

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

Contribuição para a síntese de diamante com dopagens de boro, nitrogênio ou enxofre

Autor: Washington Luiz Alves Corrêa

Orientador: Prof. Dr. Vítor Baranauskas

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica. Área de concentração: **Engenharia de Eletrônica e Comunicações**.

Banca Examinadora

João Roberto Moro, Dr. PPGSSECM/USF
Maurício Ribeiro Baldan, Dr. LAS/INPE
Ioshiaki Doi, Dr. DMCSI/FEEC/Unicamp
Alfredo Carlos Peterlevitz, Dr. DSIF/FEEC/Unicamp
Helder José Ceragioli, Dr. DSIF/FEEC/Unicamp

Campinas, SP
Agosto/2004

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

C817c Corrêa, Washington Luiz Alves
 Contribuição para a síntese de diamante com dopagem
 de boro, nitrogênio ou enxofre / Washington Luiz Alves
 Corrêa. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

 Orientador: Vítor Baranauskas
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
 Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

 1. Diamante artificial. 2. Semicondutores - Dopagem. 3.
 Filmes finos de diamantes. 4. Filmes finos – Propriedades
 elétricas. I. Baranauskas, Vitor. II. Universidade Estadual
 de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de
 Computação. III. Título.

Titulo em Inglês: Study of diamond doping with boron, sulfur and nitrogen

Palavras-chave em Inglês: Diamond doping, Boron doping, Nitrogen doping,
Sulphur doping, CVD diamond, Diamond
semiconductor properties

Área de concentração: Semicondutores

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: João Roberto Moro, Mauricio Ribeiro Baldan, Ioshiaki Doi,
Alfredo Carlos Peterlevitz, Helder José Ceragioli

Data da defesa: 30/08/2004

*À Rosângela, minha companhia nessa maravilhosa viagem e à Andressa, nossa filha, nossa
continuidade...*

Agradecimentos

À minha esposa Rosângela, pelo incentivo nos momentos difíceis e pela companhia nos momentos alegres.

Ao Prof. Dr. Vitor Baranauskas, um homem de ciência e acima de tudo um grande ser humano.

Ao Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoidi, pela colaboração e apoio no início deste trabalho.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (LABSIF) por vários auxílios durante este trabalho.

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

Ao Laboratório Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) pela utilização do aparelho Raman e aos amigos e colegas que lá me auxiliaram.

Ao Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) pela caracterização PIXE.

Ao meu amigo Gilberto Vitor Zaia, que colaborou na caracterização de algumas amostras.

À Universidade São Francisco que me apoiou financeiramente e aos meus amigos do Laboratório de Diamante CVD e Materiais Relacionados pelo auxílio na produção das amostras.

À todos aqueles que me auxiliaram de diversas formas durante a realização deste trabalho, o meu Muito Obrigado!

Conteúdo

RESUMO.....	vi
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
I.1. PREÂMBULO	1
I.2. GENERALIDADES SOBRE O DIAMANTE.....	2
I.3. O PROCESSO DA DEPOSIÇÃO QUÍMICA A PARTIR DA FASE VAPOR (CVD)	4
I.4. O REATOR DE CVD	6
I.5. TÉCNICAS DE CRESCIMENTO	9
I.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	11
I.6.1. Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	11
I.6.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	16
I.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	20
I.6.4. Efeito Hall.....	21
I.6.5. Emissão de Raios-X Induzida por Partículas Carregadas (PIXE).....	23
I.7. DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS	24
I.8. ORGANIZAÇÃO DA TESE	26
I.9. REFERÊNCIAS.....	26
CAPÍTULO II – DOPAGEM COM BORO.....	29
II. 1. INTRODUÇÃO.....	29
II. 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
II. 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
II.4. CONCLUSÃO	36
II. 5. REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO III – DOPAGEM COM NITROGÊNIO.....	39
III.1. INTRODUÇÃO.....	39
III.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
III.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
III. 3.1. Efeito da concentração de NH_3 na morfologia dos filmes.....	43
III.3.2. Espectroscopia Raman.....	44
III.3.3. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).....	45
III.4. CONCLUSÕES	50
III.5. REFERÊNCIAS.....	51
CAPÍTULO IV – DOPAGEM COM ENXOFRE.....	53
IV.1. INTRODUÇÃO	53
IV.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
IV.2.1. Condições de crescimento.....	55
IV.3.2. Análise das amostras.....	56
IV.4. RESULTADOS	56
IV.4. DISCUSSÃO	61
IV.5. CONCLUSÕES	62
IV.6. REFERÊNCIAS.....	62
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65

Resumo

Estudamos processos de dopagem do diamante crescido por deposição química a partir da fase vapor (diamante CVD) com a introdução de impurezas dopantes durante o crescimento do diamante em reatores do tipo filamento-quente. Focalizamos nossa pesquisa na dopagem do diamante com boro, ou nitrogênio, ou enxofre, visando obter diamantes com propriedades semicondutoras com condutividade eletrônica (tipo n) ou condutividade por lacunas (tipo p). Foram utilizadas contaminações intencionais utilizando: trimetil borano ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$), ou amônia (NH_3), ou dissulfeto de carbono (CS_2), misturados com metano e diluídos em hidrogênio. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia Raman, espectroscopia de foto-elétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia de emissão de raios X excitado por feixe de prótons (PIXE) e efeito Hall. As dopagens do diamante do tipo p e do tipo n foram obtidas com contaminações de boro e enxofre, respectivamente. O diamante dopado com nitrogênio não apresentou propriedades semicondutoras.

Palavras-chave: diamante dopado, dopagem com boro, dopagem com nitrogênio, dopagem com enxofre, diamante CVD, propriedades elétricas do diamante.

Abstract

We studied the diamond doping processes with introduction of doping impurities during the diamond growth in the chemical vapor deposition (CVD) technique, using a hot-filament reactor. Our research focused the use of boron, nitrogen or sulphur atoms in order to obtain diamond films with semiconductor properties of electronic (n-type) or hole (p-type) current transport mechanisms. Trimethyl-borane ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$), or ammonia, or carbon disulphide (CS_2), mixed with methane and hydrogen were used in the feed gas mixture. The diamond samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Proton-induced X-ray emission (PIXE) and Hall effect. p-type and n-type diamonds have been obtained with boron and sulphur doping, respectively. However, the nitrogen doped samples do not presented semiconductor properties.

Key-words: diamond doping, boron doping, nitrogen doping, sulphur doping, CVD diamond, diamond semiconductor properties.

Capítulo I

Introdução

I.1. Preâmbulo

Apresentamos aqui um panorama dos esforços para o desenvolvimento tecnológico na área de novos materiais, com a perspectiva de ampliar o conhecimento científico e aplicá-lo no aprimoramento de novas tecnologias. O material focalizado é o diamante produzido em laboratório pelo processo denominado “Deposição Química a partir da Fase Vapor”, também denominado diamante-CVD (*CVD – do inglês, Chemical Vapor Deposition*). Este material têm nos últimos anos despertado grande interesse mundial por apresentar um conjunto de excelentes propriedades mecânicas e químicas, além de propriedades elétricas como material semicondutor, quando dopado com impurezas aceitadoras ou doadoras. Devido a sua larga faixa de banda quântica proibida (5,4 eV), muitas aplicações na eletrônica, como em detectores de radiação e chaves opto-eletrônicas [1]ultra-rápidas poderão ser possíveis. A dopagem do diamante CVD abre possibilidades também para utilização deste material em dispositivos eletrônicos bipolares, principalmente quando há necessidade de operação em situações de alta temperatura ou alta frequência.

A presente tese teve como objetivo estudar dopagem do diamante CVD visando produzir semicondutores tipo-*p*, e semicondutores tipo-*n*. Os diamantes tipo-*n* (doadores de elétrons) são difíceis de serem obtidos devido não só ao tamanho dos átomos doadores possíveis de serem colocados substitucionalmente na rede cristalina do diamante, mas

também pela dificuldade de colocar átomos com níveis de energia próximos a banda de condução.

I.2. Generalidades sobre o diamante

O diamante é um dos materiais que exerceram profundo fascínio na cultura humana. Descoberto e extraído na Índia como pedra preciosa há 4000 anos, até o século 15 era praticamente desconhecido na Europa, sendo então introduzido pelos navegadores portugueses. Até o século XVIII o continente indiano era a única fonte conhecida de diamante. O Brasil entrou nesse cenário em 1726 quando se tornou o produtor principal depois de serem encontradas pedras de diamante de alta qualidade em aluviões. No século seguinte, a descoberta de diamantes ocorreu também na África do Sul.

Atualmente os principais produtores são a Austrália, Botswana, Rússia, Congo (Kinshasa) e África do Sul, os quais, contribuíram com 76% da produção mundial no ano de 2000, detendo cerca de 80% das reservas mundiais. Embora alguns países tenham aumentado significativamente sua produção, como por exemplo, Canadá, Congo e Rússia, não houve aumento da produção total, pois ocorreu o decréscimo de produção pela Austrália.

Além das aplicações em joalheria, o consumo de diamante para fins industriais é consideravelmente superior a oferta oferecida pela extração de fontes naturais, sendo a demanda completada pela produção de diamante sintético (produzido pelo processo de alta pressão).

O diamante possui um conjunto de propriedades físico-químicas único como: extrema dureza, baixo coeficiente de atrito, alta rigidez mecânica, alta condutibilidade térmica, pequeno coeficiente de dilatação térmica, inércia química com ácidos e bases em temperatura ambiente, além da larga faixa de transparência (desde o infravermelho até o ultravioleta longínquo). Entretanto a raridade e a forma em que é encontrado na natureza não satisfaz às novas aplicações devido ao altíssimo custo de extração e escassez. Para aplicações industriais a utilização do diamante só é viável com o desenvolvimento de métodos de sínteses artificiais.

O diamante industrial tem sido sintetizado comercialmente desde meados da década de 50 com a utilização da técnica de alta pressão e alta temperatura (*HPHT – do inglês, High Pressure High Temperature*). Neste processo, o diamante é cristalizado a partir do grafite em solução com um metal em pressões em torno de 50 a 100 kbar e temperaturas de 1800 a 2300 K. Embora este tipo de diamante não tenha valor comercial como pedra preciosa, devido a grande quantidade de impurezas e imperfeições dos cristais, têm grande aplicação industrial em ferramentas de corte, perfuração, abrasivos, etc.

Outra alternativa de fabricação é o processo de “deposição química a partir da fase vapor” (*CVD – do inglês, Chemical Vapour Deposition*) que permite o crescimento contínuo de diamante em baixas pressões e temperaturas. Esse processo, também descoberto na década de 50, mas redescoberto apenas na década de 80, consiste no crescimento de filmes de diamante policristalino sobre substratos de diferentes materiais, em qualquer formato. O crescimento controlado do diamante por CVD e a possibilidade do

desenvolvimento de materiais conjugados abriram um leque de perspectiva para aplicações em diversas áreas tecnológicas até então inimagináveis. O diamante produzido por esse método CVD apresenta praticamente as mesmas características do diamante natural, com a vantagem que em seu crescimento podem ser acrescentados átomos, em substituição ao átomo de carbono na rede cristalina. Estes átomos dopantes podem alterar as características elétricas do diamante, modificando a sua condutividade elétrica como semicondutor, dependendo do tipo e da quantidade de dopantes introduzidos em substituição aos átomos de carbono da rede cristalina.

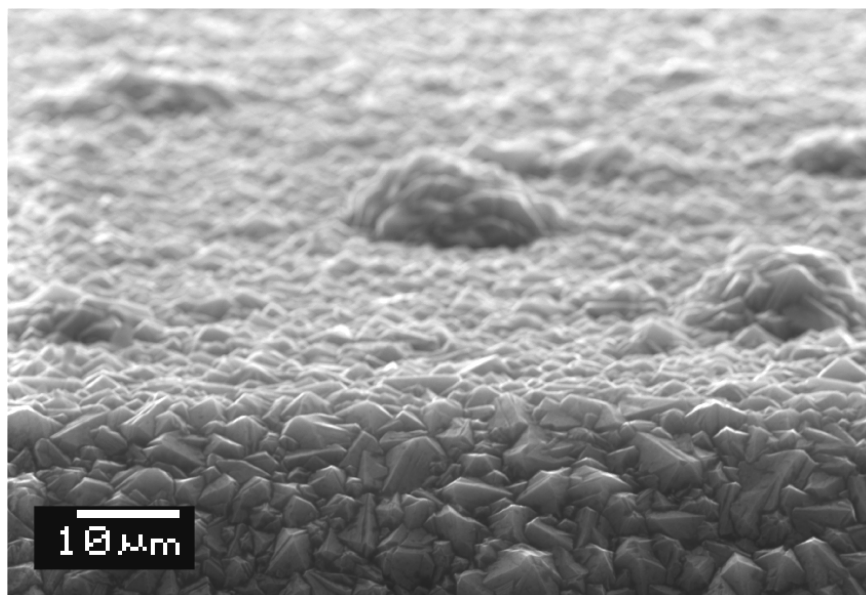
I.3. O Processo de crescimento a partir da fase vapor (CVD)

O processo CVD consiste na ativação de uma mistura gasosa contendo hidrocarboneto e hidrogênio, através da reação entre os radicais gasosos onde o material é depositado sobre um substrato. É interessante notar que tanto a formação do diamante natural como do diamante artificial pelo processo HPHT, envolve pressões e temperaturas altíssimas, no entanto o diamante CVD pode ser crescido em pressões inferiores a atmosférica e temperaturas menores que 1300 K. Este processo pode ser explicado como uma combinação de fatores termodinâmicos e de cinética das reações químicas envolvidas. O grafite é mais estável que o diamante apenas por uma diferença de energia livre de 0,692 kcal/mol, na condição de pressão normal. Portanto, termodinamicamente seria mais provável o crescimento somente de grafite no reator. Entretanto, com a adição de hidrogênio atômico podem ser formado superfícies de diamante com as ligações da

superfície terminadas em hidrogênio, que são termodinamicamente mais estáveis do que as ligações gráficas. O hidrogênio atômico também reage com o grafite formando novamente radicais de metano que são eliminados pela bomba de vácuo. Estes fatores conjugados de forma adequada (estabilidade do diamante recoberto com hidrogênio e reatividade do hidrogênio com o carbono ligado na forma sp^2) levam o crescimento predominante da fase diamantífera no substrato. Os gases introduzidos no reator são compostos normalmente de hidrogênio molecular (H_2) e metano (CH_4), este último em pequenas concentrações que podem variar de 0,3 a 5,0 % vol.. Gases nobres também podem ser usados como gases de arraste, como por exemplo, argônio [2], hélio e neônio. Outros gases reativos como o oxigênio [3] e compostos halogenados [4,5] podem também ser utilizados para aumentar a reatividade para remoção das fases gráficas. As espécies gasosas são constantemente renovadas através de uma complexa associação de mecanismos de transporte presentes no interior do reator (vazão, convecção e difusão). A influência de cada um desses mecanismos varia em função do tipo de reator e do tipo de excitação utilizados. A Figura I.1 apresenta a morfologia superficial típica do diamante CVD. Nota-se a policristalinidade, com facetas bem definidas. Esta morfologia depende dos parâmetros empregados no crescimento assim como do tipo do reator. As taxas de crescimento são da ordem de 0,1-10,0 $\mu m/h$ para reatores de filamento quente até valores de 100-1000 $\mu m/h$ para reatores de combustão (tocha oxi-acetileno) restritos a pequenas áreas de crescimento.

I.4. O Reator de CVD

Existem vários tipos de reatores em função das especificidades do método de excitação, os reatores mais tradicionais são: o reator de filamento quente (Figura 2a) e o reator de microondas (Figura 2b). No reator de filamento quente a ativação da mistura gasosa é feita a partir do calor liberado pelo filamento incandescente. Suas vantagens são o



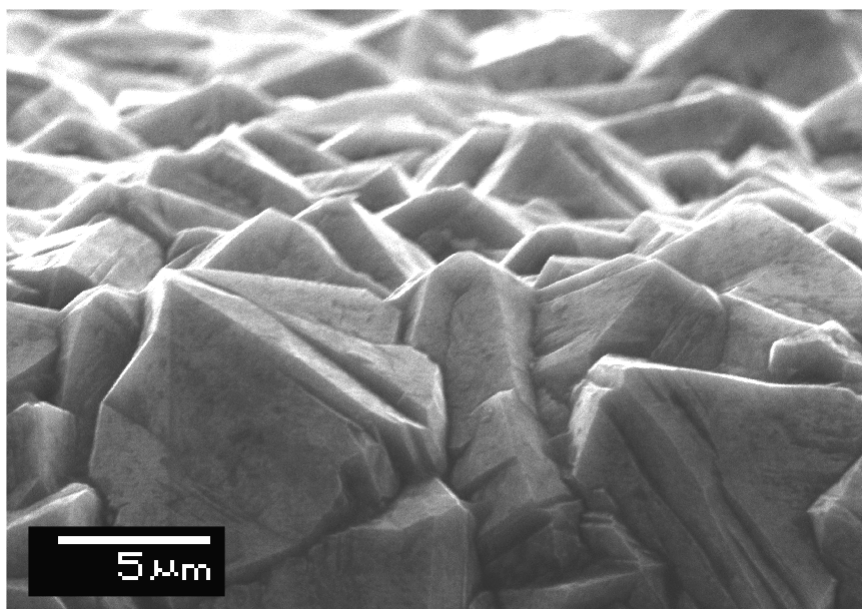


Figura I.1. *Imagens típicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes de diamante depositados sobre substrato de silício cristalino.*

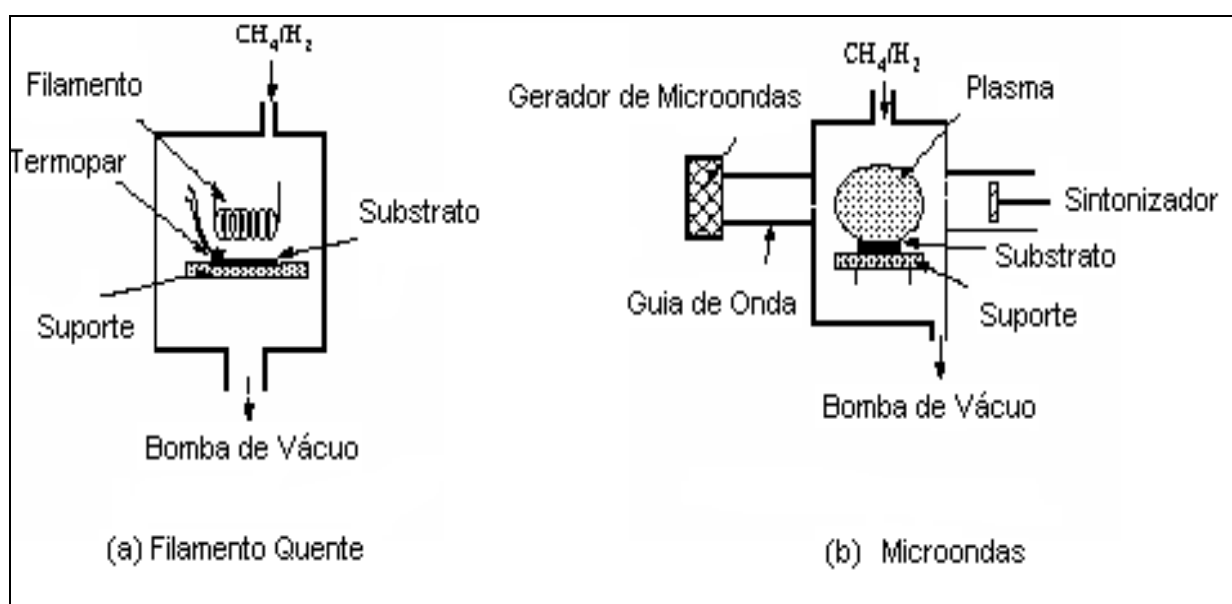


Figura I.2. *Desenho esquemático de reatores de (a) filamento quente e (b) microondas.*

reduzido investimento de custo do equipamento necessário e a facilidade de escalonamento para crescimento em grandes áreas. A energia adicionada aos gases no interior do reator para que haja o processo de formação de diamante é puramente térmica [6]. Os filamentos são geralmente construídos com metais refratários (tungstênio, tântalo, molibdênio ou rênio). O aquecimento é por efeito Joule, em temperaturas em torno de 2300 K para dissociar as moléculas da mistura gasosa que apresenta tipicamente 0,1% - 2,0% vol. de metano (CH_4) diluído em hidrogênio, com pressão entre 20 - 100 torr. Os filamentos são posicionados tipicamente em distâncias inferiores a 1 cm da superfície do substrato. Nesse tipo de reator a taxa de crescimento do filme de diamante é em torno de 1 a 10 $\mu\text{m/h}$ [7]. A construção desse reator é relativamente simples, no entanto temos algumas desvantagens em sua operação, como a deformação e fragilidade do filamento devido a absorção de carbono em altas temperaturas. A taxa de crescimento é baixa e não há uniformidade da área de crescimento, pois ambas dependem da forma e proximidade entre o filamento e o substrato. No reator de microondas é criado um plasma com a mistura gasosa a partir da energia proveniente de microondas cuja frequência típica é de 2,45 GHz. O plasma é confinado no interior do reator. As condições da mistura gasosa se assemelham às condições do reator de filamento quente, com concentrações de CH_4 em torno de 0,2% vol. a 5,0% vol. diluído em hidrogênio. A taxa de crescimento típica para esse reator é entre 1 a 5 $\mu\text{m/h}$. Podem ocorrer também variações como, por exemplo, os reatores de “magneto-microwave plasma” [8]. A vantagem desse tipo de reator é a realização de alta densidade e

uniformidade de plasma para garantir uma maior área de crescimento de filmes de diamante em temperaturas na ordem de 700 K. Wei e colaboradores [9] afirmam na literatura que cresceram filmes de diamante em temperaturas abaixo de 773 K em pressões em torno de 1 torr. O reator de microondas mostra ser muito promissor para crescimento de filmes de diamantes uniformes e de alta qualidade, no entanto sua construção é mais complexa e requer maior custo em relação ao reator de filamento quente.

I.5. Técnicas de crescimento

O processo de crescimento do diamante pelo método da deposição química a partir da fase vapor (CVD) envolve algumas características fundamentais que não dependem do tipo de reator utilizado [10]. O diamante é composto de átomos de carbono ligados entre si por ligações C-C do tipo sp^3 . A mistura gasosa no interior do reator tem que possuir fontes de carbono, como por exemplo, hidrocarbonetos. Apesar da química da formação do diamante CVD não ser completamente entendida, sabe-se que a presença do hidrogênio em excesso é importante no crescimento dos filmes. A mistura gasosa convencional apresenta CH_4 e H_2 . Para que haja filmes de diamante de boa qualidade a concentração de CH_4 deve ser pequena (0,5% a 2,0% vol.).

Os mecanismos de reação na fase gasosa mais usados para modelagem de reatores de filamento quente apresentam um número elevado de reações químicas [11] dificultando a modelagem dos reatores CVD. Alguns processos são fundamentais, tais como a química gasosa do hidrogênio molecular, do hidrogênio atômico assim como dos principais

hidrocarbonetos e o seu papel no crescimento. O hidrogênio atômico é considerado como o radical mais importante na melhora da qualidade do filme de diamante assim como também na sua taxa de crescimento. A participação do hidrogênio atômico nas reações de superfície é fundamental para a estabilização da fase diamantífera e é um ponto de concordância entre os pesquisadores na modelagem dos mecanismos de crescimento do diamante CVD. No sistema de filamento quente o hidrogênio atômico forma-se pela decomposição térmica do hidrogênio molecular bem próximo ao filamento. O carbono é introduzido no reator a partir dos hidrocarbonetos. Muitos estudos foram e estão sendo realizados para saber quais são as espécies químicas (radicais de hidrocarbonetos) responsáveis pelo transporte do carbono até a superfície de crescimento do filme de diamante. É interessante notar que o próprio reator pode ser projetado com a finalidade de proporcionar a adequada concentração dessas espécies nas regiões de maior interesse. Muitos mecanismos de interação entre hidrocarbonetos e as superfícies do diamante foram primeiramente idealizados considerando na maior parte dos casos as espécies CH_3 e C_2H_2 como precursoras. Um dos primeiros mecanismos propostos foi apresentado em 1986 [12] para crescimento na superfície $\{111\}$. Este modelo se baseia na adsorção de uma monocamada de $-\text{CH}_3$ que posteriormente perde hidrogênio através de reações com íons metila provenientes da fase gasosa. Os autores consideraram as reações em um reator de plasma, mas este mecanismo parece ser improvável em reatores de filamento quente devido a baixa concentração de íons e também devido à instabilidade energética das ligações entre grupos metila [13]. Outro mecanismo de crescimento na superfície $\{111\}$ através da absorção de um átomo de H da superfície e absorção de C_2H_2 , foi apresentado por Frenklach em 1988 [14], mas

posteriormente considerou-se a dificuldade desse mecanismo devido tanto ao problema da reversibilidade [15], como da instabilidade termodinâmica que não permitiria intervalo de tempo necessário à incorporação na estrutura [16].

I.6. Técnicas de caracterização

A seguir será apresentada uma breve descrição das técnicas mais relevantes que utilizamos para a caracterização de nossas amostras. Para analisar a estrutura cristalina foram utilizadas a espectroscopia de espalhamento Raman e a difração de Raios-X. Nas amostras finas fez-se necessário também o emprego da difração de Raios-X em baixo ângulo, visto que a espessura do filme é muito pequena. Para o estudo das espécies químicas nas amostras, foi utilizada a espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) e a emissão de Raios-X induzidos por prótons (PIXE - Proton Induced X-Ray Emission). Para determinar a resistividade e a densidade de portadores utilizamos o efeito Hall.

I.6.1. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman tem sido uma importante ferramenta para a pesquisa dos modos de vibração e rotação moleculares. O efeito Raman foi previsto teoricamente em 1923 por A. Smekal, sendo observado e corretamente interpretado pela primeira vez em 1928 por C. V. Raman e K. S. Krishnan, na Índia, em vários líquidos e, também, de modo independente e quase simultâneo em uma amostra de quartzo por G. Landesberg e L.

Mandelstan, na Rússia. O espalhamento Raman pode ser explicado como uma colisão inelástica entre um fóton e uma molécula num determinado estado inicial de energia. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, isto é, a frequência da luz espalhada difere daquela incidente.

As aplicações englobam análises qualitativas e quantitativas em várias áreas como a química, física, biologia, geociências, mineralogia, ciências médicas e áreas tecnológicas. Esta técnica pode ser aplicada em sólidos, líquidos e gases. É frequentemente utilizada para identificação de ligações químicas em associação com resultados obtidos na espectroscopia de absorção no infravermelho. Pode-se deduzir a simetria das espécies químicas, frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, etc. Para isto, recorre-se uso da simetria molecular, regras de seleção, contorno de bandas em gases, características de polarização em líquidos e gases ou a orientação das radiações incidente e espalhada, em relação a uma amostra referencial. Em casos favoráveis, a atribuição vibracional possibilita informações quantitativas sobre as forças intermoleculares e funções termodinâmicas.

O efeito Raman corresponde às radiações espalhadas a partir de uma amostra com frequência ligeiramente diferente da radiação incidente. As energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à energia dos fótons incidentes através de incrementos quantizados, os quais correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia, inicial e final, seja eletrônico, vibracional ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, líquido ou sólido.

Em um sistema de gases, líquidos e sólidos dois tipos de espalhamentos podem ocorrer. Na Figura I.3, as linhas designadas $v = n$ e $v = n+1$ representam, por exemplo, os níveis de energia vibracional da molécula. Quando um fóton interage com uma molécula no estado menos excitado, $v = n$, a molécula é excitada a um nível de energia maior, indicado por uma linha pontilhada, denominado nível de energia virtual. Visto que a molécula não permanece neste nível, ela espalha um fóton e retorna ao mesmo estado. O fóton espalhado tem a mesma frequência que o fóton excitante. A este efeito dá-se o nome de espalhamento Rayleigh. Contudo, a molécula pode não retornar ao estado inicial, e somente decair a um estado de energia maior ou menor que o inicial. Quando a energia do fóton espalhado é maior que a energia do fóton incidente e há um espalhamento cuja linha é denominada de linha Stoke, a molécula é excitada de $v=n$ para $v=n+1$. Se a frequência da radiação espalhada for menor que a incidente, há um espalhamento Raman de linha espectral, chamada de anti-Stokes, a molécula perde energia passando do nível $v = n+1$ para o nível $v = n$.

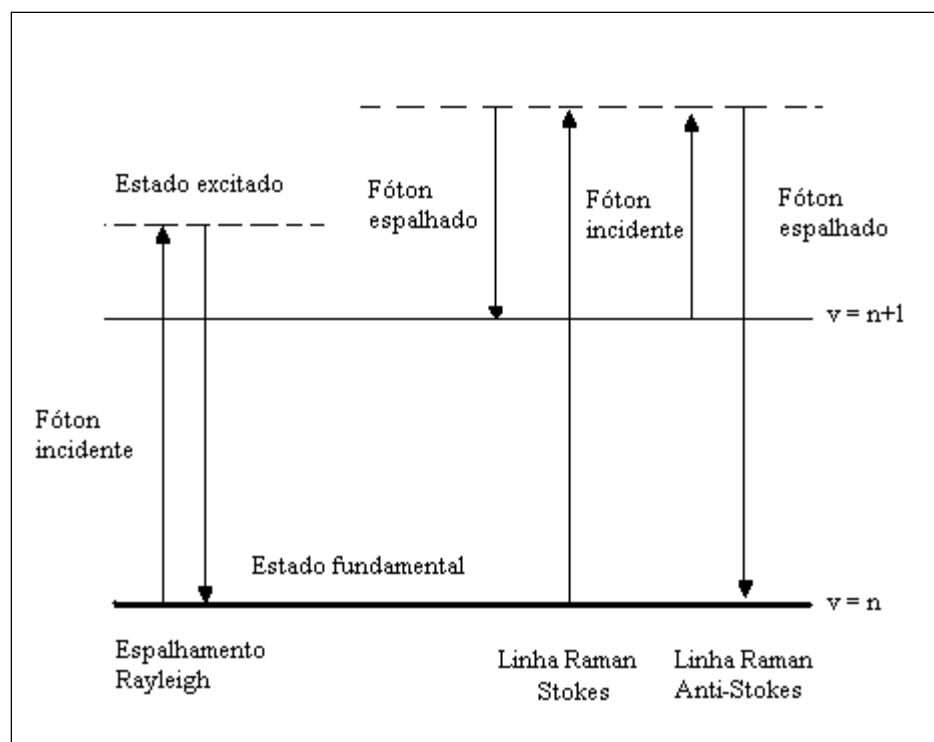


Figura I.3. Diagrama de níveis quânticos de energia para o Efeito Raman.

A diferença de energia da radiação incidente e da radiação espalhada é o que se chama de deslocamento Raman.

As linhas anti-Stokes são de menor intensidade que as linhas Stokes, uma vez que aquelas se originam de níveis de energia mais altos, e estes, à temperatura ambiente estão menos populados. Portanto, o recurso da espectroscopia de espalhamento Raman consiste na análise da radiação inelasticamente espalhada pela matéria, com comprimento de onda mais curto ou mais longo em relação à radiação incidente, conhecidos como anti-Stokes e Stokes, respectivamente, e que são características intrínsecas de cada material.

Na Figura I.4 é apresentado o instrumental básico da espectroscopia de espalhamento Raman, composto da fonte de radiação laser, do sistema de inserção da amostra, do monocromador, do detector de radiação espalhada, do amplificador de sinal e do registrador e computador.

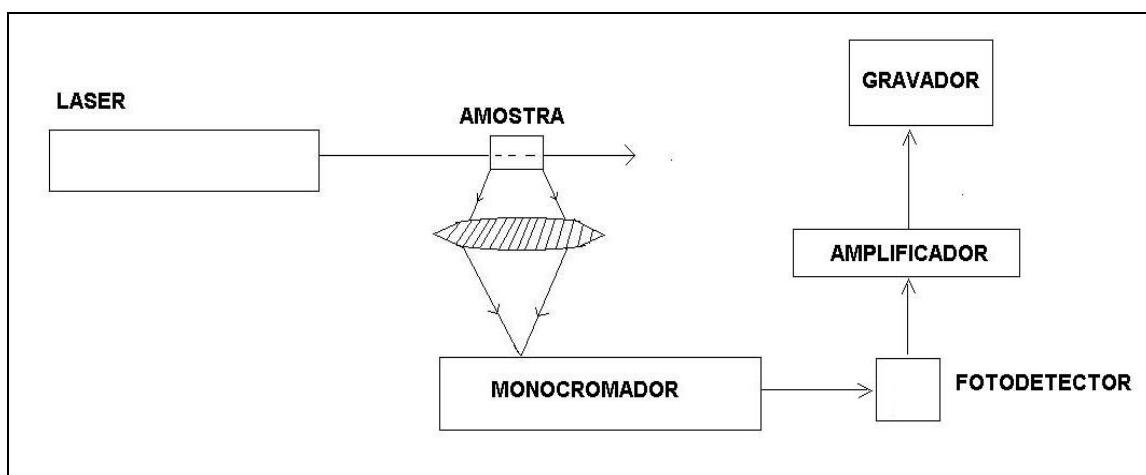


Figura I.4. Diagrama esquemático da espectroscopia de espalhamento Raman.

A luz do laser passa por um microscópio óptico, sendo dirigida ao longo do sistema óptico e interage com a amostra, com uma resolução espacial que pode ser menor que 10 μm . A luz espalhada, coletada pela mesma lente óptica do microscópio é dirigida ao monocromador, separada da radiação não espalhada e enviada para o detector. O sinal detectado é monitorado e armazenado em um computador para processamento.

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman com laser tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, principalmente de sólidos. Para o

diamante CVD e outras formas alotrópicas de carbono, esta técnica tem sido um recurso importantíssimo de caracterização. Com a possibilidade de microfocalização, as análises são bastante precisas em termos de resolução espacial, e muito sensíveis.

1.6.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons foi desenvolvida principalmente pelo grupo do professor Kai Siegbahn, na Suécia, em 1954, quando obtiveram o primeiro Espectro de Fotoelétrons sobre uma amostra de cloreto de sódio. Desde então, trabalharam no aperfeiçoamento da técnica como uma ferramenta para análise de superfície. Em 1981 este trabalho culminou com o Prêmio Nobel em Física concedido a Siegbahn.

XPS é uma técnica com um potencial muito grande para análise de superfície pois pode identificar os elementos que constituem as primeiras camadas atômicas de uma amostra e determinar os estados de combinação química dessas camadas. Ela baseia-se nas análises da energia dos elétrons emitidos por uma substância ao ser irradiada com Raios-X. Os fotoelétrons transmitidos ou produzidos nas amostras sofrem redução de energia em sua trajetória que é medida através de um espectrômetro. Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons na amostra. A fonte de raios X utilizada emite com energia de 1253,6 e 1486,6 eV proveniente das linhas K_{α} do Mg e Al, respectivamente. O rápido desenvolvimento na instrumentação, interpretação dos resultados e aplicações, fez de XPS uma poderosa técnica espectroscópica para análise de superfícies, sendo hoje utilizada na análise de metais, polímeros, cerâmicas, compósitos,

semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes finos. A Figura I.5, apresenta um diagrama dos níveis de energia, por exemplo, os níveis K e L do processo de fotoemissão [17]. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética, que consiste em picos discretos, associados as camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Como os termos referentes as diferenças da função de trabalho (ϕ) podem ser compensadas eletronicamente, a energia cinética do fotoelétron E_K é dada por:

$$E_K = h\nu - E_B \quad (I.1)$$

onde E_B é a energia de ligação desse elétron em relação ao nível de vácuo, e $h\nu$ é a energia do fóton incidente.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação devido aos picos do espectro de fotoelétrons. A intensidade, ou seja, a área integrada da banda de energia fotoelétrica é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo obter muitas informações sobre a composição da superfície [17].

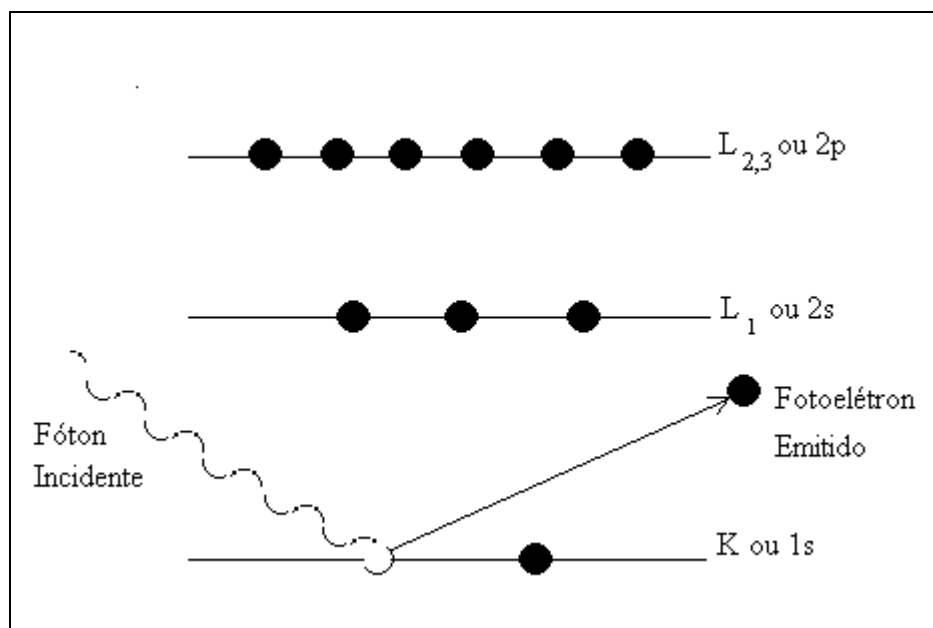


Figura I.5. Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos em XPS [17].

As partes que formam este sistema de análise constituem-se basicamente de uma fonte de Raios-X ou de elétrons (ou ambos); um analisador que separa os elétrons emitidos por uma amostra em função de suas energias; um detector que realiza a contagem e um computador para armazenamento e processamento de dados.

A Figura I.6 mostra um diagrama esquemático típico, de um espectrômetro de elétrons característico e do gerador de Raios-X, que compõem o XPS. As análises das amostras são feitas dentro de uma câmara de alto vácuo.

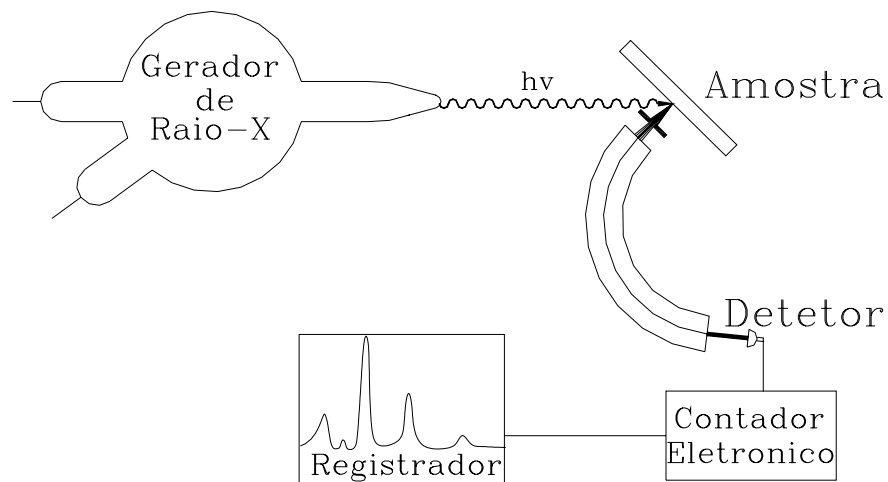


Figura I.6. Diagrama esquemático que compõe um sistema de análise de XPS.

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos elétrons nos diferentes níveis energéticos dos átomos são suficientemente afetadas pelo seu ambiente químico, ou seja, estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc, que provocam um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons. Estes deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons, quando os elétrons de valência do átomo de interesse são atraídos ou repelidos [18]. Considerando-se o mesmo elemento em dois estados químicos, a diferença entre as energias de ligação (referentes ao nível de vácuo) é dada pela diferença entre as energias cinéticas. Entretanto, vários efeitos influenciam o deslocamento das energias dos fotoelétrons medidos, como o carregamento nas superfícies isolantes e as

variações na função-trabalho, e ainda não há uma única teoria que explique completamente os deslocamentos químicos, de forma que a interpretação destes deslocamentos é feita comparando-se as energias de ligação do material analisado com padrões.

Os picos fotoelétricos aparecem no espectro sobre um sinal de fundo devido a elétrons secundários e a formação de uma lacuna após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, separação dos picos e ao surgimento de picos satélites [19]. Após a fotoionização, há sempre uma probabilidade finita de que o íon resultante permaneça em um estado excitado, alguns elétron-volts acima do estado fundamental. O fotoelétron resultante sofre assim uma perda em energia cinética, correspondendo à diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado, causando o surgimento, no espectro de uma linha satélite, que corresponde a uma energia de ligação um pouco maior que aquela do pico principal. Além dos picos fotoelétricos e satélites, o espectro pode ainda conter os elétrons Auger, excitados pelo feixe incidente de raios-X.

1.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal função da técnica MEV é produzir imagens com altíssima amplificação e de aparência tridimensional, varrendo a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons e medindo a direção do feixe de elétrons refletido. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados pela microscopia óptica. O MEV pode ter resolução de até 4 nm, profundidade de foco cerca de 300 vezes maior do que a de um microscópio óptico e uma ampliação nominal nos equipamentos mais

modernos de até 500.000 vezes, evidenciando detalhes de microcristais e contornos de grão de geometrias diferentes. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise da seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar a morfologia do substrato e interface.

I.6.4. Efeito Hall

Quando uma lâmina condutora plana é atravessada por uma corrente elétrica longitudinal e colocada perpendicularmente a um campo magnético, aparece um campo elétrico cuja direção é perpendicular tanto ao campo magnético quanto à direção do fluxo de corrente. A Figura I.7 esquematiza o arranjo experimental para o estudo do efeito Hall. Tem-se uma fita condutora com seção reta A ($A = Ld$) através da qual circula um feixe de elétrons com velocidade v . Aplicando-se um campo magnético na direção horizontal, conforme indicado na Figura I.7, resulta numa força magnética na direção perpendicular ao movimento eletrônico, no sentido de cima para baixo. Esta força fará com que o movimento dos elétrons seja desviado para baixo. Com o tempo, cargas negativas acumulam-se na face inferior, e cargas positivas na face superior.

O excesso de cargas positivas e negativas, funciona como um capacitor de placas paralelas, com um campo elétrico conhecido como campo Hall. Chegará um momento em que a força Hall equilibra a força magnética,

$$qE_H = qvB \quad (I.2)$$

onde q = carga elétrica, E_H = campo elétrico Hall, v = velocidade das cargas elétricas, B = campo magnético externo.

Usando a densidade de corrente como $J=nqv$, e sua definição como $J=i/A$, obtém-se

$$E_H = \frac{iB}{nqA} \quad (I.3)$$

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

$$n = \frac{iB}{qA \frac{V_H}{d}} \quad (I.4)$$

Tendo em conta que a seção reta é dada por $A=Ld$, obtém-se

$$n = \frac{iB}{qAV_H} \quad (I.5)$$

O efeito Hall permite a obtenção de dois resultados importantes. Em primeiro lugar, é possível determinar o sinal da carga dos portadores, bastando medir a diferença de potencial entre as superfícies superior e inferior. Em segundo lugar, a equação I.4 fornece o valor da densidade de portadores.

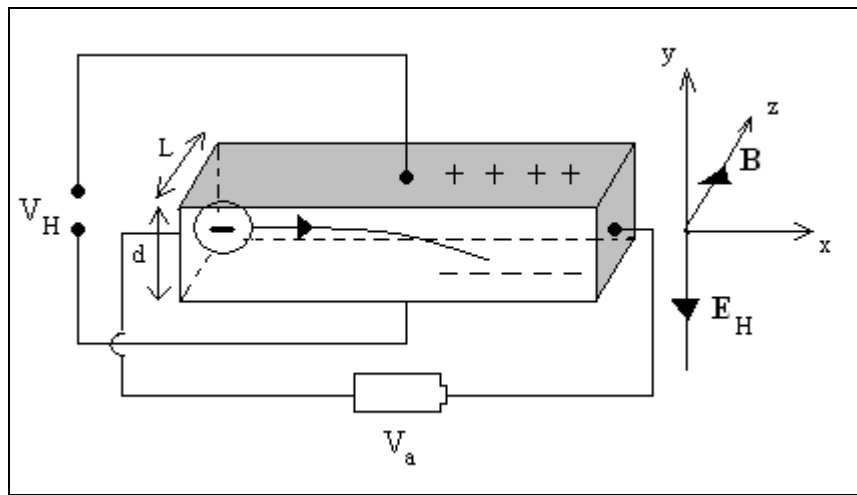


Figura I.7. Diagrama esquemático para medidas da concentração de portadores usando o efeito Hall.

I.6.5. Emissão de Raios-X Induzida por Partículas Carregadas (PIXE)

Emissão de Raios-X Induzida por Partículas Carregadas, ou *Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)*, é uma técnica de análise de materiais não-destrutiva e de caráter multi elementar. O material (amostra) a ser analisado é irradiado por partículas carregadas produzidas por um acelerador. Estas partículas são íons (preferencialmente prótons ou partículas alfas) com alguns MeV de energia . A interação destas partículas com os átomos da amostra faz com que, dentre outros efeitos, elétrons de camadas internas dos átomos da amostra sejam ejetados. Quando as vacâncias resultantes são espontaneamente preenchidas por elétrons de camadas mais externas, são emitidos raios-X com energias características para cada elemento constituinte da amostra, que são analisados com um detector de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido, com o sinal armazenado em um analisador multicanal.

O método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com $Z > 10$, precisão de 5% a 30% em amostras muito reduzidas, até o limite inferior de aproximadamente 1 ng/cm² [20].

I.7. Dispositivos Eletrônicos

A possibilidade da utilização do diamante CVD para construir dispositivos eletrônicos abre perspectivas tecnológicas excitantes. No entanto existem algumas barreiras a serem ultrapassadas para alcançar esse propósito, como por exemplo:

- Os filmes de diamante CVD são policristalinos, criando contornos de grãos implicando em inúmeras falhas estruturais e reduzindo a mobilidade dos portadores de carga.
- Dificuldades em dopar o diamante para se produzir um semicondutor tipo-*n*. O diamante semicondutor tipo-*p* pode ser obtido utilizando o boro como elemento dopante.
- Atualmente tecnologias aplicadas para construir dispositivos na escala sub-micrométrica no silício não são aplicadas aos filmes de diamante CVD.

No presente trabalho apresentamos resultados de dopagem do diamante CVD com enxofre a fim de torná-lo um semicondutor tipo *n*. Mesmo com as dificuldades apontadas acima alguns dispositivos eletrônicos já aparecem na literatura, como fotocondutores baseados em diamantes CVD policristalinos [21] e detectores de radiação [22]. Junções *p-n*

também foram conseguidas, criando diodos emissores de luz ultravioleta [23, 24]. Nesse caso o elemento dopante foi o Fósforo, tornando o diamante CVD tipo *n*. Como veículo dopante foi utilizado a fosfina (PH_3).

A superfície do diamante apresenta uma propriedade eletrônica interessante pois quando em vácuo seus elétrons podem ser ejetados da superfície sem necessidade de campo elétrico externo. A emissão de elétrons também pode ser obtida de superfícies metálicas, no entanto, neste caso os elétrons precisam vencer uma barreira de energia, dada pela função de trabalho para escapar da superfície. No diamante CVD essa barreira parece ser muito pequena ou até mesmo negativa, levando ao termo “afinidade eletrônica negativa” (*NEA em inglês, negative electron affinity*). Na prática, isso significa que dispositivos de diamante em vácuo podem ser emissores eficientes de elétrons consumindo pequenos níveis de potência. Os elétrons emitidos da superfície do diamante podem ser acelerados usando uma grade polarizada positivamente, arremessando-os contra um alvo. O alvo determinaria o tipo de dispositivo a ser criado. Como por exemplo, se o alvo for uma tela plana coberta de fósforo, o mesmo poderia ser usado como um “display” tão leve quanto a tela de cristal líquido, no entanto superior em brilho e nitidez e com possibilidade de serem produzidos em telas muito maiores. Esta área de pesquisa tem tido um grande crescimento, já com a realização de protótipos [25] de telas de dispositivos de emissão de campo.

I.8. Organização da tese

O desenvolvimento desta tese está dividido em cinco capítulos, descritos a seguir. No Capítulo I (que é este) é realizado um breve histórico do desenvolvimento das técnicas de produção de diamante artificial, da produção do diamante CVD em laboratório, das técnicas utilizadas para sua caracterização e as possíveis aplicações do diamante CVD na eletrônica. No Capítulo II é descrito a dopagem e caracterização do diamante CVD dopado com boro. No Capítulo III é mostrado que é possível a inserção do Nitrogênio na estrutura cristalina do diamante e a partir da análise XPS calculamos sua concentração no filme. No Capítulo IV a apresentamos a dopagem do diamante com Enxofre e sua caracterização, onde comportamento de um semiconductor tipo-*n* é verificado. No Capítulo V estão as conclusões finais e a discussão da possibilidade de junções de diamante CVD dopado.

I.9. Referências

-
- [1] Y. Aikawa, K. Baba, N. Shohata, H. Yoneda, K. Ueda, *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 737.
- [2] Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov, N. V. Suetin, S. V. Kostyuk, *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 964.
- [2] E. Meeks, R.J.Kee, D.S.Dandy and E.M.Coltrin, *Combustion and Flame*, **92** (1993) 144.
- [4] V. J. Trava Airoidi, B. N. Nóbrega, E. J. Corat, E. Del Bosco, N. F. Leite and V. Baranauskas, *Vacuum*, **46** (1995) 5.

-
- [5] M. Asmann, J. Heberlein, and E. Pfernder, *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 1.
- [6] J. E. Corat – Técnicas ópticas não lineares de diagnósticos aplicadas ao estudo de crescimento de filmes de diamante – Tese de doutorado, ITA – (1993).
- [7] Y. Hirose and Y. Terasawa, *Japan. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) L519.
- [8] M. Karawada, K. Mar and A. Kiraki, *Japan. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1032.
- [9] J. Wei, H. Kwarada , J. Suzuki, K. Yanagihara , K. Numata and A. Hiraki, *The Electrochemical Soc. Inc.*, **89**(1989) 393.
- [10] J. E. Corat, V. J. Trava-Airoldi, V. Baranauskas, *Key Eng. Mat.* **138 (1)** (1998) 195.
- [11] W. L. Hsu, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1427.
- [12] M. Tsuda, M. Nakajima, and S. Oikawa, *Journal American Chemical Society*, **108** (1986) 5780.
- [13] S.M. Valone, *Processing Science of Advanced Ceramics*, Materials Research Society, (1989) 227.
- [14] M. Frenklach, *J. Applied Physics*, **65**(1989) 5142.
- [15] S.J. Harris and D. N. Belton, *Thin Solid Films*, **212** (1992) 193.
- [16] M. Frenklach and H. Wang, *Phys. Rev.*, **B43** (1991) 1520.
- [17] C. Oviedo, *Técnicas de análise de superfícies*, Universidad Nacional De General San Martin – Comissão Nacional de Energia Atômica (1998) 1.

-
- [18] D. Briggs, M. P. Seah, Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, Vol. 3, 363 (1987).
- [19] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1978.
- [20] M.H. Tabacniks, Desenvolvimento de metodologia para análise de filtros de fibras de vidro pelo método PIXE, Instituto de Física - Tese de doutoramento, USP - (1991).
- [21] F. Foulon, P. Bergonzo, C. Jany, A. Gicquel, T. Pocchet, Diamond and Related Materials **5** (1996) 732.
- [22] R. D. Mckeag, R. B. Jackman, Diamond and Related Materials **7** (1998) 513.
- [23] S. Salvatori, R. Vincenzoni, M.C. Rossi, F. Galluzzi, F. Pinzari, E. Cappelli, P. Ascarelli, Diamond and Related Materials **5** (1996) 775.
- [24] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, Diamond and Related Materials **11** (2002) 307.
- [25] E. S. Baik, D. R. Jeon, Y. J. Baik, Diamond and Related Materials **8** (1999) 89.

Capítulo II

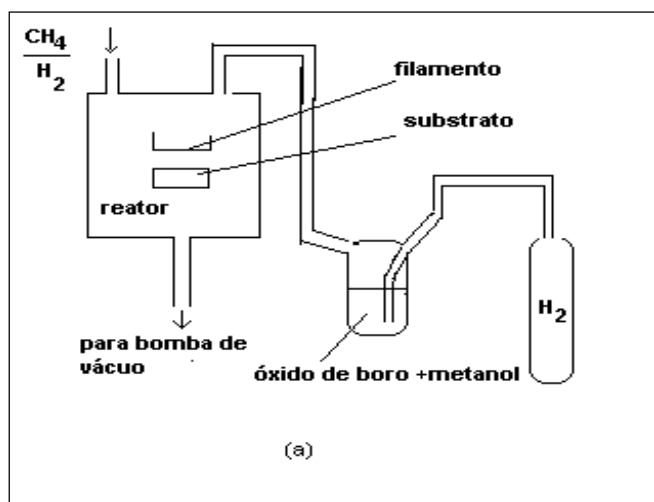
Dopagem com boro

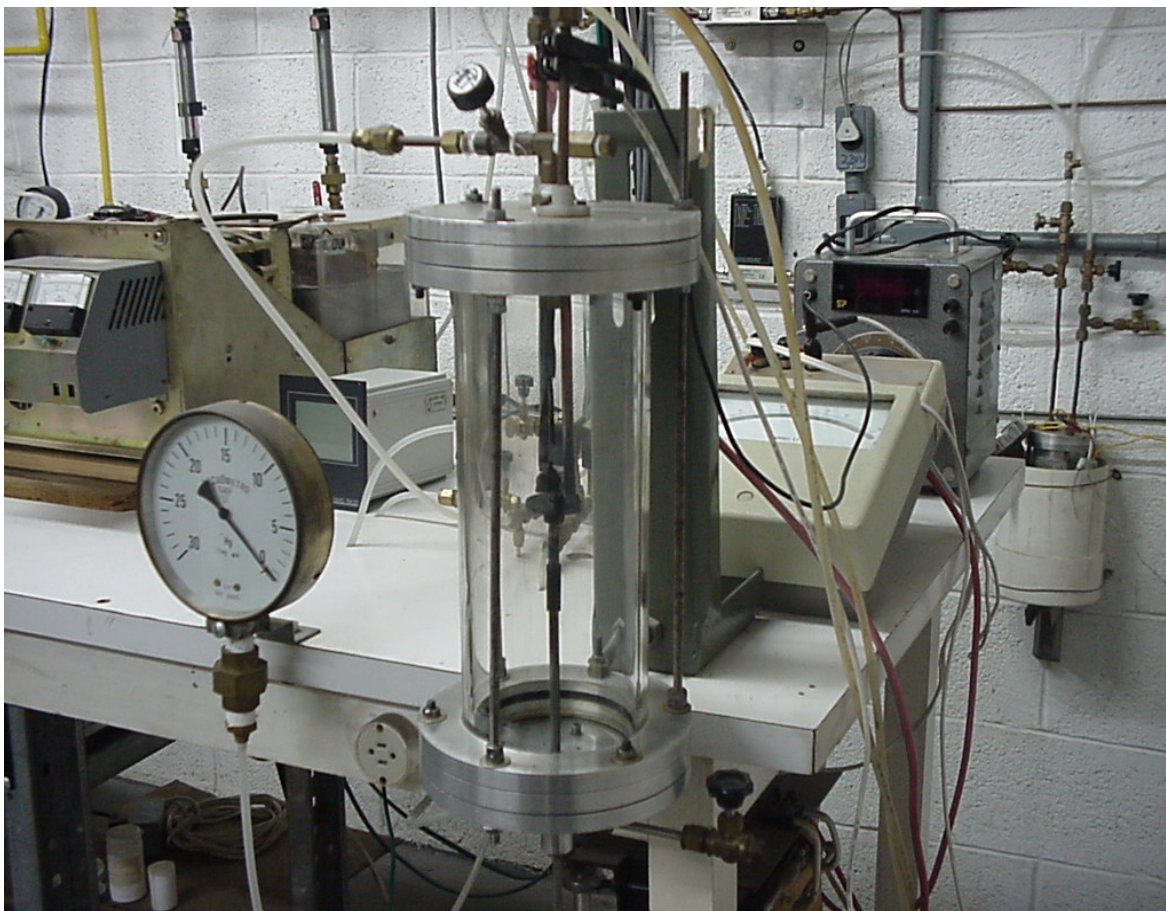
II. 1. Introdução

Os filmes de diamante CVD apresentam grande potencial para aplicações em dispositivos multiplicadores de elétrons [1], displays [2], detectores de radiação [3, 4], entre outros. Para estas aplicações é importante a produção de filmes de diamante de alta condutividade. No presente trabalho estudamos o crescimento de filmes de diamante dopados com boro utilizando um reator de filamento quente pelo processo de Deposição Química a Partir da Fase Vapor (CVD). Alguns autores [5] já cresceram filmes de diamante CVD dopados fortemente com boro com o intuito de utilizar esse material em eletrodos na eletroquímica, apesar dos mecanismos de condução elétrica não serem ainda conhecidos [6]. A utilização de eletrodos para redução eletroquímica de íons nitrato dissolvidos em soluções neutras utilizando diamante CVD fortemente dopado com boro ($1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) [7] encontra-se em desenvolvimento, como solução para reciclagem de água servida. Estamos interessados em baixas dopagens na ordem de 10^{17} cm^{-3} , pois a construção de dispositivos de diamante CVD dopado com boro [8] para aplicação na microeletrônica é bastante promissora. Nosso objetivo é dominar a técnica de preparação desses filmes, determinar a concentração de portadores, a resistividade do filme e a mobilidade dos portadores de carga.

II. 2. Procedimento Experimental

As amostras de filmes de diamante CVD foram crescidas sobre lâminas de silício oxidado. No processo utilizamos fluxos de 0,5 sccm (centímetros cúbicos por minuto, em condições normais de pressão e temperatura) de metano (CH_4), 99.5 sccm de hidrogênio (H_2). O boro foi introduzido na mistura gasosa na forma de trimetil borano ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$), introduzido no reator por arrasto, isto é, borbulhamos hidrogênio (0,5 sccm) em uma solução com 3,78 g de óxido de boro (B_2O_3) e 200 ml de metanol (CH_3OH). A pressão no interior do reator foi mantida em 50 torr. Na Figura II.1a, apresentamos um esquema do sistema utilizado e na Figura II.1b a foto do reator. A temperatura na superfície do substrato foi mantida em 900 K em todo o processo medida através de um pirômetro ótico MIKRON M90. Criamos três grupos de amostras, a saber, A1, A2 e A3 com tempo de deposição de 3 h, 4 h e 5h respectivamente, para uma taxa média de crescimento de 2,5 $\mu\text{m}/\text{h}$. em média.





(b)

Figura II. 1. (a) Diagrama esquemático do reator de filamento quente e o sistema de dopagem com boro, (b) fotografia do reator em primeiro plano e ao fundo o reservatório de óxido de boro + metanol. (Laboratório de Diamante CVD e Materiais Relacionados – USF)

II. 3. Resultados e discussão

Realizamos a espectroscopia Raman para os três grupos de amostras estudadas em diferentes concentrações (usamos uma amostra de controle não dopada para comparação), como pode ser verificado na Figura II.2, a presença do boro na estrutura cristalina do

diamante CVD aparece no gráfico como um leve deslocamento no pico do diamante (1332 cm^{-1}) devido a presença de um átomo estranho (boro) na rede cristalina do diamante [9].

Notamos também uma pequena assimetria do pico do diamante (depressão no lado de menor frequência) quando aumentamos a dopagem, essa depressão está associada a interação Fano [10, 11].

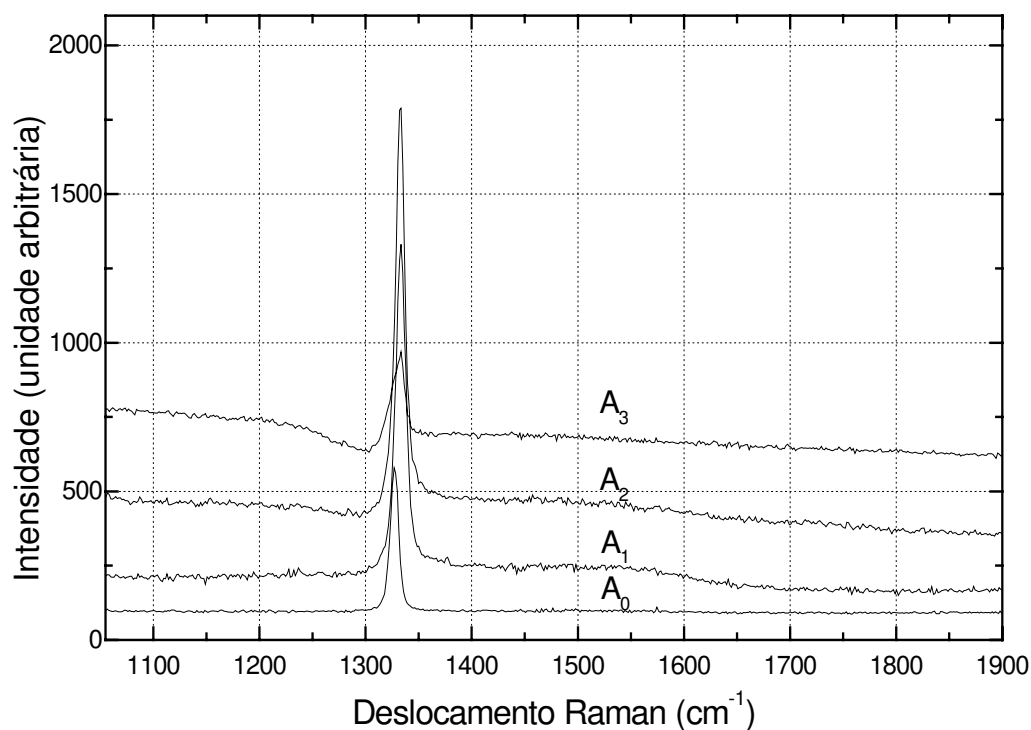


Figura II.2. Espectros Raman de filmes de diamante depositados sobre substrato de silício. A amostra A_0 representa o espalhamento do diamante intrínseco.

Usamos o método do efeito Hall para determinar a concentração de portadores no grupo de amostras A_1 , A_2 e A_3 . Os resultados foram os seguintes; A_1 ($p_1 = 4,56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$),

A_2 ($p_2 = 5,08 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) e A_3 ($p_3 = 5,55 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). A medida de resistividade também foi encontrada a partir do efeito Hall e obtivemos, A_1 ($\rho_1 = 0,135 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) , A_2 ($\rho_2 = 0,141 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) e A_3 ($\rho_3 = 0,165 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). Determinamos também a mobilidade dos portadores (buracos nesse caso) no grupo de amostras, encontramos os seguintes valores $\mu_1 = 102 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\mu_2 = 84 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\mu_3 = 68 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para A_1 , A_2 e A_3 , respectivamente. O comportamento de um semiconductor dopado é bem caracterizado nessas amostras como mostra a Figura II.3, em que plotamos tanto a resistividade como a densidade de portadores versus o inverso da temperatura, aqui utilizamos apenas uma amostra do grupo A_2 para traçarmos o gráfico. Calculamos a energia de ativação E_a a partir das curvas do gráfico da Figura II.3 (dados experimentais) e utilização do modelo de Fermi-Boltzmann para o cálculo da densidade de buracos (p) [5], a saber,

$$p \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (N_A N_C)^{1/2} e^{-E_a / 2kT} \quad (\text{II.2})$$

onde k é constante de Boltzmann, E_a é a energia de ativação dos buracos, N_A é a concentração de impurezas aceitadoras e N_C é a densidade efetiva de estados. Obtivemos que a energia de ativação (E_a) para as amostras do grupo A_2 é de 46,7 meV. Impurezas trivalentes como o boro, podem atuar na rede cristalina tetravalente do diamante de modo similar rede cristalina do silício, gerando uma lacuna nas ligações tetravalentes que pode aceitar um elétron de uma ligação da rede e através deste mecanismo propagar a lacuna para outras direções espaciais. O átomo trivalente é chamado de aceitador, e adiciona um nível de energia E_a acima do valor máximo da banda de valência, criando assim o que chamamos de um buraco livre na mesma. Os valores de E_a para impurezas trivalentes no

silício estão entre 0,016 eV a 0,065 eV, e para impurezas no germânio em torno de 0,010 eV. O valor encontrado para o boro no diamante (0.0467 eV) está dentro da ordem de grandeza dos semicondutores convencionais [5].

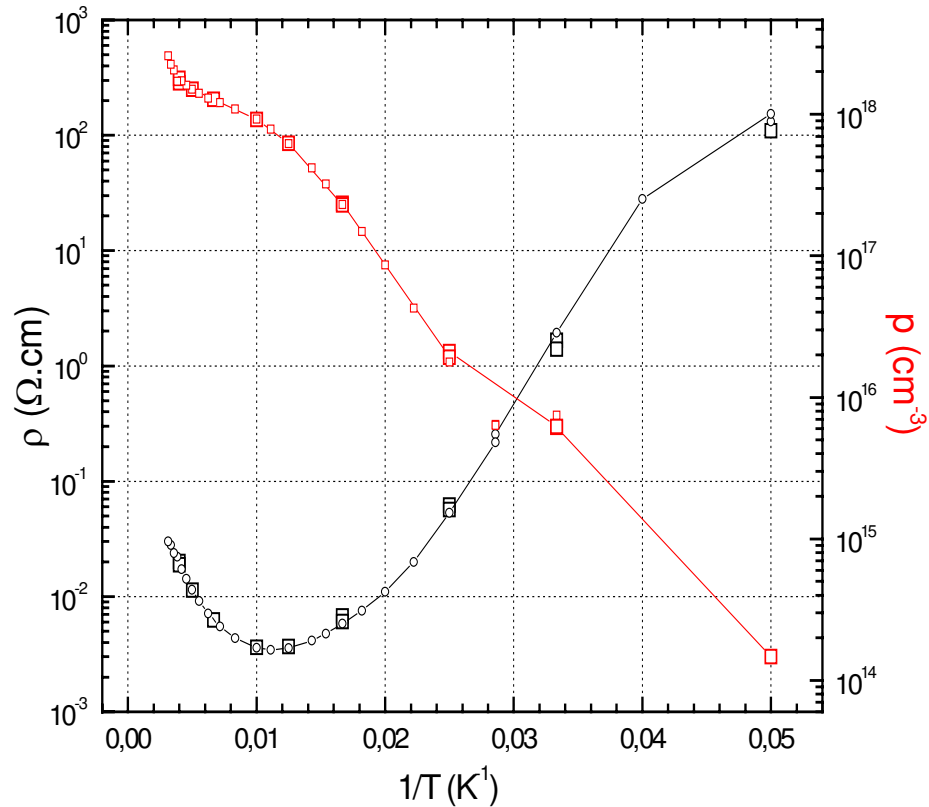
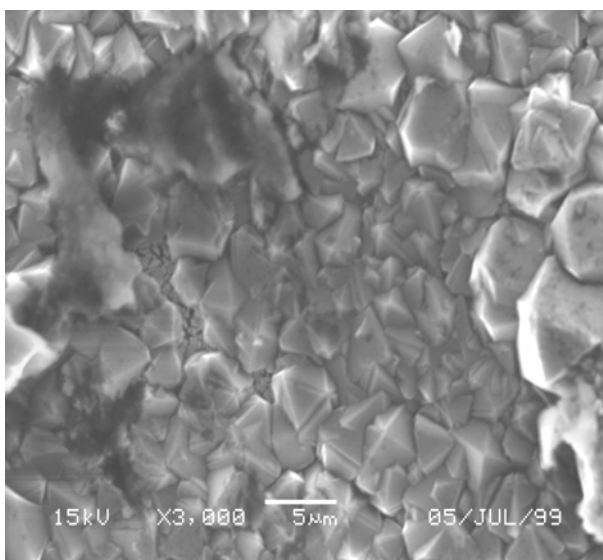


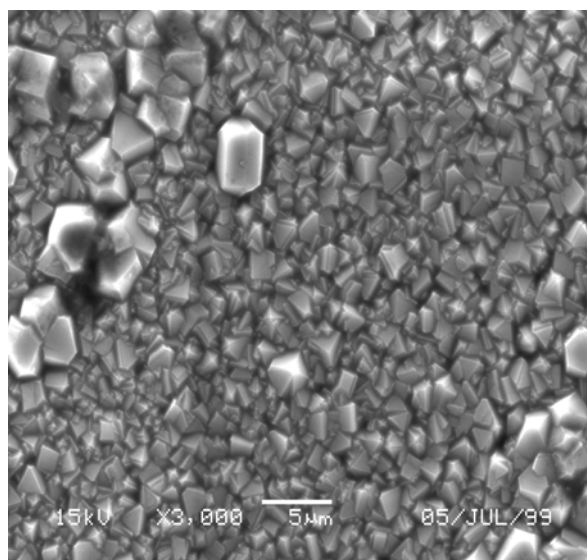
Figura II.3. Gráfico da resistividade e densidade de portadores versus o inverso da temperatura.

A morfologia da superfície (Figura II.4) analisada com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstra que a maioria dos grãos apresentam formas octaédricas e

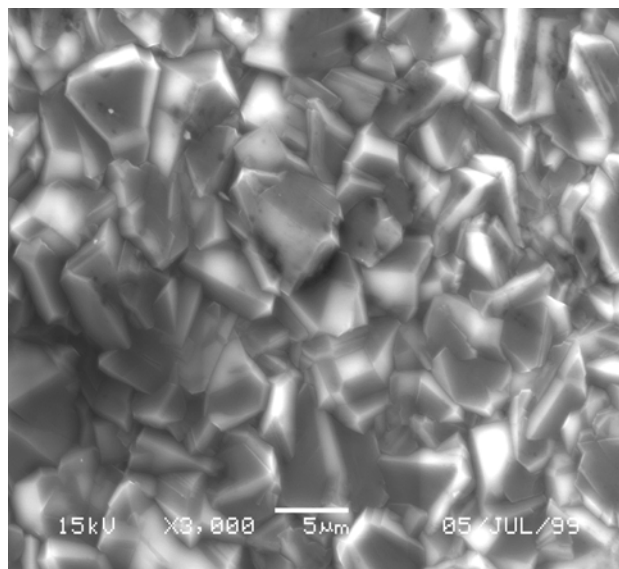
piramidais com predominância da face triangular $\{111\}$. Há uma pequena variação no tamanho dos cristais provavelmente devido aos diferentes tempos de crescimento além das diferentes incorporações de boro [12, 13]. A predominância de faces $\{111\}$ em relação a face $\{100\}$ é uma outra característica da presença de elevadas concentrações de boro no cristal [14].



Amostra 1



Amostra 2



Amostra 3

Figura II.4. *Imagens típicas de MEV de filmes de diamante depositados sobre substratos de silício.*

II.4. Conclusão

A espectroscopia Raman revela a inserção de boro na rede cristalina pois há o aparecimento de uma assimetria da linha Raman do diamante normalmente simetricamente centrada em 1332 cm^{-1} [9]. Ager e colaboradores [10] relataram semelhante característica espectral com filmes de diamante dopado com boro. A presença de boro altera a largura de banda e assimetria no perfil Raman explicada pela interferência de Fano [15, 16]. Utilizando o efeito Hall, avaliamos também a densidade de portadores, mobilidade e a resistividade dos filmes de diamante. Notamos que a mobilidade eletrônica teve o seu

maior valor ($\mu_1 = 102 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) para a menor concentração de portadores ($p_1 = 4,56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) no filme. O valor da energia de ativação dos buracos foi de $E_a = 0,046 \text{ eV}$.

II. 5. Referências

-
- [1] G.T. Mearini, I. L. Krainsky, Y. X. Wang, J. A. Dayton, Jr., R. Ramesham and M. F. Rose, Thin Sol. Films, **253** (1994)151.
 - [2] M.W. Geis, N.N. Efremw, J.D. Woodhouse, M.D. McAleese, M.Marchywka, D.G.Socker and J.F. Hochedez, IEEE Electron Devices Lett.,**12** (1991) 456.
 - [3] F. Foulon, T. Pochet, E. Gheeraert, A. Deneuille, Transactions on Nuclear Science, **41**(1994).
 - [4] J. Kaneko, M. Katagiri, Y. Ikeda, T. Nishitani, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **422**(1999) 211.
 - [5] B.B. Li, V. Baranauskas, A. Peterlevitz, D.C. Chang, I.Doi, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, Diamond and Related Materials **7** (1998) 1259.
 - [6] F. Fontaine, E. Gheeraert, A. Deneuille, Diamond and Related Materials **5** (1996) 752.
 - [7] C. Lévy-Clément, N.A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuille, C. Comninellis, A. Fujishima, Diamond and Related Materials **12** (2003) 606.
 - [8] M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Hirao, Diamond and Related Materials **5** (1996) 728.
 - [9] N. G. Ferreira, E. Abramof, E.J. Corat, N. F. Leite, V. J. Trava-Airoldi, Diamond and Related Materials **10** (2001) 750.

-
- [10] J. W. Ager III, W Walukiewicz, M. McCluskey, M. A. Plano, M. I. Landstrass, *Applied Physics Letters* **66** (1995) 616.
- [11] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakagushi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda, *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 1719.
- [12] J. A. N. Gonçalves, G. M. Sardonato, K. Iha, *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1578.
- [13] L. L. G. Silva, M. K. Franco, F. Yokaichiya, N. G. Ferreira, E. J. Corat, *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 153.
- [14] k. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 4067.
- [12] G. Abstreiter, M. Cardona, A. Pinczuk, in: M. Cardona, G. Gurtheradt (Eds.), *Light Scattering in Solids IV*, **54** (1984) 5.
- [16] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 4734.

Capítulo III

Dopagem com nitrogênio

III.1. Introdução

O diamante possui um enorme potencial de aplicações como material semicondutor de banda larga. Possui propriedades excelentes como alta tensão de ruptura, pequena constante dielétrica, alta condutividade térmica e grande estabilidade química [1,2,3].

Comparativamente com outros semicondutores como SiC, Si, GaAs, InP, GaN, etc. o diamante dopado possui a vantagem de poder ser utilizado em altas frequências, altas temperaturas e em austeras condições ambientais como por exemplo a presença de radioatividade ou produtos químicos agressivos.

O diamante CVD tem sido estudado intensamente como semicondutor do tipo p [4,5, 6]. O diamante CVD semicondutor do tipo p pode ser obtido a partir da introdução de átomos de boro na sua estrutura cristalina [7]. Entretanto as dificuldades de dopagem como semicondutor do tipo n tem sido muito grandes. Algumas tentativas foram realizadas com o nitrogênio [8], pois este elemento é pentavalente e pode teoricamente ser um doador de elétrons. Outra questão importante é que o diamante CVD apresenta uma propriedade muito interessante chamada afinidade eletrônica negativa (*NEA em inglês*). Esta propriedade apresentada por qualquer tipo de diamante CVD ou natural (p , n ou intrínseco) está relacionada à energia dos elétrons que ocupam a banda de condução e terminações com hidrogênio na superfície do diamante. O hidrogênio atômico na superfície participa de

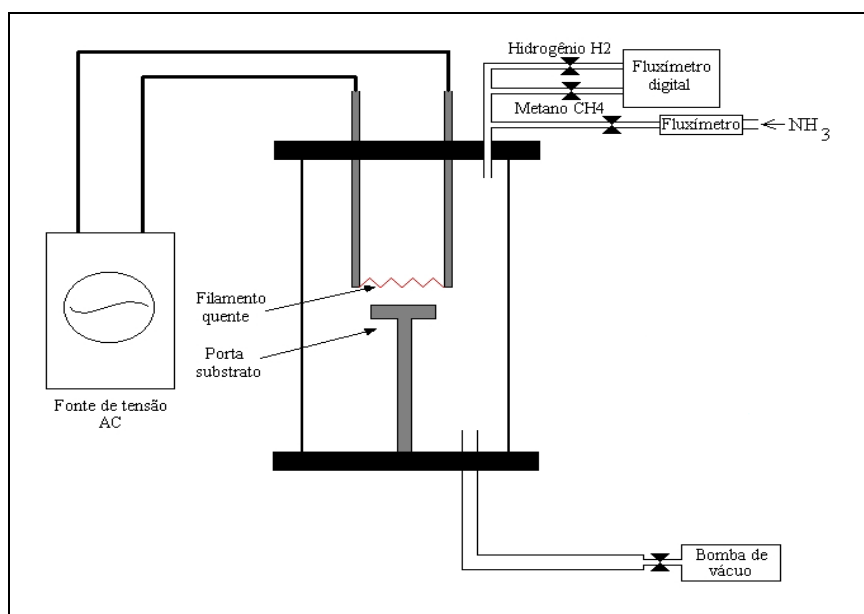
importantes regras na emissão de elétrons com baixa tensão de limiar [9, 10]. A participação de átomos de impurezas [11] na rede cristalina e os defeitos [12, 13] que as mesmas geram, também podem aumentar o transporte de elétrons com maior emissão de corrente, com menor campo elétrico de limiar. A aplicação desse fenômeno [14, 15] poderá trazer grandes avanços tecnológicos na área da microeletrônica desde que se consiga altas correntes de emissão de elétrons. Para isso é de grande interesse que o diamante seja um semicondutor do tipo n . Isso facilitaria a condução dos elétrons do contato (parte de trás) até a superfície de emissão.

A dopagem do diamante com nitrogênio mostra-se mais complexa do que se imaginava [16], pois o mesmo se insere na rede cristalina do diamante emparelhado com uma vacância, criando o assim chamado par vacância-nitrogênio [17]. A emissão de elétrons observada no diamante CVD dopado com nitrogênio [11] pode não ser atribuída diretamente a elétrons disponíveis gerados pelo nitrogênio pois os mesmos estão em níveis de energia profundos na banda proibida do diamante.

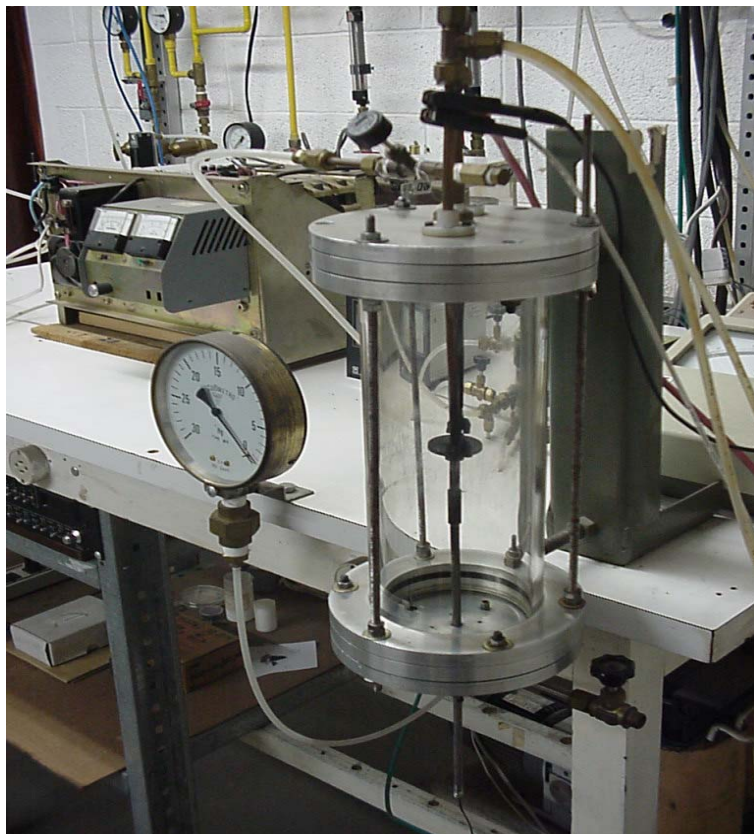
Neste trabalho, analisamos a inserção de nitrogênio no diamante a partir da amônia (NH_3), aproveitando a capacidade reativa desta substância e a possibilidade de liberação do átomo de nitrogênio durante o processo de crescimento do diamante CVD. Utilizamos a técnica de espectroscopia Raman e XPS para a caracterização das amostras.

III.2. Procedimento Experimental

Produzimos amostras de filmes de diamante CVD crescidas sobre lâminas de silício de 100 mm². Empregamos misturas com fluxo de 1 sccm de CH₄, e de diferentes fluxos de hidrogênio e amônia. As amostras do tipo A foram produzidas com 96,5 sccm de H₂ e 2,5 sccm de NH₃ e as amostras do tipo B foram produzidas com 94 sccm de H₂ e 5 sccm de NH₃, sob pressão de 50 torr no reator. Ambas amostras foram crescidas sob uma temperatura de substrato em torno de 920 K, temperatura esta verificada na superfície voltada para o filamento medida utilizando um pirômetro ótico MIKRON M90. A Figura III.1 ilustra o esquema do reator utilizado e sua fotografia. O reator é um cilindro de quartzo com diâmetro de 11 cm e altura de 31 cm. Utilizamos fluxímetros de massa para o controle do fluxo dos gases no reator. O controle de temperatura foi realizado utilizando um termopar na base do substrato.



(a)



(b)

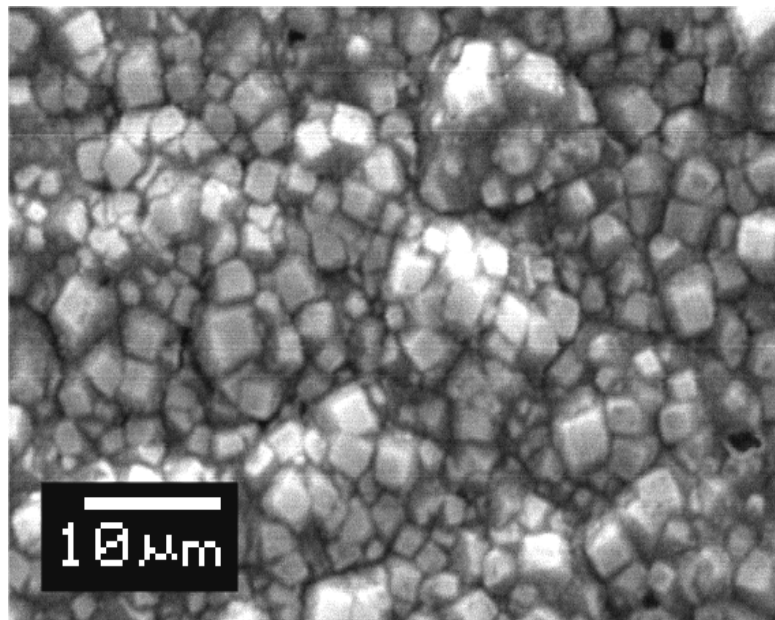
Figura III.1. (a) *Desenho esquemático do reator de filamento quente*, (b) *fotografia do reator (Laboratório de Diamante CVD e Materiais Relacionados - USF)*.

A morfologia dos filmes de diamante foi observada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A estrutura do diamante foi avaliada pela espectroscopia Raman. Para analisar a concentração de elementos químicos na amostra, utilizamos a técnica XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

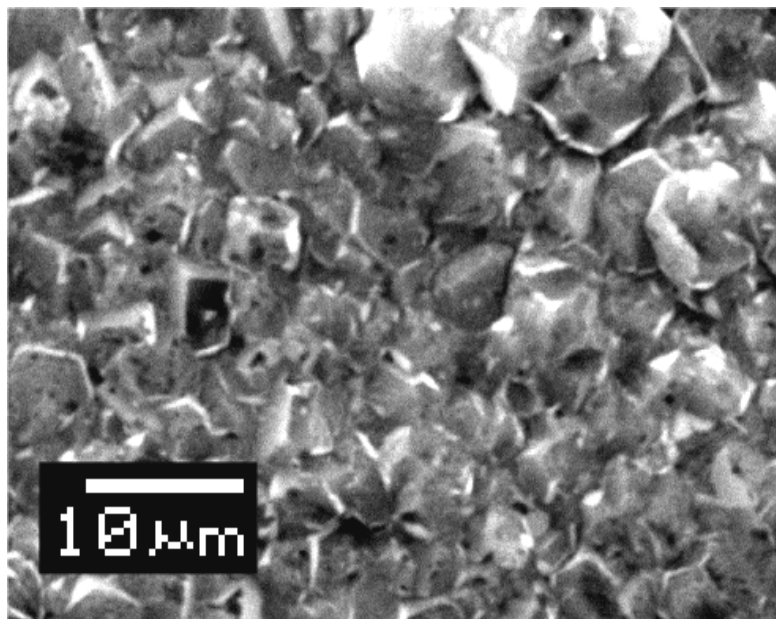
III.3. Resultados e discussões

III. 3.1. Efeito da concentração de NH_3 na morfologia dos filmes

As concentrações de NH_3 foram 2,5% vol. e 5% vol. para as amostras do tipo A e B, respectivamente. Na Figura. III.2 temos a topografia do filme e o tamanho dos grãos de diamante. Podemos notar diferenças morfológicas entre as duas amostras, devido ao aumento de concentração de NH_3 na mistura. A maior concentração de amônia na mistura levou a uma deformação na formação dos grãos. Nota-se em ambos os casos uma morfologia predominante com facetas $\{100\}$.



(a)



(b)

Figura III.2. *Morfologia dos filmes de diamante CVD crescidos em atmosfera de amônia:*

(a) 2,5 %, (b) 5,0 % de amônia na mistura respectivamente.

III.3.2. Espectroscopia Raman

Na Figura III.3 temos os espectros Raman para amostras crescidas em atmosfera de amônia (amostras A e B) e uma amostra intrínseca, todas crescidas no mesmo reator de filamento quente. O pico característico do diamante (1332 cm^{-1}) aparece para todas as amostras, evidenciando assim a formação de diamante mesmo para as amostras crescidas em atmosfera de NH_3 .

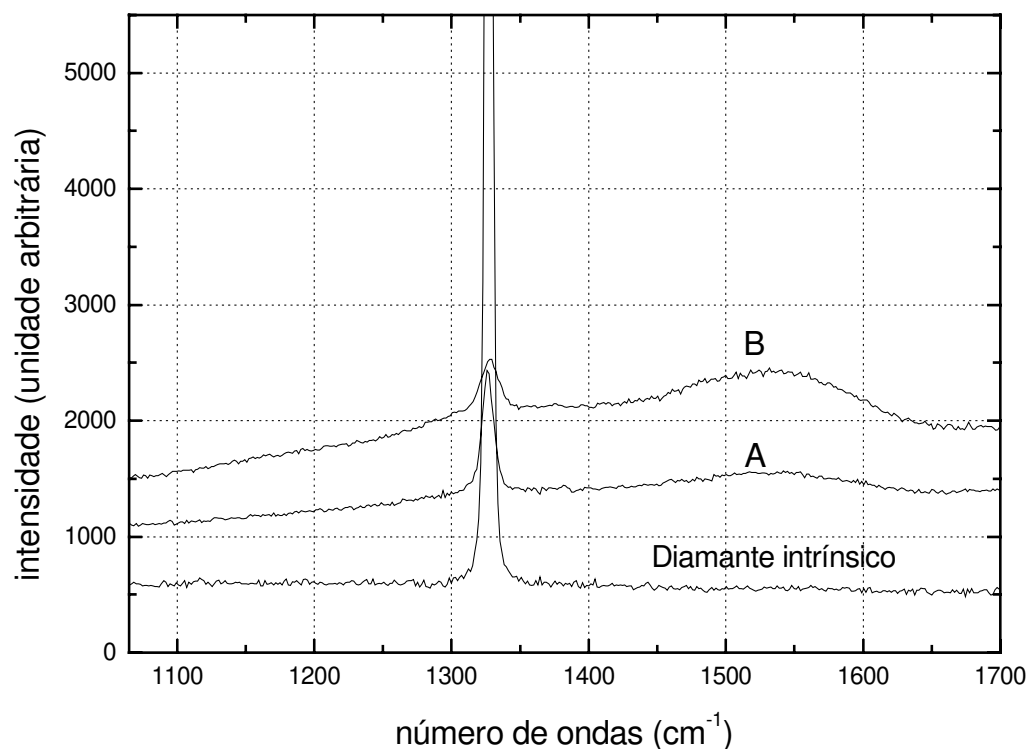


Figura III.3. *Espectro Raman para três filmes de diamante CVD : com 2,5 % vol. de amônia (A), 5% vol. de amônia (B) e diamante com 0 % vol. de amônia.*

III.3.3. XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

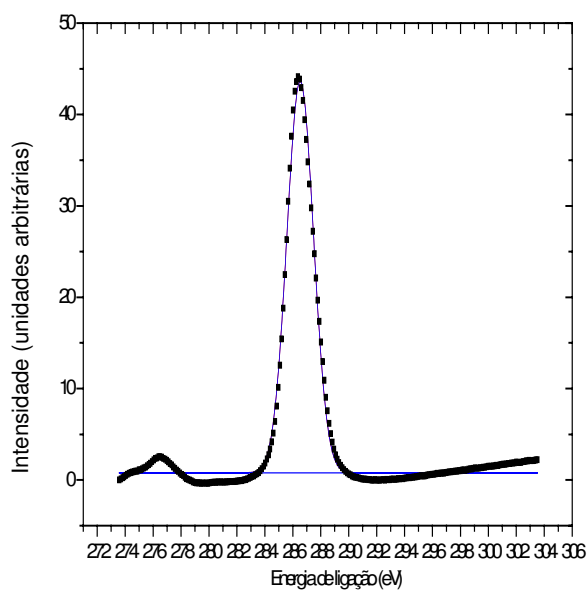
A análise de superfície do filme de diamante CVD crescido em atmosfera de amônia foi feita empregando-se a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para observar a presença de nitrogênio incorporado. Empregamos um espectrômetro do tipo HA100-VSW, sob ultra vácuo (em torno de 2×10^{-9} torr). Foi usada a radiação K_{α} do alumínio com energia $h\nu = 1486$ eV e potência 210 W. A identificação dos elementos

presentes na superfície foi feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação qualitativa e semiquantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. A composição dos filmes a partir dos dados de XPS foram as seguintes:

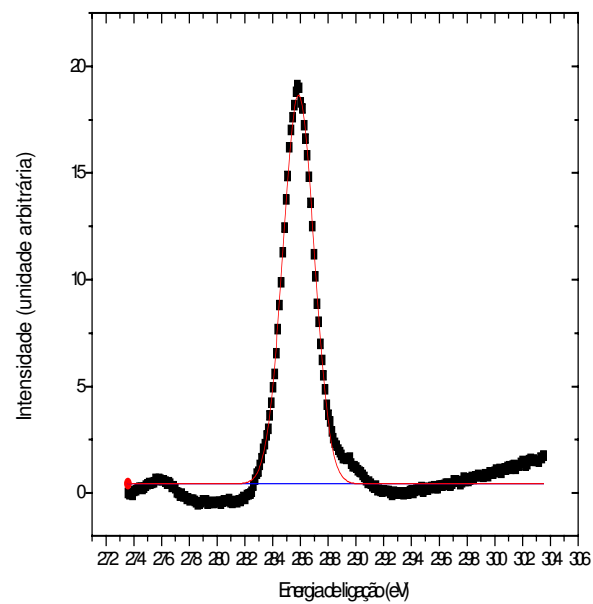
De acordo com o *Handbook* de XPS publicado pela Perkin-Elmer (1992), o pico do carbono 1s cujas ligações são do tipo C-C e/ou C-H estão em 285,0 eV. Encontramos para a amostra A um valor de 285,9 eV e para a amostra B um valor de 286,5 eV, como mostrado na Figura III.4. Esses pequenos desvios em relação ao valor 285,0 eV para ligações C-C ou C-H podem ser explicados devido a presença de C-O ou mesmo de estruturas mais complexas com participação do oxigênio.

O pico de nitrogênio 1s apresenta três componentes; o pico com energia de 398,6 eV correspondente a radicais do tipo -NH_2 o pico de 400,4 eV correspondente a radicais do tipo -NN- , e o pico com energia de 404,8 eV correspondente ao radical do tipo -ONO , todos estes radicais ligados ao carbono.

Os espectros apresentados na Figura III.5, mostram uma baixa intensidade comparada ao espectro do carbono (Figura III.4), isto indica a pequena presença de nitrogênio ligante incorporado nas amostras. As medidas usadas para quantificar os resultados de XPS são baseadas no desenvolvimento da equação III.1 que permite investigar a concentração relativa de vários constituintes da amostra.

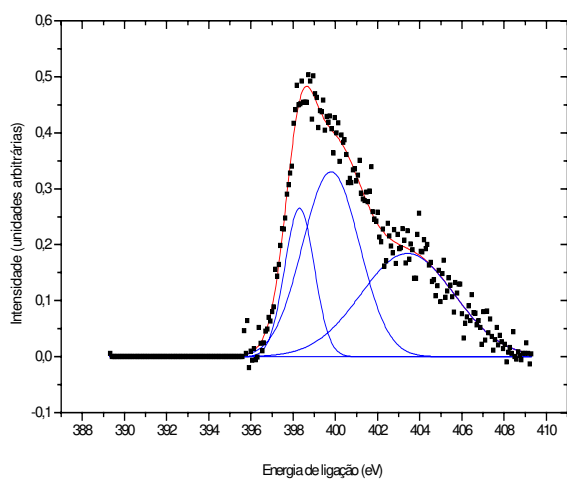


(a)

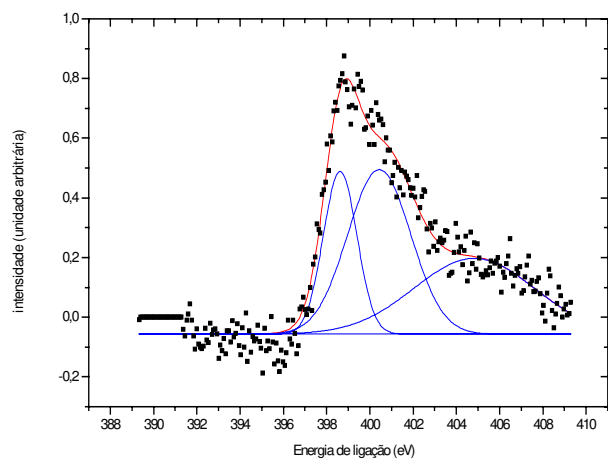


(b)

Figura III.4. Picos característicos do carbono para as amostras (a) A e (b) (B).



(a)



(b)

Figura III.5. Picos característicos para ligações de N-N, N-O e N-H. (a) amostra A e (b) amostra B.

$$n = \frac{I}{f\sigma\theta y\lambda AT} \quad (\text{III-1})$$

Sendo:

I = número de fotoelétrons por segundo (s^{-1})

n = número de átomos do elemento por (cm^3) da amostra.

f = fluxo de raios-X em ($\text{fótons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

σ = seção de choque fotoelétrica para o orbital atômico de interesse em (cm^2)

θ = fator de eficiência angular para arranjos instrumentais (ângulo entre a saída do fóton e o detector de elétrons)

y = eficiência do processo fotoelétrico

A = área da amostra onde os fotoelétrons são detectados (cm^2)

T = eficiência do detector

λ = caminho livre médio entre os fotoelétrons e a amostra (cm)

O denominador da equação (III.1) pode ser graficamente simbolizado como S e ser denominado fator de sensibilidade atômica.

$$S = f\sigma\theta y\lambda AT \quad (\text{III-2})$$

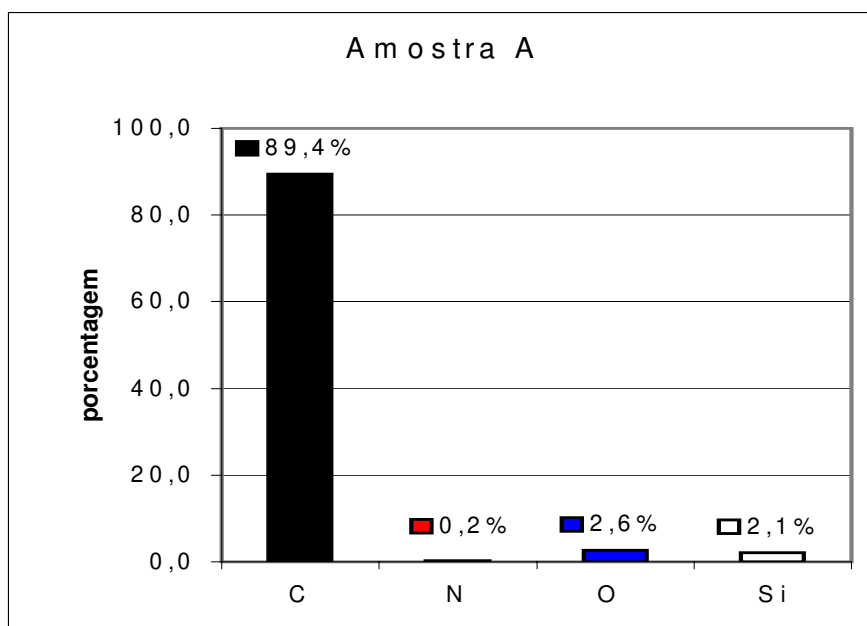
então, o número de átomos por cm^3 da amostra passa a ser uma razão entre o número de fotoelétrons por segundo e o fator de sensibilidade atômica:

$$n = \frac{I}{S} \quad (\text{III-3})$$

Desta forma a concentração relativa pode ser escrita como sendo uma razão entre o número de átomos por cm^3 da amostra em relação a espécie analisada e o somatório do número de átomos para todas as outras espécies encontradas, n_i .

$$C_x = \frac{n_x}{n_i} \quad (\text{III-4})$$

Utilizando as equações acima chegamos no cálculo das concentrações dos elementos químicos C, N, O e Si nas amostras A e B. Os valores calculados para as concentrações de nitrogênio nas amostras a partir da análise XPS foram 0,2% para a amostra A e 0,7% para a amostra B. A distribuição de elementos químicos nas amostras é mostrado na Figura III.6.



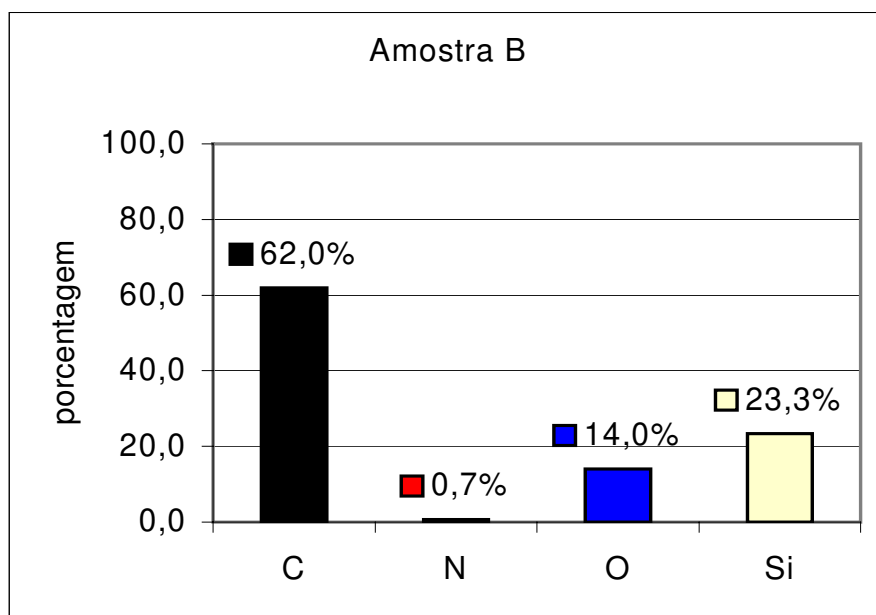


Figura III.6. *Concentração dos elementos químicos encontrados nas amostras A e B analisadas.*

III.4. Conclusão

Os filmes de diamante CVD crescidos em presença de amônia apresentaram nitrogênio em sua estrutura. Pequenas quantidades de amônia afetaram a morfologia dos filmes prevalecendo a face cristalina do diamante {100} na morfologia final da superfície. Com o aumento de NH_3 na composição dos gases os grãos tornaram-se irregulares e com pouco facetamento. Apesar da incorporação do nitrogênio ter ocorrido, a resistividade dos filmes analisados estavam muito alta, impedindo a utilização das medidas por efeito Hall. O comportamento isolante em temperatura ambiente é devido a níveis profundos associado ao

nitrogênio o que indica que a inserção do mesmo na estrutura cristalina do diamante parece não ter sido contribuinte para a formação de elétrons livres na banda de condução.

III.5. Referências

- [1] J. D. Parsons, R. F. Bunshah, O.M. Stafsudd, Solid State Technol. (1985)133.
- [2] E. O. Johnson, RCA Rev. **26** (1965) 163.
- [3] R.W. Keyes, Proc. IEEE **60** (1972)225.
- [4] B. B. Li, V. Baranauskas, A. Peterlevitz, D. C. Chang, I. Doi, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, Diamond Relat. Mater., **7** (1998) 1259.
- [5] F. Fontaine, E. Gheeraert, A. Deneuve, Diamond Relat. Mater.**5** (1996) 752.
- [6] Y. H. Chen, C. T. Hu, I. N. Lin, Appl. Phys. Lett. **75** (18) (1999) 2857.
- [7] A. Hatta, S. Sonoda, T. Ito, Diamond Relat. Mater. **8** (1999) 1470.
- [8] V. Baranauskas, B.B. Li, A. Peterlevitz, M. C. Tosin and S. F. Durrant, J. Appl. Phys. **85** (10) (1999) 7455.
- [9] J. van der Weide, R. J. Nemanich,Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 1878.
- [10] N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, Jap. J. Appl. Phys. **33** (1994) 6312.
- [11] K. Okano, S. Koizumi, S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, Nature **381** (1996) 140.
- [12] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, L. Seibles, J. Appl. Phys. **78** (1995) 2707.

-
- [13] Y. Show, F. Matsuoka, M. Hayashi, H. Ito, M. Iwase, T. Izumi, J. Appl. Phys. **84** (1998) 6351.
- [14] K. Okano, A. Hiraki, T. Yamada, S. Koizumi, J. Itoh, Ultramicroscopy **73** (1998) 43.
- [15] Y. Show, T. Matsukawa, H. Ito, M. Iwase, T. Izumi, Thin Solid Films **214** (2000) 377.
- [16] R. Kalish, Carbon **37** (1999) 781.
- [17] A. Wotherspoon, J. W. Steeds, B. Catmull, J. Butler, Diamond Relat. Mater. **12** (2003) 652.

Capítulo IV

Dopagem com enxofre

IV.1. Introdução

As características especiais do diamante CVD nos levam a vislumbrar muitas aplicações na área de dispositivos eletrônicos. Comparado com o silício, o carbono em sua forma cristalina de diamante, apresenta uma condutividade térmica muito superior. Esta propriedade é muito importante na dissipação da energia térmica gerada por efeito Joule no funcionamento dos dispositivos eletrônicos. Os dispositivos poderão ser mais robustos e tolerar maiores doses de radiação em comparação aos de silício. Filmes de diamante CVD dopados com boro, apresentando propriedades de um semicondutor tipo p , já foram desenvolvidos para detectores de radiação ultravioleta (UV) [1] e como eletrodos para aplicações na eletroquímica [2]. No entanto, para montarmos dispositivos eletrônicos utilizando os fenômenos da barreira de depleção, como acontece com as junções p - n nos dispositivos de silício, é importante conseguirmos diamante dopado tipo n . Mas, dopar o diamante para que este apresente propriedades de um semicondutor tipo n é um desafio. Alguns elementos foram tentados (como Li, P e As), mas estes átomos são maiores do que o átomo de carbono implicando em uma deformação desfavorável na rede cristalina. O nitrogênio tem sido também muito pesquisado como um dopante tipo n , no entanto age como doador de nível muito profundo (1,7 eV) [3, 4].

Recentemente começaram a aparecer trabalhos mostrando que a inserção de átomos de enxofre na rede cristalina do diamante era possível e que o mesmo apresentava propriedades semicondutoras do tipo n [5]. Apesar de que o enxofre provavelmente se encontre duplamente ionizado no diamante, pequenas frações de enxofre poderiam encontrar-se no estado S^+ , dessa forma doando um elétron para a condução em temperatura ambiente [6, 7, 8]. As pesquisas iniciais utilizaram o sulfeto de hidrogênio (H_2S) como fornecedor de enxofre [9, 10, 11] no processo de crescimento dos filmes de diamante. No entanto Barber e Yarbrough [12] utilizando um reator de filamento quente mostraram ser possível utilizar o dissulfeto de carbono (CS_2) em pequenas concentrações na fase gasosa para dopar os filmes de diamante CVD. Apesar deles não terem realizado nenhuma medida eletrônica, abriram possibilidades para novas fontes de dopagem de enxofre no diamante CVD. A química do processo de incorporação do enxofre na estrutura cristalina do diamante mostra que há diferenças de incorporação do mesmo utilizando o H_2S ou CS_2 [13], levando a diferentes valores de resistividade dos filmes. A dopagem com enxofre demonstrou ser possível obter altas correntes elétricas no fenômeno de emissão de elétrons [14] com vantagens em relação aos filmes dopados com nitrogênio [15].

No presente trabalho crescemos diamante sobre silício em um reator de filamento quente introduzindo diferentes concentrações de CS_2 na mistura gasosa. Analisamos as amostras para verificar a sua morfologia utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a espectroscopia Raman para avaliar a qualidade do filme e utilizamos as técnicas de PIXE (*Proton Induced X-ray Emission*) e para medir a incorporação do enxofre nos

cristais de diamante. Para determinar a condutividade, a densidade e o tipo de portadores utilizamos o efeito Hall.

IV.2. Procedimento Experimental

IV.2.1. Condições de crescimento

Crescemos os filmes de diamante CVD dopados com enxofre em um reator de filamento quente. Este reator é constituído de um cilindro de quartzo cujo diâmetro interno é de 11 cm e a altura de 31 cm, com entradas de gases na parte superior e a saída na parte inferior. Foram utilizados dois filamentos de tungstênio (186 μm de diâmetro) colocados a 3 mm da superfície superior do substrato de silício. A temperatura do substrato ficou em torno de 1073 K em todos os crescimentos, medida por um termopar. No interior do reator a pressão foi mantida em 50 torr durante todas as 5 horas de crescimento. Os gases utilizados foram CH_4 , H_2 e CS_2 . Suas proporções estão apresentadas na Tabela IV-1.

Tabela IV-1	
Parâmetros de crescimento dos cristais de diamante dopado com enxofre	
Gases	$\text{CH}_4/\text{CS}_2/\text{H}_2$
Concentração de CH_4	1% vol.
Concentração de CS_2	2,8% vol., 3,8% vol. e 5,8% vol.
Fluxo total de gases	130 sccm
Pressão total	50 torr
Temperatura do substrato	1073 K (termopar)
Substrato	SiO_2

A introdução de CS₂ no reator foi realizada por arrasto via fluxo do gás H₂ passando dentro de um reservatório contendo CS₂ líquido e com temperatura controlada. O controle de temperatura é importante para conhecermos a pressão de vapor do CS₂. As porcentagens de gás CS₂ na mistura foram 2,8% vol., 3,8% vol. e 5,8% vol. para três amostras.

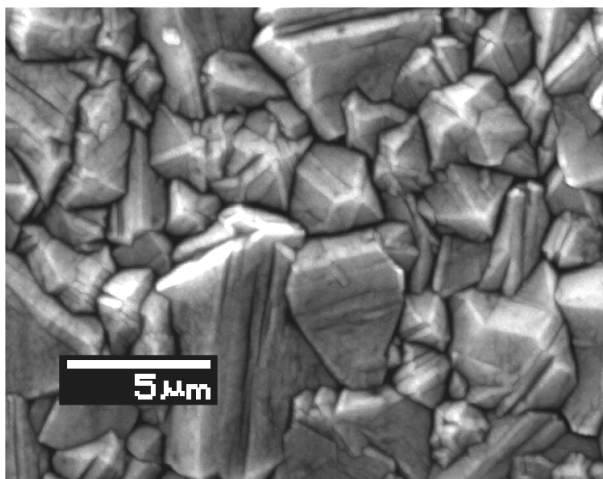
IV.3.2. Análise das amostras

A morfologia superficial das amostras foi examinada utilizando microscopia eletrônica de varredura (JEOL 5900 LV). Foi utilizado um espectrômetro Raman Renishaw equipado com microscópio de diâmetro focal mínimo de 2µm e um laser de argônio ($\lambda = 514,5$ nm) de 6mW como fonte de excitação. O método PIXE, que se baseia essencialmente na espectroscopia de raios-X em que o feixe de íons incidente é usado para ionizar camadas eletrônicas internas (K ou L) dos átomos na amostra, foi utilizado para determinarmos as concentrações superficiais de enxofre em cada amostra.

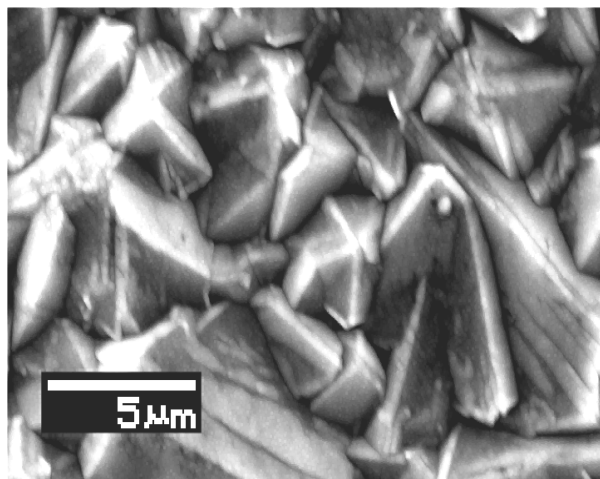
IV.4. Resultados

As Figuras IV.1(a) - (c) mostram que poucas mudanças ocorreram na morfologia das amostras cujas concentrações de CS₂ na mistura gasosa foram 2,8 % vol., 3,8 % vol. e 5,8 % vol. respectivamente. Todas as superfícies exibiram uma face de cristalinidade bem definida, com predominância de faces cristalina {111}. As espessuras dos filmes foram medidas por fratura e por microscopia, obtendo uma espessura média de 10,5 µm. Quanto a qualidade dos filmes obtida utilizando a micro espectroscopia Raman (vide Figura IV.2), verificou-se formação crescente de fases não diamantíferas com o aumento da quantidade de CS₂ na mistura gasosa .

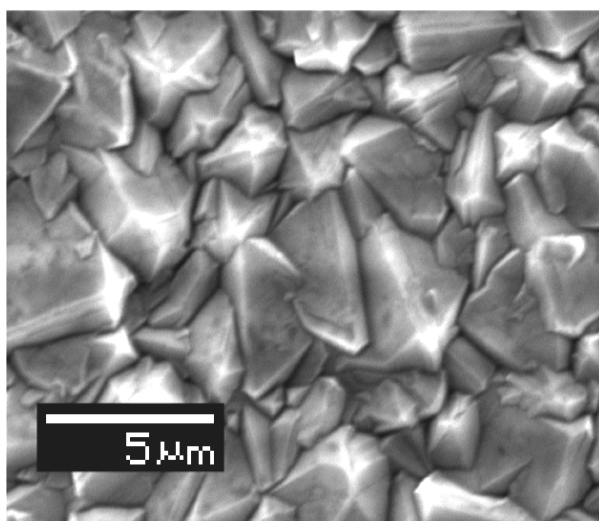
Figura IV.1. *Imagens típicas de MEV de filmes de diamante depositados sobre silício de (a) 2,8 % vol., (b) 3,8 % vol., (c) 5,8 % vol. de CS₂ na mistura gasosa.*



(a)



(b)



(c)

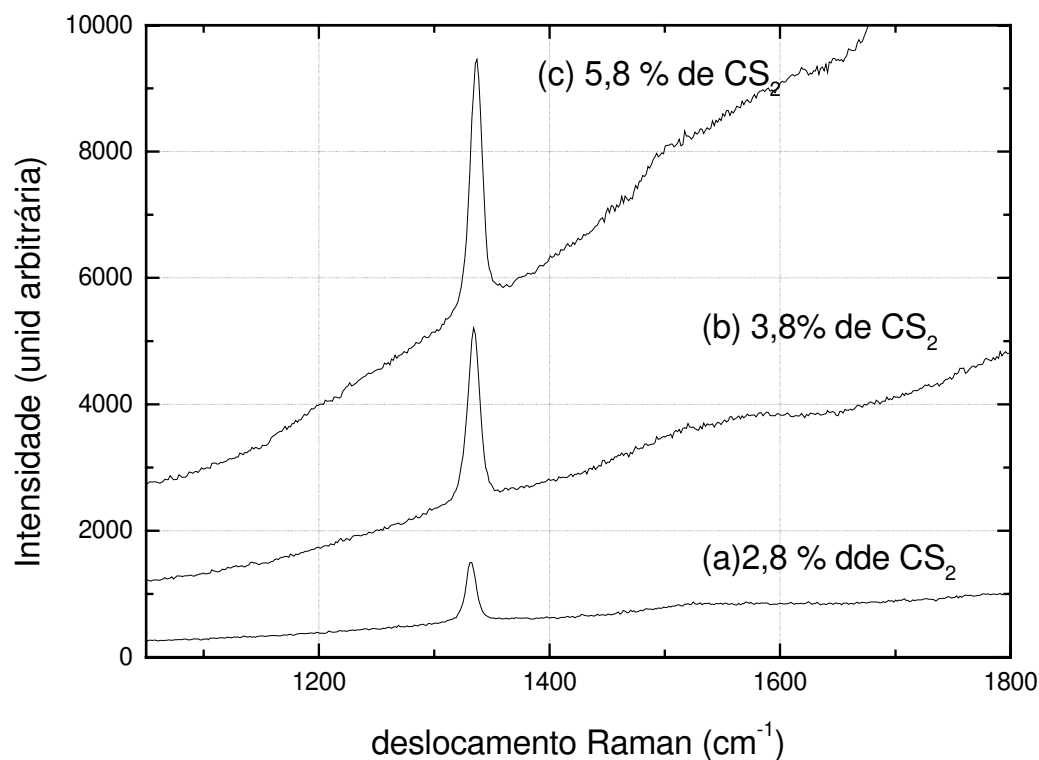


Figura IV.2. Espectroscopia Raman para amostras com (a) 2,8 % vol. , (b) 3,8 % vol. (b) e (c) 5,8 % vol. de CS_2 na mistura gasosa introduzida no reator, respectivamente.

Observamos também que com o aumento da concentração de CS_2 na fase gasosa ocorreu um leve deslocamento do pico Raman do diamante, Figura IV.3, com os valores de $1332,6 \text{ cm}^{-1}$, $1334,1 \text{ cm}^{-1}$ e $1337,1 \text{ cm}^{-1}$ para as concentrações de CS_2 na amostra de 2,8 % vol., 3,8 % vol. e 5,8 % vol. Respectivamente, isto indica a ocorrência de um aumento de compressão mecânica com o aumento da concentração de CS_2 .

A análise PIXE confirma a introdução de enxofre no cristal. A quantidade de enxofre foi calculada e os valores encontrados estão na Tabela IV.2.

Tabela IV.2		
Concentração de enxofre nas amostras a partir da análise PIXE		
% de CS ₂	S/C	(atm/cm ²)
2,8	1,22	5,78x10 ²⁴
3,8	1,37	1,96x10 ²⁴
5,8	1,58	4,08x10 ²⁴

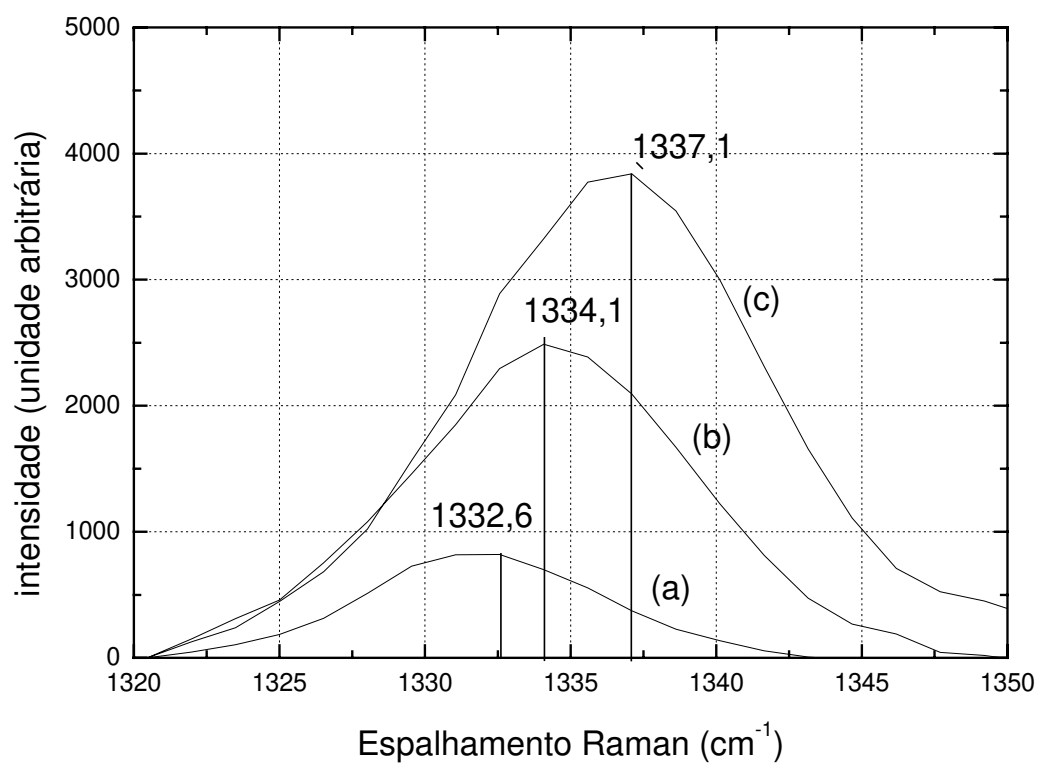


Figura IV.3. Afastamento da posição do pico Raman por o diamante para as quantidades (a) 2,8 % vol., (b) 3,8 % vol. e (c) 5,8 % vol. de CS₂ na fase gasosa.

A razão S/C para as três amostras na fase gasosa foram altas, como indicado na Tabela IV.2. A incorporação do enxofre no diamante não aconteceu de uma forma proporcional a concentração de S na mistura gasosa. Calculamos a partir dos dados da análise PIXE a concentração de enxofre em átomos por centímetro quadrado das amostras.

Verificamos também a luminescência das amostras (Figura IV.4) e notamos dois picos de absorção para cada uma, a saber, 625,7 nm e 723,3nm para a amostra *a*, 626,1 nm e 717,5 nm para a amostra *b* e 624,6 nm e 719,1 nm para a amostra *c*.

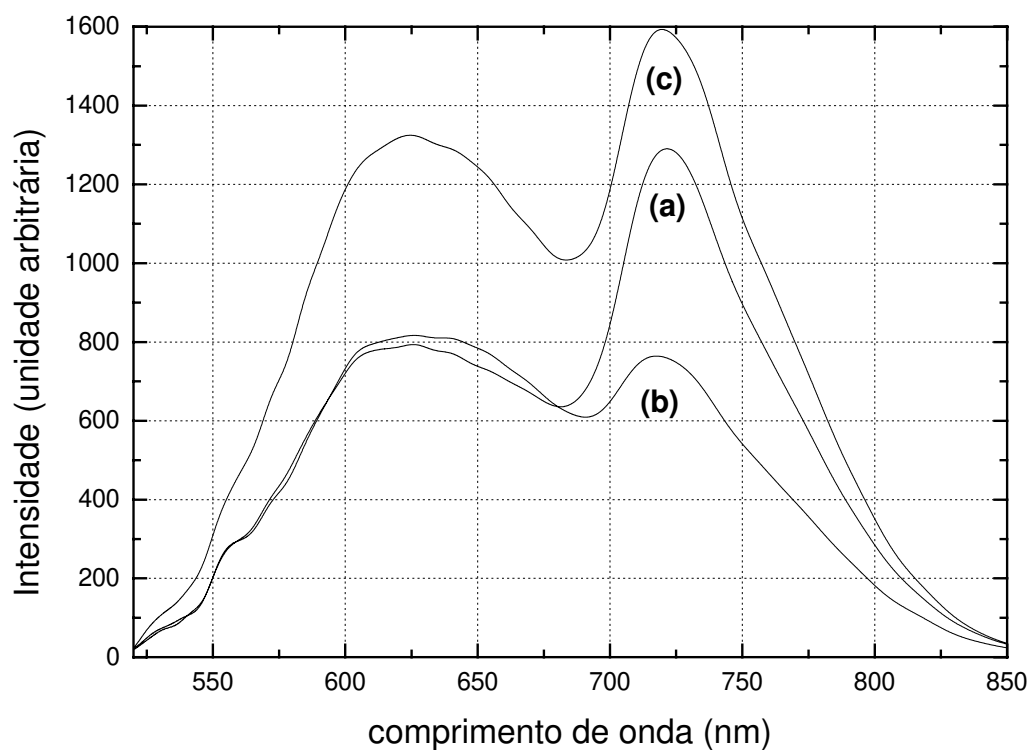


Figura IV.4. *Luminescência das amostras na temperatura ambiente (a) 2,8 % vol., (b) 3,8 % vol. e (c) 5,8 % vol. de CS₂ na mistura gasosa respectivamente.*

Medimos os valores de densidade de portadores e sua mobilidade utilizando o efeito Hall. Na Tabela IV.3 estes valores estão comparados com as concentrações de CS₂ na mistura gasosa. O efeito Hall mostrou que os portadores de corrente elétrica majoritários são elétrons, portanto não só o enxofre foi inserido na rede cristalina do diamante, mas também está promovendo elétrons para banda de condução do mesmo, comportamento típico de um semicondutor tipo *n*.

Tabela IV.3			
Densidade de portadores e mobilidade dos elétrons nos filmes de diamante com enxofre			
% de CS₂	S/C	ρ (x10¹⁷ cm⁻³)	μ (cm²V⁻¹ s⁻¹)
2,8	1,22	-	-
3,8	1,37	6,41	782,0
5,8	1,58	5,83	915,0

IV.4. Discussão

A adição de quantidades razoavelmente grandes de CS₂ na fase gasosa, não altera a morfologia dos filmes como podemos observar nas imagens apresentadas na Figura IV.1. No entanto com o aumento da concentração de CS₂ temos uma diminuição na quantidade de hidrogênio atômico e um aumento relativo de carbono oriundo da molécula de CS₂. Isso faz com que a quantidade de ligações não diamantíferas também aumente, conforme indicam os resultados do espalhamento Raman e de luminescência. Com a caracterização PIXE, verificamos que de fato a incorporação de enxofre ocorreu no diamante, no entanto

não observamos uma relação direta entre as concentrações de CS₂ na mistura gasosa e o aumento de enxofre no diamante crescido.

IV.5. Conclusão

Concluimos que é possível dopar o diamante com enxofre utilizando como veículo o dissulfeto de carbono (CS₂). As quantidades de enxofre aqui colocadas na mistura gasosa não alteraram a morfologia dos cristais de diamante. A análise PIXE revelou enxofre nas amostras. No deslocamento do pico do diamante, Figura IV.3, evidência a compressão mecânica que a incorporação de enxofre produz no cristal, uma vez que os átomos de enxofre são maiores do que os átomos de carbono. As medidas obtidas no efeito Hall permitem concluir que a dopagem com enxofre foi possível, produzindo diamante semicondutor do tipo *n* com mobilidade de portadores que dependem da concentração de enxofre na amostra.

IV.6. Referências

-
- [1] V. I. Polyakov, A. I. Rukovishnikov, N. M. Rossukanyi, A. I. Krikunov, V. G. Ralchenko, A. A. Smolin, V. I. Konov, V. P. Varnin, and I. G. Teremetskaya, *Diamond Relat. Mater.* **7** (1998) 821.
 - [2] N. Vinocur, B. Miller, Y. Avyigal, and R. Kalish, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) L238.
 - [3] R. G. Farrer, *Solid State Commun.* **7** (1969) 685.

-
- [4] A. Wotherspoon, J. W. Steeds, B. Catmull, J. Butler, *Diamond Relat. Mater.* **12** (2003) 652.
- [5] I. Sakaguchi, M. N.-Gamo, Y. Kikuchi, E. Yasu, H. Haneda, T. Suzuki and T. Ando, *Physical Review B.* **60**, no.4, (1999) 2139.
- [6] D. Saada, J. Adler, R. Kalish, *App. Phys. Lett.* **77** (6) (2000) 878.
- [7] T. Miyazaki, H. Okushi, *Diamond and Related Materials* **10** (2001) 449.
- [8] T. Nishimatsu, H. Katayama-Yoshida, N. Orita, *Physica B* 302-303 (2001) 149.
- [9] M. Nishitani-Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki, T. Ando, *Diamond and Related Materials* **9** (2000) 941.
- [10] M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, Y. Sato, T. Ando, *Thin Solid Films* **382** (2001) 113.
- [11] J. R. Petherbridge, P. W. May, G. M. Fuge, G. F. Robertson, K. N. Rosser, M. N. R. Ashfold, *J. Appl. Phys.* **91** (6) (2002) 3605.
- [12] G. D. Barber and W. A. Yarbrough, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 1560 .
- [13] J. R. Petherbridge, P. W. May, G. M. Fuge, K. N. Rosser, M. N. R. Ashfold, *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 301.
- [14] F.A. M. Köck, J. M. Garguilo, R. J. Nemanich, S. Gupta, B.R. Weiner, G. Morell, *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 474.
- [15] F.A. M. Köck, J. M. Garguilo, B. Brown, R. J. Nemanich, *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 774.

Capítulo V

Considerações Finais

Demonstramos a possibilidade de dopagem do diamante CVD, produzindo filmes com comportamento semicondutor. No caso da dopagem com boro, utilizamos o processo de arrasto a partir de uma solução contendo óxido de boro em metanol. As análises confirmaram que a incorporação de boro na estrutura cristalina do diamante conferiram ao mesmo um comportamento semicondutor do tipo *p*. Observamos também a introdução de níveis de energia aceitadoras próxima a banda de valência ($E_a = 46,7$ meV) do diamante e que baixas concentrações de boro no filme mantém alta a mobilidade dos portadores.

A questão mais importante, no entanto, foi a demonstração da possibilidade da dopagem do diamante com nitrogênio ou enxofre. A dopagem com o nitrogênio é possível, aparentemente este elemento cria estados profundos na banda proibida do diamante, isto é, estados no centro da banda proibida. As análises XPS que realizamos nos filmes crescidos em atmosfera de amônia indicam que o nitrogênio se incorporou na estrutura cristalina do diamante. Por outro lado, a ativação eletrônica do nitrogênio dentro da rede cristalina do diamante não foi observada, provavelmente a criação de estados profundos pode ser o motivo. A análise XPS mostrou que boa parte das ligações do nitrogênio eram com o hidrogênio ou com um outro nitrogênio. A possibilidade de dopar o diamante com nitrogênio, inserindo-o na rede cristalina do mesmo aconteceu, mas isso não foi suficiente para conferir ao filme de diamante propriedades semicondutoras tipo *n*. Mostramos que é

possível introduzir enxofre na rede cristalina do diamante, usando como veículo para esse processo o dissulfeto de carbono (CS_2), substância líquida a temperatura ambiente e de forte odor. A escolha dessa substância como veículo dopante foi pela facilidade de manipulação. No entanto o conhecimento de sua pressão de vapor à várias temperaturas foi importante para sabermos a concentração necessária no momento em que realizamos o processo de arrasto com o gás hidrogênio para dentro do reator. O crescimento dos filmes de diamante em uma atmosfera rica em CS_2 se mostrou favorável, pois mesmo em altas concentrações de CS_2 na mistura os cristais de diamante não sofreram perda de facetamento. A análise PIXE mostrou que os filmes apresentaram enxofre incorporado na estrutura cristalina do diamante, a espectroscopia Raman mostrou que o pico característico do diamante esteve presente em todos os filmes de diferentes concentrações de CS_2 na mistura. Por outro lado, verificamos que com o deslocamento sofrido no valor do pico Raman do diamante de $1332,6 \text{ cm}^{-1}$ a $1337,1 \text{ cm}^{-1}$, devido a uma forte compressão na rede cristalina do mesmo indica uma crescente inserção de átomos de enxofre. Observamos condutividade nos filmes crescidos com CS_2 , observável mesmo com um multímetro convencional. Usando a caracterização Hall, verificamos que os filmes não só estavam conduzindo como também os portadores eram elétrons, com uma mobilidade de $915,0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a amostra mais dopada ($5,83 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). A identificação dos portadores, como a sua mobilidade foi de suma importância no presente trabalho. Acreditamos que é possível obter junções *p-n* de diamante. Apesar dos valores de mobilidade não serem tão elevadas quanto a do silício no presente momento, já podemos pensar em construir dispositivos que não dependam da velocidade, mas que façam uso de outras vantagens

físicas que encontramos no diamante. Esperamos que em futuros trabalhos as técnicas aqui apresentadas possam ser conjugadas para a construção de dispositivos eletrônicos de junção $p-n$ a partir do diamante CVD.