

Contribuição ao Crescimento e Caracterização do Diamante Dopado visando Futuras Aplicações em Eletrônica

Li Bin Bin

Tese apresentada na Faculdade de Engenharia
Elétrica e de Computação da Universidade
Estadual de Campinas para a obtenção do
Título de Doutor em Engenharia Elétrica

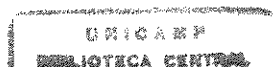
Orientador: Prof. Dr. Vítor Baranauskas

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi
Prof. Dr. Evaldo José Corat
Prof. Dr. Ioshiaki Doi
Prof. Dr. Edson Moschim
Prof. Dr. Vítor Baranauskas

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
Março de 2000

6500700



Nº CHAMADA: 1/UNICAMP
L612c
 Y. 41827
 Nº 278/00
☐ ☒
 PREÇO 8811,00
 DATA 05-02-00
 Nº OPD

CM-00142765-0

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

L612c Li, Bin Bin
 Contribuição ao crescimento e caracterização do
 diamante dopado visando futuras aplicações em eletrônica / Li Bin Bin.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

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

1. Diamante. 2. Deposição química de vapor. 3.
 Semicondutores dopados. 4. Fotoluminescência. 5.
 Silício. 6. Materiais porosos. I. Baranauskas, Vitor. III.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

*Dedico esta tese à minha querida mãe Li Yi, ao meu querido pai Li
Qingchang, à minha querida filhinha Zhao Minghua, ao meu amado esposo Zhao
Jingguo e as minhas irmãs Li Lin Lin e Li Song Song.*

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Agradecimentos

A todos os que colaboraram para a realização deste trabalho, em especial:

- Ao Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz, por suas ótimas sugestões técnicas e ajuda como amigo nas horas difíceis.
- Aos Professores Drs. Vladimir Jesus Trava-Airoldi e Evaldo José Corat, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais por suas sugestões e auxílio em várias análises de espectroscopia Raman e de fotoluminescência.
- Ao meu amigo, Dr. Wang Jianjun, por suas sugestões e contribuições.
- Aos Professores Drs. Gregory Surdutovich e Ritta Z. Vitlina, pelas várias discussões a respeito do meu trabalho.
- Ao Professor Dr. Ioshiaki Doi, pelas discussões a respeito do meu trabalho.
- Ao Professor Steven F. Durrant pelas correções e sugestões.
- Ao meu colega, Marcelo Carvalho Tosin, por suas valorosas contribuições, sem as quais esta tese não seria possível..
- Ao meus colegas, Dahge Chiadin Chang, Juan Carlos Alvarado Alcócer e Helder José Ceragioli, por suas valorosas contribuições.
- À Sra. Rita Helena Buso Jacon do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica e Sra. Cláudia Souto Cattani Aoki do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás, por várias análises de microscópica eletrônica.
- Ao colega Alfredo Rodrigues Vaz e à Professora Dra. Vólia Lemos Crivelente, do Instituto de Física, Gleb Wataghin por várias análises de espectroscopia Raman.
- Ao colega Marco Antônio Albuquerque de Oliveira e Professor Fernando Iikawa, do Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais do Instituto de Física Gleb Wataghin por várias análises de fotoluminescência.
- Ao Sr. Jorge Luiz Pires da Oficina Mecânica Central do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, pelos serviços de usinagens.

- Ao assessor anônimo do processo FAPESP nº 96/00494-6 por suas valiosas críticas e sugestões no decorrer do trabalho de tese.
- Aos membros da Banca Examinadora, pelas arguições e sugestões para a redação final da tese.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro.

Resumo

Foram realizados estudos de dopagem do diamante, e estudos da interface entre o diamante e o silício poroso. Os filmes foram crescidos pelo método de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente. A fonte precursora de carbono foi álcool etílico e acetona, diluídos em hidrogênio. O boro foi introduzido através da diluição de B_2O_3 e o nitrogênio através do nitrogênio molecular. Apresentamos os resultados do recozimento na dopagem com boro e calcula-se as energias de ativação em altas concentrações de dopantes. Apresentamos os resultados da dopagem com nitrogênio, correlacionando as energias de ativação com as suas propriedades de fotoluminescência. Estudamos também as propriedades estruturais e de fotoluminescência das junções de diamante e de silício poroso. Verificou-se que estas junções são realizáveis, inclusive na forma de junções sanduíches.

Palavras-Chave: diamante CVD, diamante dopado com Boro, diamante dopado com Nitrogênio, Interface diamante-silício poroso, fotoluminescência.

Abstract

Studies of diamond doping and of the diamond-porous silicon interface were made. The diamond films were grown by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The carbon source was a mixture of ethyl alcohol and acetone, diluted in hydrogen. Boron was introduced as B_2O_3 diluted in acetone. Nitrogen was introduced in gaseous (molecular) form. We present results of annealing following doping with boron. Activation energies were measured for high doped films. We present results of nitrogen doping, correlating the materials activation energy with its photoluminescence properties. We also studied the structural and photoluminescence properties of the diamond-porous silicon interfaces. The production of such junctions, even in the form of sandwiches, was demonstrated.

Key-words: diamond CVD, boron doping, nitrogen doping, diamond-porous silicon interface, photoluminescence.

Sumário

Capítulo I - Contribuição ao crescimento e caracterização do diamante dopado visando futuras aplicações em eletrônica.....	1
1. Introdução.....	1
2. Generalidades sobre o diamante CVD.....	1
3. Organização da tese	3
4. Referências	4
Capítulo II - Descrição dos equipamentos, instrumentos, materiais e métodos utilizados no trabalho de tese	6
1. Crescimento do diamante CVD.....	6
2. Descrição do reator de filamento quente.....	8
3. Formação do silício poroso	9
4. Microscopia óptica, microscopia eletrônica e microscopia de tunelamento	11
5. Medidas elétricas	12
6. Espectroscopias de espalhamento Raman e de fotoluminescência.....	13
7. Referências	16
Capítulo III - Caracterização da dopagem e recozimento térmico de filmes de diamante com altas concentrações de boro.....	18
1. Introdução.....	18
2. Descrição da parte experimental.....	19
3. Resultados e discussões.....	19
4. Conclusões.....	25
5. Referências	27
Capítulo IV - Influência do nitrogênio nas propriedades eletrônicas e luminescentes do diamante CVD	29
1. Introdução.....	29
2. Descrição da parte experimental.....	30
3. Resultados e discussões.....	31
3.1. Filmes nominalmente não dopados	31
3.2. Filmes dopados com nitrogênio	37
4. Conclusões.....	44
5. Referências	45
Capítulo V - Estrutura e propriedades de filmes de diamante depositados sobre silício poroso.....	46
1. Introdução.....	46
2. Procedimentos Experimentais	47
3. Resultados e Discussões.....	48
4. Conclusões.....	59
5. Referências	60
Capítulo VI - Conclusões e recomendações para futuros trabalhos	61

Capítulo I

Contribuição ao crescimento e caracterização do diamante dopado visando futuras aplicações em eletrônica

1. Introdução

Esta tese é dedicada ao estudo do crescimento e caracterização do diamante crescido pelo processo de deposição química a partir da fase vapor (diamante CVD). Em particular, todo trabalho foi feito utilizando-se reatores de filamento quente construídos e aperfeiçoados no laboratório para a deposição de diamante a partir do álcool etílico.

O trabalho foi focalizado na dopagem do diamante durante o crescimento empregando-se dopantes do tipo positivo (boro) ou do tipo negativo (nitrogênio), sendo o crescimento feito sobre pastilhas de silício cristalino. Estudou-se também a deposição de diamante sobre silício poroso, objetivando realizar junções entre estes dois tipos de semicondutores.

2. Generalidades sobre o diamante CVD

Sabe-se que os diamantes naturais são cristais muito raros, relativamente pequenos e que são extremamente caros. Por serem usados como jóias, tem sido um sinônimo de riqueza e poder. Entretanto, o diamante possui um conjunto inigualável de propriedades físico-químicas como, por exemplo, extrema dureza, altíssima condutividade térmica, baixo coeficiente de atrito, resistência à radiação nuclear e de raios-X, transparência desde o ultravioleta até o infravermelho longínquo [1-3]. O diamante também é bastante estável, não reagindo com nenhuma substância química até 1050 K ou até 3200 K em ambientes não oxidantes. O diamante é um semicondutor de banda proibida larga e pode ser dopado com impurezas do tipo p ou do tipo n.

A aplicação disseminada do diamante como matéria prima para utilização em vários

segmentos industriais foi sempre muito tímida devido à raridade deste material e devido às limitações de sua síntese pelo método artificial de alta pressão e alta temperatura (HPHT).

O diamante, assim como o grafite, é um cristal constituído apenas de átomos de carbono. Para se passar da fase do grafite para o diamante é necessária a aplicação de temperaturas e pressões muito elevadas, além das possíveis de serem realizadas em fornos metalúrgicos convencionais [4].

Uma alternativa é a de se utilizar a pressão adicional da solidificação de um outro cristal. Isto é feito misturando pó de grafite com pó de ferro. Funde-se estes dois materiais em altíssimas pressões e a partir daí diminui-se um pouco a energia para que a mistura se solidifique. O ferro ao se solidificar exerce uma pressão adicional sobre o grafite, suficiente para a formação de grãos isolados de diamante. Este processo, conhecido como processo industrial, produz, em geral grãos isolados de diamante com inclusões de carbono amorfo e de ferro, não tendo qualidade para utilização como jóia, por exemplo. Apesar disto, junto com o diamante natural de baixa qualidade, suprem o mercado de fabricação de ferramentas de corte e abrasivos. Recentes desenvolvimentos nesta técnica de alta pressão tem tornado possível o crescimento de grãos grandes de diamante com uma qualidade muito melhor [5]. Entretanto, o método de alta pressão requer um pesado investimento para os equipamentos de crescimento e seu custo de operação continua bastante elevado.

A técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD) tem sido empregada com sucesso para a deposição de materiais de alto ponto de fusão, como por exemplo, o silício, o óxido de silício, o tungstênio, o molibdênio, etc. [6]. Isto é possível, pois a deposição ocorre a partir da liberação dos átomos do elemento que se quer depositar a partir de uma molécula gasosa que contenha o elemento. Entretanto, quando se deposita carbono por CVD, em temperaturas e pressões médias, a tendência de menor energia (fase mais estável) é a da deposição de carbono com a formação de ligações sp^2 , que darão origem aos planos do grafite [7]. Através da perturbação deste caminho por um outro agente químico como, por exemplo, o hidrogênio atômico em excesso, pode-se derivar a reação para a deposição do carbono com a formação de ligações sp^3 , que darão origem a estrutura cristalina do diamante até mesmo em pressões sub-atmosféricas[8]. Com este processo consegue-se obter o crescimento contínuo de películas de diamante sobre um substrato sólido, que pode ser o próprio diamante natural. Este material, denominado de

diamante CVD, possui propriedades iguais ou superiores ao diamante natural, pode ter um grau de pureza elevado e um custo razoável para diversas aplicações. Esta tese é focalizada em processos de dopagem e caracterização do diamante CVD visando sua futura aplicação em dispositivos eletrônicos. Adicionalmente, incluímos na tese um estudo sobre a deposição do diamante CVD sobre substratos de silício fotoluminescente. O propósito foi o de se conseguir junções metalúrgicas entre estes dois tipos de novos semicondutores de banda larga (silício poroso e diamante).

3. Organização da tese

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos, sendo este (Capítulo I) o de introdução.

O Capítulo II apresenta a descrição experimental dos equipamentos, instrumentos e métodos utilizados para a preparação e a caracterização das amostras. Inclui-se a descrição do reator de deposição de diamante, dos métodos de nucleação e dos parâmetros de crescimento. Apresenta-se, posteriormente, a descrição da preparação do silício poroso. As técnicas de caracterização de resistividade elétrica, de espectroscopia Raman, de fotoluminescência também são apresentadas.

Os capítulos seguintes foram separados por trabalhos que se relacionam a introdução de boro ou de nitrogênio durante o crescimento do diamante CVD e ao crescimento do diamante sobre o Silício Poroso.

O Capítulo III é dedicado a apresentação e discussão dos resultados obtidos na dopagem do diamante com boro. Demonstrou-se que é possível a dopagem dos filmes de diamante, com concentrações diferentes durante o próprio processo de CVD. Verificou-se que as propriedades elétricas destes filmes podem ser estabilizadas pelo recozimento térmico após o crescimento dos filmes. A energia de ativação efetiva do boro aumenta depois do recozimento. Análises com a microscopia de tunelamento da superfície (MTE) mostraram que o recozimento dos filmes não altera sua estrutura, causando apenas uma leve limpeza na superfície.

O Capítulo IV trata da apresentação e discussão dos resultados obtidos na dopagem do diamante com nitrogênio. Demonstrou-se que a maioria dos filmes de diamante CVD são dopados, sem intenção, com nitrogênio devido a contaminação residual presente no

hidrogênio. Verificou-se que a adição de nitrogênio molecular na mistura gasosa que alimenta o reator, em até 20 % não prejudica a qualidade morfológica dos filmes de diamante CVD. Através de medidas de resistência versus temperatura determinou-se a energia de ativação do nitrogênio como doador no diamante. Correlacionando os valores obtidos para a energia de ativação com os espectros de fotoluminescência na temperatura ambiente, verificou-se que nos filmes pouco dopados a energia de ativação corresponde basicamente a transições puramente eletrônicas associadas com defeitos de vacância eletricamente neutras, enquanto que para filmes crescidos com maior concentração de nitrogênio a energia de ativação corresponde a transições vibrônicas, isto é, transições que envolvem elétrons e fônons.

O Capítulo V focaliza e discute o crescimento de filmes de diamante CVD sobre o silício poroso. O silício poroso tem despertado interesse da comunidade científica desde que foi descoberta sua forte luminescência à temperatura ambiente. Entretanto, o silício poroso é um material frágil e reativo com a atmosfera ambiente, o que pode levar a sua degradação em pouco tempo. Discutimos neste capítulo a viabilidade da cobertura do silício poroso com o diamante. Sendo o diamante um material extremamente resistente, a cobertura diamantífera do silício poroso pode representar uma solução para o encapsulamento dos futuros dispositivos luminescentes de silício poroso.

E, finalmente, no Capítulo VI apresenta-se as conclusões, perspectivas e propostas para futuros trabalhos.

4. Referências

- [1] A. T. Collins, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A343 (1993) 233.
- [2] F. V. Ravi, Mater. Sci. Eng., B 19 (1993) 203.
- [3] J. E. Field, Ed., The Properties of Diamond, Academic Plenum, New York, (1979).
- [4] J. Wilks and E. Wilks, Properties and Applications of Diamond, Butterworth-Heinrmann Ltd. (1991) 1.
- [5] F. P. Bundy, H. M. Strong and R. H. Wentor Jr, *in* Chemistry and Physics of Carbon, 10, P. L. Walker and P. A. Thrower, Eds., Marcel Dekker, New York, (1973) 213.
- [6] L. S. Pan and D. R. Kania, Diamond: Electronic Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers, Boston, U.S.A. (1995) 115.

- [7] J. C. Angus, Diamond and Diamond-like Films, *Thin Solid Films*, 216 (1992) 126..
- [8] J. C. Angus, A. Argoitia, R. Gat, Z. Li, M. Sunkara, L. Wang and Y. Wang, Chemical Vapor-deposition of Diamond, *Phil. Trans. R. Soc. Lond, A* 342 (1993) 195.

Capítulo II

Descrição dos equipamentos, instrumentos, materiais e métodos utilizados no trabalho de tese

1. Crescimento do diamante CVD

O processo de crescimento do diamante pelo método da deposição química a partir da fase vapor (CVD) envolve algumas características gerais, vide Fig. II-1, independentemente do tipo de reator a ser escolhido [1]. Os reagentes tem que, obviamente, conter pelo menos um tipo de molécula para o transporte de carbono (metano, etano, etanol, etc.) e outros reagentes para desbalancear a reação de deposição na direção de favorecimento da formação das ligações sp^3 . Dentre estes reagentes o mais comum é o hidrogênio molecular que funciona principalmente como diluente principal da mistura gasosa, tendo também participação ativa como hidrogênio atômico no processo de favorecimento da formação das ligações sp^3 junto à superfície [2-4]. Outros gases contendo elementos fortemente eletronegativos como, por exemplo, o oxigênio, o flúor, o cloro, etc., podem também ser utilizados para remoção das fases grafiticas que ocorrem concomitantemente com o processo de deposição de diamante [5-7]. Durante este trabalho de tese foram feitas experiências principalmente com a utilização de etanol, fortemente diluído em hidrogênio. O etanol, além de funcionar como fonte de carbono, produz radicais de oxigênio e hidroxila que favorecem a qualidade do diamante [8].

A reação final é catalisada por uma superfície sólida, denominada de substrato. Neste trabalho de tese utilizou-se substratos de silício cristalino, substratos de silício oxidado termicamente e substratos de silício policristalino. Em princípio, como os substratos não eram de diamante, ocorrem no início do processo duas heterogeneidades. A primeira é a heterogeneidade de fase, entre a fase vapor e a fase sólida. A segunda heterogeneidade é a deposição de carbono sobre uma superfície que não é de carbono. Esta segunda

heterogeneidade tem um fator preponderante no processo inicial de nucleação. Quando foi possível, os substratos foram tratados por um processo de nucleação que consistiu da simples riscagem com pó de diamante ou do tratamento das superfícies com banho em pó de diamante diluído em hexano e vibrado em ultra-som.

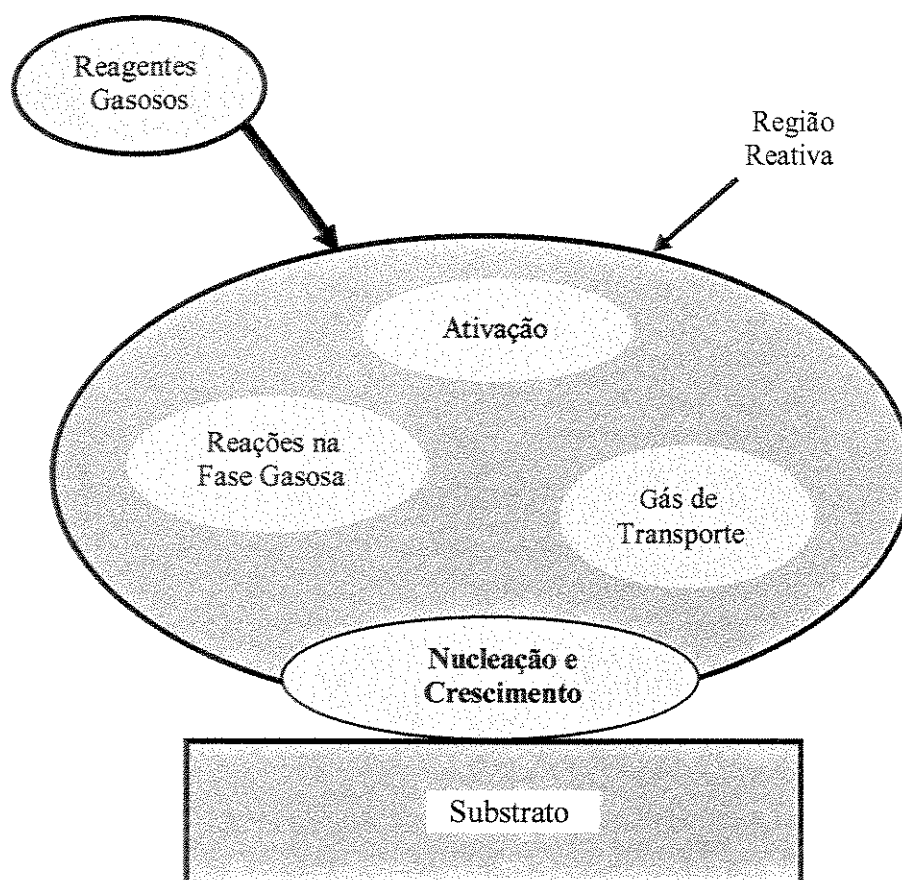


Fig. II-1. Diagrama esquemático do processo de crescimento de diamante por CVD.

Existem vários tipos de métodos de excitação dos reagentes como, por exemplo, a pirólise em altas temperaturas, a descarga elétrica (contínua, radio-freqüência, microondas, jato de plasma), excitação de laser ou mesmo proveniente de outras reações químicas como a combustão do acetileno [9-17]. Cada um destes métodos tem suas vantagens e desvantagens como, por exemplo, diferentes custos de investimento, diferentes taxas de crescimento, diferentes áreas de crescimento, diferentes morfologias, qualidade diamantífera, etc.

Nesta tese os filmes foram crescidos pelo método de excitação pelo filamento quente. Fez-se esta opção devido a experiência acumulada pelos colegas de laboratório com esta técnica, devido ao pequeno investimento necessário para construir e re-adaptar o equipamento, devido as taxas de crescimento e as áreas serem suficientes para nosso trabalho e devido a qualidade dos filmes quanto ao facetamento cristalino e a pureza da fase diamantífera em relação a fase grafitica ser muito boa.

2. Descrição do reator de filamento quente

As partes básicas do reator de CVD de filamento quente estão esquematizadas na Fig. II-2.

O corpo principal do reator é constituído de um tubo de quartzo fundido com diâmetro externo de 100 mm e comprimento de 250 mm. O tubo é refrigerado externamente com um ventilador do tipo utilizado em microcomputadores. As flanges superior e inferior do tubo são de aço inox, com vedação de anéis tipo O-ring de Viton TM.

O sistema de alimentação do reator consiste de um reservatório de álcool etílico (grau P. A.) por onde se flui hidrogênio gasoso (alta pureza). Nas experiências de dopagem com boro trocou-se o álcool etílico por uma mistura de álcool metílico e de acetona, pois o dopante que utilizamos (trióxido de boro) não era solúvel no álcool etílico. Para os estudos de dopagem com nitrogênio introduziu-se diretamente o nitrogênio molecular no reator, em diferentes concentrações (0 % vol. a 100 % vol.) relativamente ao hidrogênio. Outras experiências de introdução de nitrogênio foram feitas com amônia anidra, a qual produz nitrogênio atômico e nitretos hydrogenados com mais facilidade. Os fluxos dos gases foram controlados com fluxímetros de massa do tipo 247C 4 Channel Readout, Marca MKS. O fluxo total da mistura (predominantemente hidrogênio) foi estabelecido na faixa de 1,17 a 3,33 cm³s⁻¹, sendo o valor típico de 1,67 cm³s⁻¹. Os valores de fluxo adotados nesta tese referem-se sempre às Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP).

A pressão é medida por um sensor do tipo Bourdon, colocado na parte inferior da câmara de reação. As pressões utilizadas estão na faixa entre 20 e 120 Torr.

O filamento é feito com fios de tungstênio de diâmetro 0,272 mm, enrolado com diferentes espaçamentos em função da área de cobertura e da temperatura ajustada para o

processo de deposição em diferentes substratos. A excitação do filamento é feita por uma fonte DC estabilizada com potência máxima de 2000 Watts. A temperatura do substrato é controlada por um termopar, em forma de vareta, do tipo K (níquel-cromo/níquel-alumínio). O porta substrato, colocado sobre o termopar, permite a medida da temperatura bem próximo da superfície do substrato.

Os equipamentos de segurança utilizados foram o detector de vazamentos de gases explosivos modelo GAS-Mate INFICON, óculos escuros do tipo utilizado em solda, e chave geral automaticamente desligada e mantida desligada na eventualidade de uma interrupção de energia elétrica. Os fluxímetros de massa, também, mantêm-se desligados caso haja retorno de energia elétrica após a interrupção.

O reator de filamento quente encontra-se no laboratório LE-24 do Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica da FEEC.

3. Formação do silício poroso

Os substratos de silício poroso foram preparados eletroquimicamente pela anodização de lâminas cristalinas de silício. Diversos tipos de resistividade e dopagem do tipo P ou do tipo N foram utilizadas, conforme especificado nos próximos capítulos. O eletrólito foi composto de uma mistura de HF (48 % em peso), água de-ionizada e etanol (98 % em peso). A função do HF é a da corrosão no cristal de silício para a formação de poros. Como a reação de corrosão é bastante intensa e exotérmica, o etanol é utilizado como diluente para diminuir a velocidade da reação e a viscosidade dos produtos formados. A água tem o papel de diluente dos produtos da reação, o que faz com que a reação de ataque seja mais intensa. Aumentando a diluição do HF em água nota-se que o ataque torna-se mais violento, com aumento no diâmetro dos poros e uma maior rugosidade no silício poroso.

Foram utilizados dois tipos de células eletroquímicas. Na primeira foi utilizado um contra-eletrodo, também de silício, e os dois eletrodos eram montados com a superfície alinhada e não frente a frente. Na segunda célula, mecanicamente mais elaborada, o silício a ser corroído foi montado no fundo da célula, com vedação de O-rings, enquanto o contra-eletrodo foi uma espiral de platina montado na parte superior. Detalhes desta célula foram publicadas por Chang [18]. Nesta célula observou-se que a amostra de silício poroso ficou

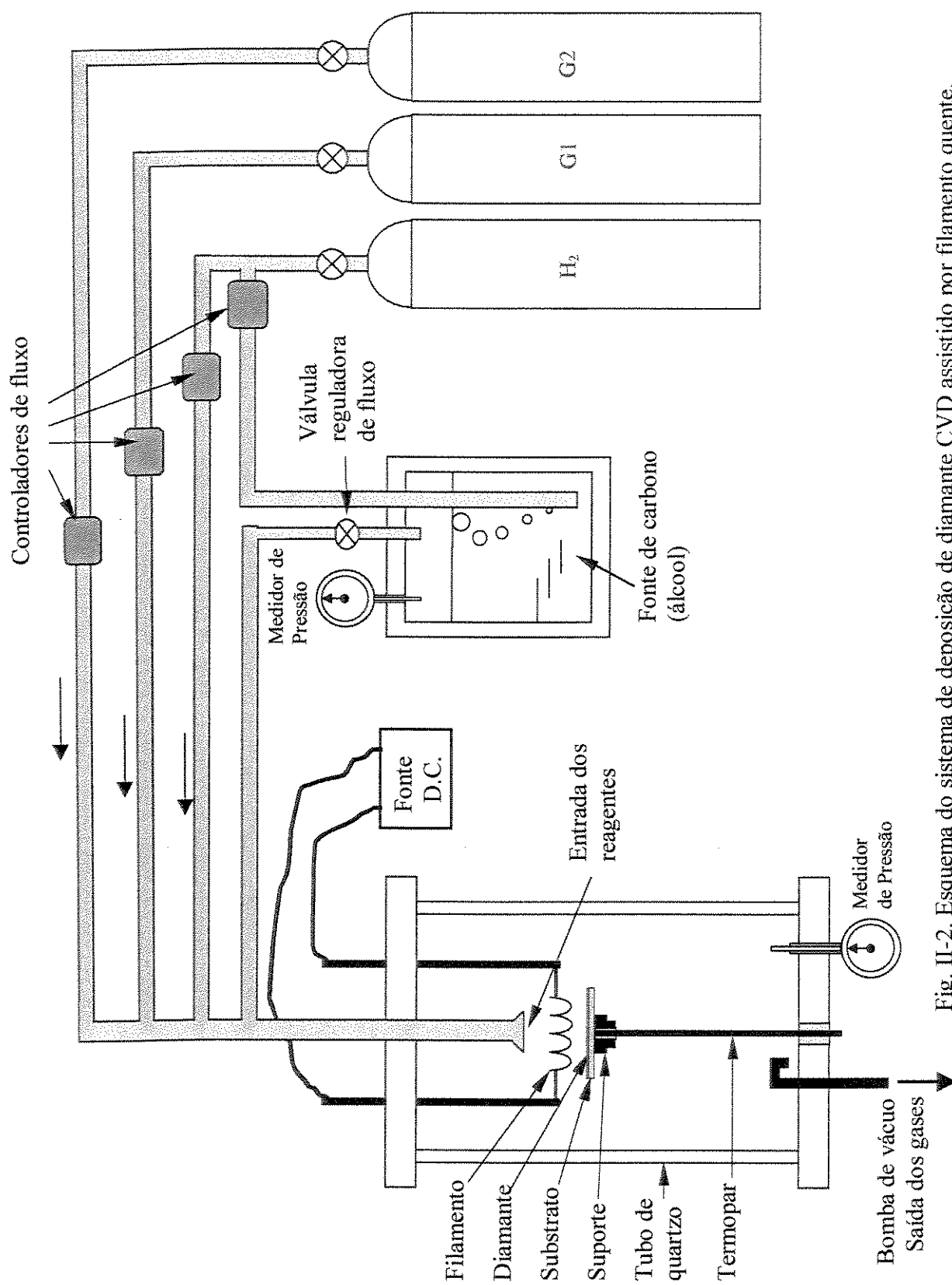


Fig. II-2. Esquema do sistema de deposição de diamante CVD assistido por filamento quente.

com uma ótima uniformidade em sua espessura, sem a ocorrência de trincas ou descascamento. As amostras tinham 1 cm^2 de área superficial e foram anodizadas no escuro com uma densidade de corrente de 10 mAcm^{-2} em tempos de 0,5 min. a 120 min. Com pequenos tempos de corrosão obtém-se filmes finos de silício poroso, enquanto que grandes tempos de corrosão produzem filmes de silício poroso espessos. Depois da corrosão as amostras permaneceram dentro da célula por 10 min. Este procedimento permite que a amostra se estabilize, liberando eventuais produtos gasosos e radicais ainda ativos. Posteriormente elas foram secas cuidadosamente, segundo os procedimentos descritos por Chang [18].

4. Microscopia óptica, microscopia eletrônica e microscopia de tunelamento

A microscopia óptica foi extensamente utilizada neste trabalho, pois serviu como controle de qualidade da deposição. Logo após as primeiras etapas de crescimento, a microscopia óptica permitiu analisar qualitativamente como estava a nucleação, coalescência e facetamento dos grãos de diamante. Com isto, foi possível realimentar o processo, alterando os parâmetros estabelecidos para o crescimento ou mesmo modificando partes do reator. O microscópio utilizado foi do tipo de reflexão com aumento máximo de 500 vezes, modelo tipo MicroZoom II, da Cambridge Instruments.

A microscopia eletrônica de varredura foi fundamental para que pudéssemos verificar os detalhes finos dos processos de nucleação, dos facetamentos, e coalescência do filme. Com a análise das seções transversais entre o filme e o substrato foi possível medir a espessura dos filmes e, com isto, determinar a taxa de crescimento com bastante precisão. A microscopia eletrônica também permitiu observar a estrutura colunar dos filmes de diamante depositados sobre os substratos de silício cristalinos e outros tipos de estruturas depositados sobre o silício poroso. O microscópio utilizado foi o modelo tipo JXA-840 Electron Probe Microanalyzer, da JEOL.

A microscopia de tunelamento e de força atômica foi utilizada para a caracterização da rugosidade dos filmes de diamante dopados. Permitiu que fosse feita a comparação entre a rugosidade da superfície antes e depois do recozimento térmico, através da comparação

entre os histogramas das alturas dos grãos. O equipamento utilizado foi o Nanoscope II da Digital Instruments, disponível no laboratório LE-24 do DSIF.

5. Medidas Elétricas

A medida da resistência dos filmes de diamante apresenta algumas dificuldades práticas.

A primeira é que os filmes, assim que produzidos, podem apresentar sobre sua superfície uma cobertura grafitica, decorrente dos vapores de retorno do reator durante o seu resfriamento. É fundamental, portanto, que depois da deposição proceda-se a uma limpeza em ultra-som com um solvente adequado como, por exemplo, o tricloroetileno.

A segunda dificuldade é a altíssima resistividade apresentada pelos filmes não dopados, a qual, em geral não permite que a medida de resistividade possa ser feita à temperatura ambiente. A medida, neste caso só é possível de ser realizada com o aquecimento da amostra e, conseqüentemente, com a geração de pares elétrons-lacunas intrínsecos.

A terceira dificuldade é que os filmes de diamante são terminados por hidrogênio e esta camada, de alguns nanômetros, possui uma altíssima condutividade. Desta forma, quando se quer realizar as medidas da resistividade do corpo da amostra de diamante, os resultados podem ser falseados pela condutividade da superfície.

Finalmente, a quarta dificuldade é a realização de contatos elétricos. Como o diamante é um semicondutor, os contatos elétricos tendem a formar barreiras retificadoras do tipo Schottky, as quais também prejudicam a precisão das medidas.

Os procedimentos adotados para contornar estes problemas foram os seguintes. Os filmes dopados com boro (de baixa resistividade), depois de saírem do reator, foram limpos com tricloroetileno, lavados com metanol para tirar os resíduos de tricloroetileno e posteriormente enxaguados em água corrente de-ionizada. Finalmente foram secos com fluxo de nitrogênio. As medidas foram feitas com a técnica padrão de quatro pontas (descrita com detalhes em [19]) utilizando-se do equipamento tipo modelo 503C milli-ohmmeter do fabricante Keithley Instruments. Com base na distância das pontas de prova (1 mm) e na espessura dos filmes foi possível avaliar a resistência das amostras.

Para realizar as medidas da variação da resistência com a temperatura dos filmes, dopados ou não dopados, foi construído um forno com controle de temperatura na faixa de 300 K a 700 K, com rampa de subida ou descida da temperatura bastante lenta, conforme ilustra a Fig. II-4. A amostra é colocada dentro de um tubo de quartzo pelo qual pode-se fluir, caso se deseje, um gás inerte, como por exemplo o argônio. Para as pontas de prova foi utilizado pontas afiadas de tungstênio, minimizando desta forma as barreiras de potencial presentes em junções planas.

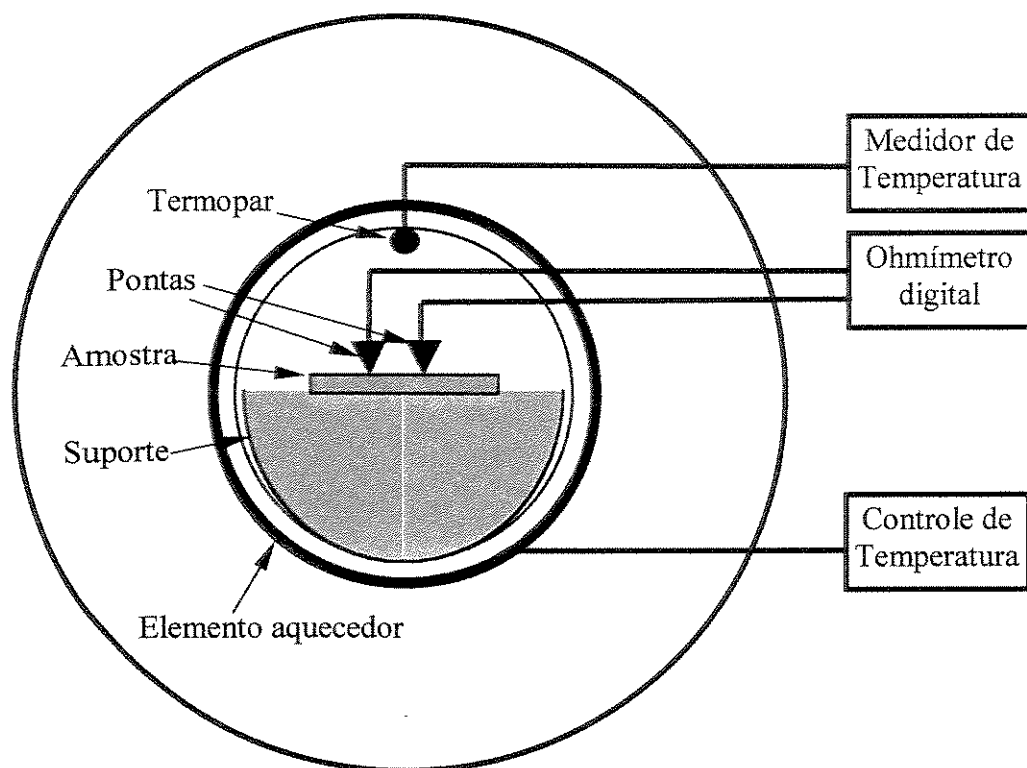


Fig. II-3. Esquema utilizado para a medida da resistência versus temperatura de filmes de diamante.

6. Espectroscopia de Espalhamento Raman e de fotoluminescência

Quando um fóton incide sobre uma molécula, dependendo de sua frequência e das características de ressonância da molécula, ele deve interagir com a molécula e em sequência provocar a emissão de um novo fóton, que pode ter energia igual ou diferente do fóton incidente.

Três processos distintos de interação entre os fótons incidentes e as moléculas podem ser observados. O primeiro processo, denominado de espalhamento Rayleigh, é quando o

estado de energia final da molécula é o mesmo que o estado inicial. Neste caso ocorre um choque perfeitamente elástico entre o fóton incidente e a molécula, não havendo diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado.

Os outros processos ocorrem quando há uma interação inelástica entre os fótons incidentes e as moléculas, com emissão de fótons de energias diferentes dos fótons incidentes. A fotoluminescência ocorre quando o fóton incidente tem energia suficiente para excitar os estados eletrônicos da molécula, a qual por relaxação emite fótons correspondentes às transições entre os níveis característicos de energia eletrônica. Os fótons emitidos têm sempre energia menor que a energia do fóton incidente.

Os efeito Raman [20], em geral, ocorre pela interação entre os fótons incidentes e as frequências de vibração e rotação entre os átomos da molécula. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado pode, no caso vibracional, ser diretamente relacionada com a força de ligação química específica entre os átomos da molécula.

A medida da energia dos fótons emitidos em comparação aos fótons incidentes permite então identificar as possíveis ligações químicas da molécula. Por exemplo, no caso das moléculas de carbono, as ligações C-C do tipo sp^2 tem forças bem diferentes das forças de ligação C-C sp^3 e, portanto, podem ser facilmente distinguíveis no espectro de espalhamento Raman.

A intensidade do pico de espalhamento Raman depende da quarta potência da diferença entre a frequência do fóton incidente e a frequência do fóton espalhado e da sensibilidade da molécula. O espalhamento Raman é comparativamente muito mais sensível para a detecção das ligações C-C sp^2 do que para a detecção das ligações C-C- sp^3 . Estima-se que esta diferença de intensidades é da ordem de 50 vezes, o que torna a técnica de espalhamento Raman bastante eficiente para avaliar a qualidade diamantífera em relação à quantidade grafitica de uma amostra de carbono.

A Fig. II-4 apresenta o esquema básico do equipamento para a obtenção dos espectros de espalhamento Raman e de fotoluminescência. Os fótons incidentes provém de um laser de Ar^+ com potência de 6 mW e comprimento de onda de $\lambda = 514,5$ nm, o qual incide através de um espelho parcialmente transmissor acoplado a um microscópio óptico. Pode-se com isto focalizar o feixe até o diâmetro de 2 μm , o que permite a realização de micro-análises

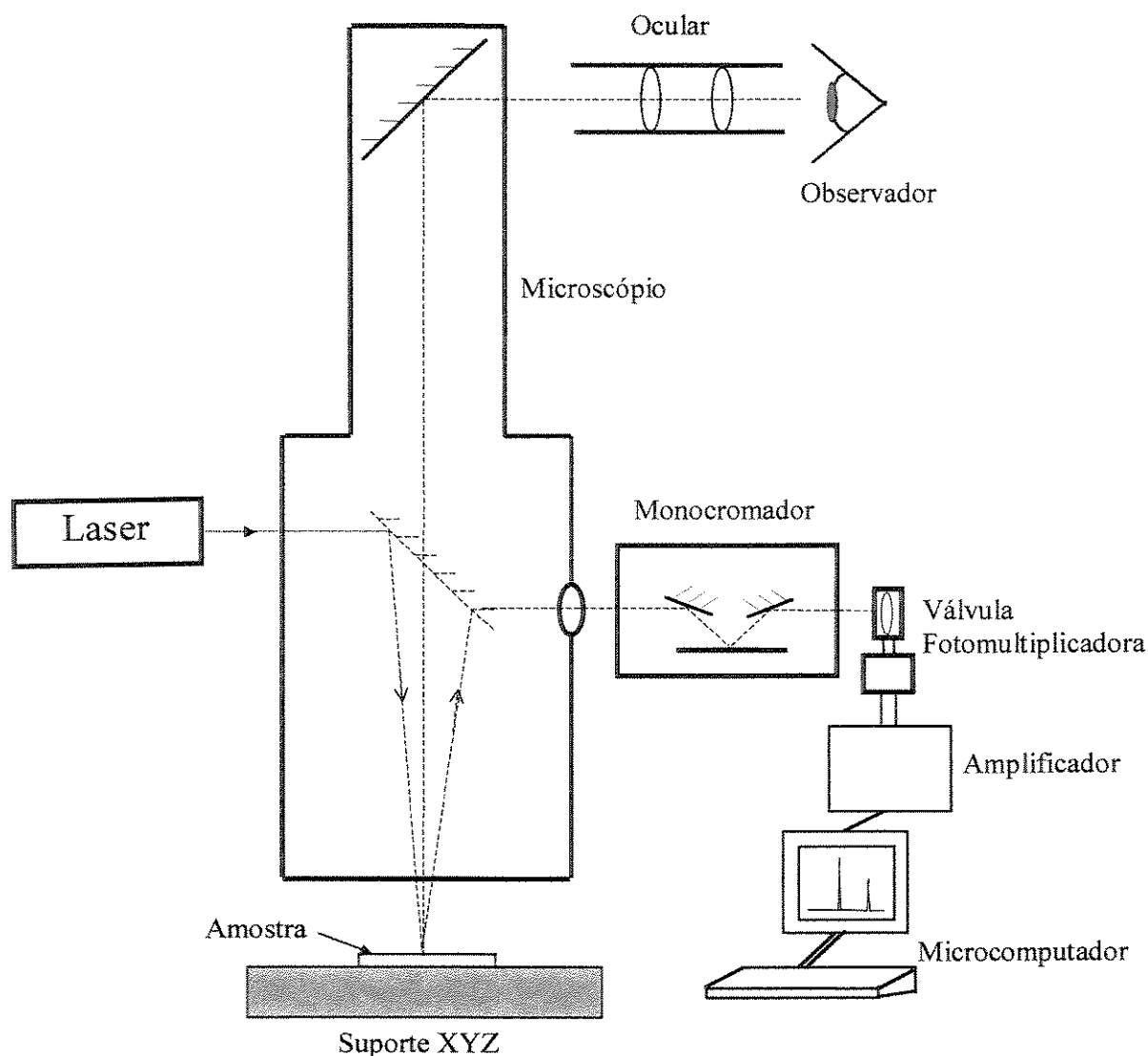


Figura II-4. Esquema ilustrativo do sistema de medida de espalhamento Raman com resolução microscópica.

de espectrometrias sobre áreas específicas como, por exemplo, nos espaços intergranulares ou mesmo sobre um único grão de diamante da amostra. Os fótons emitidos pela amostra são coletados pelo próprio sistema de lentes do microscópio, que no caso inverso age como um telescópio, e enviados para um monocromador de rede que permite a separação espectral das frequências. Os fótons separados são detectados por um sensor fotomultiplicador e os sinais elétricos armazenados em um microcomputador. Os espectros de espalhamento Raman e de fotoluminescência foram feitos com o mesmo sistema, em diversas faixas de frequências do espectro.

O equipamento utilizado foi modelo Micro-Raman 2000 Renishaw, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e gentilmente colocado à nossa disposição com assessoria técnica dos pesquisadores do LAS.

7. Referências

- [1] E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, V. Baranauskas, *Key Eng. Mat.* 138-1 (1998) 195.
- [2] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, Ch. Wild, *Surface and Coatings Technology* 47 (1991) 156.
- [3] S. Scaglione, R. Giorgi, J. C. Lascovich, G. Ottaviani, *Surface and Coatings Technology* 47 (1991) 287.
- [4] R. Ressler, A. R. Badzian, T. Badzian, K. E. Spear, P. Bachmann, R. Roy, *Thin Solid Films* 153 (1987) 1.
- [5] I. Schmidt, C. Benndorf, *Diamond and Related Materials* 6 (1997) 964.
- [6] V. J. Trava-Airoldi, B. N. Nobrega, E. J. Corat, E. Bosco, N. F. Leite, V. Baranauskas, *Vacuum* 46 (1) (1994) 5.
- [7] E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, N. F. Leite, M. C. A. Nono, V. Baranauskas, *J. Mater. Science* 32 (1997) 941.
- [8] L. Kostadinov, D. Dobrev, *Surface and Coating Technology*. 47 (1-3) (1991) 623.
- [9] J. C. Angus, C. C. Hayman, *Science* 241 (1988) 913.
- [10] S. Yugo, T. Kaimura, T. Muto, *Appl. Phys. Lett.* 58(10) (1991) 1036.
- [11] S. Matsumoto, *Diamond and Diamond-like Films*, (J. Dismukes, et al., eds.), Electrochem. Soc. Proc. Vol. PV89-12, Pennington, NJ (1989) 50.
- [12] P. K. Bachmann, R. Messier, *Chemical & Engineering News* 67(20) (1989) 24.
- [13] K. Kurihara K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.* 62(6) (1988) 437.
- [14] V. Busch John, P. Dismukes John, *Diamond and Related Materials* 3 (1994) 295.
- [15] Y. Hirose, N. Kondo, *Program and Book of Abstracts, Japan Applied Physics 1988 Spring meeting* (March 29, 1988).
- [16] M. A. Cappelli, P. H. Paul, *J. Appl. Phys.* 67 (5), (1990) 2596.

- [17] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba, J. Appl. Phys. 66(1) (1989) 395.
- [18] D. C. Chang, Estudo da Morfologia do Silício Poroso Luminescente com Nucleação Diamante. Tese de doutorado, FEEC-UNICAMP, (1999).
- [19] V. Baranauskas, Técnicas Instrumentais de Caracterização de Semicondutores, Ed. UNICAMP, (1989).
- [20] C. V. Raman, K. S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, Nature 121 (1928).

Capítulo III

Caracterização da dopagem e recozimento térmico de filmes de diamante com altas concentrações de boro

1. Introdução

Os filmes de diamante preparados por CVD são muito promissores para aplicações na fabricação de dispositivos eletrônicos devido as suas características vantajosas quando comparados com os materiais eletrônicos tradicionais. Os monocristais de diamante possuem um conjunto único de propriedades, tais como a mais alta condutividade térmica que qualquer outro material, alta mobilidade tanto para elétrons e lacunas, alta resistência à radiação, alta estabilidade química e um banda proibida grande [1-3]. No entanto, atualmente os filmes de diamante crescidos pelo processo CVD são policristalinos por natureza, e o estudo da melhoria de suas propriedades eletrônicas visando aproximar-se das qualidades de um monocristal é atualmente de grande relevância. Como resultado, uma atenção especial tem sido dedicada na modelagem e na melhoria das técnicas de dopagem e energias de ativação relacionadas a estas características [4-10]. A preparação para a dopagem dos filmes de diamante durante o processo CVD envolve gradientes extremos de temperatura que induzem tensões mecânicas danosas devido ao substrato ser heterogêneo e devido à nucleação ser quase sempre desordenada. Neste Capítulo está mostrada a influência do recozimento térmico lento, em atmosfera ambiente, na melhora das energias da banda proibida de filmes de diamante dopados com boro. As imagens de microscopia de tunelamento mostraram uma boa correlação com mudanças na morfologia superficial dos grãos na escala nano-métrica, mas aparentemente não foi observada nenhuma mudança na morfologia dos grãos na escala micro-métrica.

2. Descrição da parte experimental

Os filmes de diamante foram preparados pelo método de CVD com o reator de filamento quente, descrito em detalhes no Capítulo II. Os substratos utilizados foram de silício (111), tipo-n, com resistividades acima de $1 \Omega\text{cm}$. Durante o processo de deposição foi utilizada uma mistura de álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e acetona (CH_3COOH) diluídos em hidrogênio (99,5 % vol.) a uma pressão de 120 Torr e um fluxo total de $3,33 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. O boro dopante foi introduzido no processo dissolvendo B_2O_3 sólido no reservatório de álcool e acetona antes do início dos crescimentos. A concentração de boro no reservatório foi variada de tal forma que foram crescidos filmes com diferentes níveis de dopagem. A temperatura de deposição do processo CVD foi medida através de um termopar posicionado no lado oposto da superfície de crescimento do substrato. Esta temperatura foi fixada em 973 K. Filmes colunares policristalinos com espessuras médias de $24,5 \mu\text{m}$ foram obtidos após 5 horas. Após o término do crescimento, as amostras foram limpas em hidrogênio a altas temperaturas [11] ($\sim 1373 \text{ K}$, 15 min) e, após o resfriamento, foram limpas por uma mistura de água deionizada, acetona e álcool etílico em banho ultra-sônico. As resistências foram medidas utilizando um forno térmico, conforme descrito no Capítulo II, com taxas de aquecimento e resfriamento de aproximadamente $3,13 \text{ Kmin}^{-1}$ e $-1,56 \text{ Kmin}^{-1}$, respectivamente.

3. Resultados e discussão

Os resultados das medidas de duas pontas, da resistência em função da temperatura, para diferentes níveis de dopagem, estão presentes na Fig. III-1(a,b,c). O valor absoluto da resistividade foi medido pelo método de quatro pontas (Van der Pauw) à temperatura ambiente. Cada ciclo térmico constitui-se do aquecimento por duas horas, da temperatura ambiente até 673 K, e do resfriamento pelo mesmo período de tempo, de forma que o tempo total do ciclo aquecimento/resfriamento foi de 4 horas. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram mudanças durante os ciclos. Para amostras com alto grau de dopagem (Fig. III-1c) esta variação é maior. Entretanto as curvas de resistência versus

temperatura de todas as amostras tendem a se estabilizar após três ou mais ciclos térmicos (Fig. III-1a e Fig. III-1b).

No intervalo de temperaturas entre 500 K e 673 K, a predominância de lacunas extrínsecas geradas pelo boro dopante sobre os portadores intrínsecos gerados termicamente já era esperado. A densidade de lacunas (p) pode ser calculada usando a seguinte equação:

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

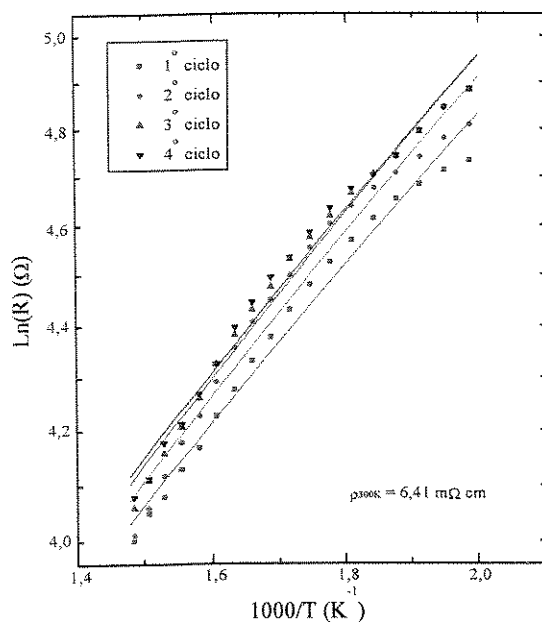
onde k é a constante de Boltzmann, E_a é a energia de ativação das lacunas, N_A é a concentração de impurezas aceitadoras, e N_C a densidade efetiva de estados [12], respectivamente. Portanto, a resistividade pode ser expressa pela equação:

$$\rho \cong \frac{1}{\mu q} \sqrt{\frac{2}{N_A N_C}} e^{E_a/2kT}, \quad (\text{III.2})$$

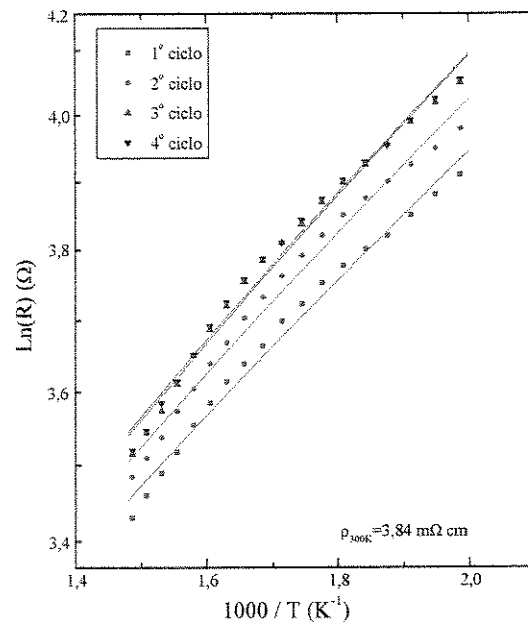
onde μ é a mobilidade das lacunas, e q é a carga do elétron. Vamos supor, como demonstrado para outros semicondutores altamente dopados [13-15], que a mobilidade no diamante altamente dopado não depende exponencialmente com a temperatura (μ será considerada constante na fórmula III-2). Então, usando a equação acima, os valores de E_a podem ser obtidos a partir dos dados experimentais da resistividade versus temperatura. A dependência de E_a com o tempo de recozimento pode ser visto na Fig. III-2. Em todas as amostras houve uma melhora como resultado do recozimento. Para a amostra com resistividade $\rho=6,41 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, a energia de ativação efetiva aumentou de 266,3 para 283,4 meV e para a amostra com resistividade $\rho=3,84 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, a energia de ativação efetiva aumentou de 164,3 para 183,3 meV, uma melhora de 6,4 a 11,5%, respectivamente. Entretanto, na amostra de maior dopagem ($\rho=0,826 \text{ m}\Omega \text{ cm}$), a energia de ativação aumentou de 81,9 para 168,5 meV, um aumento de 205%.

O aumento na energia de ativação dos aceitadores, E_a , pode ser entendido como um fenômeno que não está ligado exclusivamente aos átomos de boro se movendo para posições substitucionais, mas que pode ser devido a uma melhora na estrutura policristalina. A condutividade elétrica no diamante policristalino depende de diversos parâmetros, tais

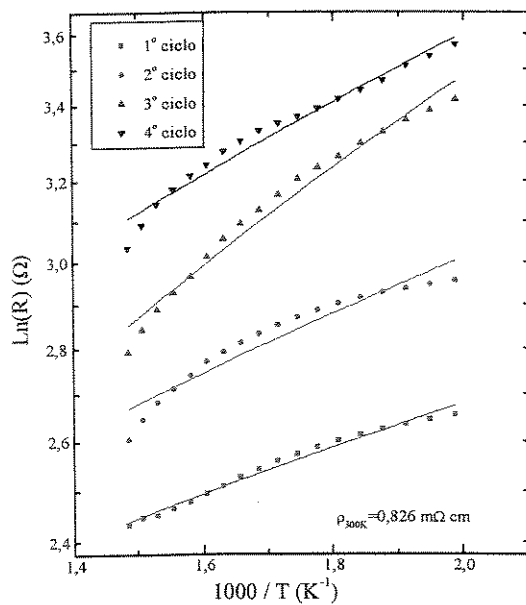
como o estresse na estrutura policristalina e a presença de filmes que não sejam diamante, nas



(a)



(b)



(c)

Fig. III-1. (a,b,c) Dependência da resistência medida pelo método de duas pontas com a temperatura. (a) $\rho = 6,41 \text{ m}\Omega \text{ cm}$; (b) $\rho = 3,84 \text{ m}\Omega \text{ cm}$; (c) $\rho = 0,826 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. Somente são mostrados os ciclos de aquecimento.

(■) primeiro ciclo, (●) segundo ciclo,
(▲) terceiro ciclo, (▼) quarto ciclo.

superfícies de interface. No entanto, a melhora pelo recozimento pode ocorrer como resultado da melhor acomodação térmica dos grãos, minimizando o número de armadilhas para os portadores nas interfaces dos grãos, consequentemente minimizando os correspondentes estados de energia, e minimizando as correntes de fuga na superfície dos grãos.

Microscopias de tunelamento (STM) das amostras feitas a nível micro-métrico revelaram grãos individuais com facetamento octaédrico (111), com dimensões laterais de no máximo $\approx 5 \mu\text{m}$ e com rugosidade máxima de $\approx 2,4 \mu\text{m}$. Nenhuma mudança drástica na morfologia foi observada entre as amostras recém depositadas e as recozidas. Foi observada apenas uma aparente limpeza na superfície, em relação a partículas ou filmes sem aderência

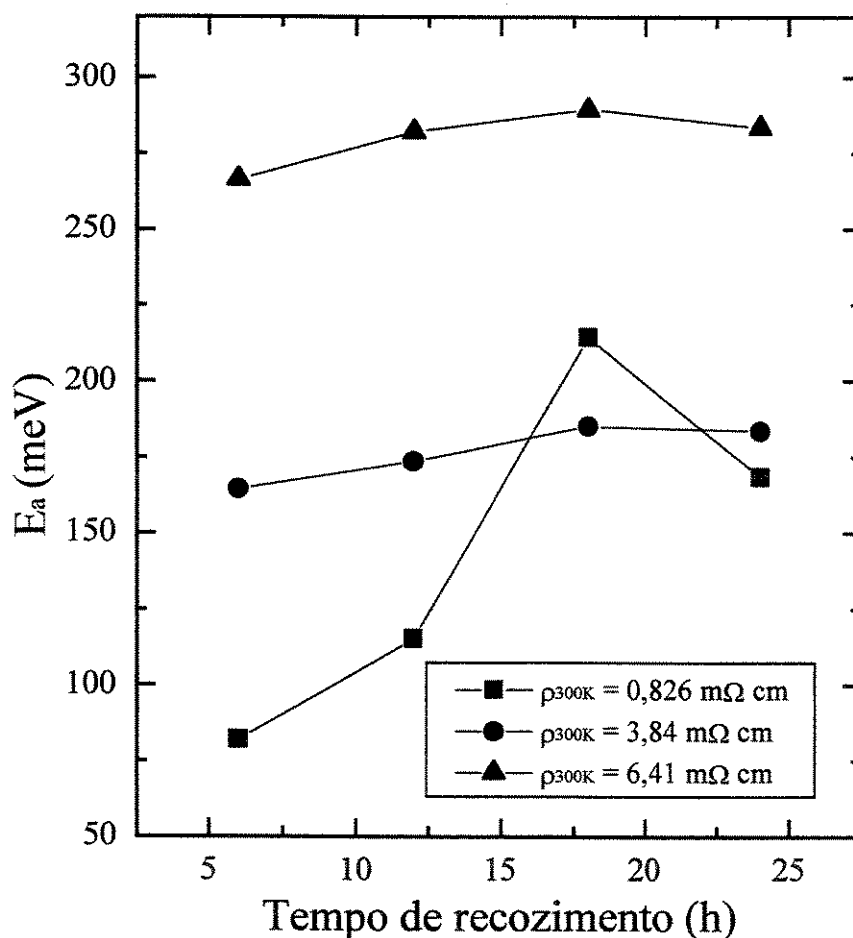


Fig. III-2. Dependência de E_a com o tempo total de recozimento. (2 horas de aquecimento lento e 2 horas de resfriamento lento).

pois as imagens de MTE ficaram mais nítidas. As imagens típicas são mostradas na Fig. III-3a e na Fig. III-3b. Histogramas de rugosidade na superfície dos grãos, em escala nanométrica, mostraram que as amostras recozidas são tipicamente menos rugosas, como mostra a Fig. III-4, para a amostra com resistividade de $\rho=0,826 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. A rugosidade da superfície dos grãos aparentemente decresceu, mas este resultado não é conclusivo, pois estes parâmetros estatísticos estão muito próximos do erro experimental do STM e, além disso, a variação da rugosidade das amostras em diferentes regiões é bastante grande. Apesar da limpeza com hidrogênio atômico dentro do reator ser efetiva na remoção de carbono não diamante [11], baixos níveis de concentração deste material ainda podem estar presentes na superfície do diamante. A prolongada exposição ao oxigênio [16,17] da atmosfera durante o processo de recozimento também promove a remoção do carbono não diamante, diminuindo o problema da alta condutividade elétrica na superfície do diamante.

A Fig. III-5 compara os espectros Raman típicos para as amostras recém depositadas (e limpas) com as amostras recozidas. O pico em $1335,5 \text{ cm}^{-1}$, correspondente à linha característica das ligações C-C sp^3 , está presente em ambos os espectros e é aparentemente menos dispersiva após o recozimento. Para a amostra com $\rho=6,41 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, a mudança observada na largura da linha devido ao recozimento foi de $+1,0 \text{ cm}^{-1}$, e para a amostra com $\rho=0,826 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, a mudança foi de $-0,8 \text{ cm}^{-1}$. Estes desvios estão próximos aos limites de resolução do equipamento utilizado. Estes deslocamentos na frequência não foram observados na amostra com $\rho=3,84 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. A pequena assimetria dos picos pode ser devida a uma influência inicial do efeito Fano [18], mas nada pode ser concluído definitivamente, pois ainda existe a interferência da sobreposição da larga banda em torno de 1200 cm^{-1} . A banda em torno de 1200 cm^{-1} aparece no diamante CVD dopado com boro [19,20] e no diamante natural do tipo IIb [21], sendo devida aos defeitos e ao nitrogênio na forma intersticial [21]. A banda grafitica, em torno de 1500 cm^{-1} está ausente de todos os espectros. Como o pico Raman do grafite é 50 vezes mais sensível que o pico Raman do diamante [22], pode ser concluído que os procedimentos de recozimento utilizados não grafitizaram as amostras.

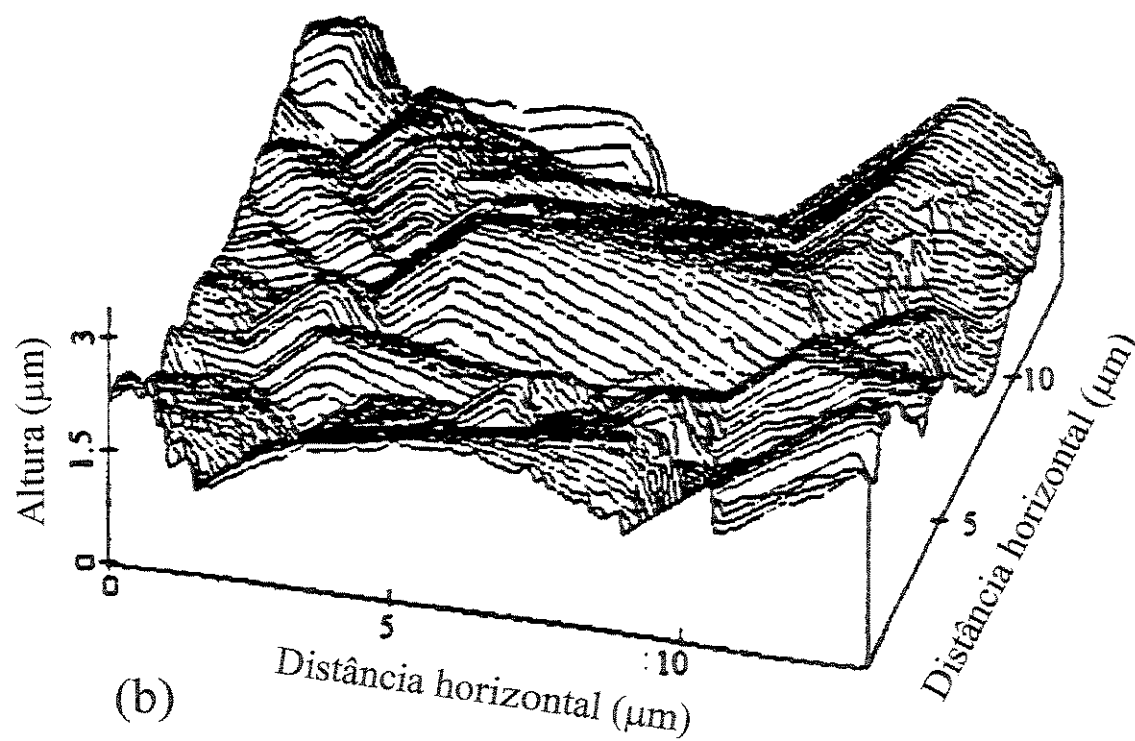
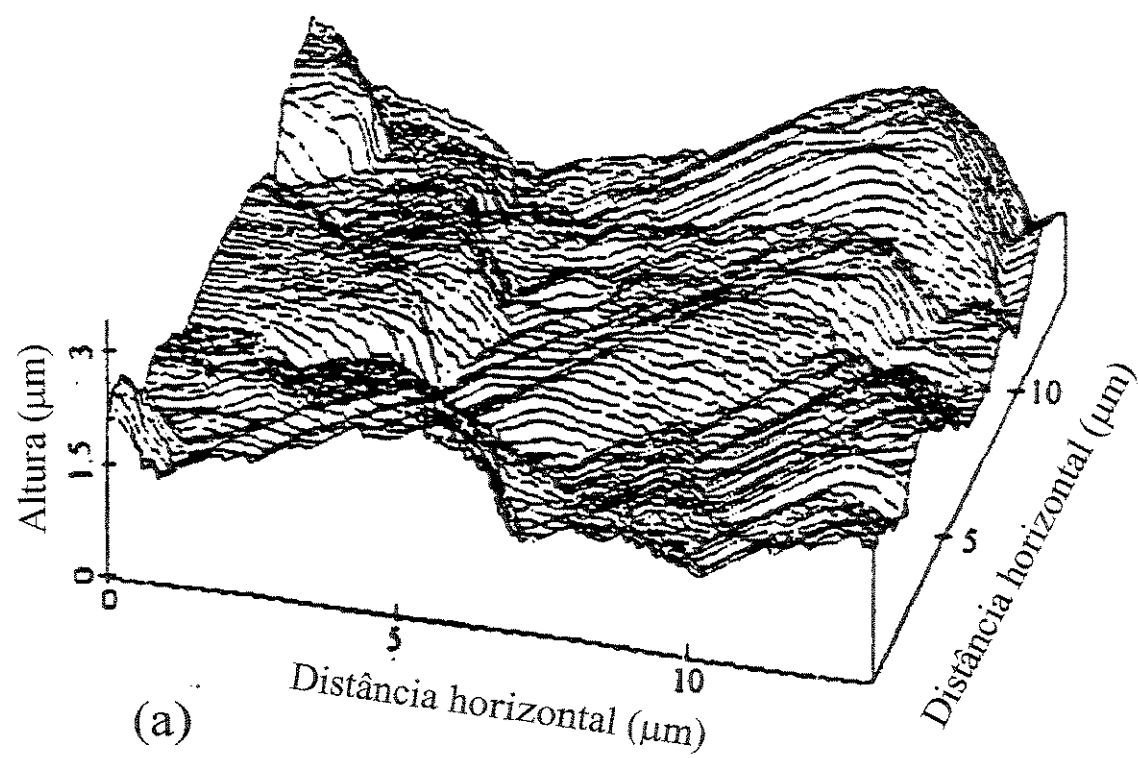


Fig. III-3. Imagens típicas de microscopia de tunelamento: (a) diamante recém depositado, (b) amostras de diamante recozidas.

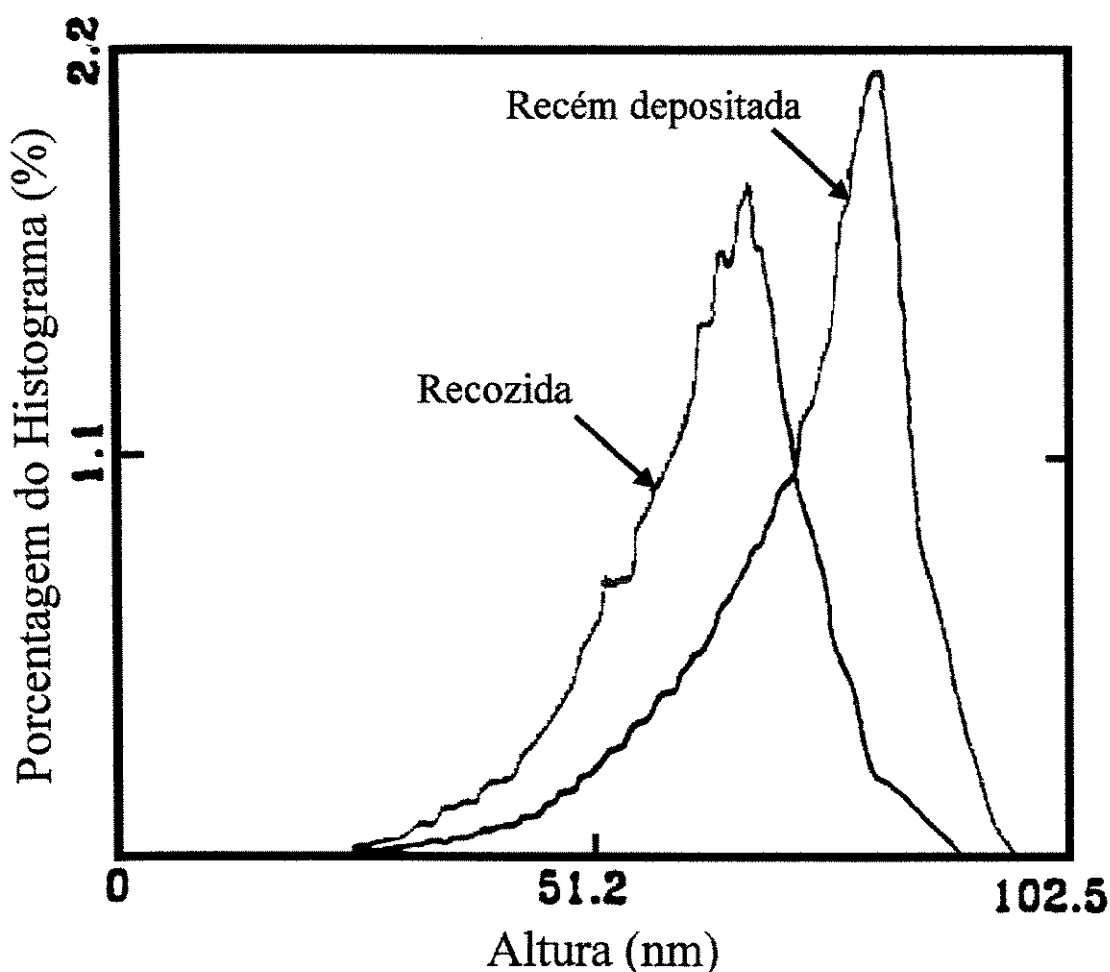


Fig.III-4. Histogramas de rugosidade típica na superfície dos grãos, em escala nano-métrica.

4. Conclusões

Neste Capítulo foi demonstrado que o recozimento na faixa de temperaturas médias é eficaz para a melhora da energia de ativação do boro em filmes de diamante altamente dopados. Entretanto, os valores obtidos ainda estão longe dos valores obtidos em filmes monocristalinos de diamante levemente dopados, nos quais o valor experimental médio para a energia de ativação do boro, E_a , é de 370 meV [23-24]. Além da melhora no valor da energia de ativação, o recozimento leva a filmes com características elétricas mais estáveis. Acreditamos que maiores investimentos de pesquisa na área de recozimento térmico dos filmes de diamante e na área de caracterização poderão propiciar informações mais precisas sobre as características dos filmes para futuras aplicações em eletrônica.

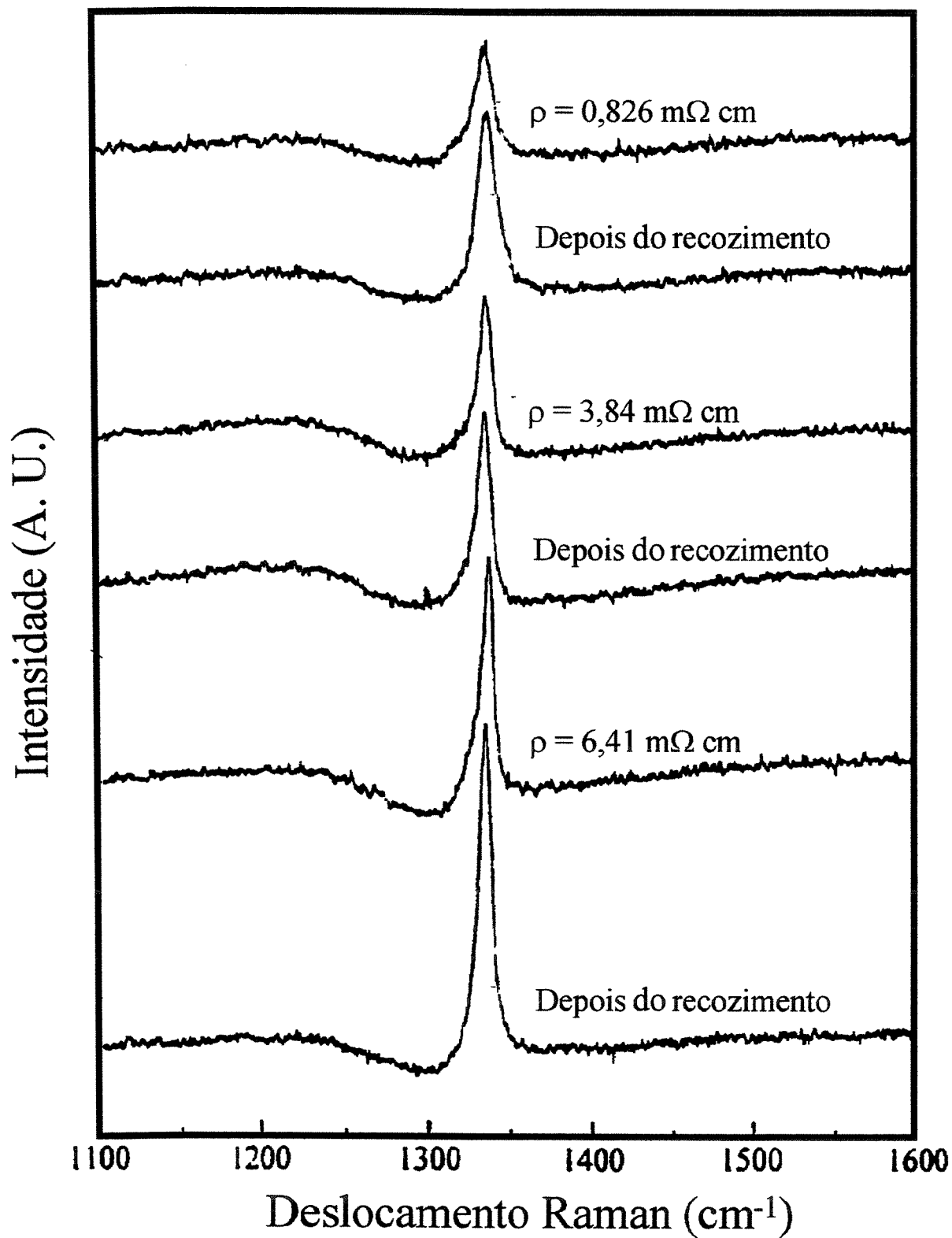


Fig. III-5. Espectros Raman dos filmes de diamante recém depositados (limpos) e após recozimento, para amostras com resistividade $\rho = 6,41 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, $\rho = 3,84 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ e $\rho = 0,826 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, respectivamente.

5. Referências

- [1] A. T. Collins, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 3432 (1993) 233.
- [2] K. V. Ravi, Mater. Sci. Eng. B 19 (1993) 203.
- [3] J. E. Field (Ed.), The Properties of Diamond, Academic Press, New York, (1979).
- [4] Y. Hiroise Y. Terasawa, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (6) (1996) L519.
- [5] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, Y. Hiroise, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L173.
- [6] K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iiba, Y. Hiroise, T. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1066.
- [7] N. Fujimori, H. Nakahata, T. Imai, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 824.
- [8] F. Zhang, N. Zhang, E. Xie, B. Yang, Y. Tang, G. X. Jiang, Thin Solid Films, 216 (1992) 179.
- [9] R. Ramesham, Thin Solid Films, 229 (1993) 44.
- [10] D. M. Malta, J. A. von Windheim, B. A. Fox, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2926.
- [11] B. Baral, S. S. M. Chan, R. B. Jackman, J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 2303.
- [12] J. Bardeen, W. Shockley, Phys. Rev. 80 (1950) 72.
- [13] G. L. Pearson, J. Bardeen, Phys. Rev. 75 (1949) 865.
- [14] P. P. Debye, E. M. Conwell, Phys. Rev. 93 (1954) 693.
- [15] F. J. Morin, J. P. Maita, Phys. Rev. 96 (1954) 28.
- [16] B. Y. Lian, T. Stacy, G. Zhao, E. J. Charson, E. M. Charlson, J. M. Meese, M. A. Prelas, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2827.
- [17] Y. Mori, H. Kawarada, A. Hiraki, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 940.
- [18] U. Fano, Phys. Rev. 124 (1961) 1866.
- [19] Ager J. W., III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M. A. Plano, M. I. Landstrass, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 616.
- [20] P. Gono, E. Gheeraert, A. Deneuve, F. Fontaine, L. Abello, G. Lucazeau, J. Appl. Phys. 78 (1995) 7059.
- [21] C. D. Clark, E. W. J. Mitchell, B. J. Parsons, In: E. J. Field (Ed.), The Properties of Diamond, Academic Press, New York (1979) 26-33.

- [22] K. E. Spear, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 171.
- [23] A. T. Collins, A. W. S. Williams, J. Phys. C: Solid State Phys. 4 (1971) 1789.
- [24] J. A. Von Windheim, V. Venkatesan, D. M. Malta, K. DAS. J. Electron. Mater. 22 (1992) 391.

Capítulo IV

Influência do nitrogênio nas propriedades eletrônicas e luminescentes do diamante CVD

1. Introdução

Como o diamante possui um conjunto único de propriedades como, por exemplo, altíssima condutividade térmica, altíssima velocidade para os elétrons e lacunas, altíssima estabilidade química e larga banda proibida, ele é um material muito promissor para futuras aplicações em microeletrônica. Sua utilização era limitada por sua escassez natural. Com o advento dos processos de deposição química a partir da fase vapor (CVD) as aplicações deste material se tornam iminentes. Entretanto, suas propriedades eletrônicas ainda não são bem conhecidas, sendo necessário um maior investimento de pesquisa nesta direção, principalmente no entendimento das influências dos defeitos estruturais, e dos átomos de impurezas na condutividade do diamante. Neste Capítulo focalizamos nossa atenção no estudo da influência do nitrogênio nas propriedades eletrônicas e luminescentes do diamante. O nitrogênio é um dopante tipo n, em potencial, para o diamante, pois possui 5 elétrons na última camada. O nitrogênio também tem alta solubilidade, sendo diluído em sítios substitucionais na estrutura cristalina do diamante (tipo Ib, baixa % de N) e também em pequenos agregados (tipo Ia, alta % de N). A incorporação de nitrogênio resulta em significativos aumentos das tensões mecânicas e no aumento do número de defeitos (vacâncias) causados pela distorção da estrutura do diamante com a incorporação do nitrogênio [1-3]. Por analogia com o fósforo no silício, esperava-se que o nitrogênio poderia facilmente perder um de seus cinco elétrons com baixa energia na rede do diamante, o que o caracterizaria como um doador de nível de energia raso, dentro da faixa proibida do diamante como um material semiconductor, o que é muito interessante para a microeletrônica. Entretanto, por introduzir distorções na rede do diamante, o nitrogênio

comporta-se como um doador, mas com alto nível de energia de excitação, o que o caracteriza como um doador profundo dentro da faixa de energia proibida do semiconductor. Como o nitrogênio é o principal contaminante do hidrogênio comercial de alta pureza, o mais “puro” diamante CVD é não- intencionalmente dopado com nitrogênio [4-5]. O nitrogênio é também conhecido por influenciar a taxa de crescimento, a direção cristalográfica do crescimento e a qualidade do diamante CVD [3-4].

Neste Capítulo é examinado o crescimento do diamante CVD usando diferentes concentrações de nitrogênio na mistura gasosa e o recozimento, pós-crescimento, em temperaturas moderadas. São discutidas a influência da incorporação do nitrogênio na dependência da resistência com a temperatura, os espectros Raman, a fotoluminescência e taxas de crescimento. Foi evidenciada uma boa correlação entre a energia de ionização dos doadores, a partir das medidas de resistência elétrica (após recozimento), com as bandas de emissão do espectro de fotoluminescência. Os espectros de fotoluminescência e Raman não se modificaram após o recozimento. Com o aumento da concentração do nitrogênio na mistura gasosa a luminescência se modifica de transições puramente eletrônicas (de zero fônons) para transições vibrônicas (vibracionais + eletrônicas) e transições complexas devido aos defeitos. Mantidos constantes todos os demais parâmetros do reator., foi observado um aumento na taxa de crescimento do diamante com o aumento da concentração do nitrogênio, sem qualquer correspondência com a degradação na qualidade do diamante.

2. Descrição da parte experimental

Os filmes de diamante foram preparados pelo método de CVD com o reator de filamento quente, descrito em detalhes no Capítulo II. A deposição foi realizada empregando uma mistura de álcool etílico (C_2H_5OH) diluído em hidrogênio gasoso (99,5 %). O nitrogênio foi adicionado na mistura em concentrações que variaram de 0 % a 20 % no volume. A pressão total na câmara de reação e o fluxo total foram mantidos a 27 mbar e $1,67 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Este fluxo refere-se às condições CNTP). A temperatura de deposição foi medida por um termopar posicionado na parte oposta do substrato, e mantida em 990 K. Todas as amostras foram crescidas por 5 horas. Foram utilizados substratos de silício oxidados em oxigênio seco a 1173 K. A espessura da camada de óxido era maior que

200 nm. Para aumentar a densidade de nucleação, antes da deposição os substratos foram mergulhados em uma mistura coloidal de pó de diamante (0,25 μm) disperso através de ultra-som em n-hexano.

A resistência elétrica foi medida em função da temperatura em um forno com aquecimento e resfriamento controlados, com taxas de 3,125 K/min e $-1,56$ K/min, respectivamente. As pontas de prova foram posicionadas na superfície do diamante com separação de 2 mm. O aquecimento e resfriamento foram realizados em atmosfera ambiente.

Para determinar a qualidade do diamante, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman e fotoluminescência. O espectro de espalhamento Raman e de fotoluminescência foi realizado à temperatura ambiente. Um laser de argônio iônico foi utilizado para excitação em $\lambda = 514,5$ nm em ambas as medidas de espalhamento Raman e de fotoluminescência. A morfologia da superfície e a espessura foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

As medidas da superfície das amostras por Auger foram feitas utilizando-se de um espectrômetro de ultra vácuo, modelo PHI, com o canhão eletrônico operando em 1 μA e 5 keV [6].

3. Resultados e discussão

3.1. Filmes nominalmente não dopados

A Fig. IV-1 mostra a dependência temporal do tamanho típico de grão na superfície do filme e a espessura dos mesmos, determinada pelas imagens SEM. Todas as outras condições de crescimento foram mantidas constantes. Os resultados mostram uma taxa de crescimento de 1,43 $\mu\text{m/h}$, mas indicam que a dependência com o tempo, do tamanho do grão na superfície de reação não é linear. As Figuras IV-2(a) e 2(b) mostram as imagens SEM da seção de corte das amostras crescidas durante 7h (a) e 16h (b), respectivamente. Pode ser observado que os filmes possuem uma natureza policristalina colunar, com o tamanho do grão aumentando na direção do crescimento (direção z). A presença do nitrogênio foi confirmada pela intensidade do pico do espectro de raios-X computado da micro-análise por ponta de prova eletrônica (EPMA-electron probe microanalysis). A

concentração de nitrogênio foi confirmada próximo ao limite de detecção do EPMA. Espectros Raman típicos para ambas amostras recém depositadas e recozidas mostraram um pico estreito em 1330 cm^{-1} , correspondente a linha característica das ligações C-C sp^3 , e a completa ausência de picos na região de 1580 cm^{-1} , correspondentes as ligações C-C sp^2 . Estes resultados confirmam que as amostras são de diamante de boa qualidade e que os procedimentos de aquecimento não mudaram a estrutura das amostras.

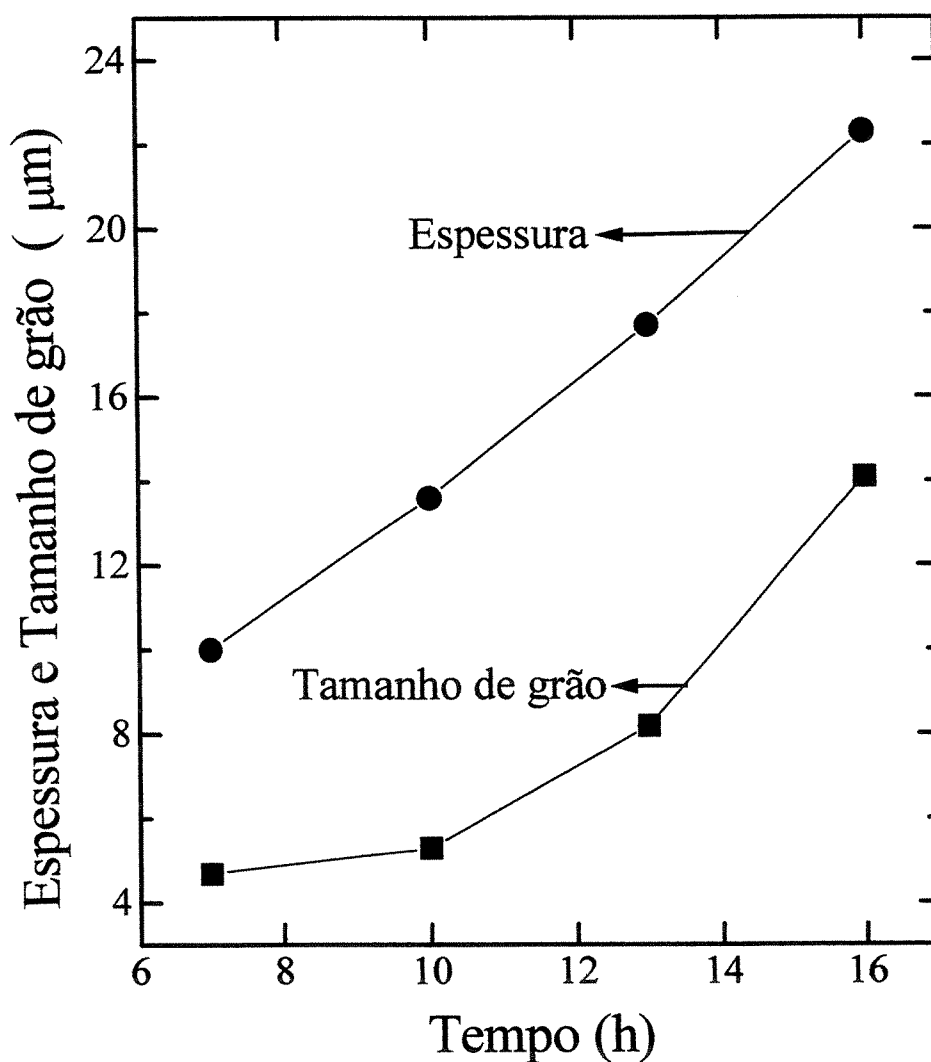


Fig. IV-1. Dependência do tamanho típico de grão na superfície de reação e dependência da espessura da amostra com o tempo, conforme indicado.

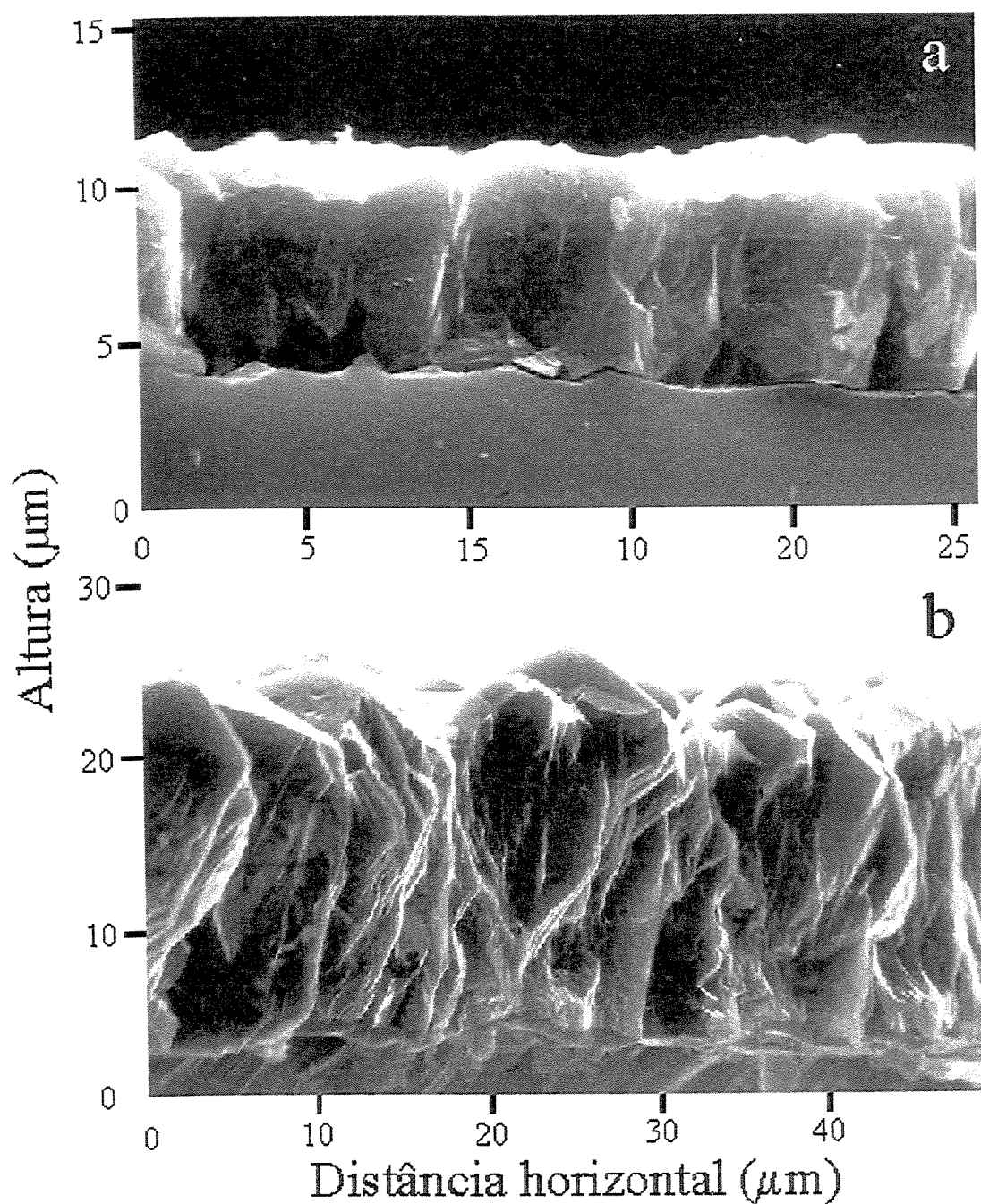


Fig. IV-2. Imagens SEM da seção de corte das amostras.
(a) tempo de crescimento = 7h; (b) tempo de crescimento = 16h.

Na temperatura ambiente a resistência, medida por duas pontas, dos filmes recém depositados e limpos, é tipicamente muito alta, variando em um intervalo de 50 a 95 k Ω . A resistência à temperatura ambiente aumentou dramaticamente em varias ordens de grandeza após os ciclos de aquecimento. Resultados típicos obtidos da dependência da resistência

com a temperatura são apresentados na Fig. IV-3, em um intervalo de temperaturas entre 300 K e 673 K, para 4 ciclos de aquecimento, em atmosfera ambiente e em atmosfera de argônio, como indicado. Cada ciclo teve 2 horas de duração. Pode ser observado que após a etapa de resfriamento em atmosfera ambiente, do primeiro ciclo, a medida da resistência em temperatura ambiente torna-se quase impossível. Em ciclos subsequentes de aquecimento em atmosfera ambiente não existe histerese e a dependência das curvas de resistência com temperatura torna-se repetitiva. No caso do aquecimento em atmosfera de argônio, também é observado que a dependência da resistência com a temperatura aumenta, mas a uma taxa mais lenta. As curvas de resistência versus temperatura tornam-se estáveis apenas após o quarto ciclo. As medidas foram feitas em todas as amostras.

As medidas Auger na superfície das amostras foram realizadas em um espectômetro de ultra alto vácuo (UHV) marca PHI modelo 545 com canhão de elétrons operando a 1 μ A e 5 keV [6]. A Fig. IV-4 mostra a modificação de uma curva Auger típica do carbono (KLL) para uma amostra após o aquecimento em atmosfera ambiente, como indicado. Para referência, o pequeno gráfico inserido na Fig. IV-4 mostra o espectro Auger padrão do carbono KLL para o diamante e para o grafite [7]. Pode ser observado que existe alguma grafitização na superfície do diamante, anteriormente ao primeiro ciclo de aquecimento, e o aumento da contribuição do diamante após o ciclo de aquecimento é evidente. Os espectros Auger também confirmaram a contaminação da superfície da amostra com oxigênio antes e após o ciclo de aquecimento.

Entretanto, foi descrito na literatura [8] que a limpeza em hidrogênio ativado dentro do reator é muito eficiente na remoção do carbono não diamante. O espectro Auger mostrou que carbono não diamante pode estar presente na superfície da amostra. Durante os ciclos de aquecimento esta camada de não diamante na amostra é, provavelmente, completamente removida pela exposição aos íons reativos de oxigênio [9,10]. Isto pode ser facilmente observado através dos resultados experimentais, pois quando foi utilizada uma atmosfera rica em oxigênio (atmosfera ambiente) a estabilização das curvas resistência versus temperatura foi muito mais rápida que em atmosfera de argônio (99,6 vol %). A superfície inicial não diamantífera da amostra pode permitir uma alta densidade de corrente superficial

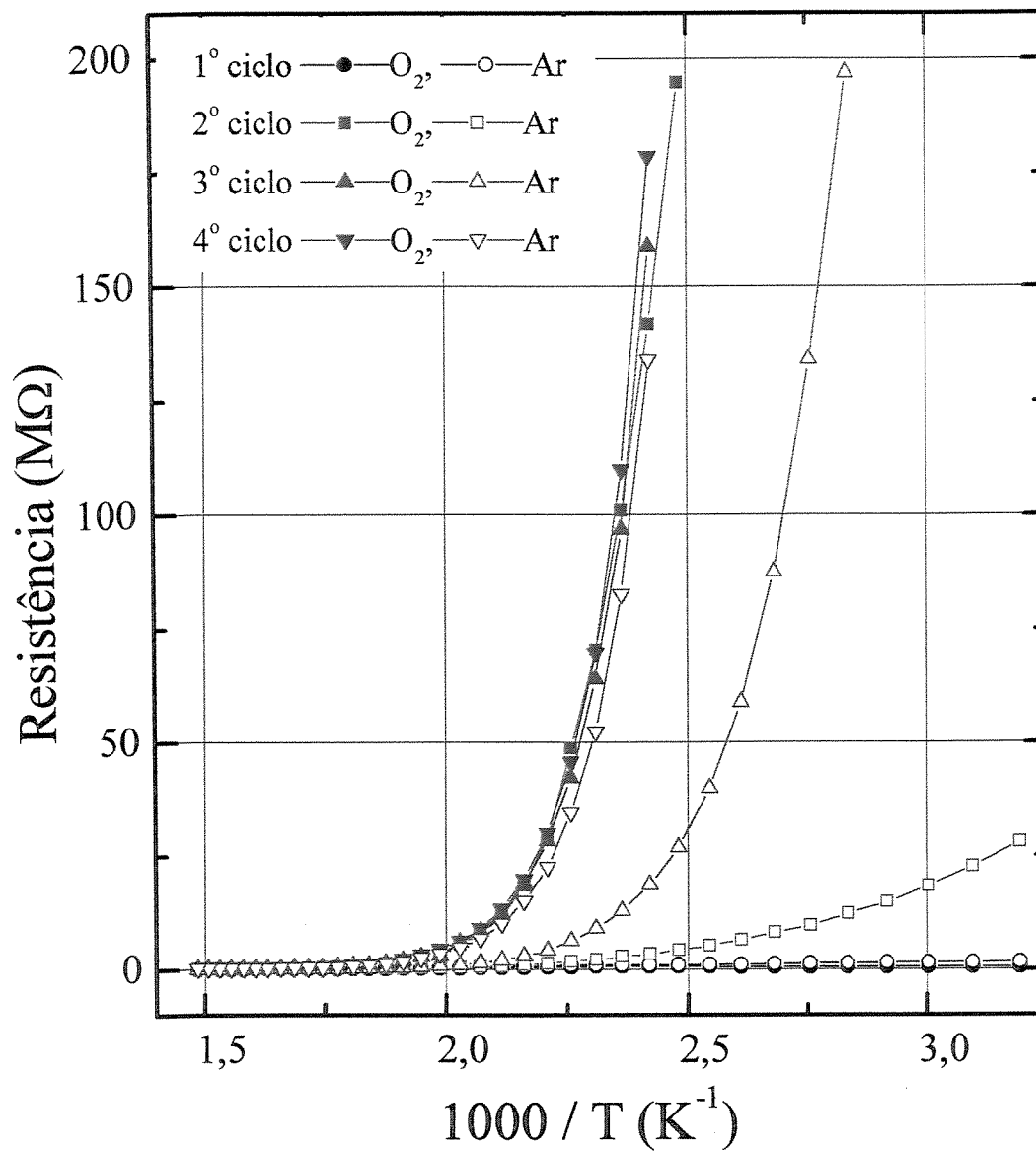


Fig. IV-3. Dependência típica da resistência, medida por duas pontas, com a temperatura. Quatro ciclos de aquecimento são mostrados para uma amostra aquecida em atmosfera ambiente e outra aquecida em atmosfera de argônio (99,6% vol.), como indicado.

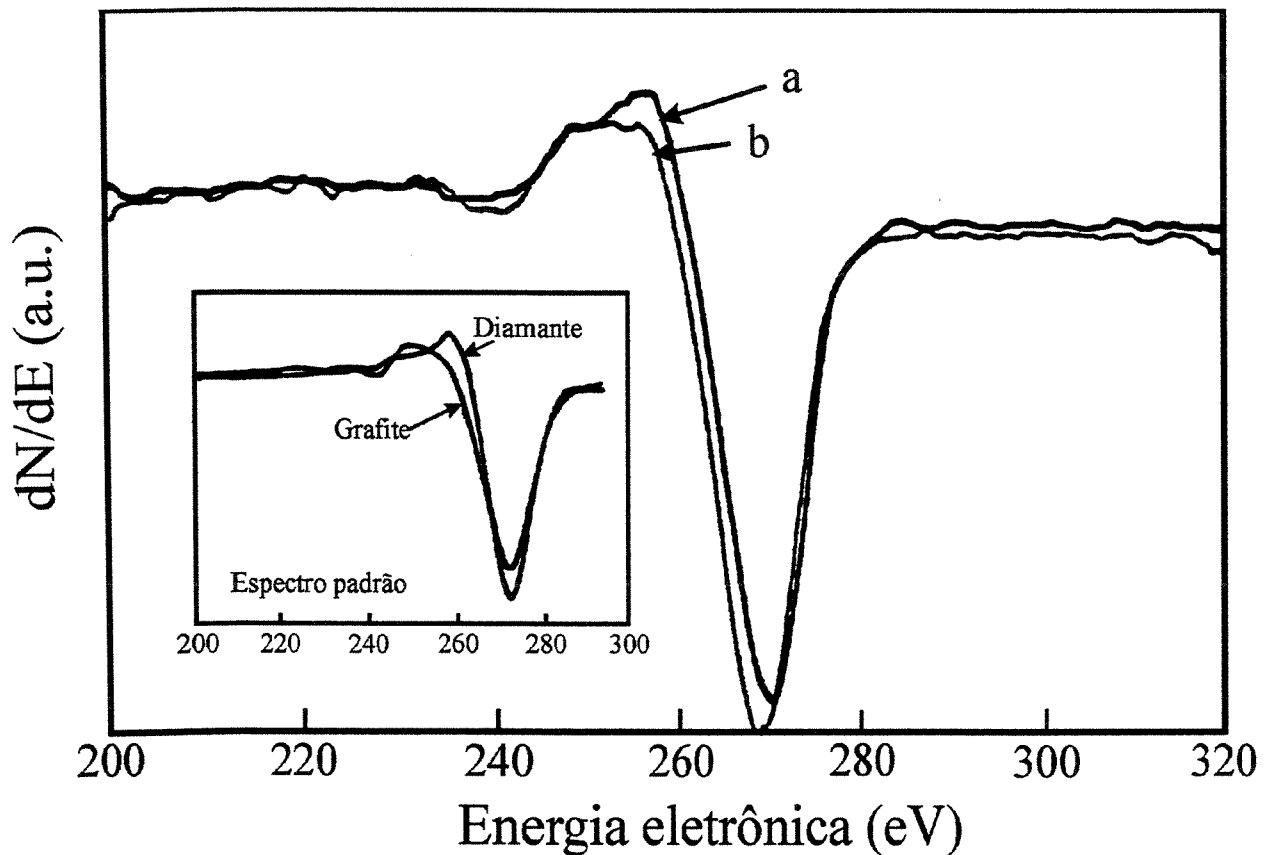


Fig. IV-4. Curvas medidas do pico Auger KLL do carbono para uma amostra antes e após um ciclo de aquecimento em atmosfera ambiente, como indicado por (b) e (a), respectivamente.

e isto pode ser a razão pela qual a amostra apresentava, comparativamente, uma baixa resistência inicial. Ciclos subsequentes de aquecimento em atmosfera ambiente oxidante promovem a remoção desta camada não diamantífera e, com isso, a contribuição da corrente no volume se torna predominante nas curvas resistência versus temperatura. A estabilização neste processo ocorre aparentemente quando toda a corrente passa através do volume das amostras. Esta estabilização foi observada em todas as amostras e foi muito importante ser identificada, pois era objetivo primordial a determinação da energia de ativação do nitrogênio como dopante no diamante, sem a presença de efeitos produzidos pelas correntes de superfície.

No intervalo de temperaturas médias (300 K – 673 K) a predominância de portadores eletrônicos extrínsecos gerados pela dopagem com nitrogênio sobre os portadores térmicos intrínsecos era esperado. A densidade eletrônica pode ser calculada usando a seguinte

equação: $n \cong (1/\sqrt{2}) \cdot (N_D N_C)^{1/2} e^{-E_D/2kT}$, onde k é a constante de Boltzmann, E_D é a energia de ativação eletrônica, N_D é a concentração de impurezas doadoras e N_C a efetiva densidade de estados, respectivamente. Entretanto, a resistividade pode ser expressa pela seguinte equação: $\rho \cong \left(\frac{1}{\mu q} \right) \sqrt{(2/N_D N_C)} e^{E_D/2kT}$, onde μ e q são a mobilidade do elétron e a unidade de carga, respectivamente. Então usando a equação acima os valores de E_D puderam ser extraídos dos dados experimentais a partir das curvas de resistência em função da temperatura.

A Fig. IV-5 mostra o gráfico do logaritmo da resistência com o inverso da temperatura para amostras com diferentes espessuras. Pode ser observado que após a estabilização não há praticamente diferença entre as amostras aquecidas no ar ou em argônio contaminado. A melhor aproximação a uma reta para estas curvas é dado para $E_D = 1,62 \pm 0,02$ eV. Como foi obtida apenas uma pequena diferença entre as amostras, pode-se concluir que este valor de E_D é praticamente independente da espessura das amostras (e seus respectivos tamanhos de grão), o qual representa um resultado consistente com o efeito de doador elétrico que ocorre no corpo (interior) do filme de diamante. Este valor de E_D também está de acordo com o intervalo de energias de ionização de 1,3 eV a 1,9 eV descritos na literatura para o nitrogênio substitucional no diamante. Entretanto, este grande intervalo de resultados descritos na literatura são para diferentes amostras de diamante, tais como, amostras de diamante natural (1,7 eV) [11], diamante com nitrogênio concentrado em pequenos agregados ou tipo Ia (1,3 eV) [12] e para cálculos teóricos *ab-initio* (1,9 eV) [13].

3.2. Filmes dopados com nitrogênio

A Fig. IV-6 mostra a dependência da taxa de crescimento do diamante com a concentração dos gases precursores. A taxa de crescimento aumentou de $1,2 \mu\text{mh}^{-1}$, (para a deposição sem a adição de nitrogênio) para $3,0 \mu\text{mh}^{-1}$, (para a deposição com 20 % de nitrogênio) na mistura gasosa. Tendências de facetamento (100) foram observadas na morfologia da superfície para altas concentrações de nitrogênio. Entretanto, pode ser notado que outros fatores tem que estar envolvidos na transição da morfologia (111) para (100),

provavelmente durante a nucleação ou estágios iniciais da nucleação, visto que foram crescidos ambas morfologias em concentrações de nitrogênio que variaram entre 5% e 20%. Não foi observada deterioração do facetamento dos cristais no intervalo de concentrações de nitrogênio utilizado. (veja a foto de inserção na Fig. IV-6).

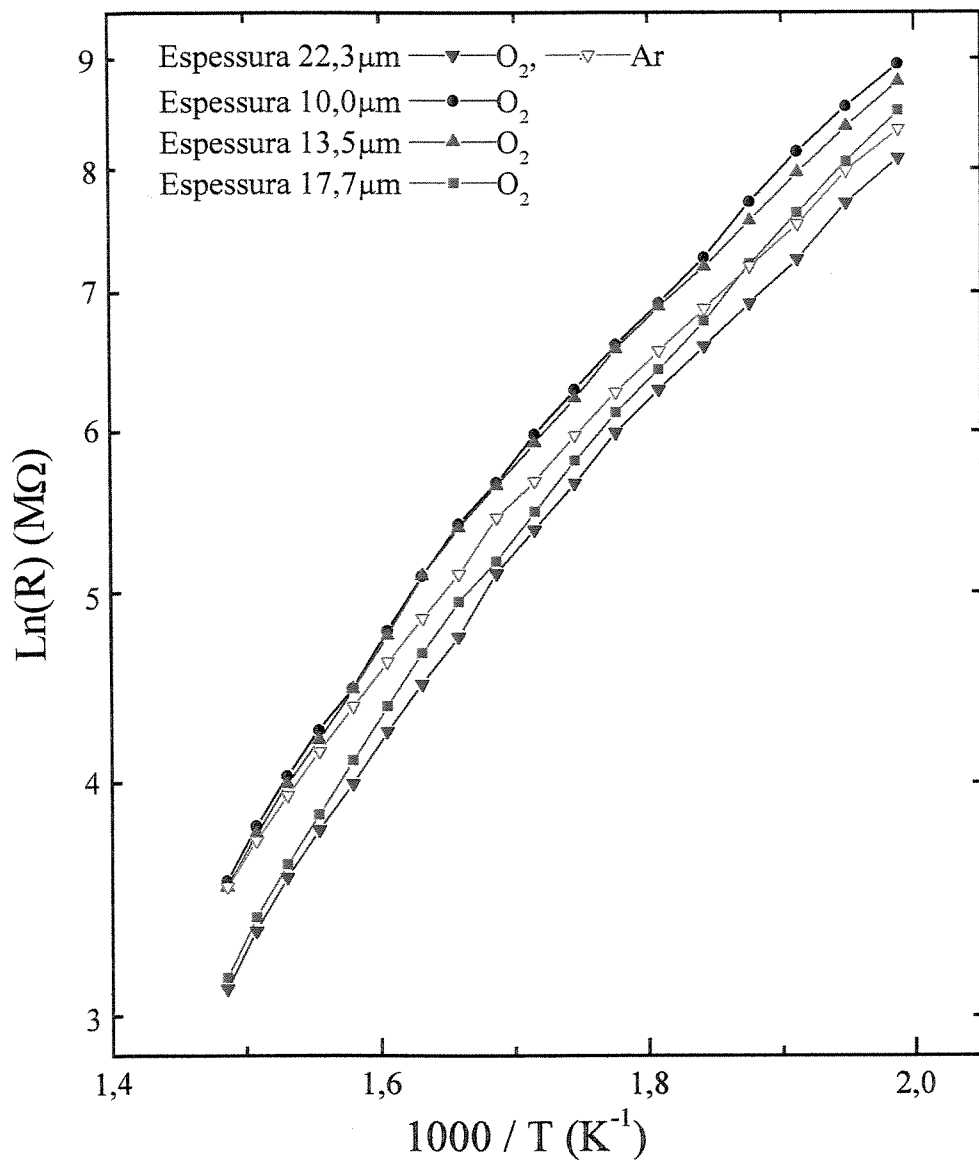


Fig. IV-5. Logaritmo da resistência versus o inverso da temperatura para amostras com diferentes espessuras, após a estabilização da dependência da resistividade com a temperatura. As amostras foram aquecidas em atmosfera ambiente e em atmosfera de argônio (99,6% vol.), conforme indicado.

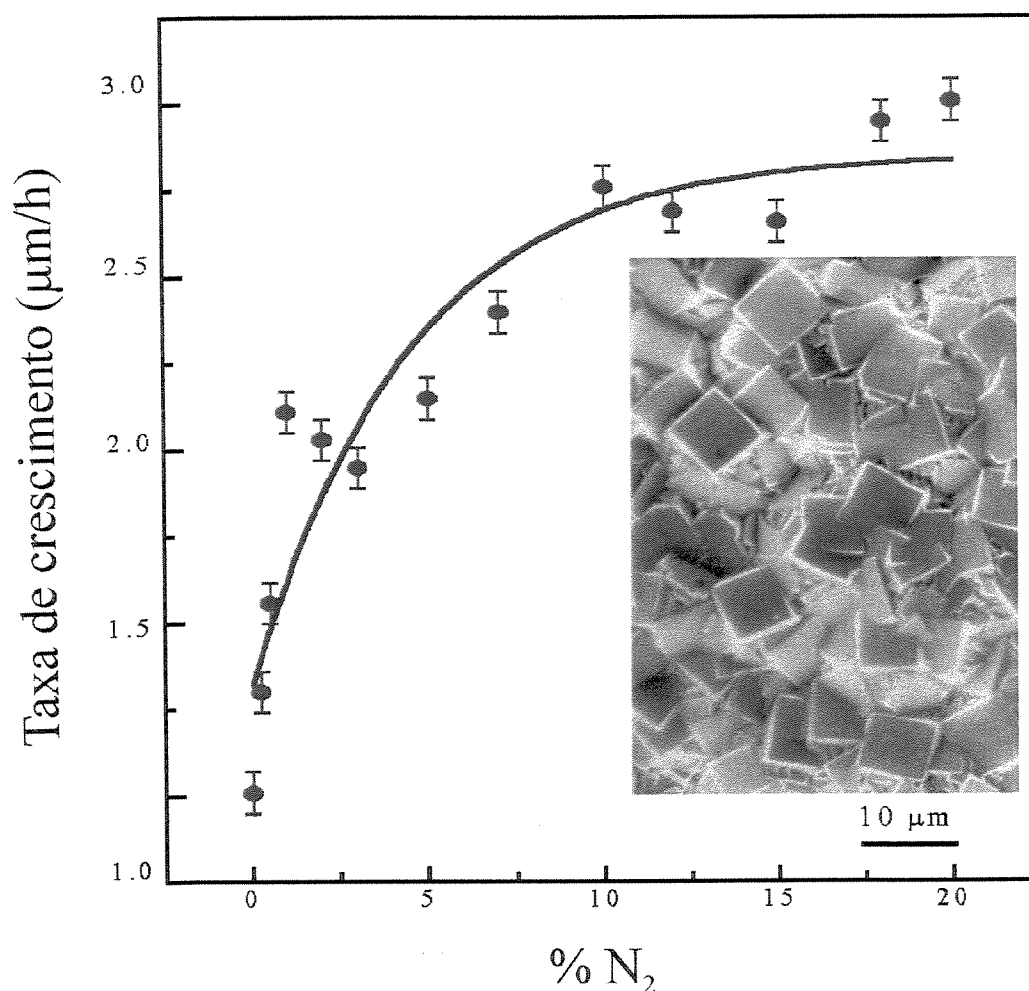


Fig. IV-6. Dependência da taxa de crescimento com a concentração de nitrogênio na mistura de gases precursores. A foto inserida representa o facetamento de em filme crescido com 20 % de nitrogênio.

Os espectros típicos de espalhamento Raman das amostras são apresentadas na Fig. IV-7. A largura do pico em 1332 cm^{-1} , característico das ligações C-C sp^3 , modifica-se muito pouco com a quantidade de nitrogênio na mistura. Também não foram observadas modificações nos espectros de espalhamento Raman destes filmes após várias horas de recozimento em atmosfera ambiente em um intervalo de 300 K a 673 K.

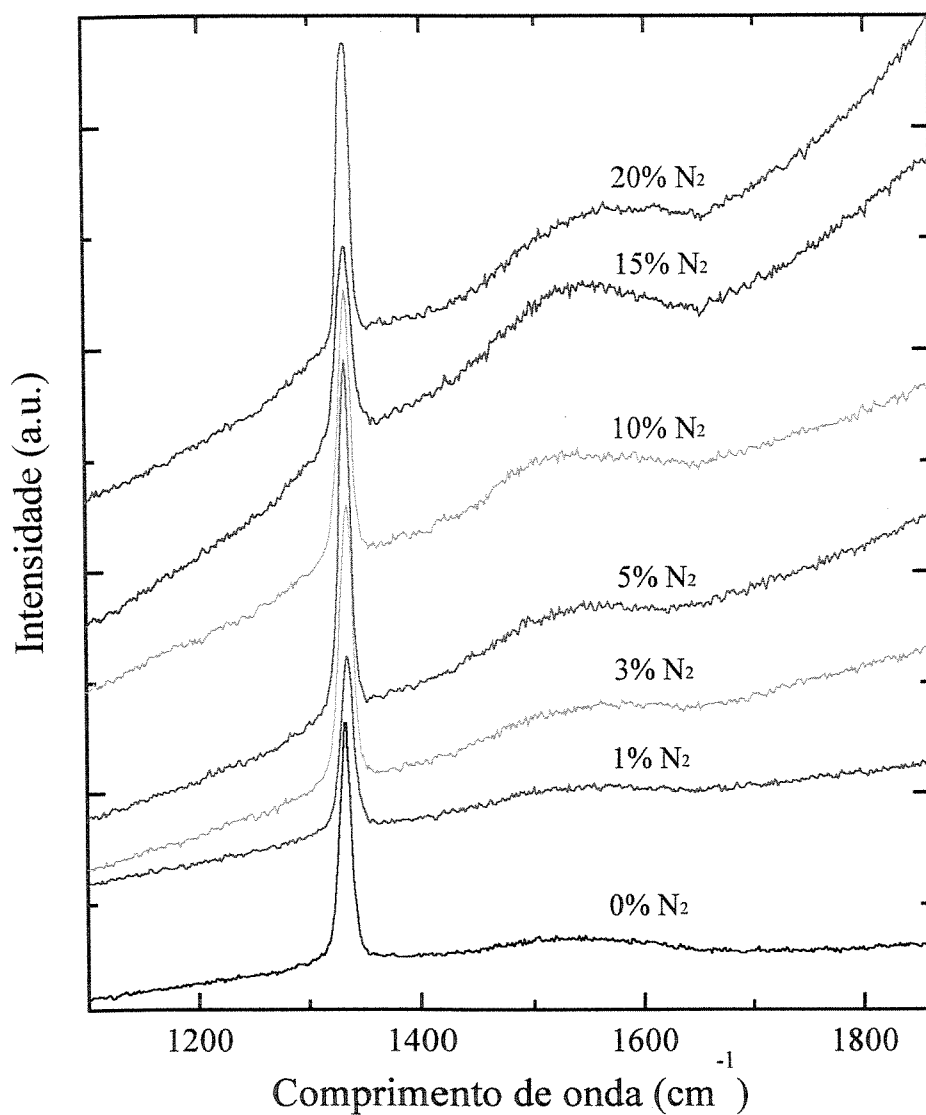


Fig. IV-7. Espectro Raman das amostras de diamante produzidas em diferentes concentrações de nitrogênio no gás.

Os resultados típicos para a dependência da resistência com a temperatura são apresentados na Fig. IV-8, para intervalos de temperatura entre 500 K e 673 K, para quatro ciclos de aquecimento. Cada ciclo de aquecimento (em atmosfera ambiente) teve a duração de duas horas. Foi observado, para todas as amostras durante o primeiro ciclo, uma anomalia na dependência da resistência com a temperatura, não característico dos

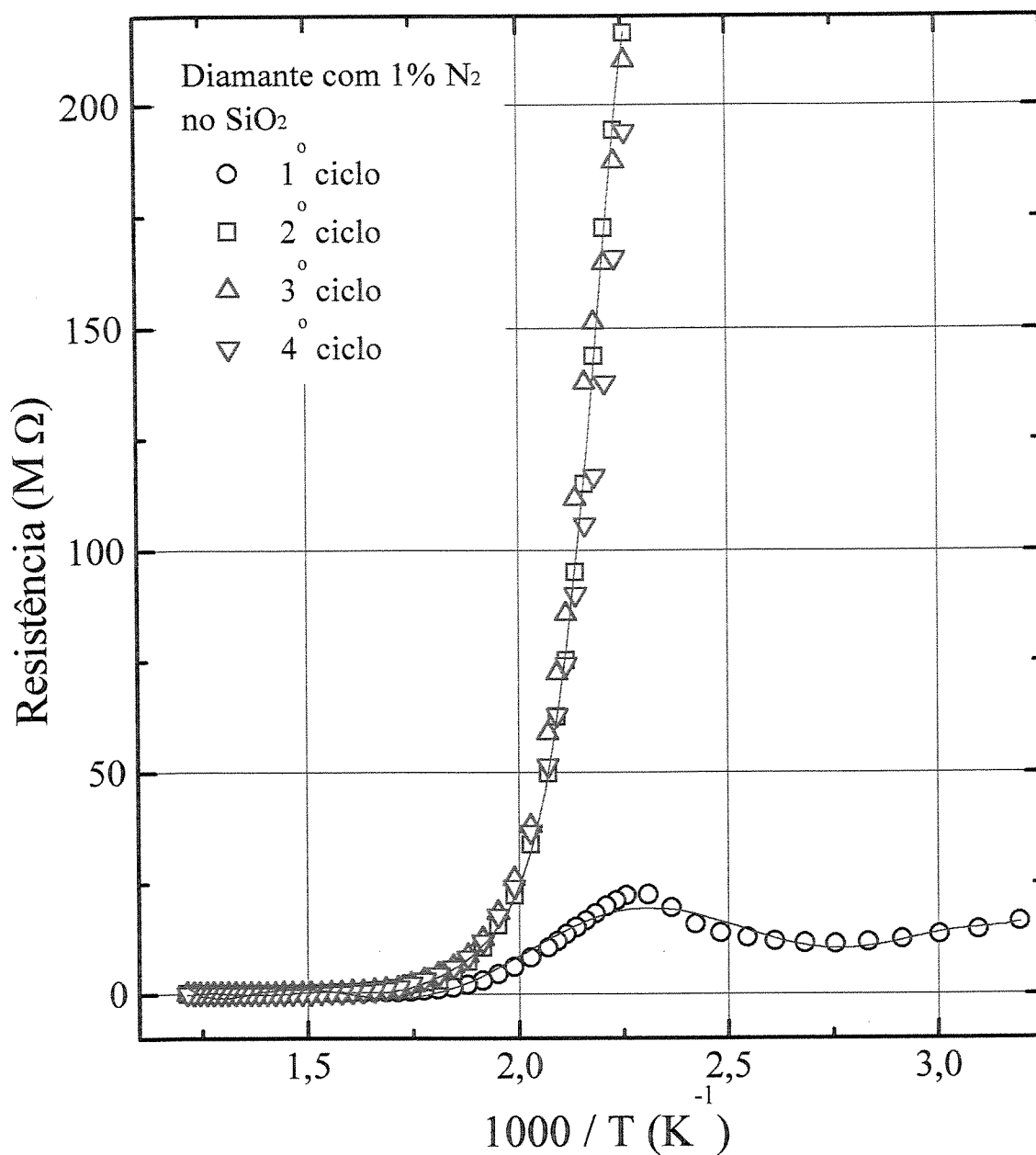


Fig. IV-8. Dependência típica da resistência medida por duas pontas com a temperatura para os filmes de diamante.

semicondutores. Após o resfriamento do primeiro ciclo a medida da resistência na temperatura ambiente não pode mais ser realizada por esta técnica, mas a dependência da

resistência com a temperatura, em temperaturas médias, mostrou uma dependência exponencial, característica dos semicondutores. Após o primeiro ciclo de aquecimento, as curvas se tornam reprodutíveis. Este resultado pode ser interpretado como uma mudança na terminação em hidrogênio da superfície do diamante para uma terminação superficial em oxigênio. A superfície inicial terminada em hidrogênio, para as amostras recém crescidas, promove uma alta densidade de corrente superficial, podendo então ser a causa da baixa resistência (comparativa) inicial das amostras. Subsequentes aquecimentos produziram uma superfície terminada em oxigênio, que possui uma baixa condutividade. A corrente no filme (volumétrica, não superficial) contribuiu significativamente na forma das curvas resistividade versus temperatura. Após o primeiro ciclo, aparentemente todas as correntes eram conduzidas pelo volume das amostras. Esta estabilização em todas as amostras, foi uma importante observação, pois permite determinar a energia de ativação do nitrogênio como dopante na estrutura do diamante sem a influência das correntes superficiais.

A Fig. IV-9 mostra a curva do logaritmo da resistência versus o inverso da temperatura, após a estabilização (terceiro ciclo), para amostras de diamante produzidas em diferentes concentrações de nitrogênio (a morfologia é predominantemente (111) para todas as amostra exceto as produzidas entre 15 % e 20 % de nitrogênio). O melhor ajuste linear para estas curvas revela os seguintes valores de E_D : 1,62 eV (0% N_2), 1,76 eV (3% N_2), 1,71 eV (5% N_2), 1,73 eV (10% N_2), 1,90 eV (15% N_2) e 1,81 eV (20% N_2).

A Fig. IV-10 mostra o espectro típico de fotoluminescência destas amostras. Os picos *a* em (735 nm, 1,687 eV) e *b* em (724 nm, 1,712eV) são próximos ao centro GR1 (General Radiation), relacionado na literatura aos defeitos de vacância neutra na estrutura do diamante [3]. O centro GR1 é um par de linhas de transições eletrônicas puras em 1,665 eV (744nm) e 1,673 eV (741nm), e uma ampla banda vibracional + eletrônica (vibrônica) em 2 eV (620nm). O pico largo *c* em 1,734 eV (715 nm) não foi identificado, mas pode ser devido a perda da rigidez do cristal em torno dos defeitos [14]. O pico *f* em 1,937 eV (640nm) é atribuído na literatura a defeitos do tipo nitrogênio ↔ vacância carregada (637, 1,947 eV) [15]. Os picos *d* (684nm, 1,81 eV), *e* (664nm, 1,870 eV) e *g* (575nm, 2,157eV) não foram identificados.

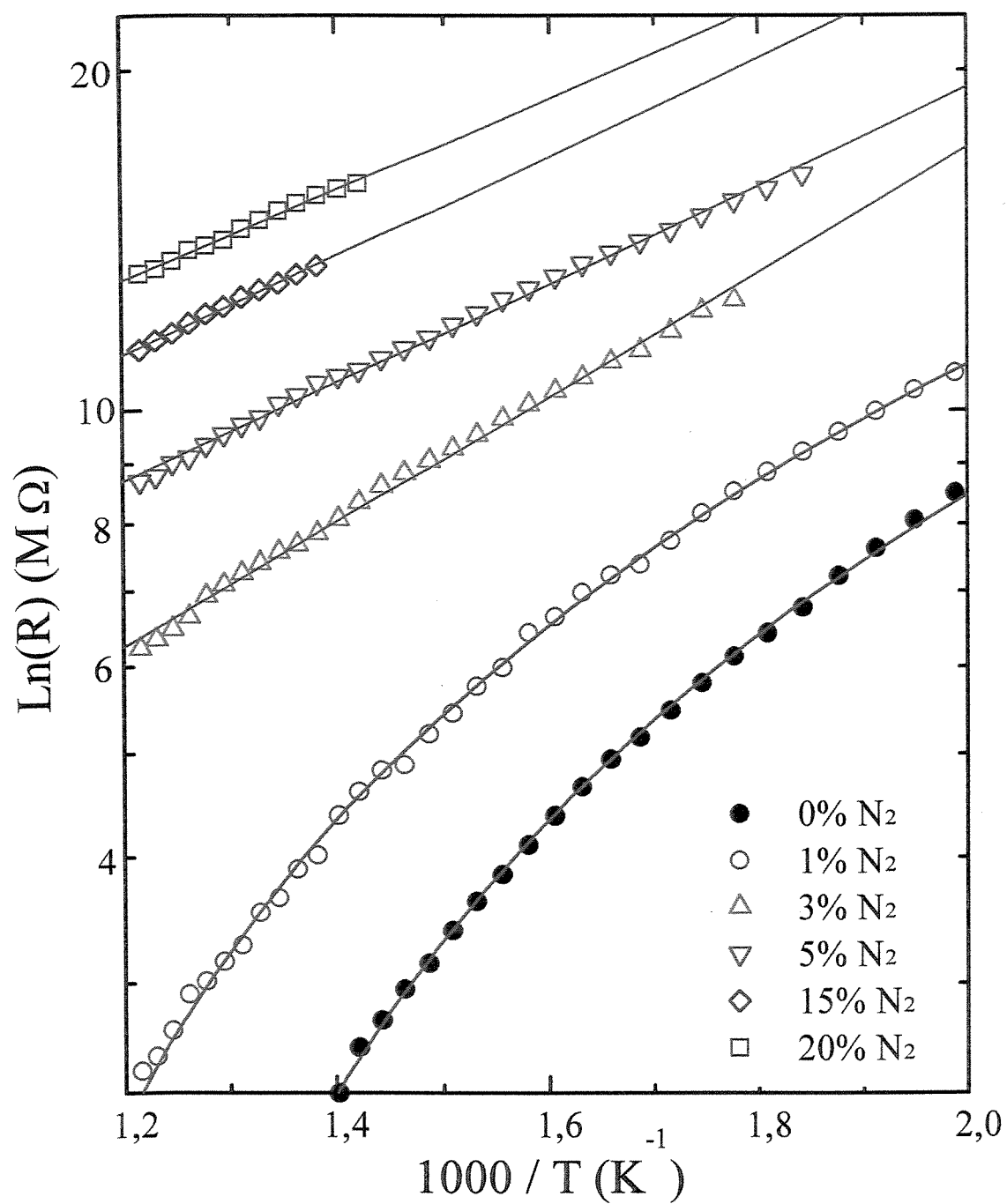


Fig. IV-9. Logaritmo da resistência versus o inverso da temperatura para amostras de diamante produzidas em diferentes concentrações de nitrogênio no gás.

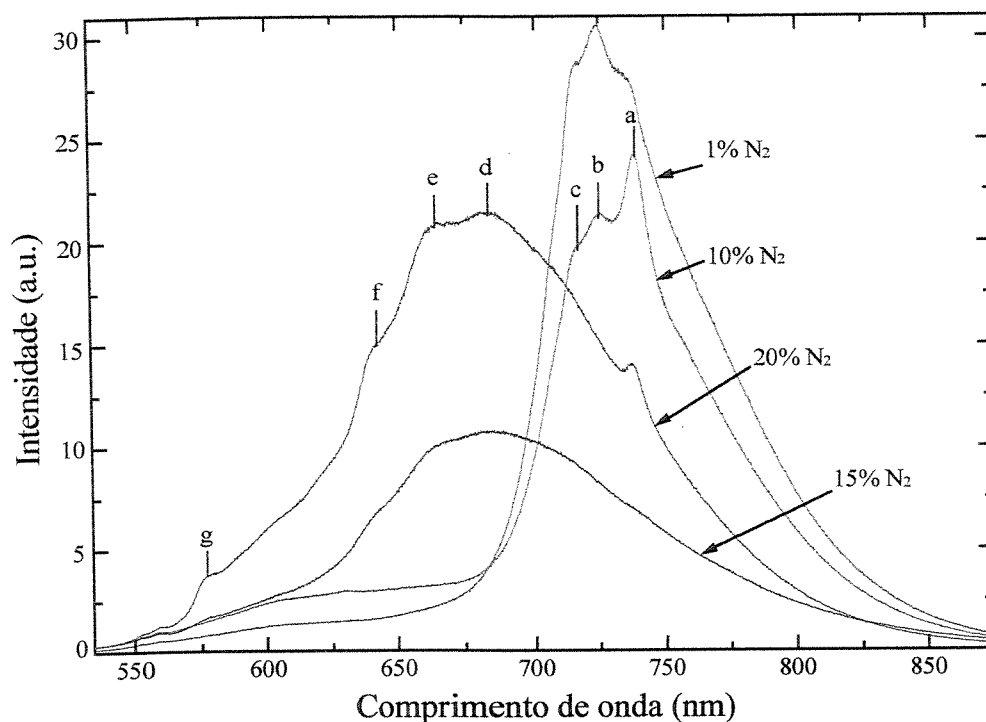


Fig. IV-10. Espectro de fotoluminescência para amostras de diamante produzidas com diferentes concentrações de nitrogênio.

4. Conclusões

Neste Capítulo mostramos que o nitrogênio melhora a taxa de crescimento de diamante sem prejudicar a morfologia das facetas cristalinas ou a qualidade do filme de diamante medida através da largura da faixa do pico de primeira ordem do Raman em 1332 cm^{-1} . Para altas concentrações de N há a tendência de facetamento (100).

O recozimento dos filmes em atmosfera ambiente em temperaturas médias foi eficaz na troca do hidrogênio por oxigênio na superfície do diamante. Foi possível medir a dependência da resistência elétrica do volume das amostras com a temperatura para determinar a energia de ionização E_D das amostras produzidas em diferentes concentrações de nitrogênio. Estes resultados foram comparados com os espectros de fotoluminescência. Pode ser concluído que para baixas concentrações de nitrogênio os valores de E_D são predominantemente devidos a transições quase que puramente eletrônicas enquanto que

para altas concentrações de nitrogênio, a energia de ionização corresponde a transições vibrônicas e outras transições devido a defeitos mais complexos.

5. Referências

- [1] S. Jin and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett. 65, 4 (1994) 403.
- [2] G. Sreenivas, S.S. Ang, and W. D. Brown, J. Electr. Mat. 23, 6 (1994) 569.
- [3] J. Walker, Rep. Prog. Phys., 42 (1979) 108.
- [4] S. A. Kajihara, A. Antonielli, J. Bernhole, R. Car, Phys. Rev. Lett. 66, 15 (1991) 2019.
- [5] B. B. Li , M. C. Tosin , A. C. Peterlevitz , V. Baranauskas, Appl. Phys. Lett. August 10 (1998).
- [6] P. E. Viljoen, W. D. Ross, H. C. Swart, P. H. Holloway, Appl. Surf. Sci. 100/101, 612 (1996).
- [7] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Rach, R. E. Webber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd ed. (Perkin-Elmer. Eden Praerie. MN. 1976).
- [8] B. Baral, S. S. M. Chan, R. B. Jackman, J. Vac. Sci. Technol. A. 14. (1996) 2303.
- [9] B. Y. Liao, T. Stacy, G. Zhao, E. J. Charson, E. M. Charlson, J. M. Meese, M. A. Prelas, Appl. Phys. Lett. 65. (1994) 2827.
- [10] Y. Mori, H. Kwarada, A. Hiraki, Appl. Phys. Lett. 58. (1991) 940.
- [11] J. E. Field, Ed., The Properties of Diamond. (Academic Plenum. New York, 1979).
- [12] M. Fanciulli, S. Jin, T. D. Moustakas, Physicsa B. 27 (1996) 229.
- [13] S. A. Kajihara, A. Antonielli, J. Bernhole, R. Car, Phys. Rev. Lett. 66. (1991) 2019.
- [14] J. T. Ritter, Solid St. Commum. 9 (1970) 773.
- [15] G. Davies, Chem. Phys. Carbon 13 (1997) 1433.

Capítulo V

Estrutura e propriedades de filmes de diamante depositados sobre silício poroso

1. Introdução

Atualmente existe uma intensa atividade de pesquisa em áreas aparentemente distintas que são a obtenção de silício poroso luminescente (SP) e a obtenção de filmes de diamante por deposição química a partir da fase vapor. A primeira área de pesquisa deve-se à descoberta da forte luminescência do silício poroso a qual abriu as portas, pelo menos potencialmente, para as aplicações de silício em opto-eletrônica [1]. A segunda área de pesquisa deve-se ao conjunto único de propriedades extremas (e intrínsecas) do diamante e a descoberta dos processos de crescimento deste material em baixas pressões e temperaturas moderadas, a partir de fontes simples de carbono [2]. Apesar do significativo progresso no desenvolvimento destes materiais, estes dois campos de pesquisa progrediram separadamente e somente alguns autores atentaram para a possibilidade de reuni-las. Ke *et al* [3] informaram resumidamente que o crescimento do diamante no SP ajuda produzir filmes de melhor transparência no infravermelho quando comparados aos filmes produzidos em substratos de silício riscado. Liu *et al* sugeriram também que as nano-estruturas do SP desempenham um importante papel na nucleação e crescimento do diamante. [4]. Suman e Srinivas [5] pesquisaram a influência das micro-colunas superficiais na melhora da deposição de diamante e concluíram, nas condições utilizadas em suas experiências, que a melhora de nucleação é similar à encontrada nos substratos de silício cristalino sem nenhum tratamento. Baranauskas *et al* [6-8] exploraram o casamento tanto das propriedades do diamante quanto do SP do ponto de vista de se obter uma cobertura para a frágil estrutura do SP com um filme super duro e também de transparência óptica. Eles encontraram que a

nucleação e o crescimento do diamante dependem da rugosidade, porosidade e dos parâmetros termodinâmicos da deposição do diamante.

Reunindo estes dois materiais, de propriedades singulares, novas tecnologias podem ser abertas como, por exemplo, a proteção contra a degradação atmosférica do SP, o desenvolvimento de novos circuitos integrados de silício poroso, a produção de sensores de junções de diamante/silício poroso, a produção de materiais bio-compatíveis, etc.

Neste Capítulo são discutidos os aspectos fundamentais do crescimento de diamante em filmes espessos de SP, apresentando estudos de estruturas de filmes de diamante/SP e diamante/SP/diamante, feitos por CVD. A microestrutura das amostras foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica (MFA). As propriedades físico-químicas foram caracterizadas por espectroscopia de elétrons Auger (AES), espectroscopia de espalhamento Raman e fotoluminescência na temperatura ambiente.

2. Procedimentos experimentais

As amostras de silício poroso descritas neste estudo foram formadas sobre pastilhas de silício cristalino Si <100> do tipo-p e resistividade $\rho > 1 \, \Omega \, \text{cm}$. Os cristais foram imersos inicialmente em HF (48 % vol.) para remoção da camada do óxido natural e depois lavadas com água deionizada (DI) e metanol. A anodização foi efetuada no escuro, usando-se uma solução de HF (48 % vol.) e densidade de corrente igual a $10 \, \text{mAcm}^{-2}$. A duração dos ataques químicos variou de um a cinco minutos. Depois da formação do SP, as amostras foram deixadas imersas no eletrólito por 10 min. e então enxaguadas com etanol sem exposição ao ar. Para aumentar a densidade de nucleação, após o enxaguamento as amostras de SP foram imersas em uma mistura coloidal de pó de diamante ($0,25 \, \mu\text{m}$) produzida por dispersão ultra-sônica em n-hexano, imediatamente transferidas para a câmara do sistema de deposição de diamante e então mantidas sob uma atmosfera de hidrogênio a baixa pressão. As amostras de SP com a “semeadura” de diamante foram então secadas dentro do reator a 573 K por 15 min.

Os revestimentos com diamante sobre as amostras de SP foram feitos usando-se um sistema CVD assistido por filamento quente, descrito no Capítulo II [9]. Usou-se uma

mistura de vapor de álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) diluído em gás de hidrogênio (99,5% vol.) a uma taxa de $1,67 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. A taxa do fluxo total foi mantida constante e a pressão total na câmara de reação foi mantida em aproximadamente 20 mbar. A temperatura de deposição foi medida por um termopar posicionado no lado oposto do substrato, e controlada entre 1093 K e 1123 K. As amostras foram produzidas com duração de deposição de 2, 4, 8 e 10 hs.

As análises por microscopia de força atômica foram feitas usando-se um microscópio de força atômica modelo Nanoscope II, em uma cela líquida, antes de se fazer os processos de semeadura do SP e a secagem.

A análise Auger foi efetuada usando-se um espectrômetro PHI modelo 545 UHV, com o canhão de elétrons operando em $1 \mu\text{A}$ e 5 keV.

As espectroscopias de espalhamento Raman e de fotoluminescência foram realizadas empregando-se um sistema de micro-análise Renishaw, operado à temperatura ambiente. Um laser de Ar^+ foi usado para excitação com $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ para ambas as medidas, de espalhamento Raman e de fotoluminescência.

3. Resultados e discussões

A imagem de AFM apresentada na Fig. V-1a mostra que a macro-estrutura do SP exibe uma morfologia de lâmina plana com defeitos em forma de degrau, com formas irregulares na borda e no topo da superfície. Quando quebrados em pedaços, os filmes de SP tem a tendência de se delaminarem em planos e soltarem-se do substrato de Si cristalino. A microestrutura típica, conforme revelada através de magnificação por AFM (ver Fig. V-1b), mostra que cada camada tem uma estrutura porosa com os diâmetros dos poros medindo em torno de 26 nm a 37 nm. O histograma da rugosidade do topo da superfície do SP nesta escala (1000 nm x 1000 nm) mostra uma forma Gaussiana centrada em 4,1 nm com um valor extremo em 7,5 nm. A espessura total das amostras de SP, que corresponde a parte corroída do Si cristalino variou de 3 μm a 40 μm , dependendo do tempo utilizado no ataque químico.

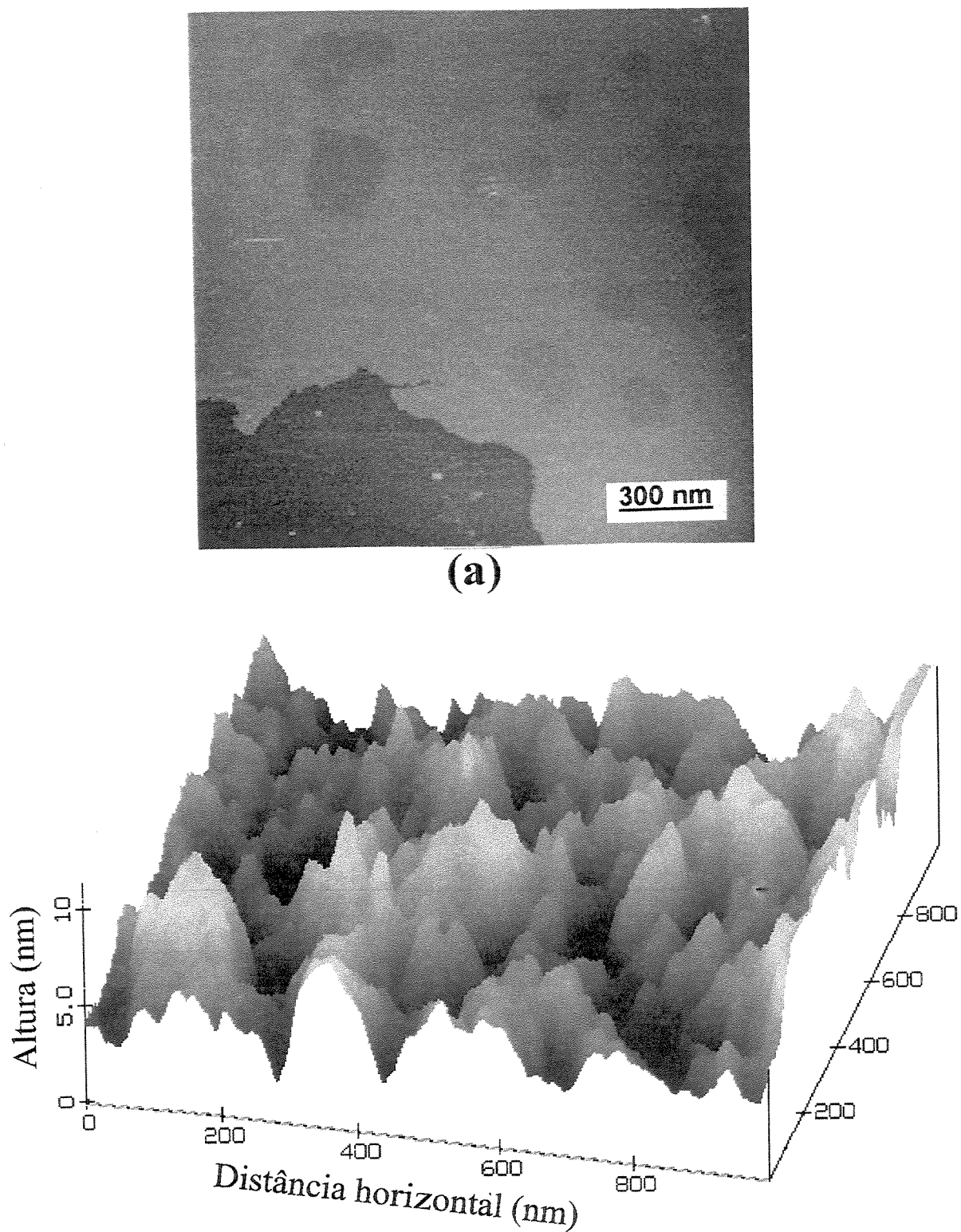


Fig. V-1. Morfologia típica do SP medida por AFM: (a) Macro-estrutura da superfície vista de topo. Pode-se observar que o filme poroso é relativamente uniforme, mas que ocorrem também degraus altos e ruptura do filme (canto inferior esquerdo); (b) vista dos detalhes tridimensionais amplificados mostrando a microestrutura porosa.

A Fig. V-2 mostra imagens SEM típicas do topo da superfície (Fig. V-2a) e da seção de corte (Fig. V-2b e Fig. V-2c) de diamante depositado sobre um filme de SP espesso (40 μm). O diamante foi depositado durante 4 hs. Pode-se observar a ruptura, em formas retangulares, da estrutura superficial do topo do diamante-SP. As áreas escuras correspondem a um descolamento completo da estrutura diamante-SP do substrato. A forma retangular das peças quebradas é, provavelmente, devida aos efeitos da superfície $\langle 100 \rangle$ do substrato de Si cristalino, ou a tensões que estejam presentes na estrutura do SP, relacionadas à sua morfologia cristalina $\langle 100 \rangle$ anterior. A microestrutura geral do diamante foi dominada por ilhas cristalinas coalescidas de cerca de 7 μm de diâmetro. Os cristais são bem facetados (ver Fig. V-2c), exibindo boa aderência ao filme de SP.

A separação da estrutura diamante-SP do substrato de Si cristalino provém de dois mecanismos de tensão. O primeiro é devido às tensões intrínsecas (ϵ_1^a , ϵ_1^b) entre o filme de SP e o Si cristalino (ϵ_1^a), e entre o diamante e o SP (ϵ_1^b); sendo que as magnitudes das tensões dependem especificamente dos parâmetros de formação e das espessuras dos filmes de diamante e de SP. O segundo mecanismo é devido às tensões térmicas (ϵ_T^a , ϵ_T^b) que decorrem, respectivamente, das diferenças dos coeficientes de expansão térmica dos materiais envolvidos. A tensão térmica entre um filme e um substrato é dada por $\epsilon_T = \Delta\alpha Y \Delta T$, onde Y é o módulo de Young do filme, $\Delta\alpha$ é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica e ΔT é a diferença entre as temperaturas da deposição e a ambiente. As temperaturas usuais de deposição do diamante são de cerca de 1100 K. O aquecimento a partir da temperatura ambiente causa um aumento da tensão térmica (ϵ_T^a), entre o SP e o Si cristalino, por um fator de $0,8 \times 10^3$ o que, somado à tensão intrínseca, provoca a separação da camada do SP do Si cristalino. Depois que o diamante é depositado, a estrutura é resfriada até a temperatura ambiente e, assim, a tensão térmica entre o diamante e o SP (ϵ_T^b) fica novamente aumentada por um fator de $0,8 \times 10^3$. Como o diamante tem coeficiente de expansão térmica muito pequeno comparado ao do SP, o resfriamento até a temperatura ambiente produz forças cumulativas, e isto provoca uma força de tensão no filme de diamante, induzindo à curvatura côncava observada nas amostras de SP.

Um método para reduzir a tensão intrínseca (ϵ_1^b) entre o diamante e o SP consiste em se minimizar a espessura do SP. A Fig. V-3 mostra a morfologia do diamante depositado

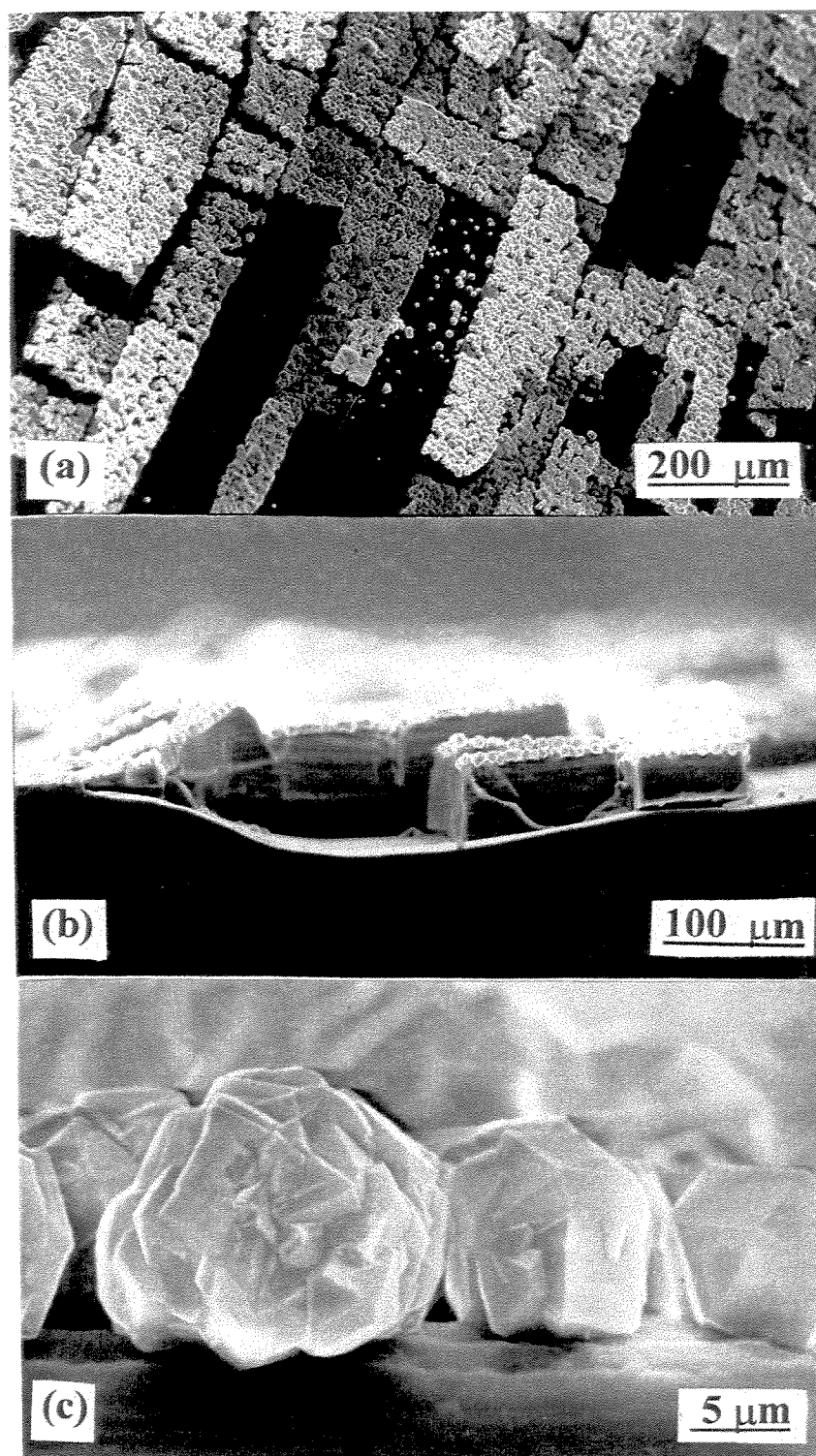


Fig. V-2. Imagens típicas de SEM da cobertura do silício poroso com diamante CVD: (a) superfície de topo (as áreas escuras correspondem ao descolamento do filme de diamante - SP do substrato); (b) corte transversal (observa-se o substrato (base escura), os blocos de SP e sobre eles a cobertura diamantífera); (c) morfologia cristalina dos grãos de diamante sobre o SP.

sobre uma camada de SP de 3 μm de espessura, formando um “sanduíche” diamante-SP-diamante. O diamante foi depositado em duas etapas de 4 hs. Após a primeira etapa a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente para análise em microscópio óptico e recolocada na câmara de deposição para a segunda deposição. Observou-se após a primeira etapa que, embora o número de fraturas diminuiu quando comparado à amostra mostrada na Fig. V-2, elas não foram totalmente eliminadas. A Fig. V-3a mostra a superfície de topo, do filme de SP, depois que a segunda etapa de deposição cobriu completamente a superfície com diamante, e a superfície inferior, coberta com grãos de diamante, está se desprendendo. A Fig. V-3b mostra uma seção de corte da estrutura de diamante-SP-diamante. Vê-se que as microestruturas do diamante são diferentes sobre as duas superfícies. O filme superior é de diamante crescido sobre uma camada de diamante pré-depositada sobre SP e a sua estrutura tem uma tendência para ser similar à estrutura colunar observada no diamante crescido sobre Si cristalino. O diamante depositado na parte de baixo desta estrutura (ou no topo das amostras apresentadas na Fig. V-2) mostra uma estrutura típica do diamante depositado sobre o SP. A nucleação do diamante ocorre principalmente sobre o topo das irregularidades do SP, formando ilhas sobre o SP, sendo que o diamante cresce sobre esta estrutura, formando, finalmente, grãos grandes. Este mecanismo produz revestimentos de diamante com uma morfologia de agregados, que é completamente diferente da estrutura colunar usual observada na deposição de diamante sobre Si cristalino.

A Fig. V-4 mostra espectros típicos obtidos pela técnica Auger de filmes de diamante depositados sobre SP durante diferentes tempos de deposição. Os espectros mostram, claramente, a presença de O e Si nos filmes. A contaminação com o oxigênio decorre provavelmente do álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) usado como fonte de carbono no processo CVD, das paredes de poros oxidados durante o ataque eletroquímico do SP, e da exposição ao ar antes da análise Auger. A contaminação com silício deve ocorrer, provavelmente, das partículas de Si e radicais de Si que tenham ficado incrustados durante a formação das estruturas esponjosas de SP. Observa-se que, com o aumento do tempo de deposição do diamante, diminui a concentração de átomos de Si bem como de átomos de oxigênio. Este efeito pode estar associado à influência da contaminação do SP, pois aumentando-se o tempo de deposição aumenta-se a cobertura com o diamante. De fato, o espectro de um

filme de diamante com cobertura superficial completa (espectro c, Fig. V-4) exibe um pico de oxigênio pequeno, indicando uma contaminação comparável à observada no caso do diamante depositado sobre Si cristalino usando compostos contendo oxigênio, como o álcool etílico [10] ou o dióxido de carbono [11] na linha de gases, ou mesmo uma contaminação ambiental após o crescimento.

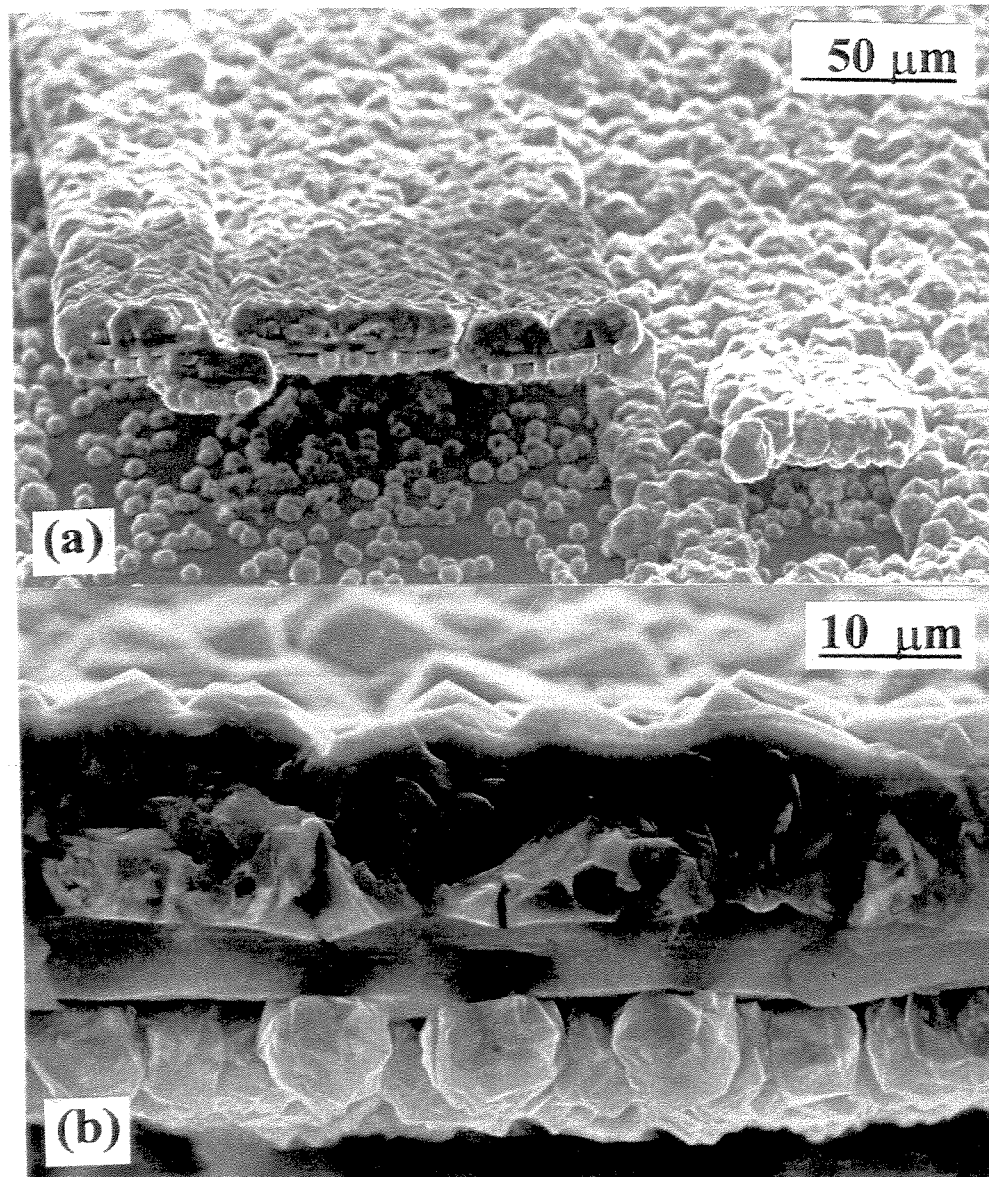


Fig. V-3. Estrutura de diamante / silício poroso / diamante: (a) Vista de topo mostrando o destacamento do substrato de c-Si; (b) corte transversal de microestrutura diamante / silício poroso / diamante (a espessura do silício poroso neste “sanduíche” é de aproximadamente $3\mu\text{m}$).

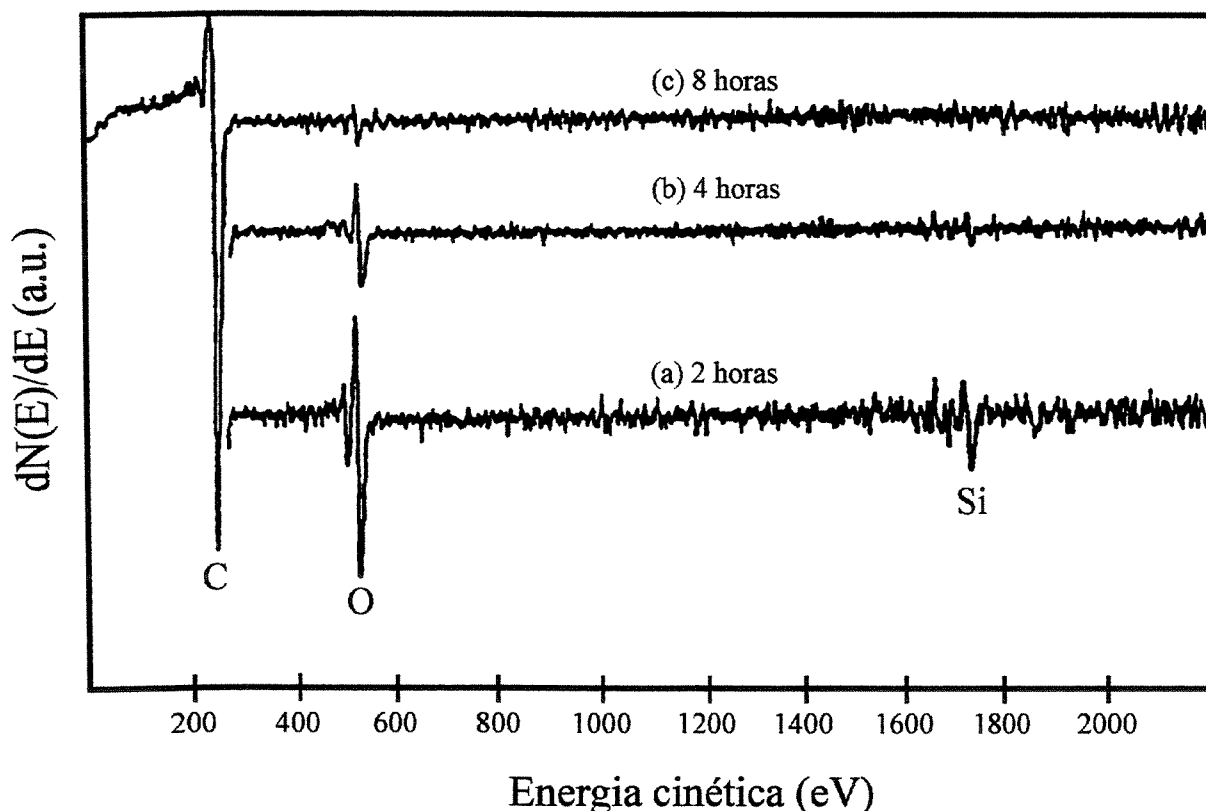


Fig. V-4. Espectros Auger de filmes de diamante depositados no silício poroso com diferentes tempos de deposição de diamante, conforme indicado.

A Fig. V-5 mostra um espectro de micro-Raman típico tomado no topo da superfície (ver a curva (a)) de um filme de diamante crescido sobre SP. Este espectro é semelhante aos espectros publicados na literatura de filmes de diamante de boa qualidade depositados sobre Si cristalino. Há uma banda larga, de pequena intensidade, em torno de 1580 cm^{-1} (relativa às ligações sp^2) e um pico muito intenso, correspondendo ao diamante, centrado em $1336,6\text{ cm}^{-1}$. Comparado ao valor padrão da frequência característica do diamante em $1332,2\text{ cm}^{-1}$, observou-se um pequeno desvio para o azul, de $4,4\text{ cm}^{-1}$. A Fig. V-5 mostra também o espectro micro-Raman tomado na interface diamante-SP (ver a curva b). Para se realizar esta experiência a amostra foi quebrada e montada verticalmente no espectrômetro Raman. A seção de corte diamante-SP foi varrida com feixe de foco de $2\text{ }\mu\text{m}$ de largura. Próximo ao topo da superfície do diamante as varreduras resultaram em espectros semelhantes à forma apresentada pela curva (a) mas perto da interface do SP surgiu um pico notavelmente largo,

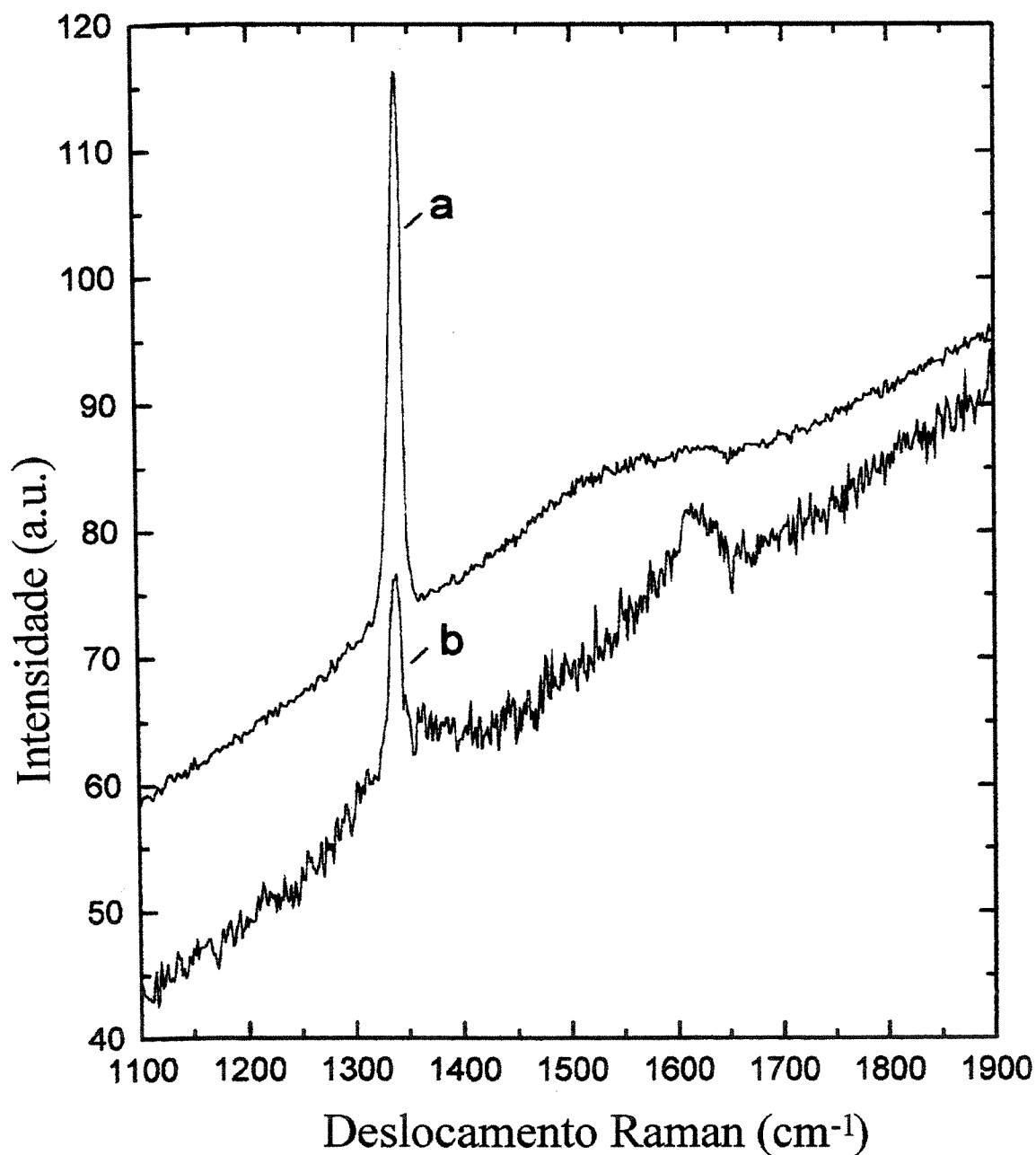


Fig. V-5. Espectro Raman típico das amostras de diamante / SP;
(a) feitos no topo da superfície; (b) feitos na interface diamante / SP.

em $1611,7 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo à desordem estrutural ou aos efeitos dos grãos de pequeno tamanho. Também ocorre um pequeno desvio para o azul ($6,0 \text{ cm}^{-1}$) na frequência do pico do diamante. Este desvio para o azul na estrutura do diamante-SP pode ter sido causado pela tensão estrutural. A Fig. V-6 mostra espectros micro-Raman de SP tal como preparadas (a,b) em comparação à camada de SP após a deposição de diamante (c). O espectro

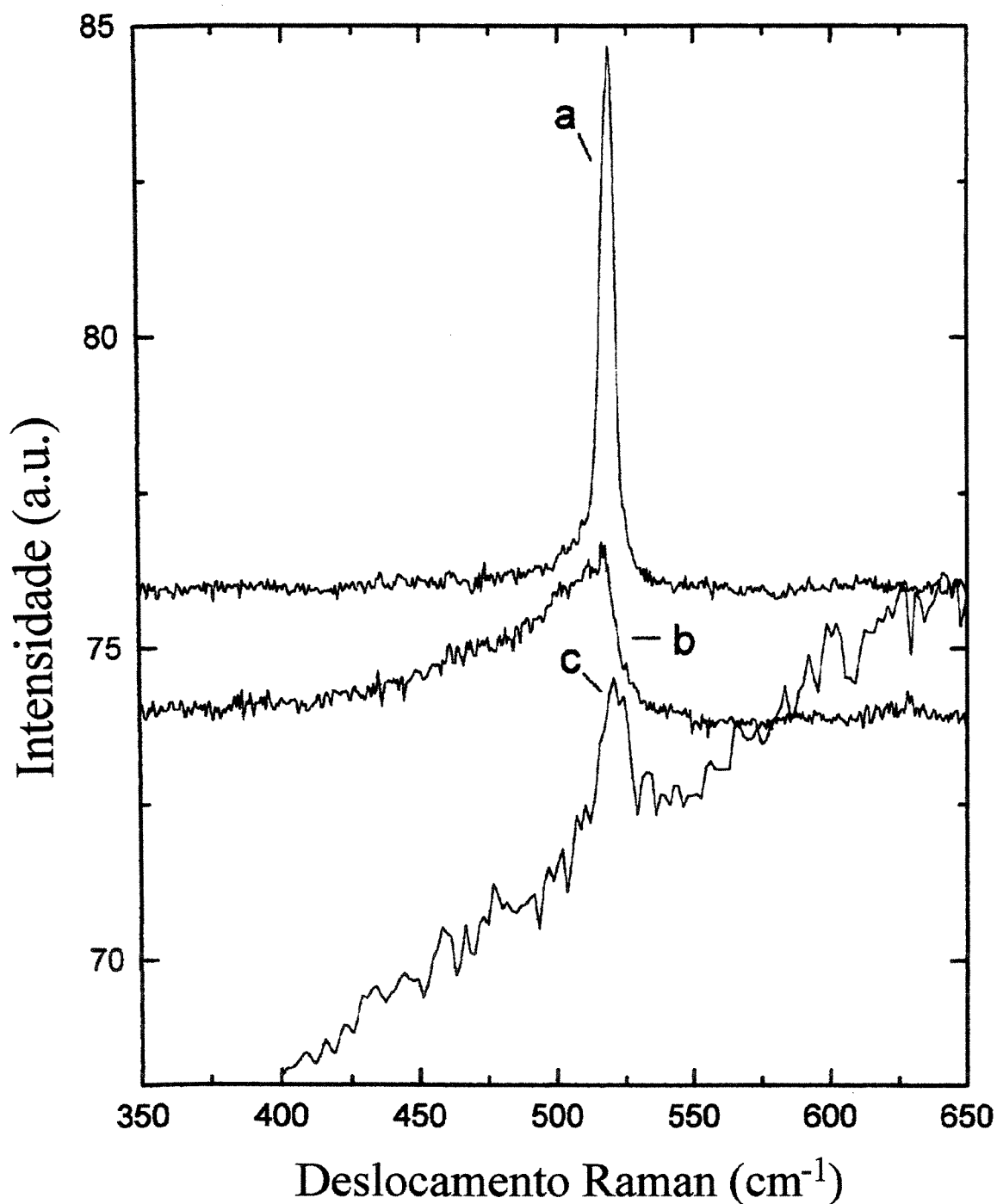


Fig. V-6. Espectros Raman típicos das amostras de diamante sobre SP; (a) na superfície do SP com o laser incidente verticalmente sobre a superfície da amostra; (b) na seção transversal da amostra com o laser somente sobre o SP; (c) na seção transversal do material SP com o laser incidente próximo à interface do diamante

designado por (a) foi tomado no topo da superfície de SP, após o mesmo ter sido preparado. Ele apresenta uma linha de espalhamento Raman relativamente estreita, centrada em 520,5

cm^{-1} , correspondendo a uma forte contribuição da parte do Si cristalino da pastilha, que está ocultando o pico assimétrico de menor intensidade, correspondente à estrutura do SP. O espectro (b) foi tomado depois da amostra ter sido quebrada e montada verticalmente no espectrômetro micro-Raman para mostrar somente a contribuição do SP. O pico Raman característico, largo e assimétrico, é semelhante aos espectros típicos de amostras de SP de alta porosidade [12]. O espectro (c) também foi obtido de uma seção de corte da amostra, feita depois da deposição de diamante. A forma do pico fica menos assimétrica e a posição do máximo apresentou um pequeno desvio para o azul. Esta mudança da forma poderia ser causada pela reestruturação da camada de SP ou pela tensão estrutural na interface diamante-SP.

A Fig. V-7 mostra diversos espectros de fotoluminescência de estruturas de SP e de diamante-SP. As intensidades absolutas estão em unidades arbitrárias e, conseqüentemente, as intensidades relativas não devem ser comparadas. A curva (a) mostra um espectro de fotoluminescência típico da amostra de SP tal como preparada. A sua luminescência é no vermelho, com o perfil Gaussiano usual do SP centrado em 632 nm. A curva (b) mostra um espectro de fotoluminescência típico de uma amostra de diamante-SP (tempo de deposição do diamante igual a 2 hs). Nota-se um pico de luminescência intenso e estreito em 738 nm e um perfil Gaussiano largo localizado próximo à luminescência Gaussiana do SP antes da deposição do diamante. A curva (c) mostra um espectro de fotoluminescência obtido da análise de diamante depositado durante 8 hs sobre SP. Pode-se notar o aparecimento de três picos intensos em torno de 715 nm, 724 nm e 736 nm, e o mascaramento da fotoluminescência do SP. Estes picos intensos foram observados também com diamante nitrogenado crescido sobre substratos de SiO_2 , e foram associados a efeitos de desordem e vacâncias neutras na estrutura cúbica do diamante [13], introduzidos pelos contaminantes presentes no processo de CVD. A curva (d) foi obtida da seção de corte desta amostra, próximo à interface do diamante-SP, usando-se a técnica previamente mencionada. Este espectro mostra, em acréscimo aos picos acima mencionados, uma luminescência larga centrada em torno de 637 nm, que é muito semelhante ao espectro de fotoluminescência do SP obtido antes da deposição do diamante.

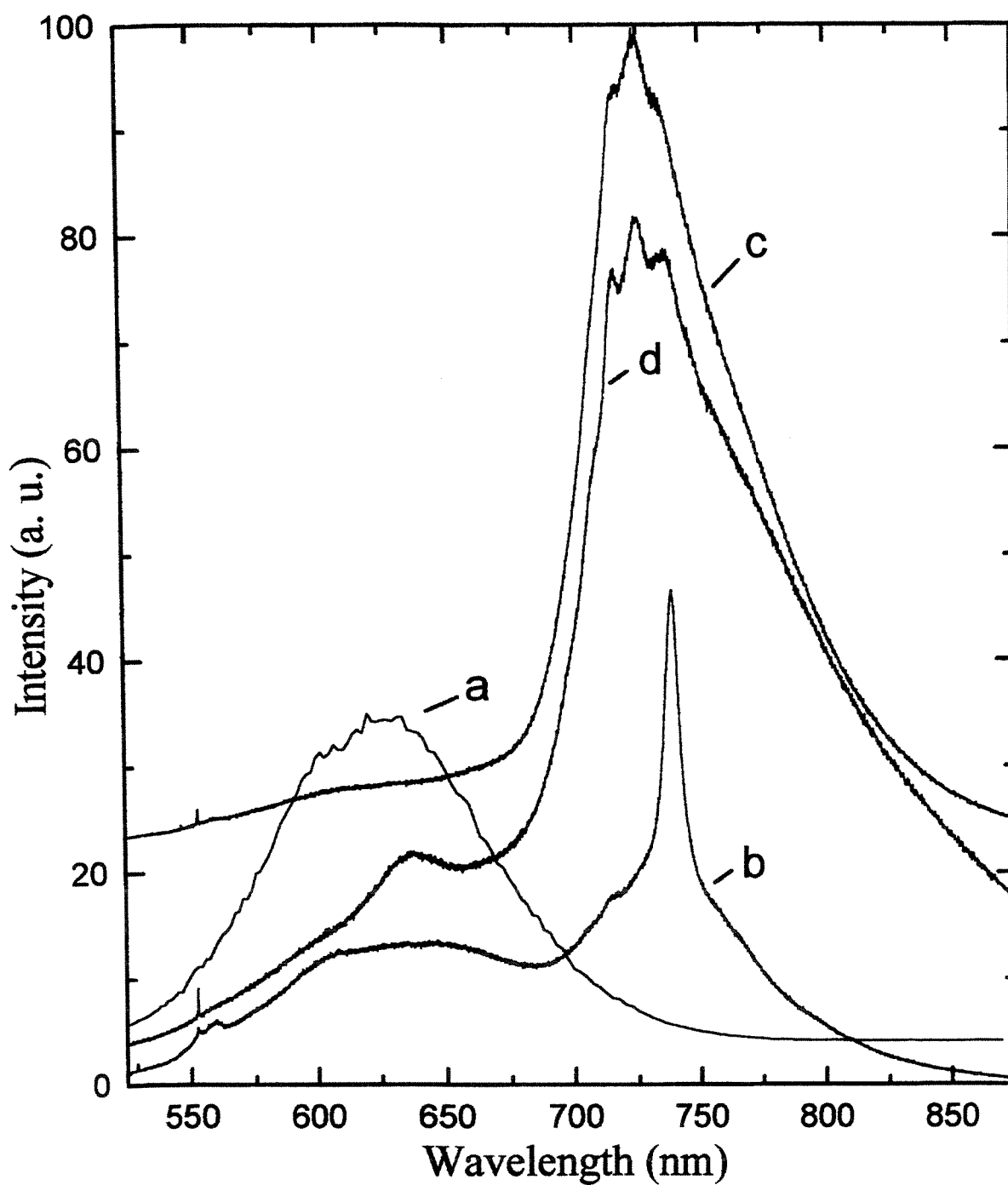


Fig. V-7. Espectros típicos de fotoluminescência das amostras de diamante sobre SP; (a) amostra de SP antes da deposição de diamante; (b) amostra de diamante / SP com diamante crescido por 2 h; (c) no topo da superfície do diamante crescido por 8 h; (d) na seção transversal da interface diamante / SP.

4. Conclusões

Foram produzidas estruturas de diamante/SP e de diamante/SP/diamante usando filmes espessos de SP (3-40 μm). A morfologia geral do diamante foi dominada por ilhas cristalinas coalescidas mostrando boa aderência ao filme de SP. Quebras e desprendimento das estruturas de diamante/SP do Si cristalino puderam ser vistos depois da deposição do diamante. Estes efeitos foram associados com as tensões intrínsecas e térmicas a que tais estruturas estão submetidas devido aos processos de aquecimento e resfriamento envolvidos no reator de CVD e a diferença entre estes dois materiais. O efeito do desprendimento das camadas de diamante/SP foi usado para o crescimento de microestruturas auto-sustentadas de diamante / SP / diamante. A análise Auger indicou contaminação por oxigênio (provavelmente proveniente do álcool etílico, que foi usado como material precursor) e silício (oriundo, provavelmente, das nano-partículas incrustadas na estrutura do SP). A análise por micro-Raman demonstrou que o diamante depositado sobre o SP apresentava-se pouco tensionado e que a sua qualidade era comparável à do diamante depositado sobre silício cristalino. Assim, a análise por macro-Raman, efetuada na seção de corte das amostras de diamante / SP, demonstrou que o número de defeitos no diamante aumenta junto à interface do SP, e que o pico Raman característico do SP torna-se menos assimétrico. As amostras de SP apresentaram tipicamente uma luminescência no vermelho, centrada em 632 nm. A fotoluminescência do diamante espesso (7-14 μm) depositado sobre SP mostrou três picos intensos em torno de 715 nm, 72 nm e 736 nm, também observados previamente em diamante nitrogenado crescido sobre SiO_2 , e atribuído a defeitos de desordem no diamante. A análise por micro-Raman demonstrou que o diamante depositado sobre o SP apresenta uma tensão pequena e que a sua qualidade é comparável à do diamante depositado sobre Si cristalino. Ainda, a análise por micro-Raman realizada sobre as seções de corte de amostras de diamante/SP demonstrou que o número de defeitos de desordem no diamante aumenta nas proximidades da interface do SP, e que o pico Raman característico do SP torna-se menos assimétrico. As amostras de SP apresentaram tipicamente uma luminescência no vermelho, centrada em 632 nm. A fotoluminescência do diamante espesso (7-14 μm) depositado sobre SP apresentou três picos intensos em torno de 715 nm, 724 nm e 736 nm, e que foram associados com defeitos de vacância no diamante e também devido a

defeitos na interface do diamante/SP. Enfim, foi demonstrada a possibilidade de estruturar camadas de diamante e SP, porém deve-se, futuramente, investir na pesquisa da otimização dos parâmetros de deposição e estudar as propriedades opto-eletrônicas desta nova estrutura semicondutora de carbono/silício.

5. Referências

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 1406.
- [2] J. C. Angus, C. C. Hayman, Science 241 (1988) 913.
- [3] G. Q. Ke, Z. J. Xing, X. T. Yin, K. T. Shen, Y. P. Huang, J. Z. Xu, Vacuum 43 (11) (1992) 1043.
- [4] Z. Liu, B. Q. Zong Z. Lin, Thin Solid Films 254 (1995) 3.
- [5] S. B. Iyer, S. Srinivas, Thin Solid Films 305 (1997) 259.
- [6] V. Baranauskas, D. C. Chang, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, R. K. Singh, D. G. Lee, Journal of Porous Materials 7:(1-3) (2000) 401-404.
- [7] V. Baranauskas, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, R. K. Singh, 14th International Vacuum Congress, Birmingham, UK, (1998).
- [8] V. Baranauskas, D. C. Chang, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, Diamond Science and Technology, La Jolla International School, of Physics, La Jolla, (1999) in press.
- [9] V. Baranauskas, A. C. Peterlevitz, V. J. Trava-Airoldi, C. A. S. Lima, I. Doi, E. J. Corat, Appl. Surf. Sci. 79/80 (1994) 129.
- [10] K. Okano, S. Koizumi, S. Ravi, P. Silva, G. A. J. Amaratunga, Nature 381 (1996) 140.
- [11] T. M. Hong, S. H. Chen, Y. S. Chiou, C. F. Chen, Thin Solid Films 270 (1995) 148.
- [12] J. Zuk, M. Kulik, G. T. Andrews, H. Kieft, M. J. Clouter, R. Gouding, N. H. Rich, E. Nossarzewska-Orlowska, Thin Solid Films 297 (1997) 106.
- [13] V. Baranauskas, D. C. Chang, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, M. C. Tosin, S. Durrant, J. Appl. Phys. (1999).

Capítulo VI

Conclusões e perspectivas para futuros trabalhos

Para aplicações práticas do diamante na microeletrônica requer-se um investimento considerável de pesquisa, assim como foi feito com o silício. Para aplicações mais imediatas pode-se aproveitar grande parte do conhecimento que foi adquirido na tecnologia do silício, principalmente se for possível reunir estes dois semicondutores em um mesmo dispositivo eletrônico. Nesta tese procuramos explorar dois aspectos fundamentais que são a dopagem do diamante e as propriedades da interface entre o diamante e o silício poroso.

Em relação à dopagem do diamante com Boro mostrou-se que ela é factível aproveitando-se do próprio processo de CVD. O recozimento das amostras apresenta-se com um importante mecanismo de estabilização das propriedades da dopagem. Os níveis obtidos para a dopagem do diamante com Boro são níveis rasos, os quais são adequados para serem utilizados em componentes eletrônicos. Futuros trabalhos poderão empregar novas fontes de dopantes e estudar a influência destas na dopagem final do material. Estes trabalhos estão em andamento, sendo que duas teses, pelo menos, estão sendo realizadas, uma no DSIF e outra na Universidade de São Francisco.

Também mostrou-se que a dopagem do diamante com nitrogênio é factível no próprio processo de CVD através da introdução de nitrogênio molecular. Verificamos que o nitrogênio pode ser introduzido em grandes quantidades na atmosfera do reator. Infelizmente os níveis de energia introduzidos pelo nitrogênio são níveis profundos, os quais não são facilmente utilizáveis para a fabricação de dispositivos eletrônicos. Mesmo assim, fizemos uma caracterização detalhada das amostras, correlacionando as propriedades elétricas do nitrogênio no diamante com as propriedades de luminescência do diamante. Observou-se que a introdução de nitrogênio permite aumentar bastante a luminescência do diamante, o que pode ser muito importante para futuras aplicações em optoeletrônica.

Sugerimos como futuros trabalhos o estudo dos níveis introduzidos pelo nitrogênio na superfície do diamante, os quais podem ser eletronicamente rasos, visto que a recombinação dos átomos na superfície do diamante pode permitir um re-arranjo dos átomos de nitrogênio e de carbono sem alterações excessivas na estrutura do corpo do material.

Em relação às junções de diamante com silício poroso, demonstrou-se que elas podem ser feitas, sem destruição completa do silício poroso. Demonstrou-se, inclusive, que é possível fazer-se sanduíches de diamante-silício poroso-diamante. Através da espectroscopia de espalhamento Raman pudemos analisar as propriedades estruturais, tanto das superfícies das amostras quanto das seções transversais. Mostrou-se que as amostras depois da deposição do diamante continuam fotoluminescentes, mas não conseguimos confirmar se a luminescência provém do silício poroso ou do próprio diamante. Futuros trabalhos deverão rever este aspecto, assim como investigar as propriedades eletrônicas da heterojunção diamante-silício poroso.

Enfim, explorou-se três diferentes tópicos relacionados ao diamante semicondutor. Existe um longo caminho para se trilhar. Acreditamos ter dado três pequenos passos no sentido de aprimorar nosso conhecimento sobre o diamante semicondutor. Espero que nossos futuros pesquisadores possam achar estes primeiros passos úteis para seus futuros trabalhos.