. Sobre tais núcleos serão depositadas diversas monocamadas de carbono, obedecendo as orientações preferenciais de crescimento dos grãos.

Estes dois fenômenos são regidos por parâmetros como: proporção das espécies gasosas, pressão na câmara, temperaturas do filamento e do substrato, e até mesmo pelo material empregado no filamento cujas variações influenciam em características e propriedades do diamante obtido.

Muitos trabalhos têm sido publicados almejando uma compreensão mais profunda dos fenômenos já enumerados. No entanto, vários aspectos ainda persistem na obscuridade; apesar das diversas tentativas de modelamento embasadas no vasto conjunto de dados obtidos tanto em análises, como em simulações computacionais. Dentre os fenômenos ainda pouco compreendidos, estão a nucleação, o crescimento dos grãos e a supressão da fase grafitica. Por outro lado, os trabalhos de identificação de espécies químicas e da importância de cada uma no processo têm avançado bastante [1,2].

## 3.2 O AMBIENTE HFCVD

Em sua concepção mais simples, o método HFCVD consiste na injeção de uma mistura gasosa em uma câmara sob pressão abaixo da atmosférica, no interior da qual, um filamento de tungstênio aquecido a cerca de 2200°C promove a dissociação dos componentes da mistura gasosa em radicais mais reativos e principalmente dissocia as moléculas de hidrogênio em hidrogênio atômico. Nas proximidades deste filamento é colocado um substrato, sobre o qual ocorrerá a cristalização do diamante.

Faremos a seguir uma breve análise da técnica, tecendo isoladamente, considerações sobre os fenômenos próximos ao filamento e próximos ao substrato.

### 3.2.1 A DISSOCIAÇÃO DOS GASES E OUTROS FENÔMENOS PRÓXIMOS AO FILAMENTO

Na técnica HFCVD para síntese de diamantes o filamento de tungstênio aquecido acima de 2000°C, tem a função de dissociar os gases injetados na câmara e fornecer-lhes energia extra, para que possa ocorrer uma série de reações químicas envolvendo a fase gasosa e o substrato. Inicia-se assim o processo de nucleação, a partir do qual, crescerão os cristais de diamante. Este crescimento ocorre via agregação dos átomos de carbono retirados dos radicais aos núcleos já formados. Por outro lado, o conjunto de eventos que conduz à síntese do diamante ainda guarda muitas incógnitas, de forma que a descrição acima do processo não passa de um esboço simplificado. As condições de temperatura e pressão apresentam variações para diferentes pontos na câmara, o número de espécies químicas geradas na dissociação da fase gasosa no filamento, pode ser bastante elevada, e varia em função das condições gerais e da composição gasosa ingressante na câmara. O número de reações desenvolvidas nas regiões de interesse (filamento e substrato), além de ser elevado, envolvem condições diversas das quais resultam diferentes níveis de energia. Além de tudo isto, fatores como influência dos calores gerados nas reações, transporte e

interação de espécies iônicas, adsorção, dessorção e movimentação de radicais na superfície do substrato, entre outros, impedem uma estimativa precisa do processo [3].

Na tentativa de um controle, ainda que parcial sobre o processo, o rumo escolhido pelos pesquisadores foi a determinação das espécies químicas que realmente contribuem para a nucleação e crescimento do diamante e das condições para a formação destas espécies para que realmente possam promover a síntese do diamante.

Nestes estudos, simulações e medidas são executadas sob a variação dos parâmetros visando a determinação da influência de cada um sobre o processo. Dos fenômenos próximos ao filamento, exercem influência: temperatura do filamento, distância do filamento ao substrato, composição do gás injetado e até mesmo o material do filamento [1-5,7-10].

#### a) Temperatura do filamento

Há muito tempo é conhecido o fato de que um gás pode ser dissociado em radicais menores através do contato com um corpo sob alta temperatura [6]. Nas referências [2-5,8-11], diferentes misturas gasosas e diversas espécies químicas são investigadas na formação do diamante. Para uma dada mistura gasosa, variações na temperatura do filamento irão determinar diversos graus de dissociação dos gases injetados, e portanto, concentrações diversas para as espécies químicas presentes [1,6]. No ambiente CVD podemos considerar a forte diluição dos gases empregados como fonte de carbono em hidrogênio molecular, como o fator comum entre os diferentes experimentos de síntese. Sem a presença do hidrogênio apenas uma pequena fração do material depositado seria diamante, pois esta fase do carbono é metastável em relação ao grafite nas condições em estudo e com isto a formação das fases gráficas seriam favorecidas em relação ao diamante [11,13]. Por isto, a temperatura do filamento deve ser elevada o suficiente para que uma quantidade apreciável de hidrogênio molecular ( $H_2$ ) seja dissociada no filamento, gerando hidrogênio atômico em quantidade suficientemente grande para atingir o substrato. A quantidade de H dissociado no filamento depende primordialmente da temperatura do último, enquanto a porcentagem de hidrogênio atômico que chega até a superfície do substrato vai depender do

coeficiente de difusão do hidrogênio na fase gasosa nas condições estabelecidas na câmara. O grau de dissociação do H pode ser estimado com base no seguinte equacionamento [6]:

Pela lei das massas, para a reação



teremos o fator de dissociação K:

$$K = \frac{C_1^2}{C_2} \quad (3.2)$$

onde:  $C_1$  - Concentração de H e  $C_2$  - Concentração de  $\text{H}_2$

As concentrações  $C_1$  e  $C_2$  podem ser determinadas à partir dos calores de reação  $q_1$  e  $q_2$  respectivamente, onde:

$$q_2 = 2 \cdot q_1 \quad (3.3)$$

e da temperatura T do filamento,

$$q_2 = 2 \cdot R \cdot T^2 \cdot \frac{d(\ln q_1 \cdot C_1)}{dT} \quad q_2 = 2 \cdot R \cdot T^2 \cdot \frac{d(\ln q_1 \cdot C_1)}{dT} \quad (3.4)$$

em condições normais de pressão é válida a relação

$$\frac{1}{22400} + \frac{273}{T} = \frac{0,0122}{T} = C_1 + C_2 \quad (3.5)$$

A partir deste modelo podemos chegar ao gráfico da figura 3.1, que relaciona o grau de dissociação do hidrogênio em função da temperatura no filamento. Podemos observar que

teoricamente a porcentagem de hidrogênio atômico dissociado cai drasticamente com a temperatura. Em experimentos práticos onde a quantidade de H foi monitorada em função da temperatura do filamento, uma diminuição abrupta de hidrogênio atômico é constatada para temperaturas abaixo de 2573,2 K [1] em concordância com os dados previamente obtidos por Langmuir [6].

Esta modelagem também pode ser utilizada para o cálculo da dissociação de outros gases junto ao filamento, tornando possível para uma estimativa inicial da composição da fase gasosa. A dificuldade principal neste modelamento é o elevado número de reações com diferentes condições de energia envolvidas.

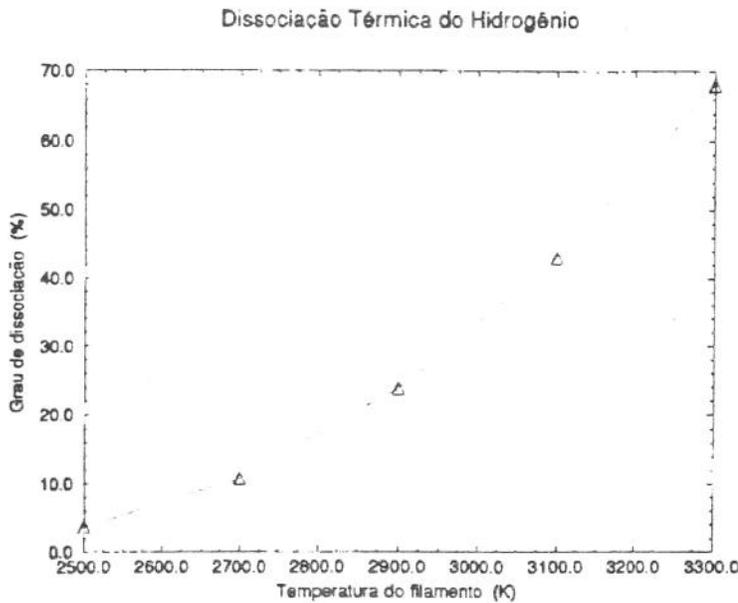


Figura 3.1 - Relação entre a porcentagem de hidrogênio dissociado em um filamento aquecido como função da temperatura neste filamento.

#### b) Distância entre o filamento e o substrato

Assim como a temperatura do filamento, a distância substrato ao filamento também é fator crucial para o sucesso (ou fracasso) da síntese de filmes de diamante. Esta influência é bastante clara, visto que quanto maior a distância, menor a parcela de hidrogênio atômico que consegue

alcançar o substrato. O mesmo aplica-se em relação aos outros radicais que podem atuar no processo de crescimento e chegam ao substrato a partir da dissociação dos gases primários no filamento. Para uma determinada taxa de dissociação do hidrogênio no filamento, apenas uma porcentagem deste hidrogênio atômico conseguirá atingir o substrato. O restante recombinará e voltará a forma molecular, ou participará de algumas, dentre as centenas de reações envolvendo os radicais de carbono. O transporte do hidrogênio atômico e de outras espécies, pode ser considerado como a composição de três efeitos dominantes [3]:

- Difusão da espécie em meio à massa gasosa;
- O deslocamento do gás, considerando a própria velocidade com que estes são injetados na câmara.
- Efeito de convecção.

#### **c) Materiais do filamento**

Em nossos experimentos foram utilizados apenas filamentos de tungstênio. Porém, devemos ressaltar que outros materiais podem ser utilizados no filamento. Esta escolha pode influir no processo e nas características do filme obtido. Trabalhos feitos sobre a influência do material do filamento sobre o filme obtido, indicam que filmes de diamante podem ser obtidos empregando-se tungstênio, rênio ou tântalo como filamento [7,12,21]. A escolha dentre os materiais, todavia, exige diferentes ajustes nos parâmetros do processo. A platina, por outro lado não permite a síntese do diamante, promovendo apenas a formação de carbono amorfo[7].

#### **d) Composição dos gases injetados na câmara**

Uma grande variedade de combinações gasosas pode ser utilizada no processo HFCVD para síntese de diamantes [14]. Porém, podemos afirmar que o sucesso do experimento depende da diluição do gás fonte de carbono em hidrogênio ou outro gás, como uma mistura de H com Ar [28,29] ou O [19,24], em concentrações tipicamente inferiores a 2%. [11,14].

Em realidade, o ponto essencial que a mistura gasosa em conjunto com as outras condições, deve garantir ao processo, é a presença de certo(s) radical(is) junto ao substrato. A maioria dos experimentos realizados em HFCVD têm utilizado o CH<sub>4</sub> diluído em H<sub>2</sub> como gás fonte.

A concentração de uma determinada espécie na superfície do substrato, depende essencialmente da concentração da mesma junto ao filamento e do processo de transporte desta do filamento ao substrato. O principal mecanismo de transporte nas condições utilizadas em CVD é a difusão. Portanto, dada a concentração molar  $c$  de uma espécie no filamento, podemos estimar o fluxo de difusão desta, através da equação [30]:

$$j_i = -\left(\frac{C_i}{\rho}\right) M_i M_j D_{ij} (\nabla X_i + k_T \cdot \nabla \ln T) \quad (3.6)$$

onde:

$\rho$ - densidade do gás em difusão,

$M_i$  - peso molecular do radical em difusão,

$M_j$  - peso molecular do gás componente da atmosfera onde o radical  $i$  se difunde.

$X_i$  - fração molar de  $i$

$D_{ij}$  - coeficiente de difusão molecular de  $i$  no meio de uma espécie  $j$ .

$k_T$  - relação de difusão térmica dada por:

$$k_T = \left(\frac{\rho}{C^2} \cdot M_i M_j\right) \cdot \left(\frac{D_i^T}{D_j}\right) \quad (3.7)$$

A natureza da fonte de hidrocarbonetos em si, possui pouca importância relativa no processo, desde que a energia criada no filamento seja capaz de dissociar este gás e criar os radicais necessários ao crescimento do diamante e a entropia da fase gasosa seja suficientemente alta para sustentar o processo [14]. Os trabalhos de identificação da(s) espécie(s) de fato relevante(s) na síntese do diamante, ainda não parecem ser conclusivos apesar de apontarem como mais provável precursor o radical metil CH<sub>3</sub> [2,8,15,22]. Outros radicais que resultam da dissociação em

quantidade suficiente para promover a epitaxia do diamante são: o acetileno  $C_2H_2$  (em maior quantidade) o  $C_2H_6$  e o  $C_2H_4$  [2,22]. Simulações de dissociação do  $CH_4$  [13], indicam a presença de cerca de 39 espécies junto ao substrato e pelo menos 112 possíveis reações entre estes radicais. A escolha de misturas diversas ao  $CH_4$  (álcoois, acetona), deve exigir um ajuste diferenciado para as condições ótimas na câmara em relação àquele obtido para o  $CH_4$  [10,25]. As causas disto são: a diferença entre energias de reação na formação das diversas espécies por dissociação térmica, as diferentes reações que irão ocorrer neste novo universo de gases. Com a utilização de um álcool ou da acetona como fonte gasosa, além de exigir um ajuste diferente para as condições na câmara, observa-se uma alteração da morfologia do filme [25].

Outro exemplo bastante significativo de influência da composição gasosa no resultado final do processo, pode ser constatada em nosso trabalho sobre adição de  $CF_4$  na mistura inicial de gases [20]. Experimentos conduzidos com uma composição gasosa de  $CH_4$  e  $CF_4$ , mostram que o emprego do segundo gás provoca uma remoção adicional das fases grafiticas e do carbono amorfo levando à obtenção de cristais com faces mais limpas como mostram as imagens obtidas em MFA (figura 3.2).

A figura 3.2 proporciona a comparação entre duas superfícies de cristais de diamante obtidos por HFCVD na amostra a) foi utilizada apenas 1% vol  $CH_4$  em  $H_2$  como fonte de carbono e na amostra b) foi empregada uma mistura 0,7% vol  $CH_4$  + 0,3% vol  $CF_4$  (em  $H_2$ ). Nitidamente, a amostra b) apresenta uma morfologia livre dos depósitos grafiticos ou carbono tipo diamante, presentes na amostra a). Outra constatação referente às micrografias da MFA, é o aumento das dimensões laterais dos cristais nos filmes crescidos com a inclusão de  $CF_4$  na mistura de gases. A transformada bidimensional de Fourier realizada nas imagens da figura 3.2, evidencia uma coalescência dos grãos entre 4400 nm e 6300 nm para os filmes crescidos com  $CF_4$  e variando entre 3300 nm e 8400 nm para os filmes crescidos com a mistura  $CH_4 + H_2$  (figuras 3.3a e 3.3b).

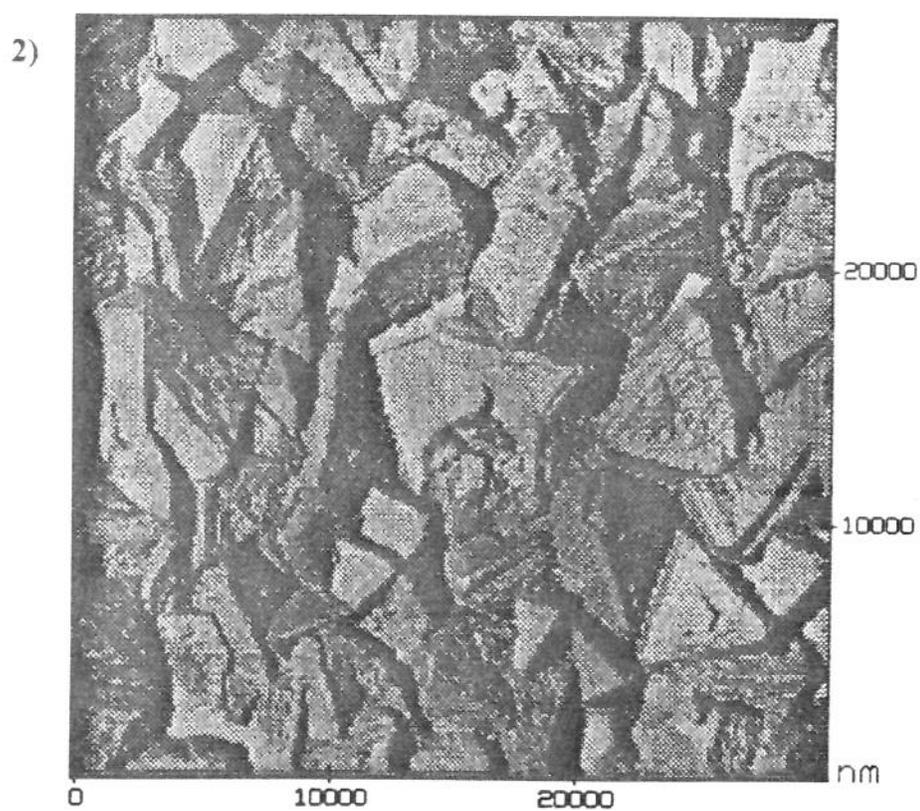
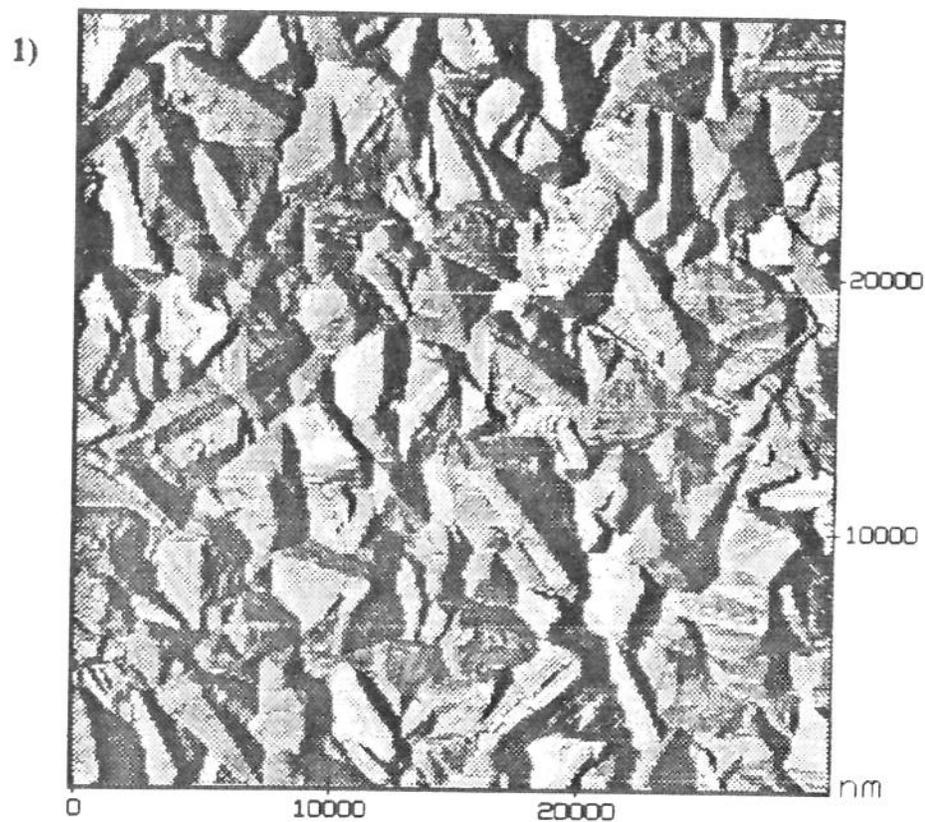


Figura 3.2.a Imagem da superfície de filmes de diamante HFCVD obtidos do 1) CH<sub>4</sub> e 2) CH<sub>4</sub> + CF<sub>4</sub>

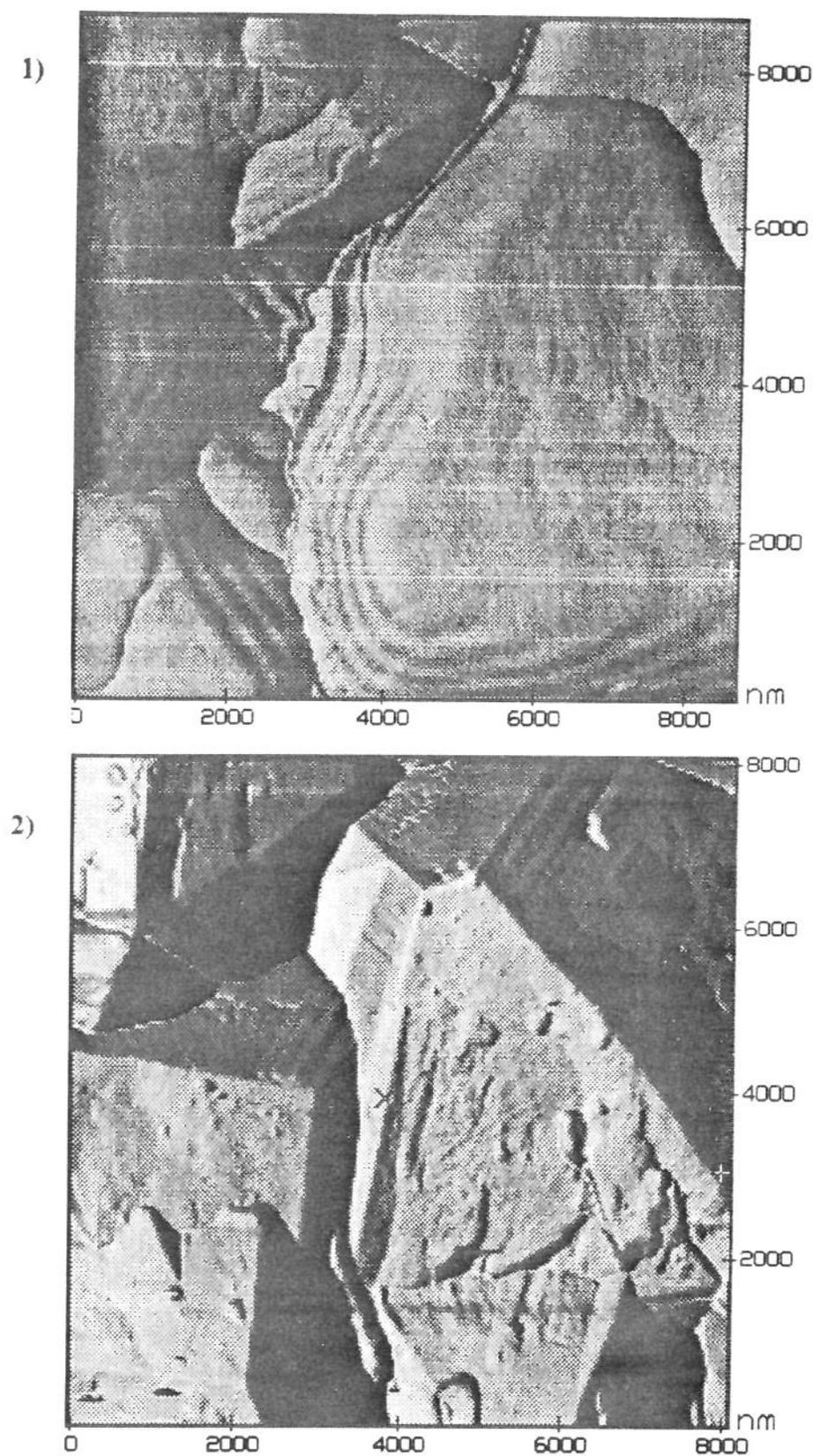


Figura 3.2.b) Ampliação da imagem da superfície de filmes de diamante HFCVD obtidos do 1) CH<sub>4</sub> e 2) CH<sub>4</sub> + CF<sub>4</sub>

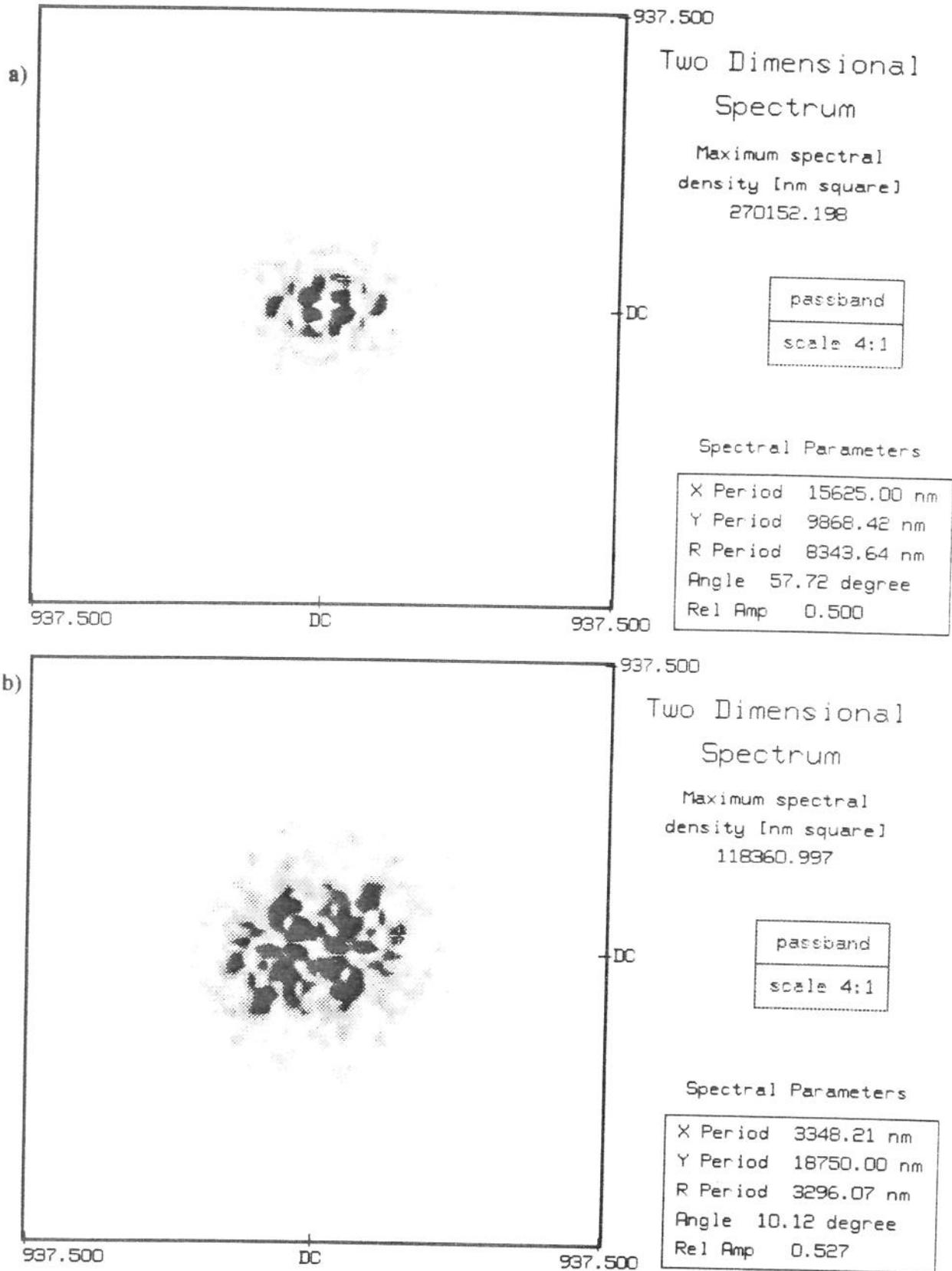


Figura 3.3 - Transformada bidimensional de Fourier realizada sobre as imagens da figura 3.2.a apontam granulações médias a) entre 4400 e 6300 nm nos filmes crescidos com  $\text{CH}_4$  e b) entre 3300 e 8400 nm para filmes crescidos com  $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$

Adicionalmente, com a utilização de condições semelhantes para ambas misturas gasosas ( $T_{fil} = 2473K$ ,  $T_{subs.} = 993K$ , Fluxo tot. =  $1,25 \times 10^{-6} m^3 / s$  (75 sccm), distância do filamento ao substrato = 7mm), o filme obtido à partir da mistura  $CH_4 + CF_4$ , cresceu em média  $12,8 \mu m/h$ , enquanto que o filme crescido à partir do metano apresentou uma taxa de crescimento de apenas  $6,0 \mu m/h$ . Após 5 horas de deposição, os filmes foram separados do substrato de silício com um choque térmico. Comparando-se ambos os filmes, podemos afirmar que a utilização do gás halógeno proporcionou um filme de diamante mais transparente ao infravermelho, conforme podemos constatar no gráfico da figura 3.4, que mostra a transmitância dos dois filmes de diamante em função do comprimento de onda da luz no infravermelho longínquo.

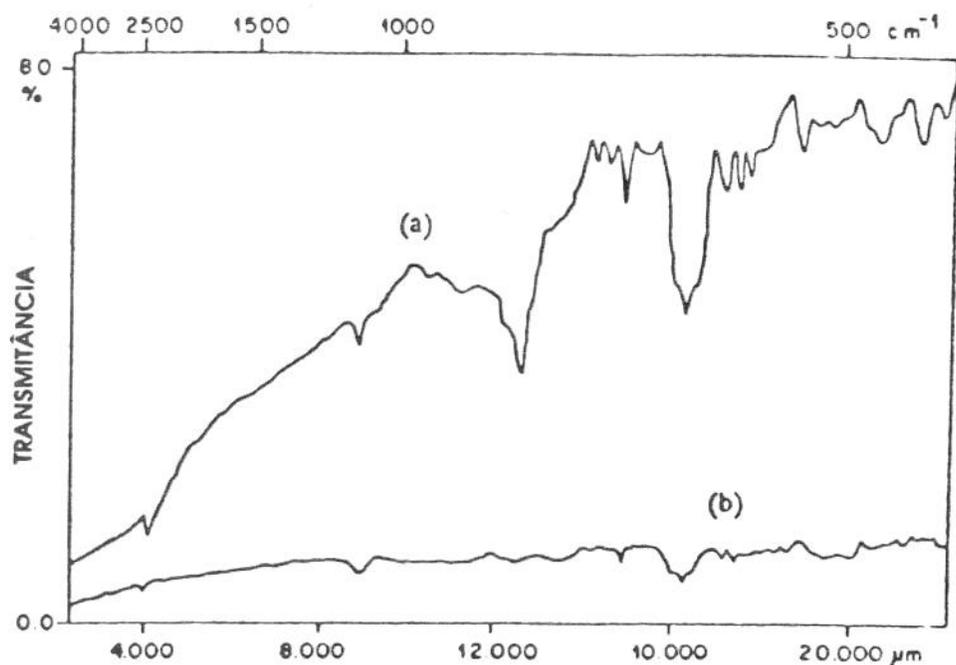


Figura 3.4 - Comparação da transmitância dos filmes de diamante crescidos com a mistura de  $H_2$  com: a)  $CH_4 + CF_4$  e b)  $CH_4$ .

A figura 3.5, mostra o espectro Raman do filme obtido com o  $CF_4$  atestando uma boa qualidade Raman.

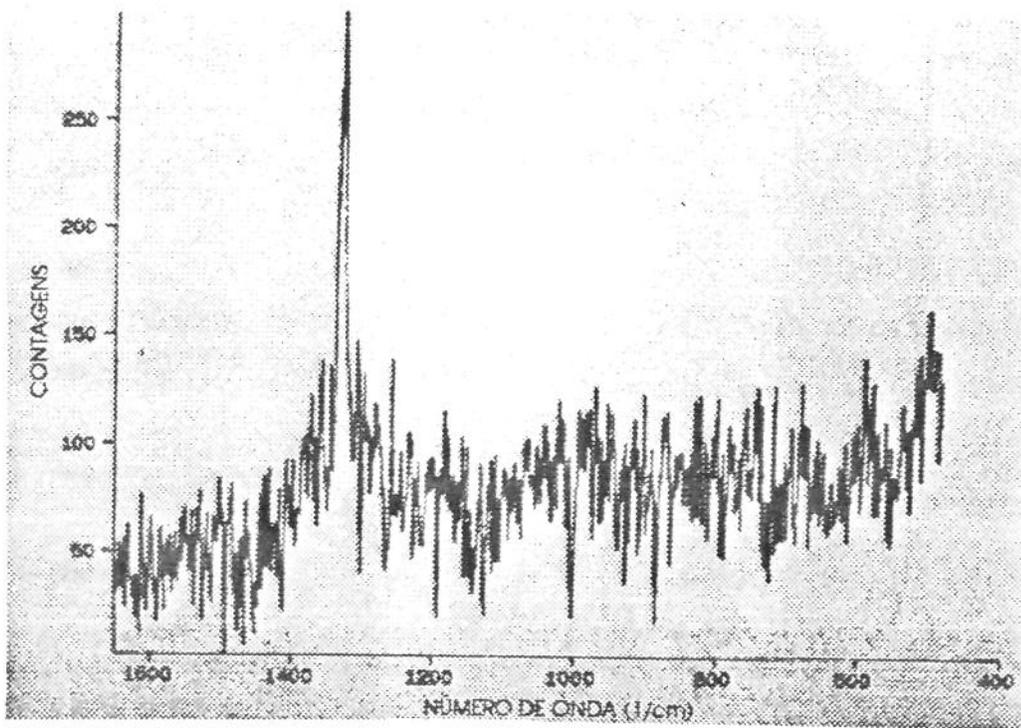


Figura 3.5 - Espectro Raman do diamante crescido por HFCVD utilizando a mistura  $H_2 + CH_4 + CF_4$ .

### 3.2.2 Nucleação, Crescimento dos Cristais e Fenômenos Próximos ao Substrato

Outra cadeia de fenômenos interdependentes ocorre próxima ao substrato, sobre o qual é crescido o filme de diamante. Na superfície do substrato, próximo ao filamento, ocorrem concomitantemente: o ataque do substrato pela fase gasosa (altamente energética), a pré-nucleação dos cristais de diamante e o crescimento destes cristais. No espaço entre filamento e substrato sucedem-se inúmeras reações químicas, e portanto a composição gasosa nas proximidades do substrato será diferente daquela no filamento.

#### a) A nucleação de cristais de diamante em substratos de silício

Provavelmente a expressão mais empregada nos trabalhos publicados nesta área seja - "O processo de nucleação do diamante ainda é pouco conhecido". Isto ocorre pelo fato da nucleação ser a maior incógnita do processo, comportando-se de forma aparentemente aleatória. Já se sabe que alguns procedimentos são capazes de influir diretamente na nucleação. Porém existe uma grande dificuldade em se chegar a um modelo determinístico ou mesmo probabilístico para o

fenômeno. Sabemos que o crescimento de um filme de diamante em um processo heteroepitaxial inicia com o surgimento de núcleos isolados na superfície do substrato. Estes núcleos tendem a surgir principalmente em lugares onde existam defeitos na superfície [27]. Porém adicionalmente, a presença de uma fase gasosa é capaz de, por si mesma, provocar o ataque do silício e a consequente formação de defeitos no substrato permitindo a nucleação mesmo em superfícies inicialmente planas [36].

Um interessante trabalho de Yasuyuki Goto et al. [32] mostra em etapas, todo o processo de ataque da superfície do silício e o surgimento de um cristal de diamante e seu crescimento na seqüência (fig 3.6). A consequência deste processo para o substrato pode ser constatado pela imagem obtida em MFA (figura 3.7) em uma região sob um cristal de diamante removido mecanicamente. Podemos observar que o ponto inicial de nucleação no centro permaneceu mais alto que o restante da área sob o grão. Isto se deve provavelmente ao fato de que a presença do diamante naquele ponto resguardou-o contra o ataque da superfície. Outro ponto a ser observado é o prolongamento do cristal de diamante abaixo da superfície do substrato. Uma possível explicação para isto talvez seja o crescimento de uma camada de SiC sobre o substrato, que neste experimento foi o Si (100).

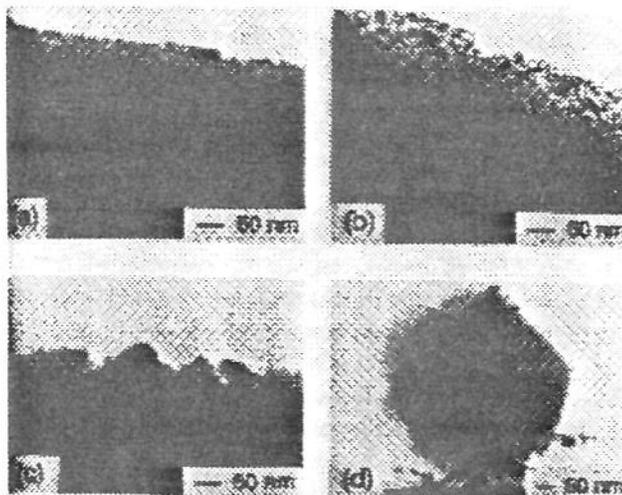


Figura 3.6 - Evolução do crescimento de um núcleo, acompanhado em vista lateral na microscopia eletrônica de transmissão [32].

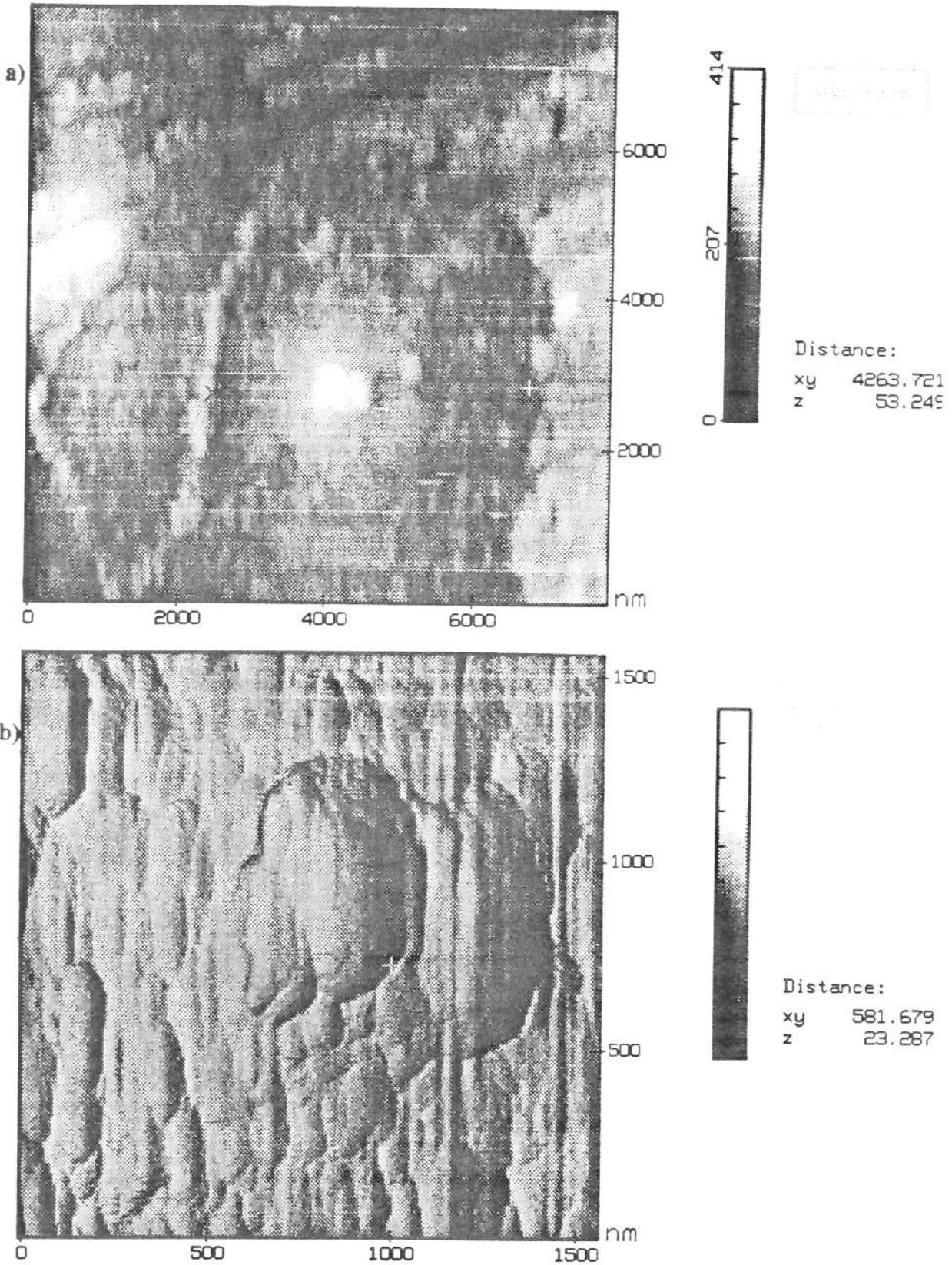


Figura 3.7 - Imagem de microscopia de força atômica mostrando ampliações sucessivas de um sítio de nucleação de diamante sobre silício (a), destacando a permanência do ponto de nucleação ao centro do sítio (b).

O interesse no estudo, compreensão e até no controle do processo de nucleação, advém da necessidade de obtenção de filmes homogêneos e bem coalescidos. Esta necessidade é vital para a maioria das aplicações, como na óptica, microeletrônica e nos diversos recobrimentos protetores. Além disto, algumas aplicações requerem um crescimento do diamante em regiões selecionadas e da supressão em outras, como no caso da construção de dispositivos semicondutores.

Mas o que se sabe sobre nucleação?

Cogitam-se diversas explicações para o porquê e o que ocorre na nucleação. Estas suposições decorrem naturalmente de observações em experimentos diversos, nos quais foram constatados fatos como:

- O riscamento do substrato promove uma maior densidade de núcleos na superfície do substrato [27,33];
- O riscamento é mais eficiente para a nucleação quando feito com abrasivos a base de diamante [27,33];
- O riscamento com alumina por exemplo parece causar pouco ou nenhum efeito [14];
- O crescimento de camadas intermediárias de carbono amorfo sobre o substrato melhora a nucleação [31];
- Quase sempre antes de se constatar a presença de cristais de diamante no substrato, as medidas indicam que este está totalmente coberto por  $\beta$ -carbeto de silício [19];
- O recobrimento de algumas regiões do substrato com óleos derivados de petróleo, provoca uma nucleação mais intensa nestas áreas [38];
- O emprego de uma pequena quantidade de oxigênio na mistura gasosa parece melhorar a nucleação e suprimir a formação da camada de  $\beta$ -SiC em favor de uma camada de  $\text{SiO}_2$  [19].

Com base nestas observações, diversos artigos têm proposto algumas explicações qualitativas para a nucleação.

Yarbrough [14] acredita no caso do riscamento da superfície com pasta de diamante, a nucleação ocorra preferencialmente sobre resíduos dos cristais que permanecem nos riscos, mesmo

após o processo de limpeza do substrato. Teríamos neste caso, um crescimento homoepitaxial sobre estes fragmentos de cristal. Isto explicaria também a baixa eficiência do riscamento por alumina na promoção da nucleação.

Esta explicação parece ter sido refutada nas observações feitas por Pehrson et al. [23], que mostrou filmes sem qualquer riscamento apresentando uma forte nucleação na direção de algumas fibras de carbono colocadas sobre a superfície. Neste caso não havia qualquer cristal de diamante para iniciar a formação de núcleos, apenas uma provável saturação de carbono das regiões abaixo, e em contato com as fibras. Além da saturação, a presença de radicais contendo carbono na superfície do silício também pode efetuar o ataque da mesma criando uma série de defeitos morfológicos. Este segundo trabalho sustenta uma linha de raciocínio que nos parece mais coerente e mais aceitável, concordando com as diversas medidas feitas nos trabalhos sobre nucleação.

As condições básicas para a formação de núcleos de diamante seriam: a) presença de sítios onde a energia de ativação para a reação de deposição de carbono fosse baixa (o que se espera que ocorra preferencialmente em defeitos na superfície); e b) saturação destes locais com carbono. De fato as duas condições se combinam, pois a presença de irregularidades na superfície (poros, riscos, etc...) tendem a reter melhor o carbono do que em superfícies completamente planas.

Análises com MFA, mostram nitidamente que em amostras riscadas com alumina (fig.3.8) a nucleação é bastante fraca e tende a ignorar as regiões riscadas, pois neste caso a presença de carbono na superfície resulta exclusivamente da interação da fase gasosa (na qual o carbono representa menos de 1%) com a superfície.

Outra amostra, submetida às mesmas condições na câmara, mas contendo uma camada de óleo (óleo para bomba de vácuo), exhibe um aumento substancial da densidade de núcleos na região onde foi depositado o óleo (figura 3.9). A nucleação é ainda maior (criando um filme contínuo) nos locais onde a retenção do óleo é elevada, provavelmente fruto da maior concentração de carbono, como ocorre nas bordas da camada de óleo.

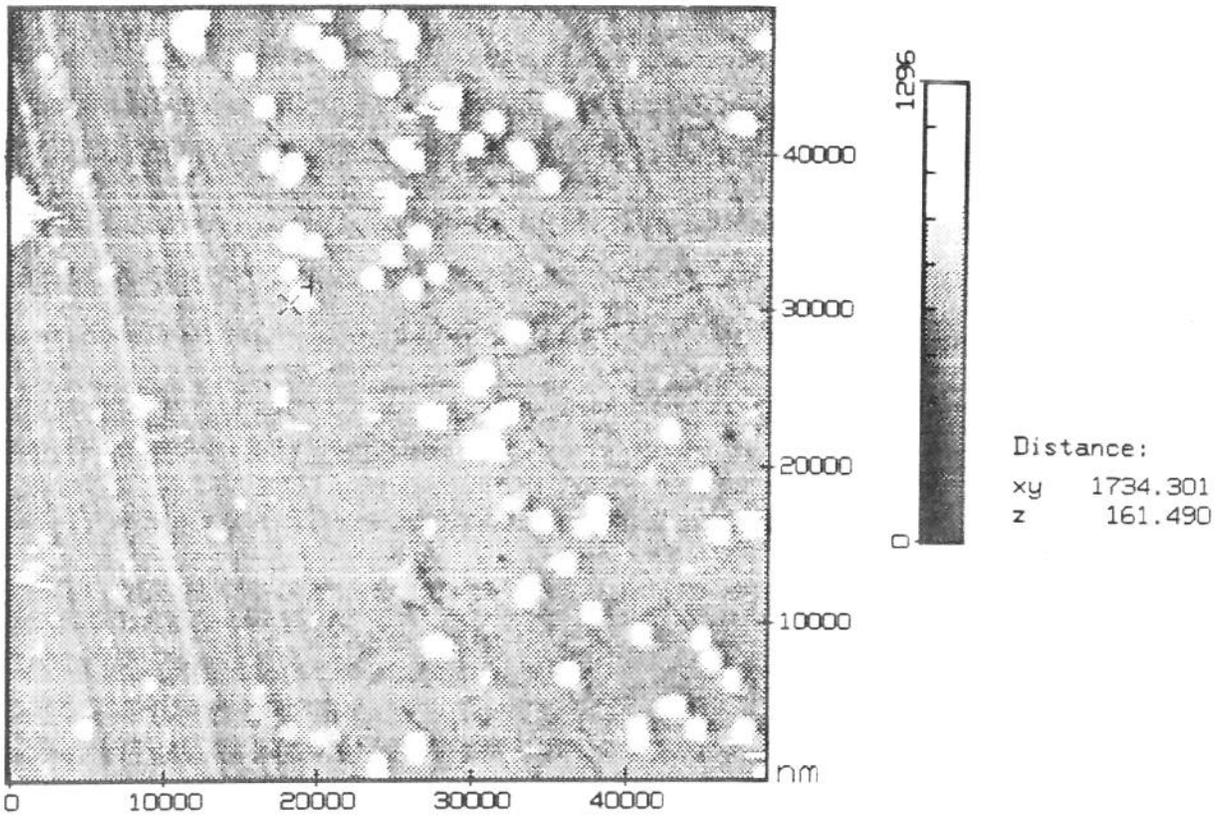


Figura 3.8 - Imagem de MFA mostrando que na ausência da camada de óleo, a nucleação não ocorre preferencialmente sobre os riscas.

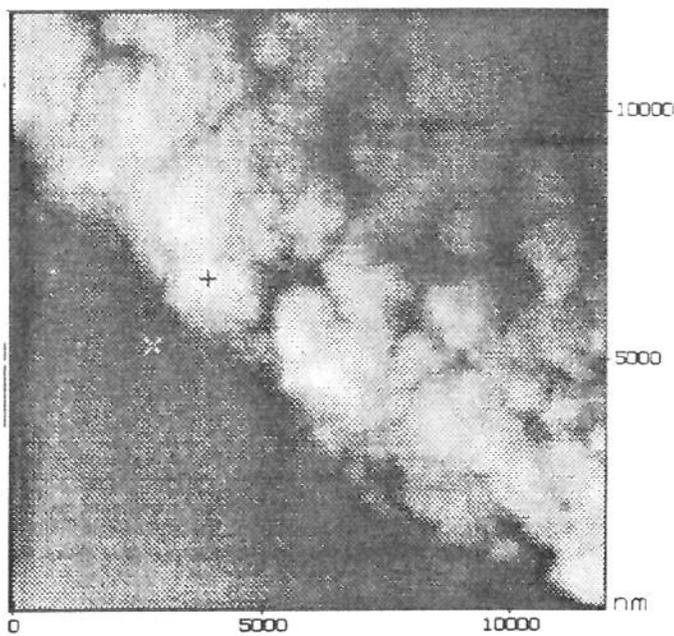


Figura 3.9 - Micrografia obtida por MFA enfatizando o aumento da nucleação provocada pela deposição de óleo para bombas de vácuo no substrato.

Outras observações importantes dizem respeito aos riscos na superfície. Mesmo com a utilização da alumina, as regiões riscadas possuem uma nucleação muito alta. Na figura 3.10 vemos imagens de MFA, mostrando a nucleação contínua do diamante sobre os riscos.

Além de provocar um aumento de nucleação, a presença do óleo retido nos riscos provocar a diminuição o período de latência dos núcleos. Esta hipótese está embasada na homogeneidade observada entre os núcleos, nas semelhanças morfológicas e no estágio de crescimento dos mesmos. Em se tratando da mesma região da amostra, onde as condições apresentam poucas variações de parâmetros, dimensões semelhantes entre cristais podem ser interpretadas como uma nucleação aproximadamente simultânea [23].

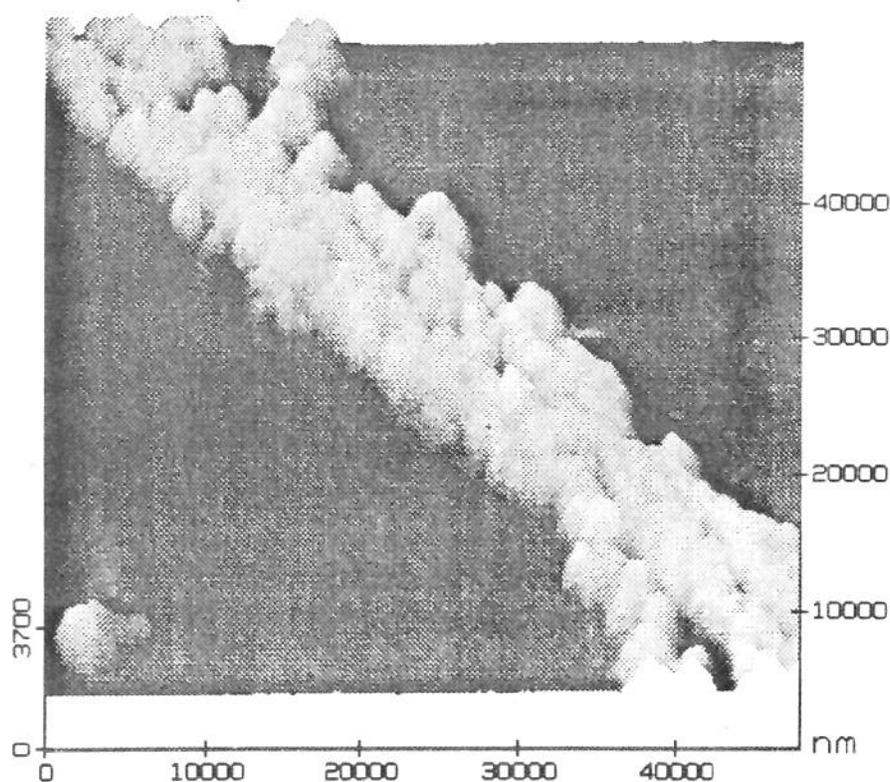


Figura 3.10 - Imagem de MFA evidenciando a preferência da nucleação pelas áreas riscadas, quando uma camada de óleo é depositada sobre o substrato.

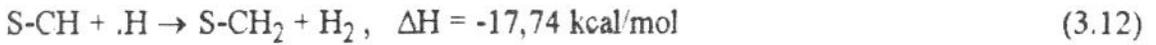
### **B) O crescimento dos cristais de diamante**

Após o surgimento de um núcleo de diamante, na superfície do substrato, ocorre um aumento da massa e do volume deste pequeno cristal, como consequência da deposição do carbono proveniente da fase gasosa. Inicialmente os núcleos apresentam uma morfologia arredondada indicando que nos primeiros instantes não existe uma direção preferencial de crescimento, ou ainda, que o núcleo, na gênese do cristal, pode ser constituído de material fracamente organizado.

A partir de um certo volume do núcleo (cujo valor depende das condições na câmara), ocorrerá a definição das faces do cristal em função das direções preferenciais de crescimento.

No crescimento de um cristal de diamante, os planos  $\{100\}$ ,  $\{111\}$  e  $\{110\}$  são aqueles que apresentam melhores condições para a formação de superfícies planas e estáveis [14]. As condições de crescimento destas faces divergem devido suas diferenças morfológicas em escala nanométrica e diferentes graus de hidrogenação da superfície. As energias de ativação determinadas para os diferentes planos são de 8+3, 18+2, 12+4 kcal/mol para as direções  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$  respectivamente [3].

Apesar destas observações, pouco sabemos de fato sobre o mecanismo de crescimento do diamante. Provavelmente, cada face do cristal apresenta seu(s) próprio(s) modo(s) de crescimento como consequência das diferenças na terminação da rede cristalina, e pelos motivos citados no parágrafo acima. Vários trabalhos enfocando a caracterização da superfície e outros a respeito dos mecanismos envolvidos no crescimento do diamante em diferentes direções, têm fornecido subsídios no sentido de desvendar estes mecanismos. Nestes estudos as faces  $(111)$  e  $(100)$  são favorecidas pela sua fácil observação nos filmes de diamante CVD. Algumas hipóteses de crescimento bastante consistentes já foram formuladas para estas faces [3,8,17,32,34,35]. Para a face  $(110)$ , poucos trabalhos de caracterização e de modelamento foram elaborados, provavelmente devido às dificuldades de observação desta face. Geralmente, o ponto de partida para os modelos de crescimento do diamante tem sido a ativação da superfície do substrato pelo hidrogênio atômico,



A partir deste ponto, o crescimento da rede pode ocorrer através da alternância de reações de retirada de átomos de hidrogênio da superfície pelo hidrogênio atômico da fase gasosa, e da agregação de radicais metil na vacância deixada pela reação anterior.

No modelo proposto, apesar da agregação de radicais nos pontos não adjacentes ser mais favorável em termos energéticos do que a agregação em pontos vizinhos; ainda haverá uma boa probabilidade de formação de núcleos devido a grande quantidade de hidrogênio atômico presente. Esta tendência foi constatada por Hirabayashi et al. [32] e tem sido observada com frequência em nossas análises.

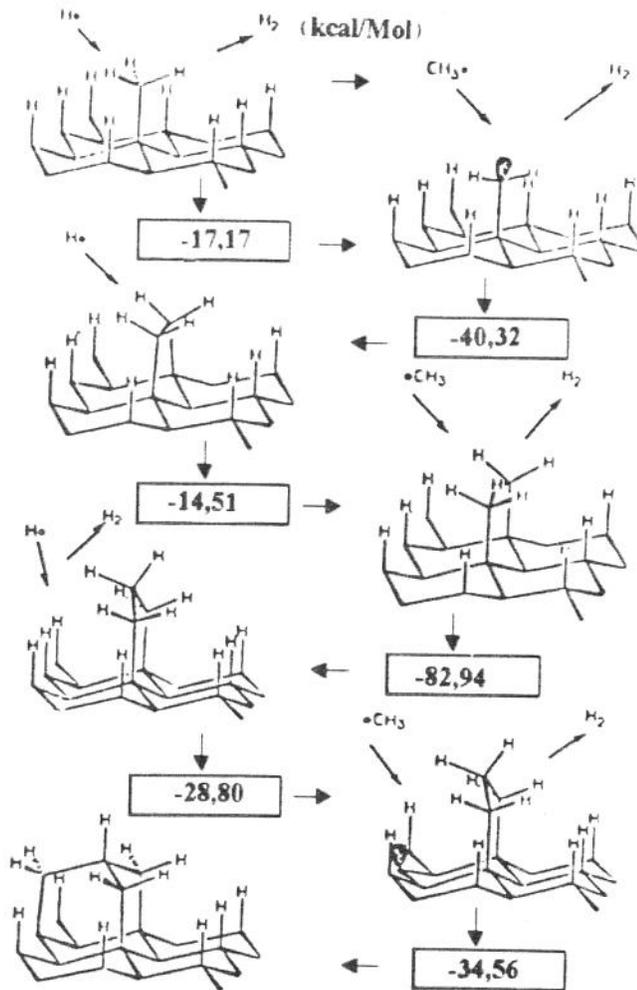


Figura 3.11 - Mecanismo de crescimento na direção [111] proposta por P. Deák et al.[34].

Também considerando  $\text{CH}_3$  como a principal fonte de carbono na formação do diamante, Harris [35] propôs um modelo de crescimento para a face (100). Neste modelo, a molécula do adamantano  $\text{C}_{10}\text{H}_4$  foi utilizada como modelo da superfície (100) nas simulações. O adamantano foi escolhido por apresentar as mesmas orientações e ligações desta face quando hydrogenada. A figura 3.12 ilustra passo-a-passo a incorporação dos radicais  $\text{CH}_3$  por esta superfície dando continuidade à rede nesta direção.

A observação das faces do cristal em escala nanométrica pode auxiliar na compreensão dos modos de crescimento, embora a correlação entre a morfologia do cristal e modelos como os descritos acima não seja algo trivial, principalmente em decorrência das variações que cada tipo de face pode apresentar em função de variações nos parâmetros de crescimento.

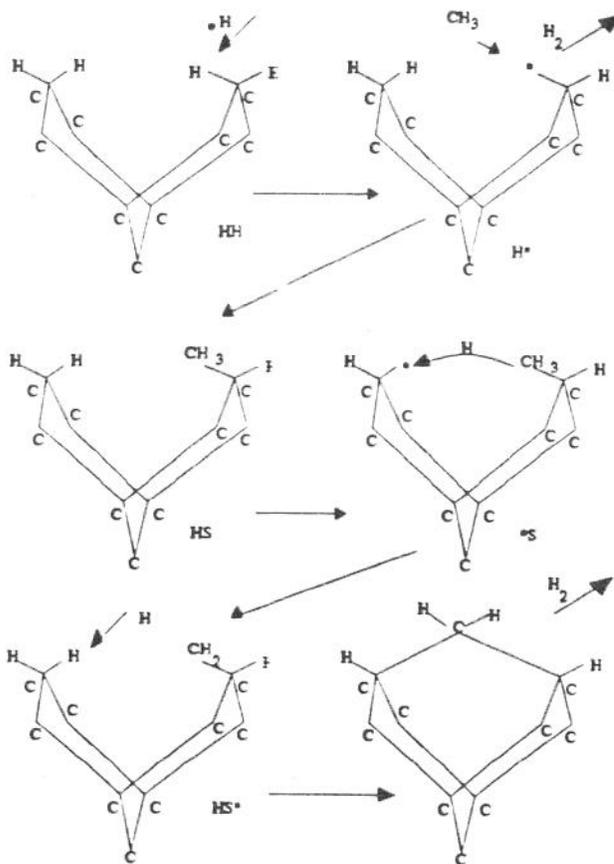


Figura 3.12 - Modelo de crescimento para o cristal do diamante na direção [100] proposto por Harris [35].

Nas ampliações permitidas pela microscopia óptica, é possível a identificação da direção cristalográfica do diamante pelo formato da face. Faces (100) e (110) tendem a apresentar aspecto retangular, enquanto as faces (111) possuem formato triangular ou hexagonal (figura 3.13 ).

Através de uma maior magnificação destas faces do cristal, podemos constatar diferenças morfológicas, que nos fornecem indícios das variações nos mecanismos de crescimento nas diferentes direções cristalográficas. A figura 3.14 mostra sucessivas ampliações de uma face (100). Nas condições em que este filme foi sintetizado, (2%vol.CF<sub>4</sub>, 2%vol.CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub>, T<sub>s</sub>=810°C, T<sub>f</sub>=2200°C, Fluxo=6,67x10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>/s) a formação desta face foi favorecida em detrimento das demais.



Figura 3.13 - Correlação entre as diversas faces de um grão de diamante com os planos cristalográficos através da geometria das faces. O filme exibe faces retangulares correspondentes a planos {100} e faces triangulares, correspondendo aos planos {111}.

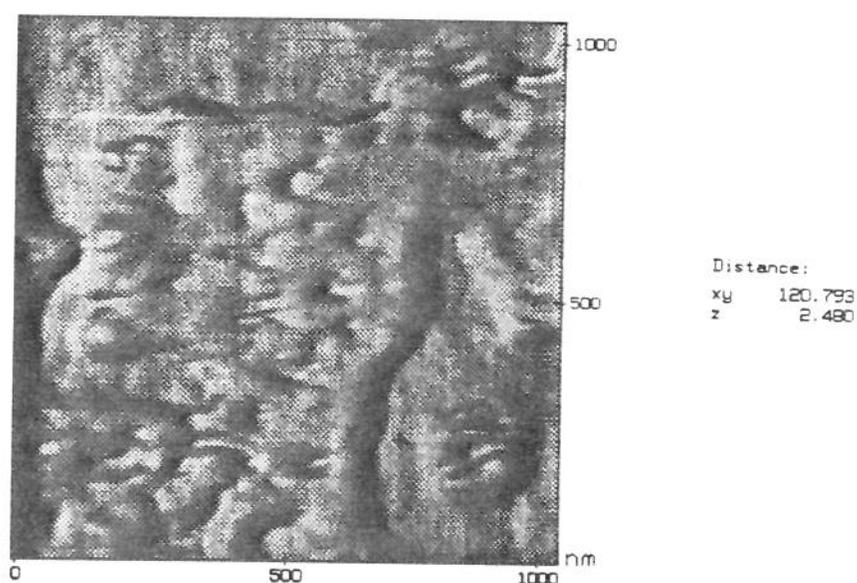
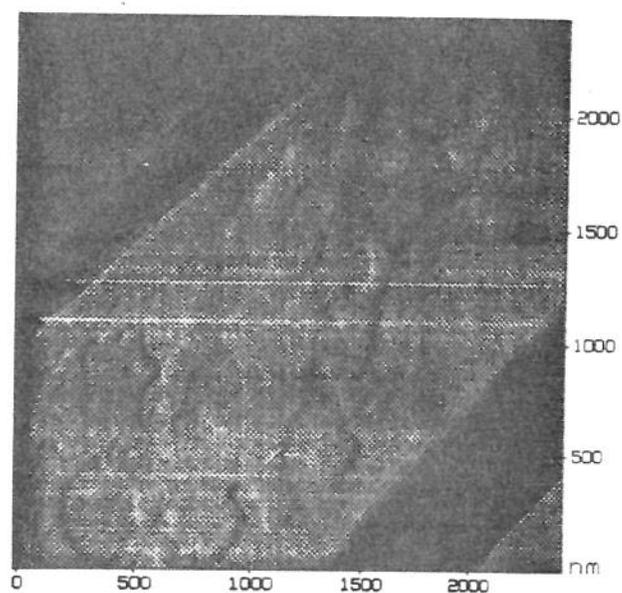


Figura 3.14 - Ampliação de uma face (100) para observação de detalhes morfológicos da superfície através da MFA.

Na figura 3.15 podemos ver a superfície de uma face (111), mostrando inicialmente uma área (6000 nm), sendo magnificada até atingir um varredura de (1000nm) Podemos observar, que o crescimento ocorre através de estriações com algumas poucas monocamadas na superfície. Podemos constatar ainda, que a formação de núcleos sobre a face [111] concorre com o crescimento por estriações. O crescimento destes núcleos provavelmente resultará no

multifacetamento do cristal. Esta imagem mostra claramente o fenômeno observado por Hirabayashi et al. [32] (surgimento de núcleos nas faces  $\{111\}$ , a partir de uma dimensão crítica da face da ordem de centenas de nanômetros), que concilia suas ideias com o modelo de crescimento proposto por P.Deak et al.[34].

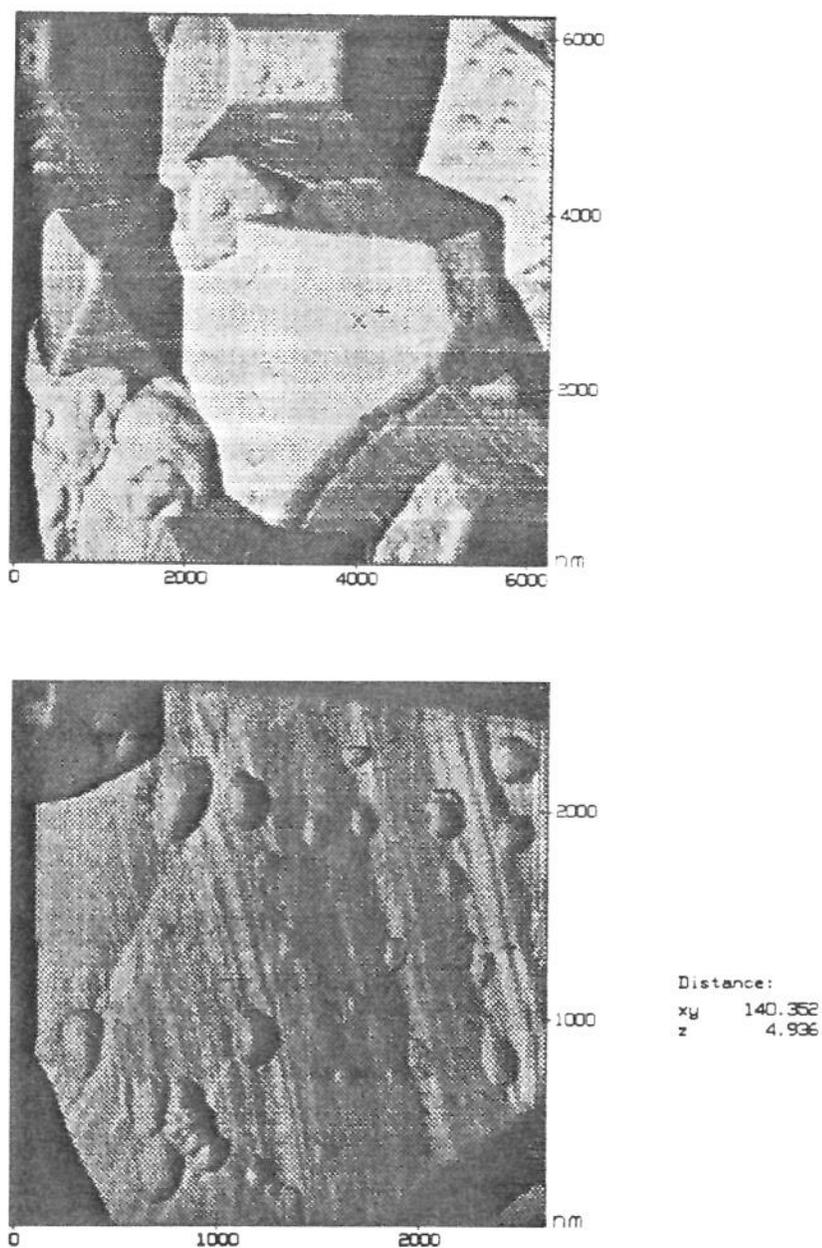


Figura 3.15 - Magnificação progressiva da superfície de uma face  $[111]$  do diamante até a observação de estrias paralelas com dimensões de algumas dezenas de ângstrons. Esquema conciliando a imagem com um dos modelos de crescimentos propostos para esta direção cristalográfica.

### 3.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- D.G.Goodwin - An Overview of Diamond Growth Chemistry. Documento interno do Caltech.
- 2- S.J.Harris, A.M.Weiner e T.A.Perry - Measurements of Stable Species Present During Filament-Assisted Diamond Growth, Applied Physics Letters vol.53, no.17, págs.1605-1609 (1988).
- 3- D.V.Goodwin e G.G.Gavillet - Numerical Modeling of Filament Assisted Diamond Growth Environment . Journal of Applied Physics vol.68, no.12, págs.6393-6400 (1990).
- 4- C.J.Chu, R.H.Hauge, J.L. Margrave e M.P.D'Evelyn - Growth Kinetics of (100),(110) and (111) Homoepitaxial Diamond Films, Applied Physics Letters vol.61, no. págs.1393-1396 (1992).
- 5- Y.L.Yang, L.M.Struck, L.F.Sutcu e M.P.D'Evelyn - Chemistry of Hydrogen on Diamond (110). Thin Solid Films
- 6- Irving Langmuir - The Dissociation of Hydrogen into Atoms. Journal of American Chemical Society, vol.34, págs.860-877 (1912).
- 7- S Okoli, R.Haubner e B.Lux - Influence of the Filament Material in Low Pressure HFCVD Diamond Deposition. Journal of Physique IV, Colloque C2, Suppl. au Journal de Physique II, vol.1, págs.C2/923 - C2/930 (1991).
- 8- C.J.Chu, M.P.D'Evelyn, R.H.Huge, J.L.Margrave - Mechanism of Diamond Growth by Chemical Vapor Deposition on Diamond (100), (111), (110) Surfaces:Carbon-13 Studies. Journal of Applied Physics, vol.70, no.3, págs.1695-1705 (1991).
- 9- C.J.Chu, M.P.D'Evelyn, R.H.Huge, J.L.Margrave - Mechanism of Diamond Growth by Chemical Vapor Deposition Carbon 13 Studies. Journal of Applied Physics, vol.71, no.3, págs.1528-1530 (1992).
- 10- Y.Matsui e M.Sahara - Chemical Kinetic Analysis on the Growth Mechanism of Diamondlike From a CH OH-H Mixture. Japanese Journal of Applied Physics, vol.6, no.28, págs.1023-1029 (1989).

- 11- J.C.Angus e C.C.Hayman - Low Pressure Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases. *Science*, vol.241, págs.913-921, (1988).
- 12- B.Singh, Y.Arie, A.W.Levine e O.R.Mesker- Effects of Filament and Reactor Wall Materials in Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Synthesis of Diamond. *Applied Physics Letters*, vol.52, no.6, págs.451-452 (1988).
- 13- M.Frenklach - The Role of Hydrogen in Vapor Deposition of Diamond, *Journal of Applied Physics*, vol.65, no.12, págs.5142-5149 (1989).
- 14- W.A.Yarbrough e R.Messier- Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond. *Science* vol.247, págs.688-696 (1989).
- 15- S.J.Harris e A.M.Weiner - Diamond Growth Rates vs.Acetylene Concentrations. *Thin Solid Films* vol.212, págs.201-205, (1992).
- 16- D.G.Goodwin - Simulations of High Rate Diamond Synthesis Mathil as Growth Species. *Applied Physics Letters* no.59, vol.3, págs.277-279, (1991).
- 17- S.J.Harris e D.N.Belton - Diamond Growth on a (100) Type Step. *Thin Solid Films* vol.212, págs.193-200 (1992).
- 18- J.W.Kim, Y.J.Baik, K.Y.Eum, D.N.Yoon - Thermodynamic and Experimental Study of Diamond Deposition From a CH - H Gas Mixture. *Thin Solid Films* vol.212, págs.104-111 (1992).
- 19- S.I.Shah e M.M. Waite - Effect of Oxygen on the Nucleation and Growth of Diamond Thin Films. *Applied Physics Letters* vol.61, no.26, págs.3113-3115 (1992).
- 20- V.J.T.Airoldi, C.R.Rodrigues, M.Fukui e V. Baranauskas,- Characterization of Diamond Films Deposited by Hot-Filament CVD Using CF as Doping Gas by Raman Spectroscopy, FTIR Spectroscopy, and Atomic Force Microscopy. *SPIE Vol.1759, Diamond Optics V*, págs.87-93 (1992).

- 21- W.Zhu, B.R.Stoner, B.E.Williams e J.T.Glass- Growth and Characterization of Diamond Films on Nondiamond Substrates for Electronic Application. Proceedings of the IEEE vol.79, no.5, pp.621-646 (1991).
- 22- S.J.Harris - Gas-Phase Kinetics During Diamond Growth: CH as-Growth Species. Journal of Applied Physics vol.65, no.8, págs.3044-3048 (1989).
- 23- P.E.Pehrson e J.Glesener, A.Morraha - Chemical Vapor Deposition Diamond Nucleation Induced by sp Carbon on Unscratched Silicon. Thin Solid Films vol.212, págs.81-90 (1992).
- 24- J.Wei, J.M.Chang e Y. Tzeng - Deposition of Diamond Films with Controlled Nucleation and Growth Using Hot Filament C.V.D. Thin Solid Films, vol.212, págs.91-95 (1992).
- 25- W.Wagner, F.Rauch, R.Haubner e B.Lux - Analysis of Hydrogen in Low Pressure Diamond Layers. Thin Solid Films vol.207, págs.24-28 (1992).
- 26- I.Sunagawa - Growth and Morphology of Diamond Crystals Under Stable and Metastable Conditions. Journal of Crystal Growth vol.99, págs.1156-1161 (1990).
- 27- Y.Shu-Cheng, C.Hon-Sho, G. Fon-Shu - Effects of Substrate Pretreatment on the Growth of Diamond Films with C.V.D. Method. Journal of Crystal Growth vol.99, págs.1196-1200 (1990).
- 28- G.Amaratunga, A.Putnis, K.Clay e W.Milne - Crystalline Diamond Growth in Thin Films Deposited From a CH Ar RF Plasma. Applied Physics Letters vol.55, no.7, págs.634-635 (1989).
- 29- P.R.Buerki e S.Leutwyler - Homogeneous Nucleation of Diamond Powder by CO -Laser-Driven Gas Phase Reactions. Journal of Applied Physics vol.69, no.6, págs.3739-3744 (1991).
- 30- T.DebRoy, K.Tankala, W.A.Yarbrough e R.Messier - Role of the Heat Transfer and Fluid Flow in the Chemical Vapor Deposition of Diamond. Journal of Applied Physics vol.68, no.5, págs.2424-2432 (1990).
- 31- P.N.Barnes, R.L.C.Wu - Nucleation Enhancement of Diamond with Amorphous Films. Applied Physics Letters vol.62, no.1, págs.37-39 (1993).

- 32- K.Hirabayashi e N.I.Kurihara - Growth Mode of {111} Surfaces of Diamond Crystals Synthesised by Hot-Filament CVD Method - Japanese Journal of Applied Physics vol.29, no.10, pp.L1862-L1825 (1990).
- 33- P.A.Dennig, H.Shiomi, D.A.Stevenson e N.M. Johnson - Influence of Substrate Treatments on Diamonds Thin Films Nucleation. Thin Solid Films vol.212, págs.63-67 (1992).
- 34- P. Deák, J.Giber e H.Oechsner - Mechanism of Diamond Growth in the Presence of Atomic Hydrogen. Surface Science vol.250, págs.287-290 (1991).
- 35- S.J.Harris - Mechanism for Diamond Growth from Methyl Radicals. Applied Physics Letters vol.56, no.23, págs.2296-2300 (1990).
- 36- D.W.Kweon e J.Y.Lee - The Interface Morphology of Diamond film Grown on Si. Journal of Applied Physics vol.68, no.8, págs.4272-4275 (1990).
- 37- Y.Goto, K.Kurihara, Y.Sawamoto e T.Kitakohji - Transmission Electron Microscopy Study of Chemical-Vapor-Deposited Diamond by a Side View Method. Applied Physics Letters vol.60, no.2, págs.172-173 (1992).
- 38- A.A.Morrish e P.E.Pehrsson - Effects of Surface Pretreatments on Nucleation and Growth of Diamond Films on a Variety of Substrates. Applied Physics Letters vol.59, no.4, págs.417-419 (1991).
- 39- L.F.Sutcu, C.J.Chu, M.S.Thompson, R.H.Hauge, J.L.Margrave e M.P.D'Evelyn - Atomic Force Microscopy of (100),(110), and (111) Homoepitaxial Diamond Films. Journal of Applied Physics vol.71, no.12, págs.5930-5939 (1992).
- 40- K.V.Ravi e J.J.Grahan - Atomic Force Microscopy of a Low Pressure Synthesized Diamond. Artigo Submetido à revista Science

**CAPÍTULO 4**  
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE**  
**DIAMANTE SEMICONDUTOR**

## CAPÍTULO 4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE SEMICONDUTOR

### 4.1 INTRODUÇÃO

Semicondutores são materiais que possuem uma condutividade elétrica situada em um valor intermediário entre dois extremos, a baixa condutividade dos materiais dielétricos e a alta condutividade dos condutores. Caracteristicamente, para a maioria das aplicações, os semicondutores são maus condutores de corrente elétrica em sua forma pura, a qual chamamos semicondutor intrínseco. Porém, estes materiais podem se tornar bons condutores se determinados elementos químicos (dopantes) lhes forem adicionados de modo controlado, tornando-o um semicondutor extrínseco [1].

A importância dos semicondutores deve-se, principalmente, à sua utilização como material básico na fabricação de dispositivos eletrônicos de estado sólido. Diversos são os materiais semicondutores utilizados para esta finalidade, entre os quais o silício é o mais amplamente empregado. Dos materiais semicondutores, apenas três são homopolares (compostos de um único elemento químico): o silício, o germânio e o carbono (diamante). Até o presente momento pouco explorado pela indústria da eletrônica, por sua escassez natural e pela dificuldade de obtenção por meios artificiais (com qualidade suficiente para esta aplicação), o diamante pode tornar-se um semicondutor de grande utilidade para a humanidade. Mas antes disto, existem algumas dificuldades a serem transpostas. O diamante sintetizado atualmente, seja por baixas ou por altas pressões, é inadequado para a construção de dispositivos eletrônicos (salvo alguns sensores). As principais causas disto são:

- a dificuldade na obtenção de diamante monocristalino de boa qualidade por métodos industrialmente acessíveis [2]

- Dificuldade da obtenção de placas de diamante com áreas razoáveis (alguns centímetros de diâmetro), e que apresentem homogeneidade de propriedades ao longo desta área [3];
- Dificuldade na determinação dos dopantes adequados, principalmente para obtenção de diamantes tipo n [4].

Apesar destas dificuldades, a pesquisa de dispositivos semicondutores, mesmo a partir de filmes policristalinos, é muito importante para a caracterização do material e compreensão do processo de dopagem.

Três métodos de dopagem têm sido utilizados no diamante [4]: 1) A implantação iônica, 2) a difusão térmica, 3) A incorporação de impurezas concomitante ao crescimento do filme. Cada método possui suas características, vantagens e desvantagens. A escolha do elemento é o fator preponderante na escolha do elemento dopante a ser utilizado, visto que cada elemento introduz suas próprias características em cada processo de dopagem, e adicionalmente alguns dopantes são compatíveis a um ou outro processo.

## 4.2 O DIAMANTE EXTRÍNSECO

Assim como os outros semicondutores, o diamante intrínseco apresenta uma banda de valência repleta de elétrons e uma banda de condução completamente vazia no zero absoluto de temperatura. Nesta condição, o diamante é um material isolante. Na temperatura ambiente o diamante continua sendo um material isolante, muito embora sua resistividade apresente uma queda bastante acentuada em resposta a aumentos de temperatura. Isto se deve ao fato de que a banda proibida do diamante é bem superior às do silício e do germânio, que permitem um número razoável de elétrons com energia que possam atingir a banda de condução na temperatura ambiente. O que confere a estes materiais uma resistividade ordens de grandeza mais baixa.

A mudança resultante da dopagem do material é a presença de elétrons livres na banda de condução, provenientes dos átomos da impureza ou a adição de vacâncias na banda de valência, resultantes de orbitais vazios nas ligações covalentes. Vacâncias estas, que atuarão como portadores

positivos de corrente. No primeiro caso, obtém-se um semicondutor tipo n e no segundo, um semicondutor tipo p. O efeito da adição de impurezas sobre um semicondutor intrínseco é ilustrado na figura 4.1.

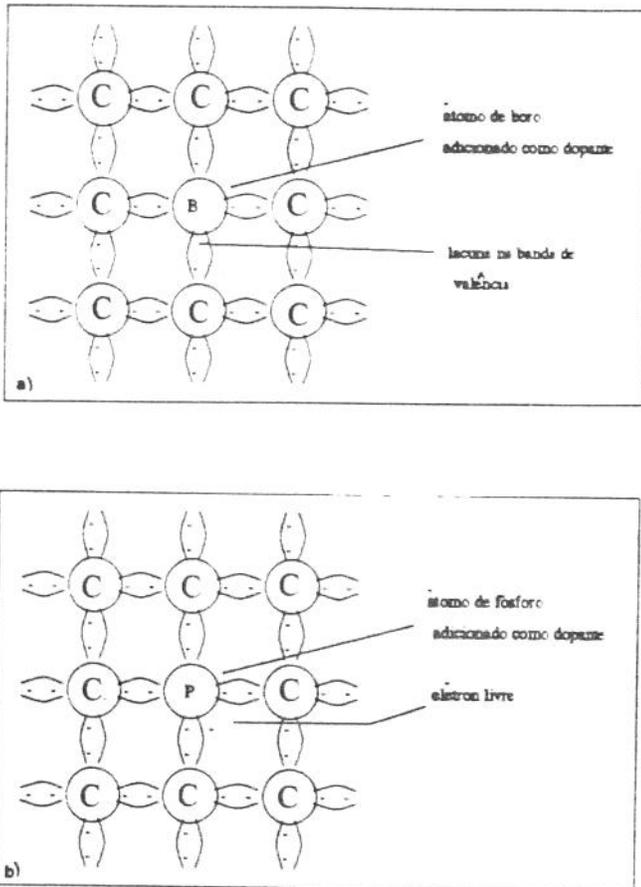


Figura 4.1 - Efeito da adição de impurezas em um semicondutor intrínseco. a) Adição de um átomo com 3 elétrons de valência, resultando uma lacuna em uma ligação, o que torna o semicondutor tipo p; b) adição de um átomo com 5 elétrons na última camada, fazendo com que sobre um elétron na banda de condução, o que torna um semicondutor tipo n.

O tipo de dopagem ilustrado pela figura acima, é chamada substitucional, ou seja, a impureza ocupa uma posição equivalente a um átomo de carbono dentro da rede. Outro tipo de dopagem, também utilizada, coloca átomos de impurezas nos espaços vazios da rede, e neste caso ela é dita intersticial.

Apesar do sucesso na obtenção de alguns dispositivos eletrônicos de diamante semicondutor, persiste um longo caminho até o alcance de uma qualidade adequada para sua aplicação prática. Além do problema da obtenção de substratos de diamante monocristalinos, existe um outro entrave ao desenvolvimento da tecnologia que é o processo de dopagem. A alta energia da rede cristalina e o espaço reduzido em seu interior limitam o número de candidatos a dopantes, capazes de imprimir ao diamante uma boa condutividade à temperatura ambiente. Além disto não há um consenso em torno dos elementos, que seriam mais adequados como dopantes [4].

Outra questão que persiste é a do método de dopagem do diamante. As técnicas empregáveis para isto são: A dopagem por difusão térmica, a dopagem concomitante ao crescimento do filme e a implantação iônica. Cada método apresenta vantagens e desvantagens e tem suas características fortemente dependentes do elemento químico a ser implantado.

#### 4.2.1 O Diamante Extrínseco Tipo p

O boro é o elemento químico utilizado para tornar o diamante um semicondutor tipo p. Esta dopagem pode ser efetuada tanto em diamantes naturais como nos sintéticos, sejam eles obtidos em altas ou em baixas pressões.

O principal problema da utilização do boro como dopante, é a alta energia de ativação deste elemento quando na rede do diamante, fazendo com que a eficiência na geração de lacunas na banda de valência seja reduzida. A tentativa de solução que vem sendo empregada para isto, é a dopagem conjunta com nitrogênio, um doador de elétrons, cuja função seria aprisionar lacunas, compensando esta baixa eficiência. No entanto, o nitrogênio introduz outro problema, a redução da mobilidade das lacunas e a formação de compostos B-N eletricamente inativos no material, dimi-

nuindo a condutividade e exigindo uma maior concentração de boro. Uma solução parcial encontrada para o problema, seria a introdução de titânio no processo, capaz de reduzir a resistividade em até duas ordens de grandeza [5].

Por outro lado, a dopagem com boro é bastante simples. Os métodos mais compensadores são a difusão térmica e a dopagem junto ao processo de crescimento.

A dopagem por difusão térmica à partir de fontes planares sólidas (muito utilizadas na microeletrônica), foi proposta primeiramente por Tsai et al. [6], e é apontada por aqueles autores como vantajosa sobre as demais, por não contaminar a câmara de crescimento (como na dopagem concomitante ao processo de crescimento), ou necessitar de pré implantação de carbono e requerer a refrigeração do substrato com nitrogênio líquido (como na implantação iônica). Na experiência descrita, substratos de diamante natural sofreram dopagem com boro através de um processamento térmico rápido (Rapid Thermal Processing - RTP), aquecendo-se a fonte de boro (uma bolacha de nitreto de boro, BN), durante 30 segundos a  $1400^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de argônio. Como resultado, ocorreu uma difusão de boro e nitrogênio até uma profundidade de  $500\text{ \AA}$ , proporcionando uma concentração constante em torno de  $10^{18}\text{ cm}^{-3}$  para ambos elementos.

Provavelmente, o melhor resultado obtido na dopagem de diamantes policristalinos com boro foi obtido no Japão. O que os japoneses da universidade de Tokai [7,] propuseram, é uma dopagem durante o processo de crescimento por HFCVD através da introdução de trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) na mistura de álcool metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ), utilizada como fonte de carbono no processo HFCVD. Além de dispensar o emprego de diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) [8], uma substância de alta toxicidade, este método permite um fácil controle sobre a concentração de dopantes, através da simples dosagem de acetona na mistura. Surpreendentemente os filmes obtidos apresentam uma relação linear entre a resistividade e a concentração de boro, podendo atingir valores da ordem de  $10^{-2}\ \Omega\cdot\text{cm}$ , sem a necessidade de compensação com nitrogênio.

#### 4.2.2 O Diamante Extrinseco Tipo n

Das técnicas de dopagem empregadas no diamante, apenas a implantação de íons e a dopagem concomitante ao processo de crescimento têm sido empregadas para a dopagem tipo n do diamante [4]. O porquê disto é a dificuldade de difusão dos dopantes n no diamante. O único elemento que poderia ser empregado nesta técnica, o lítio, apresenta uma difusividade excessiva, o que torna-o instável nas altas temperaturas. Aliás a dificuldade em torno da dopagem n do diamante, não se limita ao método, ainda não se tem uma avaliação conclusiva sobre o melhor elemento dopante [4]. O fósforo como uma impureza substitucional, tem sido empregado e permanece estável mesmo em temperaturas elevadas. O sódio, um doador intersticial, parece ser mais adequado para implantação iônica.

Um método similar àquele utilizado na dopagem com boro, foi proposto por Okano et al [9,10,11], desta vez empregando pentaóxido de fósforo adicionado à mistura metanol - acetona utilizada como fonte de carbono no crescimento de diamantes em HFCVD. Apesar da simplicidade do método, os resultados não são tão animadores quanto aos alcançados com o boro, na dopagem p. A resistividade mínima obtida para estes filmes fica 4 ordens de grandeza abaixo daqueles dopados com boro, apresentando uma fraca relação entre o aumento da dopagem e da condutividade. Contudo a simples obtenção de filmes de diamante por um método acessível, já representa um considerável avanço no estudo das junções p-n no diamante.

Com a técnica de implantação de íons, pode-se colocar praticamente qualquer átomo na rede do diamante. Com isto, o efeito da dopagem com diferentes elementos pode ser estudada.

Os elementos mais utilizados para dopagem tipo n através de implantação iônica, são: sódio, lítio e fósforo. Um dos maiores problemas da implantação no diamante, a danificação da rede e a conseqüente grafitação da superfície nos pontos danificados, pode ser evitada se a implantação for executada em altas temperaturas do substrato (1000 °C). Este procedimento evita a necessidade de um recozimento após a implantação [12].

### 4.3 OBTENÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE TIPO P ATRAVÉS DE DOPAGEM DURANTE O CRESCIMENTO UTILIZANDO FONTE SÓLIDA

O surgimento de fontes dopantes de estado sólido utilizando materiais de baixa toxicidade, representou um considerável avanço para indústria eletrônica. Normalmente utilizados na dopagem do silício pelo método da difusão térmica, estas fontes conseguem aliar baixos custos, excelente uniformidade e baixa toxicidade, aparecendo como uma boa opção ao complicado processo da implantação de íons [13].

Atraídos por estas vantagens, efetuamos uma primeira tentativa de obtenção de filmes de diamante semicondutor tipo p, dopado com boro. O processo de dopagem ocorreu concomitantemente ao processo de crescimento do filme, com a colocação de um pedaço da lâmina dopante dentro da câmara de CVD. O boro volatiliza de acordo com a temperatura da lâmina e se mistura à fase gasosa, esperando-se assim, que seja incorporado aos cristais de diamante à medida que ocorre a nucleação e crescimento dos mesmos. Neste experimento inicial, duas amostras de filmes foram sintetizadas em condições semelhantes, para verificarmos o comportamento do filme crescido em relação à posição do dopante no interior da câmara. A figura 4.1 mostra o esquema utilizado neste experimento. A câmara utilizada para a deposição, consiste de um tubo de quartzo com 60 mm de diâmetro e 260 mm de extensão com a entrada de gases na parte superior do tubo através de um tubo que conduz o gás até as proximidades do filamento. Logo abaixo, um filamento de tungstênio promove a dissociação dos gases, aquecimento do substrato e da fonte dopante, posicionados 6 mm abaixo do filamento. A mistura gasosa empregada, é composta de  $\text{CH}_4$  (0,6% vol),  $\text{CF}_4$  (0,4%vol) e  $\text{H}_2$  (99% vol), fluindo a uma taxa de  $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  para o interior da câmara, mantida a uma pressão de 10 kPa. O filamento é mantido a uma temperatura em torno de 2200 °C, o que é capaz de aquecer o substrato de silício a 700 °C.

No primeiro experimento, a fonte dopante (uma lâmina de nitreto de boro da Carborundum (BN-975 - características na reprodução do catálogo no apêndice b), com uma área aproximada de 1 cm, foi colocada ao lado do substrato de silício, podendo-se estimar a mesma

temperatura para ambos. Antes do processo, procedemos uma secagem do BN-975, aquecendo-o lentamente até 700°C em vácuo e mantendo esta temperatura durante 20 minutos. Em seguida, colocamos o substrato na câmara para iniciar o processo de crescimento. Na primeira tentativa ocorreu a ruptura da lâmina de BN devido a um choque térmico. Para resolver o problema, o filamento foi aquecido lentamente até a temperatura nominal do experimento.

No segundo experimento, uma porção de BN-975, com dimensões iguais às utilizadas no primeiro caso, foi colocada a uma distância de 1 cm do filamento e a uma distância aproximada de 1,16 cm do substrato (indicado como ponto b, na figura 4.2). Esperamos com isto, que a concentração de boro no filme seja inferior à do primeiro, principalmente em função da menor temperatura na fonte dopante.

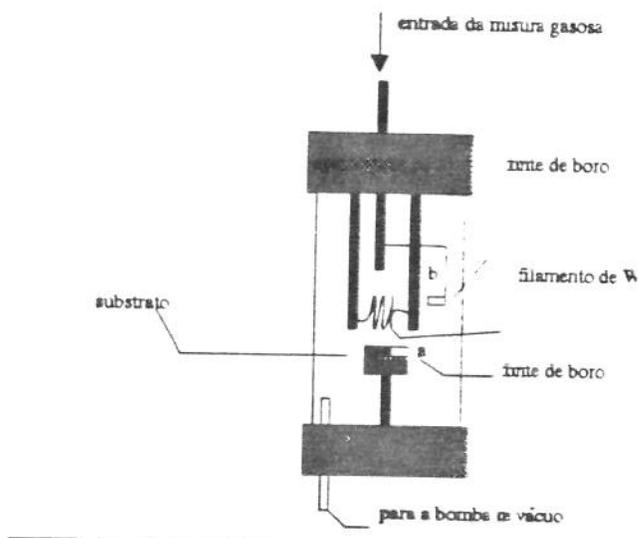


Figura 4.2 - Montagem utilizada na obtenção de filmes de carbono tipo diamante semicondutores dopados com boro.

#### 4.3.1 Análise dos filmes dopados

A confirmação da semicondutividade dos filmes pode ser efetuada através de uma simples medição da resistência da amostra como função da temperatura. Os semicondutores apresentam uma variação negativa da resistividade em relação à temperatura, ao contrário dos condutores

metálicos, cuja resistividade aumenta com a temperatura. Fisicamente, esta diferença é consequência da distribuição das bandas de energia nos materiais. Enquanto nos semicondutores existe uma banda proibida de energia, exigindo que os elétrons adquiram energia para passar para a banda de condução (através da absorção de calor, por exemplo), nos condutores esta banda proibida inexistente, e os aumentos de temperatura implicam na diminuição do livre caminho médio dos portadores de corrente sem promover um aumento de seu número. A figura 4.3 mostra uma comparação do comportamento da resistência das duas amostras como função inversa da temperatura ( $1/kT$ ). Dos dados obtidos nestas medidas podemos calcular ainda, a energia de ativação dos portadores de corrente no diamante, representada pela inclinação média desta curva [14]. O comportamento da resistividade de um semicondutor em função da temperatura é dada por:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_g/2kT) \quad (4.1)$$

ENERGIA DE ATIVACAO DE PORTADORES

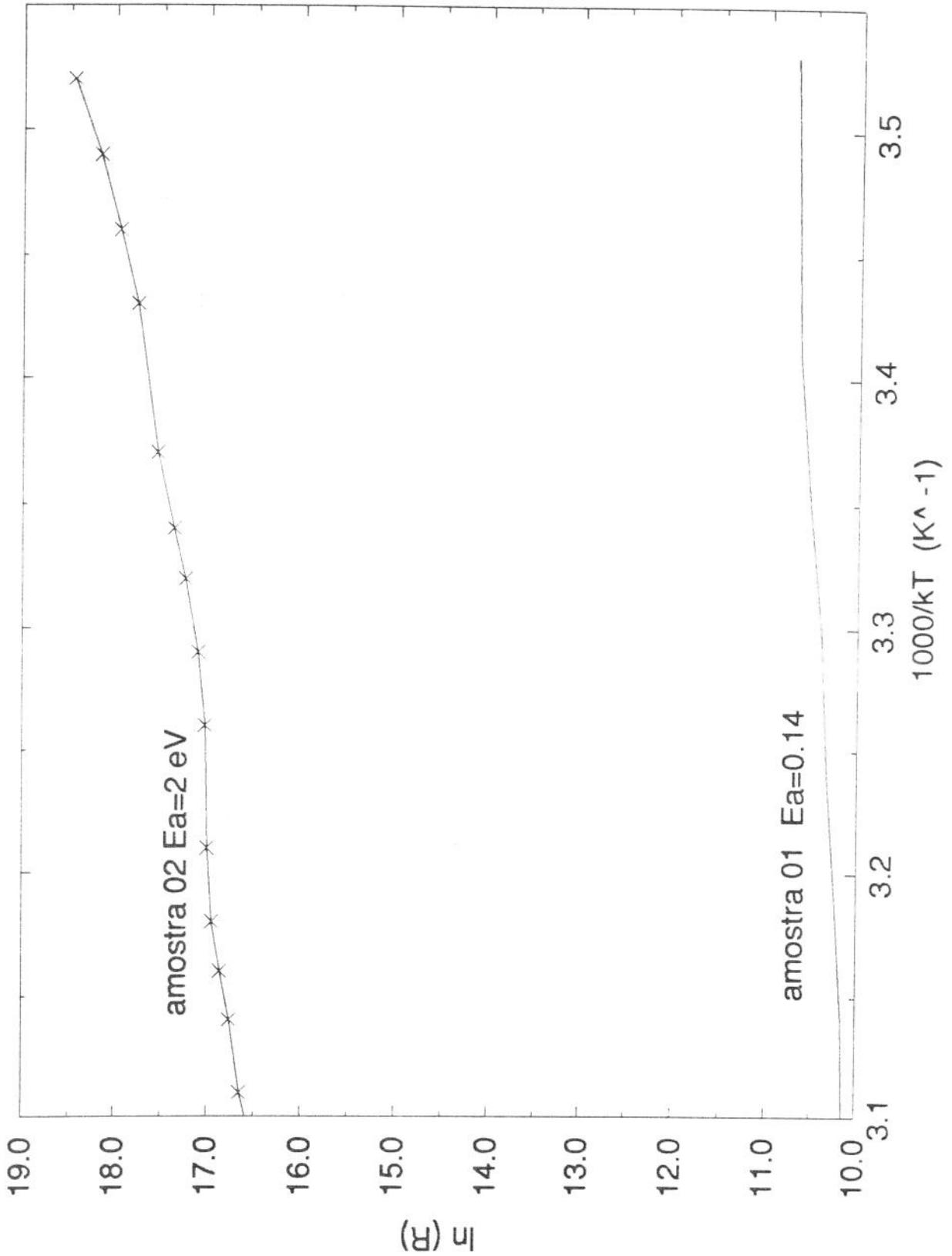


Figura 4.2 - Variação da resistência medida nas amostras 01 e 02 a) em função da temperatura, indicando tratar-se de um filme semiconductor b) em função do inverso da temperatura ( $\ln R \times 1/KT$ ), permitindo a determinação da energia de ativação dos portadores no material.

Morfologicamente, ambos filmes não apresentam aspecto cristalino. As micrografias obtidas por MTE (figura 4.4) para o filme 01 e por MFA para o filme 02 denotam o provável caráter de estrutura amorfa para o material, guardando semelhança com filmes de carbono tipo diamante publicados na literatura. A utilização de técnicas diferentes para as amostras, deveu-se ao fato de que a amostra 02 possui resistividade elevada demais para permitir a utilização do MTE. Apesar da pouca diferença das duas técnicas para caracterização da morfologia dos filmes, esta dificuldade que aparece no filme 02 em relação à MTE deixa uma lacuna na caracterização elétrica que permitiria a comparação do nível de dopagem das duas amostras.

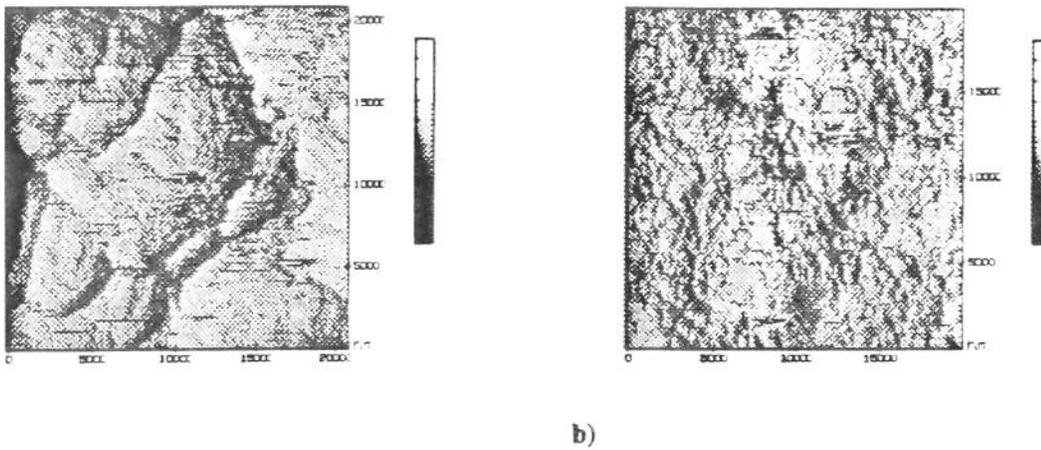


Figura 4.4 - Morfologia dos filmes de carbono tipo diamante a) 01 obtido através da MTE e b) filme 02 obtido po MFA.

A análise Raman parece confirmar as observações feitas com base na MTE. O espectro obtido (figura 4.5) exibe características intermediárias entre o diamante e o carbono tipo diamante. Duas bandas, uma entre  $1300$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  e outra em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , denotam um alto grau de grafitação da amostra [15]. Tais características podem ser associadas aos materiais compostos de microcristais de diamantes com fases grafíticas (material amorfo).

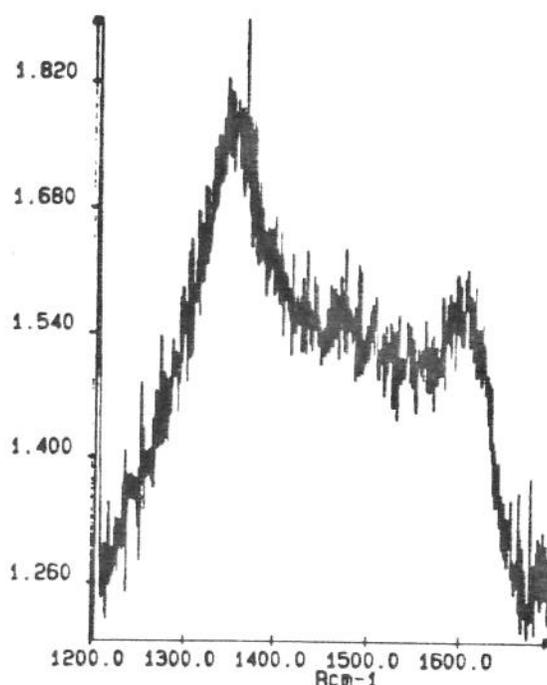


Figura 4.5 - Espectro Raman obtido do filme da amostra 01, exibindo características de carbono tipo diamante.

Utilizando a MTE no modo espectroscopia podemos obter informações sobre as propriedades eletrônicas do filme sintetizado. Após várias tentativas de caracterização, apenas a amostra 01 apresentou sucesso no tunelamento e permitiu a caracterização. Não obtivemos sucesso na caracterização da amostra 02 por ETE. A causa provável para isto é a combinação da baixa condutividade do filme, com a contaminação da ponta metálica do microscópio. Devido a não uniformidade do filme, a realização de imagens por STM antes de selecionarmos o modo espectroscopia, na busca de uma área apropriada de análise, provoca constantes afundamentos da ponta na amostra contaminando-a (como pudemos constatar após inspeções das pontas em microscopia óptica). Este fato além de distorcer a geometria das pontas, provoca a contaminação das mesmas, problema ao qual o efeito de tunelamento é particularmente sensível [16].

A figura 4.6 apresenta diversas curvas relacionando a corrente entre a ponta e amostra semicondutora (amostra 01). O efeito de tunelamento é basicamente um fenômeno probabilístico.

A probabilidade quântica de transmissão de elétrons  $T$  depende da altura  $E$  e da largura  $W$  da barreira (determinados pelo meio isolante, tensão aplicada e distância ponta-amostra), que é dada pela expressão [16]:

$$T_i = 1 + \left[ \frac{E_0^2 \sinh^2(\chi \cdot W)}{4E(E_0 - E)} \right] \quad (4.2)$$

e

$$\chi = \sqrt{\frac{1}{2m \cdot \left( \frac{E_c - E}{h^2} \right)}} \quad (4.3)$$

sendo  $E$  é a energia do portador de corrente.

Em termos de densidade de corrente, o fenômeno de tunelamento pode ser representado por [17]:

$$J_i = \frac{2m^* \cdot q^3 \cdot \epsilon \cdot V}{4\pi \cdot h^2 \sqrt{E_g}} \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{2m \cdot E_g^3}}{3 \cdot q \cdot \epsilon \cdot h}\right) \quad (4.4)$$

onde:  $\epsilon$  é o campo elétrico na região entre ponta e amostra,  $E_g$  é a banda proibida do semiconductor,  $V$  é a tensão aplicada e  $m^*$  é a massa efetiva dos portadores. Nas curvas apresentadas na figura 4.6, podemos constatar também o efeito da iluminação sobre a ter sido medida, pode-se notar que a luz causa um aumento razoável na corrente, talvez a ponto de justificar um estudo mais detalhado do fenômeno nos próximos trabalhos.

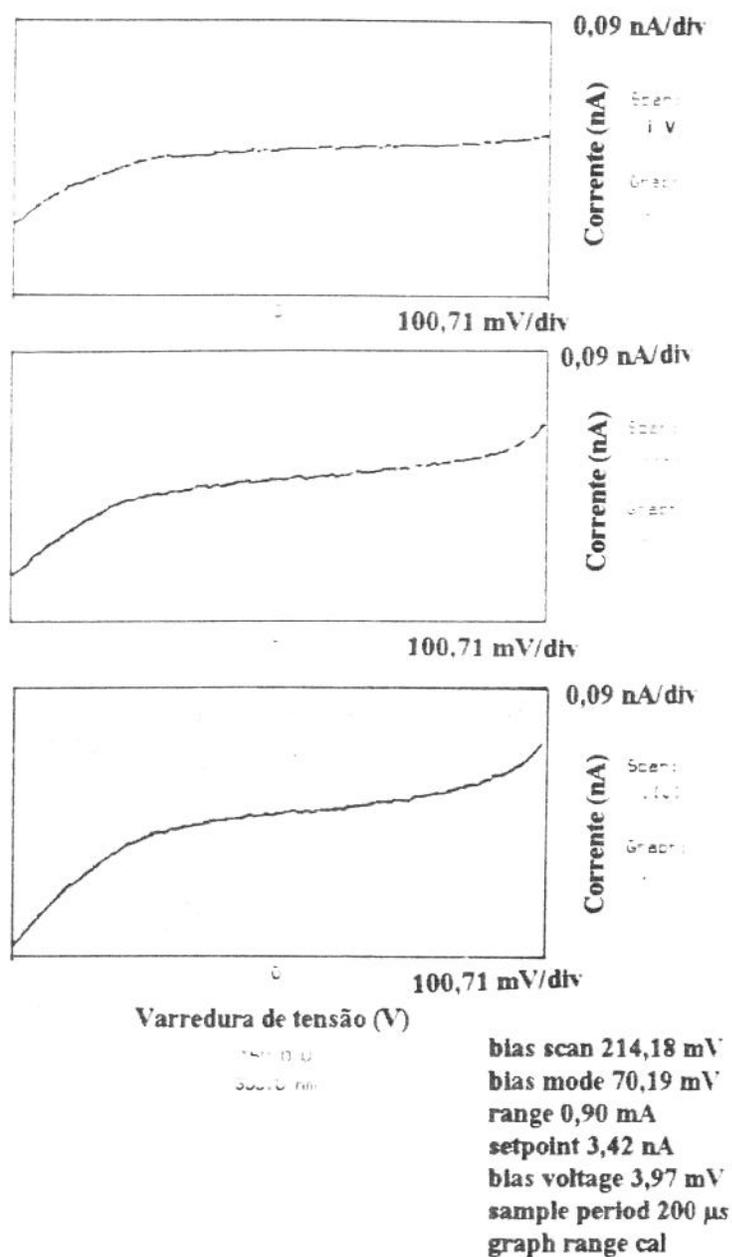


Figura 4.6 - Gráfico da corrente versus voltagem (IxV), obtidas através de ETE na amostra 01.

Além da obtenção das curvas IxV, realizamos medições da condutividade normalizada  $[(dI/dV)/(I/V)]$  através da ETE. Conforme mencionamos no capítulo 2, a variação desta grandeza em função da tensão aplicada entre ponta e amostra é proporcional à densidade de estados no semicondutor [17,18,19]. Na realidade esta medida fornece informações sobre a densidade de estados tanto da ponta como da amostra, conforme mostra a equação 4.4; porém a utilização de um material com uma densidade de estados aproximadamente constante como ponta (condutor) evidencia a variação da densidade de estados na amostra sob análise. Se explicitada em função das densidades de estado dos materiais em questão, a corrente de tunelamento apresentará uma relação do tipo [17]:

$$I \propto \int_E^{E+V} \rho_T(E-V) \cdot \rho_S(r_T, E) dE \quad (4.5)$$

sendo  $\rho_S(E)$  a densidade de estados no material analisado e  $\rho_S(r_T, E)$  a densidade local de estados devida a amostra na posição  $r_T$  correspondente ao centro da ponta. Nos gráficos  $[(dI/dV)/(I/V)]$  apresentados, fica evidenciada a presença de uma banda proibida na amostra. O valor desta banda proibida apresenta pequenas variações em torno de 3,15 eV na região analisada. O desvio do centro da banda proibida em relação ao nível de fermi confirma a dopagem tipo p do material.

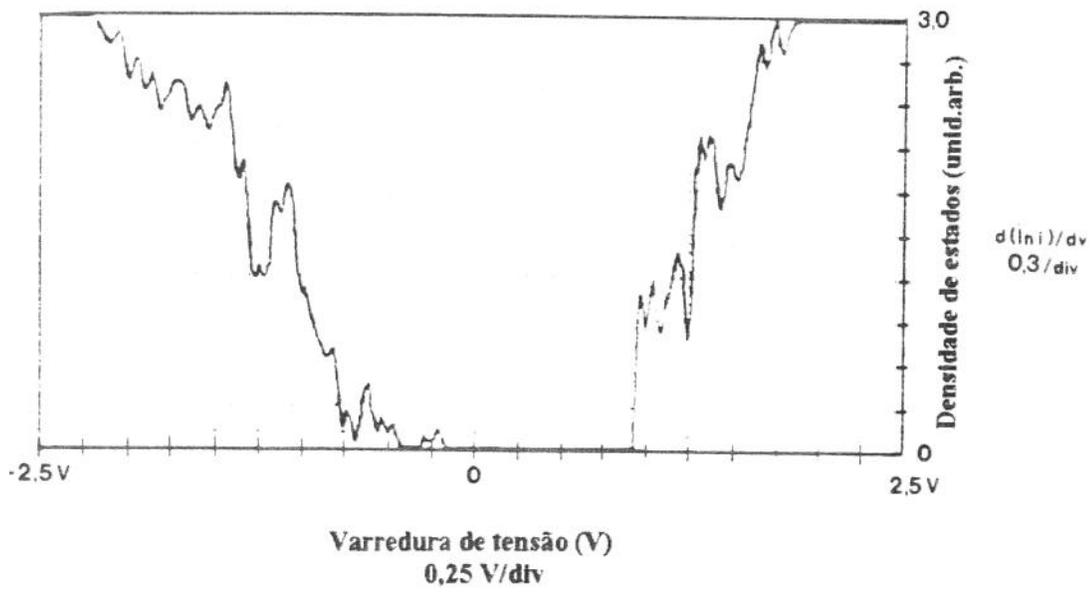
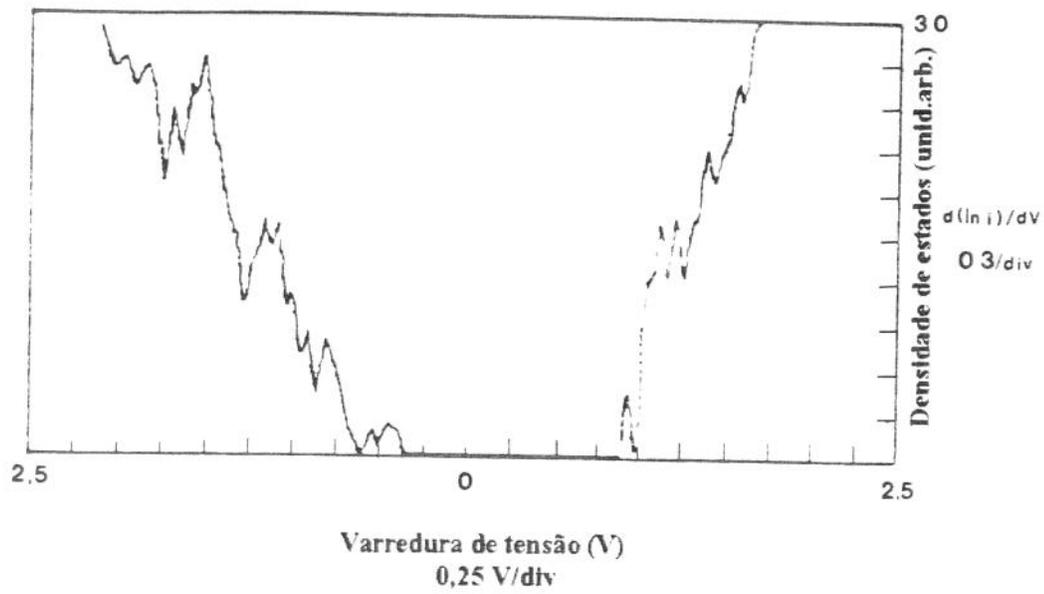


Figura 4.6 - Densidade de estados superficiais da amostra 01 obtida através da ETE.

#### 4.4.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- R.Boylestad e L.Nashelsky - "Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos. Ed.Prentice Hall do Brasil, 3ªed 1984.
- 2- N.Fujimori - "Electrical Applications of CVD Diamonds Films". New Diamond Science and Technology, MRS int.Conf.Proc.págs.901-908 (1992).
- 3- M.W.Geis - "Device Application of Diamonds". Thin Solid Films vol.216, págs.134-136 (1992).
- 4- J.Bernhole, S.A.Kajihara e A.Antonelli - " N-Type Doping and Donor Incorporation in Diamond". New Diamond Science and Technology, MRS int.Conf.Proc.págs.923-928 (1991).
- 5- B.V.Spitsyn, A.E.Alexenko, G.A.Sokolina e V.A.Laptev - "Some Peculiarities of Doping by Boron and Electrical Conductivity of diamond Synthesized under Low and Ultra-High Pressures". New Diamond Science and Technology, MRS int.Conf.Proc.págs.909-916 (1991).
- 6- W.Tsai, M.Delfino,L-Y.Ching, G.Reynolds, D.Hodul e C.B.Cooper. "Boron doping of Diamond Via Solid State Diffusion". New Diamond Science and Technology, MRS int.Conf.Proc.págs.937-941 (1991).
- 7- K.Okano, Y.Akiba, T.Kurosu, M.Iida e T.Nakamura - "Synthesis of B-Doped Diamond Film". Journal of Crystal Growth vol.99, págs.1192-1195 (1990).
- 8- J.Ruan, K.Kobashi e W.J.Choyke - "Effect of Oxigen on Boron Doping in Chemical Vapor Deposition of Diamond as Deduced from Cathodoluminescence Studies". Applied Physics Letters vol.60, no.15, págs.1884-1886 (1992).
- 9- K.Okano, H.Hiyota,T.Iwasaki, Y.Nakamura.Y.Akiba, T.Kurosu, M.Iida e T.Nakamura - "syntehesis of n-Type Semiconducting Diamond Film Using Diphosporus Pentaoxide as the Doping Source". Applied Physics A Vol.51, págs.344-346 (1990).
- 10- K.Okano, H.Hiyota,T.Iwasaki, Y.Nakamura.Y.Akiba, T.Kurosu, M.Iida e T.Nakamura - "Syntehesis of n-Type Semiconductive Diamond Film and Fabrication of a PN Juncion Diode". New Diamond Science and Technology, MRS int.Conf.Proc.págs.917-922 (1991).

- 11- K.Okano, T.Iwasaki, H.Kiyota, T.Korusu, M.Iida - "Characterization of Semiconducting Diamond Film and Its Application to Electronic Devices". Thin Solid Films vol.206, págs.183-187 (1991).
- 12- G.Braunstein e R.Kalish - "Damage and Lattice Location Studies in High-Temperature Ion-Implanted Diamond". Applied Physics Letters vol.38, no.6, págs.416-418 (1981).
- 13- Planar Diffusion Sources- Catálogo de fontes planares para dopagem de semicondutores - Carborundum.
- 14- S.K.Ghandhi - "The Theory and Practice of Microelectronics". Ed.John Willey and Sons, 1968.
- 15- P.Lespade e A.Marchand - "Caracterisation de Materiaux Carbones par Microspectrometrie Raman". Carbon vol.22, no.4/5, págs.375-385 (1984).
- 16- S.Sze - "Physics of Semiconductor Devices". Ed.John Willey and Sons, 1981.
- 17- N.D.Lang - "Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunnelling Microscope". Physical Review B vol.34, no.8, págs.5947-5950 (1986).
- 18- R.M.Feenstra e Joseph A.Strosio - "Tunneling Spectroscopy of the GaAs (110) Surface". Journal of Vacuum Science Technology B vol.5, no.4, págs.923-929 (1987).
- 19-J.M.Perez, C.Lin, W.Rivera, R.C.Hyer, M.Green, S.C.Sharma, D.R.Chopra, e A.R.Chourasia - "Scanning Tunneling Microscopy of the Electronic Structure of Chemical Vapor Deposited Diamond Films". Applied Physics Letters vol.62, no.16, págs.1889-1891 (1993).

## **CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

## **CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Com este trabalho, verificamos, conforme vinha sendo apontado na literatura, que a utilização do diamante na área dos dispositivos semicondutores, apesar de muito promissora, deve passar obrigatoriamente pela melhoria dos filmes. A utilização de filmes de diamante policristalinos na fabricação de dispositivos semicondutores de qualidade, esbarra principalmente na não homogeneidade do material e na presença de fases grafiticas em meio aos cristais de diamante. Tais constatações ressaltam a necessidade de se aperfeiçoar cada vez mais as técnicas de síntese, buscando a compreensão dos processos de nucleação e crescimento dos cristais, bem como a identificação dos parâmetros do processo que exercem influência sobre a qualidade do diamante. Logo em seguida vem o problema da dopagem do diamante. Mostramos que a dopagem tipo p é facilmente obtível e pode ser melhorada. Resta ainda um grande espaço para o desenvolvimento da dopagem tipo n do diamante. A investigação do diamante semicondutor e dos dispositivos eletrônicos construídos com bases neste material, possui grande importância diante das potencialidades que este material representa, e devem ser exploradas intensamente para que alcancem um estágio avançado, caso diamantes com qualidade eletrônica venham a ser obtidos. Nestas pesquisas, técnicas de caracterização relativamente novas, como as microscopias de força atômica e a microscopia de tunelamento de elétrons com suas ferramentas de espectroscopia representam um auxílio considerável.

### **5.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

No decorrer deste trabalho, nos deparamos com um número muito maior de incógnitas do soluções. Apesar de aparentar frustrante, este estágio de desenvolvimento da síntese de diamantes apresenta inúmeros desafios aos pesquisadores da área.

Na área de modelamento, apesar de algumas hipóteses coerentes terem sido elaboradas para o crescimento do diamante nas faces [100] e [111], poucos trabalhos de caracterização, buscando uma confirmação destas hipóteses têm sido elaborados. As técnicas de MFA e MTE é possível um acompanhamento dos diversos estágios de crescimento dos cristais de diamante, incentivando estudo mais detalhado deste fenômeno, inclusive a correlação dos mecanismos de crescimento com os fenômenos das reconstruções superficiais e geminação dos cristais (twinning).

Outro fenômeno muito estudado, mas ainda com muitas incógnitas, é a nucleação do diamante sobre outros substratos (heteroepitaxia). O campo a ser explorado é muito vasto nesta área, pois são muitos os parâmetros que influem na nucleação. Além disto, as aplicações de recobrimento de materiais com diamante, requerem uma investigação contínua da nucleação sobre vários materiais. Para outras aplicações (como a microeletrônica), os estudos da nucleação estão direcionados para a síntese de filmes homogêneos obtidos sobre áreas cada vez maiores.

Para o processo de dopagem do diamante existem diversas soluções a serem estudadas, pois este é um processo em constante evolução na microeletrônica, de onde um vasto conjunto dados pode ser aproveitado. Alguns destes processos de dopagem, como a dopagem durante o processo de crescimento e a difusão térmica, não requerem o emprego de equipamentos sofisticados, podendo ser investigados sem maiores dificuldades. Para a caracterização do processo de dopagem, a MTE pode ser utilizada no modo espectroscopia, proporcionando um estudo das propriedades elétricas do material. A utilização desta técnica em conjunto com equipamentos de caracterização óptica pode permitir a avaliação das características do diamante na construção de fotodetetores ou diodos emissores de luz.

Em suma, o corrente status da pesquisa da síntese e aplicação de filmes de diamantes a nível mundial apresenta diversos degraus a serem galgados. Neste contexto Nossos grupos de pesquisa têm desempenhado um importante papel, possibilitando ao nosso país a utilização desta tecnologia nos mesmos níveis dos países desenvolvidos num futuro próximo, ao contrário do que ocorreu com outras tecnologias, bastando para isto a continuidade do trabalho e o empenho nestes estudos.

**APÊNDICE**  
**ESPECIFICAÇÃO DOS DOPANTES**

The Carborundum Company  
 Semiconductor Products  
 P.O. Box 339  
 Niagara Falls, New York 14302  
 Telephone 716/278-3954  
 Telex: 91-555 (CARBO GLO NGF)

A Sohio Company

# Transtar™ Boron Nitride Low Temperature Planar Diffusion Source (Grade BN-975)

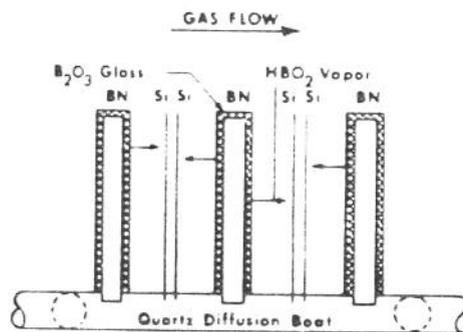
Transtar BN-975 boron nitride is a boron source material in wafer form. The number designation, BN-975, indicates the upper recommended temperature use of the material.

Source wafers are utilized to achieve uniform diffusion or deposition (predeposition) of boron for both small and large diameter silicon wafers. A typical stacking arrangement is shown in Figure 1, which shows that for the source wafer and the Si wafer there is a one-to-one correspondence of dopant and surface. In a carrier gas system such as  $BBr_3$ ,  $BCl_3$  or  $B_2H_6$ , where the source is external to the furnace, the control of the deposition (predeposition) process is highly dependent on flow rates, furnace geometry, tube preparation and source flow rate to oxygen flow rate ratio. The pds® system using planar diffusion sources simplifies the mechanics significantly. There is a 1:1 correspondence on the Si wafer to a boron glass source. This results in both run-to-run and wafer-to-wafer uniformity for large production runs, which is not achievable for carrier gas systems. Use of Transtar wafers enables you to go from 1" to 125mm or larger diameter wafers with little or no change in your diffusion process. Carborundum offers technical guidance based on 15 years of experience in diffusion technology.

### Use:

Correct use of Transtar boron nitride wafers depends on various procedures, all geared towards the process technology typically employed by the semiconductor industry. These procedures are cleaning, activation (oxidation), and stabilization. It should be pointed out that because processes vary for product lines, the guidelines provided may require adjustment for specific applications. Table 1 shows the recommended cleaning process for Transtar BN-975 wafers. A discretionary surface cleaning procedure is given in steps 1-5.

Figure 1 Stacking Arrangement



BN-975 is composed of boron nitride, and to a lesser extent boric oxide,  $B_2O_3$  (5-8%).  $B_2O_3$  acts as a binder to hold the boron nitride platelets together. Any cleaning process in which the  $B_2O_3$  binder is removed into solution will degrade the structural integrity of the wafer. Thus, any high temperature long term boiling in nitric acid, hydrogen peroxide, water solutions, or methanol should be avoided. In most cases a simple drying process to remove water vapor which may have been absorbed by the  $B_2O_3$  binder is all that is needed. The recommended drying temperature should be in the range of 350 to 400°C in a dry nitrogen ambient.

After a suitable cleaning process, Transtar BN-975 wafers are oxidized at appropriate furnace temperatures. Steps 7-9 cover activation. The function of the oxidation process is to grow a thin layer of  $B_2O_3$  glass on the surface of the boron nitride wafer. This will act as the dopant source during subsequent deposition (predeposition) processes. The impor-

(Continued on back)

Table 1 Wafer Preparation BN-975

### Cleaning

1) Degrease .....	1-1-1 Trichlorethane 5 min.
2) Solvent Rinse .....	Acetone 2 min.
3) Water Rinse .....	DI $H_2O$ 5 min. max.
4) Acid Clean .....	Concentrated HF/1 min.
5) Water Rinse .....	DI $H_2O$ 5 min. max.
6) Dry .....	350-400°C/Dry $N_2$ /1 hr. min.

### Activation

1) Oxidize .....	900-950°C/Dry $O_2$ /30 min. max.
2) Stabilize .....	At Use Temp./Dry $N_2$ /30 min. min.

### Storage

1) Tube or Spec. Oven .....	350-400°C/Dry $N_2$ , or
2) Lab Oven* .....	100-250°C/Dry $N_2$ , or
3) Dry Box* .....	Room Temp./Dry $N_2$

\*Note: Requires daily bake-out at diffusion temp dry  $N_2$  30 minutes

The information, recommendations, and opinions set forth herein are offered solely for your consideration, inquiry and verification and are not, in part or total, to be construed as constituting a warranty or representation for which we assume legal responsibility. Nothing contained herein is to be interpreted as authorization to practice a patented invention without a license.

CARBORUNDUM

