

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**FILMES DE DIAMANTE NÃO-DOPADOS E DOPADOS: UM ESTUDO
SISTEMÁTICO USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN**

William Fortunato da Silva

Orientador: Prof. Dr. José Cláudio Galzerani

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Física.

São Carlos - SP

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S586fd

Silva, William Fortunato da.

Filmes de diamante não-dopados e dopados: um estudo sistemático usando espectroscopia Raman / William Fortunato da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2005.
215 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Física da matéria condensada. 2. Caracterização ótica. 3. Sólidos – propriedades óticas. 4. Deposição por vapor químico (CVD). 5. Raman, Espectroscopia de. 6. Semicondutores. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

Dedico este trabalho à minha amada Jane e família,
aos meus pais Isaias e Alice e aos meus irmãos,
Michel, Sônia, Laurem e família.

Agradecimentos

Ao meu orientador:

Prof. Dr. José Cláudio Galzerani, por toda a orientação, apoio, confiança, paciência e amizade.

Aos professores:

Prof. Dr. João Roberto Moro, pelas amostras fornecidas para a realização deste trabalho e pela colaboração em trabalhos publicados.

Prof. Dr. Adenilson José Chiquito, por todo apoio prestado, pela colaboração em trabalhos publicados e pela amizade.

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pisani, pelas várias discussões em física, descontrações em vários churrascos e pela amizade.

Profa Dra. Yara Galvão Gobato pela colaboração em trabalho apresentado em congresso e pela amizade.

Prof. Dr. César Constantino, João de Deus Freire e Sérgio Mergulhão (meus vizinhos de sala), pelo aprendizado, convivência, descontrações e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Semicondutores:

Francesco (Kiko), Tânia, Giovani, Chiquito, Edgar, Verônica, Miryan, Marco, Alexandre (Lanfredi), Ariano, Rômulo, Tatiana e Olívia, pela convivência, companheirismo e amizade, dentro e fora do laboratório.

Aos amigos da sala 23

Denilson, Marcelo, Lucas e Rita (por definição) pela convivência, companheirismo e amizade, dentro e fora da sala.

Aos demais amigos do Departamento:

Wellington, Yoshida e Patrícia, Daniela, Hélio, Rodrigo (Carioca), Cacheffo, Vivian, Sandra, Veríssimo, Cláudio, Márcia (a Má), Rogers, Michel, Pepe, César, Wagner Utiel, Gilberto e aos demais, pela convivência, companheirismo e amizade, dentro e fora do departamento.

Aos amigos de república

Alex, Cárita, Ribert, Eduardo, Silvano e Jeane, por toda convivência, em clima familiar, descontração e Amizade.

Aos velhos amigos:

Elias, Roseli, Carlos (Carlão) e Fabiana, Edson e Andréa, Fabiano, Flávia, José Maria (Vi ') e Maria Lúcia, Celso e Mariana, Rodrigo (Manão) e Márcia, Roberto e Érika, Sidney e Mara, Branício e Simone, Débora, Tamara, Destefani, Sílvio, Wilson Amaral, Wilson Rangel e Micheline, pela amizade e pelos grandes momentos vividos.

Agradecimentos especiais:

Aos Técnicos Administrativos Wilson, Alice, Neusa e Terezinha pelos serviços prestados e ao Gallo pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura. Ao mais novo amigo Eduardo (Geologia) pela colaboração em trabalhos apresentados e pelas amostras cedidas de diamante natural.

Finalmente as agências CAPES, CNPq e FAPESP pelo suporte técnico e apoio financeiro.

Resumo

Filmes de diamante crescidos por deposição de vapor químico (CVD) assistido por filamento quente (HFCVD) e plasma de microondas (MWCVD) foram investigados. Espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X foram utilizadas para realizar estudos sistemáticos sobre a qualidade cristalina e a pureza de fase dos filmes, como função da temperatura de deposição. Ambas as técnicas produziram filmes de pureza similarmente boa. No entanto, a técnica de MWCVD foi a que forneceu maior qualidade cristalina. Mudanças na forma da linha Raman foram atribuídas tanto ao confinamento do fônon quanto ao estresse residual. Medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas em um estudo detalhado sobre a origem dos defeitos nos filmes de diamante crescidos por MWCVD e HFCVD. Os resultados mostraram evidências de centros ópticos induzidos por diferentes impurezas. Os defeitos foram aprisionados pela incorporação de átomos de silício e de tungstênio, respectivamente, na rede do diamante dos filmes crescidos por MWCVD e HFCVD. Filmes de diamante dopados com boro também foram estudados, usando medidas Raman e de transporte. A incorporação do boro induz desordem na rede do diamante, causando a aparecimento de banda Raman em $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$, e provoca efeito na linha Raman do diamante que pôde ser atribuído a uma interferência tipo-Fano. Medidas da resistividade em função da concentração de boro - em associação com os espectros Raman - e de transporte dependente da temperatura também foram realizadas. Os resultados mostraram que o mecanismo “hopping” de alcance variável (VRH) domina o transporte nesses filmes.

Abstract

Diamond films grown by both hot filament (HFCVD) and microwave-plasma (MWCVD) assisted chemical vapor deposition were investigated. Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction were employed in order to perform systematic studies about the crystalline quality and the phase purity of the films, as a function of the deposition temperature. It was found that both techniques produced diamond films of similarly good purity; however, the MWCVD produced films of higher crystalline quality. Changes in the shape of the Raman line were found to be due to both phonon confinement and residual stress. Photoluminescence (PL) measurements were employed in a detailed study of the origin of defects in the diamond films grown by MWCVD and HFCVD. The results showed evidence of optical centers induced by different impurities. The defects were captured by silicon and tungsten atoms incorporated, respectively, in the diamond lattice of films grown by MWCVD and HFCVD. Boron-doped diamond films were also studied using Raman and transport measurements. Boron incorporation induces disorder in the diamond structure, causes the appearance of a band observed at $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$ and provokes an effect in the Raman line of diamond that could be attributed to the Fano type interference. Resistivity as a function of the boron concentration - in association with the Raman spectra - and temperature dependent transport measurements were employed. The results showed that the variable range hopping mechanism (VRH) dominates the transport in these doped diamond films.

Sumário

1	Introdução	1
2	Espectroscopia Raman	4
2.1	Introdução histórica	4
2.2	A Natureza Física da Espectroscopia Raman	5
2.3	Descrição Clássica	7
2.4	Descrição Quântica	9
2.5	As Leis de Conservação	12
2.6	O Tensor Raman	13
2.7	Regras de Seleção	14
2.8	Potencialidades da Espectroscopia Raman na caracterização de materiais	15
3	Materiais Semicondutores	19
3.1	Definição	19
3.2	Estruturas do tipo diamante e blenda de zinco	19
3.3	Materiais polares e não-polares e suas curvas de dispersão	22
4	Filmes de Diamante	24
4.1	O Diamante como um Novo Material para a Indústria Moderna	24
4.2	Deposição de vapor químico (CVD)	25
4.3	A química do crescimento de diamante CVD	27
4.4	A estrutura cristalina do diamante e do grafite	29

4.5	Curvas de dispersão do Diamante e do Grafite	31
5	Espalhamento Raman em Estruturas de Carbono	33
5.1	Espectrômetro, fonte de luz e sistema de refrigeração	33
5.2	Espalhamento Raman por Fônons	38
5.3	Espectro Raman de Carbonos	41
5.3.1	Diamante	42
5.3.2	Grafite	44
5.3.3	Carbono amorfo	44
6	Qualidade Cristalina e Pureza de Fase: um estudo comparativo entre filmes de diamante não-dopados, crescidos por duas técnicas CVD diferentes	47
6.1	Introdução	47
6.2	Experimento	49
6.3	Resultados e discussões	50
6.3.1	Filamento quente	50
6.3.2	Microondas	56
6.3.3	Comparação entre os filmes crescidos por HFCVD e MWCVD	60
6.3.4	Modelo de confinamento do fônon	63
6.3.5	Influência do estresse nos filmes de diamante	67
6.4	Conclusão	69
7	A Origem dos Defeitos em Filmes de Diamante CVD	71
7.1	Introdução	71
7.2	Experimento	72
7.3	Bandas de Luminescência	72
7.4	Resultados e Discussões	74
7.5	Conclusão	80

8 Filmes de Diamante Dopados com Boro (tipo-p): um estudo comparativo usando medidas Raman e de transporte	81
8.1 Introdução	81
8.2 Detalhes Experimentais	83
8.3 Resultados e Discussões	84
8.3.1 Medidas Raman das amostras dopadas com boro	84
8.3.2 Medidas de transporte das amostras dopadas com boro	88
8.4 Conclusão	91
9 Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras	92
A Ordem de Magnitude dos Vetores de Onda	95
Bibliografia	98

Lista de Figuras

2-1	Espalhamento Rayleigh e Raman por uma amostra.	5
2-2	Modelo idealizado para o efeito Raman.	6
2-3	Mudança de estado. Espalhamento Stokes e anti-Stokes.	10
2-4	Cinemática do espalhamento inelástico de luz.	13
2-5	Espectro Raman de um material microcristalino hipotético.	16
3-1	Estruturas do cristal diamante e blenda de zinco.	21
3-2	Primeira zona de Brillouin da rede fcc.	21
3-3	Curvas de dispersão dos fônons do GaAs e do Si.	23
4-1	Aparato experimental dos dois métodos CVD mais comuns usados para crescer filmes de diamante.	26
4-2	Esquema dos processos químicos e físicos durante o crescimento de filmes de diamante CVD.	28
4-3	A estrutura do diamante.	30
4-4	A estrutura do grafite.	31
4-5	Curvas de dispersão do fônons do diamante.	32
4-6	Curvas de dispersão do fônons do grafite.	32
5-1	Diagrama óptico do espectrômetro (sistema T6400).	35
5-2	Equipamentos utilizados no laboratório.	36
5-3	Sistema de aquisição de dados.	37
5-4	Fonte de luz para a espectroscopia Raman.	37

5-5	Sistema de refrigeração onde a amostra é mantida em baixa temperatura.	38
5-6	Relação de dispersão e a forma de linha de um cristal perfeito.	39
5-7	Relação de dispersão e a forma da linha de um cristal imperfeito.	40
5-8	Ajuste de curva (Peak Fit) de um espectro Raman de uma gema de diamante natural (pedra de diamante de alta pureza).	42
5-9	Espectro Raman de uma gema de diamante natural.	43
5-10	Espectro Raman de grafites cristalinos.	45
5-11	Espectro Raman de vários carbonos amorfos.	46
6-1	Morfologia da superfície dos filmes de diamante crescidos por filamento- quente.	51
6-2	Espectros de difração de raios-X dos filmes de diamantes crescidos por HFCVD.	52
6-3	Espectros macro- e micro-Raman das amostras não-dopadas, crescidas por HFCVD.	53
6-4	Pureza de fase e cristalinidade em função da temperatura de deposição. .	55
6-5	Morfologia da superfície dos filmes de diamante crescidos por MWCVD. .	57
6-6	Espectros de difração de raios-X dos filmes de diamantes crescidos por MWCVD.	58
6-7	Espectros macro- e micro-Raman das amostras não-dopadas, crescidas MWCVD.	59
6-8	Evidência, nos espectros Raman, para a formação de SiC nos filmes de diamante.	61
6-9	Espectros Raman de três grãos diferentes crescidos por HFCVD.	65
6-10	Formas das linhas Raman das partículas de diamante com tamanhos de 98, 88 and 75 Å.	66
6-11	Imagem MEV e espectros micro-Raman de um grão defeituoso.	68
7-1	PL do filme crescido por HFCVD e a sua dependência com a temperatura.	76

7-2	PL do filme crescido por MWCVD e a sua dependência com a temperatura.	76
7-3	PL obtidos em 8K usando ambas as linhas 514.5 e 488 nm de um laser de argônio.	77
8-1	Espectros Raman dos filmes de diamantes dopados com boro.	86
8-2	Espectro Raman ressonante do filme de diamante mais dopado.	87
8-3	Concentração de buracos das amostras dopadas (C à J) usando o efeito Hall em 300 K.	89
8-4	Dependência da temperatura da resistividade das amostras C, E, H e J.	90

Lista de Tabelas

6.1	Cálculo do estresse em um único grão de um filme de diamante crescido por HFCVD. Os números 1, 2 e 3 correspondem as três diferentes regiões escolhidas sobre o mesmo grão.	69
8.1	Parâmetros de crescimento dos filmes dopados com boro. A tabela mostra, respectivamente, as nomenclaturas das amostras, as concentrações nominais de boro (em ppm - partes por milhão), as soluções de óxido de boro (em gramas), as soluções de metanol (em ml) e os fluxos de hidrogênio (em sccm - standard cubic centimeters per minute).	83

Capítulo 1

Introdução

Graças ao desenvolvimento de equipamentos altamente sofisticados - tais como, fontes de lasers, monocromadores, fotodetectores, dentre outros - a espectroscopia Raman tem sido uma das principais áreas de pesquisa em física da matéria condensada. Esta técnica envolve a iluminação de uma amostra com uma luz monocromática e o uso de um espectrômetro para examinar a luz espalhada por ela. Devido a sua forma direta, não-destrutiva e sem a necessidade de preparação da amostra, a espectroscopia Raman mostra ser uma poderosa ferramenta na identificação e estudos de propriedades de sólidos, líquidos ou gases. Atualmente, por exemplo, está bem estabelecido que o espectro Raman de semicondutores micro cristalinos é uma forma rápida para medir, quantitativamente, a tensão (estresse), a micro cristalinidade e a homogeneidade.

Este trabalho destina-se ao estudo de filmes de diamante não-dopados e dopados, crescidos por deposição de vapor químico (CVD - do inglês "Chemical Vapor Deposition"). Duas séries de amostras não-dopadas foram examinadas com a finalidade de investigar, de forma sistemática e comparativa, a qualidade dos filmes em termos de sua cristalinidade (estrutura cristalina do carbono formada por ligações sp^3) e pureza de fase (máxima redução da banda não-diamante, a qual contém tanto as diferentes fases do carbono, formadas por ligações sp^2 ou sp^3 , quanto outras possíveis impurezas). Cada série foi crescida por um dos dois métodos CVD mais comuns: filamento quente

(HFCVD) e plasma de microondas (MWCVD). Em ambas as séries, as amostras foram crescidas em diferentes temperaturas de deposição. Foi examinada, também, uma série de amostras dopadas com boro, crescidas por HFCVD. O estudo foi realizado utilizando, principalmente, a espectroscopia Raman nas investigações da estrutura e ligações atômicas dos filmes de diamante. Espectros Raman distintamente diferentes são associados com diamante ou grafite cristalino, carbono tetraédrico rico em hidrogênio (t-C) [mais comumente conhecido como carbono tipo-diamante (DLC) em filmes de diamante], inclusões tipo grafite e outras várias formas de carbonos amorfos. Confirmaremos, neste trabalho, a versatilidade da espectroscopia Raman como uma ferramenta diagnóstica para se estudar a qualidade dos filmes de diamante. Embora a ênfase a ser dada neste trabalho esteja na espectroscopia Raman, medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de difração de raios-X, de fotoluminescência e medidas elétricas também serão abordadas como técnicas complementares no estudo dos filmes de diamante. As propriedades físicas (isto é, mecânica, óptica, transporte, etc.) de um filme são amplamente dependentes de suas microestruturas, as quais são determinadas pelas fases iniciais de nucleação, crescimento e a junção de grãos e defeitos. Para um controle satisfatório da funcionalidade e confiabilidade de um filme de diamante, o papel desempenhado pela microestrutura sobre vários fenômenos físicos ainda requer uma profunda percepção e um conhecimento básico mais amplo.

Para uma compreensão mais organizada do texto, os capítulos seguem da seguinte forma: O capítulo-2 trata da natureza física e da teoria da espectroscopia Raman. No capítulo-3 discorremos sobre as características básicas de um semicondutor, das estruturas tipo diamante e blenda de zinco e das diferenças entre as relações de dispersão dos semicondutores polares e não-polares. O capítulo-4 trata dos métodos de deposição, do processo químico e aplicações dos filmes finos de diamante crescidos por CVD. No capítulo-5 mostramos detalhes do procedimento experimental e introduzimos algumas referências da espectroscopia Raman em estruturas de carbono. O capítulo-6 trata do estudo sistemático e comparativo entre a qualidade cristalina e a pureza de fase dos

filmes não-dopados e as principais conclusões a que chegamos. O capítulo-7 destina-se à discussão da origem de defeitos encontrados nos filmes de diamante investigados neste trabalho. O capítulo-8 trata dos filmes dopados com boro, onde um estudo comparativo entre medidas Raman e de transporte foram realizadas. No capítulo-9 apresentamos as conclusões gerais e as perspectivas futuras . Finalmente, o apêndice A trata da comparação entre a ordem de magnitude dos vetores de onda da luz incidente (\vec{k}_i) e espalhada (\vec{k}_s) em relação a um vetor de onda \mathbf{q} da extensão da zona de Brillouin.

Capítulo 2

Espectroscopia Raman

2.1 Introdução histórica

O fenômeno do espalhamento inelástico de luz foi tratado teoricamente por A. Smekal em 1923. Em 1928, o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, com a colaboração de K. S. Krishnam, observou este fenômeno pela primeira vez, em líquidos. Ele descobriu que quando a luz é espalhada de um material, alguma parte desta luz espalhada muda em comprimento de onda. A descoberta foi então chamada de efeito Smekal-Raman. Em 1930 Raman recebeu o prêmio Nobel pela descoberta. Mais tarde, o processo de espalhamento com mudança de comprimento de onda foi nomeado efeito Raman e a luz com mudança de frequência como a radiação Raman. A radiação espalhada sem mudança na frequência já era conhecida como “espalhamento Rayleigh”, antes da descoberta do efeito Raman, já que (em 1871) Rayleigh explicou as características essenciais deste fenômeno em termos da teoria clássica da radiação.

No primeiro experimento [1] realizado por Raman foram utilizados luz solar e filtros. Na época, como não havia técnicas avançadas de detecção, foi utilizado a observação visual das mudanças de cores na luz espalhada. Mais tarde, com o avanço de novas técnicas, foram registrados espectros de vários líquidos usando uma lâmpada de mercúrio e um espectrógrafo. O surgimento de equipamento moderno, tais como monocromadores,

fontes de lasers, fotodetectores etc., assim como novos softwares para aquisições e tratamentos de dados, revolucionou a espectroscopia Raman. Com isso, espectros Raman de amostras de diferentes tipos e tamanhos podem, facilmente, ser registrados em temperatura ambiente ou a baixa temperatura.

2.2 A Natureza Física da Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman [2, 3] ou efeito Raman, como às vezes é chamado, pode ser descrita como sendo a dispersão da luz de um gás, líquido ou sólido, com uma mudança no comprimento de onda em relação à radiação monocromática incidente. Conforme ilustrado na Fig. 2-1, quando luz monocromática de frequência ν_0 incide sobre um material, a maior parte dela é espalhada sem mudança de frequência, mas, em adição, alguma parte dela sofre tal mudança. Portanto, se o espectro da radiação espalhada for analisado, será observada a presença não só da frequência ν_0 , associada com a radiação incidente, mas também pares de novas frequências do tipo $\nu' = \nu_0 \pm \nu_v$.

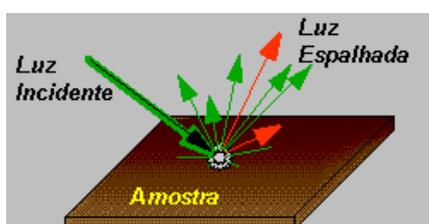


Figura 2-1: Seta verde: Espalhamento Rayleigh (frequência espalhada ν_0 igual a incidente). Seta vermelha: Espalhamento Raman (mudança na frequência espalhada $\nu' = \nu_0 \pm \nu_v$ em relação a incidente).

Conforme o modelo idealizado pela Fig. 2-2, o espalhamento Raman pode ser descrito como transições vibracionais ocorrendo via nível de energia virtual. Este nível é considerado como sendo o estado excitado de vibração dos átomos ou moléculas.

Quando um fóton de luz, de energia muito baixa para excitar uma transição eletrônica, interage com um sistema (molécula ou átomo) ele pode ser espalhado em três maneiras:

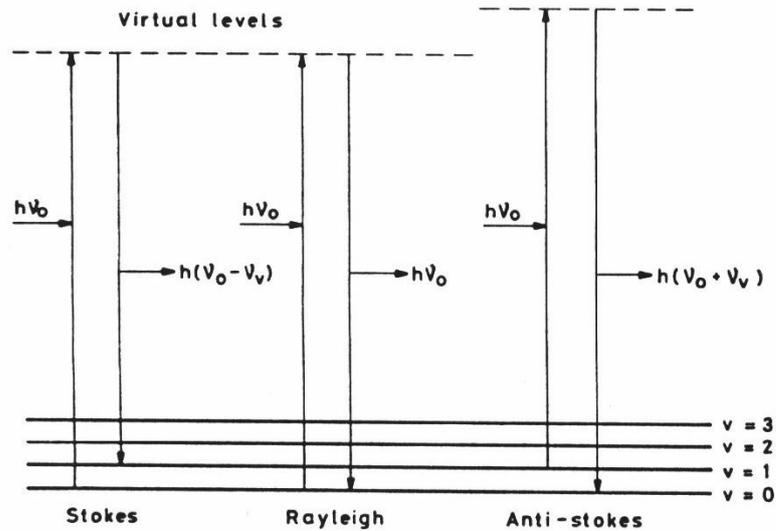


Figura 2-2: Modelo idealizado para o efeito Raman (Figura retirada da referência [2], pag.04).

- elasticamente, retornando à sua energia incidente e dando origem ao espalhamento Rayleigh ($\nu' = \nu_0$). Este tipo de espalhamento surge de transições que começam e terminam no mesmo nível de energia vibracional;
- inelasticamente, perdendo parte da energia incidente para o material (amostra), originando o espalhamento Stokes ($\nu' = \nu_0 - \nu_v$). Este surge de transições que começam em um estado fundamental, o qual consideramos como sendo o nível $v=0$, e terminam num nível de energia vibracional mais alto (nível virtual);
- inelasticamente, recebendo energia do material, originando o espalhamento anti-Stokes ($\nu' = \nu_0 + \nu_v$). Neste caso, as transições ocorrem de um nível de energia vibracional mais alto para um mais baixo.

A energia ganha pela amostra no espalhamento Stokes, através da absorção de uma parte da radiação incidente, aparece como energia vibracional e, quando um sistema tem excesso de energia vibracional, é esta energia que será perdida pelo sistema, para os fótons espalhados anti-Stokes.

No espectro da radiação espalhada, as novas frequências são denominadas linhas ou

bandas Raman e constituem o espectro Raman.

O espalhamento Rayleigh estará sempre presente no espalhamento Raman, a menos que sejam utilizados filtros apropriados. Por outro lado, a presença natural da frequência Rayleigh ν_0 pode ser de grande utilidade, servindo como referência para determinar as frequências dos fônons criados ou destruídos ν_v daquelas espalhadas ν' .

O efeito Raman é muito fraco. Para se ter uma idéia, a intensidade do espalhamento Rayleigh é cerca de 10^{-3} da intensidade incidente e a intensidade da banda Raman mais forte é cerca de 10^{-3} da intensidade do espalhamento Rayleigh.

2.3 Descrição Clássica

Na aproximação clássica para o efeito Raman, o sólido é considerado como um conjunto de átomos sofrendo vibrações harmônicas simples devido à ação do campo elétrico \vec{E}_i da onda de luz incidente sobre o material. Nesta aproximação, não levamos em consideração a quantização da energia vibracional. Neste caso, quando um material é colocado nesse campo elétrico \vec{E}_i , seus elétrons deslocam-se relativamente em relação ao núcleo, criando um momento de dipolo elétrico \vec{P}_i . Se considerarmos valores pequenos do campo elétrico, teremos um momento de dipolo elétrico induzido \vec{P}_i proporcional à intensidade do campo elétrico \vec{E}_i dado por:

$$\vec{P}_i = \overleftrightarrow{\chi} \cdot \vec{E}_i \quad (2.1)$$

onde $\overleftrightarrow{\chi}$ é o tensor polarizabilidade (ou suscetibilidade) eletrônica do material. Este conceito de polarizabilidade é de grande importância para a teoria de espalhamento Raman, pois descreve as mudanças na suscetibilidade elétrica produzidas por uma excitação do cristal, ou seja, a facilidade com que a nuvem eletrônica pode ser distorcida.

O campo elétrico da radiação incidente pode ser escrito na forma:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_0^i e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} \hat{e}_i \quad (2.2)$$

onde \hat{e}_i define a direção de polarização da luz incidente, E_0^i é a amplitude, ω_i a frequência e \vec{k} o vetor de onda.

Considerando o caso de vibrações da rede, temos que o deslocamento atômico $u(\vec{r}, t)$, ao longo do eixo de vibração e em um determinado tempo t , é dado por:

$$u(\vec{r}, t) = u_0 e^{\pm i(\vec{q} \cdot \vec{r} + \Omega t)} \quad (2.3)$$

onde u_0 é a amplitude do deslocamento, Ω a frequência de vibração da rede e \vec{q} (mais adiante usado, por comodidade, na forma em negrito \mathbf{q}) o seu vetor de onda.

As vibrações atômicas modificam $\overleftarrow{\chi}$ e no caso da frequência espalhada Ω , ser muito menor que a frequência da luz incidente, ou seja $\Omega \ll \omega_i$, o tensor polarizabilidade $\overleftarrow{\chi}$ pode ser expandido em potências de u (deslocamento do átomo em relação ao eixo de vibração), na forma:

$$\chi(u, \omega_i) = \overleftarrow{\chi}_0(\omega_i) + \left(\frac{d\overleftarrow{\chi}}{du} \right) u + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\overleftarrow{\chi}}{du^2} \right) u^2 + \dots \quad (2.4)$$

Portanto, das Eq. 2.2, 2.3 e 2.4 podemos reescrever a Eq. 2.1 na forma :

$$\vec{P} = \overleftarrow{\chi}_0(\omega_i) E_0^i e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} + \left(\frac{d\overleftarrow{\chi}}{du} \right)_0 u_0 E_0^i e^{i[(\vec{k}_i \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i \pm \Omega)t]} \hat{e}_i \quad (2.5)$$

Na teoria da eletrodinâmica, um dipolo elétrico oscilando com frequência ω emitirá luz de mesma frequência e intensidade dada por :

$$I = \frac{4\omega^4}{3c^3} \left| \vec{P} \right|^2 \quad (2.6)$$

Portanto, o primeiro termo da Eq. 2.5 corresponde à refração, denominado espalhamento elástico Rayleigh, já que as frequências das radiações incidente e espalhada são idênticas, ou seja, a polarização oscila em fase com a radiação incidente. Por outro lado, o segundo termo descreve o espalhamento Raman, no qual as frequências $\omega_i \pm \Omega$ correspondem ao processo Stokes (-) e anti-Stokes (+). Portanto, a Eq. 2.5 nos mostra que as

frequências a serem espalhadas são:

$$\omega_i = \text{espalhamento Rayleigh} \quad (2.7)$$

$$\omega_i \pm \Omega = \text{espalhamento Raman Stokes(-) e anti-Stokes(+).} \quad (2.8)$$

Em adição, a Eq. 2.5 nos mostra que, para o espalhamento Raman ocorrer, devemos ter:

$$\left(\frac{d\overleftarrow{\chi}}{du} \right)_0 \neq 0 \quad (2.9)$$

Se durante a vibração da rede a polarizabilidade $\overleftarrow{\chi}$ varia, dizemos que tal vibração é ativa no espectro Raman, pois a modulação da polarizabilidade $\overleftarrow{\chi}$ é a responsável pelo espalhamento Raman.

2.4 Descrição Quântica

Na descrição da mecânica quântica, leva-se em conta a quantização da energia dos modos de vibração do material a ser analisado. Um quantum da radiação incidente é aniquilado e um quantum da radiação espalhada é criado. Isto ocorre com a criação (processo Stokes) ou a aniquilação (processo anti-Stokes) de uma excitação cristalina (por exemplo, fônons).

A teoria do espalhamento de luz por átomos de um único elétron [4] leva em conta as seguintes hipóteses: inicialmente assume que o átomo está em algum estado ligado $|a\rangle$ e o campo da radiação no estado $|n_i, n_f\rangle$, com n_i fótons de momentum $\hbar \vec{k}_i$ e polarização \hat{e}_i e n_f fótons de momentum $\hbar \vec{k}_f$ e polarização \hat{e}_f . Inicialmente, o autovetor do sistema campo-átomo é $|a; n_i, n_f\rangle$ e de energia $\epsilon_a + n_i \hbar \omega_i + n_f \hbar \omega_f$. Após o espalhamento, assumimos que o átomo está no estado $|b\rangle$ e o campo no estado $|n_i - 1; n_f + 1\rangle$, tal que a energia final seja $\epsilon_b + \hbar \omega_i (n_i - 1) + \hbar \omega_f (n_f + 1)$. Apartir dessas hipóteses, a seção de choque diferencial de espalhamento de Kramers-Heisenberg [4], definida como a probabilidade de transição por segundo, por número de fótons incidentes por segundo e por área, é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 (n_f + 1) \frac{\omega_f}{\omega_i} \left| \underbrace{(\hat{e}_i \cdot \hat{e}_f) \delta_{ab} - \frac{1}{m} \sum_I \left[\frac{(\hat{e}_i \cdot \vec{p}_{bI})(\hat{e}_f \cdot \vec{p}_{Ia})}{\epsilon_I - \epsilon_a + \hbar\omega_f} + \frac{(\hat{e}_f \cdot \vec{p}_{bI})(\hat{e}_i \cdot \vec{p}_{Ia})}{\epsilon_I - \epsilon_a - \hbar\omega_i} \right]}_{=M} \right|_{\omega_f = \omega_i - [(\epsilon_b - \epsilon_a)/\hbar]}^2 \quad (2.10)$$

onde m e \vec{p} é a massa e o momento do elétron, respectivamente. O número de fótons n_f se refere ao espalhamento estimulado e o valor 1 ao espontâneo. O termo $|M|^2$ dá a probabilidade de encontrar o átomo e o campo em um estado final $|b, n_i - 1, n_f + 1\rangle$. O raio clássico do elétron (r_0), é dado por:

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \cdot \frac{\hbar}{mc} = \frac{1}{137} \frac{\hbar}{mc} \approx 2.8 \times 10^{-15} m. \quad (2.11)$$

A Eq. 2.10 aplica-se a vários casos particulares, tal como para o espalhamento Raman. Neste caso, temos mudança de estado ($a \neq b$), conforme mostra a Fig. 2-3 abaixo, e o primeiro termo da Eq. 2.10 não contribue, ou seja, $\delta_{ab} = 0$.

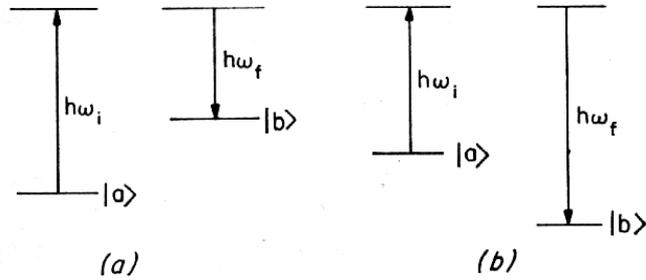


Figura 2-3: Espalhamento Ramam: a) Stokes e b) Anti-Stokes. Ambos os processos possuem mudança de estado.

No caso (a) da Fig. 2-3, no qual $\epsilon_b > \epsilon_a$, a frequência incidente é ω_i e a frequência espalhada é $\omega_s = \omega_i - (\epsilon_b - \epsilon_a)/\hbar$ e é menor que ω_i . Este tipo de espalhamento é, conforme já discutido antes, chamado de linha Stokes e a seção de choque (Eq. 2.10),

toma a seguinte forma:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Stokes} = r_0^2 \left(\frac{\omega_S}{\omega_i}\right) (n_S + 1) \left| \hat{e}_S \cdot \overleftrightarrow{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2, \quad (2.12)$$

onde \overleftrightarrow{R} é conhecido como tensor Raman e definido por:

$$\overleftrightarrow{R} = \frac{1}{m} \sum_I \left[\frac{\vec{p}_{bI} \vec{p}_{Ia}}{\epsilon_I - \epsilon_a - \hbar\omega_i} + \frac{\vec{p}_{aI}^* \vec{p}_{Ib}^*}{\epsilon_I - \epsilon_a + \hbar\omega_S} \right] \quad (2.13)$$

e,

$$\hbar\omega_S = \hbar\omega_i - (\epsilon_b - \epsilon_a) < \hbar\omega_i \quad (2.14)$$

No caso (b) da Fig. 2-3, na qual $\epsilon_a > \epsilon_b$, a frequência espalhada ω_A é maior que a frequência incidente ω_i . Este tipo de espalhamento é chamado de linha anti-Stokes e sua seção de choque é:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{anti-Stokes} = r_0^2 \left(\frac{\omega_A}{\omega_i}\right) (n_A + 1) \left| \hat{e}_A \cdot \overleftrightarrow{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2, \quad (2.15)$$

onde

$$\hbar\omega_A = \hbar\omega_i + \epsilon_a - \epsilon_b > \hbar\omega_i. \quad (2.16)$$

Considerando que os momentos na Eq. 2.13 são proporcionais à frequência incidente ω_i , então, o tensor Raman \overleftrightarrow{R} será proporcional à ω_i^2 . Conseqüentemente, a seção de choque σ de espalhamento dos fônons, mostrado na Eq. 2.12, será proporcional à ω_i^4 . Este comentário será útil para a compreensão dos resultados apresentados na seção 8.3.1 do capítulo-8.

Os fônons são caracterizados como Bósons, isto é, são partículas que compartilham o mesmo estado quântico. Seus números de ocupações (N) são as probabilidades de que o estado de um fônon, com energia $\hbar\omega$, esteja excitado em uma temperatura T e são dados pela função distribuição de Bose-Einstein $\{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1\}^{-1}$, onde k_B é a constante de Boltzman [5]. A intensidade do espalhamento Stokes é proporcional

a $(N + 1)$, sendo, portanto, diferente de zero quando N for zero. Por outro lado, a intensidade do espalhamento anti-Stokes é proporcional a N e desaparece em baixas temperaturas ([6], pg.346 e 378). Por isso, desde baixas temperaturas até ambiente é conveniente obter os espectros Raman tomando o ramo de frequências correspondente ao processo Stokes, como é o caso neste trabalho.

2.5 As Leis de Conservação

A cinemática do processo de espalhamento inelástico de luz é determinada pela conservação da energia e do momento dos fônons. As leis de conservação para o processo Raman de primeira ordem são:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega_f \quad (2.17)$$

$$\hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q} \quad (2.18)$$

onde $\hbar\omega_{i,s}$ e $\hbar\vec{k}_{i,s}$ são, respectivamente, as energias e os momentos dos fótons incidentes e espalhados, enquanto que $\pm\hbar\Omega_f$ e $\pm\hbar\vec{q}$ são as respectivas energias e momentos para os fônons criados (-) e aniquilados (+).

A figura 2-4 mostra a configuração de espalhamento inelástico onde; (a) define o ângulo de espalhamento. (b) mostra a magnitude de \vec{k} para geometrias de espalhamento direto, ângulo reto e retro-espalhamento.

A magnitude do vetor de onda do espalhamento é determinada pela geometria de espalhamento. Como indica a Fig. 2-4, o mínimo valor de k é obtido no espalhamento direto ($\theta = 0^\circ$) e o máximo valor é obtido através do retro-espalhamento ($\theta = 180^\circ$), onde:

$$\left| \vec{k}_{\min} \right| = [\eta(\omega_i)\omega_i - \eta(\omega_s)\omega_s] / c \quad (2.19)$$

$$\left| \vec{k}_{\max} \right| = [\eta(\omega_i)\omega_i + \eta(\omega_s)\omega_s] / c \quad (2.20)$$

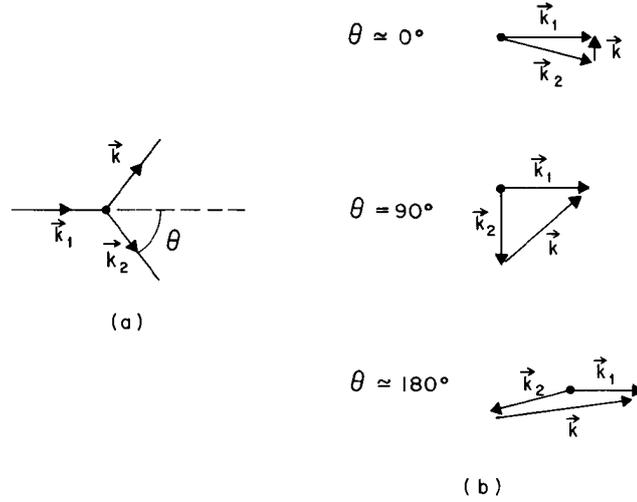


Figura 2-4: Cinemática do espalhamento inelástico de luz.

onde $\eta(\omega_i)$ e $\eta(\omega_s)$ são os índices de refração do cristal para a luz incidente e espalhada.

Segue-se das eqs.2.19 e 2.20 que para experimentos típicos de espalhamento de luz (dentro ou próximo da região espectral da luz visível), o alcance de vetores de onda do espalhamento é:

$$0 \leq k \lesssim 10^6 \text{ cm}^{-1} \quad (2.21)$$

Então, como o momento do fóton é muito menor que o momento do fônon, espalhamento de luz de primeira ordem (excitações por um único fônon) permite-nos estudar somente as excitações próximas ao centro da zona de Brillouin, onde $\mathbf{q} \approx 0$.

2.6 O Tensor Raman

A polarizabilidade ou suscetibilidade eletrônica como às vezes é chamada, definida pela Eq. 2.1, é uma quantidade tensorial e suas dependências espacial e temporal com as flutuações nas susceptibilidades elétricas são dadas pela suscetibilidade elétrica de transição. Em uma descrição microscópica, a suscetibilidade elétrica de transição é proporcional aos elementos das matrizes os quais caracterizam as transições, ocorrendo aniquilação

de um fóton incidente e criação de um fóton espalhado e a criação ou destruição de um quantum de excitação elementar (fônon, plasmon, etc.). Em espalhamento de luz por excitações elementares, a susceptibilidade eletrônica de transição pode ser escrita como uma expansão em série de potência das coordenadas normais dos modos, com a finalidade de obter os tensores Raman de 1ª ordem ou ordem superior, conforme mostra a Eq. 2.4. Na Eq. 2.4, os coeficientes da expansão de $\chi(u, \omega_i)$ são denominados Tensores Raman das excitações coletivas e são dados por:

$$\overleftrightarrow{R} \equiv \frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial u} \quad (2.22)$$

onde u é a coordenada do modo normal e \overleftrightarrow{R} é um tensor Raman de 2ª ordem. Este tensor conecta o campo elétrico incidente com o espalhado, ou seja, descreve a interação fóton-fônon.

2.7 Regras de Seleção

Estas regras consistem em alcançar as condições de simetria e geometria de espalhamento, para um dado grupo puntual ao qual o material pertence, tal que a seção eficaz de espalhamento não se anule. Como resultado da simetria imposta pelo tensor Raman, a radiação espalhada se anula para certas combinações de polarizações \hat{e}_i e \hat{e}_s e geometrias de espalhamento. No espalhamento, além da conservação do vetor de onda e da energia, deve ser imposta à condição de que:

$$\hat{e}_s \cdot \overleftrightarrow{R} \cdot \hat{e}_i \neq 0 \quad (2.23)$$

Estas “regras de seleção” servem para ditar as possíveis transições envolvidas no espalhamento Raman de acordo com as polarizações da luz incidente \hat{e}_i e espalhada \hat{e}_s . Tal condição deve ser obedecida para que o fônon seja Raman Ativo e é analisada de acordo com as simetrias do tensor \overleftrightarrow{R} . A intensidade da radiação espalhada de uma

dada banda Raman é então proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido e podemos expressá-la por:

$$I_s \propto \left| \hat{e}_s \cdot \overleftrightarrow{R} \cdot \hat{e}_i \right|^2 \quad (2.24)$$

Portanto, o espalhamento por uma excitação cristalina será observável somente se a condição da Eq. 2.23 for satisfeita ($I_s \neq 0$).

2.8 Potencialidades da Espectroscopia Raman na caracterização de materiais

A espectroscopia Raman é uma técnica direta, rápida e não-destrutiva para medir e identificar as propriedades dos materiais através da observação das vibrações características de moléculas ou grupos de átomos, tais como as oscilações coletivas (os fônons) no estado sólido. Variações na frequência, na intensidade, na largura à meia altura (FWHM - Full Width at Half Maximum) e na forma da linha dos espectros Raman, nos fornecem informações importantes tais como, estresses, qualidade cristalina, pureza de fase ou composição química do material a ser analisado. Em estudos de ressonância (fenômenos os quais aparecem quando a energia do fóton incidente coincide com uma energia de uma transição eletrônica), o uso da espectroscopia Raman em diferentes energias de excitação, para análises de materiais, é uma poderosa ferramenta para a investigação das propriedades eletrônicas do material. Esta análise nos permite obter informações sobre o mecanismo de interação entre estados eletrônicos e vibrônicos dentro do sólido.

Em um cristal considerado infinito (um material cristalino perfeito), a frequência Raman é representada por uma linha estreita centrada em ω_o (frequência do fônon do centro da zona de Brillouin), conforme mostra a Fig. 2-5 (linha tracejada). Algumas vezes, as linhas Raman de um material analisado podem ser encontradas simplesmente alargadas, devido à característica amorfa do material, ou deslocadas para frequências mais altas ou mais baixas em virtude de estresse compressivo ou de distensão, respectivamente. O grau

de estresse, por exemplo, pode ser estimado medindo-se o deslocamento da frequência do pico Raman observado. Outras vezes, conforme mostra a Fig.2-5, as linhas Raman podem ser encontradas deslocadas para frequências mais baixas, alargadas, assimétricas (com assimetria em direção a frequências mais baixas) e mais fracas, devido a efeitos de tamanhos muito pequenos de partículas (grãos ou clusters), geralmente, presentes em materiais microcristalinos (onde o tamanho de cristais torna-se finito).

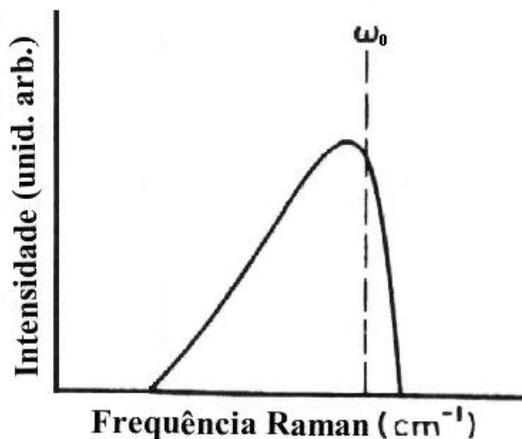


Figura 2-5: Espectro Raman de um material microcristalino hipotético (aqui o tamanho de cristais torna-se finito). ω_0 é a frequência Raman do centro da zona de Brillouin, representada por uma linha estreita, de um material cristalino perfeito (cristal considerado infinito).

Richter et al.[7] desenvolveram um modelo (conhecido como “Modelo de correlação espacial” ou “Modelo de confinamento de fônon”) para explicar o deslocamento para frequências mais baixas e o alargamento das linhas Raman observado em silício microcristalino. O modelo de confinamento de fônon é baseado no fato de que, em um cristal perfeito, a conservação do momento limita a espectroscopia Raman para observações de fônons somente no centro da zona de Brillouin ($\mathbf{q} = 0$), conforme discutido no apêndice-A. No entanto, em um cristal imperfeito, fônons podem ser confinados dentro de um espaço por contornos ou defeitos de microcristais. Isto resulta em uma incerteza no momento do fônon, permitindo que fônons com $\mathbf{q} > 0$ contribuam ao sinal Raman. No limite de

microcristais pequenos ou densidade de defeitos muito alta, fônons de toda a zona de Brillouin contribuem para o sinal Raman. De acordo com o modelo de Richter et al.[7], temos que:

A função de onda de um fônon com vetor de onda \mathbf{q}_0 em uma rede cristalina infinita é

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})e^{i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.25)$$

onde $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ tem a periodicidade da rede. Se o fônon estiver confinado a uma esfera de diâmetro L (volume do cristalito onde o fônon está confinado), a função do fônon torna-se

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L)\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}), \quad (2.26)$$

onde $W(\mathbf{r}, L)$ descreve o confinamento e $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L)e^{i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}}$.

A função de onda do fônon confinado $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ é expressa como uma série de Fourier,

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int d^3q C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.27)$$

onde os coeficientes de Fourier $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ são dados por

$$\begin{aligned} C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r W(\mathbf{r}, L)e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}_0) \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

e são, essencialmente, a transformada de Fourier da função confinamento. A função de onda de um fônon confinado é uma superposição de ondas planas com vetores de onda \mathbf{q} , centrados ao redor de \mathbf{q}_0 . A forma de linha Raman é construída pela superposição de linhas Lorentzianas (com a largura de linha Γ_0 do material cristalino infinito) centradas em $\omega(\mathbf{q})$, ponderada pela incerteza do vetor de onda causada pelo confinamento:

$$I(\omega) \cong \int \frac{d^3q |C(0, \mathbf{q})|^2}{[\omega - \omega(\mathbf{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (2.29)$$

onde $\omega(\mathbf{q})$ é a curva de dispersão do fônon, Γ_0 é a largura de linha natural, $\mathbf{q} = 0$ para o espalhamento Raman do centro da zona e a integração é sobre toda a zona de Brillouin. Conforme $L \rightarrow \infty$, $C(0, \mathbf{q}) = \delta(\mathbf{q})$ e $I(\omega)$ é uma Lorentziana centrada em $\omega(0)$ (a frequência Raman) com uma largura de linha de Γ_0 . Várias escolhas podem ser feitas para a função de confinamento $W(r, L)$ do fônon, conforme discutido por Campbell e Fauchet [8]. Na escolha da função de confinamento Gaussiana usada por Richter et al. [7] (o qual considerou a forma esférica para os microcristais), temos:

$$\begin{aligned} W(r, L) &= \exp\left[\frac{-8\pi^2 r^2}{L^2}\right], \\ |C(0, \mathbf{q})|^2 &\cong \exp\left[\frac{-q^2 L^2}{4}\right], \end{aligned} \quad (2.30)$$

com \mathbf{q} em unidades de $2\pi/a$, onde a é a constante de rede (3.56 Å para o diamante), L e r estão em unidades de a . Deve-se observar que L é um parâmetro variável e está relacionado com o tamanho da partícula, cujo valor é determinado fazendo o ajuste da curva teórica, representada pelas Eqs.2.29 e 2.30, com o espectro Raman observado. Portanto, utilizando a espectroscopia Raman, o modelo de confinamento de fônon é, então, usado para ajustar as formas de linhas Raman e estimar os tamanhos dos cristais.

Com base no exposto, a potencialidade da espectroscopia Raman será, neste trabalho, explorada em estudos de filmes de diamante crescidos por métodos de deposição de vapor químico (CVD).

Capítulo 3

Materiais Semicondutores

3.1 Definição

Um semicondutor é, geralmente, definido como um material com resistividade elétrica situada no alcance entre $10^{-2} - 10^9 \Omega \text{ cm}$. Em uma forma alternativa, um semicondutor é definido como um material cujo gap de banda, para excitações eletrônicas, situa-se entre $0 - 4 \text{ eV}$. Materiais com gap de banda igual a zero são metais ou semi-metais, enquanto que aqueles com um gap de energia maior que 3 eV são conhecidos como isolantes. Porém, há exceções nessas definições. Termos tais como diamante semicondutor (cujo gap de energia é de 5.48 eV) e GaAs semi-isolantes (com um gap de energia de 1.5 eV) são frequentemente usados.

3.2 Estruturas do tipo diamante e blenda de zinco

Os semicondutores possuem diferentes composições químicas, com uma variedade de estruturas cristalinas. Trataremos, aqui, apenas dos semicondutores os quais possuem a estrutura do diamante e a do tipo blenda de zinco. A seguir, a Figura 3-1 mostra, com detalhes, estas importantes estruturas semicondutoras. Ambas as estruturas têm dois átomos por base, formando uma rede cúbica de face centrada (fcc), e as coordenadas

destes dois átomos são (000) e $(a/4)(111)$. Tal estrutura de dois átomos de base pode ser imaginada como se fosse duas redes fcc interpenetradas, uma deslocada da outra por uma translação, ao longo da diagonal, de $(a/4)(111)$. Se os dois átomos da base são idênticos, a estrutura é chamada de estrutura do diamante. Caso contrário é chamada de estrutura blenda de zinco. Semicondutores com a estrutura do diamante são frequentemente chamados de semicondutores elementares, como é o caso do C, Si e Ge. Por outro lado, os que possuem a estrutura blenda de zinco são chamados de semicondutores compostos, tais como o GaAs, AlAs e GaP.

A Figura 3-2, a seguir, representa a rede recíproca da rede fcc, mostrando a primeira zona de Brillouin (volume do espaço- k). A razão para definir uma rede recíproca desta forma é representar o vetor de onda k como um ponto no espaço da rede recíproca. Esta complicada célula unitária, com seus pontos de alta simetria (denominados por, Γ , X , K e L) é extremamente importante na física dos semicondutores, pois devido à sua alta simetria, ela é inalterada através de algumas operações de simetria, tais como rotação em torno de um eixo ou reflexão através de certo plano. A simetria tem consequência muito importante, facilitando muitos cálculos das propriedades dos semicondutores. A Teoria de Grupos, por exemplo, é uma ferramenta que facilita a questão de resolver as equações de onda para os elétrons, em um sólido contendo muitos átomos ($\sim 10^{23}$ átomos/cm³). Esta teoria faz uso da simetria rotacional e translacional do sólido para simplificar tal problema ([6], pg. 25).

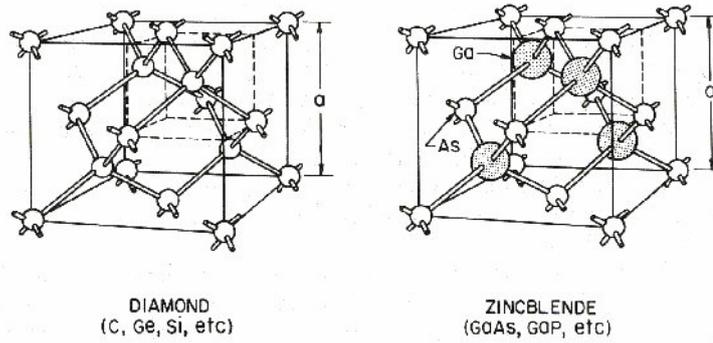


Figura 3-1: Estruturas do cristal diamante e blenda de zinco. Ambas estruturas, com dois átomos de base, consistem de redes fcc interpenetradas, uma deslocada da outra por uma distância de $(a/4)(111)$ ao longo da diagonal.

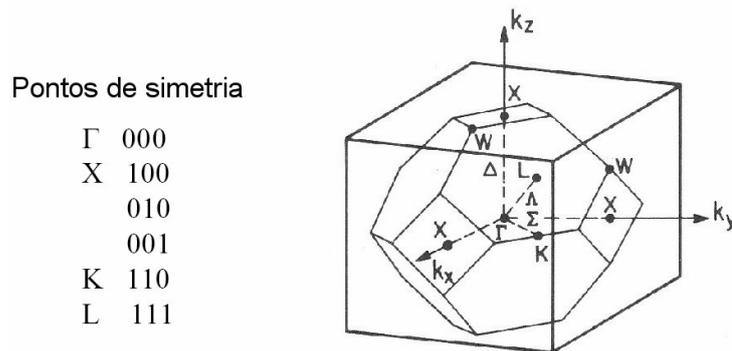


Figura 3-2: Primeira zona de Brillouin da rede fcc, relevante para a maioria dos semicondutores. Pontos especiais de alta simetria são denotados por Γ , X, K e L, enquanto que linhas de alta simetria unindo alguns desses pontos são denotados por Δ , Λ e Σ .

3.3 Materiais polares e não-polares e suas curvas de dispersão

Nas redes tipo diamante e blenda de zinco há dois átomos por célula unitária primitiva, conforme já discutido na seção anterior, e o número total de fônons será dado por d ramos acústicos (onde d é dimensionalidade do sistema) e $d(n - 1)$ ramos ópticos (onde n é o número de átomos na célula primitiva) [9]. Portanto, em um sistema tridimensional, seis ramos de fônons serão previstos. Estes são divididos em três fônons acústicos e três ópticos. Ao longo das direções de alta simetria (tais como as direções [100] e [111], em Si e GaAs, mostradas na Fig. 3-3 a seguir) os fônons podem ser classificados em transversais ou longitudinais, dependendo se seus deslocamentos são perpendiculares ou paralelos, respectivamente, à direção do vetor de onda \mathbf{q} . Nas direções [100] e [111] as constantes de força são iguais para as duas polarizações transversais. Assim, o ramo transversal TO, por exemplo, é duplamente degenerado, isto é, as duas curvas coincidem em frequência. É por esta razão que vemos somente quatro ramos em vez de seis em cada direção, conforme mostrado na Fig. 3-3 a seguir.

Em semicondutores não-polares, tais como o Si e os semicondutores tipo-diamante, os fônons transversal óptico (TO) e o longitudinal óptico (LO) são triplamente degenerados no centro da zona. Por outro lado, em semicondutores polares, tal como o GaAs e outros semicondutores do tipo blenda de zinco, o fônon LO tem energia maior que o fônon TO, próximo ao centro da zona. A razão para isto situa-se na natureza parcialmente iônica das ligações em cristais com a estrutura blenda de zinco. Isto não é verdade somente para os semicondutores do grupo IV, tais como o C, Si e Ge. Em semicondutores polares como o GaAs temos que, os átomos de As contribuem com mais elétrons à ligação do que os átomos de Ga. Como resultado, os elétrons na ligação covalente gastam, em média, um pouco mais de tempo próximo dos átomos de As do que dos átomos de Ga. Desta forma, os átomos de As são levemente carregados negativamente enquanto que os átomos de Ga são levemente carregados positivamente. No modo TO os planos de íons negativos

e positivos, basicamente, passam uns pelos outros, mantendo a separação constante dos planos. Por outro lado, no modo LO os planos movem-se uns contra os outros. Neste caso, há uma força restauradora adicional, devido aos campos de polarização de longo alcance (atração de Coulomb entre os planos carregados positivamente e negativamente), que são produzidos nas vibrações da rede. Estes campos de polarização são somente produzidos nos modos longitudinais e não nos modos transversais. Conseqüentemente, os ramos longitudinais situam-se em frequências maiores (LO > TO), indicando que a constante de força é maior para a polarização longitudinal. A curva de dispersão da Figura 3-3 mostra, claramente, a diferença nas frequências para ambos os casos, do semiconductor polar GaAs, e do não-polar Si. Esta discussão será útil para uma melhor compreensão dos resultados apresentados nos próximos capítulos.

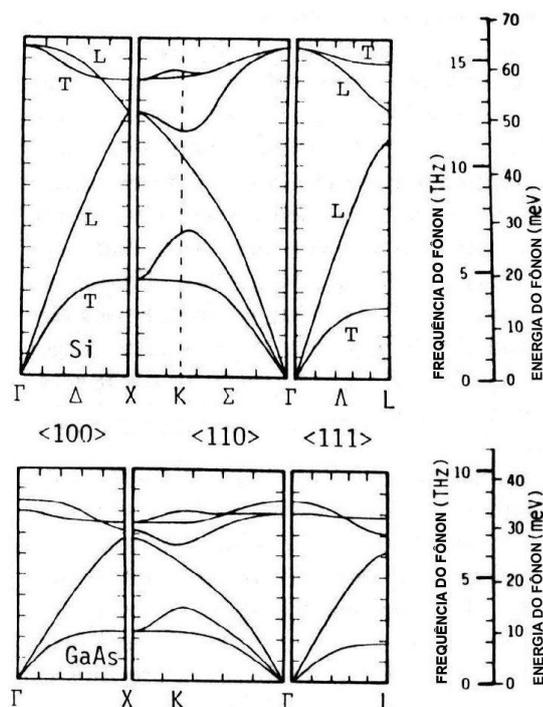


Figura 3-3: Curvas de dispersão dos fônons do GaAs e do Si. Figura retirada do livro: Fundamentals of solid-state electronics, C. T. Sah, pag. 245. As legendas *L* e *T*, na curva de dispersão do Si, correspondem aos ramos dos fônons longitudinais e transversais, respectivamente.

Capítulo 4

Filmes de Diamante

4.1 O Diamante como um Novo Material para a Indústria Moderna

A competitividade na indústria moderna requer que os novos produtos tenham maior durabilidade, maior precisão, maior confiabilidade e menor custo. Para isto é necessário o desenvolvimento e a incorporação de novos materiais. O diamante destaca-se por possuir extrema dureza, ter altíssima condutibilidade para o som, ter condutividade térmica maior que o cobre, ter coeficiente de atrito menor do que o teflon e de ser praticamente imune aos diversos agentes corrosivos, larga banda de transparência óptica, além de outras propriedades particulares.

Com esse conjunto atraente de propriedades em um único material, filmes de diamante produzidos por métodos de deposição de vapor químico (CVD) devem encontrar aplicações, em inúmeras áreas tecnológicas, tais como, a produção de semicondutores, chips mais potentes, dispositivos eletrônicos, sensores ópticos, lasers de diamante, fibras ópticas, dissipadores de calor, ferramentas de corte, revestimentos ópticos e uma série de outros produtos ([10], pg. 270). O maior problema na fabricação de dispositivos semicondutores e de componentes ópticos de alta qualidade à base de diamante tem sido o

grande número de defeitos e impurezas encontrados nos filmes de diamante. Os defeitos de cristalinidade consistem em átomos de carbono desordenados ao redor de outros perfeitamente ordenados. Impurezas, por sua vez, consistem na presença de outros átomos, que não o carbono, no interior da estrutura do diamante. Tanto os defeitos na estrutura cristalina quanto a presença de impurezas afetam o rendimento do semicondutor, por permitirem a perda de corrente, diminuindo a potência final do dispositivo. Além disso, comprometem a qualidade óptica do material produzido, tornando-o escuro e sem transparência. Este tem sido o maior problema na fabricação de dispositivos de diamante semicondutor.

Portanto, obtendo a capacidade tecnológica tanto de eliminar a presença de defeitos no material produzido quanto à de eliminar ou reduzir ao máximo as impurezas, novos caminhos se abrirão para a fabricação de dispositivos semicondutores de diamante com propriedades próximas às ideais.

4.2 Deposição de vapor químico (CVD)

O crescimento de diamante por deposição de vapor químico (CVD), como o próprio nome da técnica indica, envolve uma reação química na fase de gás, onde gases contendo os elementos químicos solicitados [aqui, Metano (CH_4) e Hidrogênio (H_2)] reagem nas vizinhanças de uma superfície (o substrato) usando uma variedade de técnicas. Todas as técnicas CVD para produzir filmes de diamante exigem um meio de moléculas precursoras, contendo carbono na fase de gás. Apesar de que cada método difere em alguns detalhes, todos eles compartilham um número de características em comum. Por exemplo, o crescimento de diamante, normalmente, exige que o gás precursor (usualmente o CH_4) seja diluído em excesso de hidrogênio, em uma taxa típica de $\sim 1\%$ de CH_4 . Além disso, a temperatura do substrato é, normalmente, maior que $700^\circ C$ para assegurar que a formação de diamante seja maior do que a de carbono amorfo. Revisões detalhadas dos vários métodos usados para crescimento de diamante CVD pode ser encontrada nas

referências [11, 12, 13].

Neste trabalho, usamos duas das técnicas mais populares de crescimento de filmes CVD; filamento-quente (HFCVD) e plasma de microondas (MWCVD), onde a ativação do gás envolve, respectivamente, um método térmico e uma descarga elétrica. A figura 4-1 a seguir ilustra, com detalhes, estas duas técnicas.

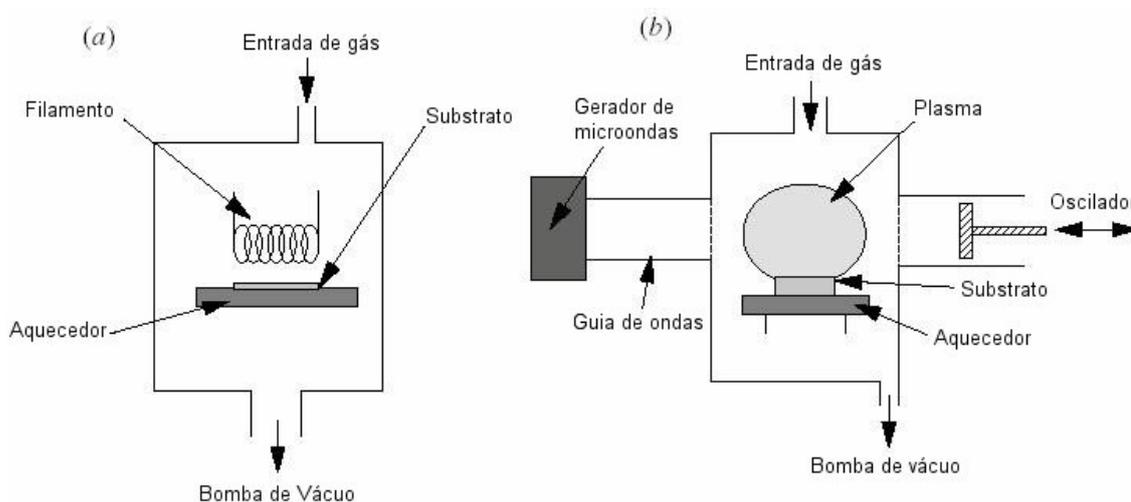


Figura 4-1: Aparato experimental dos dois métodos CVD mais comuns usados para crescer filmes de diamante. (a) reator de filamento-quente (HFCVD) e (b) plasma de microondas (MWCVD).

O método de crescimento CVD por filamento quente (HFCVD), mostrado na Fig. 4-1 (a), usa uma câmara de vácuo bombeada continuamente através de uma bomba de vácuo, enquanto que os gases são medidos em taxas controladas (tipicamente um fluxo total de algumas centenas de sccm). É possível manter, através de uma válvula, a pressão dentro da câmara em, tipicamente, 20-50 Torr, enquanto que um aquecedor de substrato é usado para aquecê-lo até a temperatura de 700 – 900°C. Alguns milímetros acima do substrato (aqui o Si) encontra-se o filamento, o qual é eletricamente aquecido a temperaturas excedendo 2200°C. O filamento utilizado (aqui o tungstênio) é feito de um metal que será capaz de sobreviver a essas condições e não reagir, significativamente, com o processo de gás. O Tungstênio é frequentemente usado, embora ele, eventualmente, reaja com os gases

contendo carbono e carburize para formar o metal carbetto. Este método é relativamente barato e fácil de operar e produzir filmes de diamante policristalinos em uma taxa de $1-10 \mu\text{m h}^{-1}$, dependendo das condições exatas de deposição. Algumas das desvantagens deste método estão na sensibilidade à oxidação ou formação de gases corrosivos, os quais limitam a variedade de misturas de gás as quais podem ser empregadas. É, também, muito difícil evitar a contaminação do filme de diamante com o material do filamento. Isto será comprovado em estudos sobre a origem dos defeitos em filmes de diamante, realizados no capítulo-7. No uso do diamante em aplicações mecânicas, as impurezas metálicas, em dezenas de níveis de ppm (partes por milhão), não representam um problema. Porém, o diamante torna-se inaceitável para usos em aplicações eletrônicas.

O reator de plasma de microondas CVD (MWCVD), como o da Fig. 4-1(b) acima, funciona em uma condição muito similar ao do HFCVD. Dentro do reator de MW, a potência da microonda é acoplada na câmara via uma janela dielétrica (usualmente de quartzo) para criar uma descarga elétrica. As microondas levam suas energias para os elétrons em fase de gás, os quais transferem suas energias para o gás através de colisões. Isto leva ao aquecimento e à dissociação das moléculas de gás, à formação de espécies ativas e, finalmente, à deposição do diamante sobre o substrato, o qual está imerso dentro do plasma.

4.3 A química do crescimento de diamante CVD

Os processos químicos e físicos complexos durante uma deposição por vapor químico do diamante compreendem várias características diferentes, mas inter-relacionadas. Conforme ilustrado na Fig. 4-2 a seguir, o processo dos gases ocorre, primeiro, dentro da câmara, antes de difundir-se em direção à superfície do substrato. Eles passam através de uma região de ativação (filamento quente ou descarga elétrica), a qual proporciona energia para as espécies gasosas. Esta ativação causa a quebra das moléculas em radicais reativos e átomos, cria íons e elétrons e aquece o gás até uma temperatura de $\sim 2200^\circ\text{K}$.

Tais radicais continuam a se misturar e sofrem um conjunto complexo de reações químicas até que eles se choquem com a superfície do substrato. Neste ponto, as espécies podem, ambas, acumular-se em uma camada concentrada e reagir com a superfície, dissolver-se voltando para a fase de gás ou difundir ao redor da superfície até uma reação apropriada ocorrer. Quando uma reação ocorre, uma possível consequência, se todas as condições forem convenientes, é a formação de diamante.

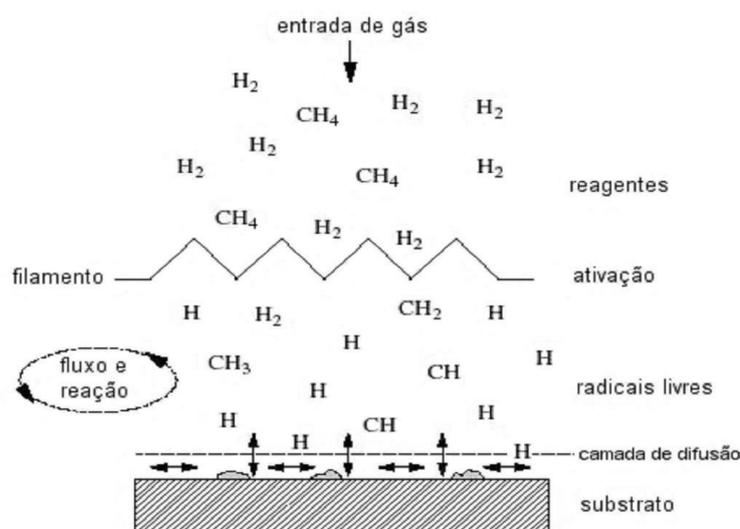


Figura 4-2: Esquema dos processos químicos e físicos durante o crescimento de filmes de diamante CVD.

O semicondutor produzido, como resultado da reação acima descrita, é crescido como um filme fino sobre o substrato, dentro do reator. A composição da mistura do gás, a pressão e a temperatura do substrato permitem controlar a qualidade/pureza e o grau de cristalinidade dos filmes, os quais são, geralmente, sintetizados sobre substrato de silício. Filmes crescidos por CVD têm, frequentemente, certas frações de carbono não-diamante, também presente, junto com a fase do diamante. A fase do diamante corresponde aos grãos/regiões de ligação sp^3 , ao passo que carbono não-diamante é essencialmente uma mistura de fase gráfitica de ligação sp^2 e uma fase de carbono amorfo (a-C) consistindo de uma rede aleatória de ligações sp^2 e sp^3 . Estes filmes possuem as propriedades do

diamante bulk, tal como, alta condutividade térmica e dureza. Na maioria das aplicações, dispositivos são criados como resultado de uma fina camada crescida sobre o topo de um cristal bulk. A espessura desta camada é de cerca de poucas dezenas de microns (neste trabalho, $\sim 20 \mu m$). Para assegurar que esta fina camada tenha alta qualidade cristalina, a estrutura deste cristal deve ser similar, se não idêntica, à do substrato e com parâmetro de rede tão próximo quanto possível do outro, para minimizar o estresse (tensão).

4.4 A estrutura cristalina do diamante e do grafite

Átomos de carbono podem conectar-se uns aos outros formando vários tipos de ligações químicas. Tais ligações podem formar estruturas com dupla, tripla ou quádrupla coordenação. Esta propriedade dá origem a uma variedade de fases sólidas do carbono, ambas cristalinas ou amorfas. As formas amorfas do carbono podem ser entendidas como sólidos nos quais falta uma estrutura regular. O carvão vegetal (produzido pela queima de madeira na ausência de oxigênio), o carbono preto (produzido pela queima do gás natural ou de outros compostos de carbono) e o coke (material mais regularmente estruturado, mais próximo da estrutura do grafite do que do carvão e do carbono preto, feito de brasa) são, todas, formas amorfas do carbono. Nesta seção, trataremos apenas das duas formas mais simples e mais estudadas do carbono sólido: a estrutura cristalina do diamante e a do grafite.

O diamante pertence à rede cúbica de face centrada (fcc) com grupo espacial O_h^7 (ou $Fd\bar{3}m$, na notação internacional) e com dois átomos de carbono por célula primitiva [6]. A Fig. 4-3 a seguir, mostra a célula unitária de um cristal de diamante, na qual o menor grupo de átomos de carbono, arranjado em um espaço tridimensional, representa as características essenciais do cristal de diamante. Nesta estrutura, cada átomo de carbono é rodeado por quatro vizinhos mais próximos. Estes átomos estão conectados por ligações sigma, separados por uma distância de 1.5445 Angstroms. Os ângulos formados por estas ligações são todos de 109 graus (típico de hibridização sp^3). Como resultado,

o átomo central e seus vizinhos formam um tetraedro. A rede resultante, formada por ligações covalentes, é a responsável pela estrutura extremamente rígida do diamante. O parâmetro de rede, formado pelos átomos mais distantes, é de 3.567 Angstroms.

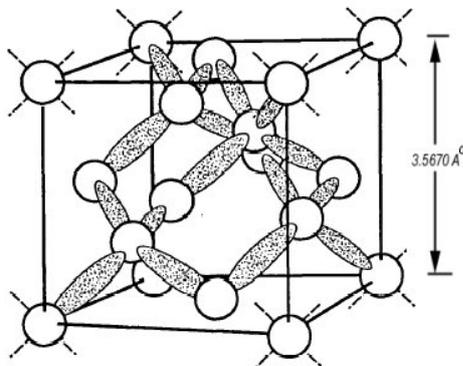


Figura 4-3: Representação tridimensional de ligações covalente sp^3 (estrutura do diamante). Em destaque (linhas tracejadas) estão as regiões de alta probabilidade dos elétrons, onde as ligações covalentes ocorrem [10].

O grafite, assim como o diamante, é formado por átomos de carbono, diferindo apenas na sua estrutura cristalina. Enquanto no diamante os átomos de carbono possuem quatro ligações, no grafite eles apresentam apenas três. A estrutura cristalina do grafite consiste de folhas paralelas empilhadas e, em uma rede bi-dimensional, cada folha contém arranjos hexagonais de átomos de carbono, conforme mostra a Fig. 4-4 a seguir. O grafite pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$ com quatro átomos de carbonos na célula hexagonal primitiva [14]. Cada átomo, no plano de cada folha, é conectado a três vizinhos mais próximos por ligações covalentes e separados por uma distância de 1.42 Å. Este arranjo de ligações resulta da hibridização sp^2 dos orbitais eletrônicos do carbono. As folhas são mantidas juntas por forças de Van der Waals fracas e são separadas umas das outras por uma distância de 3.35 Å.

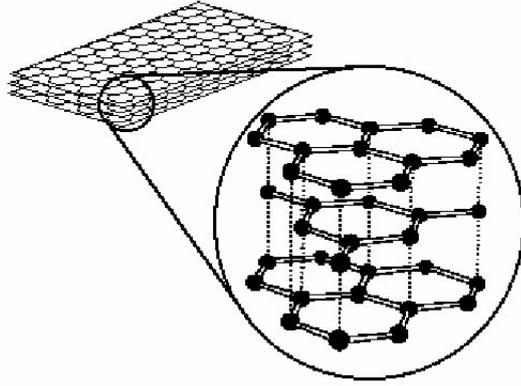


Figura 4-4: Representação tridimensional da estrutura híbrida sp^2 do grafite.

4.5 Curvas de dispersão do Diamante e do Grafite

Conforme já discutido na seção 3.3 do capítulo 3, o diamante é um material não-polar e possui um único fônon de primeira ordem, triplamente degenerado, no centro da zona de Brillouin com simetria $\Gamma^{(25^+)}$ ($=F_{2g}$) [15]. Ou seja, na sua relação de dispersão, não há nenhuma separação em $\mathbf{q} = 0$ entre as frequência do fônon longitudinal e as dos fônons transversais. Portanto, conforme mostra a Fig. 4-5 a seguir, os Ramos LO e TO coincidem em $\mathbf{q} = 0$. Isto significa, então, que todos os três ramos ópticos são triplamente degenerados em $\mathbf{q} = 0$.

O grafite pode ser classificado dentro do fator de grupo D_{6h} do grupo espacial $P6_3/mmc$ [16]. Somente dois modos Raman ativos são previstos no centro da zona de Brillouin do grafite com simetria E_{2g} , ambos vibrando no plano das folhas. Uma das vibrações é um afastamento das folhas individuais e a outra é um modo compartilhado das duas folhas adjacentes dentro de uma célula unitária. Devido às forças entre as duas folhas adjacentes serem relativamente fracas, a diferença nas energias entre os dois modos E_{2g} é muito pequena. Portanto, em um grafite monocristalino, não haverá separação nas frequências entre os dois modos E_{2g} em $\mathbf{q} = 0$ e o que se observa é um único modo em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, conforme mostra a Fig. 4-6 a seguir.

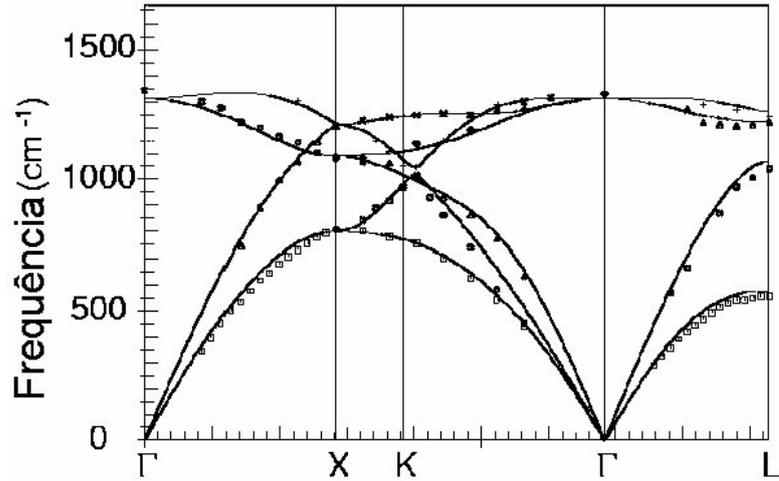


Figura 4-5: Curvas de dispersão do fônon do diamante, ao longo das principais direções de simetria [17]. Os símbolos mostram os resultados do espalhamento inelástico de neutron de Warren et al. [18].

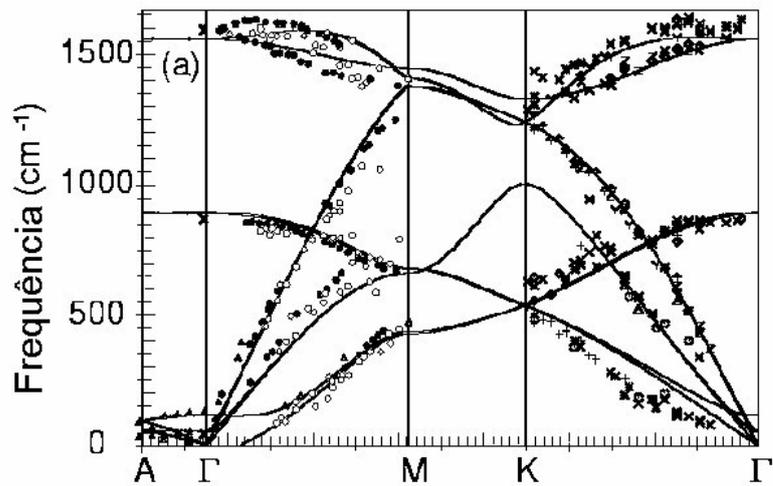


Figura 4-6: Curvas de dispersão do fônon do grafite, ao longo das principais direções de simetria [17]. Entre Γ e M os triângulos mostram os dados de espalhamento inelástico de neutron de Nicklow et al. [19], os círculos cheios e abertos são os dados de REELS de Wilkes et al. [20] e Oshima et al. [21], as cruces os dados de Raman e infravermelho [22]. Os símbolos entre K e Γ mostram os dados de espalhamento inelástico de neutron de Siebentritt et al. [23]. As frequências em $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 127 \text{ cm}^{-1}$ em $\mathbf{q} = 0$ (Γ) são, respectivamente, dos modos infravermelho ativo (Raman inativo) e opticamente inativo (observados por espalhamento de neutron) [24].

Capítulo 5

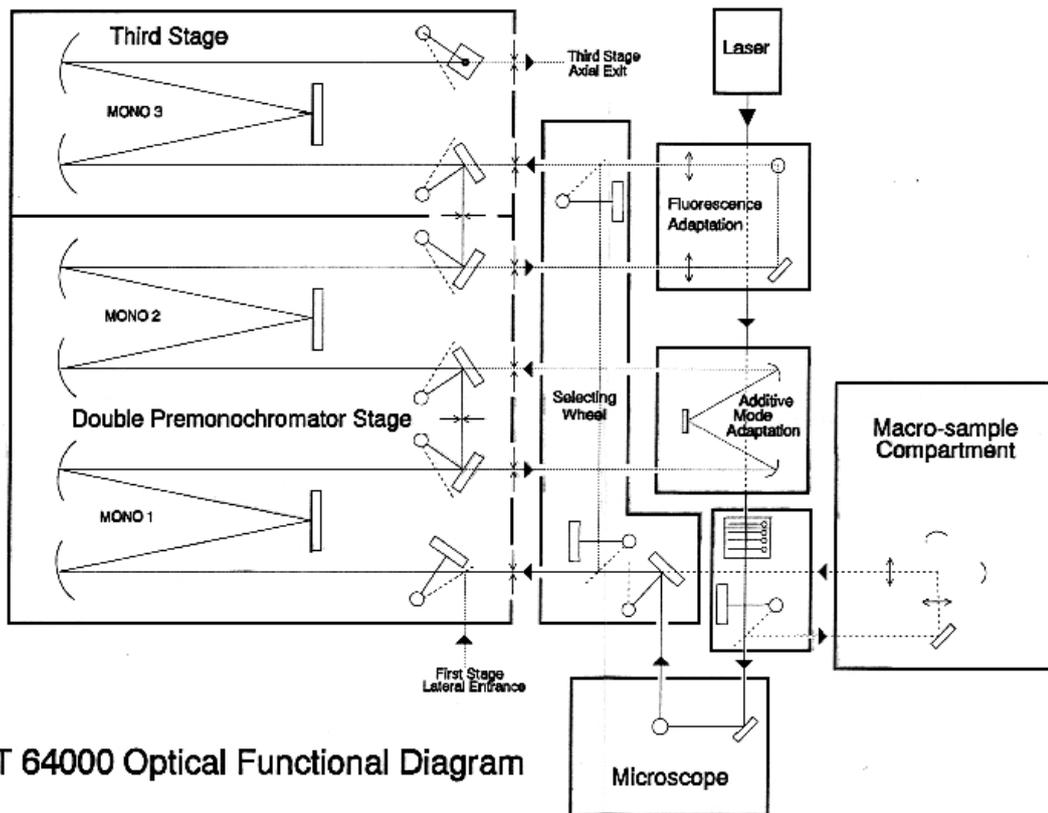
Espalhamento Raman em Estruturas de Carbono

5.1 Espectrômetro, fonte de luz e sistema de refrigeração

Conforme já mencionado, a espectroscopia Raman pode ser descrita como o espalhamento de luz de um gás, líquido ou sólido com mudança no comprimento de onda em relação a luz incidente. Esta técnica envolve iluminação da amostra por luz monocromática e uso de espectrômetro para examinar a luz espalhada pela mesma. O gráfico do número de fótons detectado versus a frequência Raman espalhada pela amostra é o que chamamos de espectro Raman. A luz espalhada por uma amostra pode ser analisada utilizando-se espectrômetros (monocromadores) simples, duplos ou triplos. A maioria das excitações elementares medidas por espectroscopia Raman, possui baixas energias quando comparadas com as da luz na região do visível. Além disso, as seções de choque de espalhamento dessas excitações são muito pequenas. Por estas razões, a obtenção de um bom espectro da amostra analisada exige um espectrômetro com alta eficiência de resolução e um sistema de detecção bastante sensível.

Os espectrômetros duplos e triplos, os quais são arranjos de monocromadores simples em série, podem separar as excitações de frequências muito próximas. Um amplo alcance espectral é obtido com detectores do tipo CCD (Charged Coupled Device) que estão se aproximando da eficiência das fotomultiplicadoras, possuindo uma vantagem de se poder medir, simultaneamente, uma região inteira do espectro (um amplo alcance espectral). Este esquema de detecção paralela é muito eficiente. De fato, muitos dos recentes progressos na física do estado sólido, para a qual a espectroscopia Raman tem contribuído, não teriam sido possíveis sem eles.

Para a realização deste trabalho foi utilizado um monocromador duplo U1000 da Jobin Yvon, equipado por uma fotomultiplicadora para contagem dos fótons, e um espectrômetro da nova geração, o sistema T64000. Este último sistema é composto por um monocromador triplo Jobin-Yvon (ver Fig. 5-1 a seguir) com grades holográficas de 1800 linhas/mm (otimizadas para a linha 5145 Å) e uma unidade de interface Spectralink, completamente computadorizada. Ambos, o monocromador e o Detector tipo CCD são controlados por computador (Fig. 5-3) via a interface Spectralink, que por sua vez controla a posição da grade, os mecanismos de segurança e realiza a contagem do Detector de Multicanal (CCD). Neste sistema, as medidas podem ser realizadas em macro ou micro Raman. Na técnica de micro Raman, por exemplo, podemos focalizar um feixe de laser em um ponto de aproximadamente $1\mu m$ de diâmetro, possibilitando um mapeamento da amostra através de seus espectros.



T 64000 Optical Functional Diagram

Figura 5-1: Diagrama óptico do sistema T6400 (Firura retirada do manual do usuário).

A Fig. 5-2 mostra, no laboratório, todo o sistema necessário para a obtenção dos espectros. Sobre a mesa óptica, mostrada na figura abaixo, temos a unidade de interface Spectralink (no fundo e no lado esquerdo da figura) e em sua frente o computador onde são mostrados os espectros após cada medida. O sistema para medidas em micro Raman é mostrado a frente e no lado esquerdo da figura. No lado direito e a frente, observamos o sistema de refrigeração (criostato, mostrado na Fig. 5-5). Em frente ao criostato vemos o sistema para medida em macro Raman. Finalmente, entre o micro computador e os sistemas de macro e micro Raman encontra-se o monocromador, cujo diagrama funcional é mostrado na Fig. 5-1.



Figura 5-2: A figura mostra o criostato de ciclo fechado de Hélio líquido (lado direito e a frente), o sistema de macro (atrás do criostato) e micro (lado esquerdo e a frente) Raman, o espectrômetro (centro, logo atrás do sistema de macro e micro Raman), o microcomputador (fundo e atrás do espectrômetro) e finalmente a interface Spectralink (lado esquerdo e no fundo).

A Fig. 5-3 destaca o monitor onde se observa o espectro de cada amostra analisada.

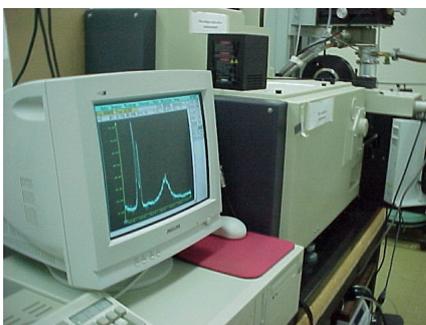


Figura 5-3: A figura mostra o monitor onde se observa o espectro Raman de cada amostra analisada.

Como fonte de luz (Fig. 5-4) foi utilizado um laser de ondas contínuas (CW) de argônio (Ar^+) e um laser de uma mistura gasosa de argônio e criptônio.



Figura 5-4: A figura mostra um laser de Argônio na linha 5145 (verde), como fonte de luz. À frente do laser aparece um filtro que evita (filtra) as possíveis linhas de plasma do laser na região do espectro a ser observado.

Muitas vezes, na região do espectro a ser observado surgem, além das linhas Raman, outras linhas originadas do próprio laser (plasma). Para retirar essas linhas, muitas vezes intensas a ponto de encobrir as linhas Raman, são utilizados filtros (Fig. 5-4).

Para evitar excitações térmicas, provocadas pelo efeito da temperatura, e para obter linhas Raman mais intensas as medidas foram realizadas em baixas temperaturas ($T \simeq 10K$). Para isso, foi utilizado um criostato de ciclo fechado de Hélio líquido.



Figura 5-5: Criostato: sistema de refrigeração onde a amostra é mantida em baixa temperatura.

5.2 Espalhamento Raman por Fônons

A espectroscopia de luz em cristais está sujeita a regras de seleção, as quais surgem da conservação do vetor de onda \vec{k} [25]. Conforme mostrado no apêndice-A, a magnitude dos vetores de onda da luz incidente (\vec{k}_i) e espalhada (\vec{k}_s) é muito pequena comparada com a de um vetor de onda da extensão da zona de Brillouin ($\sim \pi/a_0$, onde $a_0 \simeq 5$ Å). Portanto, para que o vetor de onda \vec{k} se conserve, as excitações elementares (neste caso, fônons) criadas ou destruídas devem ter um vetor de onda \mathbf{q} de magnitude próxima de zero, ou seja, próxima ao centro da zona de Brillouin. Então, das muitas excitações existentes, pode-se somente investigar, por meio de espalhamento de luz de 1ª ordem [26], as excitações para $\mathbf{q} \approx 0$.

Os ramos de fônons ópticos são normalmente “constantes” em $\mathbf{q} \approx 0$, conforme mostram as Figs. 4-5 e 4-6. Logo, nenhuma dispersão é vista em espalhamento de cristais “puros” e, como mostra a fig.5-6 a seguir, o espectro obtido é uma linha estreita, simétrica e do tipo Lorentziana, centrada na frequência do fônon permitido para $\mathbf{q} \approx 0$.

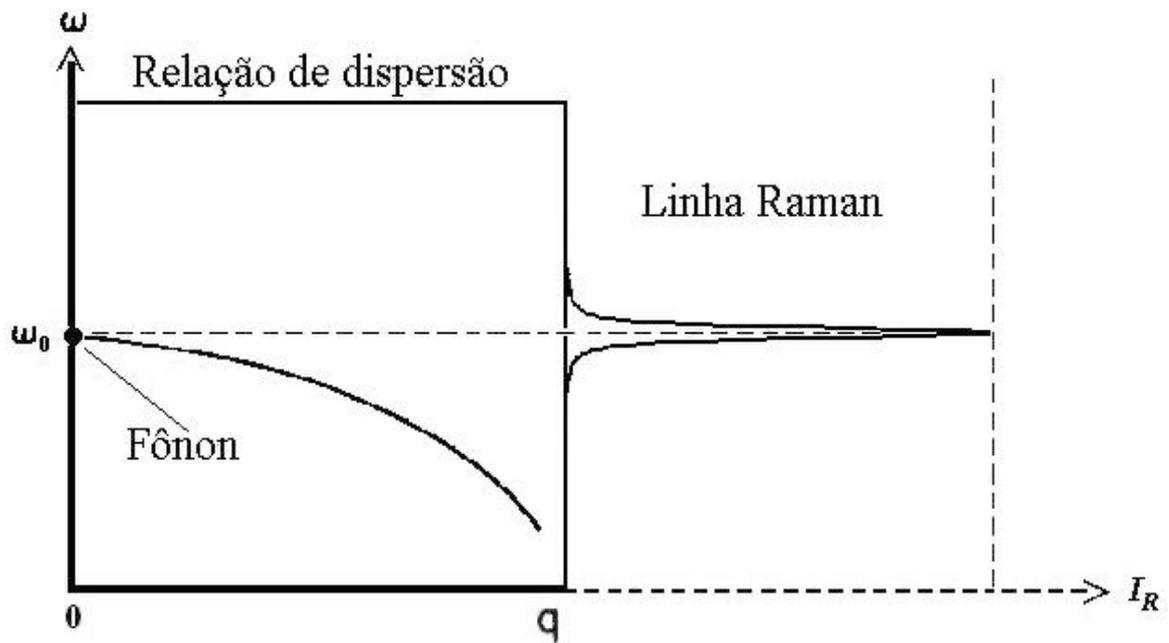


Figura 5-6: Relação de dispersão e a forma de linha de um cristal perfeito. I_R é a intensidade do pico Raman e ω_0 é a frequência do fônon óptico no centro da zona.

A restrição imposta pela espectroscopia óptica, devido à conservação do momento, é uma consequência direta da existência de uma simetria translacional da rede. Se essas simetrias são parcialmente ou totalmente removidas, então, a relaxação parcial ou total das regras de seleção pode, ainda em processo de 1ª ordem, ativar modos com $q \neq 0$. Além disso, pode afetar drasticamente as formas das linhas Raman dos modos excitados, tornando-as largas e assimétricas. A desordem leva à quebra das regras de seleção que permite um número maior de frequências participando do processo de espalhamento. Cada frequência ω possível, contribui com uma linha Lorentziana, centrada em ω , conforme mostrado na fig.5-7 a seguir.

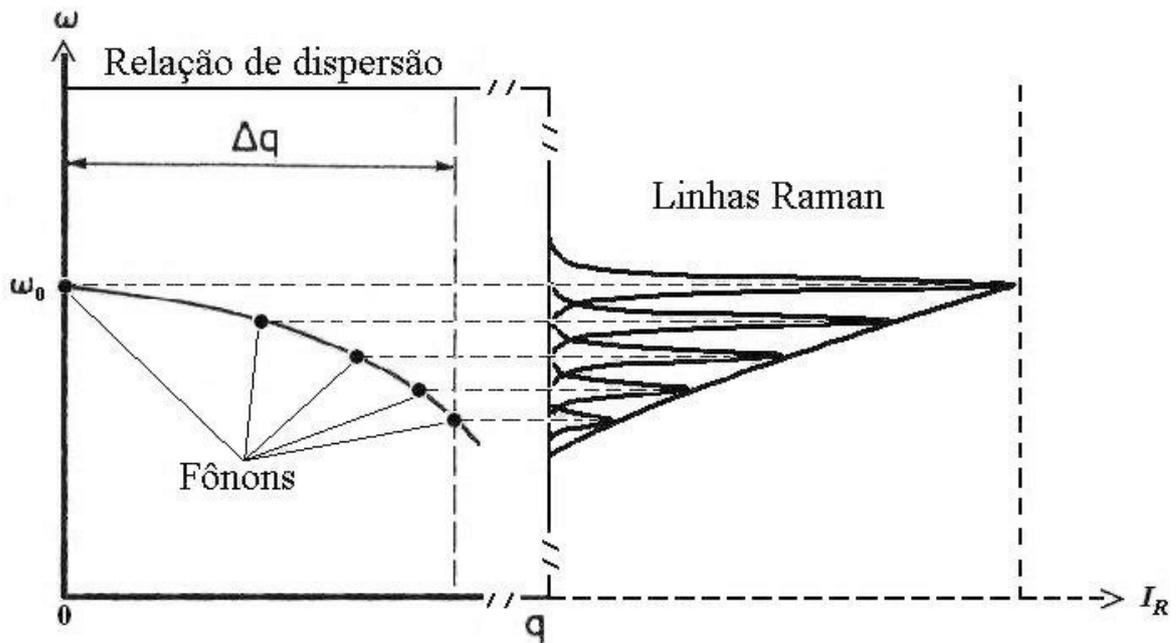


Figura 5-7: Relação de dispersão e a forma da linha de um cristal imperfeito. I_R é a intensidade do pico Raman e ω_0 é a frequência do fônion óptico no centro da zona.

Algumas das possibilidades para obter a quebra parcial ou total da simetria, seja propositalmente (quando for de interesse) ou, então, quando não puder ser evitado (por imposição do sistema estudado), são:

i) Tornar o material amorfo ou microcristalino: em um cristal perfeito, a condição para que um único fônion ativo no espectro Raman esteja no centro da zona de Brillouin é uma consequência de uma completa simetria de translação dos íons, onde a conservação total do momento predomina. Um material composto por grãos microcristalinos apresenta quebra de simetria. Neste caso, ocorre a relaxação da regra de seleção e outros modos de vibração também tornam-se ativos no espalhamento Raman. Desta maneira, é possível obter informações a respeito da forma e evolução dos grãos, da segregação dos elementos que os compõem e da dependência dos parâmetros de crescimento na estrutura final do cristal ou do filme cristalino.

ii) Introduzir impurezas ou defeitos: quando introduzimos impurezas ou defeitos

em materiais, como é o caso dos filmes de diamantes dopados com boro, as linhas Raman que até então eram intensas, estreitas e simétricas em material “puro”, tornam-se menos intensas, assimétricas, largas e deslocadas. Isto nos possibilita estudar o grau de imperfeição do material analisado.

iii) Obter camadas tensionadas: quando a pressão é aplicada em um material, uma deformação é produzida modificando os parâmetros da rede e a simetria do material. Isto resultará em mudanças significativas na estrutura das bandas de energias. Estas mudanças refletem-se nas propriedades ópticas do material. Quebra de degenerescência e deslocamento da linha Raman também podem ocorrer devido à aplicação de uma pressão no material.

Em espectroscopia Raman de 2ª ordem ou ordens superiores, onde dois ou mais fônons são envolvidos, também é possível obter informações sobre os modos excitados (aqui fônons) com $\mathbf{q} \neq 0$. O problema é que as linhas Raman associadas com estes processos de ordens superiores são mais fracas comparadas com aquelas de um processo de 1ª ordem.

5.3 Espectro Raman de Carbonos

As propriedades dos carbonos estão diretamente relacionadas com suas ligações atômicas. A espectroscopia Raman é o método não-destrutivo mais eficiente para monitorar ligações de carbonos. De fato, um minuto de medida Raman pode proporcionar a mesma informação que outras técnicas destrutivas, as quais exigem dias de trabalho.

Antes de iniciarmos os estudos em nossos filmes finos de diamante crescidos por métodos CVD é fundamental que tenhamos uma noção prévia dos espectros Raman das várias estruturas de carbono, já conhecidas na literatura [27], tais como o diamante, o grafite, o carbono amorfo desordenado e o carbono tipo-diamante (DLC).

5.3.1 Diamante

Neste trabalho, todos os espectros Raman foram ajustados utilizando um programa comercial para ajuste de curvas, conhecido como “*Peak Fit*”. Todos os picos, evidentes em cada espectro, receberam ajustes. Para isso, foram utilizadas as funções que melhor se ajustaram com as curvas (picos). Na Fig. 5-8 temos, como exemplo, o ajuste de curva feito para o espectro Raman do diamante natural mostrado na Fig. 5-9. Neste caso, a linha Raman do diamante foi ajustada com uma função Lorentziana. Após o ajuste de curva, encontramos que a linha Raman do diamante natural está centrada em 1332 cm^{-1} e com uma largura de linha (FWHM - Full Width at Half Maximum) de $\sim 2.5\text{ cm}^{-1}$ (inserção na Fig. 5-9).

Ajuste de curva de um espectro Raman de diamante natural

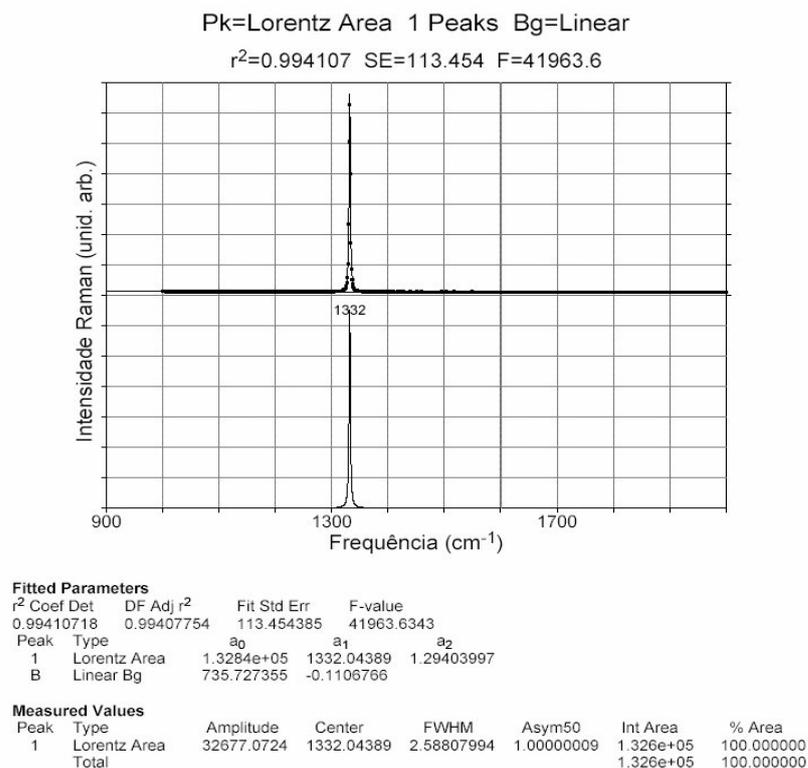


Figura 5-8: Ajuste de curva (Peak Fit) de um espectro Raman de uma gema de diamante natural (pedra de diamante de alta pureza).

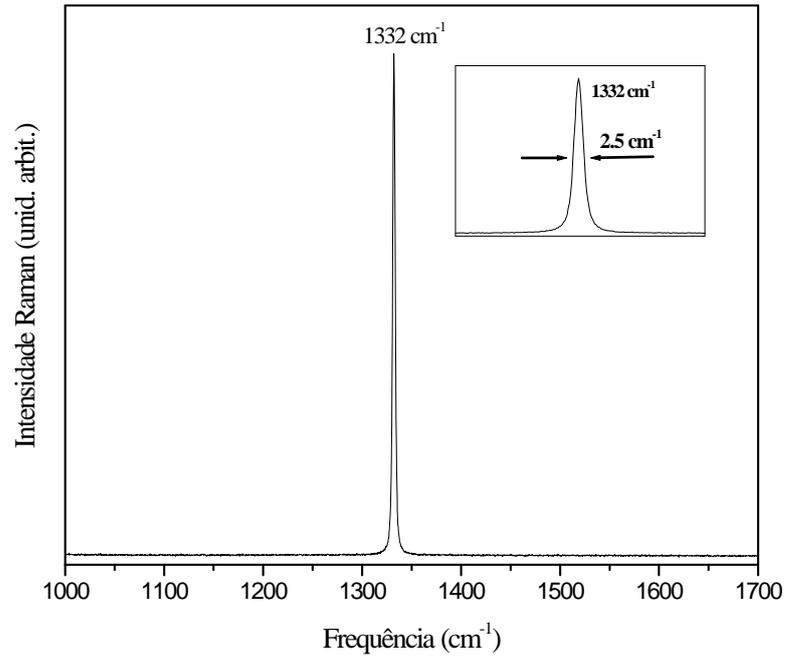


Figura 5-9: Espectro Raman de uma gema de diamante natural (pedra de diamante de alta pureza). O espectro é uma referência na determinação da qualidade de filmes CVD, mostrando que apenas a estrutura do diamante está presente no espectro.

A Fig. 5-9 mostra o espectro Raman de uma gema de diamante natural (pedra de diamante de alta pureza), onde somente a estrutura do diamante está presente no espectro [15]. Tal espectro será usado como uma referência, por exemplo, na determinação da qualidade de nossos filmes. Conforme discutido no capítulo anterior, os fônons ópticos do diamante são todos degenerados no centro da zona de Brillouin. Logo, o espectro Raman de primeira ordem do diamante exibe um único modo Raman ativo característico (o fônons triplamente-degenerado), o qual, em temperatura ambiente, é observado em 1332 cm^{-1} , conforme mostra a Fig. 5-9. A presença única da banda em 1332 cm^{-1} no espectro Raman é considerada como uma evidência definitiva de diamante de alta qualidade no material analisado.

5.3.2 Grafite

A Fig.5-10 a seguir mostra o espectro Raman de carbonos grafiticos e suas principais características. No espectro Raman de um único cristal de grafite natural, há uma intensa banda em 1580 cm^{-1} , a qual tem sido atribuída ao modo de estiramento E_{2g} C-C [16, 28]. A característica em $2710 - 2724\text{ cm}^{-1}$, que aparece no espectro do grafite policristalino, é uma banda de fônon de segunda ordem, considerada ser 2×1357 . A banda em 1357 cm^{-1} não aparece em um cristal único de grão grande, mas aparece em grafites bem cristalizados, com partículas de pequenos tamanhos. Esta banda é atribuída ao fônon de primeira ordem no ponto M , da zona de Brillouin hexagonal [28], conforme mostrado na Fig.4-6 do capítulo anterior. O tamanho pequeno da partícula dos grafites policristalinos causa a quebra da regra de seleção em $\mathbf{q} = 0$, permitindo que o fônon do ponto-M contribua para o espalhamento. O par de bandas em 1357 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} são as características mais diagnósticas de carbonos grafiticos não-cristalino e policristalino desordenados e são, algumas vezes, conhecidas como banda D e banda G , respectivamente.

5.3.3 Carbono amorfo

A Fig. 5-11 a seguir mostra os espectros Raman de várias estruturas amorfas, principalmente as de carbonos grafitico (carbonos de ligação sp^2). Nota-se, neste caso, que as larguras de linhas, características de um material amorfo, são tipicamente maiores. A banda em 1555 cm^{-1} é característica de estrutura de carbono tipo-diamante (DLC), os quais são filmes de carbonos amorfos frequentemente formados por ligações com átomos de hidrogênio (a-C:H).

Durante a deposição dos filmes de diamante por CVD, várias estruturas de carbono não-diamante são, algumas vezes, depositadas como parte do filme. Portanto, o destaque (aqui dado) dos espectros Raman dessas várias estruturas, já conhecidas, será muito conveniente e útil para o estudo comparativo dos filmes de diamante a ser tratado na próxima seção.

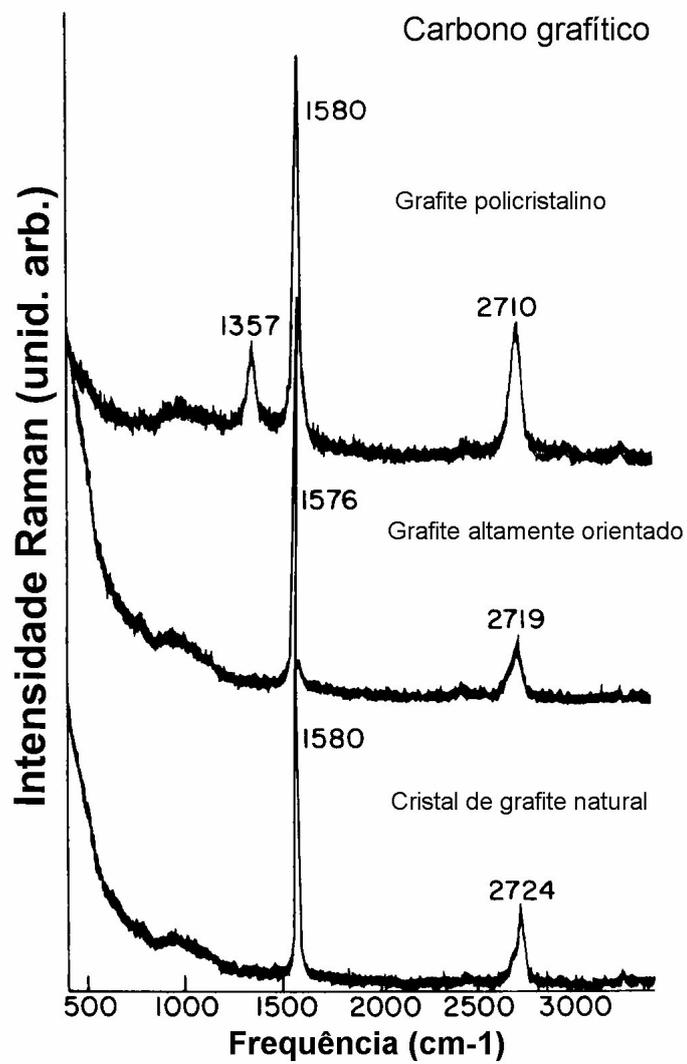


Figura 5-10: Espectro Raman de grafites cristalinos e suas principais características [27].

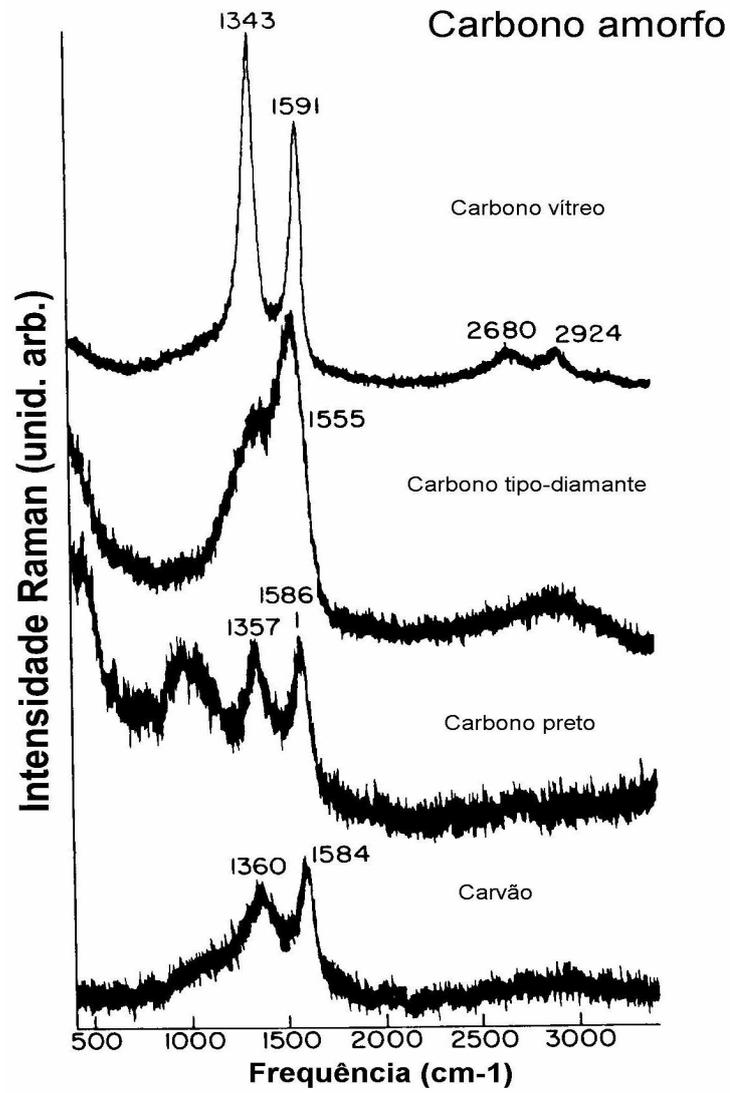


Figura 5-11: Espectro Raman de vários carbonos amorfos (principalmente carbonos grafiticos) [27].

Capítulo 6

Qualidade Cristalina e Pureza de Fase: um estudo comparativo entre filmes de diamante não-dopados, crescidos por duas técnicas CVD diferentes

6.1 Introdução

Filmes de diamante crescidos por técnicas de deposição de vapor químico (CVD) continuam a atrair muita atenção devido às suas excelentes propriedades mecânicas, físicas, químicas e elétricas [29]. Eles podem ser usados como revestimento de ferramentas de corte, janelas ópticas, micro sensores, camada protetora para circuitos integrados, etc. Neste estudo, utilizamos dois dos métodos CVD mais comuns usados para crescer filmes de diamante; a técnica de filamento quente (HFCVD) e a de plasma de microondas (MWCVD). A rede do diamante exibe um único modo Raman - ativo característico, o fônion triplamente-degenerado, o qual aparece como uma linha estreita em aproximada-

mente 1332 cm^{-1} ; sua presença é considerada como uma evidência definitiva da presença de diamante. Conforme visto na seção anterior, a linha Raman do diamante natural tem um largura de $\sim 2.5\text{ cm}^{-1}$. Em filmes de diamante CVD policristalino, as larguras de linhas são tipicamente mais largas (alcançando de 5 a 15 cm^{-1}), devido à desordem causada por estresses ou defeitos químicos. Além disso, o pico do diamante é frequentemente encontrado em posições deslocadas em relação ao do diamante natural, devido a efeitos de temperatura ou de estresse na rede [30]. Sob certas condições de crescimento, várias estruturas de carbono não-diamante, tais como regiões de carbonos grafiticos não-cristalinos e estruturas policristalinas desordenadas, podem ser criadas durante o processo de deposição, levando a filmes de diamante de qualidade pobre. Desta forma, a análise das propriedades estruturais dos filmes, em uma variedade de condições de crescimento, pode levar à produção de filmes de melhor qualidade.

A qualidade de filmes de diamante já tem sido discutida por muitos autores [31, 32, 33, 34]. No entanto, não há relato de um estudo comparativo tanto sobre a qualidade cristalina quanto sobre a pureza de fase de filmes de diamante CVD, crescidos por duas técnicas diferentes e em diferentes temperaturas de deposição. Com o termo “qualidade cristalina” referimo-nos, aqui, apenas à estrutura cristalina do carbono formada por ligações sp^3 e com o termo “pureza de fase” referimo-nos à banda não-diamante, a qual contém tanto as diferentes fases do carbono, formada por ligações sp^2 ou sp^3 , quanto a impurezas (as quais podem estar presentes no filme devido ao processo CVD). Neste trabalho, enfatizamos o papel da temperatura de deposição como um dos fatores mais importantes que afetam o processo de crescimento e sua influência sobre a qualidade dos filmes de diamante (qualidade cristalina e pureza de fase). Uma comparação é feita entre o ganho de qualidade dos filmes de diamante crescidos, em altas temperaturas, por ambas as técnicas CVD [a de filamento-quente (HFCVD) e a de plasma de microondas (MWCVD)]. Os filmes foram examinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X e, principalmente, por espectroscopia Raman.

6.2 Experimento

Duas séries de filmes de diamante não-dopados foram preparadas usando duas técnicas convencionais CVD diferentes para a ativação da mistura gasosa: reatores de filamento-quente e de plasma de microondas. Os filmes foram crescidos sobre substratos de silício (com área de 1 cm^2) metalograficamente polidos. Em seguida, eles foram tratados, por quinze minutos, em um banho de ultra-som usando uma mistura de pó de diamante com granulometria de $1\text{ }\mu\text{m}$ em hexano. Em ambos os reatores foram usados uma atmosfera composta de 2% CH_4 diluída em H_2 e com um fluxo de 100 sccm (standard cubic centimeters per minute). A pressão do gás foi mantida em 50 torr por uma bomba de vácuo E2M8-Edwards. O tempo de crescimento foi de 5 horas para o reator de filamento-quente e 4 horas para o de microondas. A temperatura do porta substrato foi medida usando termopares de cromel-alumel. Na primeira série, seis amostras foram preparadas em diferentes temperaturas (variando entre 508°C e 768°C) usando o reator de filamento quente. Um filamento de tungstênio ($123\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro), com uma corrente de 3.8 A, foi colocado a 3 mm acima do substrato de silício. Na segunda série, quatro amostras foram preparadas em diferentes temperaturas de deposição (variando entre 786°C e 906°C) usando o reator de microondas, um gerador de microondas comercial operando em 2.45 GHz e com potência de 1000 W.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de fabricação JEOL JSM-5800LV foi usado para estudar a morfologia da superfície do filme. Espectros de difração de raios-X de todas as amostras foram obtidos em um Rigaku diffractometer (modelo D/MAX-2500/PC) usando $\lambda = 1.5456\text{ \AA}$. Os espectros micro e macro Raman foram registrados em temperatura ambiente usando a linha 5145 \AA de um laser de Argônio sendo que no primeiro caso, foi usada a geometria de retro-espalhamento com uma lente objetiva de microscópio de $100\times$, enquanto que no último caso, foi usada a geometria “quasi-backscattering”. A luz espalhada foi analisada usando um monocromador triplo (Jobin Yvon T-64000) suprido com um detector CCD, resfriado por nitrogênio líquido (Figs. 5-1 e 5-2 do capítulo anterior).

6.3 Resultados e discussões

6.3.1 Filamento quente

As Figuras 6-1, 6-2 e 6-3 a seguir mostram, respectivamente, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os espectros de difração de raios-X e os espectros macro- e micro-Raman dos filmes de diamante, crescido por filamento quente, em várias temperaturas de deposição. As imagens (MEV) e os espectros de difração de raios-X dão evidência do crescimento de filmes de diamante policristalinos, com morfologias dominadas por grãos facetados nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 220 \rangle$, exceto para a amostra mostrada na Figura 6-1(a), na qual a temperatura não foi alta o suficiente para permitir a formação, predominante, de estruturas de diamante. Embora a evidência da formação de diamante tenha sido detectada nos espectros de difração de raios-X e Raman desta amostra [Figs. 6-2 and 6-3 (a)], o filme apresenta, na realidade, uma característica amorfa [35]. É evidente da Figura 6-1 que o tamanho médio do grão aumenta (de $\approx 1\mu m$ para $\sim 6\mu m$) conforme a temperatura de crescimento aumenta. Os espectros de difração (Figura 6-2) mostram a presença de uma reflexão intensa de Si(400) e de uma menos intensa de Si(200), devido ao substrato de silício. Além disso, linhas muito fracas de Si (220), Si (111) e de carbeto de silício (SiC) foram observadas. A aparência do último composto nos espectros de difração de raios-X é uma indicação da formação de SiC na interface diamante/Si [36, 37].

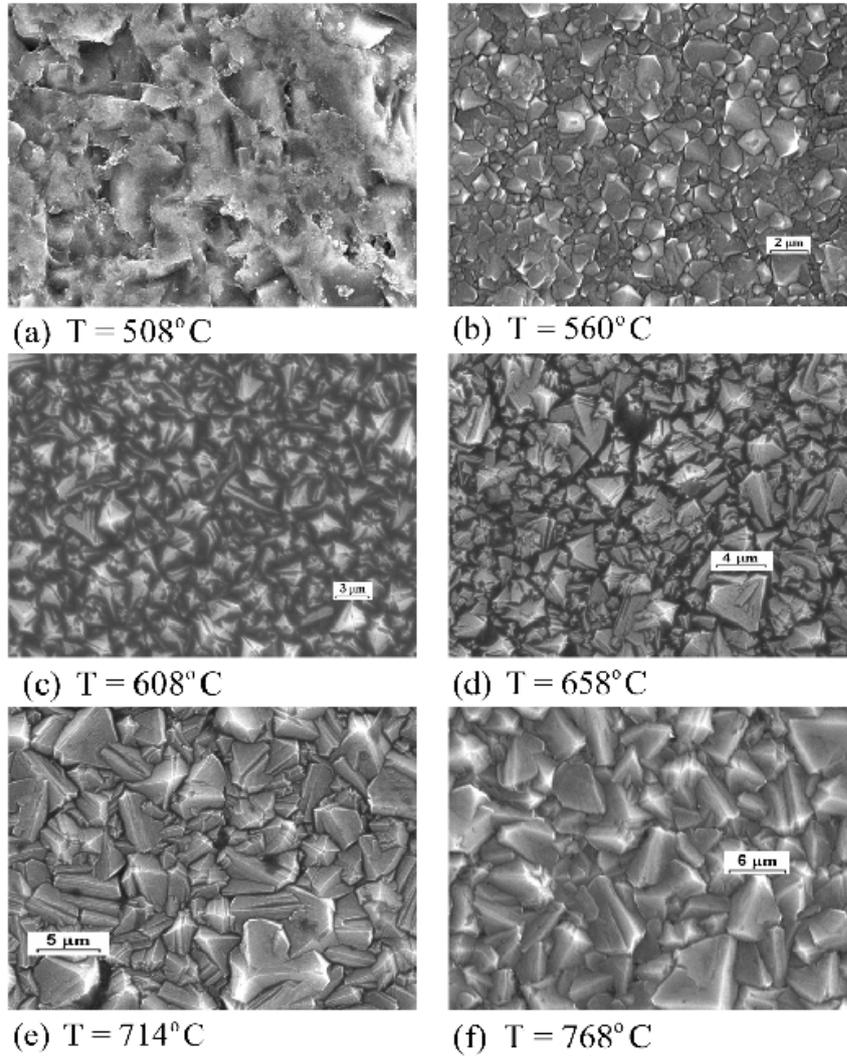


Figura 6-1: Morfologia da superfície [observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)] dos filmes de diamante crescidos, em diferentes temperaturas de deposição [(a)-(f)], por filamento-quente (HFCVD).

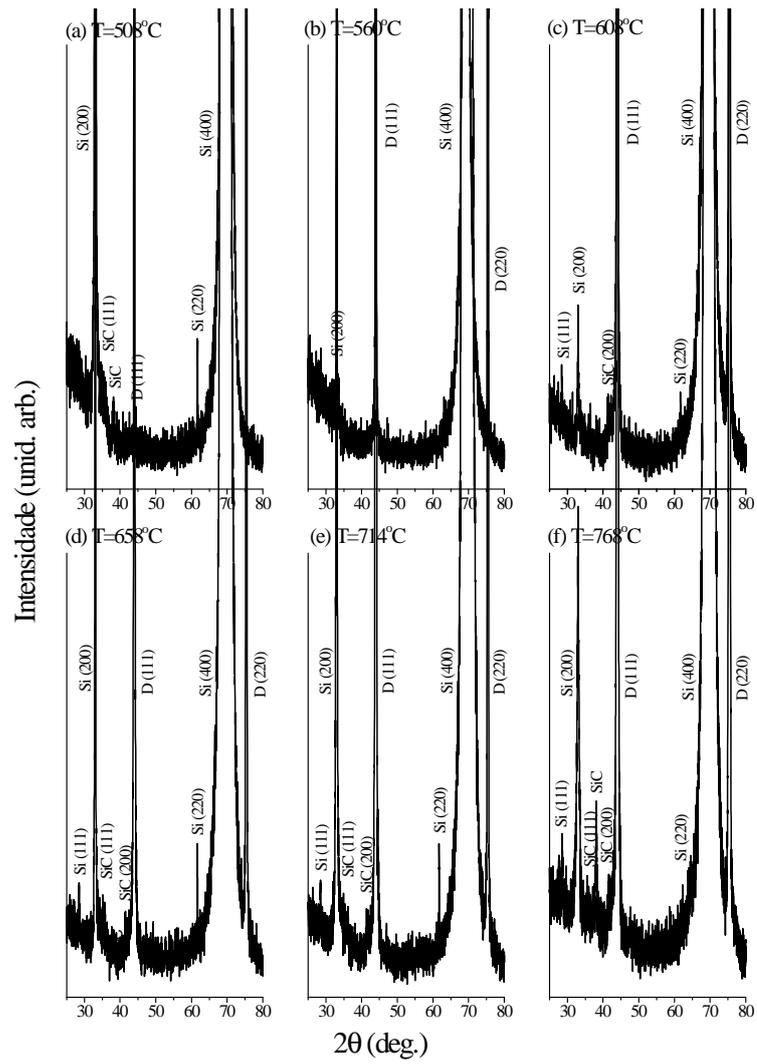


Figura 6-2: Espectros de difração de raios-X dos filmes de diamante crescidos [sobre substrato de Si(100)], em diferentes temperaturas de deposição, por HFCVD.

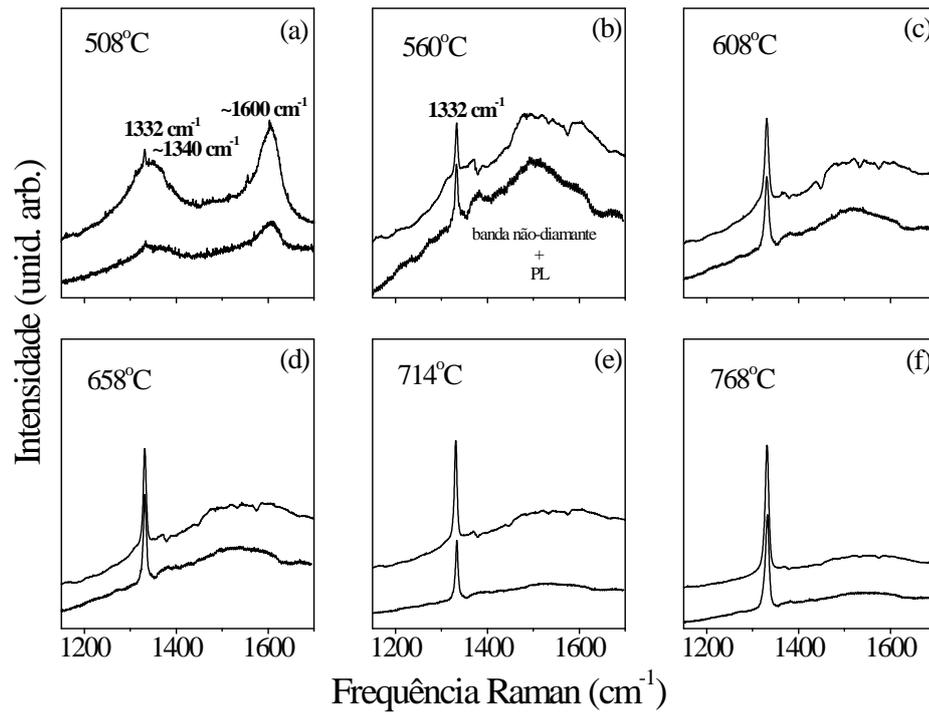


Figura 6-3: Espectros Raman das amostras não-dopadas crescidas, em diferentes temperaturas de deposição, por HFCVD. As curvas superiores e inferiores referem-se às medidas macro- e micro-Raman, respectivamente.

A Figura 6-3 mostra os espectros macro- e micro-Raman dos filmes não-dopados crescidos, a várias temperaturas, pela técnica de filamento-quente. Os espectros mostram um pico estreito em 1332 cm^{-1} correspondente ao diamante cristalino (estruturas de ligações sp^3) e uma banda larga denominada banda não-diamante (uma mistura de estruturas gráficas e carbonos amorfos de ligações sp^2 e sp^3). Estas bandas são superpostas a um fundo de fotoluminescência (PL), o qual está relacionado com a presença das estruturas não-diamante no filme. É válido lembrar que a área de incidência do laser sobre a amostra nas medidas macro-Raman é de cerca de alguns milímetros (cobrindo uma região grande de grãos de diamante), enquanto que nas medidas micro-Raman ela é da ordem de $1\mu\text{m}$ (podendo cobrir uma área menor que um único grão de diamante). Então, a similaridade dos espectros macro- e micro-Raman mostra que a banda não-diamante já está presente nos espectros Raman, ainda que as medidas sejam feitas em um único grão. A Figura 6-3 (a) mostra duas bandas largas centradas em $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ as quais são, respectivamente, a chamada banda-D (banda induzida por desordem) e banda-G (banda do grafite). Conforme visto na Fig. 5-11 do capítulo anterior, filmes de diamante ricos em estruturas sp^2 levam a um espalhamento intenso com picos nessas regiões [38, 27]. A aparência dessas linhas é um resultado da baixa temperatura do substrato, durante o processo de crescimento. Embora o pico, pouco intenso, em 1332 cm^{-1} [6-3 (a)] seja uma evidência da fase do diamante, o filme é praticamente constituído de estruturas de carbonos gráficos e amorfos desordenados [27]. Na Figura 6-3 [(b)-(f)] nós podemos observar que, conforme a temperatura do substrato aumenta, os espectros Raman mostram, claramente, um aumento na intensidade do pico do diamante em $\sim 1332\text{ cm}^{-1}$ e um forte decréscimo na banda não-diamante centrada em $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$. Em outras palavras, a qualidade do filme de diamante melhorou em termos de sua pureza de fase. As diferentes fases do carbono, existentes na banda não-diamante, decrescem conforme a temperatura de deposição aumenta. Este ganho de qualidade foi calculado, tomando a razão (A_D/A_T) entre a área do pico do diamante (A_D) e a área total do espectro (A_T), e comparando com o mesmo parâmetro para o caso da técnica de

crescimento por micro-ondas. Conforme podemos ver na Figura 6-4.1(a), os resultados mostram que a fase do diamante (correspondendo as ligações sp^3) está sendo crescida em maiores quantidades em altas temperaturas. Um outro critério para se comparar a qualidade cristalina ou a densidade de defeitos do filme consiste em medir-se a largura a meia altura (FWHM) do pico Raman de primeira-ordem [29]. Na Figura 6-4.2(a), uma oscilação é observada nas medidas de largura de linhas (FWHM), mas este parâmetro atinge seu maior valor quando a temperatura mais alta de crescimento (768°C), aqui usada, é alcançada. Considerando, então, somente o filme crescido na mais alta temperatura, o resultado mostra que embora este filme apresente a mais alta pureza de fase [Fig. 6-4.1(a)], a melhor qualidade cristalina não foi atingida, conforme visto na Figura 6-4.2(a).

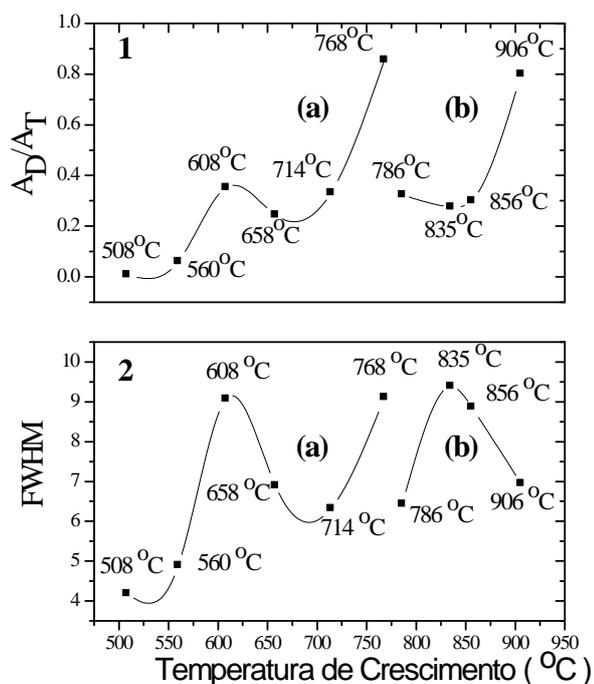


Figura 6-4: 1 - Pureza de fase (razão entre a área sob o pico Raman do diamante e a área total do espectro) e 2 - Cristalinidade (largura da meia altura do pico do diamante), em função da temperatura de deposição, para ambas técnicas de crescimento; (a) filamento quente e (b) plasma de microondas. A curva sólida é usada como guia para os olhos.

6.3.2 Microondas

As Figuras 6-5, 6-6 and 6-7 a seguir descrevem, respectivamente, as imagens de microscopia eletrônica de varredura, os espectros de difração de raios-X e os espectros macro- e micro-Raman dos filmes de diamante crescidos, em várias temperaturas de deposição, pela técnica de microondas. As imagens de microscopia eletrônica e os espectros de difração de raios-X destes filmes também mostram que eles são policristalinos. Embora as diferentes formas cristalinas não sejam claramente discerníveis na Figura 6-5 (a), elas podem ser inferidas através dos espectros de difração de raios-X mostrados na Figura 6-6 (a) [reflexões dos planos D (111) e D (220)]. O tamanho médio dos grãos observados na Figura 6-5 não mostra quase nenhuma variação com o aumento da temperatura de crescimento, em contraste com o que ocorre nos filmes crescidos por filamento quente, permanecendo perto de $4 \mu m$. Conforme visto na Figura 6-6, linhas muito fracas correspondentes a Si (220), Si (111) e a carбето de silício (SiC) também apareceram.

Na Fig 6-7 a similaridade nos espectros micro-e macro Raman também é observada, como um indicativo de que a banda não-diamante já está presente em um único grão, assim como a diminuição das intensidade das bandas não-diamante, conforme a temperatura de deposição aumenta, indicando melhor qualidade dos filmes em termos de sua pureza de fase. A Figura 6-4.1(b) apresenta o ganho de qualidade (A_D/A_T) calculado por esta técnica. Podemos observar que a mais alta pureza de fase foi obtida para a temperatura do substrato $T = 906^\circ C$. Assim, esta técnica também proporciona filmes de diamante com boa pureza de fase, mas em temperaturas mais altas que a da técnica de filamento quente [Fig. 6-4.1(a)]. Na Figura 6-4.2(b) as medidas da largura da meia altura (FWHM) exibem um comportamento diferente daquele observado nos filmes preparados pela técnica de filamento quente. Este parâmetro atinge seu menor valor quando a temperatura mais alta de crescimento ($906^\circ C$), aqui usada, é alcançada. Neste caso, pode-se concluir que os filmes crescidos em temperaturas mais altas proporcionam não somente a mais alta pureza de fase [Fig. 6-4.1(b)] mas também a melhor qualidade cristalina, conforme mostrado na Figura 6-4.2(b).

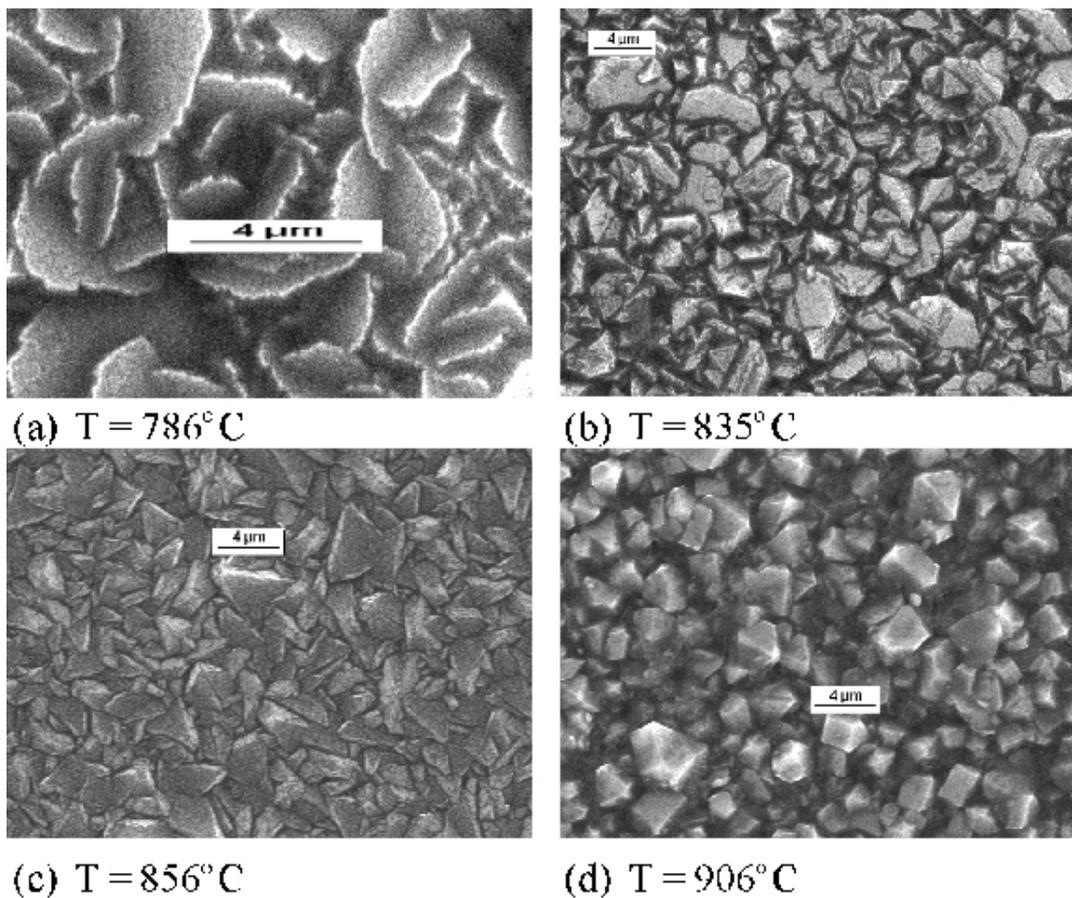


Figura 6-5: Morfologia da superfície (observada por MEV) dos filmes de diamante crescidos, em diferentes temperaturas de deposição [(a)-(c)], por MWCVD.

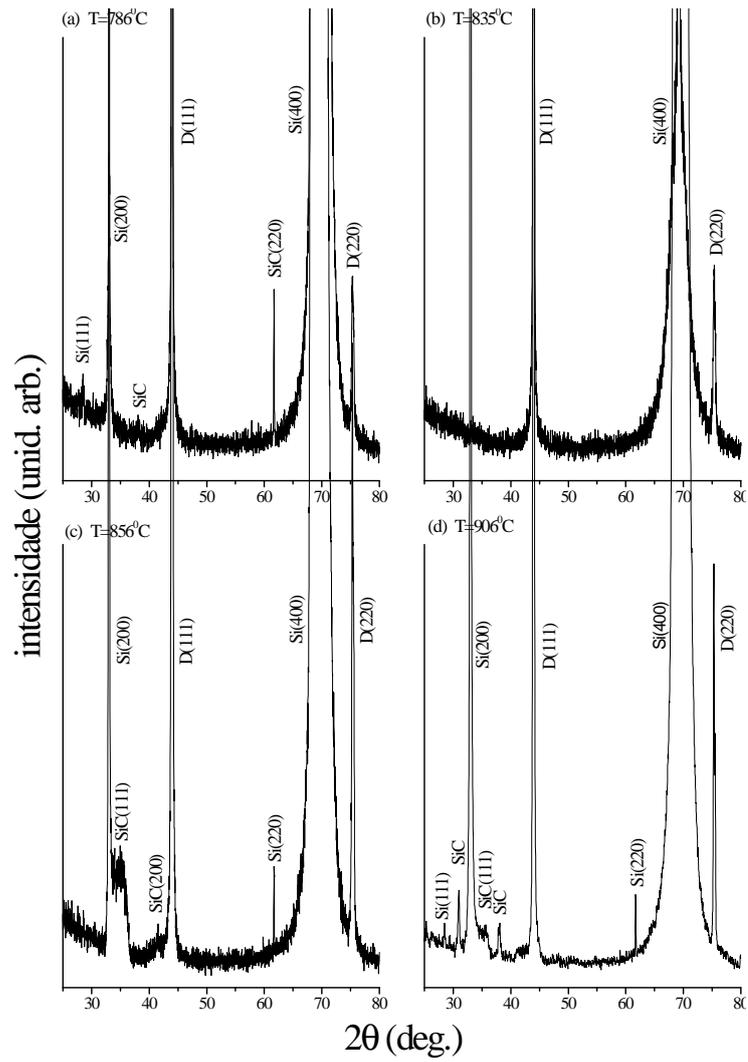


Figura 6-6: Espectros de difração de raios-X dos filmes de diamantes crescidos [sobre substrato de Si(100)], em diferentes temperaturas de deposição, por MWCVD.

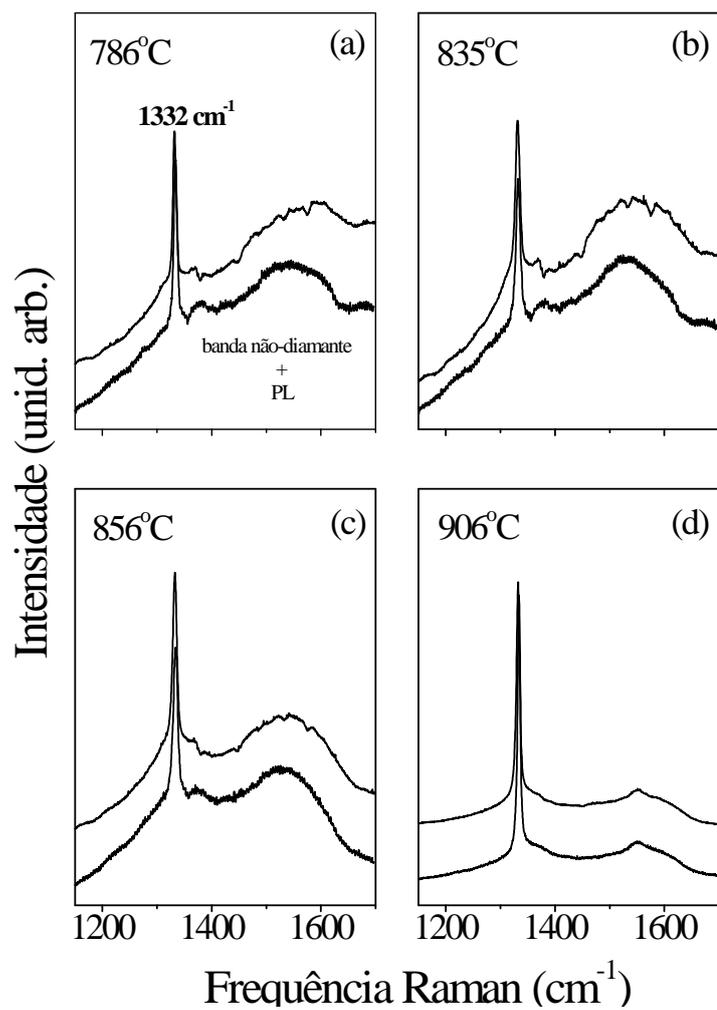


Figura 6-7: Espectros Raman das amostras não-dopadas crescidas, em diferentes temperaturas de deposição, por MWCVD. As curvas superiores e inferiores referem-se às medidas macro- e micro-Raman, respectivamente.

6.3.3 Comparação entre os filmes crescidos por HFCVD e MWCVD

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes crescidos por filamento-quente (Fig. 6-1) mostraram que os grãos tornaram-se maiores (larguras variando de $\sim 1\mu m$ a $\sim 6\mu m$) com o aumento da temperatura de deposição. Por outro lado, os grãos crescidos por plasma de microondas (Fig. 6-5) permaneceram quase que inalterados ($\sim 4\mu m$). Além disso, considerando somente os filmes de mais alta qualidade obtidos em cada técnica [espectros Raman das Figuras 6-3(f) e 6-7(d)], suas imagens de microscopia eletrônica [Figs.6-1(f) and 6-5(d)] mostraram que a qualidade dos grãos é maior com a técnica de MWCVD.

Nos espectros de difração de raios-X das Figuras 6-2 e 6-6, linhas muito fracas de Si (220), Si (111) e de carbetos de silício (SiC) também puderam ser observadas. Visto que os filmes foram crescidos sobre um substrato de Si (100), nós sugerimos que quantidades muito pequenas de Si (220) e Si (111) foram, provavelmente, formadas durante a preparação do substrato de silício, quando o Si foi pré-polido antes da deposição do diamante. Conseqüentemente, os carbetos de silício (SiC) foram formados na interface diamante/Si, durante o processo de deposição por CVD. Evidências da formação de SiC nestes filmes também foram observadas nos espectros Raman, conforme mostrado na Fig. 6-8. No entanto, as bandas largas centradas em $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ (atribuídas, respectivamente, ao ramo TO e LO do carbetos de silício), mostram intensidades muito fracas. Na amostra (a) da Fig. 6-8, a banda em $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ aparece sobreposta ao forte espalhamento do fônon de segunda-ordem do substrato de Si ($940 - 1000\text{ cm}^{-1}$), cuja intensidade é proporcional à transparência óptica do filme. Filmes contendo alta fração de carbono amorfo tetraédrico (carbonos de ligações sp^3) levam a forte espalhamento nessa região [39, 40, 41]. Portanto, é provável, que esta amostra seja mais fina ou contenha alta fração de estruturas de ligações sp^3 amorfas, o que levaria a transparência óptica do filme.

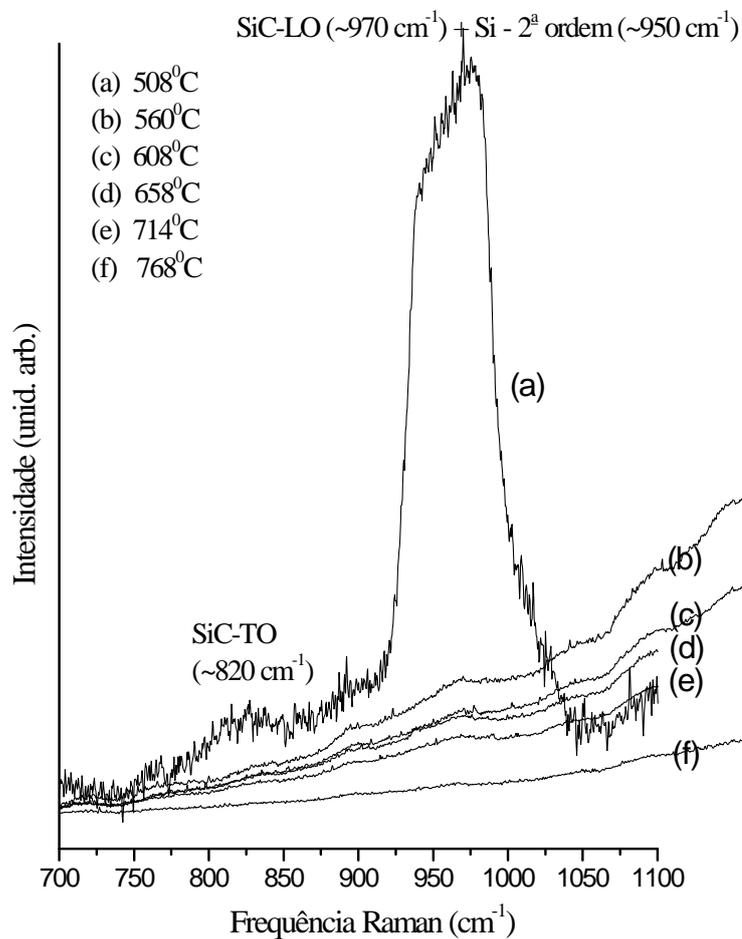


Figura 6-8: Espectros Raman das amostras não-dopadas crescidas, em diferentes temperaturas de deposição, por HFCVD. O espectro destaca a região onde foi observada a evidência da formação do SiC nos filmes de diamante. A mesma observação foi vista nos espectros Raman dos filmes crescidos por MWCVD. Na amostra (a) a intensa banda em $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ é, provavelmente, resultado de uma camada mais fina de diamante ou de uma alta fração de ligações sp^3 , o que levaria à transparência óptica do filme.

Considerando somente as amostras crescidas na mais alta temperatura por ambas as técnicas HFCVD e MWCVD [Figuras 6-3(f) e 6-7(d)], os calculos dos fatores do ganho de qualidade (A_D/A_T) [Figs 6-4.1(a) e (b)] mostraram que ambas as técnicas CVD produzem filmes de diamante com purezas de fases equivalentes. Ambas as técnicas exibem redução considerável da banda Raman não-diamante (área A_T contendo as diferentes fases do carbono) levando a fatores do ganho de qualidade de, aproximadamente, mesmo valor ($A_D/A_T \approx 0.8$). Porém, considerando as larguras a meia altura (FWHM) das mesmas amostras [Figs. [6-4.2 (a) e (b)], os filmes crescidos por MWCVD apresentam os menores valores, indicando melhor qualidade cristalina. Estes resultados fazem sentido desde que os grãos na técnica de MWCVD são mais bem formados, conforme visto na Figura 6-5(d).

MacCauley e Yogesh K. Vohra [42] apontaram duas causas possíveis para o alargamento da linha: a deformação interna residual causada pelo casamento mal sucedido de contornos de grãos dentro dos filmes, e a relaxação da regra de seleção do vetor de onda $k = 0$ para espalhamento Raman devido à formação de domínios de cristais de tamanho finito durante o crescimento. De acordo com Nemanich, Solin, e Martin [43], e Fauchet e Campbell [44] o tamanho médio do grão deve ser menor que $10^{-2}\mu m$ para que haja um efeito de tamanho de grão (conforme tratado na seção 2.8 do capítulo-2), significativo, nos espectros Raman de um filme de diamante. Desde que os tamanhos médios dos grãos dos filmes de diamante de melhor qualidade crescidos por ambas as técnicas excedem $1 \mu m$ [Figs. 6-1 (f) e 6-5(d)], a deformação interna residual parece ser o mecanismo primário de alargamento nos filmes de diamante estudados aqui. Então, com a finalidade de verificar se tal mecanismo é o responsável pelo alargamento das linhas Raman em nossos filmes, análises de micro-Raman foram realizadas. Espectros micro-Raman em grãos do filme crescidos, na mais alta temperatura, por MWCVD não mostram nenhuma assimetria nas formas das linhas Raman. Por outro lado, naqueles crescidos, na mais alta temperatura, por HFCVD os espectros revelaram alargamentos perceptíveis e deslocamentos nas frequências Raman do fônon do diamante. Por isso, a análise de tal mecanismo foi realizada somente nos filmes crescidos por filamento quente.

Os espectros micro-Raman em grãos selecionados nos filmes de HFCVD mostram formas de linhas assimétricas, características do tamanho da partícula, conforme abordado na seção 2.8 do capítulo-2. Espectros Raman tomados em três grãos diferentes (a, b e c) são mostrados na Figura 6-9 a seguir. A assimetria observada não foi a esperada, já que os espectros Raman foram obtidos de grãos largos [muito maiores que $10^{-2}\mu m$ para que haja um efeito (assimetria), significativo, no espectro Raman], como aqueles mostrados na Figura 6-1(f). No entanto, um argumento plausível para o resultado observado é que ele é uma indicação de defeitos, de algum tipo, no interior de cada grão, que confinam, efetivamente, os fônons em regiões de subgrãos. Assim, o alargamento assimétrico, em direção a baixas frequências, observado nos espectros Raman da Figura 6-9, pode ainda ser explicado usando um modelo de confinamento de fônon.

6.3.4 Modelo de confinamento do fônon

Faremos, aqui, o uso do modelo de confinamento do fônon descrito por Richter et al.[7], conforme discutido na seção 2.8 do capítulo-2. Neste modelo, foi considerada a função de confinamento Gaussiana (conforme mostrado na Eq.2.30) e a aproximação da integração tridimensional da zona de Brillouin (Eq. 2.29) para uma integral unidimensional dentro da zona de Brillouin esférica (usando uma curva de dispersão apropriada [45]). Com isso, o espectro Raman de primeira ordem, $I(\omega)$, da Eq. 2.29 toma a forma dada por

$$I(\omega) \cong \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2/4) 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (6.1)$$

onde $\omega(q)$ é uma curva de dispersão do fônon unidimensional aproximada, q é expresso em unidades de $2\pi/a$, L é o tamanho do cristalito em unidades de a (3.567 \AA) - a constante de rede do diamante - e Γ_0 é a largura de linha natural. Para a curva de dispersão $\omega(q)$, nós assumimos a forma dada por K. K. Tiong. et al. [45]:

$$\omega(q) = A + B \cos(q\pi), \quad (6.2)$$

onde $A = 1241.25 \text{ cm}^{-1}$ e $B = 91.25 \text{ cm}^{-1}$.

Os resultados teóricos para os três grãos (a, b e c), correspondentes aos espectros Raman da Figura 6-9, foram calculados usando o modelo de confinamento do fônon através das Eqs.(6.1) e (6.2) e encontrados valores de $L = 98, 88$ e 75 \AA . Conforme observado, os ajustes das curvas teóricas através do modelo do confinamento (curvas sólidas na Figura 6-9) estão em bom acordo com o experimento. Porém, um deslocamento (acréscimo na frequência Raman) teve que ser introduzido nas curvas teóricas para que se ajustassem aos dados experimentais. Sem o acréscimo na frequência Raman da linha calculada, através do modelo de confinamento do fônon, há um desacordo entre a forma de linha observada (espectro Raman) e a calculada (curva teórica), que pode ser claramente visto através das Figs. 6-9 e 6-10, respectivamente.

Na Fig. 6-9, as posições centrais das formas de linhas nos espectros Raman do diamante aparecem deslocadas para frequências mais altas em relação àsquelas do diamante natural em 1332 cm^{-1} . Na Fig.6-10, por outro lado, para os mesmos valores de L encontrados para ajustar o espectro Raman da Fig. 6-9, mas sem o acréscimo na frequência Raman da linha teórica, as posições centrais das formas de linhas previstas pelo modelo do confinamento do fônon, apresentam deslocamento para frequências mais baixas. Por causa desta falta de acordo entre as formas de linhas previstas e observadas, acreditamos que as larguras de linhas, nos espectros Raman destes filmes, não podem ser explicadas somente pelo modelo de confinamento de fônon. O deslocamento das linhas Raman dos filmes de diamante para frequências mais altas parece ser devido ao estresse compressivo causado por uma deformação residual dentro dos filmes. Tal conclusão nos leva a uma investigação da influência do estresse nos filmes de diamantes, a qual será tratada na próxima seção.

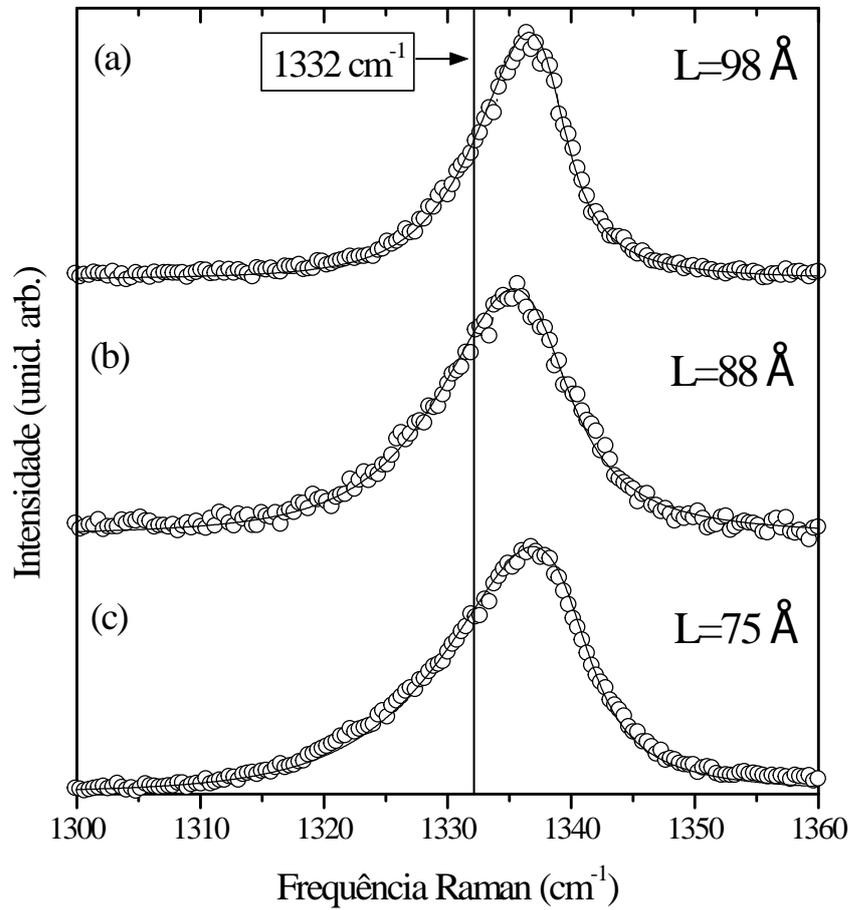


Figura 6-9: Espectros Raman de três grãos diferentes crescidos por HFCVD. Os resultados teóricos, calculados através do modelo de confinamento do fônon (linhas contínuas), receberam acréscimos na frequência Raman para melhor se ajustarem aos resultados experimentais (círculos abertos). A linha vertical em 1332 cm^{-1} é a posição da linha do diamante natural.

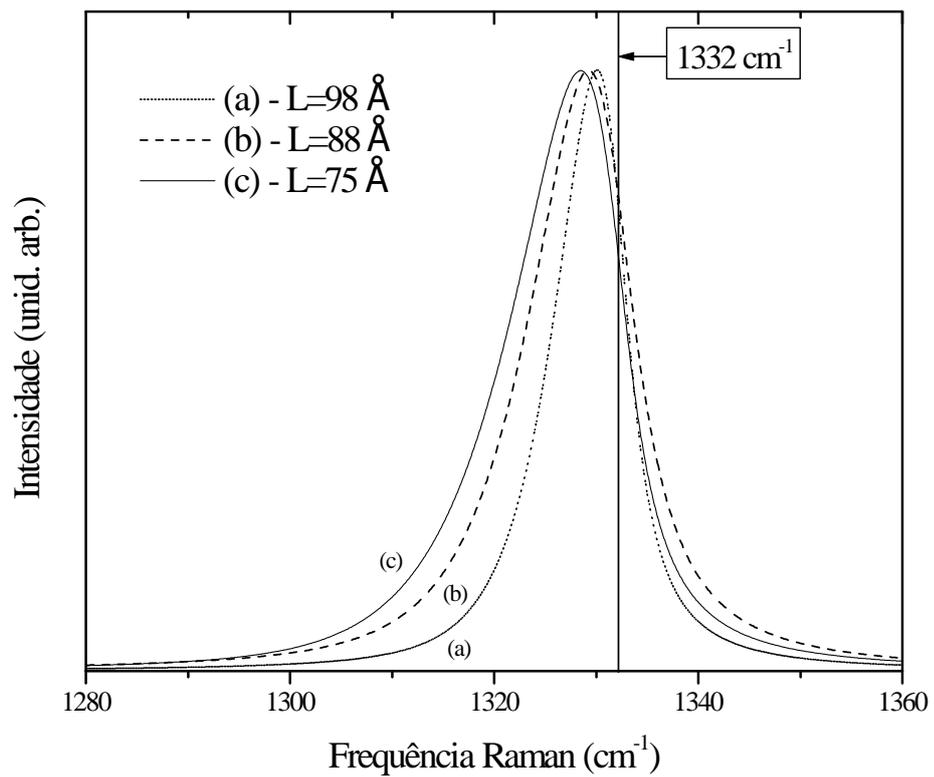


Figura 6-10: Formas das linhas Raman das partículas de diamante com valores de $L = 98$, 88 and 75 \AA , calculadas através do modelo de confinamento do fônon. A linha vertical em 1332 cm^{-1} é a posição da linha Raman do diamante natural.

6.3.5 Influência do estresse nos filmes de diamante

Com o objetivo de verificar a influência do estresse mecânico como um outro mecanismo responsável pelas mudanças de frequência das linhas Raman, espectros micro-Raman foram obtidos de três regiões diferentes (1, 2 e 3) de uma superfície de um grão defeituoso, conforme mostra a Fig.6-11. Os espectros Raman mostraram, claramente, a presença de estresse compressivo (1 e 2) e de distensão (3), ainda que dentro de um único grão. Sabe-se que o deslocamento Raman é proporcional ao estresse bi-axial σ dentro dos filmes de diamante, dado conforme [46] por:

$$\sigma = -1.08 (\nu_s - \nu_0) \text{ (GPa)} \text{ para um fônon singlete,} \quad (6.3)$$

$$\sigma = -9.384 (\nu_d - \nu_0) \text{ (GPa)} \text{ para um fônon dubleto,} \quad (6.4)$$

onde $\nu_0 = 1332 \text{ cm}^{-1}$, ν_s é o máximo observado do singlete no espectro e ν_d o máximo do dubleto.

Em muitos filmes, a separação das linhas Raman não é óbvia. Neste caso, considera-se que o pico observado esteja localizado no centro entre o singlete ν_s e o dubleto ν_d , isto é, $\nu_m = (1/2)(\nu_s + \nu_d)$ [47]. Das Eqs. 6.3 e 6.4 nós obtemos

$$\sigma = -0.567 (\nu_m - \nu_0) \text{ (GPa)}, \quad (6.5)$$

onde $\sigma < 0$ e $\sigma > 0$ correspondem aos estresses compressivo e de tensão, respectivamente.

A Fig. 6-11 a seguir mostra a imagem MEV e os espectros micro-Raman (1, 2 e 3) de um grão defeituoso. Observa-se, claramente, a presença de estresse residual no filme.

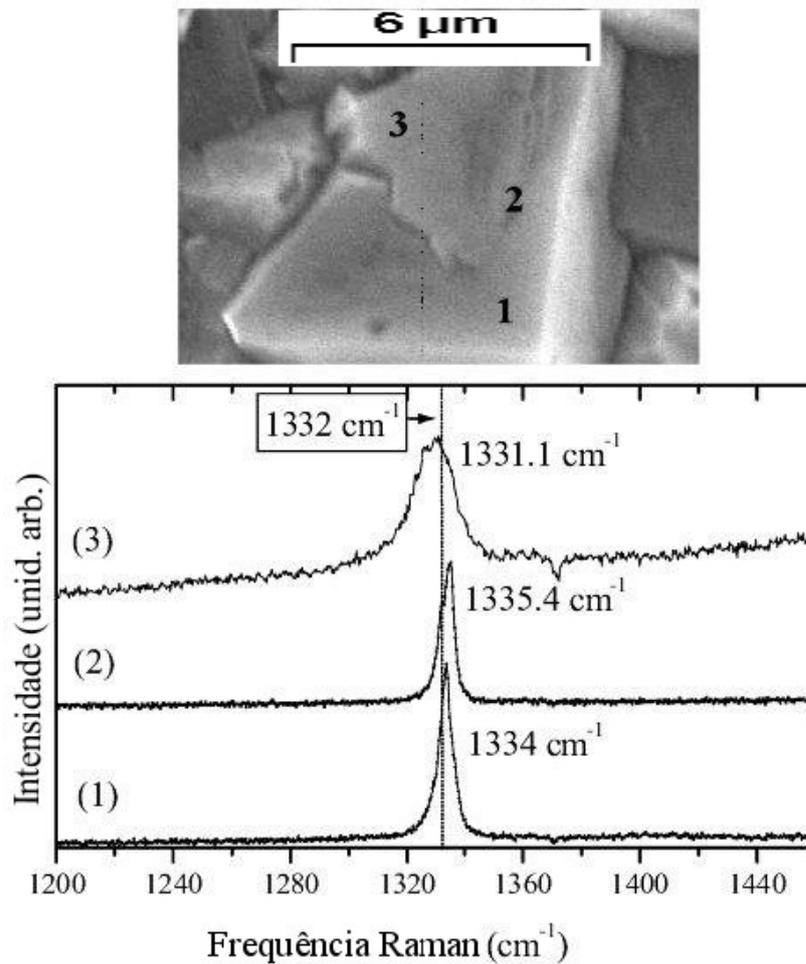


Figura 6-11: Imagem MEV e espectros micro-Raman de um grão defeituoso. Observa-se, claramente, a presença de estresses residuais no filme: estresse compressivo (1) and (2) e de distensão (3). Os números 1, 2 e 3 indicam as três regiões, do mesmo grão, com diferentes estresses. A linha vertical pontilhada é a linha Raman do diamante natural.

Conforme mostra a Fig. 6-11 (1, 2 e 3), nenhuma separação das linhas Raman foi observada e a Eq. 6.5 foi, então, usada para calcular o estresse residual dentro dos filmes. Os valores encontrados são mostrados na tabela 6.1.

Está claro, agora, que tanto o confinamento do fônon quanto a inhomogeneidade do estresse residual são responsáveis pela forma da linha Raman observada nos espectros da Fig. 6-9. O primeiro, deve-se ao tamanho dos grãos (que estimamos serem menores que $10^{-2}\mu m$), os quais estão presentes ainda que dentro de um único grão. O segundo, deve-se à presença considerável de defeitos no filme provocados por impurezas ou pelas diferentes fases do carbono.

Tabela 6.1: Cálculo do estresse em um único grão de um filme de diamante crescido por HFCVD. Os números 1, 2 e 3 correspondem as três diferentes regiões escolhidas sobre o mesmo grão.

Regiões	ν_m	$\sigma(GPa)$	Tipo de estresse
1	1334.0 cm^{-1}	-1.13	compressivo ($\sigma < 0$)
2	1335.4 cm^{-1}	-1.91	compressivo ($\sigma < 0$)
3	1331.1 cm^{-1}	0.51	distensão ($\sigma > 0$)

6.4 Conclusão

Pudemos concluir que o tamanho médio dos grãos, nos filmes de diamante, é mais sensível à temperatura de crescimento na técnica de filamento-quente do que na de microondas; no primeiro caso, o grão aumenta de tamanho com o aumento da temperatura de deposição. Porém, os grãos nos filmes crescidos pela técnica de plasma de microondas são melhor formados. Os espectros Raman e de difração de raios-X revelaram a presença de carbetto de silício (SiC) nos filmes crescidos por ambas as técnicas. Estes picos indicam a formação de SiC na interface diamante/Si a qual supomos ter sido induzida pelo método utilizado para preparar o substrato (no qual o substrato de Si é previamente polido), antes da deposição do diamante. A similaridade entre os espectros macro- e

micro-Raman dos filmes crescidos por ambas as técnicas de CVD (filamento-quente e plasma de microondas) levam à conclusão de que a banda não-diamante está presente mesmo em um único grão. Além disso, mostra que os filmes foram crescidos de forma bastante homogênea. Como observado, a temperatura do substrato, que foi o único parâmetro variável durante o processo de crescimento, produz uma influência muito forte na qualidade dos filmes.

Usando a pureza de fase e a cristalinidade, como parâmetros para analisar e comparar as qualidades dos filmes, concluímos que ambas as técnicas de crescimento produzem filmes de diamante com purezas equivalentes. No entanto, considerando somente o filme de maior pureza, crescido por cada uma das técnicas, o de filamento-quente é obtido em uma temperatura de deposição mais baixa ($T = 768^{\circ}C$) comparado com o de micro-ondas ($T = 906^{\circ}C$), o que pode refletir na redução do custo de fabricação dos filmes devido ao consumo mais baixo de energia. Por outro lado, a técnica de plasma de microondas, embora exija um consumo maior de energia, foi a que produziu filmes de diamante com melhor cristalinidade. Estes resultados atestam, portanto, a importância da temperatura de deposição na qualidade dos filmes.

Análises micro-Raman de grãos, em um filme de diamante crescido por filamento-quente com a mais alta pureza de fase, mostram que os mecanismos para o alargamento e assimetria observado nas linhas Raman não podem ser explicados, completamente, pelo modelo de confinamento do fônon. O estresse residual também deve ser levado em conta. Propusemos, então, que o mecanismo para o alargamento das linhas nos espectros Raman, dos filmes crescidos pela técnica de filamento-quente, seja um resultado da presença tanto de confinamentos quanto de estresses residuais dentro do filme, processos que ocorrem mesmo em um único grão.

Capítulo 7

A Origem dos Defeitos em Filmes de Diamante CVD

7.1 Introdução

Filmes sintéticos de diamante crescidos por filamento-quente (HFCVD) ou plasma de microondas (MWCVD), pela técnica de deposição de vapor químico (CVD), têm propriedades quase similares às daquelas do diamante natural e, portanto, são promissores para uma grande variedade de aplicações em dispositivos eletrônicos e ópticos. Como função deste alto potencial, grandes avanços têm sido obtidos na produção e crescimento destes filmes sobre diferentes substratos tais como Si, Mo, Cu e Al_2O_3 [48, 49]. Porém, filmes de diamante crescidos por CVD são policristalinos e altamente defeituosos, conforme pôde ser claramente observado no capítulo anterior. Conseqüentemente, as propriedades destes filmes diferem em muitos aspectos daqueles de um cristal de diamante perfeito ([10], pag. 323). Alguns desses defeitos, tais como deslocamentos, defeitos de linha, defeitos de pontos intersticiais, defeitos de empilhamentos etc., podem ser de natureza intrínseca e, portanto, podem ser minimizados controlando as condições de deposição. Defeitos extrínsecos induzidos ou associados às impurezas indesejadas podem ser distribuídas no filme CVD devido ao substrato ou outras fontes de impureza dentro da câmara. Tais defeitos po-

dem ter características diferentes e, portanto, podem causar problemas no controle da produção de filmes de diamante com qualidade. Uma pequena quantidade de impurezas indesejáveis pode ter efeito pronunciado sobre as propriedades dos filmes de diamante CVD. Portanto, investigações sistemáticas de incorporações não-intencionais dessas impurezas e suas possíveis dependências com as técnicas de crescimentos são necessárias para tornar estes filmes mais confiáveis para aplicações em dispositivos.

7.2 Experimento

As amostras analisadas nesta seção foram as duas de melhor qualidade crescidas por HFCVD e MWCVD, conforme verificado na seção anterior [Figs 6-3(f) e 6-7(d)]. Espectros de fotoluminescência (PL) foram obtidos em função da temperatura da amostra (desde 8 até 300 K), em uma geometria de espalhamento “back-scattering”, usando a linha 5145 Å de um laser de Ar⁺ (ver Fig. 5-4). Medidas em baixas temperaturas também foram realizadas usando a linha 4880 Å do mesmo laser de Ar⁺. A luz espalhada foi analisada usando um monocromador duplo U1000 da Jobin Yvon, equipado por uma fotomultiplicadora para contagem dos fótons. Para a realização de medidas em diversas temperaturas, as amostras foram incorporadas a um criostato de ciclo fechado de Hélio líquido, conforme mostra a Fig. 5-5 do capítulo 5.

7.3 Bandas de Luminescência

Dentro de um material, parte da radiação que incide sobre ele pode ser absorvida e reemitida em diferentes frequências. Este processo é conhecido como Fotoluminescência. Referimo-nos à fenômenos de emissão de luz de acordo com o seu modo de excitação. A fotoluminescência é gerada por luz visível, ultravioleta ou raios-X, enquanto que a catodoluminescência, por exemplo, é gerada por feixe de elétrons. Vários métodos de excitação produzem tipos similares de espectro de emissão, embora com algumas diferenças

em detalhes, surgindo, em parte, das diferentes energias da radiação incidente. Cada método tem suas próprias características e vantagens. Excitações por fótons no visível ou no ultravioleta, por exemplo, são simples e convenientes para produzir e oferecer a possibilidade de distinguir entre diferentes centros ópticos.

A luminescência no diamante surge de vários tipos de centros ópticos presentes em sua estrutura ([50], Cap.3). Dentre eles, estão aqueles relacionados com impurezas, cujos traços mais característicos são as energias de transições eletrônicas. A estrutura eletrônica de um defeito contendo um átomo de impureza é totalmente diferente da dos átomos da rede original. A radiação incidente excita elétrons nos centros ópticos para estados de energias mais altas e, então, eles decaem para seus estados iniciais emitindo luz de comprimentos de onda característicos. A luz emitida é passada por um espectrômetro que analisa suas várias componentes e apresenta-as como um espectro de emissão. Devido a isto, qualquer centro relacionado à impureza é caracterizado por um espectro óptico e, principalmente, pela posição das linhas de fônon zero (ZPLs - Zero Phonon Lines), as quais são linhas de transições puramente eletrônicas (sem envolvimento de fônons). Estas medidas são geralmente feitas em baixas temperaturas (8K) para a obtenção de maior detalhe no espectro. A energia da ZPL é, normalmente, considerada como o principal parâmetro para se distinguir e caracterizar um centro óptico. Porém, embora relativamente raro, alguns centros ópticos diferentes podem ter ZPLs com posições espectrais coincidentes. Para resolver o problema de identificação dos centros ópticos, em casos de ZPLs coincidentes, devemos comparar outros parâmetros. Felizmente, os centros ópticos possuem um parâmetro a mais que, junto com as ZPLs, é muito específico de cada centro. Esta é a energia e a intensidade relativa das transições eletrônicas assistidas por vibrações (bandas laterais vibrônicas), caracterizando o acoplamento vibração-fônon. Não existem dois centros ópticos diferentes, em diamante, que exibam bandas laterais vibrônicas iguais [51].

7.4 Resultados e Discussões

PL dos filmes crescidos por HFCVD e MWCVD

As Figuras 7-1 e 7-2 mostram as bandas de PL dos filmes considerados como apresentando a melhor qualidade crescidos por HFCVD e MWCVD, respectivamente, e suas dependências com a temperatura. A diferença mais notável entre os espectros das duas figuras é a presença de um conjunto de bandas estreitas (centradas em 1.73, 1.71, 1.68 e 1.66 eV) na Fig. 7-1, em comparação com apenas uma única banda (centrada em 1.68 eV) na Fig. 7-2. O conjunto de bandas e a banda única tornam-se mais evidentes em baixas temperaturas. Bandas largas centradas em 2.15 eV ($\sim 3083 \text{ cm}^{-1}$) e 2.19 eV ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$) são, respectivamente, observadas nas Figuras 7-1 e 7-2 e, também, tornam-se mais evidente em baixas temperaturas.

Com a finalidade de verificar se o conjunto de bandas estreitas observado na Fig. 7-1 ocorre, realmente, devido à emissão de fotoluminescência (PL), espectros foram obtidos, em baixa temperatura (8K), usando as linhas 514.5 e 488 nm de um laser de argônio. Na Fig. 7-3, os espectros de PL excitados por 514.5 e 488 nm apresentam, no intervalo entre 0-9000 cm^{-1} , bandas correspondentes (similares nas formas e tamanhos) mas deslocadas pela diferença de frequências de excitação. O conjunto de bandas estreitas, por exemplo, centradas em 1.73, 1.71, 1.68 e 1.66 eV apresentam um deslocamento relativo quando excitado por 514.5 ou 488 nm. As bandas mais intensas estão centradas em 5438 cm^{-1} para a primeira excitação e 6486 cm^{-1} para a segunda. Uma vez que a frequência de excitação é deslocada por $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$, a banda em 5438 cm^{-1} também é deslocada por $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ para $\sim 6486 \text{ cm}^{-1}$ com a excitação em 488 nm. Isto indica, claramente, que o conjunto de bandas perto de 5438 ou 6486 cm^{-1} é todo composto por linhas emitidas por fotoluminescência. Este conjunto de bandas é composto por, no mínimo, três bandas, com picos em 1.735, 1.72 e 1.68 eV. Estas bandas têm sido reportadas na literatura como originárias do que é conhecido como radiação geral (GR1) [52], emitidas por centros de defeitos formados por vacâncias de carbono na rede do diamante. A natureza multi-componente desta banda pode ser atribuída a vários níveis de energias

possíveis de defeitos de deformações, onde as transições podem ocorrer.

Na Fig. 7-3, duas bandas estreitas e inalteradas com relação à frequência da radiação de excitação foram observadas em 1332 cm^{-1} e em 521 cm^{-1} . O motivo da intensidade muito fraca do pico em 1332 cm^{-1} e a do pico quase invisível em 521 cm^{-1} está nas condições experimentais usadas para a obtenção do espectro de PL, onde o valor do espaçamento estipulado para varrer o intervalo de frequência desejado foi muito grande comparado com a largura dessas linhas Raman. Estas bandas são conhecidas como originárias da excitação dos modos ópticos dos cristais de diamante e do silício, respectivamente. Como o gap de banda óptico do diamante é $\sim 5.5\text{ eV}$, o filme de diamante crescido sobre substrato de silício permanece transparente à excitação (2.41 ou 2.54 eV), a qual pode excitar uma banda estreita em 521 cm^{-1} dos modos ópticos transversais da rede-Si do Substrato de Si, conforme observado na Fig. 7-2.

A banda adicional inalterada, fraca mas consideravelmente larga, observada em $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao carbono grafítico amorfo de ligação sp^2 [24]. De fato, a seção de choque de espalhamento para material grafítico não-transparente (de ligação sp^2) é quase 50 vezes maior que para materiais de diamante transparente (de ligação sp^3). Isto implica que para a comparação proporcional de tais carbonos amorfos de ligações sp^2 , em relação a fase do diamante cristalino de ligação sp^3 , a intensidade da banda em $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ precisa ser reduzida por um fator de $\sim 1/50$ ou (0.02). Com isto, a concentração da fase amorfa seria desprezível. Se espécies C-C de ligação sp^2 não são observadas no espectro, então é possível concluir que o filme mostra uma estrutura C-C de ligação puramente sp^3 .

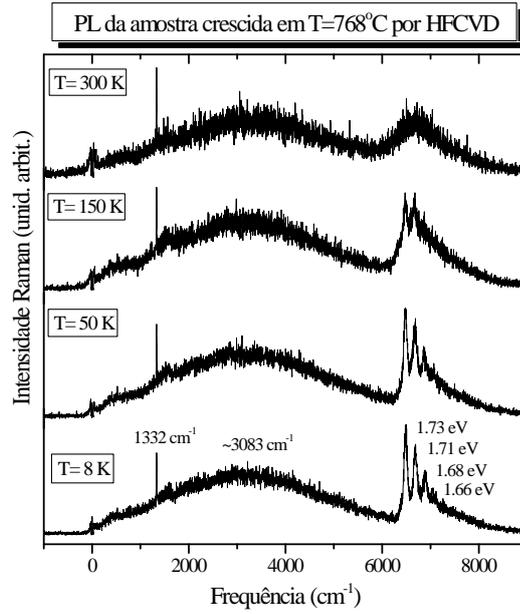


Figura 7-1: Espectro de fotoluminescência (PL) do filme crescida, com a melhor qualidade, por HFCVD e a sua dependência com a temperatura.

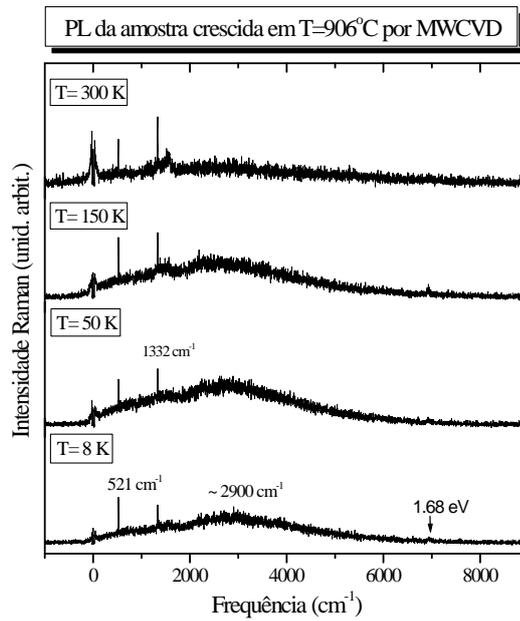


Figura 7-2: Espectro de fotoluminescência (PL) do filme crescida, com a melhor qualidade, por MWCVD e a sua dependência com a temperatura.

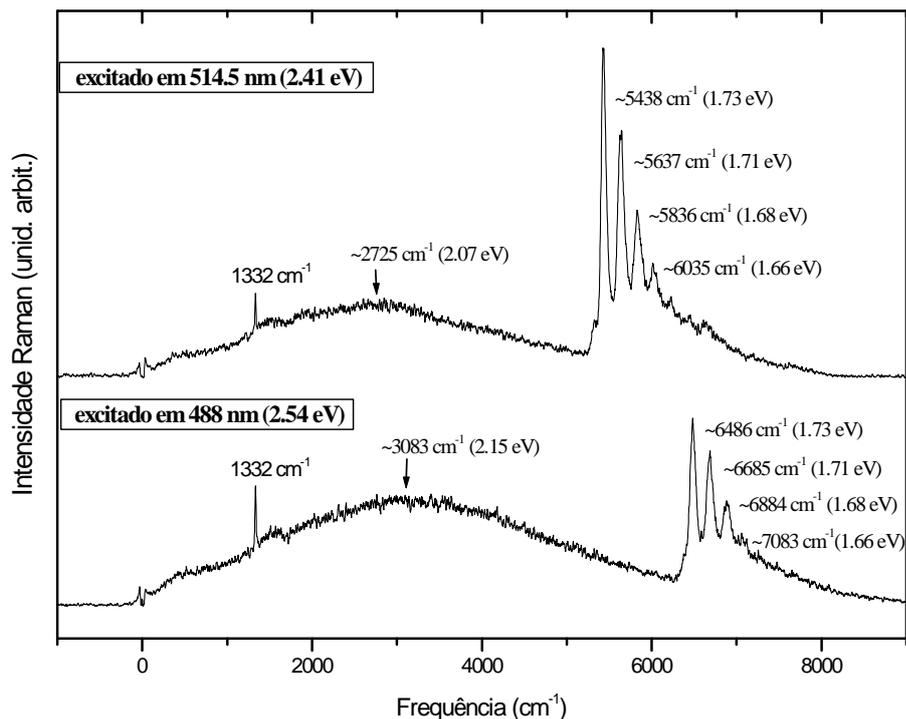


Figura 7-3: Espectro de fotoluminescência (PL) obtidos, em baixa temperatura (8K), usando ambas as linhas 514.5 e 488 nm de um laser de argônio.

Existem, entretanto, aspectos bastante comuns nos espectros de PL dos filmes de diamante crescidos pelos diferentes métodos CVD: as bandas largas centradas em 2.15 eV ($\sim 3083 \text{ cm}^{-1}$) e 2.19 eV ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$) observadas, respectivamente, nas Figs. 7-1 e 7-2. Estas bandas, geralmente, são consideradas como originárias da emissão de PL por átomos de carbono de ligações sp^2 presentes no filme, e estariam relacionadas à banda Raman larga centrada em $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$. Desde que estas espécies estejam em pequenas concentrações, a intensidade da banda de PL também é baixa. Podemos observar, por exemplo, que a banda de PL na Fig. 7-1, com centro em 2.15 eV ($\sim 3083 \text{ cm}^{-1}$), é mais intensa e deslocada para energias mais altas em relação a banda de PL da Fig. 7-2, cujo centro está em 2.19 eV ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$). Sugerimos, então, que o aumento da qualidade cristalina do diamante (carbonos de ligações sp^3) com a diminuição das componentes

sp^2 nos filmes, conforme estudado no capítulo anterior, pode estar relacionado com o deslocamento para energias mais altas e com a diminuição da intensidade da banda de PL observada na Fig. 7-2 em relação à banda de PL observada na Fig. 7-1.

É provável que o carbono ligado sp^2 (o qual está, geralmente, presente em contornos dos grãos) seja consumido, segregando Si e formando uma fase separada de SiC. Isto está em total acordo com os resultados apresentados no capítulo anterior (seção 6.3.3), onde os espectros Raman e de difração de raios-X revelaram a presença de carbetos de silício (SiC) nos filmes crescidos por ambas as técnicas. Visto que o tamanho atômico do Si é quase 50% maior que o do átomo de carbono, sua acomodação em um sítio da rede do diamante pode causar dilatação e, provavelmente, alterar localmente a rede. Conseqüentemente, isto aumenta a largura na meia altura (FWHM) da banda Raman em 1332 cm^{-1} , conforme observado nas Figuras 6-4.2(a) e 6-11(3). Estes argumentos, também, parecem estar em total acordo com os resultados apresentados na seção anterior, onde verificamos que a FWHM da linha Raman em 1332 cm^{-1} mostrou seu maior valor na amostra crescida por HFCVD, indicando menor qualidade cristalina em relação à amostra crescida por MWCVD (ver Fig. 6-4.2 do capítulo-6).

O aparecimento de uma banda estreita em 1.68 eV nos espectros de PL de filmes de diamante CVD tem sido considerado, por alguns autores na literatura, como evidência de incorporação não-intencional de Si nos filmes [49, 51, 53]. Porém, segundo outros autores, muitos filmes crescidos sobre substrato de Si têm apresentados tanto a ausência da banda 1.68 eV quanto o aumento excessivo na intensidade de algumas bandas [54, 55]. Estas observações experimentais conflitantes resultam, provavelmente, dos efeitos de distribuições aleatórias e não-controladas de átomos de impurezas nos filmes, por um lado, e das diferentes condições de crescimento, por outro. Com a finalidade de verificar tais conflitos, D.V. Musale et al [56] cresceram filmes de diamante intencionalmente dopados tanto com silício quanto com nitrogênio e observaram que a presença da banda em 1.68 eV, nos espectros, foi independente da impureza, Si ou N. Com isso, eles concluíram que a origem de tal banda não é, exclusivamente, devida a impurezas de silício conforme tem

sido considerado [49, 51, 53]. Eles sugeriram, então, que a banda em 1.68 eV não estaria relacionada às impurezas propriamente ditas, mas apenas aos defeitos aprisionados por estas impurezas (centros ópticos, principalmente as vacâncias).

No nosso caso, as amostras cujos espectros PL são representados pelas Figuras 7-1 e 7-2 foram crescidas, respectivamente, por HFCVD e MWCVD, ambas sobre substrato de Si. A diferença notável entre os espectros de PL na região de 1.68 eV confirma a hipótese de D.V. Musale et al: a banda em 1.68 eV - observada em ambos os espectros de PL - é devida, certamente, a centros ópticos originados de diferentes impurezas. No caso do filme crescido por HFCVD (Fig. 7-1), os picos igualmente espaçados são, provavelmente, devidos a impurezas de tungstênio no filme. No caso dos filmes crescidos por MWCVD (Fig. 7-2), a presença de uma única banda em 1.68 eV nos espectros Raman, provavelmente, pode ser devida aos defeitos aprisionados por impurezas de átomos de silício da interface diamante/Si nos filmes. Existem evidências de que tal incorporação ocorre, principalmente, da difusão de átomos do substrato de Si na interface do filme com o substrato, durante a nucleação do crescimento dos filmes [57]. Tais evidências também foram observadas neste trabalho, conforme argumentado no capítulo anterior (seção 6.3.3). No caso do Si, o raio covalente ($r_{si} \sim 1.11 \text{ \AA}$) é muito maior que o do carbono ($r_c \sim 0.77 \text{ \AA}$) e, então, a difusão de átomos de Si na rede do diamante seria extremamente baixa. Isto implica que os átomos do substrato de Si deveriam estar localizados na interface diamante/Si com a concentração de Si caindo exponencialmente em direção à superfície do filme. Os átomos de Si podem, então, ser incorporados não-substitucionalmente induzindo estresses, levando a uma variedade de defeitos e vacâncias dentro dos filmes [58].

7.5 Conclusão

Com base nos resultados deste capítulo, podemos concluir, então, que no caso do filme de diamante crescido por MWCVD (Fig.7-2), a presença de uma única banda estreita no espectro de PL, observada em 1.68 eV, deve ser devida apenas aos defeitos (principalmente as vacâncias) aprisionados pela incorporação de átomos de Si, supostamente localizados na interface diamante/Si. Esta conclusão corrobora resultados reportados no capítulo-6 (seção 6.3.3). Filmes de diamante crescidos por HFCVD, por outro lado, estão sujeitos a impurezas do filamento (em nosso caso, o tungstênio) e o conjunto de bandas estreitas observadas em 1.73, 1.71, 1.68 e 1.66 eV na figura 7-3 pôde, então, ser atribuído a centros ópticos relacionados a impurezas de tungstênio (W) devido ao filamento, cuja característica específica de defeitos gerados nos filmes é a presença de um conjunto de bandas laterais de linhas de fônon zero (ZPLs), com a mais intensa em 1.73 eV [51]. Tal conjunto de bandas é sucessivamente deslocado para baixas frequências (as linhas continuando igualmente espaçadas por cerca de 24 meV). Portanto, nós atribuímos tais bandas laterais a réplicas vibracionais nas quais um modo de banda-ressonante local é excitado durante a relaxação ao estado fundamental.

Além disso, sugerimos que as bandas largas centradas em 2.15 eV (HFCVD) e em 2.19 eV (MWCVD) sejam atribuídas à emissão de PL por carbonos de ligações sp^2 presentes no filme, que por sua vez são responsáveis pela banda fraca, mas consideravelmente larga, observada em $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ nos espectros Raman.

Capítulo 8

Filmes de Diamante Dopados com Boro (tipo-p): um estudo comparativo usando medidas Raman e de transporte

8.1 Introdução

As propriedades eletrônicas dos filmes de diamante dopados devem ser cuidadosamente controladas, para permitirem suas aplicações elétricas e eletrônicas tais como, diodos de emissão de luz ou transistores. Para produzir dispositivos eletrônicos, o filme de diamante precisa ser dopado de forma controlada. A possibilidade de dopar o diamante e, então, mudá-lo de um material isolante para um material semicondutor abre um amplo caminho para aplicações em dispositivos eletrônicos. Porém, há muitos problemas que precisam ser resolvidos para que os circuitos eletrônicos à base de diamante possam se tornar realidade. Entre eles, está o fato de que filmes de diamante CVD são policristalinos e, então, contém contornos de grãos, casamento e empilhamentos de rede mal sucedidos e outros defeitos, os quais reduzem o tempo de vida e a mobilidade dos

portadores. Isto permanece como um dos fatores de maior limitação para o desenvolvimento de dispositivo à base de diamante. Apesar disso, esforços continuam sendo feitos para produzir filmes de diamante policristalinos com a melhor qualidade possível. Com isso, o efeito dos contornos de grãos e dos defeitos sobre os portadores eletrônicos ainda estão sob verificação. Portanto, este possível caminho para a construção de dispositivos à base de diamante ainda não pode ser rejeitado.

Neste trabalho, filmes de diamante dopados com boro foram estudados em diferentes níveis de dopagem. A adição do boro pode afetar vários fatores, incluindo a qualidade cristalina, um fator conhecido como de grande importância para a construção de dispositivos eletrônicos [59, 60]. Desta forma, a otimização das condições do crescimento na produção dos filmes de diamante de boa qualidade é essencial para o desenvolvimento de dispositivos. O Boro é o dopante mais comum de filmes de diamante CVD, produzindo estruturas dopadas do tipo-p. É bem conhecido que a dopagem do boro produz um nível aceitador com uma larga energia de ativação (0.37 eV) [61]. Esta característica, em associação com o pequeno raio de Bohr do boro, evita a condução metálica até a concentração de impurezas se aproximar do valor 10^{20} cm^{-3} . Para baixas concentrações de impurezas, a condução de portadores (buracos) é governada por “hopping”, mesmo em altas temperaturas (300 K).

Apresentamos aqui, um estudo comparativo das propriedades dos filmes de diamante CVD, usando medidas Raman e de transporte. No capítulo-6, a espectroscopia Raman foi usada para estudar a qualidade dos filmes em função da temperatura de crescimento. Após descobrir a temperatura para qual o filme foi obtido com melhor qualidade, uma série de filmes de diamante dopados com boro e crescidos, somente por HFCVD, naquela temperatura, foram estudados e caracterizados com experimento Raman e de transporte.

8.2 Detalhes Experimentais

Um conjunto de filmes de diamante dopados com boro foi crescido usando a técnica de filamento-quente, com temperatura do substrato mantida em, aproximadamente, $768^{\circ}C$. Três soluções de óxido de boro (B_2O_3), diluídas em metanol (CH_3OH), foram usadas como fontes de dopagem, conforme listado na Tabela 8.1. A solução foi colocada dentro de um borbulhador, cuja temperatura e pressão interna foram mantidas em $40^{\circ}C$ e 2 atmosferas, respectivamente. O gás H_2 foi usado como gás de arrasto, com fluxos mantidos em 15, 30 e 40 sccm; a variação do fluxo de H_2 foi, então, o responsável pela variação da dopagem. Os detalhes adicionais sobre os parâmetros de crescimento para os filmes de diamante dopados com boro estão resumidos na Tabela 8.1.

Tabela 8.1: Parâmetros de crescimento dos filmes dopados com boro. A tabela mostra, respectivamente, as nomenclaturas das amostras, as concentrações nominais de boro (em ppm - partes por milhão), as soluções de óxido de boro (em gramas), as soluções de metanol (em ml) e os fluxos de hidrogênio (em sccm - standard cubic centimeters per minute).

Amostras	B/C (ppm)	B_2O_3 (g)	CH_3OH (ml)	H_2 (sccm)
C	2000	0.38	200	15
D	2000	0.38	200	30
E	2000	0.38	200	40
F	12000	3.78	350	15
G	12000	3.78	350	30
H	20000	3.78	200	15
I	20000	3.78	200	30
J	20000	3.78	200	40

Antes da fabricação de dispositivos (geometria de Van der Pawn) as amostras foram tratadas com uma solução (para a retirada de gorduras) baseada em tricloroetileno seguida por acetona. Em seguida, as amostras foram imersas em uma solução saturada de H_2SO_4/K_2CrO_4 em $200^{\circ}C$ por quatro horas e, imediatamente, lavadas em solução de

NH_4OH/H_2O_2 e de água deionizada. Os contatos elétricos foram obtidos por metalização (Ti/Au , 50 nm/100 nm) dentro de uma câmara de alto vácuo (10^{-6} torr) usando uma máscara de sombras. Por fim, os dispositivos foram, então, tratados em uma atmosfera de Ar em $600^\circ C$ por 10 minutos.

Espectros macro-Raman foram registrados em temperatura ambiente usando a linha 5145 \AA de um laser de Ar^+ , em uma configuração geométrica retro-espalhamento. As medidas elétricas foram feitas usando uma técnica padrão de baixa frequência lock-in ac ($10 Hz$). A resistividade foi medida em um método convencional 4-pontas, o qual foi usado antes para medidas de efeito Hall. A corrente em todos os experimentos foi limitada a $100 \mu A$. Para medidas dependentes da temperatura (de $8 K$ a $325 K$), as amostras foram incorporadas a um criostato Janis de ciclo fechado.

8.3 Resultados e Discussões

8.3.1 Medidas Raman das amostras dopadas com boro

Na análise dos capítulos anteriores, usamos dois métodos de crescimento (HFCVD e MWCVD) e o espalhamento Raman para encontrar a condição otimizada para obter filmes de diamante CVD de alta qualidade. Usando tais condições, uma série de filmes dopados com boro foi crescida pela técnica de filamento quente e analisada por espectroscopia Raman. A escolha da técnica de filamento quente para crescer filmes de diamante dopados foi por questões de pesquisas futuras, onde esta técnica será a escolhida para crescer filmes em grandes áreas, conforme discutido no capítulo-9 (conclusões gerais e perspectivas futuras).

A Fig. 8-1 mostra a influência do nível de dopagem com boro nos espectros Raman dos filmes de diamante. O efeito da adição de boro é claramente revelado nas características espectrais. A banda não-diamante (correspondente às ligações sp^2) torna-se progressivamente mais fraca, enquanto que uma banda larga aparece em $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$ e torna-se mais evidente conforme o nível de dopagem aumenta. Esta banda já é observada,

mesmo em filmes de diamante não-dopados [62] e é atribuída à ligação de carbono amorfo sp^3 desordenado [30]. No caso dos filmes de diamante dopados com boro, a desordem induzida na estrutura do diamante causa o aparecimento da banda observada em $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$ [59, 63, 64]. Em adição, um pico estreito em $\sim 1553 \text{ cm}^{-1}$ foi observado nos filmes com altos níveis de dopagem, onde a banda não-diamante (centrada em $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$) foi reduzida devido ao aumento da incorporação de boro. Em trabalhos realizados por outros autores [65], uma banda larga centrada em $\sim 1553 \text{ cm}^{-1}$ já foi, anteriormente, observada e atribuída à banda-G (bandas gráficas). Além disso, uma banda larga em $\sim 1555 \text{ cm}^{-1}$ é geralmente observada em espectros Raman de carbono tipo-diamante (DLC), como aquele mostrado na Figura 5-11 do capítulo-5 (seção 5.2.3). No entanto, já que o pico em $\sim 1553 \text{ cm}^{-1}$ observado na Fig. 8-1 é bastante estreito, concluímos que ele é, mais provavelmente, atribuído ao oxigênio atmosférico (O_2), confirmando a observação feita por Huang et al. [66].

Um resultado conclusivo sobre a qualidade do diamante nos filmes dopados com boro (como aquele obtido da razão entre áreas A_D/A_T mostrado na Fig. 6-4.1) tornou-se difícil. Os espectros na Fig. 8-1 mostraram não somente um decréscimo na banda não-diamante, mas também um decréscimo no pico do diamante, com o aumento do nível de dopagem. Conseqüentemente, a taxa A_D/A_T permaneceu praticamente constante (inserção na Fig. 8-1), impossibilitando qualquer conclusão sobre a qualidade do diamante nesses filmes dopados. A dopagem ainda provoca o decréscimo da intensidade e a evidente assimetria na linha Raman do diamante, em 1332 cm^{-1} . Estes efeitos têm sido atribuídos à interferência tipo-Fano [60, 67, 68] a qual esta relacionada com o aumento dos portadores livres dentro da estrutura. Tal interferência é o nome dado ao efeito resultante de uma interação discreto-contínuo, na qual uma interferência quântica entre o fônon óptico do centro da zona e um contínuo de transições eletrônicas, ao redor da mesma energia, pode ocorrer em sinais Raman de semicondutores covalentes [69, 70]. Para que tal efeito ocorra é necessário que haja um contínuo de transições eletrônicas, isto é, uma condutividade tipo metálica. O contínuo de intrabanda e o contínuo de interbanda se sobrepõem, algu-

mas vezes, com o fônon Raman. Nestes casos, a interação elétron-fônon acopla o fônon a um contínuo eletrônico e uma interferência regida pela mecânica quântica ocorre.

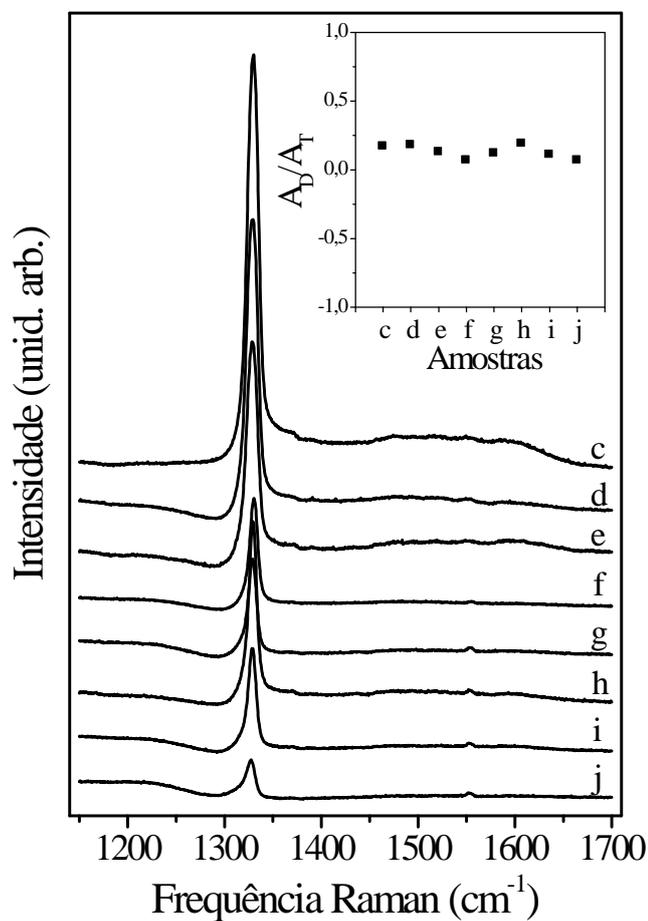


Figura 8-1: Espectros Raman dos filmes de diamantes dopados com boro em diferentes níveis de dopagem, obtidos em 300 K. A inserção mostra a razão A_D/A_T para estas amostras. Todas as amostras foram crescidas por filamento quente (com a temperatura do porta substrato mantida em, aproximadamente, 768°C). Detalhes adicionais sobre os parâmetros de crescimento destes filmes estão resumidos na Tabela 1.

Com a finalidade de melhor analisar o comportamento do espectro devido ao efeito “Tipo-Fano”, fizemos uma análise de espalhamento Raman ressonante na amostra mais dopada (amostra J da Fig. 8-1), obtendo espectros com três linhas diferentes de excitação do laser.

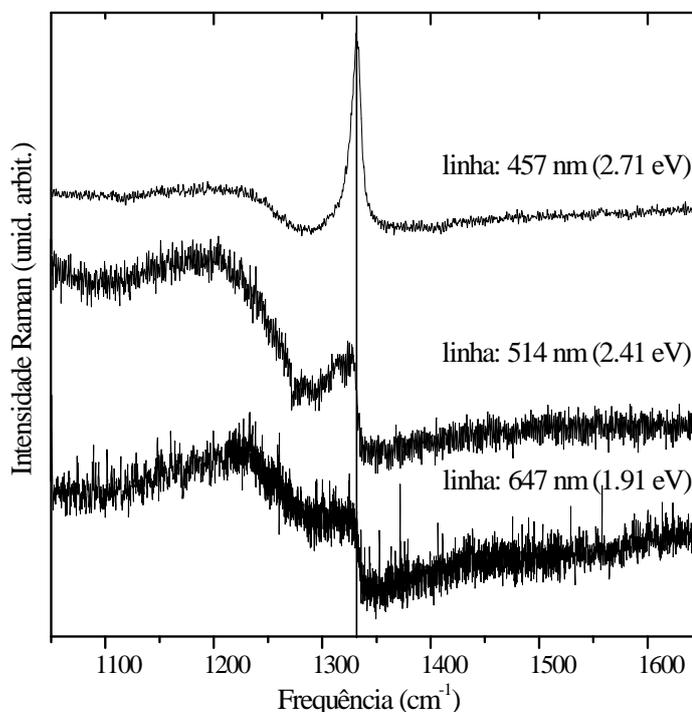


Figura 8-2: Espectro Raman ressonante do filme de diamante mais dopado (amostra J) excitado por três comprimentos de ondas diferentes: 457, 514 e 647 nm.

A Fig. 8-2 mostra, claramente, a dependência da forma de linha Raman com a energia de excitação do laser: ocorre um aumento da intensidade do pico do diamante em 1332 cm^{-1} e uma diminuição da banda em $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$, com o aumento da energia do fóton incidente. Embora medidas com altas energias na região do UV não tenham sido realizadas, os resultados apresentados na Fig.8-2 mostram, claramente, que o acoplamento do fônon óptico do centro da zona com o contínuo de transições eletrônicas, torna-se fraco com o aumento da energia do fóton incidente. Este efeito é explicado pelas diferentes dependências da seção de choque do espalhamento Raman do fônon e do espalhamento

Raman eletrônico. A dependência da forma de linha com a frequência de excitação é produzida pelos diferentes comportamentos ressonantes desses dois mecanismos de espalhamento. A seção de choque de espalhamento Raman do fônon está relacionada com a frequência do fóton incidente ω_i pela expressão $\sigma \propto \omega_i^4$, conforme discutido na seção 2.4 do capítulo-2, enquanto que esta relação não existe para o espalhamento Raman eletrônico [71]. Este resultado experimental concorda com medidas feitas por Y.G. Wang et al [72], em estudos de espalhamento Raman ressonante da linha Fano, em filmes de diamante dopados com boro. Portanto, conclui-se que o efeito Fano é, realmente, o responsável pelas alterações observadas nos espectros Raman de nossos filmes.

Por fim, o diamante é um material não-polar e sua concentração efetiva de portadores livres não foi possível de ser determinada por espectroscopia Raman, contrário a exemplos de estudos anteriormente realizados em ligas semicondutoras dopadas com silício $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$ [73]. Naquele caso, o caráter polar do material possibilitou, com o uso da espectroscopia Raman, a determinação dos portadores livres através da observação dos modos acoplados fônon LO-plasmon [73]. Então, para estudar as propriedades elétricas de nossos filmes e, em particular, a concentração de portadores livres, o efeito Hall foi usado como uma técnica complementar.

8.3.2 Medidas de transporte das amostras dopadas com boro

Antes das medidas de transporte serem realizadas, os contatos elétricos foram checados usando um TekTronix 516 Curve Tracer e todos eles mostram características ôhmicas numa região grande do par voltagem/corrente (-10 à 10 V).

Para verificar o mecanismo de condução nos filmes dopados nós usamos a condutividade/resistividade ac no alcance de baixas frequências (10 HZ) e os resultados experimentais foram comparados com o modelo teórico [61]. Usando a geometria de Van der Pawn, as concentrações de buracos das amostras selecionadas foram medidas usando o efeito Hall e os resultados são apresentados na Fig. 8-3.

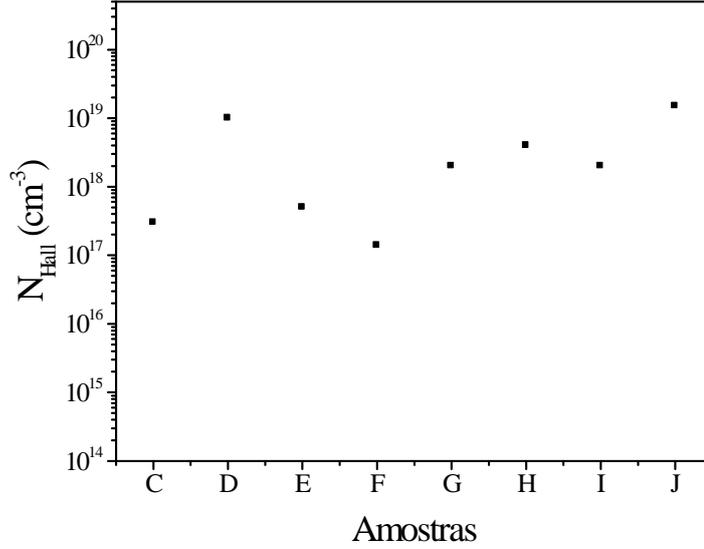


Figura 8-3: Concentração de buracos das amostras dopadas (C à J) usando o efeito Hall em 300 K.

Em filmes de diamante sintético, as fases gráficas podem contribuir para o decréscimo da resistividade. Porém, as amostras de diamante aqui usadas foram obtidas em temperaturas nas quais as fases não-diamante foram drasticamente reduzidas, conforme verificado pelos espectros Raman (Figs. 6-3, 6-7 e 8-1). Então, nós podemos inferir que a condutividade em nossas amostras é principalmente devido à dopagem de boro e não devido às fases gráficas, conforme esperado nos filmes de diamante sintéticos, ricos em ligações sp^2 .

Realizamos, também, medidas de transporte dependente da temperatura para investigar o mecanismo de condução nas amostras dopadas. Vários autores têm reportado que a resistividade, em filmes de diamante, pode ser descrita pelo mecanismo “hopping” de alcance variado (VRH), mais próximos ao mecanismo “hopping” e, em alguns casos, por um mecanismo termicamente ativado [61, 74]. O processo de condução “hopping” é governado pela bem conhecida equação [61]

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^m \quad (8.1)$$

onde T_0 está relacionado à densidade de estados na energia de Fermi e ao comprimento de localização. Normalmente, a condução VRH ($m=1/4$) ocorre em baixas temperaturas, quando a energia de excitação não é suficiente para superar o gap de Coulomb ou quando a dispersão da energia é grande. Se considerarmos as interações de Coulomb de longo alcance, $m=1/2$ [75]. A dependência da resistividade das amostras com a temperatura, é mostrada na Fig. 8-4. Todas as amostras exibiram o mecanismo VRH ($m=1/4$) desde 20 K até 300 K. Este resultado era esperado para concentrações mais baixas de impurezas, quando a condução de portadores (buracos) é governada por “hopping”, ainda que em altas temperaturas. Deve ser observado que o expoente na Eq. 8.1 foi um parâmetro de ajuste, não um valor pré-definido ($1/2$ ou $1/4$) conforme normalmente encontrado na literatura. Por causa dos valores não-realísticos, obtidos pelo processo de ajuste em temperaturas muito baixas, nós usamos uma temperatura de 20 K. Sato e colaboradores mostraram que, nesta região, uma condução de ativação simples controla a resistividade dos filmes de diamante [74].

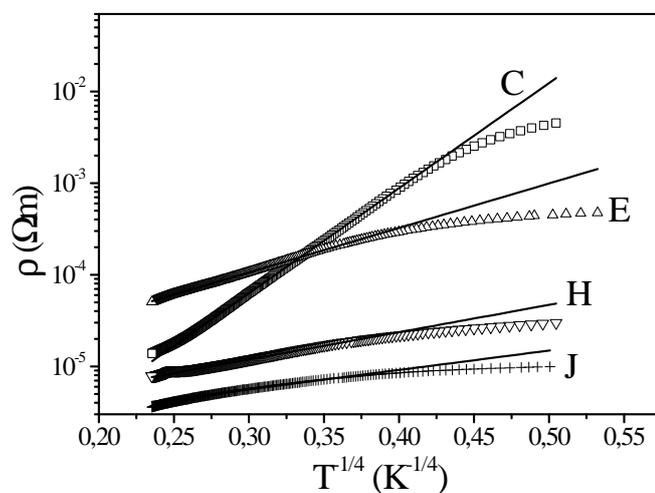


Figura 8-4: Dependência da temperatura da resistividade das amostras C, E, H e J com diferentes níveis de dopagens.

8.4 Conclusão

A adição de boro é, claramente, revelada nas características espectrais dos filmes de diamante, mostrando a influência do nível de dopagem nos espectros Raman. Os espectros mostraram que, apesar da banda não-diamante ter diminuído com a temperatura de deposição, o pico em 1332 cm^{-1} (correspondente ao diamante) também diminuiu. Portanto, conclusões sobre a qualidade dos filmes dopados não foi possível. Uma banda larga observada em $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à desordem induzida pelo boro (ligações de carbono sp^3 desordenados) e torna-se mais evidente com o aumento do nível de dopagem. Um pico estreito em $\sim 1553\text{ cm}^{-1}$ foi observado nos espectros Raman dos filmes de diamante dopado com boro e atribuído ao oxigênio atmosférico O_2 .

A espectroscopia Raman pôde ser usada para investigar as energias dos fônons ópticos em $q \simeq 0$ em interações com excitações eletrônicas. A assimetria da linha do fônon do centro da zona mostrou-se dependente da energia de excitação do laser. Esta análise nos permitiu obter informações sobre a base do mecanismo de interação entre estados vibrônicos e eletrônicos dentro do sólido, confirmando o efeito tipo-Fano. O decréscimo da intensidade e a assimetria na linha Raman do diamante em 1332 cm^{-1} puderam, portanto, ser atribuídos à interferência tipo-Fano, a qual esta relacionada com o aumento dos portadores livres dentro da estrutura.

Os dados da resistividade como função da concentração de boro, em associação com os espectros Raman, nos permitiram concluir que a dopagem de boro é a principal responsável pela condutividade das amostras dopadas. Medidas de transporte dependente da temperatura deram evidências de que o mecanismo “hopping” de alcance variável (VRH) domina o transporte nestes filmes de diamante dopados. Conforme esperado, a condução “hopping” foi encontrada em todas as amostras e para um amplo alcance de temperatura, em acordo com os trabalhos anteriores [61, 74]. Condução termicamente ativada não foi observada.

Por fim, comparando os dados Raman e de transporte, fomos capazes de seguir as modificações produzidas pela dopagem de boro nas propriedades dos filmes.

Capítulo 9

Conclusões Gerais e Perspectivas Futuras

Neste trabalho, utilizando em especial a espectroscopia Raman, destacamos o papel da temperatura do substrato como o fator mais importante a afetar o processo de crescimento, influenciando na qualidade cristalina e na pureza de fase dos filmes de diamante. Observou-se que várias estruturas de carbono não-diamante, tais como estruturas grafiticas amorfas e policristalinas desordenadas, assim como impurezas, podem ser criadas ou incorporadas durante o processo de deposição, levando à diminuição da qualidade do filme de diamante.

Análises micro-Raman em grãos de um filme de diamante crescido por filamento- quente, com a mais alta qualidade, foram de grande importância no estudo dos mecanismos que levaram ao alargamento e assimetria observados nas linhas Raman dos filmes. Concluiu-se, então, que tais mecanismos seja tanto confinamentos de fônons (devido ao tamanho muito pequeno de cristais) quanto estresses residuais dentro do filme, processos que ocorrem mesmo em um único grão. Foi concluído, também, que no caso do filme de diamante crescido por MWCVD, a presença de uma única banda estreita no espectro de PL, observada em 1.68 eV, deve ser devida apenas aos defeitos aprisionados pela incorporação de átomos de Si, supostamente localizados na interface diamante/Si, en-

quanto que nos filmes de diamante crescidos por HFCVD, por outro lado, um conjunto de bandas estreitas observadas em 1.73, 1.71, 1.68 e 1.66 eV pôde, então, ser atribuído a centros ópticos relacionados a impurezas de tungstênio (W), devidas ao filamento utilizado nesta última técnica. Além disso, sugerimos que as bandas largas centradas em 2.15 eV (HFCVD) e em 2.19 eV (MWCVD) sejam atribuídas à emissão de PL por carbonos de ligações sp^2 presentes no filme, que por sua vez são responsáveis pela banda fraca, mas consideravelmente larga, observada em $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros Raman.

A adição de boro foi, claramente, revelada nas características espectrais dos filmes de diamante dopados, mostrando a influência do nível de dopagem nos espectros Raman. A espectroscopia Raman pôde, também, ser usada para investigar as energias dos fônons ópticos em $q \simeq 0$ em interações com excitações eletrônicas, cuja análise nos permitiu obter informações sobre a base do mecanismo de interação entre estados vibrônicos e eletrônicos dentro do sólido, confirmando o efeito tipo-Fano, o qual está relacionado com os portadores livres dentro do material. Os dados da resistividade como função da concentração de boro, em associação com os espectros Raman, nos permitiram concluir que a incorporação do boro é a principal responsável pela condutividade das amostras dopadas. Medidas de transporte dependente da temperatura deram evidências de que o mecanismo “hopping” de alcance variável (VRH) domina o transporte nestes filmes de diamante dopados. Por fim, comparando os dados Raman e de transporte, fomos capazes de seguir as modificações produzidas pela dopagem de boro nas propriedades dos filmes.

Sem dúvida, a espectroscopia Raman tem se revelado como uma técnica não destrutiva muito útil para avaliar a qualidade dos filmes de diamante CVD. Aproveitando o conhecimento adquirido neste trabalho, deseja-se, como perspectiva futura, continuar as investigações sobre estresse nos filmes de diamantes CVD crescidos pela técnica de filamento quente, com a finalidade de trazer inovações no estudo do crescimento de diamante em grandes áreas ($\sim 80 \text{ cm}^2$) e, ainda, na obtenção de diamante com qualidade óptica. Associados ao problema de escalonamento do sistema assistido por filamento quente, o desejo é de evoluir para estudos de eliminação do estresse e, de impurezas que aparecem

em filmes crescidos por esta técnica, conforme observado neste trabalho. Sabendo que o maior obstáculo para aplicações de dispositivos à base de diamante é seu alto custo de produção, comparados com outros materiais alternativos, o aumento da área e da taxa de crescimento é uma solução para a redução de custos de produção. Os filmes de diamante preparados em superfícies de deposição de grandes áreas ($\sim 80 \text{ cm}^2$), em reator de filamento quente, constituem material de grande interesse tecnológico. Neste caso, o diamante poderia ser fracionado, e permitir sua utilização, a um custo menor nas aplicações - tais como ferramentas de corte e abrasão de materiais não ferrosos - além de possibilitar novas aplicações como, por exemplo, em janelas ópticas e dissipadores de calor. Aprofundar os resultados aqui obtidos, na expectativa de obter uma forma de se medir a concentração de portadores livres, a partir dos espectros Raman dos filmes de diamantes dopados, também constitui uma perspectiva futura.

A técnica de espectroscopia Raman deverá, portanto, continuar a servir para analisar a qualidade dos filmes assim preparados, com especial atenção aos problemas de estresses. A caracterização destes filmes poderá, também, ser feita com auxílio de outras técnicas, tais com a de difração de Raios-X e a de microscopia eletrônica de varredura.

Apêndice A

Ordem de Magnitude dos Vetores de Onda

A cinemática de espalhamento inelástico de luz é determinada pela conservação do momento e da energia e, em meios com simetria translacional (cristais ideais), as condições de conservação podem ser descritas em termos dos vetores de onda dos fótons e das excitações cristalinas envolvidas no processo. Para cristais transparentes à luz incidente (\vec{k}_i) e espalhada (\vec{k}_s), com excitações elementares tendo um tempo de vida muito longo, a conservação do momento pode ser escrita, conforme a Figura 2-4, na forma $\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$.

A magnitude do vetor de onda de espalhamento é determinada pela geometria de espalhamento. Então, de acordo com a Fig. 2-4, temos

$$\left(\vec{k}\right)^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2k_i k_s \cos \theta. \quad (\text{A.1})$$

Se $|\vec{k}_i| \simeq |\vec{k}_s|$, então

$$|\vec{k}|^2 \approx 2k_i^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{A.2})$$

ou

$$|\vec{k}| \approx 2k_i \sin \frac{\theta}{2}. \quad (\text{A.3})$$

O máximo valor de $|\vec{k}|$, de acordo com a Fig. 2-4, é obtido pela geometria de espalhamento back-scattering ($\theta = \pi$). Desta forma,

$$|\vec{k}_{\text{máx}}| \approx 2k_i. \quad (\text{A.4})$$

Considerando um laser com $\lambda_i = 5145 \text{ \AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$) - comprimento de onda usualmente utilizado em experimento Raman - o vetor de onda da luz incidente será

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} = 1.2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}. \quad (\text{A.5})$$

Em sólidos, a escala relevante é dada pelo espaçamento entre átomos ($a_0 \simeq 5\text{\AA}$). Portanto, o vetor de onda máximo em sólidos é dado por:

$$q = \frac{2\pi}{a_0} = 1.2 \times 10^8 \text{cm}^{-1}. \quad (\text{A.6})$$

de modo que

$$|\vec{k}| \approx 2k_i = 2.4 \times 10^5 \text{cm}^{-1}. \quad (\text{A.7})$$

Logo, em relação à ordem de grandeza sobre a escala relevante dada pela Eq. A.6, a Eq. A.7 nos leva a concluir que $k \approx 0$.

De acordo com as Eqs. A.6 e A.7, notamos que a magnitude dos vetores de onda da luz incidente (\vec{k}_i) e espalhada (\vec{k}_s) é muito pequena ($\simeq 1/1000$) comparada com a de um vetor \mathbf{q} da borda da zona de Brillouin, em semicondutores. Então, para que o vetor de onda \vec{k} se conserve, as excitações elementares (neste caso, fônons), criadas ou

destruídas, devem ter um vetor de onda de magnitude próxima de zero, ou seja, próxima ao centro da zona de Brillouin.

Referências Bibliográficas

- [1] C. V. Raman e K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501, (1928).
- [2] D.J.Gardiner P.R.Graves: Practical Raman Spectroscopy, pag.01, ed. by Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989.
- [3] D.A.Long: Raman Spectroscopy, pag.01, ed. by McGraw-Hill, Inc., 1977.
- [4] William H.Louissel : Quantum Statistical Properties of Radiation, pg. 296, ed. by John Wiley & Sons, Inc., 1990.
- [5] Jasprit Singh: Physics of semiconductors and their heterostructures, pag. 309, ed. by McGraw-Hill, Inc., 1993.
- [6] Peter Y.Yu, Manuel Cardona: Fundamentals of Semiconductors-Physics and Materials Properties-Springer, Third Edition (2001).
- [7] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commum.* **39**, 625 (1981).
- [8] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commum.* **58**, 739 (1986).
- [9] Charles Kittel : Introduction to Solid State Physics, third edition, pag.148, ed. by John Wiley & Sons, Inc., 1966.
- [10] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [11] Dischler, B. & Wild, Low-pressure synthetic diamond. Springer, C. (eds) 1998 .

- [12] Koji Kobashi, Kozo Nishimura, Yoshio Kawate, and Takefumi Horiuchi, Phys. Rev. B **38**, 4067 (1988).
- [13] Cheng-Tzu Kuo, Jin-Yu Wu, Chao-Hsun Lin, Tien-Rong Lu, Chien-Min Sung, Mater. Chem. Phys. **72**, 114 (2001).
- [14] L.G. Berry, R.M. Thompson, Geol. Soc. Amer. Mem. **85**, 23 (1962).
- [15] S. A. Solin and A. K. Ramdas, Phys. Rev. B **1**, 1687 (1970).
- [16] F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller and J. Hafner, Europhys. Lett. **32** (1995) 729.
- [18] J. L. Warren, J. L. Yarnell, G. Dolling and R. A. Cowley, Phys. Rev. **158** (1967) 805.
- [19] R. M. Nicklow, N. Wakabayashi and H. G. Smith, Phys. Rev. B **5** (1972) 4951.
- [20] J. L. Wilkes, R. E. Palmer and R. F. Willis, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **44** (1987) 355.
- [21] C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa and Y. Sumiyoshi, Solid State Commun. **65** (1988) 1601.
- [22] G. Benedek, F. Hofman, P. Ruggerone, G. Onida and L. Miglio, Surf. Sci. Rep. **20** (1994) 1.
- [23] S. Siebentritt, R. Pues, K. H. Rieder and A. M. Shikin, Phys. Rev. B **55** (1997) 7927.
- [24] R. J. Nemanich, S. A. Solin, Phys. Rev. B **20**, 392 (1979).
- [25] A.Pinczuk and E.Burstein, in Light Scattering in Solids I, Topics in Applied Physics, V.8, Springer-Verlag, 1975 pg.31.

- [26] M.Cardona: Light Scattering in Solids II, Topics in Applied Physics, V.**50**, pag.38, Springer-Verlag, 1982.
- [27] Diane S. Knight and William B. White, J. Mater. Res. **4**, 385 (1989).
- [28] R. J. Nemanich and S. A. Solin, Phys. Rev. B **20**, 392 (1979).
- [29] C. D. Clark, E. W. J. Mitchell, and B. J. Parsons, in *The Properties of Diamond*, edited by J. E. Field (Academic, London, 1979).
- [30] Joel W. Ager III, D. Kirk Veirs and Gerd M. Rosenblatt, Phys. Rev. B **43**, 6491 (1991).
- [31] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani, Appl. Phys. Lett. **55**, 2608 (1989).
- [32] M.G. Donato, G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, A. Tucciarone and G. Verona Rinati, Eur. Phys. J. B **20**, 133 (2001).
- [33] M. Grus, A. Jankowska-Frydel, J. Bohdanowicz, K. Zawada, Cryst. Res. Technol. **36**, 961 (2001).
- [34] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, G. Tourillon, K. Laffon, P. Parent, F. Le Normand, Phys. Rev. B **57**, 14123 (1998).
- [35] Yury G. Gogotsi, Per Kofstad, Masahiro Yoshimura, Klaus G. Nickel, Diamond Relat. Mater. **1**, 151 (1996).
- [36] J. H. Boo, K. S. Yu, M. Lee, Y. Kim, Appl. Phys. Lett. **66**, 3486 (1995).
- [37] H. K. Woo, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, J. Mater. Res. **13**, 1738 (1998).
- [38] R. E. Shroder, R. J. Nemanich and J. T. Glass, Phys. Rev. B **41**, 3738 (1990).
- [39] R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugent, S. Praver, Appl. Phys. Lett. **74**, 2936 (1999).

- [40] K. W. R. Gilkes, S. Prawer, K. W. Nugent, J. Robertson, H. S. Sands, Y. Lifshitz, X. Shi, *J. App. Phys.* **87**, 7283 (2000).
- [41] C. S. Lee, K-R Lee, K. Y. Eun, K. H. Yoon, J. H. Han, *Diamond Relat. Mater.* **11**, 198 (2002).
- [42] Thomas S. MacCauley and Yogesh K. Vohra, *Phys. Rev. B* **49**, 5046 (1994).
- [43] R. J. Nemanich, S. A. Solin, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **23**, 6348 (1981).
- [44] P. M. Fauchet, and I. H. Campbell, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **14**, S79-101 (1988).
- [45] K. K. Tiong, P. M. Amirtharaj, F. H. Pollack, and D. E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 122 (1984).
- [46] J. W. Ager III, M. D. Drory, *Phys. Rev. B* **48**, 2601 (1993).
- [47] V. G. Ralchenko, A. A. Smolin, V. G. Pereverzev, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 754 (1995).
- [48] J.A. Freitas, J.E. Buttler, U. Strom, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2502.
- [49] J. Ruan, W.J. Choyke, W.D. Partlow, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 295.
- [50] John Wilks and Eileen Wilks, in *Properties and Applications of Diamond*, Butterworth-Heinemann Ltd, 1991.
- [51] A.M. Zaitsev, *Phys. Rev. B* **61**, 12909 (2000).
- [52] J. Walker, *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1605 (1979).
- [53] C.D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, *Phys. Rev. B* **51**, 16681 (1995).
- [54] S. Dannefaer, W. Zhu, T. Bretagnon, D. Kerr, *Phys. Rev. B* **53**, 1979 (1996).

- [55] A.R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, K.E. Spear, Mater. Res. Bull. **23**, 531 (1988).
- [56] D.V. Musale, S.R. Sainkar, S.T. Kshirsagar, Diam. Relat. Mater. **11**, 75 (2002).
- [57] L. Bergman, B.R. Stoner, K.F. Turner, J.T. Glass, R.J. Nemanich, J. App. Phys. **73**, 3951 (1992).
- [58] L. Bergman, R.J. Nemanich, J. App. Phys. **78**, 6709 (1995).
- [59] P. Gonon, E. Gheeraert, A. Deneuveille, F. Fontaine, L. Abello and G. Lucazeau, J. Appl. Phys. **78**, 7059 (1995).
- [60] Y. Wang, H. Li, Y. Xiong, S. Zhang, Z. Lin and K. Feng, Diam. Relat. Mater. **9**, 1708 (2000).
- [61] B. Massarini, J. C. Bourgoin and R. M. Chrenko, Phys. Rev. B **17**, 1758 (1978).
- [62] R. G. Buckley, T. D. Moustakas, Ling Ye and J. Varon, J. App. Phys. **66**, 3595 (1989).
- [63] J. A. N. Gonçales, G. M. Sandonato, K. Ilha, Diam. Relat. Mater. **11**, 1578 (2002).
- [64] R. J. Zhang, S. T. Lee and Y. W. Lam, Diam. Relat. Mater. **5**, 1288 (1996).
- [65] M. Pandey, R. D' Cunha, A. K. Tyagi, J. Alloys Comp. **333** (2002) 260.
- [66] S. M. Huang, Z. Sun, Y. Lu, M. H. Hong, Appl. Phys. A **74** (2002) 519.
- [67] Joel W. Ager III, W. Walukiewicz, Matthew McCluskey, Mary Anne Plano and Maurice I. Landstrass, Appl. Phys. Lett. **66**, 616 (1995).
- [68] F. Pruvost, A. Deneuveille, Diam. Relat. Mater. **10**, 531 (2001).
- [69] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [70] F. Cerdeira, T.A. Fjeldly, M. Cardona, Solid State Commun. **13**, 325 (1973).

- [71] G. Abstreiter, M. Cardona, A. Pinczuk : in Light Scattering in Solids IV, Topics in Applied Physics, Vol.54, Springer-Verlag (1984).
- [72] Y.G. Wang, S.P. Lau, B.K. Tay, X.H. Zhang, J. App. Phys. **92**, 7253 (2002).
- [73] Silva, W.F., Espalhamento Raman em ligas semicondutoras dopadas ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As:Si}$), Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, 2000.
- [74] T. Sato, K. Ohashi, H. Sugai, T. Sumi, K. Haruna, H. Maeta, N. Matsumoto, and H. Otsuka, Phys. Rev. B **61**, 12970 (2000).
- [75] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, J. Phys. C **8**, L49 (1975).