

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS
BASEADOS EM FILMES DE DIAMANTE
DOPADOS COM BORO**

LUANA SANTOS ARAUJO

ORIENTADOR: PROF. DR. ADENILSON JOSÉ CHIQUITO

São Carlos - SP
Janeiro/2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS
BASEADOS EM FILMES DE DIAMANTE
DOPADOS COM BORO**

LUANA SANTOS ARAUJO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

São Carlos - SP
Janeiro/2018

Santos Araujo, Luana

ESTUDO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS BASEADOS EM
FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO / Luana Santos Araujo.
-- 2018.

94 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos,
São Carlos

Orientador: Adenilson José Chiquito

Banca examinadora: Olívia Maria Berengue, Fenelon Martinho Lima
Pontes, Fabio Aparecido Ferri, Fenelon Martinho Lima Pontes

Bibliografia

1. Física da Matéria Condensada. 2. Diamante. 3. Dispositivos
semicondutores. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III.
Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325



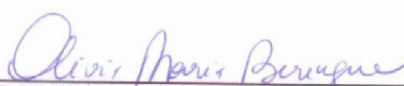
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

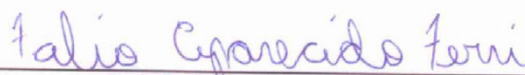
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

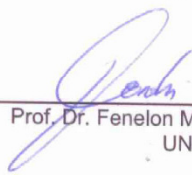
Folha de Aprovação

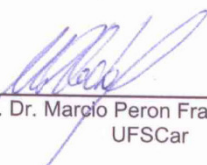
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Luana Santos Araujo, realizada em 29/01/2018:


Prof. Dr. Adenilson Jose Chiquito
UFSCar


Profa. Dra. Olivia Maria Berengue
UNESP


Prof. Dr. Fabio Aparecido Ferri
UFSCar


Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
UNESP


Prof. Dr. Marcelo Peron Franco de Godoy
UFSCar

AGRADECIMENTO

Agradeço ao Prof. Dr. Adenilson José Chiquito pela orientação e confiança durante os experimentos e pesquisas feitos no NanOLab. Agradeço também pela paciência e as oportunidades que me ensinaram a ter calma, confiança e perseverança para alcançar os objetivos deste trabalho.

Agradeço aos amigos do NanOLab, em especial Hanay, Riama, Olívia e André que dividiram muitos conhecimentos, ideias e experiências, e também compartilharam angústias e incertezas em muitos momentos do Doutorado. E também aos colegas Eric, Ivani, Gustavo, Rosana e Edgar com quais compartilhei o agradável ambiente do laboratório.

Agradeço aos professores do Inpe Dr. Maurício Ribeiro Baldan e Dra. Neidênei Gomes Ferreira, pela oportunidade da realização dos experimentos em seus laboratórios e pelas explicações e orientações recebidas. Também agradeço aos alunos do Inpe Felipe, Wanderson, Sílvia, Lilian e André pelo auxílio na realização dos experimentos.

Por fim, agradeço à minha família e amigos pelo incentivo durante estes anos, especialmente aos meus pais e irmã, pela paciência e apoio.

A todos aqueles que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização desse trabalho.

Às agências governamentais, CAPES, CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Era o que ele estudava. "A estrutura, quer dizer a estrutura" - ele repetia e abria a mão branquíssima ao esboçar o gesto redondo. Eu ficava olhando seu gesto impreciso, porque uma bolha de sabão é mesmo imprecisa, nem sólida nem líquida, nem realidade nem sonho. Delicula e oco. "

Lygia Fagundes Telles

RESUMO

Neste trabalho tivemos como objetivo o estudo de filmes de diamante dopados com boro, tendo em vista a sua utilização como material semicondutor para a construção de dispositivos. Os filmes foram utilizados para a fabricação de diodos Schottky e de um transistor de efeito de campo experimental. Realizamos medidas experimentais para a qualificação das principais propriedades de transporte (resistividade e densidade de portadores) caracterizando o comportamento elétrico dos filmes de diamante sintéticos dopados com boro (tipo-p). Estudamos a influência de diferentes processos de limpeza na qualidade da superfície dos filmes de diamante para a produção de bons contatos elétricos metal-diamante. Observou-se o aumento da resistividade, assim como a redução da condutividade superficial, o que está associado à remoção de camadas terminadas em hidrogênio pelo processo de limpeza iônica. Os resultados apresentam as mudanças significativas das características dos filmes como observado pelas medidas de corrente-voltagem e capacitância-voltagem. As análises da resistividade em função da temperatura apontam o mecanismo *hopping* como o processo de condução dominante em um grande intervalo de temperatura. Também investigamos a presença de efeitos ligados à localização de cargas, que podem indicar a presença de níveis profundos de energia de impurezas ou defeitos na rede do diamante, usando espectroscopia de capacitância. Finalmente depois de bem estabelecidas as propriedades dos contatos elétricos formados na superfície do diamante fabricamos e analisamos as características de um protótipo de transistor de efeito de campo baseado no diamante dopado com boro terminado em oxigênio.

Palavras-chave: filme diamante sintético, dopagem, semicondutor, diodo Schottky e MOSFET.

ABSTRACT

In this work, the main objective was the study of boron doped diamond films aiming the use of them as semiconductor material for electronic devices. Schottky diodes and a field effect transistor were the devices built with these films. We have determined the main transport properties (resistivity and carrier density) that revealed the semiconductor behavior of doped boron synthetic diamond films (p-type). We also have studied the influence of cleaning processes on the surface quality of diamond for the production of good metal-diamond electrical contacts. We have observed the increase in resistivity as well as a reduction of the surface conductivity that is associated to the removal of hydrogen terminated diamond layers in the ionic cleaning process. The changes promoted by cleaning were studied current-voltage and capacitance-voltage measurements. The analysis of the temperature dependent resistivity indicated the hopping mechanism as the dominant conduction process over a wide temperature range. In addition, we investigated the presence of deep energy levels of impurities or defects in the diamond lattice using capacitance spectroscopy. Finally, after well established the contacts properties on the diamond surface we fabricated and analyzed the characteristics of a prototype field effect transistors based on boron doped diamond with oxygen termination.

Keywords: synthetic diamond film, doping, semiconductor, Schottky diode, MOSFET.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – a) Rede cristalina; b) Faces de cristais crescidos por CVD e seus planos cristalinos.	05
Figura 1.2 – Rede cristalina do grafite; b) molécula de Fulereo; c) nanotubo de carbono.	06
Figura 1.3 – a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono; b) Nível aceitador de elétrons.	08
Figura 2.1 – Diagramas de energia para um contato metal-semicondutor tipo Schottky.	14
Figura 2.2 – a) polarização direta ($V < 0$) e b) polarização inversa ($V > 0$), o potencial intrínseco (V_{bi}) e o potencial eletrostático do semicondutor (ψ).	16
Figura 2.3 – Diagrama de bandas de energia para semicondutor tipo p sob o efeito de um campo elétrico externo.	17
Figura 2.4 – Diagrama de bandas de energia para os contatos entre o metal e semicondutor tipo p.	22
Figura 2.5 – Diagrama de bandas de energia do contato Schottky para: polarizações direta e polarização reversa.	23
Figura 2.6 – Gráfico $C \times V$ que descreve o comportamento do diodo Schottky para as duas superfícies de diamante: H-diamante (azul) e O-diamante (vermelho).	25
Figura 2.7 – Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro Φ_0	27
Figura 2.8 – Processos de condução de corrente em semicondutores: ativação térmica, hopping entre vizinhos (NNH) e hopping de alcance variável (VRH).	28
Figura 2.9 – Equivalência entre a) um diodo Schottky, b) um circuito RC paralelo e c) circuito elétrico equivalente associado às grandezas capacitância e condutância (inverso da resistência).	30

Figura 2.10 – Estrutura planar de um transistor MOSFET baseado em silício e de canal n.	34
Figura 2.11 – Curva típica de I-V para um transistor de efeito de campo.	34
Figura 3.1 – a) câmara do reator HFCVD; b) parte interna do reator com os filamentos de tungstênio e posição do substrato.	37
Figura 3.2 – a) suporte aquecido dos substratos dentro do reator com filamentos de tungstênio; b) Etapas das reações químicas necessárias para a formação do diamante.	39
Figura. 3.3 – a) visão geral do equipamento de plasma para a limpeza das amostras de diamante; b) câmara em operação com corrente em 50 mA e tensão 1200 V.	40
Figura 3.4 – Esquema de montagem dos contatos ôhmicos e Schottky para medidas de transporte a) e capacitância b).	45
Figura 3.5 – Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o eletrômetro e controlador de temperatura.	45
Figura 3.6 – Esquema experimental para as medidas de resistividade usando o método de quatro pontas.	46
Figura 3.7 – Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o amplificador lock-in.	47
Figura 4.1 – Difractogramas das amostras de diamante/Si com diferentes níveis de dopagem.	49
Figura 4.2 – (a)-(d) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de diferentes amostras de filmes de diamante policristalinos com diferentes níveis de dopagem.	50
Figura 4.3 – (a)-(d) caracterização das espessuras e da secção transversal dos filmes de diamante.	50
Figura 4.4 – Espectros Raman para o conjunto de amostras com diferentes dopagens. Percebe-se a presença da fase diamante (1332 cm^{-1}) e de outras fases não diamante ($500 - 600\text{ cm}^{-1}$, 1220 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}) associadas a estruturas não diamante. G se refere à fase grafite.	51
Figura 4.5 – a) imagem do diodo Schottky em detalhe a dimensão dos contatos; b) modelo transversal com os elementos do diodo e c) identificação dos contatos elétricos.	53

- Figura 4.6 – Medidas experimentais indicando a influência da superfície no comportamento do diodo (fabricado com amostras de dopagem 500ppm).54
- Figura 4.7 – Dados experimentais em diferentes temperaturas (amostra com dopagem de 500 ppm): a) medida corrente-voltagem e b) valor das alturas de barreira para ajuste da emissão termiônica.56
- Figura 4.8 – Perfil de distribuição aceitadores (boro) em função da distância da superfície da amostra w , cálculo feito com as medidas de capacitância-voltagem da amostra com dopagem de 500 ppm.57
- Figura 4.9 – Ajuste teórico do mecanismo de transporte com relação as medidas da resistividade \times temperatura: a) hopping de alcance variável; b) ativação térmica.58
- Figura 4.10 – a) Micrografia de um diodo Schottky vertical com a dimensão dos eletrodos; b) corte transversal indicando a composição das camadas do filme de diamante não dopado e do diamante com dopagem de 500 ppm; e c) identificação dos contatos elétricos.60
- Figura 4.11 – Curvas de corrente-tensão para diferentes temperaturas.61
- Figura 4.12 – Ajuste do mecanismo VRH em comparação com os dados experimentais da curva da resistividade em função da temperatura.63
- Figura 4.13 – Medidas da capacitância-tensão em diferentes temperaturas.63
- Figura 4.14 – Medidas Experimentais: a) capacitância-temperatura; b) condutância - temperatura para diferentes frequências.68
- Figura 4.15 – Curva de Arrhenius para diferentes temperaturas e determinação da energia de ativação de portadores.65
- Figura 4.16 – a) Imagem óptica dos contatos do transistor; b) esquema em corte transversal indicando os componentes do transistor, incluindo as camadas de diamante não dopado e do filme DDB com dopagem de 500 ppm; e c) identificação dos contatos elétricos em um esquema do transistor visto por cima.....68
- Figura 4.17 – Curvas de corrente-tensão em um dispositivo FET de canal p.69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPHT – *High pressure high temperature* (alta pressão e alta temperatura)

CVD – *Chemical vapor deposition* (deposição de vapores químicos)

HFCVD – *Hot filament chemical vapor deposition* (deposição de vapores químicos por filamento quente)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

DLC – *Diamond like carbon* (carbono tipo diamante)

AC – Corrente Alternada

DC – Corrente Contínua

LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

NNH – *Nearest Neighbour Hopping*

VRH – *Variable Range Hopping*

DDB – Diamante dopado com Boro

sccm – *standard cubic centimeter minute* (centímetro cúbico por minuto)

ppm– Parte por milhão

E_A – Energia de ativação

E_C – Topo da banda de condução

E_V – Fundo da banda de condução

E_F – Posição do nível de Fermi

E_g – Energia da zona Proibida do semiconductor

Φ_B – Altura de Barreira Schottky

Φ_M – Função trabalho do metal

Φ_S – Função trabalho do semiconductor

Φ_0 – Nível neutro

W – Espessura da região de depleção

χ_S – Susceptibilidade do semiconductor

V – Diferença de potencial,

R – Resistência associada e

I – Corrente elétrica.

A^* – Constante de Richardson

k – Constante de Boltzmann

I_0 – Corrente de saturação

T – Temperatura

q – Carga elétrica

p_0 – Densidade dos buracos no equilíbrio do semiconductor

p – Densidade dos buracos do semiconductor

V_{bi} – Potencial intrínseco do semiconductor

ψ – Potencial eletrostático do semiconductor

ρ – Densidade de cargas

N_A – Concentração de aceitadores ionizados

$N(E_F)$ – Densidade de estados no nível de Fermi

C – Capacitância

G – Condutância

E – Campo Elétrico

Q – Carga Total

ϵ_s – Constante de permissividade do material

σ – Condutividade

α^{-1} – Comprimento de localização

ω – Frequência angular

λ – Comprimento de onda

N_v – Densidade de estados na banda de valência

g_a – Fator de degenerescência de spin

I_{DS} – Corrente entre os contatos dreno e fonte

V_{DS} – Voltagem entre os contatos dreno e fonte

V_P – Voltagem aplicada no contato porta

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contexto.....	1
1.2 Síntese Diamante.....	3
1.3 Fases do Carbono.....	5
1.4 Deposição a partir da fase de vapor.....	7
1.5 Dopagem.....	8
1.6 Motivação.....	9
CAPÍTULO 2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	122
2.1 Introdução	122
2.2 Tipos de Contato Elétrico - ôhmico (linear) e Schottky (retificador)....	122
2.2.1 Barreira Schottky e suas propriedades.....	15
2.3 Superfície dos filmes de diamante	19
2.4 Estados de Interface	25
2.5 Transporte de corrente - mecanismo <i>hopping</i>	28
2.6 Espectroscopia de Capacitância	30
2.7 Aplicação: transistor de efeito de campo.....	33
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
3.1 Crescimento dos filmes de diamante	37
3.2 Limpeza dos filmes de diamante.....	38
3.3 Técnicas de caracterização morfológica e estrutural	41
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
3.3.2 Difração de raios X.....	42
3.3.3 Espectroscopia de espalhamento Raman	43
3.4 Caracterização Elétrica - contatos e medidas elétricas.....	44
3.4.1 Deposição dos contatos elétricos e geometria dos dispositivos..	44
3.4.2 Aparato Experimental.....	45

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	48
4.1 Microscopia eletrônica, difração de raio X e espectroscopia Raman ...	48
4.2 Dispositivos	52
4.2.1 Diodo Schottky	52
4.2.2 Diodo Schottky vertical	60
4.2.3 Transistor de efeito de Campo	66
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

O diamante é um material com características únicas e que possibilita a aplicação em diferentes áreas, como a eletroquímica e a eletrônica de potência. É o material com a maior condutividade térmica a temperatura ambiente, é quimicamente inerte, possui elevado campo elétrico de ruptura (*breakdown field*) e a possibilidade da dopagem permite que esse material semicondutor apresente alta mobilidade de elétrons ou buracos. Porém, o desenvolvimento de uma eletrônica baseada em dispositivos de diamante ainda enfrenta muitos desafios: podemos destacar o valor comercial elevado do diamante monocristalino encontrado em cristais naturais ou sintéticos pelo processo HPHT (alta pressão e alta temperatura) e a limitação da área desses cristais que não excedem 10 mm². A aplicabilidade desse material se expandiu com o surgimento de novas técnicas de crescimento como os filmes de diamante depositados a partir da fase de vapor, sendo a sua fabricação muito mais barata e as propriedades comparáveis aos do diamante homoepitaxial. Porém os mesmos defeitos que tornam o diamante policristalino um semicondutor de grande interesse, são responsáveis pela degradação da sua aplicação em dispositivos. Esses defeitos podem capturar portadores e são sensíveis às condições atmosféricas, tornando ainda mais desafiador o estudo do transporte de cargas através dos filmes. Buscando entender a origem desses defeitos e quais as propriedades afetadas, realizamos um trabalho de investigação para estudar/definir o tipo de transporte

nos filmes e quais as condições mais favoráveis para sua utilização em dispositivos.

Para oferecer um detalhamento completo do trabalho desenvolvido e dos resultados obtidos nesta pesquisa de doutorado, esta tese está estruturada em cinco capítulos. O primeiro Capítulo é uma introdução ao assunto, onde descrevemos de forma resumida a história da síntese de diamante, os mecanismos de dopagem e suas possibilidades de aplicação.

No Capítulo 2, intitulado Fundamentação Teórica, buscamos descrever a teoria e os modelos usados para explicar o transporte de cargas em semicondutores e os diferentes tipos de medidas elétricas usadas para caracterizar os filmes: medidas de corrente-voltagem e da resistividade em função da temperatura. Finalmente, serão apresentados e discutidos detalhes para a determinação da capacitância e condutância como função da tensão aplicada em uma junção metal-diamante. Faz-se também uma revisão das hipóteses levantadas por diferentes grupos para explicar o transporte de carga no diamante.

No Capítulo 3, apresentamos as técnicas usadas neste trabalho para a síntese dos filmes de diamante dopado com boro, os procedimentos de limpeza dos filmes e os processos da fabricação dos contatos elétricos utilizados nos dispositivos; também são apresentadas as técnicas de caracterização morfológica dos filmes como a microscopia eletrônica de varredura e estruturais como difração de raios X e espectroscopia Raman. Descreveremos também o aparato experimental para a realização das medidas de transporte com o qual obteve-se as características como a resistividade em função da temperatura, densidade de portadores e medidas de capacitância e condutância em função da voltagem.

No Capítulo 4, apresentamos os resultados da caracterização morfológica dos filmes e imagens detalhadas da estrutura dos dispositivos produzidos. Procedemos à investigação do comportamento dos contatos metal-semicondutor, através da análise detalhada das medidas de voltagem, corrente e capacitância em filmes de diamante policristalinos. Observamos a influência dos processos de limpeza na redução da condutividade superficial para a produção de contatos elétricos de melhor qualidade, fundamentais para o

desenvolvimento de aplicações tecnológicas e para o estudo das amostras dopadas, na sequência. Os dispositivos desenvolvidos permitiram a obtenção de resultados ligados à caracterização da qualidade eletrônica das amostras, revelando a presença de defeitos e suas influências nas propriedades macroscópicas dos filmes.

Finalmente, o Capítulo 5 apresenta uma visão retrospectiva deste trabalho, evidenciando as suas principais contribuições e apontando caminhos para continuar e aprofundar a pesquisa nesta área.

1.2 Síntese Diamante

As primeiras experiências de síntese do diamante em laboratório tiveram início no séc. XIX que consistiram em resfriar bruscamente metais saturados com carbono previamente aquecidos, provocando o aumento brusco da pressão no seu interior. Em 1893, Henry Moissant conseguiu sintetizar, usando ferro, pequenos grãos capazes de riscar um rubi. No mesmo ano, K. Khrushchev conseguiu, usando prata, pequenos cristais transparentes capazes de riscar Corindo que é um mineral a base de óxido de alumínio, um dos minerais mais duros depois do diamante. Anos mais tarde, em 1911, W. Bolton faz a primeira tentativa de síntese de diamante a partir de precursores gasosos em baixa pressão, com a decomposição do acetileno na presença de vapor de mercúrio em 100 °C. A estrutura cristalina do diamante foi uma das primeiras características a ser determinada [1], após a análise da difração dos raios X por um cristal, por Von Laue em 1912. Outro importante dado para a caracterização do diamante foi o diagrama de fase do carbono apresentado por Bundy [2], que definiu as regiões/condições de estabilidade do diamante e do grafite.

Isso permitiu que uma vez conhecidas as condições termodinâmicas que possibilitam a transformação do grafite em diamante e ultrapassadas as dificuldades tecnológicas dos processos de pressão e temperatura elevadas, a síntese artificial de diamante tornou-se finalmente possível. O processo de crescimento a alta pressão e alta temperatura (*HPHT – High Pressure High Temperature*) foi apresentado pela General Electric em 1955 [3]. Ao mesmo

tempo outras técnicas de síntese continuaram a serem desenvolvidas, como o crescimento de diamante a partir da fase de vapor (*CVD – Chemical Vapour Deposition*) em baixa pressão reportada pela primeira vez por W.G. Eversole da Union Carbide [4]. Paralelamente, Derjaguin e colaboradores [5, 6] também sintetizaram diamante a partir da fase gasosa a temperaturas próximas dos 1000 °C. O desafio do método de crescimento a baixa pressão era a formação de grafite em grande quantidade e só foi superado a partir da década de 1980, quando estudos teóricos e experimentais [7-9] determinaram as condições favoráveis para a formação de diamante. O desenvolvimento de novos sistemas de deposição química a partir da fase de vapor tornou possível o crescimento de filmes de diamante livres de grafite em diferentes substratos e também diminuiu o tempo para a fabricação dos mesmos. Técnicas adicionais ao sistema de deposição de vapores químicos foram desenvolvidas para aprimorar a síntese do diamante, Matsumoto e colaboradores [10] elaboraram o sistema de deposição de vapores químicos por filamento quente (*HFCVD-Hot Filament CVD*). O sistema de deposição assistido por plasma apresenta diferentes fontes de excitação como plasma por micro-ondas, radiofrequência e corrente contínua [11]. Outra técnica utilizada no crescimento de diamante é o sistema com maçarico (*torch flame*), onde uma chama de acetileno é utilizada [12].

Atualmente, os desafios encontrados na síntese de diamante são a busca por menores temperaturas de crescimento dos filmes, fato que ampliaria a variedade de substratos utilizados, obtenção de filmes de alta qualidade em áreas maiores e a com diferentes tipos de dopagens. Tais propriedades permitiriam a utilização sistemática dos filmes de diamante na produção de diferentes dispositivos eletrônicos. A utilização de substratos não diamante na síntese do diamante pela técnica CVD dá origem a filmes policristalinos, que podem apresentar diferentes ligações de carbono. Como nesse trabalho o diamante estudado apresenta-se na forma de filmes crescidos sobre substrato de silício por HFCVD, vamos fazer uma breve descrição das fases mais comumente observadas.

1.3 Fases do Carbono

O carbono é um elemento químico conhecido desde a antiguidade, com número atômico 6 e membro do grupo 14 (4A) da tabela periódica, sendo parte dos não metais tetravalentes que possuem quatro elétrons disponíveis na forma de ligações covalentes. Apresenta três isótopos com formação natural, sendo ^{12}C e ^{13}C estáveis e o ^{14}C radioativo.

O diamante é uma estrutura cristalina formada por átomos de carbono em hibridização do tipo sp^3 . Os átomos estão distribuídos segundo um tetraedro, isto é, os quatro átomos mais próximos encontram-se nos vértices de um tetraedro imaginário do qual o átomo de referência encontra-se no centro, um modelo da rede cristalina é apresentado na Figura 1(a). A distância interatômica é 1,54 Å. Cada átomo está ligado aos outros quatro através de fortes ligações covalentes, este tipo de ligação e a distribuição espacial dos átomos são responsáveis pelas propriedades do diamante como por exemplo sua dureza. Os cristais de diamante CVD têm diferentes aspectos, conforme a orientação cristalográfica. Na Figura 1 (b) podemos ver o arranjo espacial dos átomos com orientações $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$.

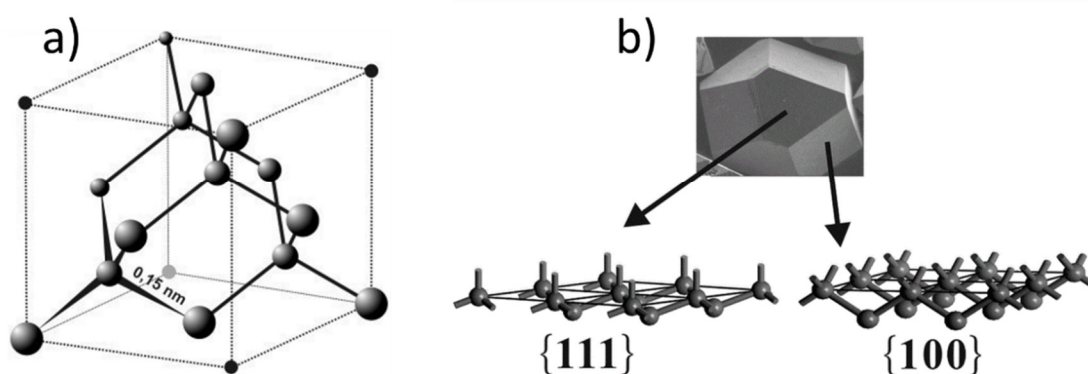


Figura 1.1 - a) Rede cristalina; b) faces de cristais crescidos por CVD e seus planos cristalinos [13].

O Grafite é uma variedade alotrópica do carbono, composta por muitas camadas de átomos de carbono hibridizados em sp^2 . Em cada camada um átomo de carbono se liga à 3 outros átomos formando um arranjo planar de hexágonos. O elétron do orbital p_z , perpendicular ao plano do arranjo hexagonal forma um orbital deslocalizado com simetria π . Uma interação fraca de van der

Waals mantém os planos unidos, a uma distância de 3,354 Å. Os elétrons envolvidos nestas ligações podem libertar-se facilmente, sendo responsáveis pela propriedade de alta condutividade eléctrica do grafite na direção cristalina $\langle 001 \rangle$. Outras formas alotrópicas, indicadas na Figura 1.2, têm uma estrutura similar à do grafite, porém o empacotamento hexagonal se combina como pentágonos (e, possivelmente, heptágonos), o que curva os planos e permite o aparecimento de estruturas de forma esférica e elipsoidal (fulereno) ou cilíndrica (nanotubo).

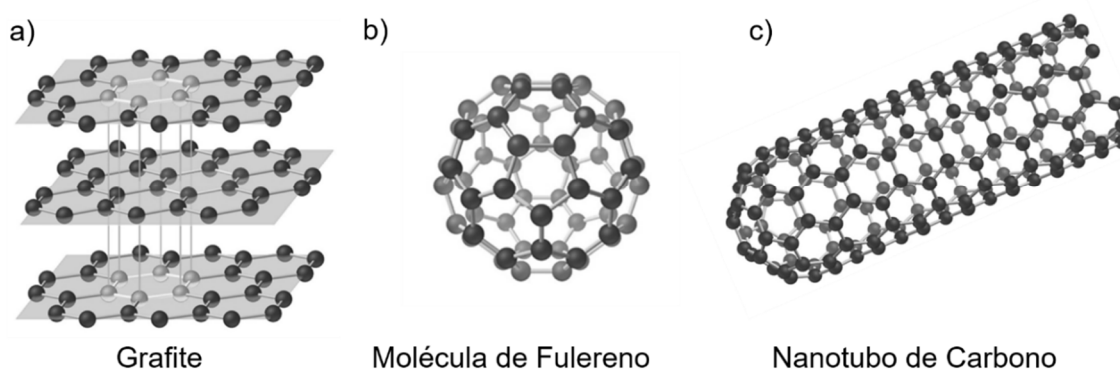


Figura 1.2: Rede cristalina do grafite; b) molécula de Fulereno; c) nanotubo de carbono [14].

Existe também uma forma de carbono metaestável – carbono amorfo. O estado amorfo é um estado sólido da substância que se caracteriza pela isotropia de propriedades e ausência de ponto de fusão. Com o aumento da temperatura a substância amorfa amolece e se transforma gradualmente em estado líquido. Na substância amorfa existe a ausência de uma ordenação cristalina dos átomos com alguma periodicidade e extensão, sendo usual considerar-se apenas a existência de uma ordem de curto alcance (ordem em pequenas distâncias).

O *Diamond Like Carbon* (DLC) é um dos nomes pelo qual o carbono na forma amorfa é conhecido. O DLC pode ser visto como uma forma metaestável de carbono amorfo, contendo um número significativo de ligações sp^3 , podendo ainda incorporar hidrogênio atômico. São materiais sintetizados, normalmente na forma de filmes finos. Estas estruturas são constituídas por agrupamentos de formas de hibridação do carbono sp^3 , sp^2 e sp . As propriedades do DLC aproximam-se mais das do diamante ou do grafite, conforme as fases sp^3 ou sp^2 estão presentes em maior concentração, respectivamente.

1.4 Deposição a partir da fase de vapor

O processo CVD apresenta a possibilidade de explorar as propriedades físicas do diamante, pois permite que os filmes finos produzidos cubram grandes áreas para diferentes tipos de substrato, expandindo seu potencial de aplicação em dispositivos semicondutores. A técnica de deposição por vapores químicos é utilizada na indústria de semicondutores para a produção de filmes finos, pois resulta em materiais sólidos com alta pureza e desempenho. Os materiais mais conhecidos produzidos por esse processo incluem o silício, SiO_2 , silício-germânio, tungstênio além dos nanofios e nanofibras de carbono [15].

A técnica CVD consiste na deposição atômica ou molecular em uma superfície aquecida resultando na produção de um filme fino sólido, sendo o sólido oriundo de uma reação química na qual os precursores estão na fase de vapor.

Atualmente, este método de crescimento de filmes de diamante é muito utilizado pois permite o crescimento de filmes de diamante em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos. Além disso é também uma técnica economicamente viável ao utilizar reatores de construção e manuseio simplificado.

Dependendo do tipo de substrato, os filmes podem ser classificados como homo ou heteroepitaxiais. Quando o substrato é um cristal natural ou HPHT, o filme homoepitaxial crescido segue a orientação cristalina do substrato. No caso dos filmes crescidos em substratos de silício, como os filmes heteroepitaxiais estudados neste trabalho, a nucleação pode ser promovida através do polimento prévio da superfície do semicondutor com pó de diamante. O crescimento de diamante em silício é simples, dando origem a filmes contínuos e policristalinos, com uma boa adesão ao substrato, não sendo o arrefecimento (depois do crescimento) uma etapa crítica em termos da possibilidade de laminação.

1.5 Dopagem

Na natureza podemos encontrar cristais de diamante com dopagem natural, as pedras azuis contêm boro e as amarelas e verdes contêm Nitrogênio. Em laboratório a primeira dopagem com sucesso de diamante crescido pelo método CVD foi apresentada por J.C. Angus [16] em 1971. Depois na década de 80 Fujimori e colaboradores [17] desenvolveram um processo onde o diborano (B_2H_6) era adicionado na mistura de gases usada para o crescimento dos filmes de diamante, simplificando o processo para uma dopagem em fase gasosa. A dopagem com boro é feita normalmente durante o processo CVD, através da introdução de B_2H_6 na mistura de gases (para a obtenção de uma dopagem uniforme).

O boro é um elemento trivalente (possui três elétrons na última camada para realizar ligações), que quando incorporado a rede cristalina tetraédrica do diamante, substituindo a posição de um átomo de carbono na rede, compartilha ligações com três carbonos, conforme mostra a Figura 1.3(a). Os três elétrons de valência do são compartilhados com quatro átomos de carbono, porém uma das ligações não é completada, gerando um buraco. Um elétron de valência de um átomo de carbono próximo move-se para a posição do buraco, criando um íon de boro preso na estrutura cristalina. Esse buraco se comporta como um portador de carga positivo quando um elétron de valência de um átomo vizinho se desloca para ocupar aquela vaga.

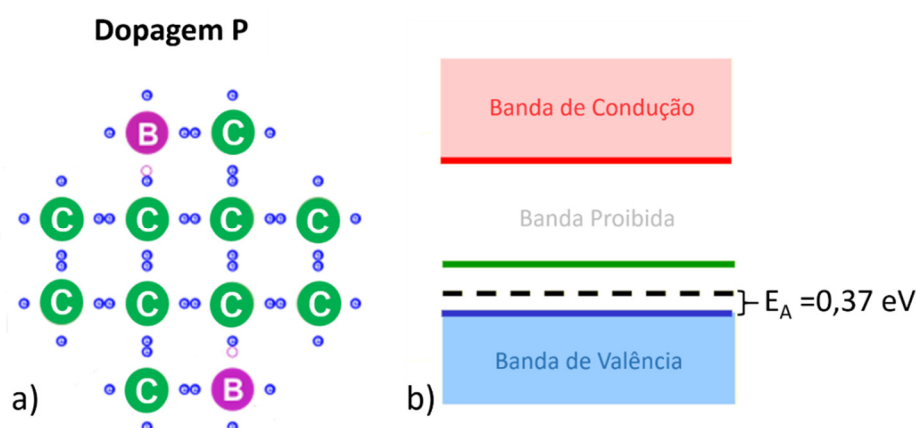


Figura 1.3: a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono; b) Nível aceitador de elétrons (E_A).

Nota-se que o elétron que se desloca para preencher o buraco não é livre. Do ponto de vista elétrico, entende-se como se uma carga positiva de mesmo valor que a carga do elétron estivesse se deslocando no sentido contrário ao movimento do elétron. Desta forma, inicialmente só teremos buracos livres como portadores de carga, por isso o material é chamado de tipo-p e a impureza de aceitadora.

O diamante sem dopagem é um material isolante, pois a banda proibida (*Gap*) de energia que separa a banda de valência da banda de condução é de aproximadamente 5,45 eV [18]. A dopagem com átomos de boro introduz um nível aceitador de elétrons (E_A) na banda proibida de energia localizado a aproximadamente de 0,37 eV acima da banda de valência [19, 20], indicado na Figura 1.3 (b).

Para a obtenção de características de um semiconductor tipo n, onde portadores livres majoritários são os elétrons. Pode-se dopar o diamante com Fósforo (P) que resulta em um nível de impurezas doadoras (E_D) abaixo da banda de condução igual a 0,57 eV [21, 22]. Também o nitrogênio (N) é comumente estudado, no entanto ele vai agir como doador de nível muito profundo ($E_D=1,7$ eV) [22, 23], podendo ser utilizado em diferentes aplicações como óptica quântica e biosensores [24, 25].

1.6 Motivação e Objetivos

O diamante é um material promissor para dispositivos eletrônicos devido a suas propriedades físicas e elétricas excepcionais. Para o diamante natural essas propriedades são a alta tensão de ruptura dielétrica com valor igual a 10^5 V/cm, alta condutividade térmica igual a 21 W/cmK e elevada mobilidade de portadores com o valor da mobilidade dos elétrons igual a 2000 cm²/Vs e o valor para a mobilidade dos buracos igual a 1800 cm²/Vs. Aplicações potenciais incluem dispositivos de alta tensão e alta frequência ou dispositivos que são obrigados a operar sob condições extremas (por exemplo, quimicamente rigorosas, alta radiação ou alta temperatura). A perspectiva para se utilizar o diamante em dispositivos eletrônicos é comprovada na literatura atual, e a

possibilidade de dopar o diamante e, então alterar sua característica de um material isolante para um material semiconductor, abre um amplo caminho para aplicações em dispositivos eletrônicos. Porém, os mecanismos de transporte de carga em filmes de diamante policristalino precisam ser melhor estudados e entendidos para que os dispositivos eletrônicos à base de diamante possam se tornar realidade.

Nos filmes policristalinos observa-se a terminação da superfície de crescimento com átomos de hidrogênio, o que cria uma camada condutora superficial com propriedades semelhantes àquela dos filmes homoepitaxiais [26], este tipo de filme apresenta uma porcentagem mais ou menos elevada de fronteiras de grão, com fases não-diamante como grafite e outros DLC, que oferecem um caminho para o transporte de carga na direção perpendicular ao plano de crescimento. Por outro lado, são responsáveis pela introdução de estados de energia, que funcionam como armadilhas (baixas taxas de captura) que localizam os portadores, degradando o comportamento dos filmes em frequências mais elevadas.

O boro é o dopante mais comum de filmes de diamantes CVD, produzindo estruturas dopadas do tipo p. A adição de boro pode afetar vários fatores, um deles é a qualidade cristalina, um fator conhecido como de grande importância para a construção de dispositivos eletrônicos [27, 28], visto que, a condutividade é sensivelmente influenciada por perturbações na estrutura cristalina.

A investigação durante décadas do crescimento epitaxial de diamante por diferentes técnicas e o controle da dopagem nos filmes de diamante abriram o caminho para o desenvolvimento do transistor de efeito de campo baseado em diamante. Os MOSFETs são os transistores de efeito de campo mais utilizados e são caracterizados por um contato elétrico composto de metal, óxido e semiconductor. A maioria dos MOSFETs baseados em diamantes foi desenvolvida baseada no conceito de dopagem por transferência de carga na superfície em diamantes terminados em hidrogênio. Esses MOSFETs, incluem uma camada de óxido entre o metal e o diamante, vários trabalhos [29-32] alcançaram dispositivos promissores capazes de combinar uma baixa perda da corrente de fuga e uma alta tensão de ruptura no estado de repouso com um comportamento estável.

Recentemente, MOSFETs de diamante baseados em diamante dopados com fósforos também foram demonstrados [33]. A corrente elétrica desses dois tipos de MOSFETs é fortemente dependente da mobilidade de portadores na interface entre o óxido e o diamante. De fato, a mobilidade dos portadores destes MOSFETs é limitada pelos fenômenos de interface (rugosidade da superfície ou estados de interface), resultando em uma mobilidade típica $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para o melhor dos casos. Assim, todo o potencial do diamante não pode ser explorado em tais MOSFETs.

Buscando desenvolver um dispositivo que consiga alcançar uma mobilidade de portadores com valores comparáveis a mobilidade presente no diamante natural permanece um desafio. E dispositivos como transistor do tipo MESFET baseados em diamante dopados com boro foram fabricados recentemente [34]. No entanto, a corrente elétrica de tais dispositivos é limitada pelos baixos níveis de dopagem necessários ($N_A=10^{16} \text{ cm}^{-3}$) para preservar uma baixa corrente de fuga no eletrodo formado por um contato Schottky. Neste contexto e graças à barreira do óxido, dispositivos MOSFETs baseados em diamante dopado com boro e terminados em oxigênio são uma boa alternativa, o que permitirá usar um maior nível de dopagem e com uma menor influencia dos fenômenos de interface.

Nesse trabalho temos como um dos principais objetivos a obtenção de uma rota bem determinada para a síntese de filmes de diamante dopados com alta qualidade eletrônica. Também a caracterização destas amostras quanto a sua fase, estrutura cristalina, direção de crescimento, qualidade cristalina e morfologia com a associação de técnicas como a difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

Buscando também como objetivo desenvolver os dispositivos a partir dos filmes crescidos aprimoramos a preparação da superfície dos filmes de diamante e a escolha do metal para fabricação de dispositivos como diodos tipo Schottky e um transistor de efeito de campo. Possibilitando a realização dos experimentos como medidas de capacitância e condutância dos filmes de diamante em função da voltagem, frequência e temperatura. Assim com a amostra e contatos elétrico eficientes foi possível realizar uma caracterização elétrica das propriedades de transporte dos filmes e demonstrar suas aplicações em dispositivos reais.

Capítulo 2

INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1 Introdução

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos relacionados à física dos dispositivos estudados e às técnicas de caracterização utilizadas, tanto em relação às propriedades estruturais quanto eletrônicas de filmes de diamante. A discussão de cada técnica se aprofunda conforme a necessidade de apresentação e explicação de conceitos que serão imprescindíveis à compreensão das análises e resultados da pesquisa.

O estudo dos filmes de diamante aqui proposto é, na verdade, um estudo quantitativo das propriedades de transporte de corrente neste material. Para discutir os possíveis processos de transporte, inicialmente, iremos descrever algumas das propriedades de semicondutores e sua relação com a condutividade/resistividade destes materiais. A caracterização elétrica de um material impõe a necessidade de determinação direta da resposta dos portadores de carga a um campo elétrico aplicado. Para isso, é necessário estabelecer uma interface entre o material semicondutor e os eletrodos. A condição da interface como a distribuição de cargas é definida pela ocupação dos estados de energia da superfície do semicondutor, a qual também será abordada aqui.

2.2 Tipos de Contatos Elétricos - ôhmico (linear) e Schottky (retificador)

Um contato ôhmico é um contato de baixa resistência que conduz em ambas as direções, conforme a orientação do campo elétrico. Idealmente, o contato deverá se comportar como um reservatório infinito de cargas quando é aplicado um campo elétrico a ele. O contato metal semicondutor do tipo ôhmico

apresenta uma curva corrente-tensão linear e simétrica expressa pela Lei de Ohm, ou seja,

$$V = RI, \quad (1)$$

sendo V a diferença de potencial, R a resistência associada e I a corrente elétrica. Os contatos ôhmicos são conseguidos quando a função trabalho do semicondutor tipo p¹, é menor do que a função trabalho do metal ou através da criação de uma região altamente dopada na superfície do semicondutor por difusão do contato metálico [35]. Em bons contatos ôhmicos, a resistência de contato é pequena em relação à resistência da amostra.

O outro tipo de contato elétrico produzido entre metal e semicondutor é o contato retificador (Schottky) que é caracterizado por uma curva corrente-tensão não linear devido à formação de uma barreira Schottky entre o metal e o semicondutor. Quando um metal é colocado em contato com um semicondutor, inicia-se o processo de transferência de cargas de um lado para outro, buscando uma situação de equilíbrio entre os níveis de Fermi do metal e do semicondutor. O sentido dos portadores depende dos valores relativos da função trabalho do metal (Φ_M) e do semicondutor (Φ_s), representados no diagrama de energia da Figura 2.1(a).

Para descrever a formação da barreira Schottky vamos considerar um semicondutor tipo p, cuja a função trabalho é maior que a função trabalho do metal. A Figura 2.1(a) ilustra a barreira Schottky formada na interface entre o metal e o semicondutor e também o diagrama de energia onde E_F representa a posição do nível de Fermi, E_c o fundo da banda de condução e E_v o topo da banda de valência. Após o equilíbrio térmico e elétrico ocorre a formação da barreira Schottky (Φ_B) e, no lado do semicondutor, aparece uma região sem portadores livres conhecida como região de depleção com largura W , como apresentados na Figura 2.1(b).

¹ Como os semicondutores aqui usados são do tipo p, estes serão usados para os exemplos e explicações. Entretanto, o tratamento é similar para materiais do tipo n.

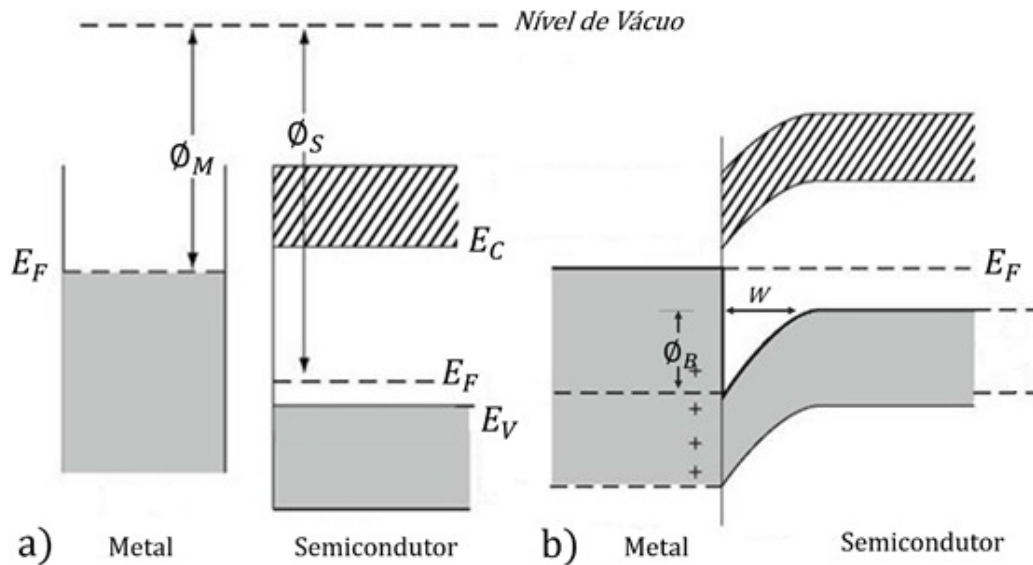


Figura 2.1: Diagramas de energia para um contato metal-semicondutor tipo Schottky: a) antes do equilíbrio térmico; b) após equilíbrio com a formação da barreira Schottky Φ_B e ao lado a região de depleção W .

Quando um metal é colocado em contato com um semicondutor, inicia-se um processo de transferência de cargas de um lado para outro buscando uma situação de equilíbrio entre os níveis de Fermi do metal e do semicondutor. O sentido do movimento dos portadores depende dos valores relativos da função trabalho do metal e do semicondutor. Na situação de equilíbrio termodinâmico e elétrico, e em função da redistribuição de cargas na região próxima à interface, a região do semicondutor imediatamente adjacente à interface torna-se negativamente carregada devido à presença de impurezas aceitadoras. O contato assim construído é o chamado de Schottky e a região de carga espacial é a região de depleção, apresentando propriedades diferentes daquelas encontradas no restante do semicondutor como por exemplo, a capacitância. Os íons criam um campo elétrico, nessa região, que impede a continuidade da difusão de elétrons e de buracos (com carga $+q$). Essa barreira de potencial é conhecida como barreira Schottky, cuja altura (Φ_B) é independente da tensão aplicada e seu valor é dado por

$$q\Phi_B = q(\Phi_s - \Phi_M) \quad (2)$$

O processo dominante de transporte de corrente através da barreira Schottky nas estruturas aqui estudadas é a emissão termiônica pela qual a relação corrente-tensão é descrita pelo fluxo de portadores por sobre a barreira. Esta corrente pode ser escrita como

$$I(V) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (3)$$

onde A^* é a constante de Richardson, k é a constante de Boltzmann, n é o fator de idealidade e I_0 é a corrente de saturação.

Para modelagem de dispositivos de dois terminais como os estudados neste trabalho, podemos supor que o dispositivo pode ser descrito como um diodo, no qual existem duas junções elétricas distintas: um contato ôhmico que apresenta um comportamento linear corrente/tensão característico (ôhmico), e um contato retificador no qual há a formação de uma barreira de potencial (Schottky). Dessa forma, a corrente através do dispositivo pode ser descrita corretamente pela equação (3). Embora a teoria convencional da emissão termiônica [36] é extremamente bem-sucedida na modelagem do diodo, deve-se observar que a corrente calculada é dada principalmente pela contribuição da corrente direta, ou seja, quando o dispositivo está em polarização direta. A corrente inversa numa junção Schottky satura em um valor muito baixo, que geralmente pode ser desprezado.

2.2.1 Barreira Schottky e suas propriedades

As propriedades de transporte de corrente em um semicondutor dependem fundamentalmente da forma como as impurezas estão distribuídas ao longo da rede cristalina. Com o auxílio de um campo elétrico externo aplicado a junção metal-semicondutor é possível determinar, por exemplo, a densidade de portadores ao longo da direção de aplicação do campo elétrico.

Podemos caracterizar dois regimes de transporte de corrente em um contato Schottky: direto e reverso. Na Figura 2.2(a) representamos o diagrama de bandas de energias com **polarização direta** no semicondutor tipo p, no qual o potencial externo tem o valor menor que zero ($V < 0$), nesse regime a largura da região de depleção diminui e com ela a barreira de potencial para portadores vindos do semicondutor. A condução de corrente no sentido semicondutor para

o metal (I_{SM}) aumenta. Por outro lado, no caso do potencial ter um valor maior que zero ($V > 0$) temos o regime de **polarização reversa**, descrito na Figura 2.2(b). Nesse regime ocorre o aumento da largura da região de depleção e a diminuição da corrente no sentido do semicondutor do semicondutor para o metal o qual tende ao seu valor mínimo. O caráter capacitivo da região de depleção é então evidenciado pois não há condução de corrente na polarização reversa e pode ser controlado apenas pela variação do campo elétrico aplicado, como será discutido no parágrafo seguinte.

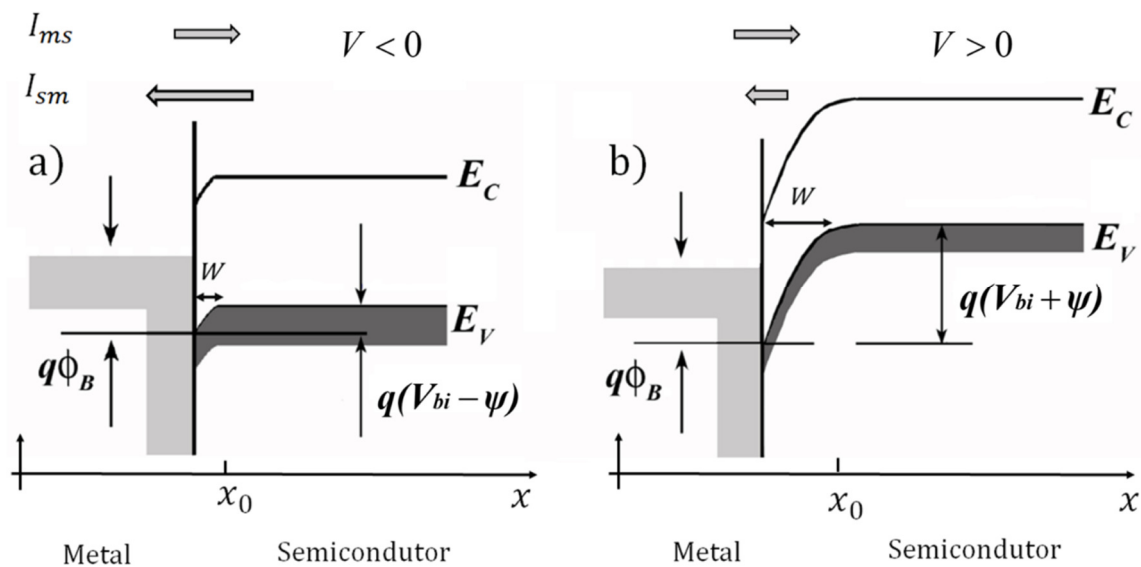


Figura 2.2: a) polarização direta ($V < 0$) e b) polarização inversa ($V > 0$), o potencial intrínseco (V_{bi}) e o potencial eletrostático do semicondutor (ψ).

Para o cálculo da capacitância da região de depleção é preciso determinar a dependência do campo elétrico na interface com o potencial externo aplicado no contato retificador. Por simplicidade vamos tratar somente a variação do campo elétrico e da carga na região de depleção (formada na superfície do semicondutor). Consideraremos que a concentração de buracos não cai abruptamente à zero mas penetra a região de depleção. Seja ψ o potencial eletrostático no semicondutor a uma distância x da interface supondo que o zero do potencial seja escolhido de forma que $\psi(\infty) = 0$. A energia do fundo da banda de condução num ponto qualquer da região de depleção excede então aquela no interior do semicondutor por uma quantidade $(-q\psi)$, e se as bandas forem curvadas para cima como na Figura 2.3, ψ deve ser negativo.

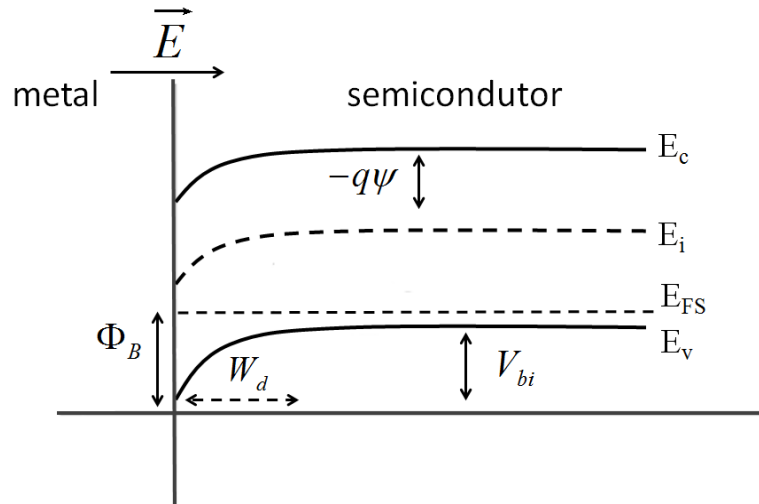


Figura 2.3 – Diagrama de bandas de energia para semicondutor tipo p sob o efeito de um campo elétrico externo ocorrendo a formação da barreira de potencial Φ_B com largura W_d , também está indicado o potencial intrínseco V_{bi} e o potencial eletrostático ψ no interior do semicondutor.

Seja p_0 a densidade de buracos no equilíbrio dentro do semicondutor, a uma distância x da interface, a densidade de buracos depende da posição do nível de Fermi, o qual será considerado plano em toda a região de depleção e coincidindo com o nível de Fermi do interior do semicondutor (*bulk*) [36,37]. A concentração de buracos na região de depleção é dada por $p = p_0 e^{q\psi/kT}$, onde p_0 é a concentração de buracos na região neutra do semicondutor (banda plana) e ψ é a curvatura da banda.

Assim, a densidade de cargas da rede é dada por $\rho = q(N_A - p)$ por, onde N_A é a concentração de aceitadores ionizados (constante). Pela equação de Poisson podemos relacioná-la com o potencial eletrostático, ou seja,

$$\psi \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s} = -q(N_A - p_0 e^{q\psi/kT}) \quad (4)$$

Introduzindo as variáveis $u = q\psi/kT$ e $F = -du/dx$, obtém-se

$$F \frac{dF}{du} = -\frac{q^2}{\epsilon_s kT} (N_A - p_0 e^u) \quad (5)$$

e integrando do interior do semicondutor até a superfície, obtemos

$$F_s^2 = -\frac{2q^2}{\epsilon_s kT} [N_A u_s - p_0 (e^{u_s} - 1)] \quad (6)$$

onde $u_s = qV_{bi}/kT$ e F_s são os valores de u e F na superfície. Também consideramos que ambos os termos tendem a zero no interior do semiconductor e que N_A é uma constante. Podemos escrever o campo elétrico da forma

$$E = -\frac{d\psi}{dx} = -\frac{kT}{q} \frac{du}{dx} = \frac{kT}{q} F \quad (7)$$

Assim, o campo elétrico na superfície pode ser escrito em termos de $V_{bi} = -kT u_s / q$ e considerando que para um semiconductor tipo p, $p_0 \approx N_A$ assumindo a ionização completa dos aceitadores, obtemos

$$E_{máx}^2 = -\frac{2kT}{\epsilon_s} [N_A u_s - p_0 (e^{u_s} - 1)] = -\frac{2kT}{\epsilon_s} \left[N_A V_{bi} + \frac{kTN_A}{q} (e^{-qV_{bi}/kT} - 1) \right] \quad (8)$$

Finalmente, para encontrar a capacitância, consideraremos a dependência com a variação do campo elétrico externo que redistribui cargas e assim, usando a definição de capacitância, podemos escrever

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{d(\epsilon_s E_{máx})}{dV} \quad (9)$$

No caso de um dispositivo real, a aproximação $qV_{bi}/kT \gg 1$ ou $V_{bi} \gg kT/q$ é válida, e assim

$$E_{máx}^2 = -\frac{2qN_A(V_{bi})}{\epsilon_s} \quad (10)$$

e a capacitância pode ser escrita em termos de parâmetros da junção metal-semiconductor como

$$C = \epsilon_s \frac{dE_{máx}}{dV} = \epsilon_s \frac{d}{dV} \left[\left(\frac{2qN_A V_{bi}}{\epsilon_s} \right)^{1/2} \right] \quad (11)$$

Para uma tensão V externa aplicada, as considerações anteriores não sofrem alterações mas as equações para o campo elétrico e para a capacitância

são reescritas levando-se em conta a variação no potencial a que os portadores estão sujeitos:

$$E^2 = -\frac{2qN_A}{\epsilon_s}(V_{bi} - V) \quad (12)$$

$$C = \epsilon_s \frac{d}{dV} \left\{ \left[\frac{2qN_A}{\epsilon_s}(V_{bi} - V)^{1/2} \right] \right\} = \left[\frac{q\epsilon_s N_A}{2(V_{bi} - V)} \right]^{1/2} \quad (13)$$

Voltando ao diagrama de bandas mostrado na Figura 2.3, a altura da barreira Schottky pode ser escrita como:

$$\Phi_B = V_{bi} + (E_{FS} - E_v) \cong V_{bi} \quad (14)$$

Então, a capacitância da região de depleção é dada por

$$C = \left[\frac{q\epsilon_s N_A}{2(\Phi_B - V)} \right]^{1/2}, \quad (15)$$

ou numa forma mais apropriada para a análise experimental como

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\Phi_B - V)}{q\epsilon_s N_A} = \frac{2\Phi_B}{q\epsilon_s N_A} - \frac{2V}{q\epsilon_s N_A}. \quad (16)$$

Podemos observar uma dependência linear de $1/C^2$ com a tensão aplicada (V) possibilitando uma forma direta para se calcular a concentração de aceitadores (N_A) e a altura de barreira (Φ_B) apenas através da determinação da capacitância total do dispositivo.

2.3 Superfície dos filmes de diamante

Um fator importante para a definição de contatos elétricos em um semicondutor é o estado de cargas na superfície do material. No caso do diamante este ponto torna-se muito importante uma vez que a superfície pode ser condutora em amostras recém crescidas (inclusive em diamante não dopado). Essa camada pode ser explicada devido à superfície dos filmes ser caracterizada por terminações dominadas por ligações carbono-hidrogênio (H-diamante) e essas, por sua vez, são associadas a um valor de eletroafinidade

negativo [38, 39]. Essa característica, em princípio estranha para um material de *gap* largo como o diamante, tem utilidade por exemplo na produção de eletrodos emissores além de outras aplicações [40, 41].

A presença dessas ligações na superfície do filme induz efeitos deletérios no mecanismo de transporte dos portadores. As informações do comportamento da superfície do diamante e a formação da camada superficial condutora foi explorada em diferentes trabalhos [42, 43] e embasada por observações experimentais com a observação de uma curvatura característica das bandas de energia mesmo sem a presença de uma interface com um metal ou outro material. O modelo mais aceito afirma que a troca de cargas entre a banda de valência e estados eletrônicos vazios (em energias mais baixas do que da banda de valência do diamante) em uma camada de impurezas adsorvidas na superfície (vapor d'água, ligações OH e impurezas presentes no ambiente) permite a acumulação de buracos na superfície do diamante [44-47]. Por outro lado, superfícies dos filmes de diamante terminadas em ligações entre o carbono e o oxigênio (O-diamante) parecem reverter o efeito de acumulação de buracos como descrito por Maier e colaboradores [46]. Os resultados encontrados nesse trabalho revelaram diferentes comportamentos das interfaces e obtemos através das medidas experimentais o valor da função trabalho do diamante. Encontramos um valor negativo para a eletroafinidade (-1,3 eV) das superfícies terminadas em hidrogênio e um valor de 1,7 eV para as superfícies terminadas em oxigênio, explicando a diferença dos comportamentos dependendo da terminação das superfícies.

Análises teóricas realizadas por Rutter e Robertson [47] também descrevem que superfícies terminadas em oxigênio têm eletroafinidade com valores positivos e configuração mais estável em comparação com as superfícies terminadas em hidrogênio. A camada condutora na superfície do H-diamante tem uma influência profunda na formação da interface entre o metal e o diamante e nas características da barreira Schottky. Os resultados de Kiyota e colaboradores [48] mostram que o mecanismo de formação da barreira no diamante é completamente alterado na superfície terminada em oxigênio.

Em 2010, Tsugawa e colaboradores [49] estudaram a barreira Schottky formada em diferentes amostras de H-diamante e usando diferentes contatos

metálicos e observaram que os baixos valores encontrados para as barreiras estavam relacionados aos diferentes métodos de estimativa das medidas. Entretanto, a camada condutora na superfície do diamante afeta a distribuição de cargas e qualquer comparação entre barreiras Schottky na superfície terminada em hidrogênio e superfície limpas estarão comprometidas. Na verdade, a superfície com hidrogênio mascara as características dos dispositivos, afetando todas as propriedades de qualquer dispositivo realizado com o diamante.

Com o objetivo de estudar a presença dessa camada condutora na superfície do diamante em amostras dopadas, desenvolvemos um modelo para o diagrama de bandas de energia da junção metal-diamante que pode explicar e prever o comportamento das interfaces. Neste modelo foram introduzidas novas idéias como a consideração dos efeitos de portadores adicionados pelo processo de dopagem uma vez que todos os modelos existentes apenas tratam de filmes de diamante não dopados [47-49].

A Figura 2.4 retrata um diamante tipo p com a superfície terminada em hidrogênio antes e depois do contato com o metal. A Figura 2.4(a) descreve o mecanismo usual de transferência de cargas na superfície do diamante em contato com impurezas adsorvidas na superfície: buracos criados na banda de valência por elétrons que foram capturados pelos estados eletrônicos vazios produzidos pelas impurezas superficiais originam uma carga superficial positiva Q_h que aumenta continuamente a curvatura (para cima) da banda de valência até que o equilíbrio entre os níveis de Fermi do diamante e do metal seja alcançado.

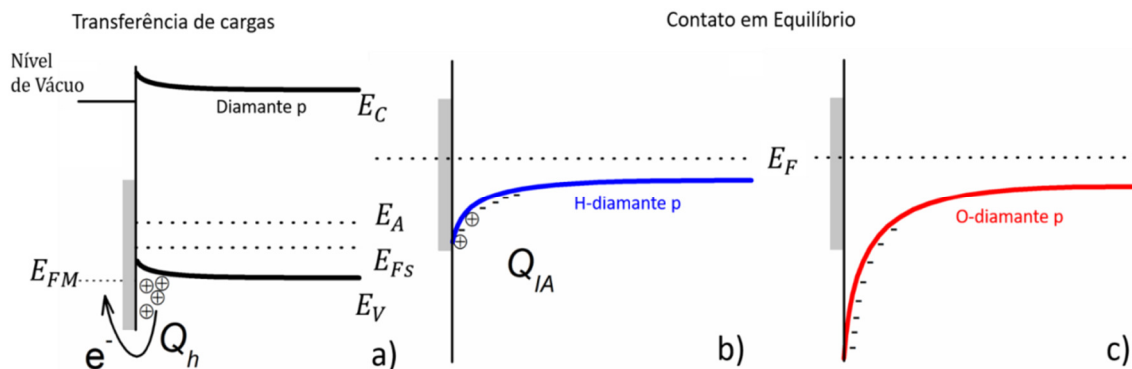


Figura 2.4 – Diagrama de bandas de energia para os contatos entre o metal e semiconductor tipo p na situação: a) durante a redistribuição das cargas, b) H-diamante em equilíbrio, c) O-diamante em equilíbrio.

Entretanto, amostras dopadas (tipo p) também possuem buracos mas originados pelas impurezas aceitadoras (E_A) que em princípio devem estar uniformemente distribuídos. Nesse caso, o fluxo de elétrons para a camada de impurezas superficiais deve ser menor do que em amostras não dopadas e a curvatura da banda de valência será menos acentuada.

Consideraremos por simplicidade a posição do nível de Fermi do diamante na metade da distância entre a banda de valência e os níveis aceitadores. Na Figura 2.4 (b) foi introduzido o contato metálico e os parâmetros associados como a região de depleção e a densidade de impurezas aceitadoras. A carga negativa da região de depleção é Q_{IA} relacionada diretamente às impurezas aceitadoras em uma superfície ideal (ou limpa) do diamante. As outras características/considerações sobre a região de depleção não se alteram (seção 2.3).

Levando em conta o caso do diamante terminado em hidrogênio, com a presença dos buracos na superfície (originados do equilíbrio entre as impurezas da superfície e aquelas do próprio diamante), a densidade de portadores da região de depleção diminui e a curvatura das bandas de energia se altera - curvatura para cima (Figura 2.4(a)) para curvatura para baixo (Figura 2.4(b)).

Por fim, consideremos uma superfície de diamante terminada em oxigênio, que pode ser considerada como uma superfície limpa, pois não se altera o valor da eletroafinidade do diamante. Nesse caso, quando em contato com um metal, as curvaturas das bandas de energia devem ser as mesmas que

as esperadas em uma junção entre metal e semicondutor "normal", como a ilustrada na Figura 2.4 (c).

Como comparação, sem a dopagem, a evolução natural da curvatura da banda (na direção para cima) deveria aumentar [37] durante o processo de transferência de cargas, na interface entre o diamante terminado em hidrogênio e a camada de impurezas adsorvidas. Sem a presença dos átomos de boro como impureza aceitadoras, o número de portadores que são repelidos da região de depleção é maior, também aumentando a curvatura da banda de valência e a extensão da região de carga espacial.

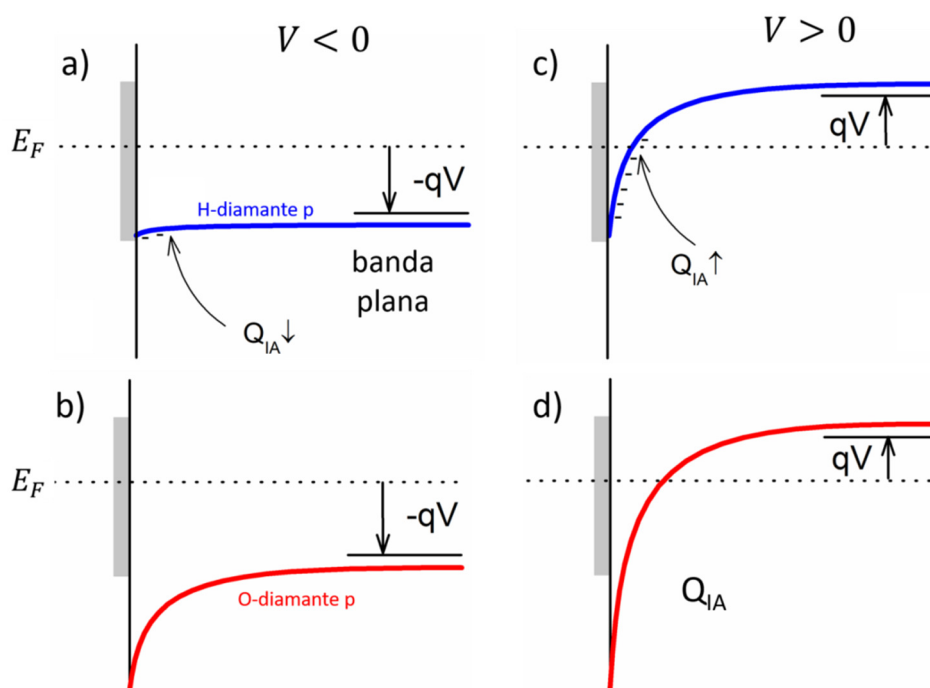


Figura 2.5 – Diagrama de bandas de energia do contato Schottky para: polarização direta a) H-diamante tipo p e b) O-diamante tipo p; polarização reversa c) H-diamante tipo p e d) O-diamante tipo p.

Barreiras Schottky produzidas em diodos do tipo metal-diamante (dopado tipo p) com superfície terminada em hidrogênio e oxigênio devem apresentar comportamentos diferentes, quando aplicada uma tensão externa. O equilíbrio de cargas na interface entre o metal e o diamante nos dois casos afeta a capacitância da região de depleção e nos fornece um caminho natural para avaliar a curvatura das bandas de energia na interface. A relação entre capacitância e tensão é baseada na dependência da espessura da região de depleção do semicondutor com relação à tensão aplicada. Quando uma

polarização direta é aplicada em um diodo Schottky a curvatura da banda na interface é reduzida e também a altura da barreira de potencial para o fluxo de cargas do diamante para o metal. Como consequência, a corrente na direção do semiconductor para o metal aumenta.

Para o diamante tipo p terminado em hidrogênio podemos observar (Figura 2.5(a)) que é necessário um valor pequeno (negativo) de tensão no qual a condição de banda quase-plana pode ser atingida, na polarização direta. Nessa situação, a capacitância do dispositivo deve ter um valor constante com uma pequena dependência da tensão aplicada. Porém para polarização direta aplicada em um diodo Schottky composto por diamante dopado tipo p com superfície terminada oxigênio, não observamos a formação da banda plana e a curvatura da banda de energia na direção para cima se mantém ao longo de todo intervalo da tensão negativa (Figura 2.5(b)). Em polarização reversa e em ambos os casos, a altura da barreira de potencial para os portadores (assim como curvatura da banda) aumenta. O caráter capacitivo da região de depleção é evidenciado e a corrente na direção do semiconductor para o metal diminui (Figuras 2.5(c) e (d)).

A Figura 2.6 resume a discussão acima, para um diodo Schottky dopado tipo p e com a superfície terminada em hidrogênio: o comportamento da capacitância é composto de duas regiões distintas revelando um valor quase constante para a polarização direta e uma região onde a capacitância tem uma dependência quadrática com a tensão como é usual em polarização reversa.

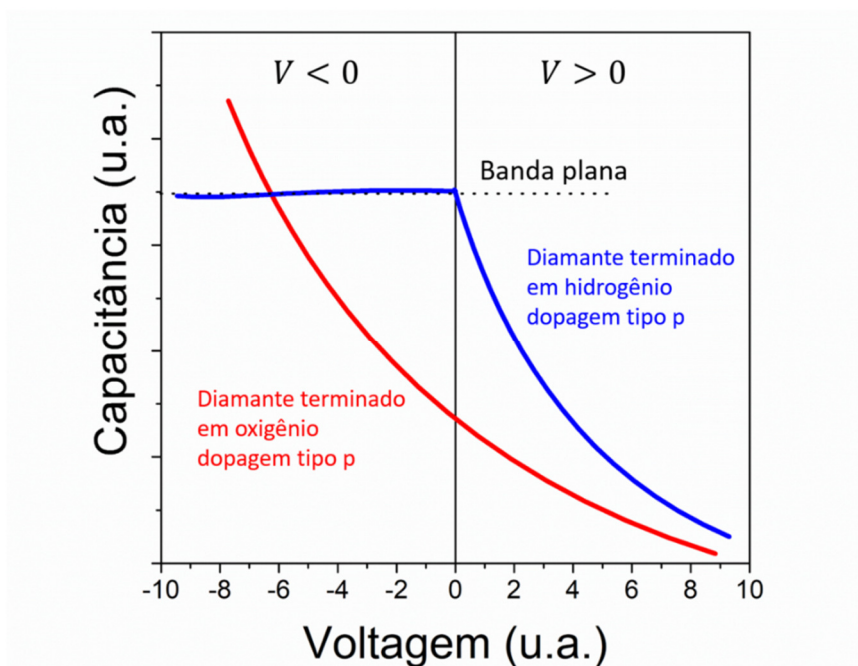


Figura 2.6 – Capacitância versus tensão para o comportamento do diodo Schottky para as duas superfícies de diamante: H-diamante (azul) e O-diamante (vermelho).

Então se consideramos um processo de limpeza no qual o hidrogênio é substituído por oxigênio, as características das curvas de capacitância deverão ser adequadas para as investigações na interface entre o metal e o diamante (revertendo ou não o efeito de acumulação dos buracos como os descritos na literatura). Nesse caso, o modelo Schottky para os contatos metal-semicondutor se mantém válido em todo o intervalo da tensão aplicada.

2.4 Estados de Interface

Como discutido na seção 2.2, o surgimento de estados superficiais de energia dentro da banda proibida (*gap*) pode ocorrer devido a terminação brusca da superfície do semicondutor com o aparecimento de ligações livres (*dangling bonds*), impurezas adicionadas a rede do semicondutor no processo de dopagem, e a presença de espécies químicas indesejadas entre o metal e o semicondutor. Todos esses fatores afetam o desempenho dos dispositivos.

Ao invés de estarem localizados na interface, estes estados podem encontrar-se distribuídos homogeneamente no espaço, penetrando uma certa

distância no material semicondutor. Se for este o caso, é comum serem referidos como *traps* ou armadilhas, uma vez que são responsáveis pela captura de portadores. A posição dos estados de energia com relação ao nível de Fermi permite classificá-los como superficiais (acima e próximos da banda valência para um semicondutor tipo p ou profundos (abaixo da banda de valência, em vários $k_B T/q$).

A presença destes estados de energia não afeta apenas o comportamento do contato Schottky no regime estacionário (com um campo elétrico constante), mas também no regime transitório (aplicação de corrente alternada, por exemplo). Esses níveis de energia podem funcionar como armadilhas, que capturam e emitem portadores e seus efeitos podem ser observados nas medidas de resistividade e capacitância.

Mesmo se a hipótese de que a configuração homogênea da superfície a qual delimita os contatos descritos seja incorreta, a altura de barreira Schottky, ainda continua dependendo da função trabalho do metal se a teoria de Schottky é válida [36]. Mas experimentalmente o que se constata é que a altura de barreira do contato é bem menos dependente da função trabalho do metal do que sugere a equação (2). Até mesmo, em certas circunstâncias, a altura da barreira pode ser totalmente independente da escolha do metal.

Uma explicação para essa fraca dependência da altura da barreira com a função trabalho do metal foi formulada por Bardeen [50], sugerindo que tal discrepância podia ser ocasionada devido aos efeitos de estados de interface. Supondo-se que o metal e o semicondutor permaneçam separados por uma fina camada isolante como mostrado na Figura 2.7 e que haja uma contínua distribuição de estados de superfície presentes na interface entre o semicondutor e o isolante, caracterizada por um nível neutro de potencial Φ_0 .

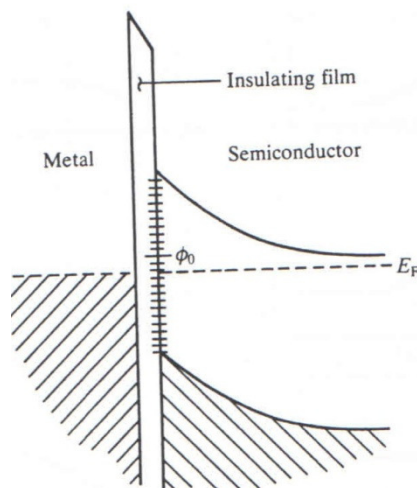


Figura 2.7 – Interface metal-semicondutor contendo uma pequena camada isolante: presença de estados de superfície na interface, caracterizados pelo potencial neutro Φ_0 [50].

Na ausência desses estados de superfície, a quantidade de carga negativa presente na superfície do metal, Q_m , deve ser igual à carga positiva (Q_d) gerada na superfície do semicondutor, pois a junção como um todo, é eletricamente neutra. Na presença dos estados de interface deverá se acrescentar uma nova carga Q' a equação de conservação de carga, para manter a neutralidade da junção metal-interface-semicondutor. A distribuição de tais estados de superfície determina o nível de Fermi, o qual deverá ficar constante ao longo da região de barreira. Se o nível neutro Φ_0 estiver acima do nível de Fermi (E_F) como mostrado na Figura 2.7, os estados de interface contém uma carga líquida positiva e a carga Q_d precisa ser menor do que se os estados de interface estivessem ausentes. Isso significa que a largura da região de depleção será correspondentemente reduzida, assim como a altura de barreira existente também se reduzirá. Essa redução de altura tende a aproximar Φ_0 de E_F , isto é, tende a reduzir a quantidade de carga positiva induzida na interface. Por outra análise podemos inferir que se o nível Φ_0 for menor que E_F , a carga Q' será negativa e a carga Q_d deverá ser maior do que seria no caso da ausência desses estados de interface. Isso acarretaria um aumento na largura da região de depleção, assim como na altura da barreira. Isso reflete uma aproximação de Φ_0 à n o fator de idealidade.

Assim os estados de interface geram um *feedback* negativo entre o nível de Fermi e o estado neutro, definindo-se uma pequena diferença entre E_F e Φ_0 .

O quanto esse *feedback* é favorecido é determinado pela densidade de estados de interface por unidade de energia, e quanto maior a densidade de estados, menor o sinal associado ao desvio dos níveis. É comum medir Φ_0 a partir do topo da banda de valência, e assim a altura de barreira será dada por pelo nível Φ_0 chamado de limite de Bardeen. Assim a altura de barreira é modificada pela presença de estados de interface e dada por:

$$\Phi_B \sim E_g - \Phi_0 \quad (17)$$

Uma maneira alternativa de se analisar o efeito causado por tais estados é associá-los a uma 'blindagem' do semiconductor em relação ao campo elétrico na camada isolante, assim a quantidade de carga existente na região de depleção (e conseqüentemente a altura de barreira) será independente da função trabalho do metal.

2.5 Transporte de corrente - mecanismo *hopping*

Tipicamente, o transporte em semicondutores é caracterizado por ativação térmica de portadores [35]. Estudos preliminares mostram que o mecanismo de transporte de portadores em filmes de diamante dopados pode ser caracterizado como um processo tipo *hopping* no qual os portadores "saltam" entre os sítios atômicos devido à sobreposição finita das funções de onda que caracterizam os portadores em sítios adjacentes. Este mecanismo de condução é freqüentemente observado em baixas temperaturas; no caso do diamante, entretanto, a faixa de temperaturas onde a condução por *hopping* é observada é bem mais larga [51-55]. Os diferentes mecanismos de condução são descritos de forma esquemática na Figura 2.8.

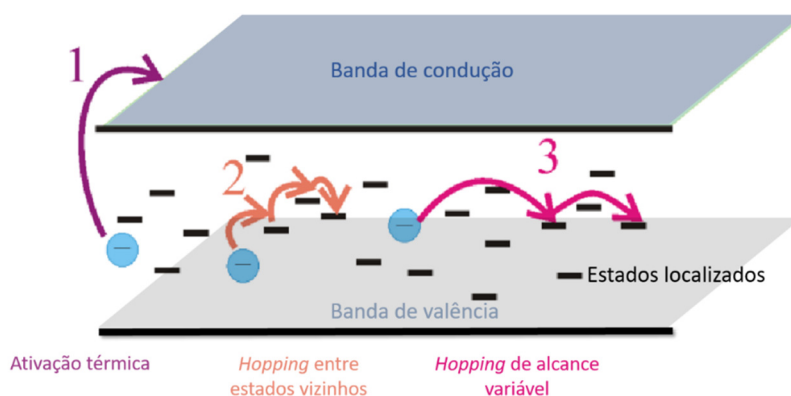


Figura 2.8 – Processos de condução de corrente: ativação térmica, *hopping* entre vizinhos (NNH) e *hopping* de alcance variável (VRH).

Quando ocorre uma desordem estrutural e eletrônica que causa a localização dos portadores, o mecanismo de transporte predominante é o *hopping*, ou saltos que ocorrem entre estados isolados de energia. Dois tipos de *hopping* são possíveis, o *Nearest Neighbour Hopping* (NNH, entre centros vizinhos) e o *Variable Range Hopping* (VRH, entre de alcance variável. A energia de ativação do *hopping* NNH é a energia necessária para o portador vencer o potencial de Coulomb que existe entre os estados livre e ocupado. Por outro lado, o VRH não apresenta uma energia de ativação constante e o portador pode buscar o estado livre que está mais próximo.

Mott [56] descreveu que em baixas temperaturas os saltos podem não ocorrer para seu vizinho mais próximo, mas sim entre as energias mais próximas, caracterizando o regime (VRH). Podemos supor que nessa região a densidade de estados é constante e ocorre uma competição entre ativação térmica e salto entre estados livres, determinando a condição para condução dos portadores. Assim, dada uma certa temperatura, os portadores devem saltar não necessariamente para um estado próximo como no caso NNH. Considerando conhecida a densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ para o sistema escolhido, podemos encontrar a relação entre a condutividade e a temperatura, descrita por Mott [56] pela equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{T}{T_{1/4}}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (18)$$

onde a constante $T_{1/4}$ é dada por

$$T_{1/4} = \frac{5,7\alpha^3}{k_B N(E_F)} \quad (19)$$

Supõe-se que a função de onda que descreve o portador pode ser escrita como $\psi \propto e^{-\alpha r}$. A função de onda nesta forma representa estados eletrônicos localizados que são caracterizados por uma extensão finita no espaço, situação descrita por um comprimento de localização (α^{-1}) [56, 57].

Neste trabalho vamos considerar as montagens experimentais na qual observamos a resistividade ($1/\sigma$) em função da temperatura. E com essas

informações podemos identificar o processo de condução por VRH de forma simples usando a equação:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{1/4}}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (20)$$

2.6 Espectroscopia de Capacitância

Para o estudo do comportamento de um dispositivo como um diodo Schottky, que depende fortemente do comportamento da região de depleção, é interessante estudar a sua descrição através de um circuito equivalente. Um contato Schottky pode, em termos simplificados, ser visto como uma região que apresenta resistência e capacitância (a região de depleção) em série com uma região onde resistência é baixa e a capacitância desprezível (região neutra no interior do semicondutor, após a região de depleção). Considerando que o contato é uniforme e o material homogêneo, podemos aproximar a região de depleção e a região neutra por um circuito RC paralelo [58, 59] como ilustrado na Figura 2.9.

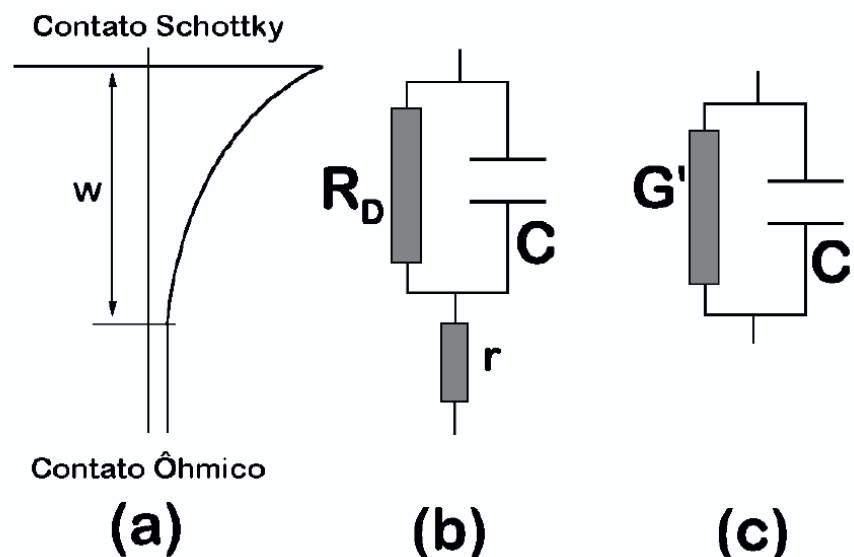


Figura 2.9: Equivalência entre a) um diodo Schottky, b) um circuito RC paralelo e c) circuito elétrico equivalente associado às grandezas capacitância e condutância (inverso da resistência). Nesse caso, R_D é a resistência da região de depleção, C é a capacitância do diodo, w a largura da região de depleção e r a resistência do restante do material.

Um diodo Schottky pode, então, ser representado como na Figura 2.9(c), por um circuito elétrico equivalente e a capacitância e condutância associadas são dadas por

$$C' = \frac{C}{\left(1 + \frac{r}{R_D}\right)^2 + (w r C)^2} \quad (21)$$

$$G' = \frac{\frac{1}{R_D} + \frac{r}{R_D^2} + w^2 r^2 C^2}{\left(1 + \frac{r}{R_D}\right)^2 + (w r C)^2} \quad (22)$$

Medidas de capacitância (C') ou condutância (G') são na realidade medidas da admitância complexa característica da amostra investigada. Para medir a capacitância como função da polarização, um sinal alternado (ac) é superposto à polarização contínua (dc) e são necessários alguns cuidados em sua realização para a minimização dos erros. Outro cuidado importante relaciona-se à amplitude do sinal alternado que deve ser tal que produza uma resposta linear do sistema.

Na prática, isso significa que a perturbação criada pelo sinal oscilatório deve ser pequena se comparada com as energias envolvidas nos processos que se deseja investigar. Esse regime é conhecido como *small-signal conditions*. Para medidas precisas da capacitância real (C) do diodo, algumas condições devem ser satisfeitas:

$$a) \quad C = C' \quad \text{se} \quad \frac{r}{R_D} \ll 1$$

$$b) \quad w^2 r^2 C^2 \ll 1$$

A primeira condição (a) será automaticamente satisfeita quando o diodo for submetido a uma polarização reversa, cujo valor está distante da voltagem de ruptura. E a segunda condição (b) é satisfeita na região onde a variação da do valor da capacitância é independente do valor da frequência do sinal ac.

O contato Schottky está em equilíbrio térmico na ausência de tensão aplicada. Nesta situação, todos os portadores distribuídos pelos vários níveis de energia, inclusive os níveis profundos, estão em equilíbrio térmico, o que corresponde a uma dada largura e capacitância da região de depleção. Quando a tensão é subitamente alterada para um regime de polarização reversa, o

equilíbrio é alterado. A queda de tensão através da interface aumenta, o que altera a largura e a capacitância da região de depleção. A aplicação da tensão, no regime de polarização reversa tem várias consequências [60]:

i) os portadores livres (elétrons na banda de condução), ao sofrerem a influência do campo elétrico afastam-se da zona da interface aumentando a densidade de carga espacial;

ii) a largura da zona de depleção aumenta, o que por sua vez implica uma diminuição do valor da capacitância;

iii) níveis profundos, com um tempo de resposta grandes (ms), permanecem num estado de não-equilíbrio na região da interface; os elétrons capturados neste nível são lentamente libertados para a banda de condução, sendo imediatamente arrastados por ação do campo elétrico; o aumento da densidade de carga espacial correspondente provoca a diminuição da largura da zona de depleção com o conseqüente aumento da capacitância.

As curvas de capacitância e condutância em função da tensão aplicada podem indicar a presença de níveis profundos nas amostras. Para investigar com mais detalhe este ponto, podemos utilizar medidas de capacitância e condutância como função da temperatura, em diferentes frequências do sinal aplicado. Esta técnica permite o estudo das energias características de emissão de portadores pelos níveis profundos. Os patamares (capacitância) e os picos (condutância) estão relacionados a buracos que são termicamente excitados e então, podem contribuir para o sinal da admitância. De forma geral, estes experimentos como função da temperatura determinam as taxas de emissão dos níveis profundos como função de uma rampa de temperatura para uma dada tensão reversa fixa e para um dado estado de ocupação dos níveis profundos. A relação entre a energia de ativação (E_a) e a temperatura pode ser escrita como:

$$E_a = k_B \pi T_m \ln \frac{\alpha k_B T_m}{\beta (E_a + 2k_B T_m)} \quad (23)$$

Onde T_m é a temperatura, α é a constante relacionada às características do material, β é a taxa de aquecimento usada no experimento e os outros termos tem seus significados usuais.

De acordo com a análise apresentada na referência [61], a temperatura na qual a capacitância cai à metade de seu valor no patamar constante T_m ou a condutividade apresenta um máximo está relacionada à energia de ativação E_a dos níveis profundos; assim, se a temperatura for aumentada em uma taxa que não exceda 1 — 5 K/min, a equação (23) reduz-se à

$$E_a = \pi k_B T_m \quad (24)$$

Assim podemos identificar através de medidas de condutância e capacitância os valores da energia de ativação das impurezas presentes na rede do diamante e compará-las com resultados teóricos e experimentais [62], que permitem deduzir se os efeitos observados têm origem da presença de estados profundos.

2.7 Aplicação: transistor de efeito de campo

Dadas as qualidades do diamante como já descrito anteriormente, a fabricação de um dispositivo como um transistor é algo extremamente útil pois trata-se de um dispositivo que tem qualidade suficiente para ser operado em ambientes de altas temperaturas, sob radiação, por exemplo [63]. Uma vez que dominamos a técnica para o crescimento de filmes de diamante com qualidade eletrônica (material que pode ser aplicado para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos), o passo seguinte é a construção de um dispositivo útil como um transistor. No que se segue, será apresentada uma discussão do funcionamento de um transistor do tipo MOSFET.

Um transistor é um dispositivo de três terminais utilizado para controlar sinais elétricos, sendo suas funções mais usuais as de ampliação e o chaveamento. Existem atualmente dois tipos principais de transistores: o transistor de junção e o transistor de efeito de campo (FET)². O transistor de junção é feito por duas junções de semicondutores p-n fabricadas na mesma pastilha, sendo que a corrente na primeira junção controla a injeção de portadores minoritários na segunda junção. O transistor de efeito de campo pode

²Muitos outros tipos existem, mas todos são evoluções dos dois tipos citados.

ser feito por duas junções (JFET) ou por contatos metal-óxido-semicondutor (MOSFET).

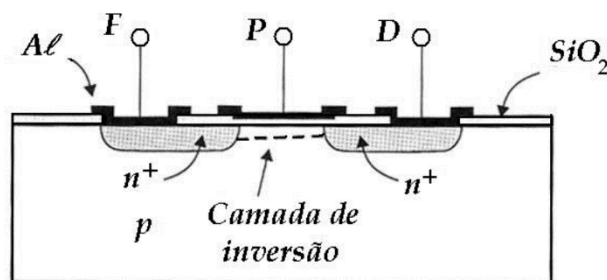


Figura 2.10 – Estrutura planar de um transistor MOSFET baseado em silício e de canal n. O contato metálico é representado pelo alumínio (Al) e o isolante utilizado é o óxido de silício (SiO_2), as regiões p e n indicam o tipo de portador majoritário e o n^+ indica uma região altamente dopada do semiconductor.

No nosso caso, foram estudados transistores de efeito de campo do tipo MOSFET construídos com filmes de diamante. Dessa forma, somente este tipo de dispositivo será explorado no que se segue. O diagrama da estrutura de um MOSFET está representado na Figura 2.10 na qual podemos identificar os três terminais com os quais são feitas as conexões elétricas externas. Conforme mostrado na Figura 2.10, uma barra de material tipo p tem regiões de material tipo n implantadas em cada lado. As duas regiões n são interligadas por uma região, chamada de camada de inversão, e sobre ela coloca-se um eletrodo de controle chamado de porta ou *gate* - P. Os outros terminais localizados sobre as barras tipo n são o dreno (*drain* - D) e a fonte (*source*- F). A região de material p situada entre as regiões n^+ é chamada de canal e é onde ocorrem os fenômenos de controle do transistor. O transistor mostrado na Figura 2.10 é então chamado de MOSFET canal n.

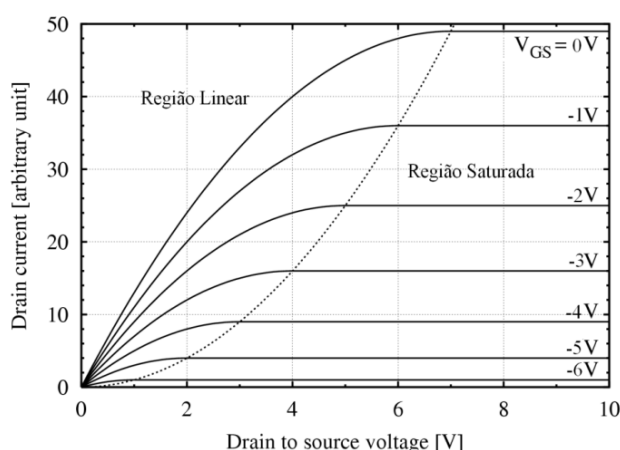


Figura 2.11 – Curva típica de I-V para um transistor de efeito de campo.

Os mecanismos de operação dos MOSFET baseiam-se em controle do sinal de saída por uma tensão de entrada. Quando uma tensão é aplicada entre dreno e fonte, em qualquer sentido, uma das junções p-n ficará polarizada diretamente enquanto a outra ficará polarizada reversamente. Neste caso se não houver tensão no *gate* não haverá a formação de um caminho para a condução de portadores e, portanto, a corrente entre fonte e dreno será desprezível devido à presença da junção reversa. Ao aplicarmos uma tensão positiva à porta, uma camada de cargas negativas é induzida no semiconductor, na interface com óxido abaixo do contato metálico do *gate*. Ocorre então a formação de uma região de cargas que proporciona um caminho de condução entre fonte e dreno, resultando numa corrente que varia com a amplitude da tensão na porta. Este comportamento pode ser observado na Figura 2.11.

Capítulo 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O crescimento das amostras foi realizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE em São José dos Campos, assim como parte da caracterização estrutural, enquanto que os estudos relacionados a procedimentos de limpeza, construção de dispositivos e transporte eletrônico foram realizados no NanoLaB - DF/UFSCar.

Esse capítulo descreve um resumo das atividades envolvendo o crescimento dos filmes e a fabricação dos dispositivos e também uma descrição das técnicas experimentais utilizadas nos estudos das propriedades das amostras. Na primeira etapa nos concentramos em desenvolver o crescimento de conjuntos de amostras com diferentes níveis de dopagem. Em seguida ao crescimento das amostras utilizamos técnicas de espalhamento Raman, difração de raio X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a caracterização estrutural e morfológica com o objetivo de verificar a qualidade dos filmes de diamante. Após bem estabelecidas as características do diamante, realizamos um estudo de diferentes processos de limpeza nas superfícies das amostras relacionando as características da interface entre o filme e os metais utilizados como contatos elétricos com as propriedades presentes na superfície do diamante. Como resultado, estabelecemos a limpeza iônica através de um plasma de oxigênio como a forma mais eficiente de obtenção de bons contatos elétricos com características reprodutíveis.

A partir dos contatos elétricos bem definidos foi possível desenvolver dispositivos, com os quais realizamos as caracterizações elétricas do filme de diamante com relação aos mecanismos de transporte e investigações sobre as propriedades dos filmes através de medidas de capacitância-tensão.

3.1 Crescimento dos filmes de diamante

Os conjuntos de amostras foram produzidos utilizando substratos de silício (Si) com a orientação (100). Substratos de Si com dimensões de 1x1 cm foram limpos através de um processo químico chamado RCA [64], responsável por remover quaisquer resíduos de gordura ou impurezas (incluindo metálicas) presentes na superfície do substrato. Em seguida, foram preparados para a deposição do filme de diamante através de sementeira com pó de diamante (com granulometria de 0.25 μm) suspenso em hexano, por um tempo de uma hora. Os filmes de diamantes foram então crescidos utilizando a técnica de deposição de vapores químicos em um reator de filamento quente (HFCVD). O sistema como mostrado na Figura 3.1(a) consiste de uma câmara à vácuo bombeada continuamente enquanto os gases de reação são injetados em taxas controladas. Na Figura 3.1(b) estão os detalhes do suporte dos substratos, da entrada de gases e dos filamentos.

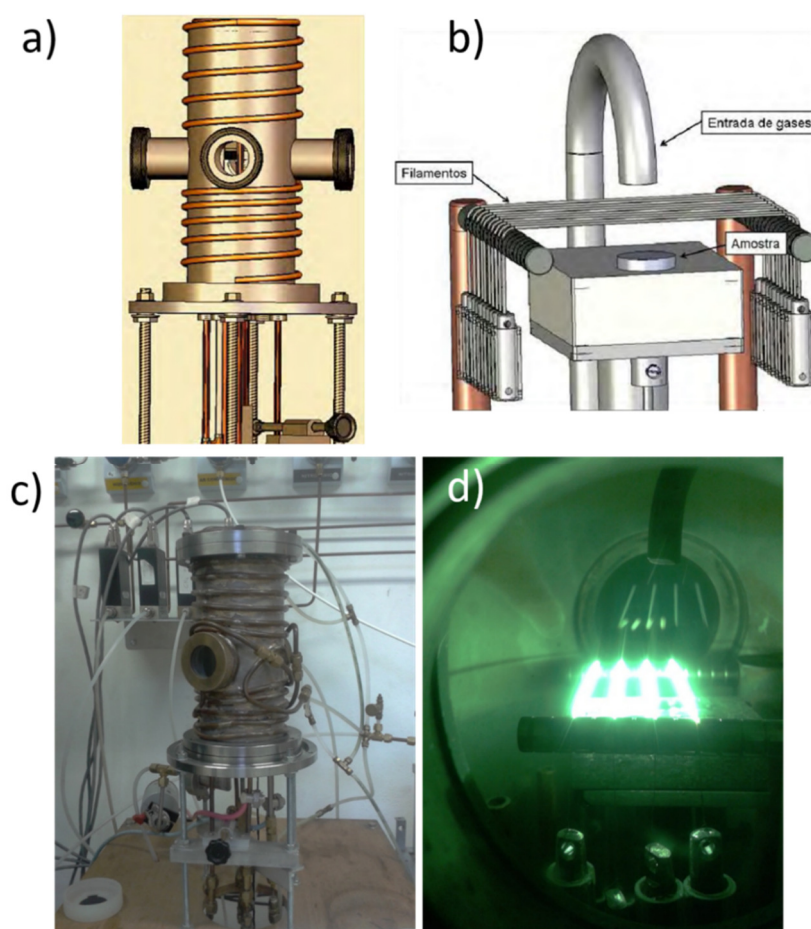


Figura 3.1 – a) câmara do reator HFCVD; b) parte interna do reator com os filamentos de tungstênio [65]; c) Fotografia do reator HFCVD; d) Fotografia dos filamentos de tungstênio em operação.

Para um primeiro grupo de amostras não dopadas foi utilizada uma mistura gasosa constituída de 98% de H₂ (hidrogênio) e 2% de CH₄ (metano), em um fluxo total de 200 sccm (centímetro cúbico por minuto - "*standard cubic centimeter minute*"). A temperatura e a pressão da câmara foram mantidas em 750°C e 40 Torr, respectivamente. A distância entre os filamentos e os substratos foi mantida em 5mm e o tempo de deposição de 6 horas. Para um segundo grupo de amostras também não dopadas, foi realizado o crescimento com a proporção dos gases em 99% de H₂ e 1% de CH₄, em um fluxo total de 200 sccm. Uma temperatura de 750°C e uma pressão de 40 Torr foram usadas mantendo-se a distância e o tempo de deposição anteriores.

Para o crescimento dos filmes de diamante dopados com boro seguimos os mesmos procedimentos descritos acima mantendo a mistura gasosa na proporção 99% H₂ e 1% de CH₄. Porém, adicionamos ao sistema uma nova linha de H₂ passando através de um borbulhador contendo uma solução de óxido bórico (B₂O₃) dissolvido em metanol (CH₃OH). Dessa forma tentamos garantir o arraste do boro contido no borbulhador para dentro da câmara, controlando a pressão do H₂, o fluxo do composto (H₂ + B₂O₃ + CH₃OH) e a temperatura da solução. Os parâmetros utilizados foram: pressão do H₂ no borbulhador igual a 750 Torr, fluxo do composto no reator mantido em 110 sccm e temperatura da solução em 30°C. Alteramos as concentrações de B₂O₃ dissolvido em metanol para produzir amostras com 500, 1000, 2000, 3000, 5000, 10000 e 15000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono no diamante.

3.2 Limpeza dos filmes de diamante

No caso do crescimento por HFCVD o filamento, geralmente de tungstênio é aquecido até cerca de 2100 °C, sendo o hidrogênio atômico criado pela energia térmica dissipada pelo filamento. A uniformidade do filme de diamante depende da dinâmica dos gases e da transferência das espécies ativas para o substrato. As espécies químicas mais importantes para o crescimento do diamante são CH₃, C₂H₂ e H⁺ [66]. A superfície do diamante "em crescimento" é coberta por hidrogênio absorvido quimicamente. Este hidrogênio funciona como

intermediário quando os hidrocarbonetos e os seus radicais reagem com a superfície do diamante. A principal reação química é a decomposição do metano e na Figura 3.2 há uma descrição representativa dos principais elementos no processo CVD: fluxo de gases, ativação dos reagentes, difusão das espécies ativas até ao substrato e os processos químicos que ocorrem na superfície, dos quais resulta o depósito de diamante e de outras formas de carbono [67].

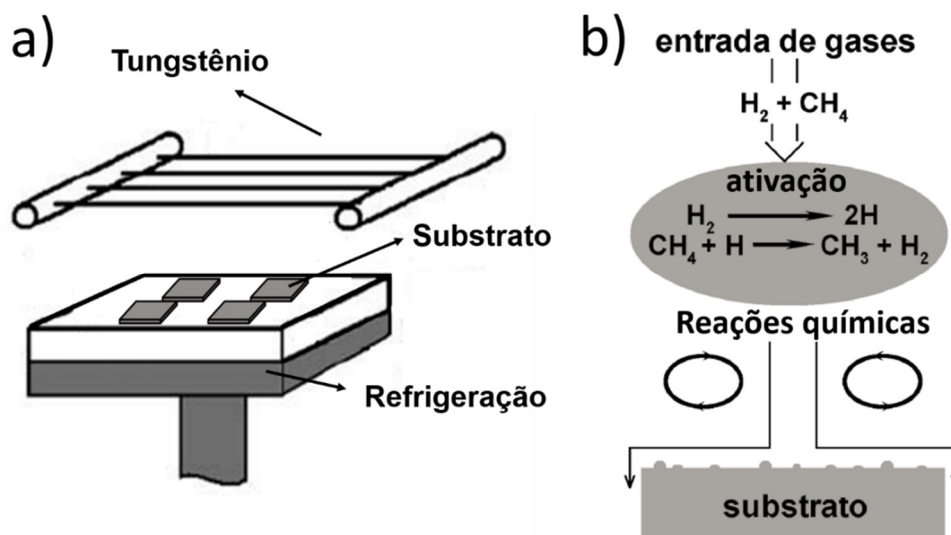


Figura 3.2 – a) suporte aquecido dos substratos dentro do reator com filamentos de tungstênio; b) Etapas das reações químicas necessárias para a formação do diamante.

Como resultado das reações químicas, os átomos de carbono ligam-se à superfície do diamante e as ligações carbono-hidrogênio dos hidrocarbonetos são quebradas. Simultaneamente, o hidrogênio tende a quebrar as ligações não- sp^3 , fazendo a “limpeza” (*etching*) da fase grafítica. Os filmes de diamante crescidos em ambientes de CH_4 e H_2 têm a superfície de crescimento terminada com hidrogênio. O hidrogênio induz uma camada tipo p de condutividade elevada próxima da superfície (HCL – *High Conductivity Layer*) [68]. Esta camada superficial altera as propriedades do filme de diamante e impede a fabricação de contatos elétricos eficientes e com características bem determinadas. Um tratamento da superfície dos filmes de diamante é, portanto, necessário para construção de contatos elétricos estáveis e eficientes, tanto ôhmicos como bloqueantes.

Dessa forma, antes da fabricação dos contatos elétricos, as amostras passam por uma série de processos químicos para a limpeza de sua

superfície. O primeiro passo é a imersão das amostras em uma solução sulfocrômica (1l de ácido sulfúrico + 30g de bicromato de potássio + 100 ml de água deionizada) à temperatura de 200 °C por 2 h e imediatamente enxaguadas em solução de Hidróxido de Amônio e Peróxido de Hidrogênio na proporção 1:1 para neutralização da solução ácida; e no final as amostras são enxaguadas abundantemente em água deionizada. Porém não foram observadas mudanças no comportamento corrente-tensão e capacitância-tensão depois dessa limpeza.

Buscando melhorar os contatos elétricos entre o diamante e os metais escolhidos para evaporação, optamos por um processo de limpeza mais agressivo, como um plasma de oxigênio. O sistema de limpeza à plasma foi construído no laboratório e apresentou resultados interessantes. O sistema consiste em uma câmara com a atmosfera em seu interior mantida pela operação conjunta do controlador de fluxo e da bomba de vácuo, a atmosfera de tratamento é de oxigênio. Os parâmetros como temperatura, corrente e tensão também foram controlados de forma a obter um tratamento da superfície da amostra para uma limpeza efetiva. Tipicamente, os melhores resultados foram obtidos com uma corrente de 50 mA @ 1200 V. Com o equipamento, chegou-se a uma potência de 60W de corrente iônica aplicados durante 10 min no conjunto de amostras. Na Figura 3.3 está uma imagem do sistema montado com indicações explicativas de cada componente.

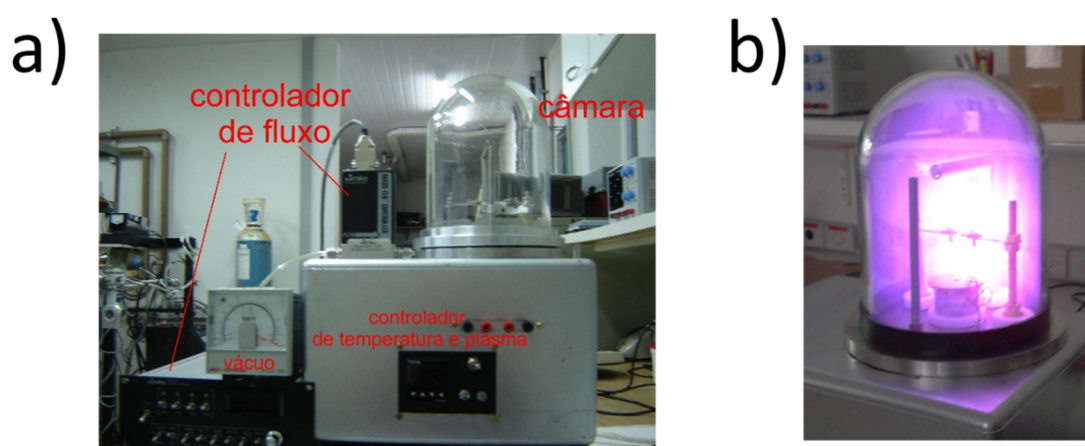


Figura. 3.3 – a) visão geral do equipamento de plasma para a limpeza das amostras de diamante; b) câmara em operação com corrente em 50 mA e tensão 1200 V.

3.3 Técnicas de caracterização morfológica e estrutural

Para o estudo da morfologia e estrutura dos filmes foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raio X e espalhamento Raman. Essas técnicas foram importantes para o estudo do crescimento dos filmes de diamantes dopados com boro (DDB), pois foi possível analisar as características morfológicas, bem como a qualidade dos mesmos. Abaixo segue uma breve descrição das técnicas utilizadas.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises MEV foram realizadas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). A principal função do MEV é produzir uma imagem tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com feixe de elétrons. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise de seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar a morfologia do substrato e das interfaces [69]. A forma e o tamanho dos grãos na superfície de uma amostra podem ser visualizados com resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio ótico. Através dessa técnica foi possível caracterizar a morfologia dos materiais, verificando a homogeneidade superficial e a existência de defeitos macroscópicos (trincas, furos, etc.) nos materiais [70].

Essa técnica também foi utilizada durante a etapa de fabricação dos contatos elétricos para a análise dos contatos produzidos nas amostras. Neste caso, foi utilizado um microscópio JEOL JSM 6510 instalado no NanOLaB – DF/UFSCar para as imagens. A técnica permitiu a imediata visualização dos contatos elétricos formados confirmando a cobertura total da área desejada e qualquer alteração após tratamento térmico. Todos os resultados relativos à técnica serão apresentados no próximo capítulo.

3.3.2 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica experimental utilizada para a investigação da estrutura cristalina e das propriedades do material, relacionadas com a orientação dos cristais, direções preferencias de crescimento e presença de defeitos na rede [71]. Além disso é uma técnica não destrutiva e seus processos de preparação das amostras são simples.

Os raios X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos. Um feixe monocromático e colimado da radiação é incidido sobre uma área da amostra, e sua interação com o cristal produz refração, e também difração, em certas condições específicas [71]. A lei de Bragg é o modelo que descreve a posição dos feixes difratados em uma análise de raios X, onde a difração ocorrerá quando as reflexões por planos cristalinos paralelos interferirem construtivamente, quando $2d\sin\theta = n\lambda$, onde d é a distância entre planos cristalinos, θ o ângulo do feixe incidente, n um número inteiro e λ o comprimento de onda da radiação.

O feixe de raios X incide na amostra em diferentes ângulos (pela rotação da própria amostra, por exemplo) e a intensidade do sinal difratado é medida em função do ângulo de difração. Apesar da equação de Bragg determinar quais são os raios difratados possíveis para um dado sólido cristalino, as intensidades relativas das várias reflexões dependem de vários fatores, como o número, o tipo e a distribuição dos átomos na célula unitária do cristal. Para facilitar o estudo, padrões de difração são utilizados para identificar a fase cristalina da amostra e medir suas propriedades estruturais [72].

Neste trabalho os experimentos de difração de raios X foram realizados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE) com o difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD, utilizando a radiação Cu K α ($\lambda = 1,54$ Å). O trecho do

difratograma de raios X aqui estudado abrange o ângulo 2θ entre 10° e 100° , onde é possível identificar os planos cristalinos do diamante.

3.3.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia que permite verificar a composição de materiais orgânicos e inorgânicos, bem como obter informações sobre a estrutura e qualidade cristalina desses materiais e com a possibilidade de identificação das diferentes formas cristalinas e amorfas [73]. É uma técnica não destrutiva e não exige qualquer preparação especial das amostras a serem analisadas.

Em nosso caso, a técnica foi usada para a identificação das fases de diamante, de grafite e de outras presentes os filmes de diamante [74]. Além disso, uma verificação qualitativa da existência de diferentes níveis de dopagem também é possível.

De maneira simplificada pode-se dizer que a espectroscopia Raman consiste no estudo da parcela da radiação eletromagnética incidente que foi espalhada inelasticamente por um material após interagir com os fônons característicos do material [73]. Os fônons ópticos, em particular, são aqueles em que os íons se movem fora de fase [37] e justamente os que podem ser excitados por, por exemplo, campos eletromagnéticos.

A identificação dos componentes de uma amostra através da espectroscopia Raman é possível por que os estados de energia dos fônons ópticos são característicos de cada material e de cada estrutura cristalina [74]. A curva de dispersão de fônons de um determinado sólido, calculada com base em propriedades dos átomos (massas específicas, potenciais e parâmetros de rede), mostra as frequências de vibração possíveis para cada posição na rede recíproca.

Os dados foram obtido em um espectrômetro Renishaw 2000 trabalhando com um laser de argônio (514,5 nm), instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

3.4 Caracterização Elétrica - contatos e medidas elétricas

3.4.1 Deposição dos contatos elétricos e geometria dos dispositivos

A utilização de filmes de diamante em aplicações eletrônicas exige a deposição de contatos metálicos apropriados, que funcionam como interface entre a amostra e os fios elétricos que a ela são ligados. A técnica normalmente utilizada para a deposição dos contatos metálicos é a evaporação, térmica ou por feixe de elétrons. O padrão dos contatos elétricos pode ser definido através do processo de fotolitografia ou diretamente através de máscaras de sombra. Para o processo de fotolitografia utilizamos o fotoresiste AZ 5214 (Hoescht, EUA) e uma fonte de luz ultravioleta de 250 W de potência (construída no laboratório, com comprimento de onda entre 340 nm e 405 nm).

Os contatos elétricos, Schottky e ôhmico, foram fabricados através de deposição metálica em ambiente de alto vácuo ($p \sim 5 \times 10^{-7}$ mbar) usando uma evaporadora térmica (modelo AUTO 306, Edwards, Inglaterra). Os contatos ôhmicos foram fabricados pela deposição de uma fina camada de titânio, seguida de platina e ouro com espessura de 20 nm, 40 nm e 80 nm respectivamente. Para a difusão dos contatos ôhmicos foi utilizado um forno tubular convencional operando em atmosfera inerte de Argônio no qual as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em 700 °C por 30 minutos.

Os contatos tipo Schottky foram preparados pela deposição de Alumínio (Al) com espessura controlada (500 nm) e taxa de evaporação mantida sempre menor que 0,5 nm/seg controlada por um medidor de espessura baseado em um cristal piezoelétrico (FTM-4, Edwards, Inglaterra). Após a preparação, os contatos elétricos (Schottky e ôhmico) foram submetidos a uma caracterização inicial para a determinação dos parâmetros de corrente-tensão, em micromanipulador (modelo 89706, Carson City, EUA), um amplificador lock-in (modelo 7265, Perkin Elmer, EUA) responsável pela determinação da tensão e uma fonte de corrente (modelo 6221, Keithley, EUA).

Assim, foram investigadas a qualidade do contato ôhmico usados para medidas de transporte (resistividade) e a faixa de voltagens em que o diodo

Schottky não conduz (polarização reversa) até o limite da tensão de ruptura para os experimentos de capacitância. A geometria usada para a fabricação dos contatos pode ser vista na Figura 3.4.

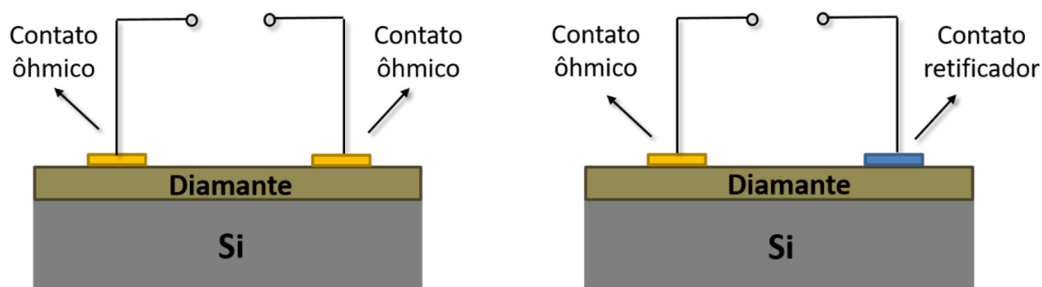


Figura 3.4 – Esquema de montagem dos contatos ôhmicos e Schottky para medidas de transporte a) e capacitância b).

3.4.2 Aparato Experimental

Após a realização dos testes iniciais os dispositivos foram inseridos em um criostato operando com um ciclo fechado de hélio com temperatura mínima ~ 10 K (Janis Research, modelo CCS450) acoplado a um controlador de temperatura (Lake-Shore, modelo LS332). Uma vez dentro do criostato, foi realizada a caracterização elétrica dos dispositivos com base em medidas de corrente-tensão utilizando-se um eletrômetro (Keithley 6517 A, como esquematizado na Figura 3.5)

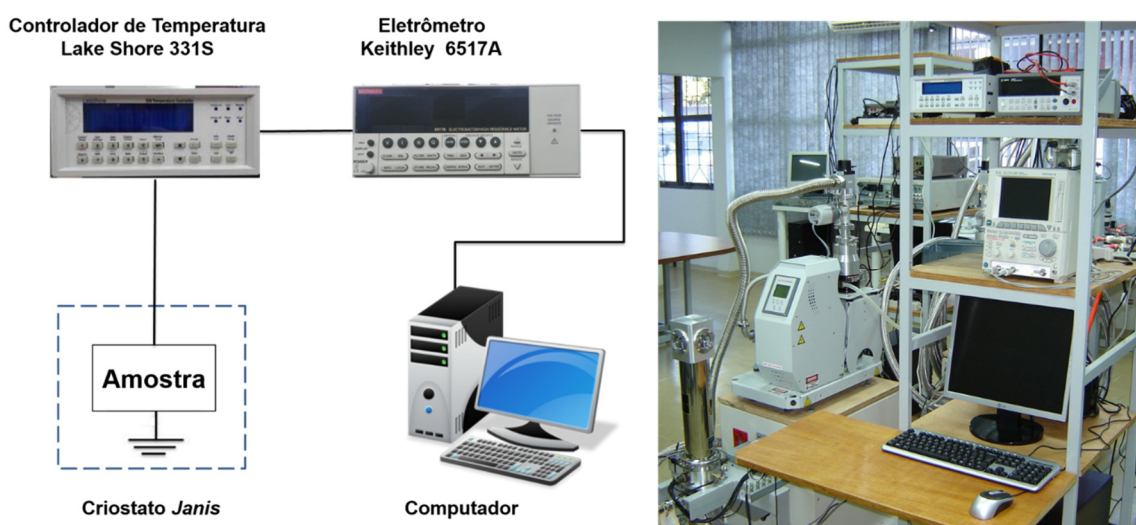


Figura 3.5 – Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o eletrômetro e controlador de temperatura; ao lado foto da estação experimental na qual foram realizadas as medidas.

Assim, foi possível determinar o comportamento do contato elétrico (ôhmico ou Schottky), analisar as propriedades como a barreira de potencial entre metal e semiconductor e a dependência das propriedades observadas com a temperatura e tensão aplicadas. Foram realizadas medidas em várias temperaturas permitindo o cálculo da resistividade da amostra, em função da temperatura, determinando-se o comportamento das amostras: semiconductor (resistividade diminui com a temperatura) ou metálico (resistividade aumenta com a temperatura). O método mais utilizado para medidas de resistividade elétrica é o método de quatro pontas, pois permite uma maior precisão para sistemas que apresentam baixas resistências eliminando interferências. Assim com o objetivo de evitar resistências parasitas, quais sejam, aquelas devido aos contatos e cabos, à propagação superficial de corrente e à distribuição de aleatória de caminhos para a corrente a configuração de quatro pontas foi escolhida: quatro contatos ôhmicos são definidos na superfície das amostras; uma corrente (I_{AD}) é aplicada entre os dois mais externos (Figura 3.6), enquanto que é medida a tensão (V_{BC}) entre os mais internos. Nesta configuração, se s é a separação entre duas pontas, a resistividade é dada por

$$\rho = 2\pi s \frac{V_{BC}}{I_{AD}} \quad (25)$$

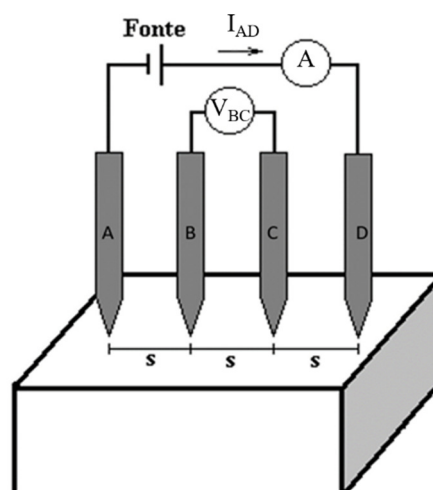


Figura 3.6 – Esquema experimental para as medidas de resistividade usando o método de quatro pontas; I_{AD} é a corrente aplicada V_{BC} é a tensão medida e s é a distância entre os contatos.

Para experimentos nos quais é necessário a detecção de baixos sinais como é o caso das medidas de capacitância foi utilizado um amplificador lock-in.

O circuito de medidas para a determinação da capacitância pode ser descrito como segue: as saídas de tensão do amplificador lock-in são usadas como fonte das voltagens necessárias às medidas (dc e ac); os sinais (ac + dc) gerados pelo lock-in são somados e aplicados à amostra pelo somador (circuito desenvolvido em nosso laboratório). Para medidas realizadas com variação de temperatura usou-se o mesmo criostato descrito anteriormente, mas agora acoplado ao sistema lock-in, como ilustrado na Figura 3.7.

Os experimentos foram realizados com um amplificador lock-in (modelo 7265, AMETEK, EUA), controlado por um computador através de uma interface paralela GPIB. Com esse amplificador é possível separar e visualizar as duas componentes do sinal medido (X e Y) e a fase relativa entre eles. A confiabilidade das medidas pode ser controlada pela manutenção da fase entre os sinais sempre entre 80° e 90° .

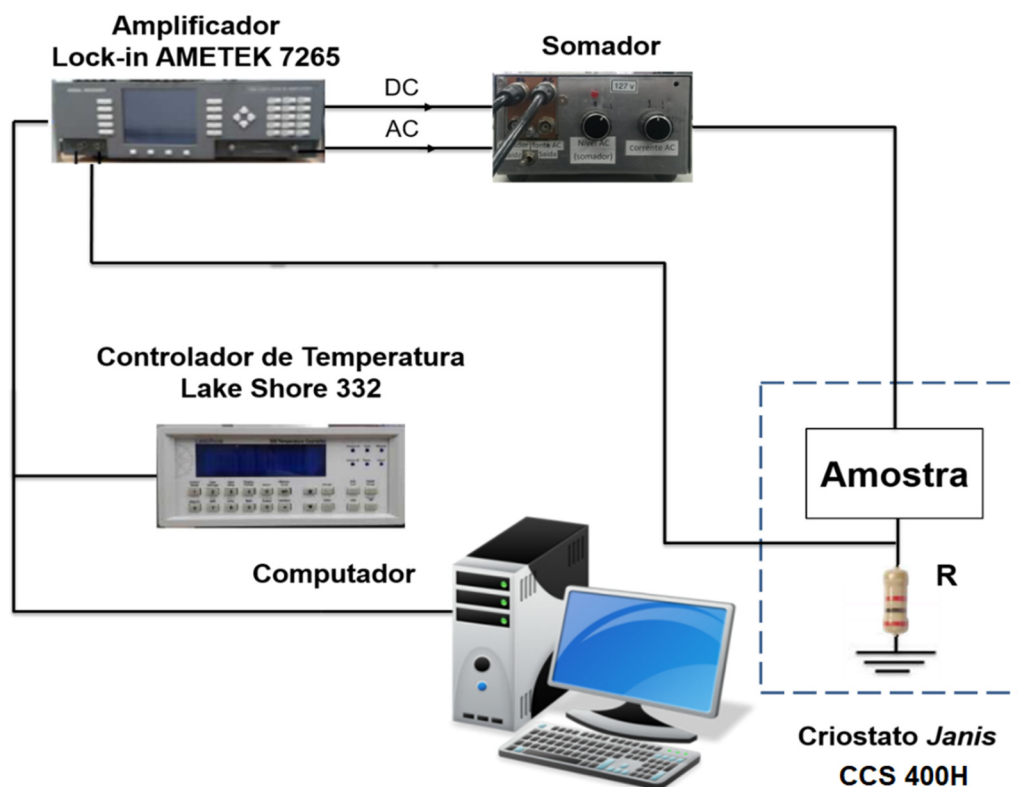


Figura 3.7 – Esquema de montagem dos equipamentos para medidas elétricas usando o amplificador lock-in.

Capítulo 4

RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos através da realização dos experimentos descritos anteriormente, buscando dados sobre a qualidade dos filmes de diamante e os processos de transporte de portadores. Foram realizados estudos sobre a influência dos processos de limpeza na qualidade da superfície das amostras e, conseqüentemente, nas características dos contatos metal-diamante. Além disso, observou-se a presença de estados localizados nos filmes de diamante dopados. Este capítulo é destinado a discutir os resultados das análises morfológicas e propriedades elétricas dos filmes de diamante sintetizados e possíveis aplicações de dispositivos construídos com diferentes geometrias e contatos elétricos.

4.1 Difração de raio X, microscopia eletrônica e espectroscopia Raman

Após o crescimento dos filmes de diamante dopados estar bem estabelecido realizamos medidas de difração de raio X para verificar a qualidade cristalina das amostras e suas características morfológicas. Podemos observar pelo padrão de raio X, na Figura 4.1, que o plano cristalino (111) é a direção preferencial de crescimento das amostras crescidas. Além disso, não foram detectadas outras fases. Através dos padrões de raios X, mostrados na Figura 4.3, observa-se um dos picos de difração mais observado do diamante em $2\theta = 43,9^\circ$ que correspondem ao plano cristalográfico (111) em concordância com o cartão de difração PDF 43-1104 [72]. É possível observar, também, um dos picos do Si em 70° (220) que aparece com intensidade variada em quase todas as amostras. Este pico refere-se ao substrato de silício usado para o crescimento dos filmes como descrito no Capítulo 3.

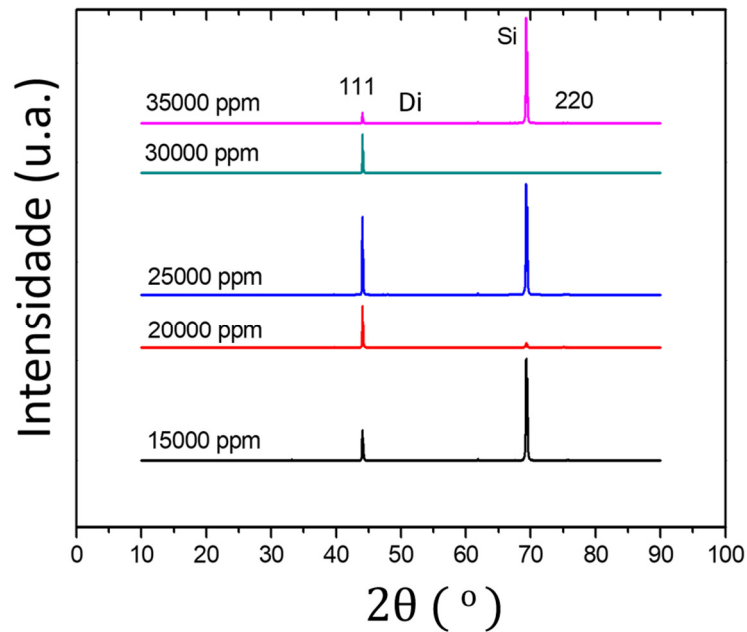


Figura 4.1 – Difractogramas das amostras de diamante/Si com diferentes níveis de dopagem de boro. Foram apresentados apenas alguns padrões referentes a diferentes amostras.

Pelas imagens de MEV, pôde-se observar que os filmes de diamante cresceram uniformemente nos substratos sem a presença de fissuras e/ou delaminações. A Figura. 4.2 ilustra algumas das amostras estudadas. O aspecto morfológico dominante dos filmes é a predominância de grãos microcristalinos aleatoriamente orientados. Particularmente, devido às diferenças nas velocidades de crescimento dos diferentes planos cristalinos, são esperados filmes com orientações (111) e (100) correspondente ao crescimento de 6 horas.

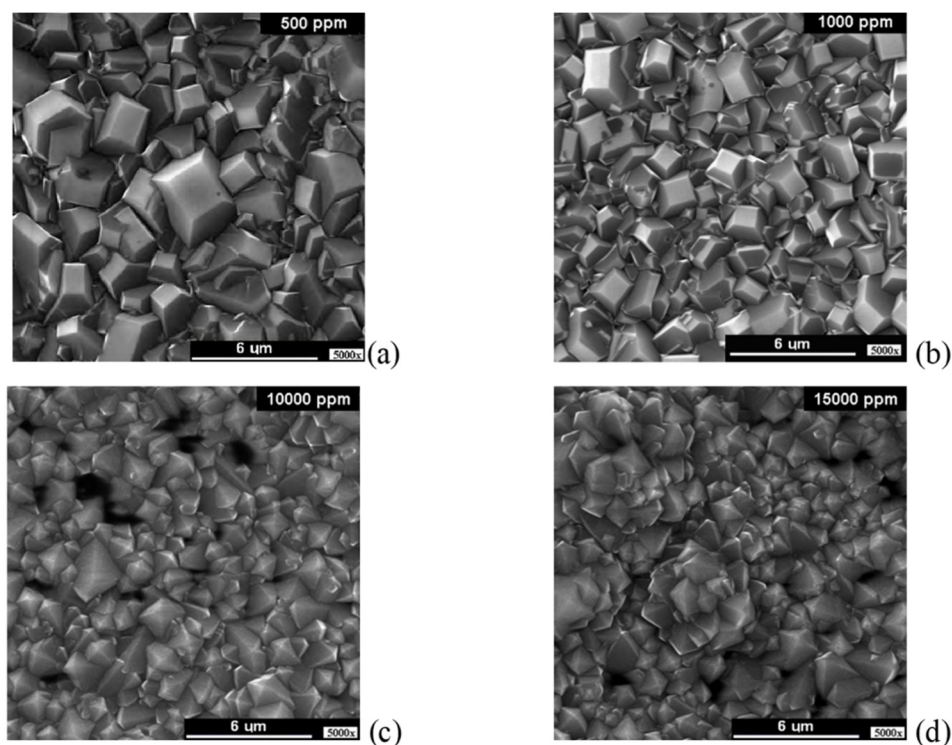


Figura 4.2 – (a)-(d) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de diferentes amostras de filmes de diamante policristalinos com diferentes níveis de dopagem. (imagens obtidas no LAS-Inpe).

Também observamos com as imagens de MEV que ocorre uma diminuição do tamanho dos grãos conforme a concentração do dopante é aumentada. O tamanho dos grãos é determinado por um conjunto de processos que podem ocorrer durante as deposições, como a diminuição da nucleação causada pela inserção de boro, o desaparecimento de alguns cristais através de erosão ou decomposição e até a presença de compostos gerados na própria câmara. Seguindo o mesmo princípio, a espessura do filme também diminui com o aumento da dopagem, fotos apresentadas na Figura. 4.3.

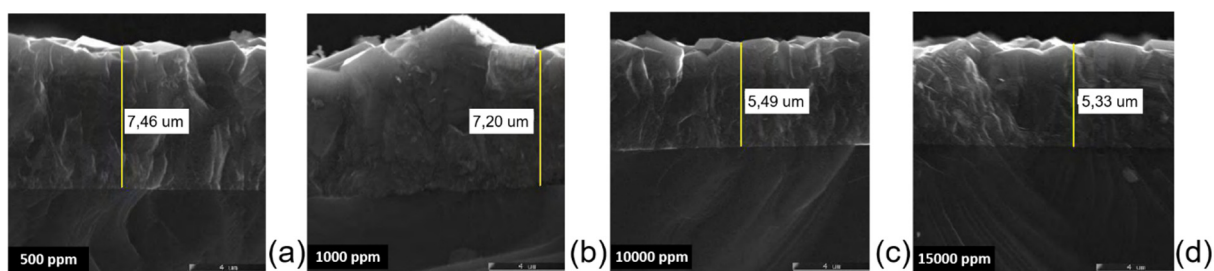


Figura 4.3: (a)-(d) caracterização das espessuras e da secção transversal dos filmes de diamante.

O processo de crescimento de diamante microcristalino é colunar, isto é, nas primeiras camadas do filme os grãos vão crescendo até que haja uma coalescência dos núcleos, que apresentam cristalinidade aleatória devido ao crescimento heteroepitaxial, resultando no caráter policristalino do filme, com diferentes direções dos grãos. No crescimento de diamante CVD sobre silício, após certo tempo, ocorre a diminuição da competitividade de orientação cristalina e também das tensões intrínsecas geradas pela acomodação destes na superfície. Neste estágio, os grãos iniciam um crescimento como colunas.

Na Figura 4.4 estão os espectros Raman obtidos em amostras com diferentes níveis de dopagem. A presença do pico em 1332 cm^{-1} é uma assinatura da presença de ligações do tipo sp^3 , ou seja, da fase diamante nas amostras estudadas. A incorporação do boro induz desordem na rede do diamante, causando o aparecimento de uma banda larga em $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e em 1220 cm^{-1} . Além da linha em 1332 cm^{-1} há contribuições de diferentes ligações gráficas ou sp^2 : grafite orientada, carvão, grafite vítreo entre outros, responsáveis pelas bandas em $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, esta última conhecida como banda-G do carbono amorfo.

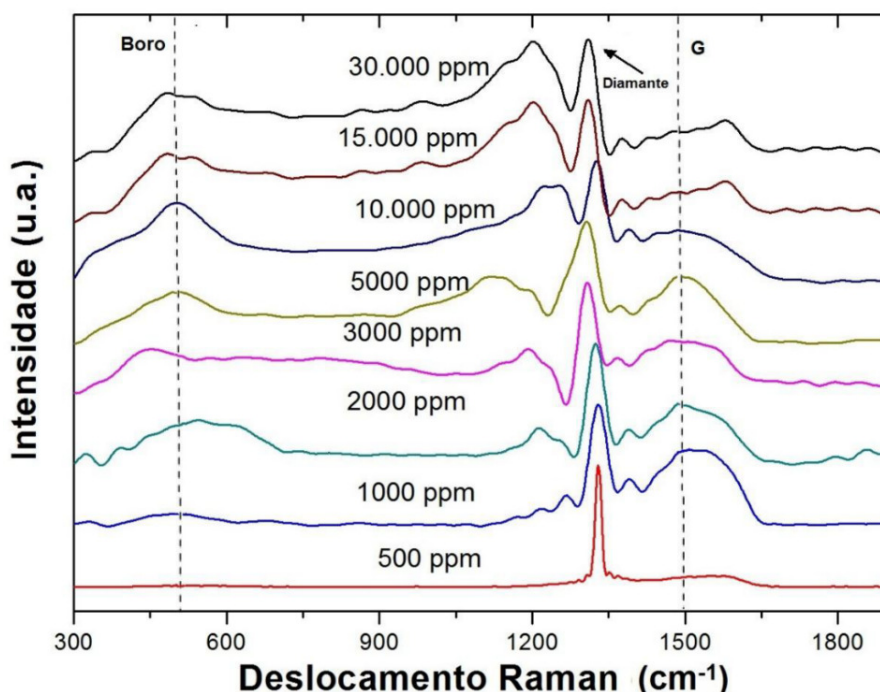


Figura 4.4 – Espectros Raman para o conjunto de amostras com diferentes dopagens. Percebe-se a presença da fase diamante (1332 cm^{-1}) e de outras fases não diamante ($500 - 600\text{ cm}^{-1}$, 1220 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}) associadas a estruturas não diamante. G se refere à fase grafite.

A presença da dopagem de boro claramente perturba a formação do diamante, mas ainda assim as amostras retêm as características semicondutoras esperadas para um filme de diamante. Os experimentos de transporte nos quais foram determinados a resistividade e o nível de dopagem comprovam a afirmação acima.

4.2 Dispositivos

Utilizando os procedimentos experimentais apresentados no Capítulo 3 foram construídos três tipos de dispositivos: diodo Schottky, diodo Schottky vertical e o transistor de efeito de campo. As geometrias, composição e as especificações de cada dispositivo serão descritas nas seções seguintes. Na sequência, os resultados das medidas elétricas realizadas e as análises dos dados obtidos serão apresentados. Através deles, confirmam-se o comportamento dos filmes de diamante dopados com boro como semicondutores do tipo p, os efeitos da presença dos estados profundos nas propriedades e funcionamento dos dispositivos. Apesar de vários filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem terem sido crescidos, somente os de baixa dopagem (500ppm) foram usados para a construção de dispositivos. A utilização de camadas de filmes de diamante com concentrações elevadas de dopantes torna a construção de dispositivos relativamente difícil pela possibilidade de contaminação com o próprio dopante boro nas camadas com baixa dopagem ou não dopadas durante o processo de crescimento em um mesmo reator. Várias tentativas foram realizadas, mas invariavelmente não foi possível obter camadas independentes sem essa contaminação.

4.2.1 Diodo Schottky

O primeiro dispositivo construído foi um diodo Schottky do tipo coplanar (contatos ôhmico e Schottky na mesma superfície), formado pelo diamante dopado com boro e dois tipos de contatos fabricados sobre o filme. Os contatos ôhmicos (diâmetro de 225 μm) são compostos de camadas de

Titânio/Platina/Ouro (20/40/80 nm) evaporados por máscara de sombra que depois passaram por tratamento térmico (700°C por 30 min); esses procedimentos tinham como objetivo garantir a qualidade e reprodutibilidade dos contatos (ôhmicos). Realizamos um estudo de diferentes composições, espessuras e temperaturas do tratamento térmico e essa configuração resultou nos contatos mais eficientes. Depois fabricamos os contatos retificadores, escolhendo o alumínio devido ao valor da sua função trabalho (4,08 eV) que em contato com o filme de diamante forma uma junção Schottky. A geometria escolhida ilustrada na Figura 4.5 permitiu realizar medidas na configuração do diodo, possibilitando a obtenção de dados do comportamento da corrente e capacitância em função da tensão aplicada no dispositivo. Foram realizadas medidas elétricas nos filmes antes e depois deles passarem pela limpeza por plasma de oxigênio. Para a fabricação dos dois dispositivos usou-se rigorosamente os mesmos procedimentos.

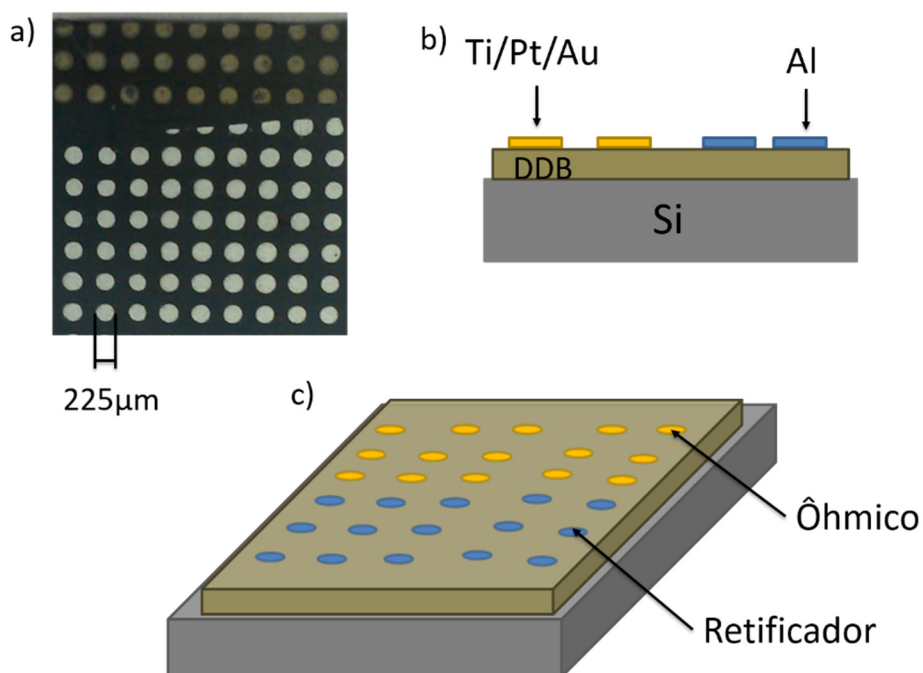


Figura 4.5 – a) imagem do diodo Schottky com a dimensão dos contatos; b) modelo transversal do diodo e c) identificação dos contatos elétricos.

Na figura 4.6 apresentamos uma comparação entre as medidas de corrente e capacitância em função da tensão antes e depois do processo de limpeza por plasma em um mesmo filme.

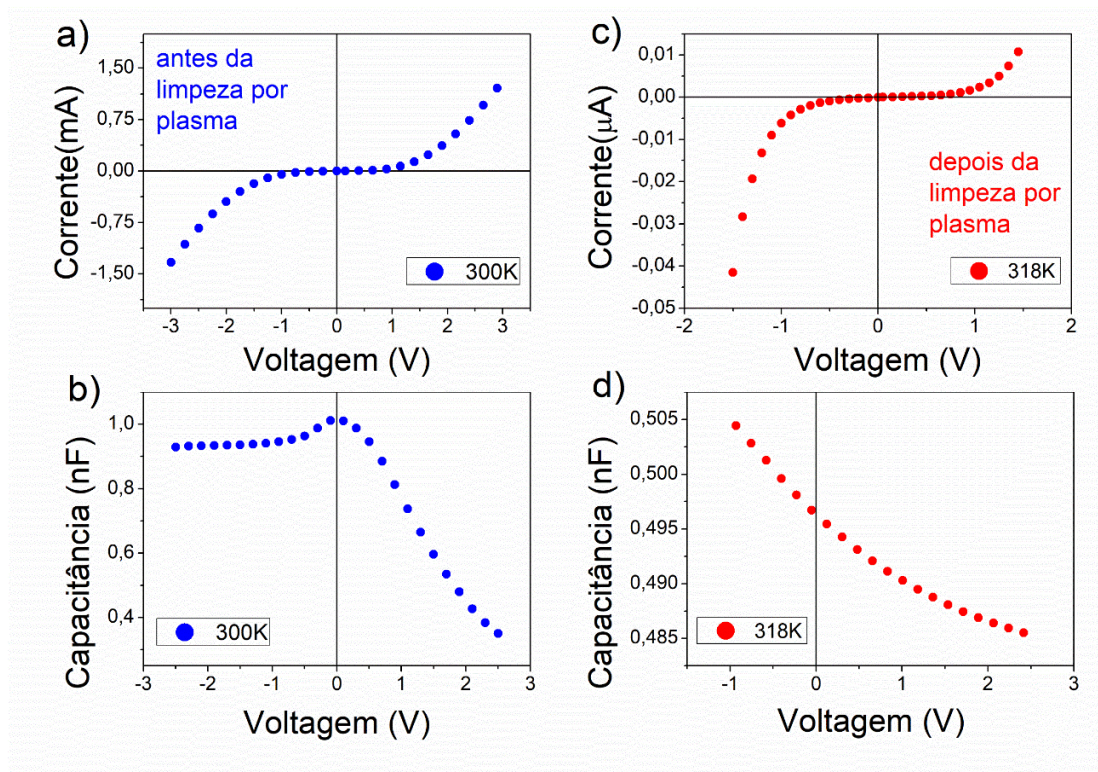


Figura 4.6 – Medidas experimentais indicando a influência da superfície no comportamento do diodo (fabricado com amostras de dopagem 500ppm): a) e b) são as curvas de corrente e capacitância para o filme antes da limpeza; c) e d) são medidas do diodo no mesmo filme após a limpeza por plasma.

A mudança do comportamento das medidas de corrente e capacitância foi também observada para um conjunto de filmes de diamante com diferentes níveis de dopagens. O objetivo de aqui é minimizar os efeitos dos estados de interface formados por superfícies terminadas em hidrogênio (como descrito no Capítulo 2) que mascaram algumas características e propriedades dos filmes de diamante. Em função dos resultados obtidos, estabelecemos a limpeza a plasma de oxigênio como um procedimento eficiente e reproduzível para todos os dispositivos construídos.

Na curva de corrente-tensão, indicada na Figura 4.6(a), podemos observar um comportamento bloqueante (não diodo) para o filme recém crescido devido a presença da camada superficial de adsorbatos de hidrogênio. Esperava-se um diodo com condução próxima à zero em uma polarização (reversa, $V > 0$) e um valor razoável em outra polarização (direta, $V < 0$). Como esperado, essa camada com eletronegatividade menor que zero diminui a altura de barreira para os portadores (note escala de corrente). Ao aplicarmos o modelo

teórico de duas barreiras, desenvolvido no artigo de Chiquito e colaboradores [75] podemos estimar o valor da altura de barreira igual a 0,5 eV. Este valor está em acordo com trabalhos anteriores de filmes de diamante com superfície terminada em hidrogênio [41]. A curva de capacitância, Figura 4.6(b), mostra um formato "incomum" próximo ao comportamento previsto pelo modelo teórico desenvolvido na seção 2.3. A condição de banda quase-plana é observada em um grande intervalo na polarização reversa.

Na curva de corrente-tensão mostrada na Figura 4.6 (c), confirmamos que o tratamento por plasma de oxigênio altera a superfície do diamante e percebe-se a formação da junção Schottky. Como consequência modifica-se efetivamente a altura de barreira diminuindo-se o fluxo de corrente dos portadores na polarização reversa ($V > 0$) e o comportamento de um diodo tipo p convencional pode ser claramente identificado. Nesse caso, ao aplicarmos a teoria da emissão termiônica encontramos o valor de 1,3 eV para a altura de barreira no contato Schottky que está novamente em concordância com trabalhos realizados sobre este tipo de superfície [76, 77]. Além disso, se considerarmos a função trabalho do alumínio como 4,3 eV e a eletronegatividade do O-diamante como 2,6 eV [55] podemos estimar a altura de barreira igual a 1,7 eV, um valor mais próximo do obtido. De fato, por estes resultados, a limpeza por plasma confirmou sua eficiência no tratamento da superfície dos filmes de diamante.

As propriedades elétricas do filme de O-diamante também podem ser analisadas através das curvas de capacitância-tensão (C-V), mostradas na Figura 4.6 (d). Esta figura apresenta um comportamento típico da capacitância para um semiconductor tipo p . Para completar a análise da eficiência do tratamento em plasma de oxigênio, na Figura 4.7 estão algumas medidas de corrente-tensão para diferentes temperaturas mostrando o comportamento de um diodo Schottky tipo p (Figura 4.7(a)). Na Figura 4.7(b) estão os valores de altura da barreira extraídas das curvas de corrente usando a teoria da emissão termiônica e novamente os dados concordam com a teoria, inclusive mostrando-se independentes da temperatura.

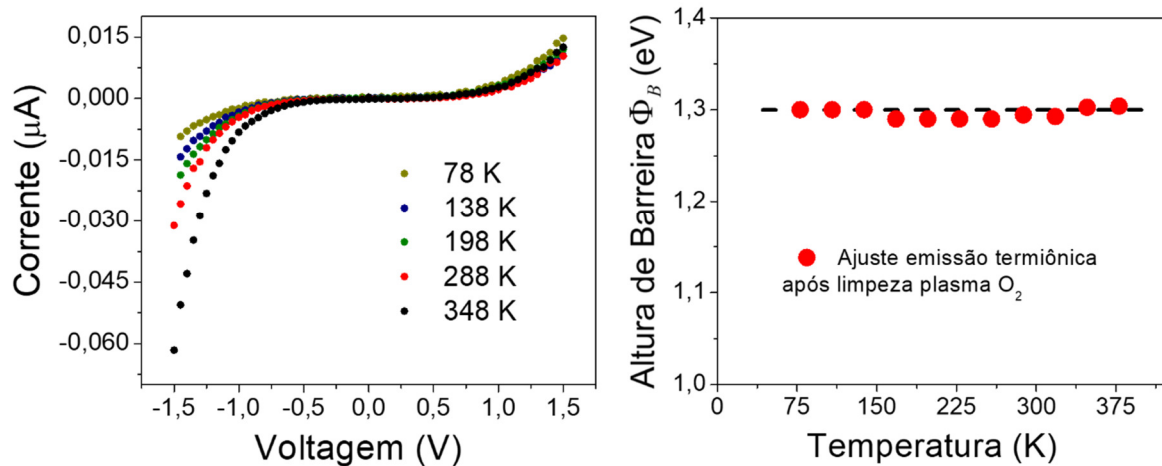


Figura 4.7 – Dados experimentais em diferentes temperaturas para o diodo (amostra com dopagem de 500 ppm: a) medida corrente-voltagem e b) valor das alturas de barreira obtido usando a teoria da emissão termiônica.

Aproveitando a eficiência do processo de limpeza por plasma na preparação das amostras, foram realizados vários experimentos nos quais a capacitância foi determinada com relação à tensão e temperatura. O objetivo destes experimentos foi determinar o perfil da dopagem e analisar a incorporação dos átomos de boro ao longo da estrutura dos filmes de diamante. Lembrando que a capacitância em uma junção metal-semicondutor é descrita pela equação 14, podemos encontrar, partir das curvas C-V a densidade de aceitadores N_A e suas posições (w) a partir da borda da região de depleção, descritas por

$$N_A(w) = \frac{-2}{s^2 q \epsilon_s} \left(\frac{dC^{-2}}{dV} \right)^{-1} \quad (26)$$

$$W = \frac{\epsilon_s S}{C} , \quad (26)$$

onde S é a área do contato Schottky e ϵ_s é constante de permissividade do material. Nesse caso, W representa a distância na qual há uma densidade de dopantes $N_A(w)$. Na Figura 4.8, estão as curvas de densidade de aceitadores como função da distância para várias temperaturas, ou o conhecido perfil C-V. Diferentes temperaturas mostram distribuições diferentes de dopantes, mas isso não significa que as distribuições sejam diferentes. O que acontece é que o perfil

C-V é altamente sensível aos processos de blindagem do sistema de cargas da amostra: como a dopagem é baixa, a blindagem é caracterizada pelo comprimento de Debye o qual depende da temperatura. Conforme a temperatura diminui, o perfil C-V parece deslocar-se para uma maior distância da interface metal-semicondutor e vice-versa. Como esse é um erro intrínseco do método, usualmente escolhe-se a temperatura ambiente para as análises. A medida experimental capacitância-voltagem deve ser realizada considerando essa limitação e mostra o início da região de depleção que está dentro do corpo do semicondutor e revela a densidade real dos portadores.

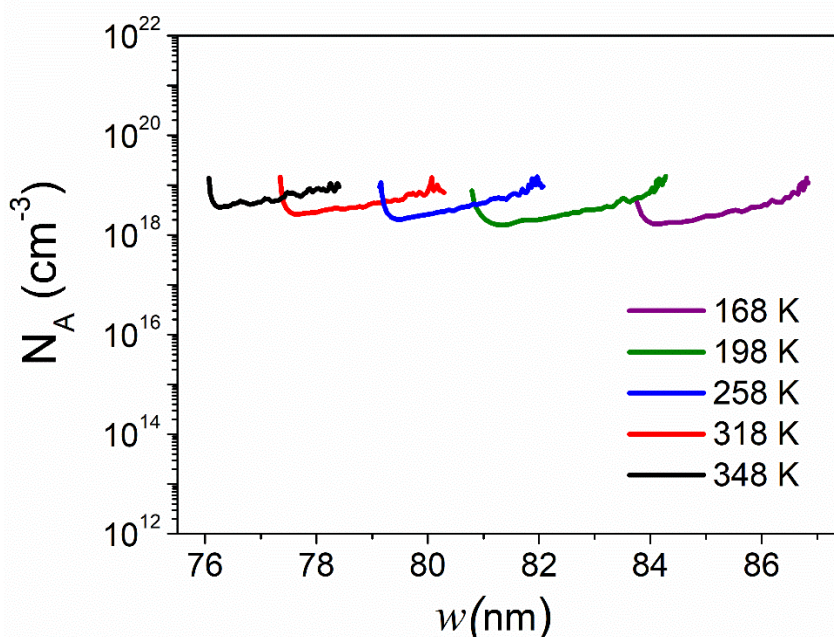


Figura 4.8 – Perfil de distribuição aceitadores (boro) em função da distância da superfície da amostra w , cálculo feito com as medidas de capacitância-voltagem da amostra com dopagem de 500 ppm.

Analisando o perfil C-V, pode-se ver facilmente que a dopagem das amostras se manteve uniforme no espaço investigado determinado pela faixa de voltagens reversas usada, como pode ser visto na Figura 4.8. Essa é uma característica desejável para a fabricação de um dispositivo baseado em diamantes, uma vez que as propriedades de transporte dependem fortemente da densidade de portadores. A distância máxima que a capacitância do diodo pode ser investigada pelo perfil C-V é naturalmente limitada pelo nível de

dopagem da amostra e pela qualidade dos diodos Schottky (limitados pela voltagem de ruptura³).

Continuando com o estudo das propriedades do filme de diamante, vamos investigar os parâmetros de transporte de portadores nas amostras. Os desvios do comportamento da resistividade em relação ao mecanismo de condução podem indicar a presença de outros mecanismos de transporte além da ativação térmica, agindo em faixas diferentes de temperatura. Experimentos em diferentes filmes, na configuração de quatro pontas nos contatos ôhmicos dos diodos, foram realizados e os resultados são apresentados na Figura 4.9. Comparamos para um intervalo de temperatura, 300 até 50 K, o modelo de condução por *hopping* de alcance variável (VRH) e o da condução por ativação térmica. Observou-se que o mecanismo VRH é o predominante na faixa de temperatura entre 50 e 250 K, como mostrado na Figura 4.9 (a).

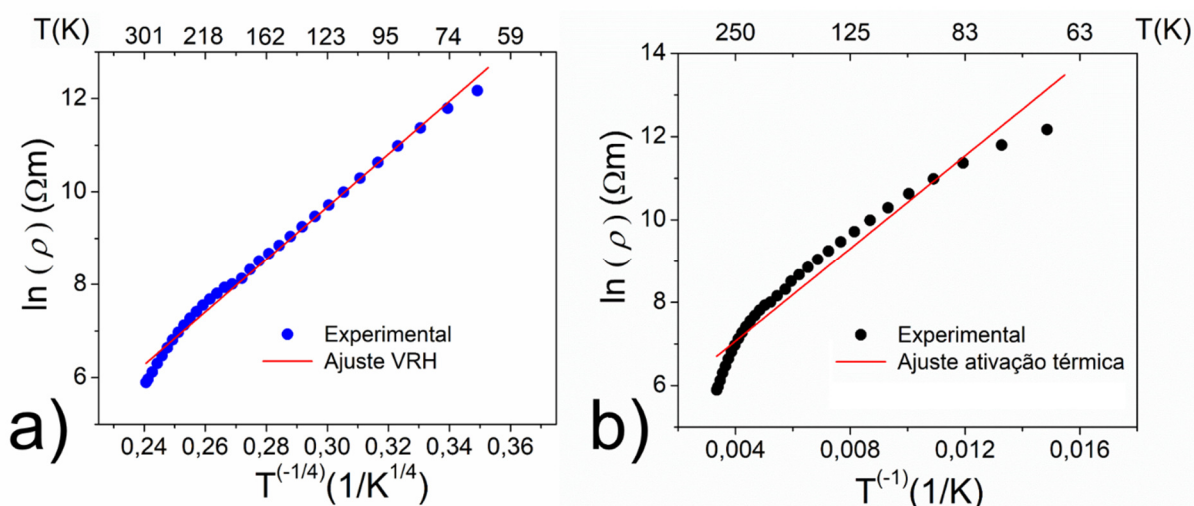


Figura 4.9 – Ajuste teórico do mecanismo de transporte dos portadores com relação as medidas experimentais da curva da resistividade em função da temperatura (amostra com dopagem 500ppm): a) condução por *hopping* de alcance variável; b) condução por ativação térmica.

Dessa forma, os dados da resistividade em função da temperatura foram analisados através da equação 20 e pelo modelo de ativação térmica no regime de baixa compensação térmica descrito pela equação

³A partir de uma dada tensão positiva (polarização reversa) máxima, o diodo pode passar a conduzir corrente (tunelamento), com a supressão do efeito da camada de depleção.

$$N_a = \frac{N_v}{g_a} \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right). \quad (27)$$

A densidade de estados na banda de valência é representada por N_v , o fator de degenerescência de spin por g_a (com valor igual a 2) e a energia de ionização do aceitador por E_a . Para uma primeira amostra com N_a na faixa entre 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} , caso descrito nas curvas da Figura 4.8, encontramos uma energia de ativação igual a 185 ± 8 meV e para uma segunda amostra com N_a na faixa 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} a energia de ativação encontrada foi de 100 ± 8 meV. Esses valores estão em concordância com resultados esperados da energia de ativação com relação ao nível de dopagem dos filmes reportado por outros autores [78, 79]. Este resultado pode ser explicado pela ocorrência da ativação térmica de forma simultânea em toda a faixa de temperaturas. Este comportamento fica mais evidente na região de altas temperaturas onde o ajuste do mecanismo VRH não apresenta mais uma boa concordância com os dados experimentais (intervalo de temperatura entre 250 e 300 K).

É interessante ressaltar que para concentrações de boro abaixo de 10^{17} cm^{-3} a energia de ativação encontrada está na faixa de 360-370 meV [80] e conforme a concentração de boro aumenta, a energia de ativação decresce [69]. A energia de ativação é reduzida em altas concentrações de dopantes, porque pode haver a formação de bandas devido às impurezas e a completa ativação é obtida em temperatura ambiente para concentrações acima de 10^{20} cm^{-3} .

A redução drástica da energia de ativação (ionização completa) com o aumento da concentração do boro deve ser considerada como a principal característica do diamante em contraste com outros semicondutores como Si e GaAs (nos quais esse efeito pode ser ignorado) e facilitam significativamente a obtenção de uma concentração "operacional" dos portadores de carga livres no diamante semicondutor para aplicações. Por exemplo, isto pode simplificar a obtenção de um rendimento otimizado de um dispositivo baseado em diamante, particularmente um transistor de efeito de campo.

4.2.2 Diodo Schottky vertical

De acordo com as equações descritas no Capítulo 2, um diodo é sempre caracterizado como um dispositivo vertical, no qual os contatos ôhmicos e Schottky estão em superfícies opostas. Apesar da validade destas equações estender-se para contatos coplanares, foram construídos dispositivos na configuração vertical para o estudo de algumas propriedades como a determinação da presença de estados localizados (*traps*) por espectroscopia de capacitância. É importante destacar que a capacitância é, efetivamente, o resultado da combinação da variação da quantidade de cargas na região de depleção e espessura dessa região. Estes efeitos são determinados na direção de aplicação do campo elétrico aplicado através do contato Schottky e assim é natural que se considere um diodo com geometria vertical. A direção na qual a região de depleção tem sua carga e largura variada fica mais bem definida quando a geometria vertical é escolhida. A geometria escolhida para esse dispositivo foi baseada na configuração de um diodo Schottky vertical como visto na Figura 4.10.

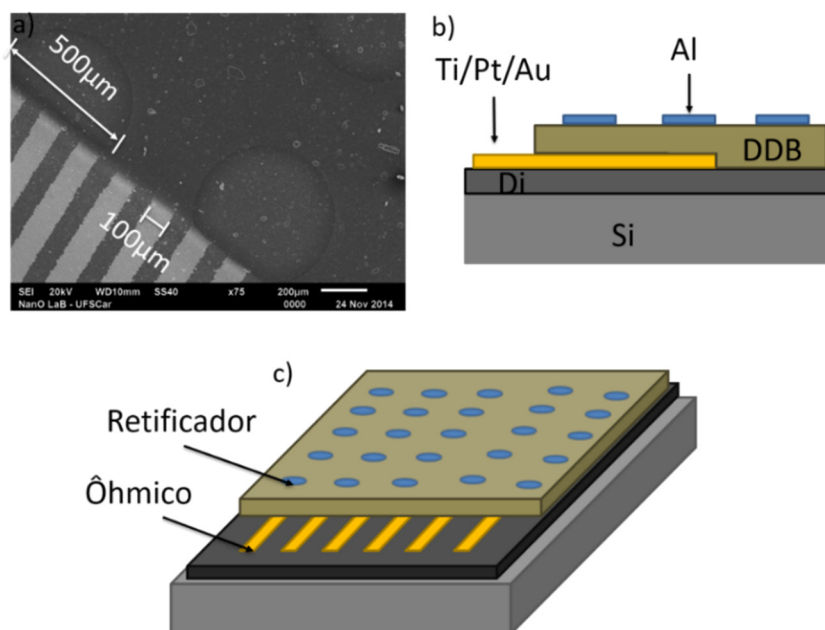


Figura 4.10 – a) Micrografia de um diodo Schottky vertical com a dimensão dos eletrodos; b) corte transversal indicando a composição das camadas do filme de diamante não dopado e do diamante com dopagem de 500 ppm; e c) identificação dos contatos elétricos.

Para garantir um bom isolamento do filme de diamante em relação ao substrato de silício e uma boa base de crescimento para os filmes dopados, fabricamos sobre o substrato de silício uma primeira camada de diamante não dopado. Sobre esse filme definimos contatos ôhmicos nas composições e tratamento térmico estabelecidos para o transistor, com o formato de retângulos com largura de $100\ \mu\text{m}$, distância de $50\ \mu\text{m}$ e comprimento de $1000\ \mu\text{m}$. Escolhemos esse formato de contato para facilitar o acesso a esses eletrodos depois da fabricação da segunda camada de filme de diamante dopado (500 ppm). Repetimos todo o processo de preparação para o crescimento do filme. Durante o processo de crescimento dessa segunda camada de diamante dopado utilizamos uma máscara que preveniu o crescimento do filme em parte do substrato (deixando parte dos contatos ôhmicos expostos, Figura 4.10(b)).

Com o objetivo de analisar as características desse dispositivo realizamos medidas de corrente-tensão e da resistividade em função da temperatura. Na Figura 4.11, confirmamos que a geometria escolhida resulta em um diodo eficiente onde o fluxo de corrente dos portadores na polarização reversa (tensão positiva) é baixo e na polarização direta (tensão negativa) alcançamos valores maiores de corrente do que modelo anterior. Nesse caso ao aplicarmos a teoria da emissão termiônica também encontramos o valor de $1,3\ \text{eV}$ para a altura de barreira no contato Schottky que está em concordância com os resultados anteriores para dispositivos com O-diamante.

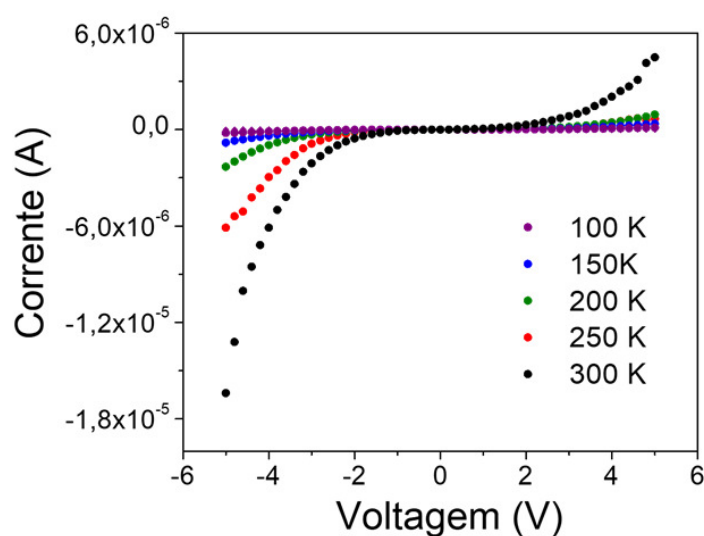


Figura 4.11 – Curvas de corrente-tensão para diferentes temperaturas.

As medidas de resistividade em função da temperatura (entre contatos ôhmicos) revelaram novamente que o mecanismo VRH é o que mais se ajusta as medidas experimentais em uma larga faixa de temperatura (50 a 300 K), como mostrado na Figura 4.12. Porém a diferença no ajuste e nos dados experimentais, nas temperaturas próxima a ambiente, pode indicar a ocorrência simultânea do mecanismo *hopping* VRH e ativação térmica nas temperaturas mais altas e de forma mais efetiva.

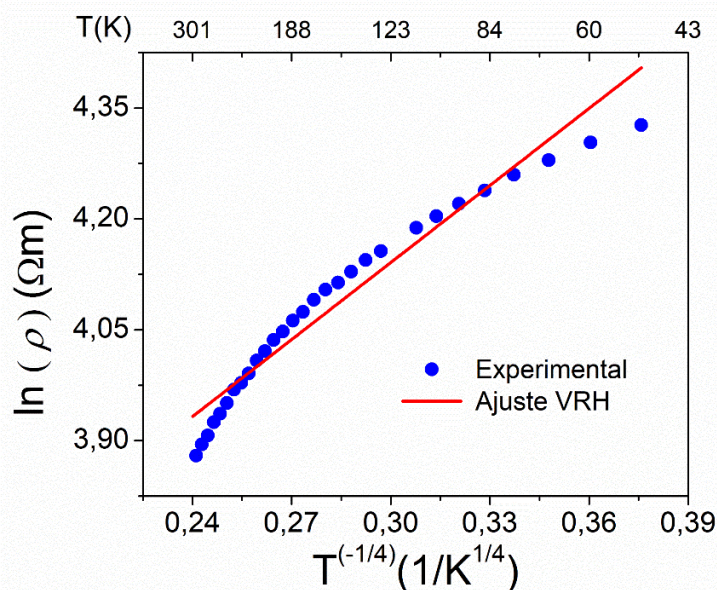


Figura 4.12: Ajuste teórico do mecanismo VRH em comparação com os dados experimentais da curva da resistividade em função da temperatura.

Em seguida, medidas de capacitância-tensão foram realizadas no diodo e a partir delas em diferentes temperaturas (Figura 4.13) determinamos, usando a equação (26), a concentração de dopantes média entre 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} . É interessante notar a forte diminuição no sinal da capacitância quando a temperatura é menor do que 167 K: esse comportamento não era esperado e é uma primeira evidência de que níveis profundos estão promovendo a localização de cargas. Em baixas temperaturas, os portadores capturados não têm energia suficiente para serem excitados, permanecendo presos, diminuindo o sinal da capacitância.

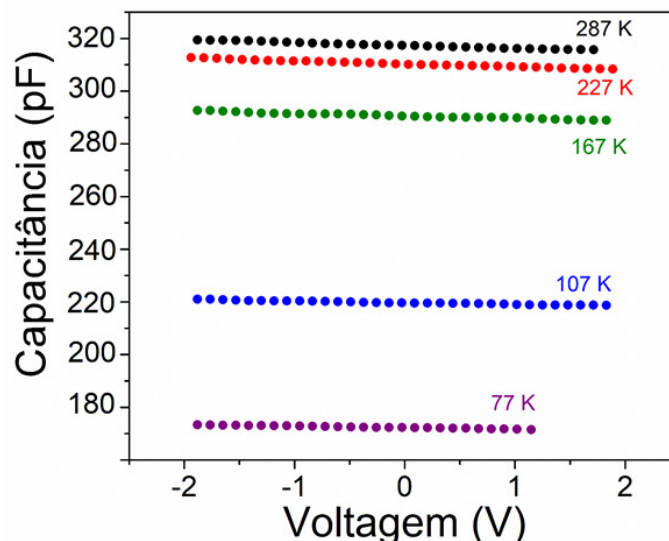


Figura 4.13 – Medidas da capacitância-tensão em diferentes temperaturas

Para investigar com mais detalhe esta hipótese, foram usadas medidas de capacitância e condutância com variação contínua de temperatura em diferentes frequências do sinal ac aplicado. Esta técnica permite o estudo das energias características de emissão de portadores pelos níveis profundos. As medidas de capacitância e condutância para várias frequências e temperaturas estão na Figura 4.14. Para essas medidas com variação de temperatura, as amostras foram polarizadas diretamente (tensão -1V) e imediatamente a temperatura foi abaixada (no escuro) garantindo o preenchimento dos níveis profundos. Na temperatura mais baixa, a polarização direta foi desligada e os dados capacitância/condutância foram tomados como função do aumento da temperatura (4 K/min).

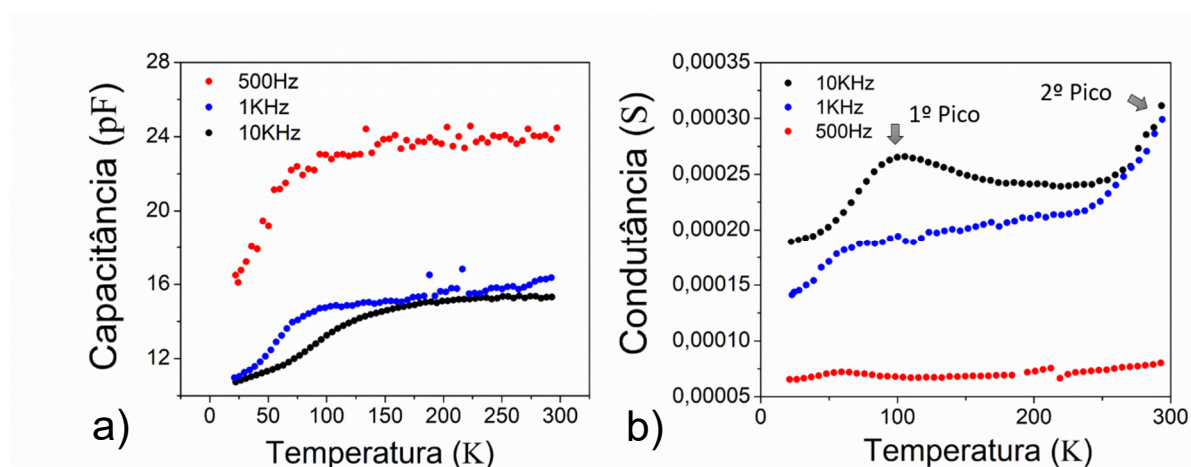


Figura 4.14 – Medidas Experimentais: a) capacitância-temperatura; b) condutância-temperatura para diferentes frequências.

Ambas, capacitância e condutância indicam características que podem ser associadas à presença de níveis profundos ativados com a temperatura. O surgimento de patamares (capacitância) e os picos (condutância) estão relacionados aos elétrons que são termicamente excitados e então, podem contribuir para o sinal da medida. De forma geral, estes experimentos como função da temperatura permitem determinar as taxas de emissão dos estados localizados como função de uma rampa de temperatura para uma dada voltagem reversa fixa e para um dado estado de ocupação dos níveis profundos. Da relação entre a energia de ativação (E_a) e a temperatura, apresentada na seção 2.6 (equação 24), resultou em energias de ativação na faixa de 20-50 meV que devem estar relacionados aos picos indicados na Figura 4.14. Porém podemos observar a formação de um segundo pico para temperaturas e frequências mais altas.

Há uma forte dependência das curvas com a frequência do sinal ac, (Figura 4.14 (a) e (b)). Particularmente, o sinal da condutância aumenta aproximadamente 5 vezes no intervalo das frequências usadas neste experimento. Este é um sinal de que a condutância observada é relativa à presença de eventos de transporte fora do equilíbrio, que pode ser o resultado do fluxo dos buracos deixando os *traps*.

A dependência com a frequência dos sinais de capacitância/condutância permite uma forma adicional para a determinação da energia de ativação através de um modo alternativo e já bem conhecido: o gráfico de Arrhenius (Figura 4.15).

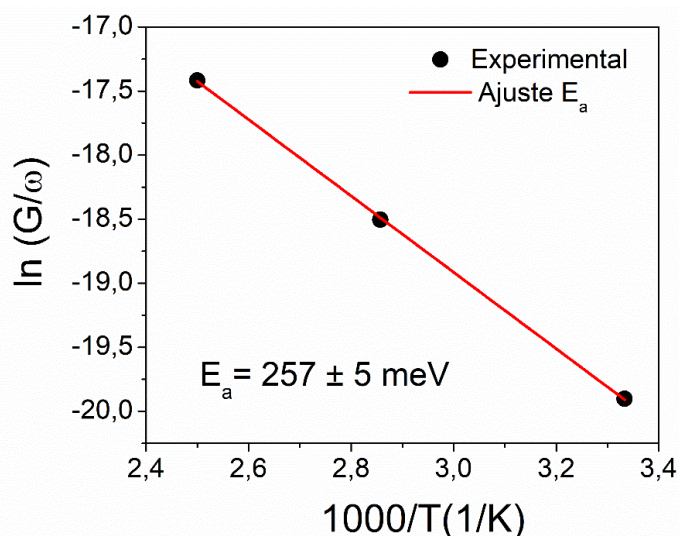


Figura 4.15 – Curva de Arrhenius para diferentes temperaturas e determinação da energia de ativação de portadores.

De maneira geral, picos na condutância e patamares na capacitância são observados em temperaturas nas quais a frequência do sinal de medida coincide com o máximo da probabilidade de emissão de portadores pelos níveis profundos (e_p). A condição [72, 73] de ressonância na qual um portador preso é excitado dos estados localizados pode ser escrita como

$$\frac{\omega}{T} = e_p = N_v \sigma v \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) = \omega_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (28)$$

onde N_v é o número de estados na banda de valência, v é a velocidade dos portadores e σ seção de choque, que resultam em uma constante ω_0 . Para essa equação, $\omega = 2\pi f$ (onde f é a frequência do sinal ac), E_a é a energia de ativação e os outros símbolos têm seus significados usuais. Ajustando a equação às curvas experimentais, encontramos o valor $E_a = 257 \pm 5$ meV.

Os resultados das medidas de resistividade em função da temperatura foram mostrados na Figura 4.14 e apresentam regiões com comportamentos distintos. O mecanismo VRH normalmente ocorre apenas em regiões de baixas temperaturas (abaixo da temperatura ambiente), onde a energia térmica é insuficiente para excitar os portadores de carga através do *gap* de Coulomb (entre estados próximos). Portanto a condução pelo mecanismo *hopping* ocorre em uma pequena região ($k_b T$) na vizinhança do nível de Fermi onde a densidade de estados permanece quase constante. Essa condição pode ser alcançada quando os estados de energia estão uniformemente distribuídos. Com isso, podemos atribuir os picos das medidas de condutância em função temperatura a esse mecanismo que resultou em baixos valores de energias de ativação. Para a região de temperaturas altas ($T > 160$ K) foi possível encontrar um nível com energia de ativação igual a 257 meV, que pode caracterizar a transição do mecanismo VRH para um comportamento termicamente ativado.

Esse comportamento acontece para medidas de resistividade, quando a energia térmica é suficientemente alta para despovoar os níveis profundos. De forma geral, foram encontrados níveis de energia diferentes, associados à diferentes concentrações de dopantes, mostrando que há uma relação importante e sensível entre dopagem e o tipo/número de estados localizados que

podem ser criados. Deve-se destacar aqui que apesar dos filmes de diamante que foram usados terem a mesma dopagem nominal (em ppm) variações não desejadas das concentrações podem ocorrer devido ao sistema de dopagem, não ao processo de dopagem em si: amostras dopadas em diferentes níveis são crescidas em um mesmo reator e há dificuldade de se garantir os valores reais de dopagem em diferentes amostras.

4.2.3 Transistor de Efeito de Campo

Definidas as propriedades e parâmetros dos filmes de diamante através dos dispositivos e experimentos anteriores, buscamos construir um dispositivo com aplicações tecnológicas importantes. Estudamos diferentes configurações procurando obter a melhor geometria para a realização das medidas com as técnicas possíveis em nosso laboratório. Para garantir um bom isolamento do filme de diamante em relação ao substrato de silício e uma boa base de crescimento para os filmes dopados, fabricamos sobre o substrato de silício uma primeira camada de diamante não dopado.

O filme de diamante não dopado é caracterizado como um bom isolante [81]. Repetimos todo o processo de preparação para o crescimento de uma segunda camada de filme de diamante dopado (500 ppm). E após a limpeza da superfície do segundo filme por plasma, depositamos contatos de Titânio/Platina/Ouro (20/40/80 nm) e em seguida, o sistema foi tratado em atmosfera inerte de Hélio/Hidrogênio por 30 minutos em 600 °C. No caso do transistor desenvolvido, a região do canal (p) é contatada diretamente por contatos ôhmicos descritos acima caracterizados por 50 μm de espessura e uma distância de 25 μm entre eles. Escolhemos esse formato de contato para facilitar o acesso a esses eletrodos depois da fabricação da camada de óxido, fundamental para o funcionamento do transistor (MOSFET).

Em seguida, usando evaporação por electron-beam, foram depositados 200 nm de SiO_2 em pressão de 10^{-2} mbar (para garantir a estequiometria). Finalmente, foram definidos contatos de alumínio (100 nm) sobre a camada de óxido através de máscara de sombra que também protegeu uma parte da região dos contatos ôhmicos, que ficaram livres da camada de óxido e alumínio. Esses

contatos com características Schottky sobre um material isolante são conhecidos como porta (*gate*) e permitem a aplicação de uma tensão externa no dispositivo. Os contatos ôhmicos funcionam como a fonte e o dreno na configuração usual do transistor. Toda a geometria dos contatos e do transistor estão representadas na Figura 4.16.

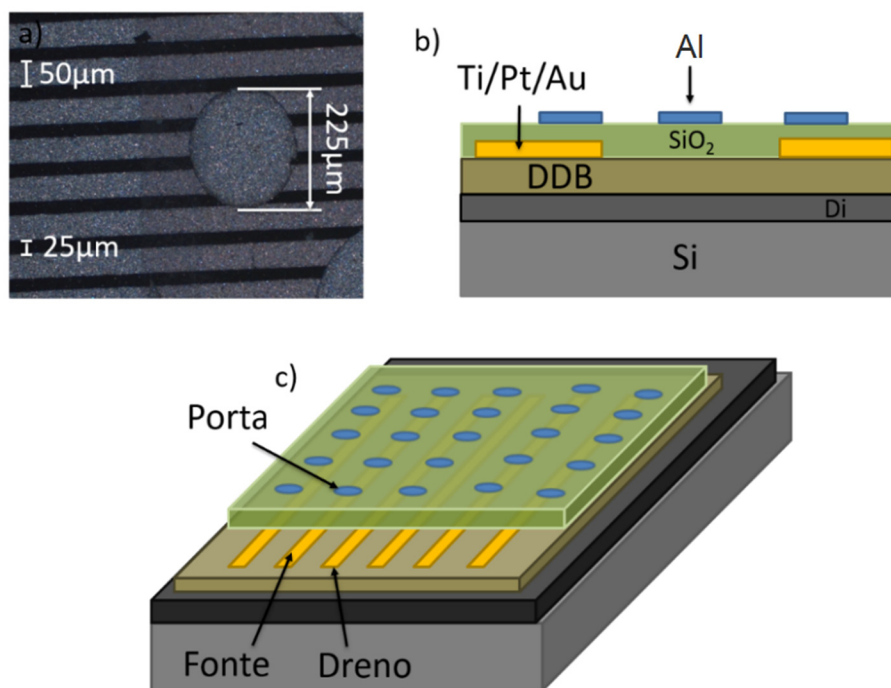


Figura 4.16 – a) Imagem óptica dos contatos do transistor; b) esquema em corte transversal indicando os componentes do transistor, incluindo as camadas de diamante não dopado e do filme DDB com dopagem de 500 ppm; e c) identificação dos contatos elétricos em um esquema do transistor visto por cima.

É importante destacar aqui que, embora usada, esta não é a configuração ótima para o desenvolvimento do transistor por dois motivos: (1) a camada de óxido de silício não tem as propriedades excelentes exibidas pelo diamante (como dureza, resistência à tratamentos térmicos em altas temperatura, alta condutividade térmica) o que torna o dispositivo não adequado à aplicações onde as qualidades pelas quais o diamante se diferencia dos demais semicondutores, sejam exigidas; (2) a deposição da camada de óxido usando um processo físico como a evaporação em alto-vácuo invariavelmente produz um sistema não estequiométrico permitindo o acúmulo de cargas e conseqüentemente, as propriedades isolantes do filme não podem ser garantidas (em nosso caso,

alguns experimentos mostraram que a resistência do SiO_2 depositado cai de $100 \text{ G}\Omega$ para $10 \text{ M}\Omega$ quando a tensão passa de 50 V).

Independentemente destes problemas, a construção do transistor foi desenvolvida com o objetivo de investigar o diamante dopado tipo p como elemento ativo do canal. As medidas da corrente (I_{DS}) para os contatos, Dreno (D) e Fonte (S) em função da voltagem aplicada na porta (V_{P}) permitiram caracterizar o dispositivo construído como realmente um transistor de efeito de campo. Os resultados podem ser observados na Figura 4.17, percebe-se claramente que o dispositivo permite o controle da corrente no canal (I_{DS}) em função da voltagem de porta (V_{P}). Uma observação mais atenta também revela que o dispositivo apresenta uma fuga considerável de corrente pois as curvas para diferentes voltagens de porta estão deslocadas no eixo x: esse efeito está diretamente ligado à atuação do isolante de porta, o SiO_2 . Acreditamos que o isolante de porta seja na verdade SiO_x ($1 < x < 2$) devido à presença de oxigênio residual na câmara de evaporação

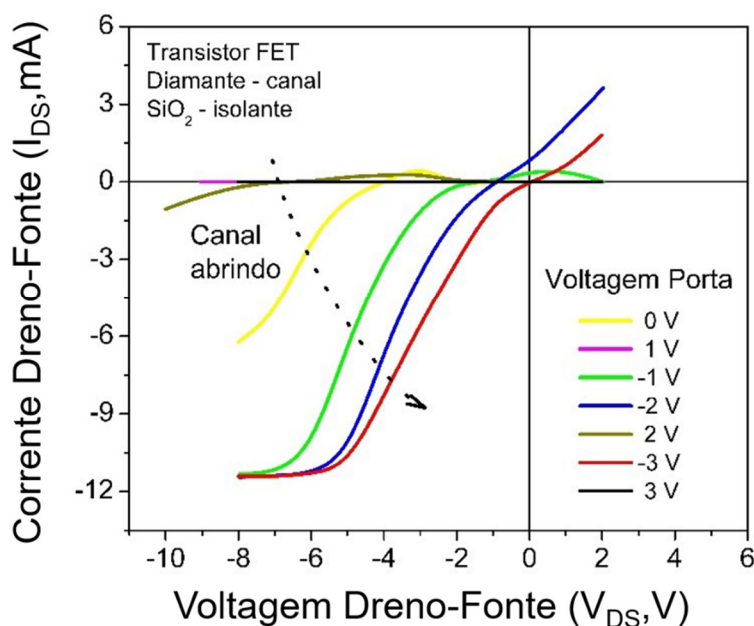


Figura 4.17 – Curvas de corrente-tensão em um dispositivo FET de canal p.

O dispositivo funciona da mesma maneira que um MOSFET de canal n, descrito na seção 2.7, porém apresentando valores de V_{P} negativos, que permitem a abertura do canal p até a formação de uma região de saturação a

partir de uma determinada tensão (tensão limiar V_t) que também é negativa. Uma idéia futura para construção de um dispositivo transistor com as mesmas configurações é substituir o isolante entre o diamante dopado e contato porta por uma camada de diamante não dopado. Os problemas dessa geometria são: o crescimento de camadas não dopadas e finas é algo complicado em reatores que são usados normalmente para sistemas dopados; uma vez depositada a camada isolante há a necessidade de definição dos contatos ôhmicos diretamente na camada condutora de diamante que está “protegida” pela camada isolante. Faz-se necessário um processo de *etching* para se ter acesso ao diamante dopado. O processo usual de *etching* químico não é eficaz para o diamante sendo aplicável apenas o *etching* reativo. A saída que estamos desenvolvendo é o uso de máscaras durante o crescimento para a produção do dispositivo completo ainda no reator.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

Resumindo os principais resultados deste trabalho, podemos destacar o estabelecimento de uma rota de crescimento dos filmes de diamante eficiente e reproduzível, sendo possível desenvolver dispositivos com até duas camadas de diamante. A fabricação de contatos metálicos também foi estudada e os processos de limpeza por plasma das superfícies, em contatos de alta qualidade. Esses contatos permitiram a observação das características do diamante semicondutor e identificar mecanismos de transporte presentes nos dispositivos.

Outro objetivo atingido foi a determinação das características das interfaces metal-diamante e estudos iniciais dos estados de carga na interface e sua relação com o ambiente. Este ponto é desafiador pois apresenta várias vertentes na literatura pouco exploradas. Como contribuição original, foram obtidas as alturas de barreiras em diferentes condições superficiais. Calculamos o valor de altura de barreira Schottky igual 0,5 eV para uma amostra com terminações em hidrogênio e realizamos as mesmas medidas após a limpeza a plasma na mesma amostra e encontramos o valor de barreira igual a 1,3 eV. Após o tratamento da superfície a amostra apresentou comportamento das medidas de corrente e capacitância igual ao esperado para amostras com terminações em oxigênio, comprovando a eficiência da limpeza a plasma.

Também demonstramos que as medidas de capacitância-tensão fornecem um perfil de dopagem das amostras, fundamental para um *feedback* no processo de dopagem. Apesar de ser conhecido na literatura pela sua versatilidade, o perfil C-V é pouco explorado em diodos de diamante tendo-se em vista os problemas de superfície. Os valores encontrados da densidade de aceitadores na faixa 10^{18} - 10^{19} e 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} permitiram também obter as energias de ativação das amostras 185 meV e 100 meV respectivamente, e

esses valores estão em concordância para o mesmo nível de dopagem descritos em outros artigos.

Através dos bons resultados dos contatos na configuração diodo, modificamos a geometria do dispositivo, buscando eletrodos mais estáveis e que resultaram em valores altos de corrente do diodo na polarização direta. Buscando compreender melhor os mecanismos de espalhamento dos portadores nos filmes de diamante, utilizamos a espectroscopia de capacitância que revelou a presença de estados de interface, que funcionam como armadilhas para os portadores. O nível encontrado tem energia de ativação igual a 257 meV. Uma possível origem desses níveis de energia são os átomos de boro na rede cristalina do diamante.

Como resultado dos tópicos acima, foi possível a construção e caracterização de um dispositivo prático: um transistor de efeito de campo que apresentou características interessantes em termos de corrente final em canal aberto. A corrente apresentou valores da ordem de 10 mA na polarização direta, porém também observamos corrente de fuga para valores da voltagem no contato porta acima de -1V. Os procedimentos de limpeza e fabricação de contatos elétricos de qualidade foram decisivos para a fabricação do transistor. Os resultados aqui explorados, serão certamente amadurecidos permitindo avanços mais significativos. Embora tenhamos uma coleção razoável de dados somente agora estamos construindo uma visão mais ampla dos processos que governam o transporte nos filmes de diamante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The Structure of the Diamond. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 89, n. 610, p. 277–291, 1913.
- [2] BUNDY, F. P. et al. Man-Made diamonds. **Nature**, 1955.
- [3] W. G. EVERSOLE, **U.S. Patent**, n. 3,030,187; n.3,030,188, 1962.
- [4] DERJAGUIN, B. V. et al. Filamentary diamond crystals. **Journal of Crystal Growth**, 1968.
- [5] DERJAGUIN, B. V. AND FEDOSEEV, D. B., The Synthesis of Diamond at Low Pressure, **Scientific American**, v. 233, n. 5 , p. 102-109, 1975.
- [6] ANGUS, J. C., WILD, H.A., STANKO, W.S., Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 39, p. 2915-2922, 1968.
- [7] SPITSYN, B.V., L.L. BOUILOV, L.L., Diamond and diamond-like materials synthesis. **MRS Society Extended Abstract.**, p 3-14, 1988.
- [8] DERJAGUIN, B.V., FEDOSSEV, D.B, The growth of diamond and graphite from the gas phase. **Surface and Coatings Technology**, v. 38, p. 131-248, 1989.
- [9] FEDOSSEV, D.B., DERJAGUIN, B.V., VARASAVSKAJA, I.G., The crystallization of diamond. **Surface and Coatings Technology**, v. 38, p 1-122, 1989.
- [10] MATSUMOTO, S. et al. Vapor deposition of diamond particles from Methane. **Japanese Journal of Applied Physics**, 1982.
- [11] KAMO, M., SATO, Y., MATSUMOTO, S., SETAKA, N. Diamond synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma. **Journal of Crystal Growth**, 1983.
- [12] MATSUMOTO, S. Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge. **Journal of Materials Science Letters**, 1985.
- [13] PIERSON, O.H., **Handbook of chemical vapor deposition principles, technology, and applications**. Noyes, Park Ridge, 1992.
- [14] Liu, X. *et al.* Synthesis and Characterization of New BCN Diamond under High Pressure and High Temperature Conditions. **Crystal Growth & Design**, vol. 11, p. 1006–1014, 2011.

- [15] AVERILL, Bruce e ELDREDGE, Patricia. **Four Allotropes of Carbon**. Disponível em: <<https://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s16-05-correlation-between-bonding-and.html>> Acesso em: 12 jun. 2016.
- [16] ANGUS, J.C., Manufacture of synthetic diamonds. **U.S. Patent** 3630677, 1971.
- [17] FUJIMORI, N., IMAI, T., Characterization of conducting diamond films. **Vacuum**, v. 36, p. 99-102, 1986.
- [18] KOIZUMI, S. et al. Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films. **Applied Physics Letters**, 1997.
- [19] KATO, H.; YAMASAKI, S.; OKUSHI, H. N -type doping of (001)-oriented single-crystalline diamond by phosphorus. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 22, p. 1–3, 2005.
- [20] BARANAUSKAS, V.; LI B. B.; PETERLEVITZ, A. C.; TOSIN, M. C.; DURRANT, S. F. Structure and properties of diamond films deposited on porous silicon. **Thin Solid Films**, v. 355-356, p. 233-238, 1999.
- [21] SOUZA, F. A.; AZEVEDO, A. F.; GILES, C.; SAITO, E.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. The effect of boron doping level on the morphology and structure of ultra/nanocrystalline diamond films. **Chemical Vapor Deposition**, v. 18, n. 4-6, p. 159-165, 2012.
- [22] FARRER, R. G., On the substitutional nitrogen donor in diamond. **Solid State Communications**, v. 7, p. 685-688, 1969.
- [23] WOTHERSPOON A., STEEDS J., CATMULL B., BUTLER J., Photoluminescence and positron annihilation measurements of nitrogen doped CVD diamond. **Diamond and Related Materials**, v.12, p. 652-657, 2003.
- [24] FU, K. M. C. et al. Coupling of nitrogen-vacancy centers in diamond to a GaP waveguide. **Applied Physics Letters**, 2008.
- [25] BARCLAY, P. E. et al. Chip-based microcavities coupled to nitrogen-vacancy centers in single crystal diamond. **Applied Physics Letters**, 2009
- [26] WILLIAMS, O. A. et al. Black diamond: A new material for active electronic devices. **Diamond and Related Materials**, 2002.
- [27] GONON, P. et al. Characterization of heavily B-doped polycrystalline diamond films using Raman spectroscopy and electron spin resonance. **Journal of Applied Physics**, 1995.

- [28] WANG, Y. et al. Micro-Raman scattering and photoluminescence study of boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, 2000.
- [29] Kawarada, H. *et al.* C-H surface diamond field effect transistors for high temperature (400 °C) and high voltage (500 V) operation. **Applied Physics Letters**, vol.105, p. 013510, 2014.
- [30] Liu, J. *et al.* Electrical properties of atomic layer deposited HfO₂/Al₂O₃ multilayer on diamond. **Diamond and Related Materials**, vol. 54, p. 55–58, 2015.
- [31] Kasu, M., Hirama, K., Harada, K. & Oishi, T. Study on capacitance-voltage characteristics of diamond field-effect transistors with NO₂ hole doping and Al₂O₃ gate insulator layer. **Japanese Journal of Applied Physics**, vol. 55, 2016.
- [32] Crawford, K. G. *et al.* Enhanced surface transfer doping of diamond by V₂O₅ with improved thermal stability. **Applied Physics Letters**, vol. 108, p.1–5, 2016.
- [33] Matsumoto, T. *et al.* Inversion channel diamond metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with normally off characteristics. **Scientific Reports**, vol. 6, 2016.
- [34] UMEZAWA, H., MATSUMOTO, T. and SHIKATA, S. I., Diamond Metal–Semiconductor Field-Effect Transistor With Breakdown Voltage Over 1.5 kV, **IEEE Electron Device Letter**, vol. 35, p. 1112 , 2014.
- [35] SZE, M. S., **Physics of Semiconductors Devices**, Wiley, New York, 1981.
- [36] RHODERICK, E. H., **Metal Semiconductor Contacts**, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [37] REZENDE, S., **Materiais e dispositivos eletrônicos**, 2a Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [38] NEMANICH, R. J. et al. Negative electron affinity surfaces of aluminum nitride and diamond. **Diamond and Related Materials**, 1996.
- [39] DAVIDSON, J. L.; KANG, W. P.; WISITSORA-AT, A. Diamond field emission devices. **Diamond and Related Materials**, 2003.
- [40] KANG, W. P. et al., Diamond vacuum field emission devices. **Diamond and Related Materials**, v.13, p. 1944-1948, 2004.
- [41] CHIQUITO, A. J. et al. Temperature sensors based on synthetic diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 1652-1655, 2007.

- [42] LANDSTRASS, M. I., RAVI, K. V. Resistivity of Chemical Vapor-Deposited Diamond Films. **Applied Physics Letters**, 1989.
- [43] HIMPSEL, F. J. et al. Quantum photoyield of diamond(111) A stable negative-affinity emitter. **Physical Review B**, 1979.
- [44] PATE, B. B. The diamond surface: atomic and electronic structure. **Surface Science**, 1986.
- [45] CUI, J. B. et al. Electron affinity and band bending of single crystal diamond (111) surface. **Diamond and Related Materials**, 1999.
- [46] MAIER, F.; RISTEIN, J.; LEY, L. Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces. **Physical Review B**, 2001
- [47] RUTTER, M. J.; ROBERTSON, J. Ab initio calculation of electron affinities of diamond surfaces. **Physical Review B**, 1998
- [48] KIYOTA, H. et al. Electrical properties of Schottky barrier formed on as-grown and oxidized surface of homoepitaxially grown diamond (001) film. **Applied Physics Letters**, 1995.
- [49] TSUGAWA, K. et al. Schottky barrier heights, carrier density, and negative electron affinity of hydrogen-terminated diamond. **Physical Review B**, v. 81, n. 4, p. 45303, jan. 2010.
- [50] BARDEEN, J; Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. **Physical Review**, v. 10, n. 10, p.717-727, 1947.
- [51] R. Berman, The Properties and Growth of Diamond, G. Davies, **Institute of Electrical Engineers**, London (1994);
- [52] NEVES, A. J., NAZARÉ, M.H., Properties, growth and applications of diamond. **Engineering Science and Education Journal**, London, 2001
- [53] MAMIN, R. F.; INUSHIMA, T. Conductivity in boron-doped diamond. **Physical Review B**, 2001.
- [54] CHIQUITO, A. J. et al. Activation energies in diamond films evaluated using admittance spectroscopy and resistivity measurements. **Journal of Applied Physics**, 2007.
- [55] FORTUNATO, W., CHIQUITO, A.J., GALZERANI J.C., MORO, J.R., A comparative study of p-type diamond films using Raman and transport measurements, **In Thin Solid Films**, v.476, p. 246-251, 2005
- [56] MOTT, N. F. **Metal-Insulator Transition**. 2. ed. [S.I.]: Taylor & Francis, 1990.
- [57] KAVEH, M. and MOTT, N. F.; Diffusion and logarithmic corrections to the conductivity of a disordered non-interacting 2D electron gas: power law localization, **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 14, p. 177, 1981.

- [58] Fonash, S.J., A reevaluation of the meaning of capacitance plots for Schottky-barrier-type diodes. **Journal of Applied Physics**, p.1966-1975, 1982
- [59] Kanick, J., **Handbook of conducting polymers**, Ed. T.A. Skotheim, Marcel Dekker, New York, USA, 1986.
- [60] STALLINGA, P., **Theory of electrical characterization of (organic) semiconductors**, Universidade do Algarve, Portugal, 2001
- [61] BUEHLER, M. G., PHILLIPS, W.E. , A study of the gold acceptor in a silicon p+n junction and an n-type MOS capacitor by thermally stimulated current and capacitance measurements, **In Solid-State Electronics**, v. 19, p. 777-784 , 1976.
- [62] STIEGLER, J. et al., Activation energy for diamond growth from the carbon–hydrogen gas system at low substrate temperatures. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n.2, p. 173-175, 1997.
- [63] METCALFE, A. et al, Development of high temperature, radiation hard detectors based on diamond. **In Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v.845, p. 128-131, 2017.
- [64] KERN, W., Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **RCA Review**, v. 31, p. 187-206, 1970.
- [65] CAMPOS, R. A., Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, 2013.
- [66] HARRIS, S. J.; WEINER, A. M.; PERRY, T. A. Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 17, p. 1605-1607, 1988.
- [67] MAY, P.W.; MANKELEVICH, YU. A. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v.101, p. 1-9, 2007.
- [68] HAYASHI, K., YAMANAKA, S., OKUSHI, H., KAJIMURA, K., Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by Hall measurements. **Applied Physics Letters**, v. 68, p. 376-378, 1996
- [69] ECHLIN, P. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 2. ed. New York: Plenum Press, p.466,1992.

- [70] JORGE, A. M., BOTTA, W. T., **Microscopia eletrônica de varedurra e sua utilização na resolução de problemas industriais**, São Carlos: ABM/UFSCar, 2003.
- [71] KITTEL, C., **Introduction to Solid State Physics**, New York: John Wiley & Sons Inc., 1953.
- [72] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 43-1104.
- [73] LAMBERTI, C., **Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures**. Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2008.
- [74] SOLIN, S. A.; RAMDAS, A. K. Raman spectrum of diamond. **Physical Review B**, v. 1, n. 4, p. 1687-1698, 1970.
- [75] CHIQUITO, A. J., AMORIM, C. A., BERENGUE, O. M., ARAUJO, L. S., BERNARDO, E. P., LEITE, E. R., Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices, **Journal of Physics: Condensed Matter** vol. 24, p. 225303, 2012.
- [76] HAYASHI, K. . C et al. Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films. **Journal of Applied Physics**, 1997.
- [77] TAKEUCHI, D. et al. Spatial uniformity of Schottky contacts between aluminum and hydrogenated homoepitaxial diamond films. **Applied Surface Science**, 2000.
- [78] LAGRANGE, J. P.; DENEUVILLE, A.; GHEERAERT, E. Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, 1998.
- [79] SUSSMANN, S. R., **CVD Diamond for Eletronic Devices and Sensors**, Wiley, London, 2009.
- [80] LIU, K. et al., Measurement of electrical activation energy in boron-doped diamond using the flatband capacitance method. **Journal of Applied Physics**, v. 83, p. 4202, 1988.
- [81] ZUBKOV, V. I. et al. Temperature admittance spectroscopy of boron doped chemical vapor deposition diamond. **Journal of Applied Physics**, 2015.

[82] GLOVER, G. H., The C-V characteristics of Schottky barriers on laboratory grown semiconducting diamonds, **In Solid-State Electronics**, v.16,9, p.973-978, 1973.

[83] VERHOEVEN, H., BOETTGER, E., FLÖTER, A., REIß, H., ZACHAI, R., Thermal resistance and electrical insulation of thin low-temperature-deposited diamond films, **Diamond and Related Materials**, v.6, 1997.
