

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELETRÔNICO EM FILMES DE DIAMANTE CRESCIDOS
POR DEPOSIÇÃO DE VAPORES QUÍMICOS

Olivia Maria Berengue

Orientador: Prof. Dr. Adenilson José Chiquito

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Física

São Carlos
Fevereiro, 2007

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

B488pt

Berengue, Olivia Maria.

Propriedades de transporte eletrônico em filmes de diamante crescidos por deposição de vapores químicos / Olivia Maria Berengue. -- São Carlos : UFSCar, 2007.
60 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Física do estado sólido. 2. Semicondutores. 3. Transporte eletrônico. 4. Filmes finos. I. Título.

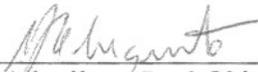
CDD: 530.41 (20ª)

OLIVIA MARIA BERENGUE

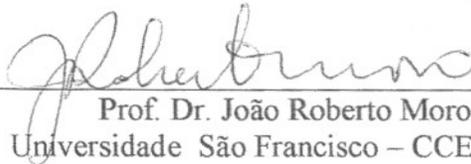
Dissertação de Mestrado submetida
à Coordenação do Programa de
Pós-Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de Mestre em
Física

Aprovado em: 27/02/2007

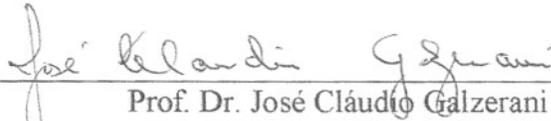
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Adenilson José Chiquito (orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar



Prof. Dr. João Roberto Moro
Universidade São Francisco – CCET/USF



Prof. Dr. José Cláudio Galzerani
Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar

Dedico este trabalho à minha família, ao meu querido José Eduardo, e a meus eternos e solidários amigos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Adenilson José Chiquito, pela orientação, pela amizade e paciência.

Ao Prof. Dr. José Cláudio Galzerani, pela cessão de equipamentos, pelas discussões e pela colaboração em nossos trabalhos.

Ao Prof. Dr. João Roberto Moro, pelas amostras usadas neste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Semicondutores, Edgar, Alexandre, Miryam, Rafaela, Livia e Joaquim.

Aos grandes amigos Tatiane, Juliana Lopes, Marcelo Gustavo e Juliana Zago.

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

Às agências governamentais, CNPQ e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foram investigadas experimentalmente algumas propriedades fundamentais para a caracterização elétrica de filmes de diamante sintéticos não dopados e dopados com Boro (tipo-p). Estudou-se a influência dos processos de limpeza na qualidade da superfície dos filmes de diamante para a fabricação de bons contatos elétricos metal-diamante, através de dois processos de limpeza: químico e físico (tratamento térmico). A espectroscopia Raman foi usada como uma ferramenta fundamental para quantificar as alterações ocorridas na superfície das amostras após os processos de limpeza. Observou-se o aumento considerável da resistividade e, conseqüentemente, a redução da condutividade superficial, o que está associado à remoção de camadas não-diamante em ambos os processos de limpeza. Os resultados foram confirmados por medidas de corrente-voltagem, apontando o processo *Space Charge Limited Currents* (SCLC) como predominante nas amostras estudadas. Desta forma, evidencia-se o caráter isolante dos filmes, característica esperada para filmes não dopados. Foi também investigada a presença de efeitos ligados à localização de cargas (devido à presença de níveis profundos) usando a espectroscopia de admitância. Observou-se dois centros de impurezas com energias 34-74 meV e 340-360 meV, relacionadas à ativação de níveis profundos não-Boro e à ativação do Boro aceitador, respectivamente. A presença destas duas energias de ativação sugere fortemente que diferentes mecanismos de condução estão atuando nas amostras, o que se confirmou com a análise das medidas de resistividade em função da temperatura. Tais medidas apontam o mecanismo *hopping* como o processo de condução dominante em um grande intervalo de temperatura. Neste caso, um parâmetro fundamental como a extensão da função de onda que descreve os portadores foi determinada. O prévio conhecimento sobre os mecanismos de transporte em filmes de diamante motivou o desenvolvimento de um dispositivo que pode ser usado como sensor de temperatura. Calculou-se a sensibilidade, resolução e tempo de resposta, características que se mostraram confiáveis e com boa reprodutibilidade mesmo em ambientes sujeitos a excitações externas como luz e campo magnético.

Abstract

In this work it was investigated some fundamental properties of undoped and Boron-doped (p-type) synthetic diamond films. It was investigated the influence of the cleaning process on the surface's quality in order to produce better metal-diamond electrical contacts. Two cleaning processes were used: chemical and physical (thermal treatment). The Raman spectroscopy was used as a fundamental tool in order to quantify the changes in the samples' surfaces after both treatments. It was observed an increase of the resistivity, and consequently a decrease of the superficial conductivity. This fact was related to non-diamond layers remotion being confirmed by current-voltage measurements. These curves show the *Space Charge Limited Currents* (SCLC) as the dominant conduction process in the samples revealing the expected insulator character of the undoped films. It was also investigated the presence of charge localization effects (due to the presence of deep levels) using the admittance spectroscopy. It was found two impurity centers with activation energies around 34-74 meV and 340-360 meV. They are related to the activation of non-Boron deep levels and Boron acceptors, respectively. The most important conclusion in this case is that the presence of these levels suggests different conduction mechanisms acting on the samples; this hypothesis was confirmed by temperature dependent resistivity measurements. Moreover, it was confirmed the *hopping* process as the dominant conduction mechanism in a large range of temperatures. Additionally, it was determined the spatial extension of the wave function associated to the carriers. All these previous data on the transport mechanisms in diamond films have motivated the development of a device which was primarily designed to be used as a temperature sensor. Characteristics such as sensibility, resolution and time response were well determined. The device presented a reliable behavior and good reproducibility even under influence of external parameters like light and magnetic fields.

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Abreviações	vii
Lista de Figuras	viii
Publicações	x
1 Introdução	1
2 Filmes de diamante e propriedades de transporte	4
2.1 Portadores em filmes semicondutores e propriedades de transporte[7]	4
2.2 Mecanismos de transporte no diamante - <i>hopping</i>	8
2.3 Capacitância e o contato metal-semicondutor	11
2.4 Capacitância: perfil de distribuição de portadores em semicondutores	13
2.4.1 Perfil C-V para uma distribuição qualquer de impurezas	15
3 Amostras e detalhes experimentais	17
3.1 Amostras	17
3.2 Técnicas para o crescimento de diamante por deposição de vapor (CVD)	18
3.3 Processamento de dispositivos	19
3.4 Técnicas Experimentais	22
3.4.1 Admitância complexa	22
3.4.2 Transporte de corrente: técnicas experimentais	25
3.4.3 Aparatos experimentais	28
3.5 Experimentos ópticos - Espalhamento Raman	30

4	Resultados e discussão	33
4.1	Condutividade superficial em diamante sintéticos: a influência dos processos de limpeza	33
4.2	Energias de ativação em filmes de diamante	38
4.3	Aplicação de filmes de diamante: sensores de temperatura	48
5	Conclusões	54
	Referências	57

Lista de Termos e Abreviações

Abaixo estão os termos e abreviações usados neste trabalho. Optou-se por manter a forma original, inglesa, de algumas palavras devido à sua ampla utilização na literatura:

CVD - Chemical Vapour Deposition

HPHT - High Pressure High Temperature

NNH - Nearest Neighbor Hopping

VRH - Variable Range Hopping

PERFIL C-V - Perfil Capacitância - Voltagem

MBE - Molecular Beam Epitaxy

HFCVD - Hot Filament CVD

MWCVD - Micro Wave CVD

CCD - Charge Coupled Device

SCLC - Space Charge Limited Currents

gap - região de energia proibida

I-V - técnica de medidas de Corrente-Voltagem

LIA - Lock-in amplifier (amplificador lock-in)

Lista de Figuras

2.1	<i>Processos de condução de corrente em semicondutores: (1) ativação térmica, (2) hopping NNH e (3) hopping VRH. Adaptado da Ref. [12].</i>	8
2.2	<i>Diagramas $E \times z$ para um contato metal-semicondutor em três situações: sem polarização (a), polarização direta (b) e polarização reversa (c) para um semicondutor do tipo n. ϕ_B é a altura de barreira, V é a tensão externa aplicada, B_C é a banda de condução e E_F é a energia de Fermi. As setas indicam a corrente na interface.</i>	12
2.3	<i>Distribuição arbitrária de elétrons $[n(z)]$ e impurezas $[N_D(z)]$. w representa a borda da região de depleção e Δw a variação espacial correspondente quando a polarização externa varia por ΔV. Dentro desta região não há elétrons e a carga total é dada pelas impurezas ionizadas.</i>	15
3.1	<i>(a) aparato experimental para o crescimento por HFCVD (Hot filament CVD) e (b) aparato experimental para o crescimento por MWCVD (Microwave CVD). Figura adaptada da Ref. [18].</i>	20
3.2	<i>Esquema de montagem dos contatos ôhmicos e Schottky para medidas de admitância (a) e transporte (b).</i>	22
3.3	<i>Circuito elétrico equivalente para a junção metal-semicondutor. Eletricamente, a junção metal-semicondutor (a) equivale a uma resistência R em paralelo com um capacitor C. Para a realização das medidas conecta-se uma resistência R_m em série com a amostra (b).</i>	23
3.4	<i>Esquema experimental para as medidas de resistividade usando o método de quatro pontas. I é a corrente aplicada, V é a tensão medida e d é espessura da amostra.</i>	26
3.5	<i>(a) geometria retangular para experimentos de efeito Hall: B é o campo magnético, l, w e d são o comprimento da barra, sua largura e espessura, respectivamente. I_x corrente aplicada na direção x; (b) no arranjo Van der Pauw[21], I_{AC} é corrente aplicada e V_{BD} a voltagem obtida numa amostra de espessura d.</i>	27
3.6	<i>Circuito experimental utilizado nas medidas de capacitância e corrente realizadas neste trabalho.</i>	29
3.7	<i>Circuito experimental utilizado nas medidas de resistividade; em detalhe o magneto utilizado para os experimentos de efeito Hall.</i>	29

4.1	<i>Espectros Raman dos filmes de diamante tomados em 300K para as amostras #1 (tratamento químico), #2 (tratamento térmico) e #3 (amostra de controle).</i>	35
4.2	<i>A razão sp^3/sp^2 após o tratamento térmico na amostra #2.</i>	36
4.3	<i>Curvas de corrente-voltagem para as amostras. Os dados experimentais são representados por pontos e o ajuste por linhas sólidas. O melhor ajuste indica que o sistema comporta-se como isolante.</i>	37
4.4	<i>Espectro Raman dos filmes de diamante usados para a investigação da presença de níveis profundos. O pico em 1332 cm^{-1} indica a presença de diamante sp^3.</i>	40
4.5	<i>(a) curvas de capacitância-voltagem obtidas em diferentes temperaturas e (b) distribuição de portadores ao longo da direção de crescimento das amostras.</i>	41
4.6	<i>Resultados da admitância obtidos em diferentes frequências de excitação ac. Os painéis (a) e (b) mostram a capacitância e a condutância, respectivamente.</i>	42
4.7	<i>As energias de excitação dos níveis profundos foram calculadas usando a curva no painel (a). Encontrou-se as energias $E_A^1 = 34\text{ meV}$ e $E_A^2 = 360\text{ meV}$ (devido ao dopante Boro). Curvas de resistividade em função da temperatura revelando o mecanismo hopping de alcance variável (VRH) estão no painel (b). A linha sólida no painel (b) é a curva teórica para o mecanismo VRH. A curva do ajuste teórico para o nível 75 meV foi incluída.</i>	46
4.8	<i>Espectro Raman para os filmes de diamante em discussão. O pico em 1332 cm^{-1} indica novamente a presença de diamante sp^3. O nível de dopagem com Boro está indicado na figura.</i>	49
4.9	<i>Dependência com a temperatura da resistividade das amostras. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(\frac{T_0}{T})^{1/4}$.</i>	50
4.10	<i>Resposta da voltagem no sensor de diamante para quatro ciclos térmicos medidos usando $I = 1\ \mu\text{A}$. O painel (a) mostra os resultados sem campo magnético aplicado e o painel (b) com campo magnético aplicado. As setas indicam os processos de resfriamento e aquecimento. As curvas foram deslocadas para melhor visualização dos dados.</i>	51
4.11	<i>Sensibilidade e resolução dos sensores de diamante implementados. Também são apresentados tempo de resposta térmica em 77 K e 273 K para o sistema.</i>	52

Publicações

A seguir estão listados os trabalhos desenvolvidos e publicados durante a execução desta Dissertação:

- **Artigos completos**

1. “Temperature sensors based on synthetic diamond films”, Adenilson J. Chiquito, Olivia M. Berengue, Edgar Diagonel, José. C. Galzerani, e João R. Moro, **em impressão** no Diamond and Related Materials (2007);
2. “ Activation energies in diamond films evaluated using admittance spectroscopy and resistivity measurements”, Adenilson J. Chiquito, Olivia M. Berengue, José. C. Galzerani e João R. Moro, Journal of Applied Physics **101**, 033714 (2007);
3. “The surface conductivity characteristics of synthetic diamond films: The influence of cleaning processes”, Olivia M. Berengue, Adenilson J. Chiquito e José C. Galzerani, e João R. Moro, **submetido** ao Thin Solid Films (2006).

- **Congressos**

1. XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada: Transporte em filmes de diamante crescidos por deposição de vapores químicos (2006).
2. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada: Sensores de temperatura baseados em filmes de diamante (Maio/2007).
3. II International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures: Temperature sensors based on diamond films (Maio/2007).
4. 13° Brazilian Workshop on Semiconductor Physics: Activation energies in diamond films evaluated using admittance spectroscopy and resistivity measurements” (Abril/2007).
5. VII ENSBCC: Activation energies in diamond films evaluated using admittance spectroscopy and resistivity measurements” (Março/2007).

Capítulo 1

Introdução

Em 1952 Custers [1] descobriu que os diamantes naturais mostram condutividade elétrica significativa à temperatura ambiente e que transmitem luz ultravioleta. Desde então a comunidade científica começou a considerar o diamante não somente uma pedra preciosa de enorme valor comercial, mas também um material com muitas potencialidades em aplicações tecnológicas. A partir daí teve início a pesquisa voltada à possível fabricação de filmes de diamante sintéticos com interesses e objetivos tecnológicos.

Os dois métodos básicos para a produção de filmes de diamante são a deposição química a partir da fase de vapor (do inglês “Chemical Vapor Deposition”, sigla CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta temperatura (do inglês “High-pressure/high-temperature”, sigla HPHT), sendo esse último o que mais se assemelha ao processo de formação de diamantes naturais. Ambos os processos foram desenvolvidos quase que ao mesmo tempo, na década de 50. O processo CVD é um método de crescimento a baixas pressões e foi desenvolvido na Union Carbide em 1952 [2]. O processo HPHT foi desenvolvido pela General Electric a partir de 1955 [2]. Inicialmente, os processos de deposição de grãos sobre grãos pré-existentes de diamante ou um material à base de diamante, mas com o desenvolvimento e entendimento cada vez maior das técnicas citadas acima, passou-se então a produzir filmes de diamante sobre os mais variados tipos de substratos.

Após cinco décadas de estudos sabemos que o diamante artificial tem características

úteis do ponto de vista tecnológico tais como: as altas condutividades térmica e elétrica, a alta voltagem de ruptura, a alta mobilidade de portadores, a grande resistência à radiação, dentre outras. Por estas características e por se comportar como um semicondutor, o diamante é potencialmente um dos melhores materiais para a produção de dispositivos ópticos e eletrônicos de alta qualidade tais como: dispositivos eletrônicos de alta potência, de alta velocidade; dispositivos que podem ser submetidos a altas temperaturas e em sistemas sujeitos a radiação ionizante [3, 4, 5, 6].

Aliado às características citadas, os filmes de diamante artificial podem ser obtidos a um custo muito mais baixo se comparados a outros semicondutores de *gap* largo (o diamante tem *gap* de 5.4 eV), como os nitretos GaN, AlN entre outros, usualmente crescidos por epitaxia de feixes moleculares que são seus concorrentes naturais em termos de aplicações tecnológicas (ópticas, principalmente). Por apresentar a robustez acima mencionada e pelo grande *gap* de energia, filmes de diamante podem ser particularmente importantes para o desenvolvimento de conversores fotovoltaicos [4].

A possibilidade de dopagem dos filmes de diamante (com Boro, tipo-p e com Nitrogênio, Enxofre e Antimônio, tipo-n), permitindo a mudança de suas propriedades de transporte, torna o diamante ainda mais atrativo do ponto de vista tecnológico. A dopagem permite desde características isolantes até aquelas relacionadas a um condutor sendo portanto, altamente promissora para uso em aplicações como transistores de efeito de campo ou diodos emissores de luz (LED). Torna-se fundamental que sejam desenvolvidos estudos relacionados às propriedades de ambos, filmes dopados e não dopados [6].

Este trabalho destina-se ao estudo de algumas propriedades eletrônicas de filmes de diamante, não dopados e dopados com Boro; para isso foram usadas em conjunto, técnicas de caracterização elétrica e óptica. O trabalho está organizado da seguinte forma: no Cap. 2 são discutidas as propriedades de transporte de corrente em filmes semicondutores e de que forma estes processos são influenciados pela dopagem da estrutura. Neste capítulo também são discutidos os mecanismos particulares de transporte como o “*hopping*” que

podem ocorrer nos filmes (*Variable Range Hopping*, VRH ou *Nearest Neighbor Hopping*, NNH); são apresentadas também as alterações no transporte de corrente devido à presença de armadilhas que promovem a localização de portadores na estrutura. Nesse ponto, torna-se importante o estudo da capacitância em junções metal-diamante como uma ferramenta para a determinação do perfil de distribuição de portadores na estrutura como função da distância a partir da interface e para o estudo dos efeitos de localização de portadores.

No Cap. 3 são descritas as amostras utilizadas no trabalho, bem como alguns detalhes da técnica de crescimento CVD (do inglês, *Chemical Vapour Deposition*). Apresenta-se alguns detalhes de espectroscopia Raman, usada como parte da caracterização inicial das estruturas; em seguida, são apresentados e discutidos os aspectos fundamentais da fabricação dos contatos metal-diamante, do tipo retificador ou Schottky e do tipo ôhmico. Ainda no Cap. 3, serão discutidas as técnicas experimentais para a realização das medidas efetivas de transporte de corrente fornecendo características como a resistividade em função da temperatura, densidade de portadores (efeito Hall). Finalmente, serão apresentados e discutidos detalhes para a determinação da capacitância e condutância como função da voltagem aplicada em uma junção metal-diamante.

No Cap. 4 são apresentados e analisados os dados obtidos nos experimentos de transporte, para ambas as amostras dopadas e não-dopadas. De forma geral, as amostras não-dopadas foram examinadas com a finalidade de se estudar a influência dos processos de limpeza na redução da condutividade superficial (relacionada a superfícies sujas) para a produção de contatos elétricos de melhor qualidade, fundamentais para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas e para o estudo das amostras dopadas, na seqüência. As amostras dopadas com Boro permitiram a obtenção de resultados ligados à caracterização da qualidade eletrônica das amostras, revelando a presença de defeitos e suas influências nas propriedades macroscópicas dos filmes. Além disso, foi possível o desenvolvimento e implementação de um dispositivo real: um sensor de temperatura totalmente baseado nos filmes dopados de diamante. Finalmente, são apresentadas no Cap. 5 as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 2

Filmes de diamante e propriedades de transporte

O estudo dos filmes de diamante aqui proposto é, na verdade, um estudo quantitativo das propriedades de transporte de corrente neste material. Para discutir os possíveis processos de transporte, inicialmente, iremos descrever algumas das propriedades de semicondutores dopados e não dopados e sua relação com a condutividade/resistividade destes materiais.

2.1 Portadores em filmes semicondutores e propriedades de transporte[7]

Os processos de transporte de corrente são fortemente influenciados pela concentração de portadores livres na estrutura e esta, por sua vez depende da dopagem e da faixa de temperatura analisada¹.

Sabe-se que um semicondutor é caracterizado pelo fato de que em 0 K a banda de valência está completamente ocupada e a de condução completamente vazia e essa situação inviabiliza a condução de cargas ou a presença de correntes[7]. Portanto, em baixas temperaturas o semicondutor intrínseco (sem dopagem) oferece uma resistência extremamente alta ao

¹*De forma geral, evitou-se a distinção entre elétrons ou buracos; utiliza-se apenas a expressão “portadores” para identificá-los, pois os efeitos de ambos são absolutamente análogos. A distinção será feita apenas nos casos onde é necessário especificar a carga do portador.*

transporte de corrente; se a temperatura é aumentada a função de distribuição de Fermi se “alarga” e alguns elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução. Quando isso acontece, há elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência que podem transportar corrente e esses portadores gerados pelo aumento da temperatura são os chamados portadores intrínsecos. Estes portadores não são suficientes para a produção de dispositivos semicondutores úteis uma vez que a operação em altas temperaturas é uma limitação para o desenvolvimento de dispositivos. Essa limitação faz com que seja necessária a adição de portadores para o transporte de corrente o que, de forma usual, se processa através do processo de dopagem.

O diamante não-dopado pode ser considerado um semicondutor intrínseco (semicondutor puro) e a concentração de portadores (n , elétrons e p , buracos) pode ser escrita como[8]

$$n = p = \frac{(2\pi \sqrt{m_e m_h} k_B T)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right), \quad (2.1)$$

onde m_e e m_h são respectivamente as massas efetivas do elétron e do buraco, E_g é a energia do *gap* de energias proibidas e os outros termos têm seus significados usuais. É importante destacar que a concentração de elétrons e buracos em semicondutores intrínsecos são iguais uma vez que os portadores em um material puro são sempre criados aos pares, ou seja, para cada elétron que passa da banda de valência para a banda de condução, origina-se um buraco na banda de valência que se movimenta em sentido contrário ao movimento do elétron excitado quando ambos forem excitados por um campo elétrico[8].

Valores típicos para a concentração intrínseca de portadores para o diamante são da ordem de $n = p \sim 10^8$ portadores/cm³, o que caracteriza um material isolante com uma resistividade relativamente alta ($\rho = 10^{16}$ Ωcm) como de fato já esperado para o diamante não dopado. A dependência da resistividade elétrica (intrínseca) com a temperatura é dada de maneira simples por[9]

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (2.2)$$

Esta forma para a dependência da resistividade de um material como função da temperatura, caracteriza um mecanismo específico de transporte de corrente, conhecido como ativação térmica. Esta se dá pela excitação de portadores através do *gap* que separa as bandas de valência e de condução.

Como mencionado anteriormente, a adição controlada de átomos dopantes torna-se necessária para a fabricação de um dispositivo semicondutor. A contribuição relativa à presença de portadores extrínsecos fornecidos pela dopagem para a resistividade/condutividade do material é a possibilidade de controle destas propriedades apenas pelo controle da densidade de dopantes usada. Assim, a condução de corrente e os processos relativos a este processo (mecanismos de espalhamento, por exemplo) tornam-se propriedades dependentes da dopagem; a presença de dopantes passa então, a dominar as propriedades do semicondutor.

Entretanto, a incorporação de impurezas em um cristal também causa efeitos que em muitos casos podem inviabilizar o uso do material. Quando uma impureza é introduzida em um cristal, a perfeita periodicidade cristalina é destruída, de forma que em um particular sítio atômico, o potencial da rede cristalina é substituído pelo potencial da impureza. A cada impureza incorporada associa-se um nível eletrônico localizado no *gap* de energia e próximo ao limite das bandas de energia (banda de valência para impurezas aceitadoras e banda de condução para doadoras). Sob certas condições, a descrição dos níveis de energia associados às impurezas podem ser muito simplificados se forem descritos como um problema do tipo átomo de hidrogênio².

Os filmes de diamante aqui estudados, como descrito anteriormente são dopados com Boro, uma impureza aceitadora que captura um elétron do cristal, tornando-se ionizada e com carga negativa. Dessa forma, produz-se um buraco livre para a condução de corrente na banda de valência. Entretanto, esta forma simples para a descrição da condução de

²No caso de impurezas doadoras, pode-se obter uma expressão analítica para os níveis de energia, enquanto que para impurezas aceitadoras deve-se considerar a degenerescência da banda de valência, fazendo-se necessário o uso de métodos variacionais e numéricos, não permitindo a obtenção de uma expressão analítica [10, 11].

corrente não pode ser aplicada ao diamante dopado com Boro, já que este comportamento termicamente ativado deverá acontecer em temperaturas muito altas (~ 1000 °C). De fato, esse comportamento é esperado, uma vez que a dopagem com Boro produz um nível de energia 370 meV acima da banda de valência; assim, a condução via banda de valência deixa de ser o processo de transporte predominante em filmes de diamante, cedendo lugar a outro mecanismo de condução, conhecido como *hopping*.

Existem vários tipos de *hopping* responsáveis pelo transporte de corrente e a presença de cada um deles depende fortemente do intervalo de temperatura analisado, da magnitude do *overlap* das funções de onda entre centros de impureza adjacentes, da largura da banda de impureza e do raio de Bohr da impureza, a_B (para o Boro no estado fundamental $a_B = 0.35$ nm, quando calculado levando-se em conta o modelo hidrogeniônico). Neste caso específico do Boro, a_B é tão pequeno que mesmo em amostras com concentrações da ordem de 10^{20} cm⁻³ não se observa a condução metálica de portadores, o que seria esperado e observado em outros semicondutores com essa dopagem. Sabe-se, no entanto, que altas concentrações de dopantes, produzem o aumento da largura de banda de impureza (200 meV para concentrações de 10^{20} átomos de Boro/cm³), o que está por sua vez, relacionado ao aumento da energia dos estados localizados nos centros de impureza[12].

Assim, para certos intervalos de temperatura, observa-se a transição entre dois regimes de condução via *hopping*: o regime no qual o principal mecanismo de transporte de carga ocorre entre vizinhos mais próximos conhecido como NNH - *Nearest Neighbor Hopping*. Este processo relaciona-se basicamente a uma ativação térmica como a expressa na eq. (2.2), mas a barreira de energia a ser transposta é aquela necessária ao portador para vencer o potencial coulombiano entre um sítio ocupado e outro não ocupado. O outro regime descreve a condução entre centros de impurezas não necessariamente próximos e é conhecido como VRH - *Variable Range Hopping*.

É interessante notar que em outros materiais cristalinos, distintamente do diamante, a temperatura na qual ocorre a transição entre os regimes NNH e VRH é muito baixa, mesmo

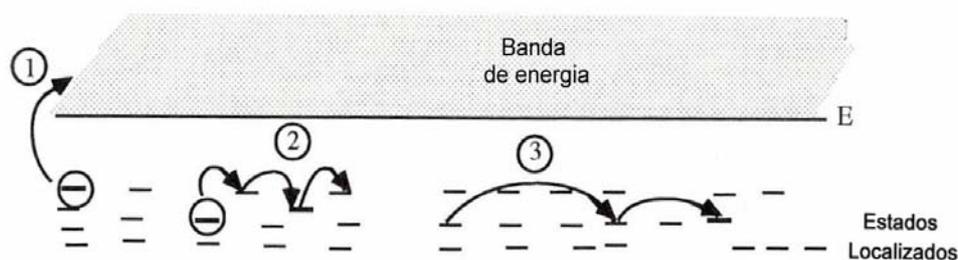


Figura 2.1: *Processos de condução de corrente em semicondutores: (1) ativação térmica, (2) hopping NNH e (3) hopping VRH. Adaptado da Ref. [12].*

considerando altas concentrações de impurezas. No diamante, esta transição pode ocorrer até mesmo na temperatura ambiente e por isso, pode-se dizer que o diamante semiconductor é um sistema ideal para o estudo do mecanismo de condução por *hopping*.

A seguir, será discutido em detalhes o mecanismo VRH, fundamental para a análise dos experimentos de transporte e seus resultados. É importante destacar aqui que, ao mesmo tempo em que se estuda o diamante como material promissor para novas tecnologias, pode-se investigar mecanismos básicos em Física da Matéria Condensada.

2.2 Mecanismos de transporte no diamante - *hopping*

Uma banda de impurezas possui estados localizados que não estão conectados no espaço real, embora estejam praticamente no mesmo nível de energia no espaço dos *momenta*; por isso, para que haja a condução de corrente, os elétrons precisam passar de um sítio ocupado para outro vazio. Esta é a chamada condução via *hopping* e como o nome sugere, os portadores “saltam” de sítios ocupados para aqueles que estão vazios devido à sobreposição finita das funções de onda que caracterizam os portadores em sítios adjacentes. Por isso, a presença de estados vazios é fator fundamental para que o processo ocorra.

A Fig. 2.1 mostra alguns mecanismos importantes de condução de corrente. O primeiro

processo de condução (1) apresentado na figura caracteriza um processo de condução termicamente ativado entre as bandas de energia, como descrito pela eq. (2.2); o segundo processo é o NNH, que ocorre devido ao tunelamento dos portadores de um estado ocupado para um estado vazio mais próximo espacialmente, porém, abaixo do nível de Fermi. Para que este processo ocorra, é necessária uma pequena energia de ativação térmica, que pode ser interpretada como o intervalo de energia compreendido entre o nível de Fermi e a energia na qual tem-se o máximo da densidade de distribuição de estados vazios [14]. Em poucas palavras, o processo NNH é um tipo de ativação térmica com energia característica relacionada à interação coulombiana entre portadores em sítios diferentes.

Quando a desordem estrutural e eletrônica não são muito fortes para causar localização expressiva dos portadores [15, 16], o mecanismo de transporte predominante é o terceiro processo apresentado na Fig. 2.1, o conhecido mecanismo VRH. Para determinar a condutividade neste caso, assumimos que a função de onda que descreve o portador pode ser escrita como

$$\psi = \exp(-\alpha r), \quad (2.3)$$

onde α^{-1} é o comprimento de localização associado. A densidade de corrente deve levar em conta a energia e a distância entre os sítios e pode ser determinada como

$$J \sim 2ek_B T N(E_F) R v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{eFR}{k_B T}\right), \quad (2.4)$$

sendo $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi, R o espaçamento médio entre os estados, v_{ph} a velocidade efetiva de transporte, ΔE o espaçamento entre os níveis de energia, F o campo elétrico e os outros termos têm seus significados usuais. Considerando baixos campos elétricos (para evitar efeitos não lineares), a função hiperbólica pode ser expandida e assim, a condutividade é reescrita como

$$\sigma = \frac{J}{F} \sim 2e^2 R^2 v_{ph} N(E_F) \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (2.5)$$

Como já mencionado, em baixas temperaturas, os portadores podem não saltar para o estado mais próximo espacialmente, podendo atingir um estado mais afastado, mas que tenha uma energia muito próxima da sua [12]. Dessa forma, pode-se estimar o espaçamento entre os níveis de energia usando a definição de densidade de estados, isto é

$$\Delta E \approx \frac{3}{4\pi N(E_F)R^3}. \quad (2.6)$$

Assim, quanto mais longe o elétron salta, menor será a barreira de ativação que será necessário vencer. Por outro lado, um salto em uma distância R envolverá o *overlap* de uma função de onda que decresce com $\exp(-2\alpha R)$. Portanto, deve haver uma distância ótima para que o termo

$$\exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

seja máximo. Maximizando a eq. (2.7) pode-se obter a distância máxima, expressa como

$$R_{\max} = \left(\frac{9}{8\pi N(E_F)\alpha k_B T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (2.8)$$

e assim, a resistividade será dada por

$$\rho(T) = [\sigma(T)]^{-1} = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (2.9)$$

onde T é a temperatura e $T_0 = 16\alpha^3/k_B N(E_F)$ é uma constante.

Dada a forma peculiar da eq. (2.9), é relativamente fácil identificar o processo VRH através de experimentos nos quais a resistividade é medida como função da temperatura. É importante destacar ainda que esta equação nos fornece parâmetros fundamentais para a descrição das características microscópicas das amostras como por exemplo, a extensão espacial da função de onda que descreve os elétrons e a densidade de estados no nível de Fermi.

2.3 Capacitância e o contato metal-semicondutor

A determinação das propriedades de transporte de corrente em um dado sistema depende fundamentalmente de como as impurezas estão distribuídas ao longo da estrutura em questão. Com o auxílio de um campo elétrico aplicado a um sistema metal-semicondutor (diamante) pode-se, com certa simplicidade, determinar a localização e a densidade de portadores ao longo da direção de aplicação do campo elétrico.

A junção entre metal e semicondutor e suas propriedades são assuntos bem conhecidos e largamente estudados e além disso, este tipo de contato é versátil na investigação de propriedades eletrônicas de semicondutores [7, 17]. No presente trabalho, a presença de contatos retificadores e ôhmicos é fundamental para investigações baseadas na capacitância, justificando-se a necessidade de compreensão de alguns dos aspectos básicos destes contatos. Quando um metal é colocado em contato com um semicondutor, inicia-se um processo de transferência de cargas de um lado para outro buscando uma situação de equilíbrio entre os níveis de Fermi do metal e do semicondutor. O sentido do movimento dos portadores depende dos valores relativos da função trabalho do metal e eletroafinidade do semicondutor.

Os diagramas na Fig. 2.2 correspondem ao caso no qual a função trabalho do metal (ϕ_m) é maior que a eletroafinidade do semicondutor (χ_s). Na situação de equilíbrio termodinâmico e elétrico e em função da redistribuição de cargas na região próxima à interface, a região do semicondutor imediatamente adjacente à interface torna-se positivamente carregada devido à presença de impurezas ionizadas. O dispositivo assim construído é o chamado contato Schottky e a região de carga espacial é a *região de depleção*, apresentando propriedades diferentes daquelas encontradas no restante do semicondutor como por exemplo, a capacitância. O contato Schottky é caracterizado pela barreira de potencial (barreira Schottky) cuja altura (Φ_B) é independente da voltagem aplicada.

Os contatos ôhmicos são conseguidos quando $\phi_m < \chi_s$ ou através da criação de uma região altamente dopada na superfície do semicondutor por difusão do contato metálico [7]. Em bons contatos ôhmicos, a resistência de contato é bastante pequena em relação à

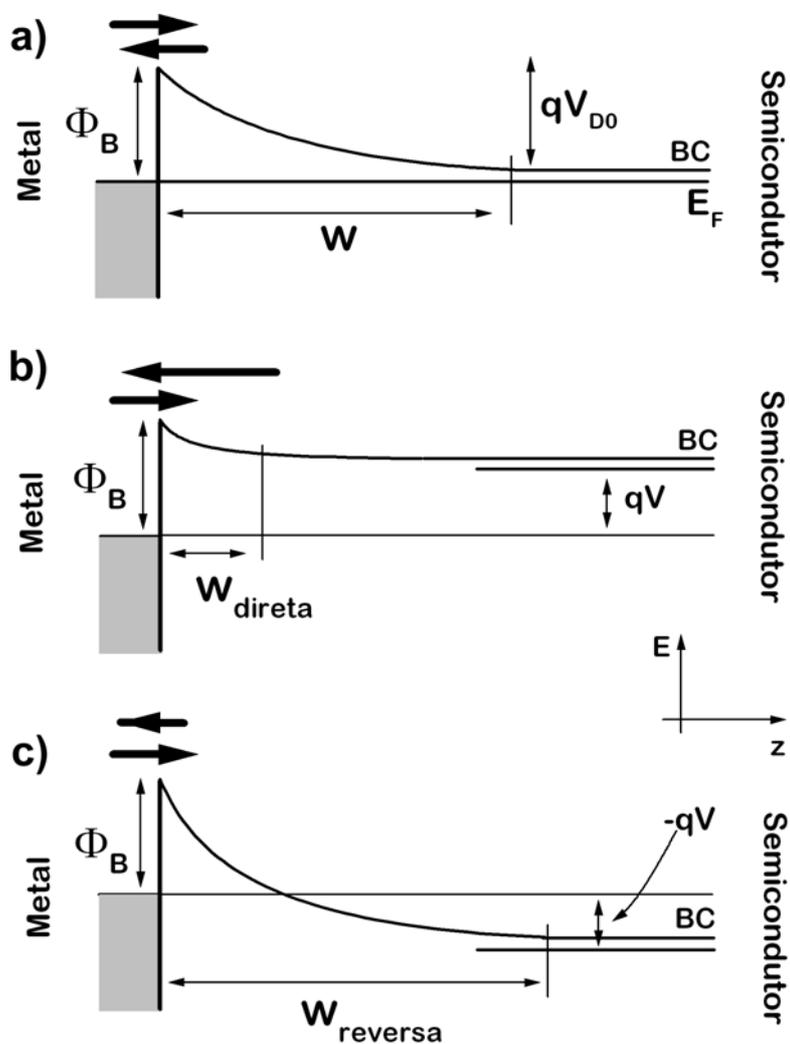


Figura 2.2: Diagramas $E \times z$ para um contato metal-semicondutor em três situações: sem polarização (a), polarização direta (b) e polarização reversa (c) para um semicondutor do tipo n. ϕ_B é a altura de barreira, V é a tensão externa aplicada, BC é a banda de condução e E_F é a energia de Fermi. As setas indicam a corrente na interface.

resistência da amostra.

Pode-se caracterizar dois regimes de transporte de corrente em um contato Schottky: direto e reverso [Figs. 2.2(b) e (c)]. Com polarização direta, a largura da região de depleção diminui e com ela a barreira de potencial para portadores vindos do semiconductor: a condução de corrente (semiconductor-metal) acentua-se. Por outro lado, com a polarização reversa a largura da região de depleção aumenta, e a corrente circulante tende ao seu limite inferior. Nesse regime, o caráter capacitivo da região de depleção fica evidenciado e pode ser controlado apenas pela variação do campo elétrico aplicado, como será discutido na seção seguinte. Deve-se enfatizar que a descrição aqui realizada para um semiconductor tipo n trata-se apenas de conveniência, uma vez que para um material tipo p a abordagem é análoga.

2.4 Capacitância: perfil de distribuição de portadores em semicondutores

No regime de polarização reversa, o caráter capacitivo da região de depleção fica evidenciado e é controlado apenas pela variação do campo elétrico externo que redistribui cargas (campo perpendicular à superfície do semiconductor). A corrente de deslocamento resultante da variação do campo elétrico na região de depleção é a única a contribuir para a capacitância da junção. A capacitância da junção por unidade de área, definida como

$$C = \frac{dQ_D}{dV}, \tag{2.10}$$

depende apenas da carga total Q_D dentro da região de depleção e da polarização V . Pela Lei de Gauss a carga total é proporcional, via constante dielétrica (ϵ_s), ao campo elétrico máximo \mathcal{E}_m na interface e assim,

$$C = \frac{dQ_D}{dV} = \epsilon_s \frac{d\mathcal{E}_m}{dV}. \tag{2.11}$$

A análise da relação capacitância-voltagem (C-V) é feita através da *aproximação* da camada de depleção, na qual o semicondutor é dividido em duas regiões distintas: a primeira sem elétrons, de largura w e próxima à interface (região de depleção) e a segunda na sequência, neutra. Isto equivale a adotar um comprimento de blindagem nulo nas vizinhanças da borda da região de depleção, ou seja, a transição de uma região para outra é abrupta. O potencial elétrico na estrutura é descrito pela equação de Poisson [17],

$$\frac{d^2\Phi(z)}{dz^2} = -\frac{q}{\varepsilon_s} [N_D - n(z)], \quad (2.12)$$

com N_D a densidade de doadores ionizados, $n(z)$ a distribuição de portadores e $\Phi(z)$ o próprio potencial. No caso simples de um semicondutor não degenerado ($q\Phi - E_F \gg kT$), a concentração de portadores é escrita como

$$n(z) = N_D \exp \left[\frac{q\Phi(z)}{kT} \right]. \quad (2.13)$$

Usando a solução da eq. (2.12), o campo elétrico na interface pode ser expresso por

$$\mathcal{E}_m = \sqrt{\frac{2q}{\varepsilon_s} \left\{ N_D \left(V_{D0} - V - \frac{kT}{q} \right) + \frac{kTN_D}{q} \exp \left(\frac{-q(V_{D0} - V)}{kT} \right) \right\}}, \quad (2.14)$$

onde $V_{D0} - V = \frac{qN_D w^2}{2\varepsilon_s}$. Usando as eqs. (2.11) e (2.14), a capacitância de um contato Schottky pode ser calculada como

$$C = S \sqrt{\frac{q\varepsilon_s N_D}{2 \left(V_{D0} - V - \frac{kT}{q} \right)}}, \quad (2.15)$$

onde foi explicitada a área S do contato Schottky.

A largura da camada de depleção w , deriva imediatamente da expressão para o potencial de difusão V_{D0} (com $V = 0$), ou seja,

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_D} \left(V_{D0} - V - \frac{kT}{q} \right)}. \quad (2.16)$$

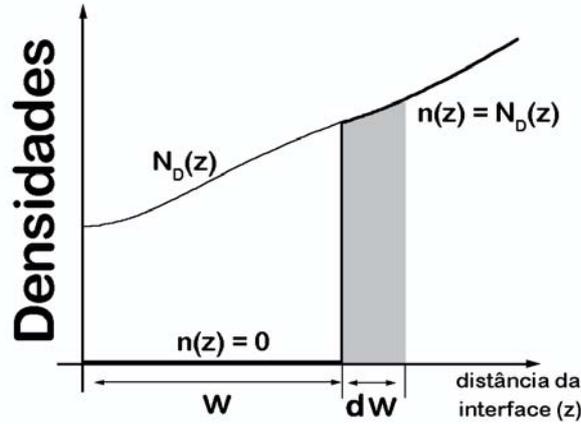


Figura 2.3: Distribuição arbitrária de elétrons $[n(z)]$ e impurezas $[N_D(z)]$. w representa a borda da região de depleção e Δw a variação espacial correspondente quando a polarização externa varia por ΔV . Dentro desta região não há elétrons e a carga total é dada pelas impurezas ionizadas.

Na seção seguinte será generalizada a relação entre capacitância, densidade de portadores e largura da região de depleção.

2.4.1 Perfil C-V para uma distribuição qualquer de impurezas

A eq. (2.15) mostra que a densidade de portadores N_D pode ser determinada se o valor da capacitância for conhecido. Generalizando esta idéia para uma distribuição qualquer de impurezas (Fig. 2.3), é possível o cálculo da distribuição de elétrons ao longo da direção de aplicação do campo elétrico. Quando a polarização reversa sofre uma variação dV , a camada de depleção varia por dw . Uma quantidade de elétrons dn é removida da borda da região de depleção e uma carga $dQ_D = qN_D(w)dw$ flui através do circuito externo, enquanto que dentro da camada de depleção o campo elétrico sofre uma variação de $d\mathcal{E} = dQ_D/\epsilon_s$ e conseqüentemente a queda de voltagem através da depleção é dada por

$$dV = wd\mathcal{E} = \frac{qN_D(w)wdw}{\epsilon_s}. \quad (2.17)$$

A capacitância, medida pelos instrumentos, fica (explicitando novamente a dependência com a área do contato)

$$C = \frac{dQ_D}{dV} = \frac{\varepsilon_s}{w} S. \quad (2.18)$$

É fácil notar que a eq. (2.18) é semelhante à capacitância de um capacitor de placas paralelas com espessura w , mas neste caso, a capacitância medida é função da variação da carga espacial e da largura da região de depleção. O incremento dw pode ser reescrito como $\varepsilon_s C^{-2} dC$, e através da eq. (2.17) obtém-se

$$N_{C-V}(w) = -\frac{2}{S^2 \varepsilon_s q} \left(\frac{dC^{-2}}{dV_R} \right)^{-1}. \quad (2.19)$$

As eqs. (2.19) e (2.18) constituem o chamado perfil C-V (*C-V profile*), determinando a concentração eletrônica [eq. (2.19)] em cada posição [eq. (2.18)], partindo da interface metal-semicondutor.

Capítulo 3

Amostras e detalhes experimentais

Neste capítulo são apresentados detalhes acerca da estrutura das amostras usadas, alguns dados relevantes sobre os processos de crescimento empregados bem como informações sobre o processamento dos dispositivos (diodos Schottky e contatos ôhmicos para medidas de transporte). Também são abordadas as técnicas empregadas para a caracterização das estruturas, as quais estão relacionadas às propriedades de transporte eletrônico, como medidas de capacitância, resistividade em função da temperatura e efeito Hall.

Sempre que possível ou necessário, as medidas de transporte foram complementadas por técnicas relacionadas às propriedades ópticas das estruturas como o espalhamento Raman, também discutido em linhas gerais.

3.1 Amostras

As amostras usadas neste trabalho são basicamente filmes finos de diamante semicondutor com espessura variando entre 1 e 20 μm crescidas sobre substratos de silício, não dopadas e dopadas com Boro (tipo - p). O crescimento das amostras foi realizado no Laboratório de Diamante e Materiais Relacionados, Universidade de São Francisco – campus de Itatiba – São Paulo, pela equipe do Prof. Dr. João Roberto Moro.

3.2 Técnicas para o crescimento de diamante por deposição de vapor (CVD)

Um dos pontos chave em relação ao interesse crescente no diamante semiconductor está justamente nas técnicas de crescimento deste material, muito menos dispendiosas em relação a técnicas como o MBE (Epitaxia por Feixes Moleculares) normalmente usadas para crescer cristais semicondutores. O crescimento por deposição de vapores químicos envolve, necessariamente, uma reação química em fase gasosa numa situação de não-equilíbrio nas vizinhanças do substrato. Os gases usados podem ser o metano, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, cetonas, aminas, éteres e monóxido de carbono; usualmente, o metano (CH_4) é o reagente mais usado. O crescimento de diamante, normalmente exige que o gás precursor (metano, neste caso) seja diluído em uma mistura com excesso de hidrogênio, ou seja, numa proporção de 0.5 - 5 % de CH_4 para 99% de H_2 [18].

A fase gasosa em não-equilíbrio é gerada pela ativação do gás, principalmente pelo uso de dois métodos básicos [19], os quais são:

- fornecimento de calor externo (*Hot-Filament CVD - HFCVD*);
- através de uma descarga elétrica (*Plasma assisted CVD - MWCVD*)¹.

A técnica HFCVD é comparativamente a mais simples e de fácil reprodução para o crescimento de diamantes em baixas pressões. O HFCVD é uma boa alternativa para várias aplicações, mas possui algumas limitações severas associadas à estabilidade do filamento de aquecimento e à contaminação do filme crescido com o metal evaporado do filamento. Uma distribuição uniforme de temperatura e o fluxo de gás são fatores da maior importância para a obtenção de filmes de alta qualidade.

¹Revisões mais detalhadas dos vários métodos usados para o crescimento de diamante CVD pode ser encontrada na referência[19]; neste trabalho, trataremos em linhas gerais, apenas das duas técnicas apresentadas.

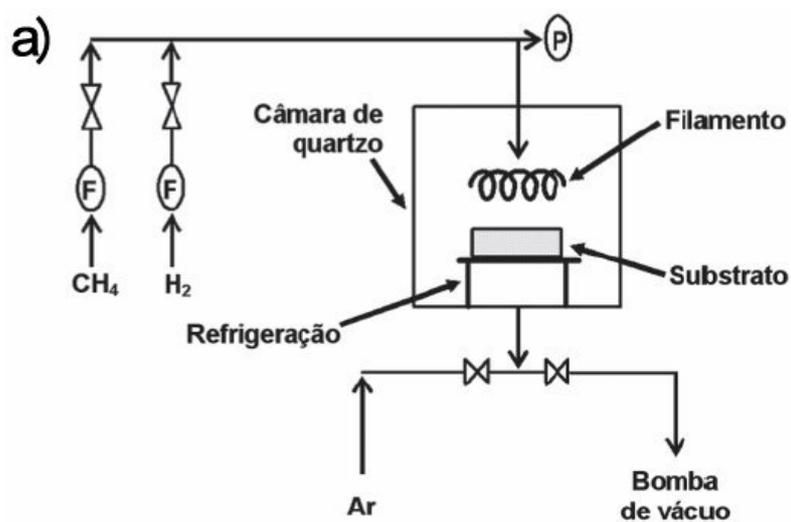
No processo de crescimento HFCVD uma mistura gasosa contendo metano e Hidrogênio nas proporções mencionadas acima, é colocada em ambiente de vácuo cuja pressão interna é mantida de 20-50 torr. A mistura gasosa entra em contato com um filamento de tungstênio que é mantido em temperaturas entre 2000-2400 °C [Fig. 3.1(a)]. Sob estas condições, 2-10% do Hidrogênio inserido dissocia-se em Hidrogênio atômico (H), e o CH₄ sofre uma reação de pirólise formando os radicais CH₃ e CH₂, além das espécies estáveis C₂H₂, C₂H₄ e C₂H₆. O diamante é depositado no substrato de silício mantido aquecido em 700-1000°C pelo próprio filamento quente, que está a alguns centímetros deste (\approx 0.5 cm). Tipicamente, as taxas de deposição variam de 1-10 $\mu\text{m/h}$ para filmes de diamante com boa qualidade cristalina [18].

No MWCVD o plasma é gerado em um gás também em baixa pressão por um campo elétrico de alta frequência, como por exemplo, uma microonda [Fig. 3.1(b)]. Sob a ação do campo elétrico o gás é ionizado e os elétrons são rapidamente acelerados a altos níveis de energia mas os íons, muito mais pesados, não podem responder rapidamente à mudança de direção do campo elétrico. Dessa forma, sua temperatura e a do plasma permanecem baixas.

Os elétrons com altas energias colidem com as moléculas do gás precursor, ocorrendo sua ativação, ou seja, a dissociação das espécies gasosas e a geração de precursores reativos para o crescimento de diamante sobre o substrato de silício, imerso no plasma. As concentrações do hidrogênio atômico geralmente não excedem 10% em equipamentos operando com plasma e assim, a pirólise química produz CH₃ como espécie dominante. É importante destacar que em ambos os processos a fonte de dopagem é uma solução de B₂O₃ (óxido de Boro) diluído em CH₃OH (metanol) em um borbulhador. O gás H₂ é usado como gás de arraste para levar a mistura gasosa contendo Boro para o reator.

3.3 Processamento de dispositivos

Antes da fabricação dos contatos elétricos e mesmo da caracterização por espectroscopia Raman, as amostras passaram por uma série de processos químicos para a limpeza de



(a) F = fluxímetro; P = medidores de pressão

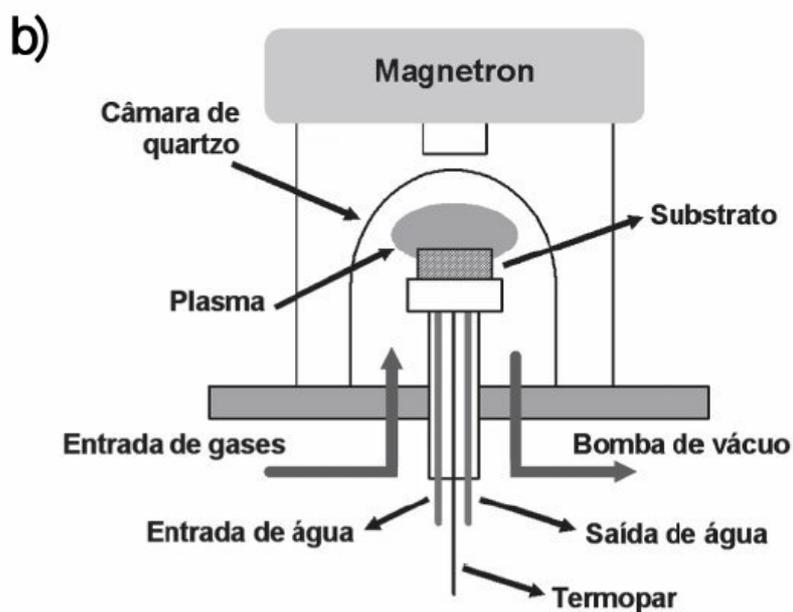


Figura 3.1: (a) aparato experimental para o crescimento por HFCVD (Hot filament CVD) e (b) aparato experimental para o crescimento por MWCVD (Microwave CVD). Figura adaptada da Ref. [18].

sua superfície. O primeiro passo nesse sentido é a imersão das amostras em uma solução saturada de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e imediatamente enxaguadas em solução de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ para neutralização da solução ácida; finalmente, as amostras são enxaguadas abundantemente em água deionizada. Pode-se seguir uma limpeza orgânica, que consiste no “banho” das amostras em solventes orgânicos em ebulição por 10 minutos. Os solventes são usados na seguinte ordem: tricloroetileno, acetona, metanol e etanol. Novamente, as amostras são enxaguadas em água deionizada e secas em fluxo de nitrogênio para eliminar quaisquer resquícios de água da superfície das amostras².

O padrão dos contatos elétricos pode ser definido através do processo de fotolitografia ou então, diretamente através de máscaras de sombra. Para o processo de fotolitografia usou-se o fotoresiste AZ 5214 (Hoescht, EUA) e uma fonte de luz ultravioleta de 250 W de potência (construída no laboratório, com comprimento de onda entre 340 nm e 400 nm).

Os contatos elétricos, Schottky e ôhmico, foram fabricados através de deposição metálica em ambiente de alto vácuo ($p \sim 5 \times 10^{-6} \text{ torr}$) usando uma evaporadora térmica (modelo 305, Edwards, Brasil). Os contatos tipo Schottky foram preparados pela deposição de Alumínio (Al) com espessura controlada (500 nm) e taxa de evaporação mantida sempre menor que 5 nm/seg por um medidor de espessura baseado em um cristal piezoelétrico (FTM-4, Edwards, Inglaterra); assim, pôde-se construir diodos de alta qualidade para os experimentos de capacitância. A geometria usada para a fabricação dos contatos pode ser vista na Fig. 3.2(a).

Os contatos ôhmicos foram fabricados pela deposição de ouro (Au) com espessura de 1000 nm. Para a difusão dos contatos ôhmicos foi utilizado um forno convencional em atmosfera inerte de Argônio (modelo TS, ETIL, Brasil) no qual as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos [Fig. 3.2(b)].

Após a preparação, os contatos elétricos (Schottky e ôhmico) foram submetidos a uma caracterização inicial para a determinação dos parâmetros de corrente-voltagem em um

²Se as amostras não são imediatamente usadas, permanecem em um ambiente estéril em $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$, e com sílica gel.

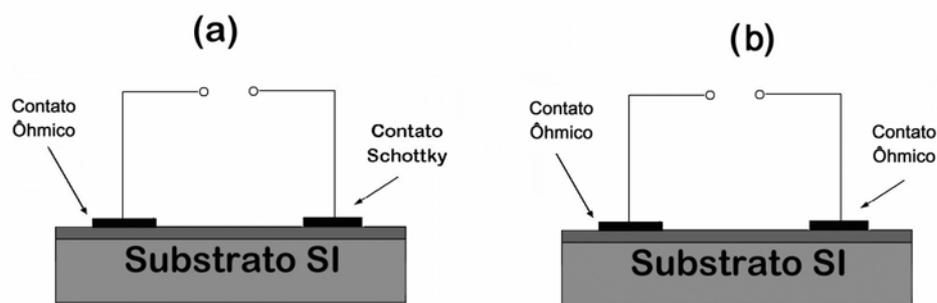


Figura 3.2: Esquema de montagem dos contatos ôhmicos e Schottky para medidas de admitância (a) e transporte (b).

traçador de curvas (modelo Tek571, Tektronix, EUA). Assim, avalia-se a faixa de voltagens em que o diodo não conduz (polarização reversa) até o limite da voltagem de ruptura e a ohmicidade dos contatos usados para medidas de transporte.

3.4 Técnicas Experimentais

3.4.1 Admitância complexa

A caracterização elétrica dos filmes de diamante baseia-se em técnicas de monitoramento de impedância da qual obtém-se a capacitância e a condutância das estruturas como função da voltagem, frequência e temperatura. De fato, medidas de capacitância ou condutância são medidas da admitância complexa característica da amostra investigada. Para determiná-la como função da polarização externa, um sinal alternado (*ac*) é superposto à polarização contínua (*dc*). Um cuidado importante relaciona-se à amplitude do sinal alternado que deve ser tal que produza uma resposta linear do sistema. Na prática, isso significa que a perturbação criada pelo sinal oscilatório deve ser pequena se comparada com as energias envolvidas nos processos que se deseja investigar. Esse regime é conhecido como técnicas de baixo sinal ou *small-signal conditions*.

A análise das curvas de capacitância-voltagem (C-V) pode ser considerada um método básico para o estudo da variação da densidade de portadores na direção de aplicação do

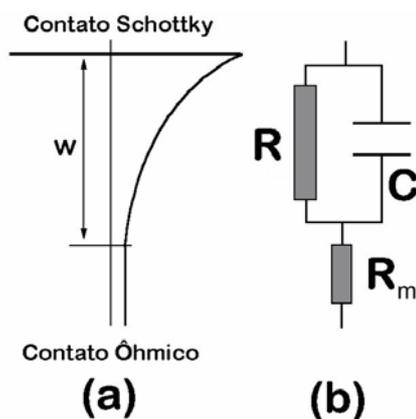


Figura 3.3: *Circuito elétrico equivalente para a junção metal-semicondutor. Eletricamente, a junção metal-semicondutor (a) equivale a uma resistência R em paralelo com um capacitor C . Para a realização das medidas conecta-se uma resistência R_m em série com a amostra (b).*

campo elétrico externo em semicondutores, permitindo o cálculo da distribuição de portadores, ou perfil C-V, descrito pelas eqs. (2.18) e (2.19). A determinação da capacitância é realizada de maneira simples, considerando que o conjunto amostra+contatos pode ser substituído por um circuito elétrico equivalente (Fig. 3.3).

A amostra é representada por um circuito formado por um capacitor (C) em paralelo com um resistor (R) que representa a resistência da região de depleção para uma amostra reversamente polarizada; em série com o circuito, é ligado um resistor de resistência conhecida R_m . O sinal sobre esse resistor é proporcional às capacitância e condutância da amostra, como será descrito em seguida. A impedância total do circuito é constituída de duas partes, uma capacitiva (em quadratura) e outra resistiva (em fase). A voltagem no resistor de medida R_m pode ser calculada considerando-se a impedância total do circuito, ou seja

$$V_{Rm} = R_m i , \quad (3.1)$$

$$i = \frac{V_{ac}}{(Z_1 + Z_2)}, \quad (3.2)$$

onde V_{Rm} é a tensão medida sobre a resistência, V_{ac} a voltagem ac aplicada, $Z_1 = R/(1 + j\omega RC)$ e $Z_2 = R_m$. Nessas equações ω é a frequência angular de medida e j representa $\sqrt{-1}$. Explicitando as partes real (em fase) e imaginária (em quadratura) da tensão V_{Rm} , obtemos:

$$V_{Rm} = R_m V_{ac} \left[\left(\frac{\left(\frac{R_m+R}{R^2} + \omega^2 C^2 R_m\right)}{\left(\frac{R_m}{R} + 1\right)^2 + \omega^2 C^2 R_m} + j \left(\frac{\omega C}{\left(\frac{R_m}{R} + 1\right)^2 + \omega^2 C^2 R_m} \right) \right) \right]. \quad (3.3)$$

Numa análise também simples, levando em conta valores típicos para as estruturas usadas, a eq. (3.3) pode ser simplificada, fornecendo expressões diretas para a determinação da capacitância e condutância do sistema estudado. Por exemplo, considerando $C \sim 10^{-10} F$, $\omega \sim 10^5 \text{ rad/s}$, $R \sim 1 M\Omega$ e $R_m = 100 \Omega$ tem-se

$$\left(\frac{R_m}{R} + 1\right) \approx 1 \quad (3.4)$$

e

$$\omega^2 R_m^2 C^2 \ll 1, \quad (3.5)$$

portanto,

$$V_{Rm} = R_m V_{ac} \left[\frac{1}{R} + j\omega C \right] = X + j\omega Y \quad (3.6)$$

ou

$$C \simeq \frac{Y}{R_m V_{ac} \omega} \quad (3.7)$$

e

$$G \simeq \frac{X}{R_m V_{ac}}. \quad (3.8)$$

Nestas equações, X representa a voltagem em fase e Y , a em quadratura. Assim, determinando-se a voltagem em um resistor em série com a amostra, pode-se estudar o comportamento do dispositivo com relação à frequência, temperatura, polarização externa, entre outros parâmetros externos.

3.4.2 Transporte de corrente: técnicas experimentais

Resistividade

Para a caracterização dos mecanismos de transporte nos filmes de diamante foram determinados parâmetros físicos tais como a resistividade elétrica e a dopagem como função da temperatura e campo magnético. Um método bastante comum para medidas de resistividade é o método de duas pontas, ou seja, faz-se uma medida direta da resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob ação de um campo elétrico aplicado. É importante ressaltar que esse método somente deve ser usado se as amostras a serem analisadas possuírem resistências elétricas altas devido à presença de muitas resistências parasitas que podem mascarar o sinal real da amostra. Quando a amostra tem uma resistência elevada a contribuição das resistências parasitas pode ser desprezada [21]. Da física básica [22] sabemos que

$$\rho = \frac{VA}{il}. \quad (3.9)$$

Para a determinação da resistividade, deve-se monitorar a tensão V , a corrente i e substituir os valores de V , i , e da área da seção transversal da amostra (A) na eq. (3.9).

Por outro lado, quando as amostras apresentam resistência muito baixa, o método mais adequado para medidas de resistividade elétrica é o método de quatro pontas. A fim de evitar as já mencionadas resistências parasitas, quais sejam, aquelas devido aos contatos, à propagação superficial de corrente, à distribuição de aleatória de caminhos para a corrente, quatro contatos são colocados na superfície das amostras; uma corrente (I_{AD}) é aplicada entre os dois mais externos (Fig. 3.4), enquanto que é medida a voltagem (V_{BC}) entre os

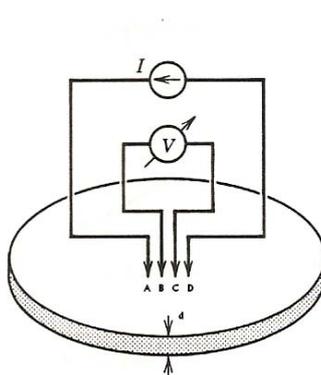


Figura 3.4: *Esquema experimental para as medidas de resistividade usando o método de quatro pontas. I é a corrente aplicada, V é a tensão medida e d é espessura da amostra.*

mais internos. Nesta configuração, se a separação das quatro pontas for s_0 a resistividade é dada por [22]

$$\rho = 2\pi s_0 \frac{V_{BC}}{I_{AD}} . \quad (3.10)$$

É importante notar que em ambas as montagens, duas ou quatro pontas, a resistividade pode ser determinada como função de um parâmetro externo como a temperatura ou um campo magnético. Especificamente, estes dois parâmetros foram usados: o primeiro nos fornece informações sobre os processos de transporte nas amostras e o segundo, a densidade de portadores como será discutido a seguir.

Efeito Hall

Experimentos de efeito Hall foram usados para a confirmação do tipo e da densidade dos portadores nas amostras. Da física básica [22] sabemos que quando uma barra de comprimento l , largura W e espessura d é inserida em um campo magnético B , a constante Hall é dada por [Fig. 3.5(a)]

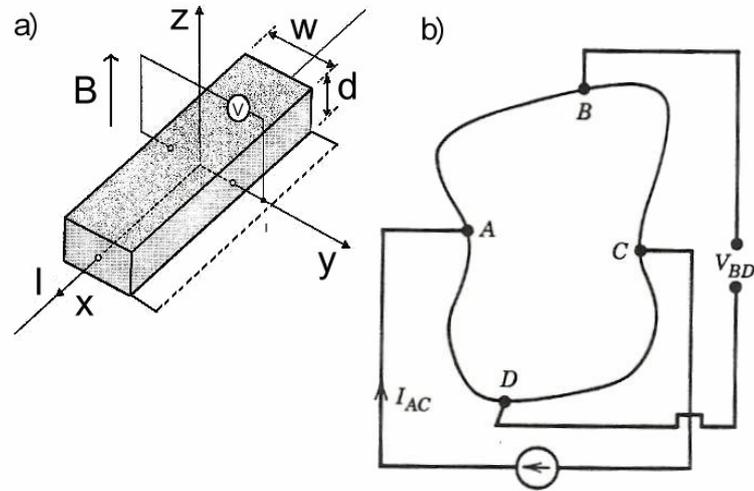


Figura 3.5: (a) geometria retangular para experimentos de efeito Hall: B é o campo magnético, l , w e d são o comprimento da barra, sua largura e espessura, respectivamente. I_x corrente aplicada na direção x ; (b) no arranjo Van der Pauw[21], I_{AC} é corrente aplicada e V_{BD} a voltagem obtida numa amostra de espessura d .

$$R_H = \frac{V_H d}{I_x B}, \quad (3.11)$$

onde V_H é a voltagem Hall medida, V_x é a voltagem aplicada na direção do comprimento l (direção x), e I_x é a corrente. A geometria retangular para a qual vale a eq. (3.11), geralmente não é a melhor opção para os experimentos de efeito Hall, porque pode produzir uma voltagem adicional devido a efeitos termoelétricos, que tem origem diferente da voltagem Hall e que prejudica a confiabilidade dos resultados obtidos. Para as medidas experimentais, foi usada a técnica desenvolvida por van der Pauw [23] e que consiste em inserir quatro pequenos contatos A,B,C,D na periferia da amostra sendo que em dois destes contatos aplica-se uma corrente e a voltagem resultante é medida nos dois contatos restantes [Fig. 3.5(b)].

Nesta nova geometria, a constante Hall e a mobilidade dos portadores são dadas por

$$R_H = \frac{V_{BD}d}{I_{AC}B}, \quad (3.12)$$

$$\mu_H = \frac{1}{nq\rho_H}, \quad (3.13)$$

onde n é o número de portadores, q é a carga dos portadores e ρ_H é a resistividade Hall, que na configuração de Van der Pauw pode ser escrita como

$$\rho_H = \frac{\pi d}{2 \ln 2} \left(\frac{V_{DC}}{I_{AB}} + \frac{V_{BC}}{I_{AD}} \right). \quad (3.14)$$

3.4.3 Aparatos experimentais

Para a utilização das técnicas apresentadas acima, usamos alguns procedimentos e aparatos experimentais dedicados. Pode-se ter uma idéia da montagem experimental e dos equipamentos utilizados para as medidas de admitância na Fig. 3.6 e para as medidas de transporte na Fig. 3.7.

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

O circuito de medidas para a determinação da capacitância pode ser descrito como segue: as saídas de tensão do amplificador *lock-in* são usadas como fonte das voltagens necessárias às medidas (dc e ac); o multímetro (HP 34401A) é responsável pela medida da tensão de polarização; os sinais (ac + dc) gerados pelo *lock-in* são somados e aplicados à amostra pelo somador (circuito desenvolvido em nosso laboratório). Para medidas realizadas com variação de temperatura usou-se um criostato de ciclo fechado de Hélio (modelo CCS150, Janis Research, EUA) acoplado ao sistema descrito na Fig. 3.6.

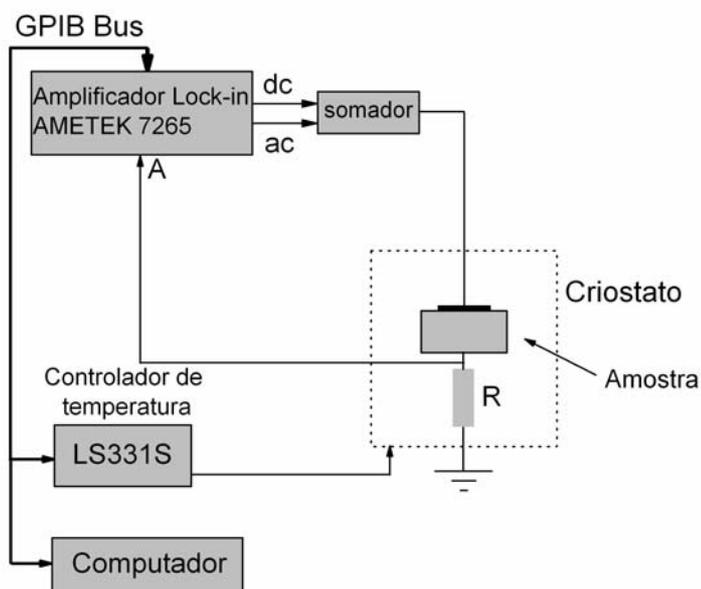


Figura 3.6: *Circuito experimental utilizado nas medidas de capacitância e corrente realizadas neste trabalho.*

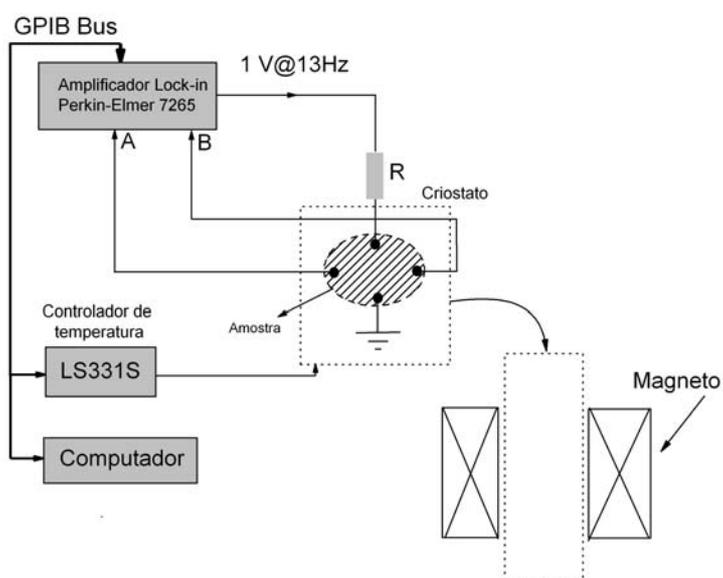


Figura 3.7: *Circuito experimental utilizado nas medidas de resistividade; em detalhe o magneto utilizado para os experimentos de efeito Hall.*

Para os experimentos de resistividade e efeito Hall usamos o sistema mostrado na Fig. 3.7. As diferenças entre os aparatos experimentais apresentados é pequena: para os experimentos de transporte o circuito não se usa o somador, pois apenas uma voltagem ac de baixa frequência é usada (tipicamente, 1 V@13 Hz). Por outro lado, um magneto para a aplicação do campo \mathbf{B} necessário às medidas de efeito Hall [detalhe na Fig. 3.7(b)] pode ser usado. Em ambos os aparatos fez-se uso de resistores acoplados em série com a amostra a ser estudada, mas a função destes nos experimentos de admitância e transporte é bem distinto. Para as medidas de admitância, o resistor tem a função de *medir* a corrente fluindo no circuito e através dela, determina-se as componentes em fase em quadratura, como mostra a eq. (3.3); nas medidas de transporte, sua função é *fixar* a corrente que flui pelo circuito uma vez que a condição $R \gg R_{amostra}$ (resistência da amostra), deve ser sempre satisfeita.

3.5 Experimentos ópticos - Espalhamento Raman

Os resultados obtidos por medidas de transporte foram complementados por uma técnica óptica de caracterização bastante poderosa, o espalhamento Raman. A seguir, serão abordados em linhas gerais os princípios desta técnica.

A técnica do espalhamento Raman é uma das mais poderosas na investigação das propriedades estruturais de moléculas e cristais, já que se utiliza das excitações elementares desses materiais (fonons, plasmons, excitons) para revelar características da estrutura dos mesmos. A luz é espalhada com frequência (ω), polarização (\mathbf{e}), vetor de onda (\mathbf{k}) e número de fótons (N) conhecidas e distintas daquelas da luz incidente monocromática de frequência (ω_i), polarização (\mathbf{e}_i), vetor de onda (\mathbf{k}_i) e número de fótons (N_i).

A maior parte da luz coletada tem frequência igual àquela incidente (espalhamento Rayleigh) o que caracteriza um espalhamento elástico da luz, mas têm-se também luz espalhada com frequência diferente daquela incidente e é a esse processo que chamamos de espalhamento inelástico da luz. Quando a luz coletada devido ao espalhamento inelástico perde parte da energia incidente para o material (amostra), origina-se o espalhamento Ra-

man Stokes; se a situação contrária ocorre, isto é, se o fóton incidente recebe energia do material temos o espalhamento anti-Stokes.

O modelo clássico parte do princípio de que o sólido é considerado como um conjunto de átomos sofrendo vibrações harmônicas simples devido à ação do campo elétrico da onda de luz incidente sobre o material. Quando o material é colocado nesse campo elétrico \mathbf{E} ocorre o deslocamento da nuvem eletrônica em sentido oposto ao deslocamento nuclear e isso pressupõe a criação de um momento de dipolo \mathbf{P} no material.

O momento de dipolo pode ser escrito como

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad (3.15)$$

onde χ é a polarizabilidade (susceptibilidade) eletrônica do material que indica a facilidade com que a nuvem eletrônica pode deformar-se; essa característica é intrínseca de cada material. Por sua vez, o campo elétrico \mathbf{E} é dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \hat{\mathbf{e}}, \quad (3.16)$$

onde $\hat{\mathbf{e}}$ define a direção de polarização da luz incidente, E_0 é a amplitude, ω é a frequência e \mathbf{k} é o vetor de onda associado.

Como o campo elétrico é oscilante no tempo isso pressupõe que a nuvem eletrônica é distorcida de um lado para outro em um intervalo de tempo t ; sendo assim, podemos também definir um deslocamento atômico $u(\mathbf{r}, t)$ igualmente oscilante com o tempo t porém, com frequência diferente pois trata-se da frequência de vibração da rede cristalina. Este é dado por

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = u_0 \exp \pm i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + \Omega t), \quad (3.17)$$

onde u_0 é a amplitude do deslocamento, ω a frequência de vibração da rede e \mathbf{q}_0 seu vetor de onda.

A polarizabilidade pode ser expandida em potências de u já que as vibrações atômicas modificam χ , assim temos:

$$\chi(\mathbf{u}, \omega) = \chi_0(\omega) + \left(\frac{d\chi}{du}\right)u + \frac{1}{2} \frac{d^2\chi}{du^2} \dots \quad (3.18)$$

Das eqs. (3.15), (3.16) e (3.18) podemos rescrever a eq. (3.15) na forma abaixo:

$$\mathbf{P} = \chi_0(\omega)E_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + \left(\frac{d\chi}{du}\right)_0 u_0 E_0 \exp i[(\mathbf{k} \pm \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega \pm \Omega)t] \hat{\mathbf{e}} \quad (3.19)$$

O primeiro termo da eq. (3.19) corresponde ao espalhamento Rayleigh, o segundo termo descreve o espalhamento Raman no qual as frequências $(\omega \pm \Omega)$ correspondem aos espalhamentos Stokes (-) e anti-Stokes (+). Essa equação também mostra que se não houver variação na polarizabilidade não há espalhamento Raman. É importante lembrar que a análise clássica considera que a única fonte de variação da polarizabilidade ou da susceptibilidade elétrica é devida à variação do deslocamento atômico $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ sem considerar a possibilidade do meio espalhador, a amostra, contribuir com essa variação, através de suas características próprias. Para considerar as propriedades da amostra, deve-se usar uma aproximação quântica, tratando um problema usual de interação radiação-matéria [24].

Para a realização experimental desta técnica usa-se uma fonte de luz monocromática (*laser*), um sistema óptico para coletar a luz espalhada, um espectrômetro para analisar o espectro da luz espalhada e um detector sensível à radiação espalhada. Nos experimentos realizados neste trabalho, usou-se um *laser* de argônio (modelo Innova 70, Coherent, EUA) com potência final de 5 W e operando com a linha 514.5 nm, um espectrômetro triplo (modelo T64000, Jobin-Yvon, França) e um detector tipo CCD resfriado com nitrogênio líquido (modelo Spectrum One, ISA, EUA). A geometria de detecção da luz espalhada foi a de retro-espalhamento. Detalhes acerca da montagem experimental podem ser encontrados na Ref. [25].

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos através da realização dos experimentos descritos anteriormente, buscando dados sobre o processo de transporte de corrente e a qualidade dos filmes de diamante. Foram realizados estudos sobre a influência dos processos de limpeza na qualidade da superfície das amostras e, conseqüentemente, nas características dos contatos metal-diamante. Além disso, observou-se a presença de estados profundos (que localizam portadores) nos filmes de diamante dopados.

Finalmente, com o desenvolvimento dos estudos sobre as propriedades de transporte dos filmes foi possível a proposição e implementação de um dispositivo simples que pode ser usado como sensor de temperatura.

4.1 Condutividade superficial em diamante sintéticos: a influência dos processos de limpeza

Para o desenvolvimento de dispositivos e uso dos filmes de diamante é necessário o uso de diferentes métodos de preparação da superfície da amostra. Foram estudadas algumas técnicas para a limpeza das superfícies dos filmes com o objetivo de melhorar a qualidade da interface metal-semicondutor produzindo contatos elétricos mais próximos do ideal. Este objetivo pode ser conseguido por conta da redução da condutividade superficial associada às superfícies sujas, tornando a junção metal-semicondutor livre da presença de agentes que

possam alterar a distribuição de cargas na interface. Duas técnicas de limpeza diferentes foram usadas: uma limpeza química e um tratamento térmico ($200\text{-}600^\circ\text{C}$) em ambiente de alto vácuo (10^{-5} torr). Os resultados destes procedimentos foram inicialmente controlados pela comparação dos espectros Raman antes e depois dos tratamentos.

Três amostras idênticas de diamante foram usadas: a amostra #1, que foi usada para testar a limpeza química; a amostra #2 para o tratamento térmico e a amostra #3 foi a amostra de controle para os estudos de transporte e Raman.

A limpeza química consistiu, basicamente na imersão da amostra #1 em uma solução ácida de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ a 200°C por 20 minutos seguida de uma solução de $\text{HNO}_3/3\text{HCl}$ (água régia) a 200°C por 20 minutos; posteriormente, a amostra foi imersa em solução neutralizadora de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ e finalmente, foi enxaguada com água deionizada. O tratamento térmico em ambiente de alto vácuo foi realizado na amostra #2 usando um sistema evaporador modificado operando a ($10^{-5}\text{-}10^{-6}$ torr) com temperatura variável, abrangendo a faixa que se estende desde a temperatura ambiente até 800°C .

A espectroscopia Raman foi usada uma vez que se trata de uma técnica poderosa e não-destrutiva para a caracterização da estrutura e da qualidade dos filmes de diamante. É conhecido na literatura [26] que a rede do diamante possui um modo Raman-ativo característico: o fônon triplamente degenerado que aparece como uma linha estreita aproximadamente em 1332 cm^{-1} e sua observação é considerada evidência definitiva do crescimento do diamante. Assim, a presença deste modo no espectro experimental e sua evolução como função dos tratamentos pode fornecer dados sobre a qualidade da estrutura.

A Fig. 4.1 mostra os espectros Raman normalizados das amostras #1, #2, e #3 depois do último tratamento para ambos os processos. Note que não há diferenças significativas entre os resultados obtidos para as três amostras. Este resultado era realmente esperado, porque a contribuição mais importante para o espectro Raman vem do volume das amostras, ou seja, a superfície só contribui com uma pequena fração do espectro. Por outro lado, e mais fundamentalmente, este resultado significa que os tratamentos químico e térmico não

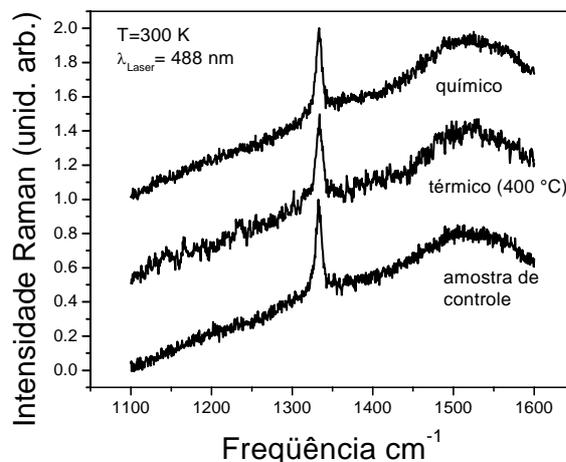


Figura 4.1: Espectros Raman dos filmes de diamante tomados em 300K para as amostras #1 (tratamento químico), #2 (tratamento térmico) e #3 (amostra de controle).

afetam o volume das amostras e assim, acredita-se que somente a superfície sofreu alterações.

Um estudo mais cuidadoso dos espectros Raman permitiu avaliar as modificações após ambos os tratamentos, e ainda mais, a qualidade dos filmes de diamante [27]. Para isso, calculou-se a razão entre os modos relativos a ligações químicas sp^3/sp^2 , como pode ser visto na Fig. 4.2. As áreas integradas dos picos do diamante (estrutura sp^3) e não-diamante (estrutura sp^2) foram obtidas considerando-se o pico do diamante em 1332 cm^{-1} tendo a forma Lorentziana+Gaussiana. Para os outros picos usou-se apenas a forma gaussiana, como sugerido nas Refs. [27, 28].

A razão sp^3/sp^2 não mostrou mudanças significativas depois do processo químico; entretanto, após o tratamento térmico a razão teve uma mudança considerável (aproximadamente 59%), como pode ser visto na Fig. 4.2 e esta alteração pode ser relacionada à contribuição da superfície da amostra para o espectro Raman.

Em 400 °C observa-se a maior proporção da fase diamante sp^3 para a fase não-diamante sp^2 , o que indica que para esta temperatura o processo de limpeza térmico foi mais eficiente. Para temperaturas maiores é observado um decréscimo na razão sp^3/sp^2 , o que indica uma

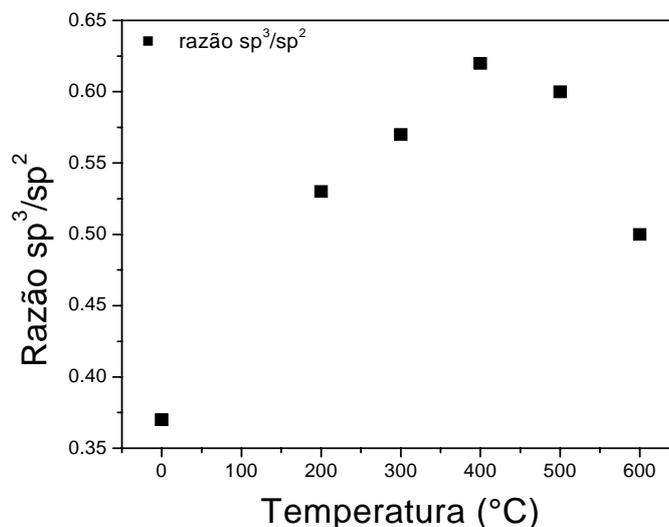


Figura 4.2: A razão sp^3/sp^2 após o tratamento térmico na amostra #2.

possível degradação dos filmes de diamante o que deve estar relacionado à proximidade da temperatura de tratamento com as temperaturas usadas para o crescimento dos filmes (500 - 800°C) [29].

Para complementar os resultados obtidos com o uso da espectroscopia Raman, buscando evidências que confirmem a alteração da superfície das amostras, foram realizados experimentos de corrente em função da voltagem ($I \times V$), já que a dependência corrente/voltagem é muito sensível às condições da superfície da amostra. Para esses experimentos usou-se contatos elétricos ôhmicos definidos litograficamente como descrito no Cap. 3. As medidas elétricas foram feitas usando-se uma fonte dc (Keithley, modelo 237, EUA) na configuração de duas pontas uma vez que as amostras são altamente resistivas (não dopadas).

A presença de camadas não diamante (sp^2) nos filmes pode contribuir para o decréscimo da resistividade [30] e assim, espera-se que valores grandes da razão sp^3/sp^2 resultem em altas resistividades. Os resultados das medidas corrente-voltagem estão apresentados na Fig. 4.3 para as amostras após os tratamentos de limpeza.

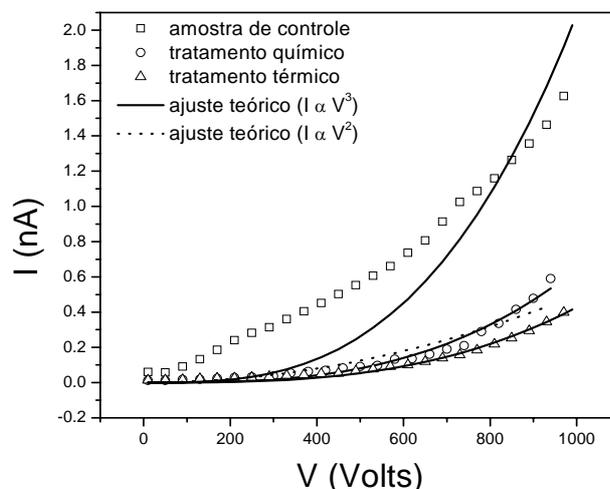


Figura 4.3: *Curvas de corrente-voltagem para as amostras. Os dados experimentais são representados por pontos e o ajuste por linhas sólidas. O melhor ajuste indica que o sistema comporta-se como isolante.*

As curvas na Fig. 4.3 mostram que a resistividade das amostras aumentou depois que estas foram submetidas a ambos os processos de limpeza, fato diretamente relacionado à diminuição da condutividade superficial e conseqüentemente, fruto da retirada das camadas não-diamante. As curvas na Fig. 4.3 foram analisadas buscando os mecanismos de condução de corrente elétrica nos filmes usados. Sabe-se que os filmes não dopados normalmente apresentam centros de localização de portadores, com diferentes energias de ativação e que podem atuar como doadores ou aceitadores e assim, *a priori*, pode-se considerar os filmes estudados como isolantes[31, 13].

O mecanismo básico para o transporte de portadores nos filmes não dopados é o *Space Charge Limited Currents* (SCLC), no qual $I \sim V^n$ [32]. No regime isolante espera-se $n = 3$ e a equação de Poisson, que rege a distribuição de cargas no material, se reduz à [31]

$$\left(\frac{b+1}{\mu_n}\right) R = -\frac{\varepsilon}{q} \frac{d}{dz} \left(E \frac{dE}{dz}\right), \quad (4.1)$$

e a solução da eq. (4.1) fornece

$$J = \frac{125}{18} \epsilon \mu_n \mu_p \tau \frac{V^3}{d^5}, \quad (4.2)$$

onde $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$, R = taxa de recombinação, μ_n é a mobilidade dos elétrons, μ_p é a mobilidade dos buracos, ϵ é a constante dielétrica, E é o campo elétrico, τ é o tempo de vida dos portadores.

O ajuste teórico usando a eq. (4.2) está representado (linhas sólidas) na Fig. 4.3 na qual torna-se notável a boa concordância entre as curvas teórica e experimental, indicando que os tratamentos químico e térmico tornam as amostras #1 e #2 melhores isolantes. Ambos os tratamentos promoveram o decréscimo de corrente nas amostras usadas: não se pode apontar um método como o melhor processo de limpeza mas pode-se dizer com base nos resultados obtidos que o tratamento térmico parece promover uma situação mais estável (vide curvas corrente-voltagem). Como uma verificação dos resultados anteriores, é interessante mencionar que o ajuste para a lei $I \sim V^2$ (regime semiconductor) não foi possível (Fig. 4.3), confirmando que o sistema se comporta como um isolante.

4.2 Energias de ativação em filmes de diamante

O diamante semiconductor é potencialmente um dos melhores materiais para a produção de dispositivos eletrônicos de alta qualidade, como já discutido no Cap. 1. Para a produção de dispositivos mais confiáveis, a densidade de portadores nas regiões ativas do dispositivos deve ser determinada. A reprodutibilidade e a qualidade dos filmes de diamante, ambos tipo n e tipo p, são ainda um grande desafio porque vários defeitos podem deteriorar suas propriedades eletrônicas.

Dependendo da temperatura, a presença de níveis profundos pode levar a concentração de portadores livres quase a zero e de fato, as propriedades elétricas dos filmes serão controladas pelos níveis profundos quando sua densidade é apreciável [13, 33]. De forma simples, um nível profundo é um estado doador ou aceitador com energia fundamental característica E_t ; este nível é considerado profundo se a condição $E_t \gg k_B T$ for satisfeita para $T = 300$ K.

Como conseqüência, os níveis profundos não são ionizados à temperatura ambiente, pois necessitam de uma energia muito maior do que a disponível em 300 K. Uma outra diferença importante é que o potencial de confinamento do nível profundo é de curto alcance, ou seja, se estende por um ou poucos raios atômicos (localização forte), ao contrário do potencial Coulombiano nas impurezas rasas que é de longo alcance e se estende por centenas de células unitárias.

Para investigar a presença de níveis profundos nos filmes foi usada a técnica de espectroscopia de admitância. Esse estudo teve como uma de suas motivações, a forte influência da temperatura na distribuição aparente dos portadores livres determinada pelo perfil C-V, dado pelas eqs. (2.18) e (2.19) reescritas a seguir:

$$N_{C-V} = \frac{-2}{S^2 q \epsilon_S} \left(\frac{dC^{-2}}{dV} \right)^{-1}, \quad (4.3)$$

$$C = \frac{dQ_D}{dV_R} = \frac{S \epsilon_S}{w}. \quad (4.4)$$

Como já discutido, o perfil C-V mede a densidade de portadores $[N_{C-V}(w)]$ em uma dada posição da região de depleção (w) a partir da interface metal-semicondutor. É importante dizer que os resultados aqui apresentados foram baseados em experimentos realizados em amostras de diamante dopadas e tratadas segundo as técnicas de limpeza discutidas anteriormente. Para as medidas de admitância, foram construídos dispositivos (diodos) nos quais o contato ôhmico foi realizado com Au (tratados em 600 °C por 10 minutos) e o contato retificador, com Al (60 nm).

As amostras foram analisadas inicialmente por espectroscopia Raman, como técnica preliminar para a determinação da qualidade dos filmes e da efetiva presença de diamante nas amostras dopadas usadas neste estudo. O espectro correspondente está na Fig. 4.4.

A Fig. 4.5 mostra os dados obtidos para a capacitância-voltagem obtidos em diferentes temperaturas. Em uma amostra homoganeamente dopada a capacitância, como dito

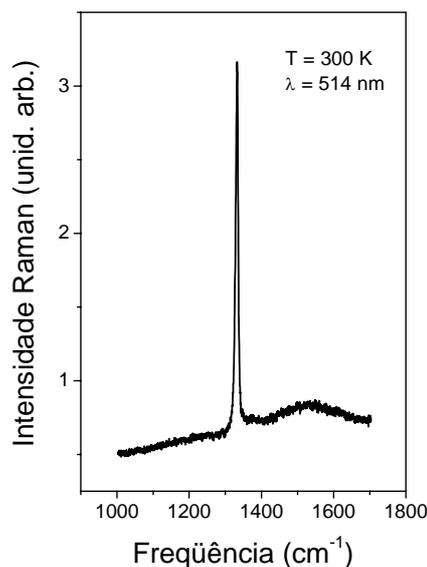


Figura 4.4: *Espectro Raman dos filmes de diamante usados para a investigação da presença de níveis profundos. O pico em 1332 cm^{-1} indica a presença de diamante sp^3 .*

anteriormente, pode ser usada para determinar a concentração de dopantes em função da distância da superfície do semiconductor, via o perfil C-V, eq. (4.3). É interessante notar a diminuição no sinal da capacitância quando a temperatura é diminuída para 100 K. Esse comportamento não era esperado e é a primeira evidência de que níveis profundos estão promovendo a localização de cargas. Em baixas temperaturas, os portadores presos não têm energia suficiente para serem excitados e portanto, permanecem presos, diminuindo o sinal da capacitância.

Analisando o perfil C-V, pode-se ver facilmente que a dopagem das amostras manteve-se uniforme no espaço investigado determinado pela faixa de voltagens reversas usada, como pode ser visto na Fig. 4.5(b). Essa é uma característica desejável para a fabricação de um dispositivo baseado em diamantes, uma vez que as propriedades de transporte dependem fortemente da densidade de portadores. A distância máxima que pode ser investigada pelo perfil C-V é naturalmente limitada pelo nível de dopagem da amostra e pela qualidade dos

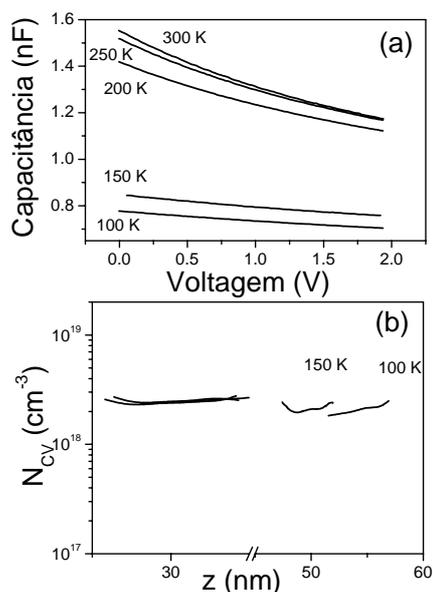


Figura 4.5: (a) curvas de capacitância-voltagem obtidas em diferentes temperaturas e (b) distribuição de portadores ao longo da direção de crescimento das amostras.

diodos Schottky (voltagem de ruptura)¹.

A primeira evidência fornecida pelas curvas de capacitância-voltagem obtidas em diferentes temperaturas sugere a presença de níveis profundos nas amostras estudadas. Para investigar com mais detalhe esta hipótese, foram usadas medidas de capacitância com variação contínua de temperatura em diferentes frequências do sinal ac aplicado. Esta técnica permite o estudo das energias características de emissão de portadores pelos níveis profundos. As medidas de capacitância e condutância para várias frequências e temperaturas está na Fig. 4.6 [capacitância no painel (a) e condutância no painel (b), respectivamente].

Para as medidas de admitância com variação de temperatura, as amostras foram polarizadas diretamente e imediatamente a temperatura foi abaixada a 10 K (no escuro) garantindo o preenchimento dos níveis profundos. Na temperatura mais baixa, a polarização direta foi desligada e os dados capacitância/condutância foram tomados como função do aumento

¹ A partir de uma dada voltagem reversa máxima, o diodo pode passar a conduzir corrente (tunelamento), com a supressão do efeito da camada de depleção.

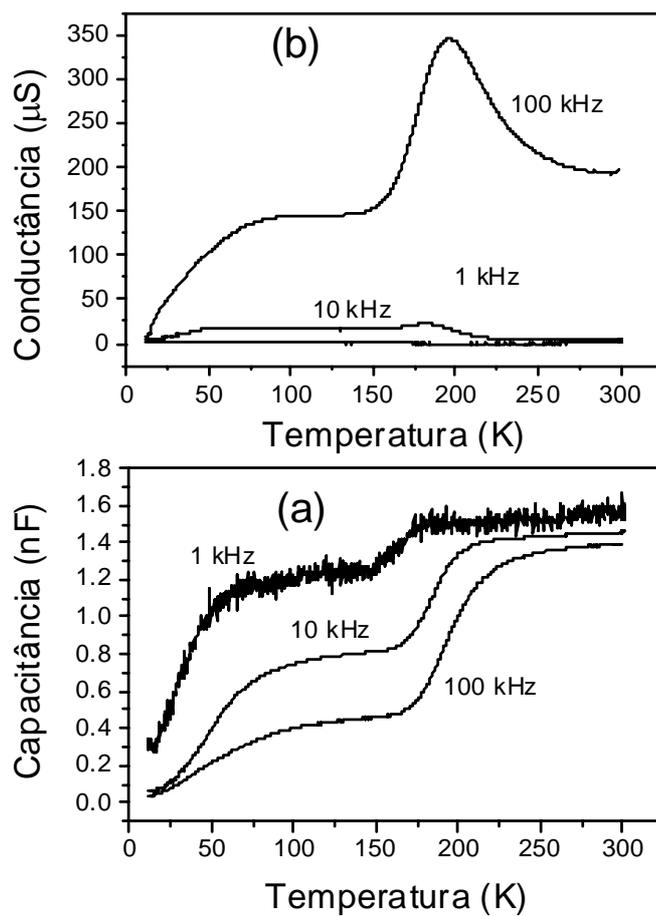


Figura 4.6: Resultados da admitância obtidos em diferentes frequências de excitação ac. Os painéis (a) e (b) mostram a capacitância e a condutância, respectivamente.

da temperatura (4 K/min). Ambas, capacitância e condutância mostram características que devem ser associadas à presença de níveis profundos ativados com a temperatura. Os patamares (capacitância) e os picos (condutância) estão relacionados a buracos que são termicamente excitados e então, podem contribuir para o sinal da admitância. De forma geral, estes experimentos como função da temperatura determinaram as taxas de emissão dos níveis profundos como função de uma rampa de temperatura para uma dada voltagem reversa fixa e para um dado estado de ocupação dos níveis profundos. A relação entre a energia de ativação (E_A) e a temperatura pode ser escrita como

$$E_A = k_B T_m \ln \frac{\sigma k_B T_m}{\beta(E_A + 2k_B T_m)} \quad (4.5)$$

onde α = constante relacionada às características do material, β é a taxa de aquecimento usada no experimento e os outros termos têm seus significados usuais.

De acordo com a análise apresentada na Ref. [34], a temperatura na qual a capacitância cai à metade de seu valor no patamar constante (T_m) ou a condutividade apresente um máximo está relacionada à energia de ativação dos níveis profundos; assim, se a temperatura for aumentada em uma taxa que não exceda 1 – 5 K/min, a eq. (4.5) reduz-se à

$$E_A = 24k_B T_m. \quad (4.6)$$

Foram observados dois patamares de capacitância (Fig. 4.6), o que resulta em duas energias distintas $E_A^1 = 74$ meV e $E_A^2 = 340$ meV. Esses valores são iguais para todas as frequências usadas com um intervalo de tolerância de $\Delta E = 20$ meV.

As medidas de admitância foram obtidas para diferentes condições iniciais: na temperatura mais baixa, as amostras foram iluminadas (1.0 – 2.5 eV) para despolarizar os níveis profundos; porém, os sinais da capacitância/condutância permaneceram inalterados, o que indica que os patamares na capacitância estão relacionados apenas aos portadores majoritários os quais, em nosso caso, são os buracos [33].

É interessante notar também a forte dependência do sinal da admitância com a frequência do sinal ac (Fig. 4.6) ou seja, se a frequência ac diminui, a intensidade dos patamares na capacitância aumenta. Da mesma maneira, o sinal da condutância aumenta aproximadamente 6 vezes no intervalo de frequências usado neste experimento embora a capacitância não mude mais que 1%. Este é um sinal de que a condutância observada é relativa à presença de eventos de transporte fora do equilíbrio, resultado do fluxo dos buracos deixando os níveis profundos.

Trabalhos recentes sugeriram o uso de uma dada frequência, mais “adequada”, para evitar efeitos dos estados de interface e níveis profundos não-Boro, uma vez que estes produzem variações no sinal da admitância (Ref. [36] e suas referências). Mas este procedimento não é interessante pois a característica dinâmica do sinal da admitância contém informações importantes sobre as propriedades da dopagem com Boro e sobre a formação de centros de localização durante o processo de crescimento dos filmes, como os que foram observados aqui.

A dependência com a frequência dos sinais de capacitância/condutância permite uma forma adicional para a determinação da energia de ativação dos níveis profundos através de um modo alternativo e já bem conhecido: o gráfico de Arrhenius [Fig. 4.7(a)]. De maneira geral, picos na condutância e patamares na capacitância são observados em temperaturas nas quais a frequência do sinal de medida coincide com o máximo da probabilidade de emissão de portadores pelos níveis profundos (e_p), ou seja,

$$\frac{\omega}{2\pi} = e_p = N_V v \sigma \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

onde N_V é o número de estados na banda de valência, v é a velocidade dos portadores e σ seção de choque. A condição de ressonância na qual um portador preso é excitado dos níveis profundos pode ser escrita como [35]

$$\frac{\omega}{T_m} = \omega_0 \exp\left(\frac{E_A - E_V}{k_B T_m}\right), \quad (4.8)$$

onde $\omega = 2\pi f$ (f é a frequência do sinal ac), E_A é a energia de ativação, E_V é o topo da banda de valência e os outros símbolos têm seus significados usuais. Ajustando a eq. (4.8) às curvas experimentais (veja a Fig. 4.7) obteve-se $E_A^1 = 34$ meV e $E_A^2 = 360$ meV em concordância com os resultados anteriores.

A energia E_A^2 está muito próxima da energia de ativação do Boro e está em excelente acordo com os dados teóricos e experimentais encontrados na literatura [12, 36]. A outra energia (E_A^1) pode ser relacionada à ativação de centros profundos não-Boro. A presença de diferentes níveis de energia em diamante policristalino dopado com Boro foi relatada em vários artigos [1, 37, 38, 39]. De acordo com estes artigos as diferentes energias de ativação encontradas no diamante provavelmente resultam das diferentes qualidades e morfologias da superfície das amostras. Mais ainda, a presença de diferentes energias de ativação pode ser relacionada a substituições causadas pelo Nitrogênio nas amostras e assim, é importante notar que a natureza do transporte no diamante está ligada à condução por impurezas (levando também ao processo *hopping*) o qual é caracterizado por múltiplos níveis de energias.

As medidas de capacitância/condutância como função da temperatura fornecem um nível em 75 meV enquanto que as de capacitância/condutância como função da frequência revelaram 34 meV (ambas as medidas fornecem um outro nível em 340 - 360 meV). A discrepância entre as duas técnicas não permite que se atribua as energias de 75 meV ou 34 meV a níveis profundos. Por outro lado, a presença de várias energias de ativação é sinal que diferentes mecanismos de condução estão presentes e controlando os processos eletrônicos de transporte em nossas amostras. Para verificar esse argumento as mesmas amostras foram usadas para a determinação da resistividade como função da temperatura uma vez que estes experimentos fornecem resultados diretamente relacionados ao mecanismo de transporte predominante.

Devido a alta energia de ativação (E_A^2) o mecanismo de condução nas amostras de diamante dopado é controlado pelo *hopping* de intervalo variável (VRH) em um grande intervalo de temperaturas como já mencionado por vários autores [1]. O mecanismo VRH é descrito

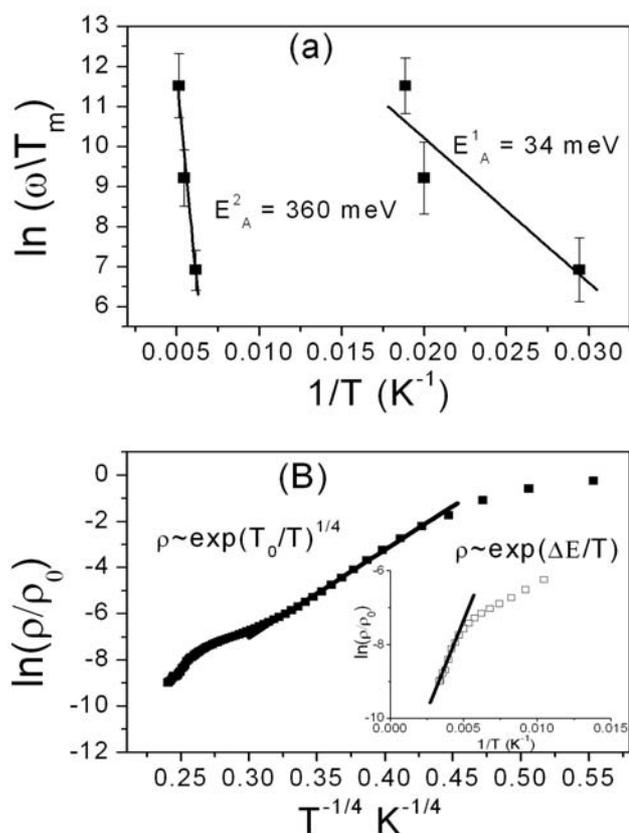


Figura 4.7: As energias de excitação dos níveis profundos foram calculadas usando a curva no painel (a). Encontrou-se as energias $E_A^1 = 34$ meV e $E_A^2 = 360$ meV (devido ao dopante Boro). Curvas de resistividade em função da temperatura revelando o mecanismo hopping de alcance variável (VRH) estão no painel (b). A linha sólida no painel (b) é a curva teórica para o mecanismo VRH. A curva do ajuste teórico para o nível 75 meV foi incluída.

pela eq. (2.9) como já visto e discutido no Cap. 2 e reintroduzido aqui

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (4.9)$$

Os resultados das medidas são mostrados na Fig. 4.7(b), onde são facilmente observadas três regiões que apresentam comportamentos distintos. O mecanismo VRH normalmente ocorre apenas em regiões de baixas temperaturas (abaixo da temperatura ambiente), onde a energia térmica é insuficiente para excitar os portadores de carga através do *gap* de Coulomb (entre estados próximos). Portanto a condução via *hopping* ocorre em uma pequena região ($k_B T$) na vizinhança do nível de Fermi onde a densidade de estados permanece quase constante. Essa condição pode ser alcançada quando a temperatura não é muito baixa ou quando os estados de energia estão uniformemente distribuídos.

A boa concordância entre as curvas teóricas e experimentais em um grande intervalo de temperaturas ($27 \text{ K} < T < 105 \text{ K}$) confirma que o transporte nessa região é governado por *hopping* de alcance variável (VRH), e ainda, pelo ajuste da curva teórica [eq. (2.9)] aos dados experimentais, encontrou-se $37 \text{ K}^{1/4}$ para a inclinação ($T_0^{1/4}$) em concordância com a teoria ($40 \text{ K}^{1/4}$). Este valor foi calculado considerando que os estados de energia estão uniformemente distribuídos com um comprimento de localização dos portadores de aproximadamente 3 nm o que é razoável se se considera a extensão espacial da função de onda dos portadores.

Para temperaturas mais altas ($T > 105 \text{ K}$) foi possível encontrar um nível de energia em 75 meV, associado ao nível E_A^1 , descrito anteriormente e que caracteriza a transição do mecanismo VRH para um comportamento termicamente ativado. Esse comportamento acontece para medidas de resistividade com baixa frequência, somente se a energia térmica é suficientemente alta para despopular os níveis profundos.

4.3 Aplicação de filmes de diamante: sensores de temperatura

Baseado nas curvas de resistividade em função da temperatura como as obtidas no item anterior, percebeu-se que os filmes poderiam ser usados como sensores de temperatura dada a bem conhecida dependência entre a resistividade e a temperatura. Como sabemos que o processo de transporte é controlado por *hopping*, é perfeitamente possível usar os referidos filmes como sensores. A sensibilidade e confiabilidade das características elétricas apresentadas pelo sensor implementado foram excelentes no intervalo de temperaturas investigado (10 a 300 K).

Novamente foi usada a espectroscopia Raman para a confirmação do crescimento do diamante e também para verificar a qualidade dos filmes aqui estudados. A Fig. 4.8 mostra os resultados obtidos para amostras com diferentes dopagens e obtidas com a linha 514 nm de um laser de Ar⁺. Novamente, o pico em 1332 cm⁻¹ mostra a boa qualidade das amostras. Da literatura [29, 40, 41], um dos efeitos da dopagem de Boro é a diminuição das ligações não-diamante como pode ser visto no espectro da amostra mais dopada. Ao mesmo tempo, a dopagem também promove um decréscimo na intensidade e uma assimetria no pico referente ao diamante. Este efeito pode ser atribuído a uma interferência do tipo Fano [42] que por sua vez, está ligado ao aumento do número de portadores livres. A presença de estruturas não-diamante e outros defeitos (como a formação de centros de localização de portadores, discutidos na seção anterior) pode provocar o não funcionamento de um dado dispositivo e neste sentido, apenas a amostra mais dopada foi usada para as medidas de transporte.

O procedimento experimental usado para a limpeza e posterior fabricação dos contatos elétricos é aquele descrito no Cap. 3, com a diferença de que o substrato de Silício foi removido por ataque químico para evitar uma contribuição não desejada da resistividade do substrato. Dos experimentos de efeito Hall foi determinada a densidade de buracos nas amostras ($p = 2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) bem como a mobilidade dos buracos ($\mu_h = 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

A dependência com a temperatura das medidas de transporte é mostrada na Fig. 4.9,

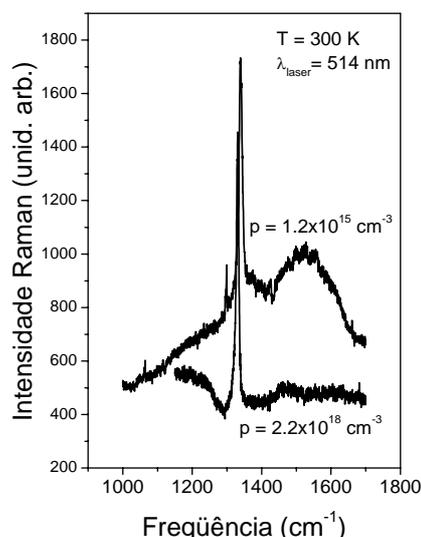


Figura 4.8: *Espectro Raman para os filmes de diamante em discussão. O pico em 1332 cm^{-1} indica novamente a presença de diamante sp^3 . O nível de dopagem com Boro está indicado na figura.*

onde também está o ajuste teórico [usando a eq. (4.9)] para os resultados experimentais. As curvas teórica e experimental concordam em um grande intervalo de temperatura, o que confirma mais uma vez, que o transporte nas amostras de diamante é governado pelo processo VRH.

Depois da caracterização elétrica inicial, as amostras foram montadas em um suporte especial juntamente com sensores de temperatura calibrados (TG 120, *Lakeshore Cryotronics*, EUA). Como um sensor, o dispositivo não pode apresentar variações em sua leituras quando submetidos a estímulos externos. Por isso, as medidas de resistividade foram realizadas com e sem campo magnético e as amostras também foram submetidas à iluminação com luz branca (lâmpada halógena, 150 W). As curvas permaneceram inalteradas nos quatro ciclos térmicos apresentados na Fig. 4.10. Cada curva contém aproximadamente 3000 pontos experimentais tomados durante os ciclos de congelamento e aquecimento. A diferença entre as leituras do sinal em dois ciclos consecutivos foi muito baixa (0.4%). As curvas apresentadas foram deslocadas para que se possa melhorar a análise dos dados já que estas curvas são

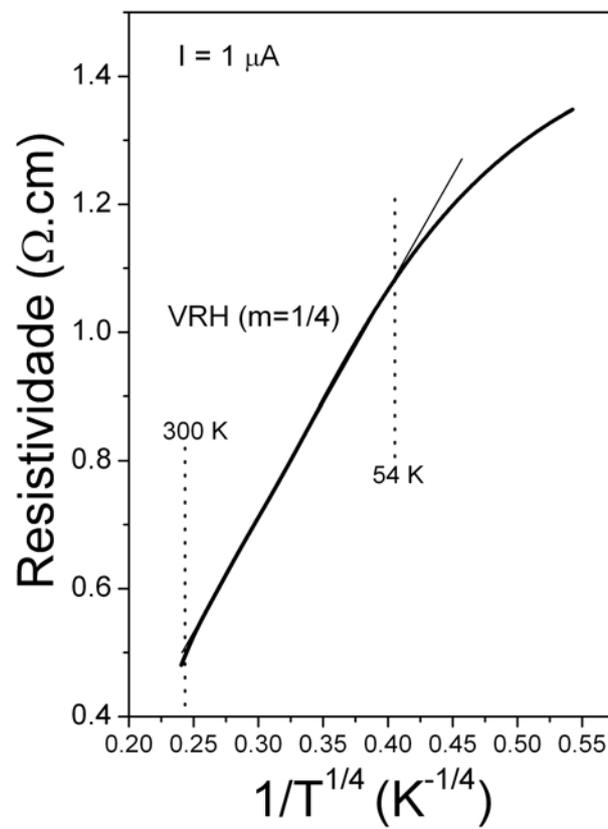


Figura 4.9: Dependência com a temperatura da resistividade das amostras. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$.

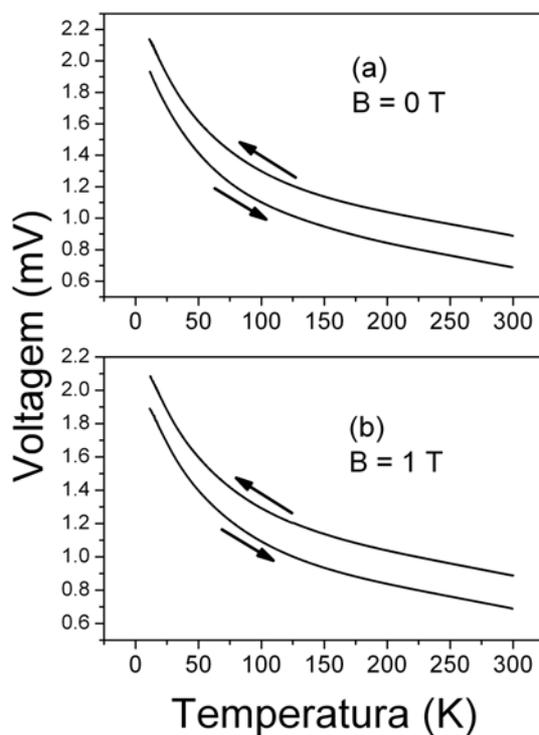


Figura 4.10: Resposta da voltagem no sensor de diamante para quatro ciclos térmicos medidos usando $I = 1 \mu\text{A}$. O painel (a) mostra os resultados sem campo magnético aplicado e o painel (b) com campo magnético aplicado. As setas indicam os processos de resfriamento e aquecimento. As curvas foram deslocadas para melhor visualização dos dados.

idênticas tanto com a aplicação do campo ($B \neq 0$) como na ausência dele ($B = 0$).

A reprodutibilidade das curvas foram extensivamente testadas, usando diferentes sistemas criogênicos e diferentes correntes de excitação ($1 \mu\text{A}$ - 10mA) e os resultados apresentados na Fig. 4.10 permaneceram inalterados [níveis de corrente maiores que 1mA provocam aquecimento indesejado (efeito Joule)].

Sensibilidade, resolução e tempo de resposta são fatores fundamentais para dispositivos de termometria e podem ser apresentados de variadas formas. Tipicamente a sensibilidade é dada em termos do sinal de sensibilidade que é, na verdade, a mudança em um parâmetro medido dividido pela mudança na temperatura (em nosso caso, V/K). Dessa forma a sensi-

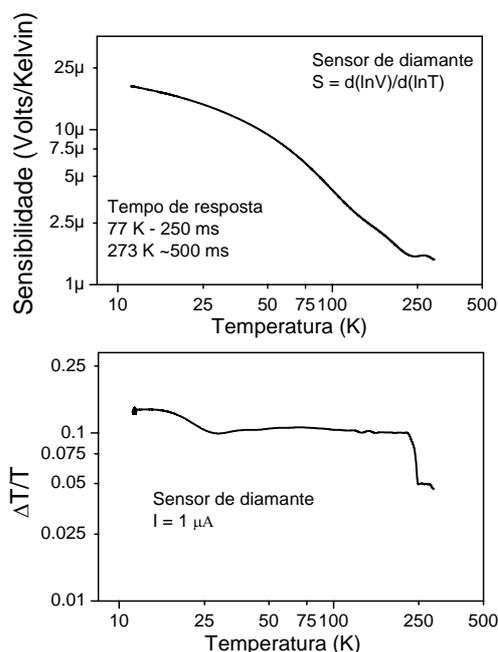


Figura 4.11: *Sensibilidade e resolução dos sensores de diamante implementados. Também são apresentados tempo de resposta térmica em 77 K e 273 K para o sistema.*

bilidade é adimensional e dada por

$$S = \frac{d(\ln V)}{d(\ln T)}, \quad (4.10)$$

onde a derivada logarítmica é calculada usando as curvas experimentais voltagem observada no dispositivo *versus* temperatura. Por outro lado, a resolução em temperatura é a menor diferença de temperatura que pode ser determinada pelo sensor (de fato, é uma combinação da sensibilidade com a resolução do instrumento) e é expressa como $\Delta T/T$. Na Fig. 4.11 são mostradas a sensibilidade e a resolução em função da temperatura. O tempo de resposta térmica é determinado pela construção física e massa do sensor de temperatura.

Em princípio, o diamante é um bom condutor térmico (cinco vezes melhor que o cobre [43]), o que o torna um bom sensor de temperatura. O tempo de resposta térmica foi medido para temperaturas usuais (77 K, 273 K) e as amostras apresentaram uma resposta

térmica relativamente rápida [44] (vide dados inseridos na Fig. 4.11). Este fato torna-se mais importante se levarmos em conta que a geometria dos contatos elétricos e o tamanho (e massa) do sensor não foram otimizados para a construção de um dispositivo pronto para uso. A bem comportada dependência para ambas, voltagem e sensibilidade com a temperatura, demonstraram a viabilidade deste dispositivo como sensor de temperatura mesmo na presença de luz ou campo magnético. Com base nos resultados apresentados anteriormente pode-se realmente afirmar que é possível a produção de sensores de temperatura baseados em filmes de diamante, altamente estáveis e de grande confiabilidade.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foram apresentados resultados sobre a estrutura dos filmes de diamante sintético obtidos a partir de medidas de admitância, resistividade em função da temperatura, efeito Hall e espalhamento Raman. De forma geral, os experimentos de capacitância-voltagem permitem que seja feita uma avaliação local e quantitativa das propriedades dos portadores. A combinação das técnicas de caracterização citadas, forneceram uma base bastante sólida para as várias investigações abordadas neste trabalho.

A espectroscopia Raman foi fundamental na análise das amostras, verificando a presença de diamante sp^3 e a qualidade dos filmes crescidos. Mais especificamente, permitiu a avaliação dos processos de limpeza das superfícies das amostras estudadas realizada através de duas técnicas de limpeza aqui empregadas. À primeira vista, a comparação entre os espectros Raman das amostras tratadas com as referidas técnicas não mostrou diferenças significativas entre si; por outro lado, esse resultado sugere que o volume (*bulk*) das amostras não foi afetado já que a contribuição volumétrica é a maior responsável pelas informações contidas no espectro. Mas numa análise mais apurada dos espectros Raman, a quantificação da contribuição superficial foi feita através dos cálculos da razão entre as componentes diamante e não diamante (sp^3/sp^2). Através deste cálculo, verificou-se que o tratamento térmico elimina a maior parte da fase não diamante sp^2 em relação à fase diamante sp^3 (razão de 59%, em $400^\circ C$). Pode-se inferir que houve mudanças muito significativas na superfície das amostras

e a confirmação veio através de experimentos de transporte. A resistividade mostra um aumento significativo após as amostras serem submetidas aos processos de limpeza, e este fato está relacionado à diminuição da condutividade superficial com remoção de camadas não diamante da superfície dos filmes. O estudo dos mecanismos de transporte nestas condições mostrou que o processo de condução é o SCLC (*Space Charge Limited Current*) sendo que o ajuste da curva teórica relativa ao regime isolante resultou numa boa concordância com as curvas experimentais; Com isso, após os processos de limpeza, as amostras comportaram-se como isolantes de melhor qualidade.

Outra contribuição importante deste trabalho está relacionada ao estudo da influência de níveis profundos nas propriedades das amostras. Através da espectroscopia de admitância foi possível a obtenção de dados sobre a homogeneidade das amostras e sobre as energias de ativação dos níveis profundos. Das medidas de capacitância-voltagem obteve-se a primeira evidência da atuação dos níveis profundos na promoção da localização de cargas, associada à diminuição do sinal de capacitância observado. Mais ainda, foi possível comprovar a homogeneidade da dopagem ao longo da direção de crescimento das amostras usando o perfil C-V.

Dos experimentos de capacitância com variação contínua da temperatura para diferentes frequências de excitação obteve-se duas energias características de emissão de portadores pelos níveis profundos $E_A^1 = 74$ meV e $E_A^2 = 340$ meV; esses dados foram confirmados também com o uso do método de Arrhenius obtendo-se os valores $E_A^1 = 34$ meV e $E_A^2 = 360$ meV, considerando uma tolerância de $\Delta E = 20$ meV. A energia E_A^2 é exatamente a energia de ativação do Boro, como já observada na literatura. A energia E_A^1 , por sua vez, pode estar relacionada à energia de ativação de níveis profundos não relacionados ao Boro, ou seja, defeitos advindos de fontes como uma possível incorporação causada pelo Nitrogênio nas amostras, por exemplo. O fundamental é que a presença de mais de uma energia de ativação está relacionada à co-existência de diferentes mecanismos de transporte nas amostras, o que se confirmou com a análise dos resultados obtidos das medidas de resistividade em função da temperatura: observou-se o mecanismo de *hopping* VRH como o mecanismo predominante

em um grande intervalo de temperaturas ($27\text{ K} < T < 105\text{ K}$); para temperaturas mais altas ($T > 105\text{ K}$) observou-se a transição deste mecanismo para um mecanismo termicamente ativado, o que se confirma com a presença do nível de 75 meV .

Finalmente, com base nos estudos apresentados sobre os mecanismos de transporte nos filmes, foi possível desenvolver e implementar um sensor de temperatura. A resposta do sensor permaneceu inalterada quando da incidência de luz branca sobre os filmes e mesmo sob aplicação de campo magnético, comprovando que o dispositivo está livre da influência destes estímulos externos podendo portanto, ser empregado como um sensor confiável. Uma vez estabelecida a viabilidade para a produção do dispositivo, determinou-se características como sensibilidade, resolução e tempo de resposta, parâmetros fundamentais para o uso do sensor.

O sensor implementado mostrou uma boa sensibilidade à variação de temperatura e também um tempo de resposta térmica relativamente rápido (500 ms em 273 K e 250 ms em 77 K); mais ainda, a resolução do dispositivo permaneceu quase inalterada durante todo o intervalo de temperatura analisado. Todos estes fatores e principalmente, levando em conta que o dispositivo não foi otimizado para o uso imediato, tornam extremamente interessante o emprego de filmes de diamante como sensores de temperatura.

Referências

- [1] T. Sato, K. Ohashi, H. Sugai, T. Sumi, K. Haruna, H. Maeta, N. Matsumoto, H. Otsuka, Phys. Rev. B **61**, 12970 (2000).
- [2] Angus, J.C, *Synthetic Diamond: emerging CVD science and technology*; Spear, K. E.; Dismukes, J. P., eds; (John Wiley & Sons, New York) 1994
- [3] P. J. Sellin, A. Galbiatti, Appl. Phys. Lett. **87**, 093502 (2005).
- [4] Y. Hayashi, S. Ishikawa , T. Soga , M. Umeno , T. Jimbo, Diamond Relat. Mater. **12**, 687 (2003).
- [5] T.V. Semikina, A.N. Shmyryeva, Diamond and Related Materials **11**, 1329 (2002).
- [6] H. Umezawaa, H. Taniuchia, T. Arimaa, M. Tachikia, H. Kawaradaa, Diamond Relat. Mater. **10**, 1743 (2001).
- [7] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, (Wiley, New York) 1981.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (Wiley, New York) 1968.
- [9] R. F.Pierret, *Modular series on solid state devices*, (Addison-Wesley Publishing Company, CIDADE) 1987.
- [10] J.M. Luttinger, W.Kohn, Phys. Rev **97**, 869 (1955).
- [11] J.M. Luttinger, Phys. Rev **102**, 1030 (1956).

-
- [12] B. Massarini, J. C. Bourgoin, R. M. Chrenko, *Phys. Rev. B* **17**, 1758 (1978).
- [13] J. Singh, *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*, (McGraw-Hill, EUA) (1993).
- [14] B.I.Shklovskii and A.L.Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin), 1984.
- [15] P. W. Anderson, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 1097 (1972).
- [16] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **13**, 989 (1966).
- [17] E. H. Rhoderick, *Metal Semiconductor Contacts*, (Pergamon Press, Oxford) 1988.
- [18] H. Liu, D. S. Dandy, *Diamond Chemical Vapour Deposition: Nucleation and Early Growth Stages*, (Noyes Publications, New Jersey) 1995.
- [19] B. Dischler & Wild, *Low-pressure Synthetic Diamond*, (Springer-Verlag, Berlin) 1998.
- [20] R. C. M. de Barros, M. C. Ribeiro, P. T. An-Sumodjo, M. S. S. Judião, S. H. P. Serrano, N. G. Ferreira, *Quimica Nova* **2**, 317 (2005).
- [21] D. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, (Wiley Interscience, New York) 1998.
- [22] H. Moysés Nussenzveig, *Curso de Física Básica*, vol 3, (Edgar Blücher, São Paulo) 1997.
- [23] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
- [24] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin) 1999.
- [25] G. Zanelatto, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1999
- [26] J. W. Ager III, D. K. Veirs, G. M. Rosenblatt, *Phys. Rev. B* **43**, 6491 (1991).

-
- [27] R. Ramamurti, V. Shanov, R. N. Singh, S. Mamedov, P. Boolchand, J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 179 (2006).
- [28] M. Bernard, A. Deneuve, P. Muret, Diamond Relat. Mater. **13**, 282 (2004).
- [29] W. Fortunato, A. J. Chiquito, J. C. Galzerani, J. R. Moro, Thin Solid Films **13**, 282 (2001).
- [30] S. Y. Han, J. K. Kim, J-L. Lee, Y-L Baik, Appl. Phys. Letters **76**, 3694 (2000).
- [31] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, (Pergamon Press, Oxford) 1981.
- [32] P. Gonon, A. Deneuve, F. Fontaine, E. Gheeraert, J. Appl. Phys. **11**, 6633 (1995).
- [33] D.V. Lang, J. Appl. Phys. **45**, 3023 (1974).
- [34] M. G. Buehler and W. E. Phillips, Solid State Electron. **19**, 777 (1976)
- [35] E. F. Schubert, *Doping in III-V Semiconductors*, (University Press - Cambridge, Great Britain) 1993
- [36] K. Liu, J. Chu, C. Johnston, and S. Roth, J. Appl. Phys. **83**, 4202 (1998)
- [37] W. B. Wilson, Phys. Rev. **127**, 1549 (1962).
- [38] A. W. S. Williams, E. C. Lightowers and A. T. Collins, Phys. C: Sol. Stat. Phys. **3**, 1727 (1970).
- [39] E. P. Visser, G. J. Bauhuis, Ger Janssen, W. Vollenberg, W. J. P. van Enkevort, and L J Giling, J. Phys.: Condens. Matt. **4**, 1365 (1992).
- [40] E. Colineau, E. Gheeraert, A. Deneuve, J. Mambou, F. Brunet, J.P. Lagrange, Diamond Relat. Mater. **6**, 778 (1997).

-
- [41] Joel W. Ager III, D. Kirk Veirs and Gerd M. Rosenblatt, *Phys. Rev. B* **43**, 6491 (1991); P. Gonon, E. Gheeraert, A. Deneuve, F. Fontaine, L. Abello and G. Lucazeau, *J. Appl. Phys.* **78**, 7059 (1995).
- [42] Y. Wang, H. Li, Y. Xiong, S. Zhang, Z. Lin, K. Feng, *Diamond Relat. Mater.* **9**, 1708 (2000); F. Pruvost, A. Deneuve, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 531 (2001) .
- [43] J.E. Field, *The Properties of Diamond*, (Academic Press, New York), 1979.
- [44] Tempo de resposta térmica típicos para o sensor TG 120 AlGaAs (LakeShore) são 250 ms (77 K) e 3 s (273 K).