

RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE FILMES DE DIAMANTE CVD DOPADOS COM BORO DURANTE A DEPOSIÇÃO

I. Doi, M. K. K. Franco, A. C. Peterlevitz e V. Baranauskas

Faculdade de Engenharia Elétrica - FEE
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Caixa postal 6101
13081-970 - CAMPINAS - SP

RESUMO

A resistividade elétrica de filmes de diamante não dopado e dopados com boro durante o crescimento, foi medida pelo método de quatro pontas, em função da relação B/C usada na dopagem e da temperatura no intervalo de 300-600 K. Os filmes foram obtidos pelo método CVD assistido por filamento quente, usando a mistura constituída de acetona e etanol. A qualidade dos filmes foi analisada quanto a morfologia da superfície através de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e quanto a sua cristalinidade por Espectroscopia Raman. Observou-se uma resistividade elétrica inversamente proporcional à relação B/C, abrangendo quatro ordens de grandeza nas amostras investigadas, e uma condutividade variável nos diferentes intervalos de temperatura. As energias de ativação estimada foi de 0.67, 0.46, 0.41, 0.36, 0.17 e 0.10 eV, respectivamente para o filme não dopado e dopados de B/C igual a 1500, 3000, 6000, 18000 e 30000 ppm.

1. INTRODUÇÃO

O diamante apresenta grande potencial de utilização como material semiconductor para aplicações eletrônicas e optoeletrônicas, em vista da combinação única de suas propriedades físicas e elétricas [1-3]. A alta condutividade térmica por exemplo, faz com que o diamante seja ideal como material de dissipação de calor para altas temperaturas e dispositivos semicondutores de alta potência, permitindo alto grau de integração dos circuitos e empacotamento mais denso dos dispositivos, sem problemas térmicos. Além disso, a alta mobilidade dos portadores, banda proibida larga e alta rigidez dielétrica dos diamantes dopados, tornam este material promissor como elementos semicondutores ativos para dispositivos eletrônicos de alta potência e alta frequência, e dispositivos para altas temperaturas [2]. Em relação a este aspecto, os semicondutores de Si e GaAs, largamente empregados na tecnologia de circuitos integrados, possuem bandas proibidas de energia de 1.1 e 1.4 eV, respectivamente. As bandas proibidas de energia destes materiais são relativamente estreitas, não sendo portanto, como dispositivos eletrônicos, adequados para

condições de temperaturas elevadas. O diamante semiconductor com uma banda de energia proibida suficientemente larga de 5.5 eV, pode potencialmente, ser utilizada em condições mais amplas de temperaturas[4].

Os filmes de diamante podem atualmente ser sintetizados por meio de diversos processos à baixa pressão e temperatura, conhecidos como processos de deposição química a partir da fase vapor [2,5-8], usando como fontes de carbono o gás metano assim como materiais orgânicos líquidos [9].

Filmes semicondutores de diamante policristalino do tipo p podem ser obtidos fazendo-se a dopagem na fase gasosa, ou seja, simultaneamente com o crescimento dos filmes, usando fontes gasosas como o diborano, ou sólidas como o trióxido de boro, ou líquidas[10,11]. Para a aplicação destes diamantes em dispositivos, além da qualidade dos filmes é importante compreender as características elétricas destes filmes. As características elétricas, sejam os filmes dopados ou não, definem quanto as suas utilizações em aplicações ativa ou passiva em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Apresentamos neste trabalho os estudos da resistividade elétrica de filmes de diamante não dopado e dopados com boro, crescidos sobre Silício <100> do tipo n pelo processo DQFV assistido por filamento quente, usando a mistura constituída de etanol e acetona. A dopagem foi efetuada durante o crescimento do filme usando trióxido de boro dissolvido no composto orgânico líquido. A partir destas medidas determinou-se as energias de ativação dos filmes de diamante dopados com boro.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Mediu-se a resistividade elétrica dos filmes de diamante dopados com boro em função da razão B/C e da temperatura, na faixa de 300-600 K. Os filmes foram sintetizados por processo CVD assistido por filamento quente, usando como fonte de carbono a mistura de acetona e etanol. A dopagem dos filmes foi efetuada simultaneamente com o crescimento, pela dissolução de

trióxido de boro no composto orgânico líquido. Filmes de diferentes graus de dopagem foram obtidos variando a quantidade de B_2O_3 no composto orgânico, medida pela relação B/C. Esta razão representa a quantidade de átomos de boro pela quantidade de átomos de carbono na mistura orgânica. As medidas de resistividade elétrica foram feitas em filmes não dopados e dopados de B/C : 1500, 3000, 6000, 18000 e 30000 ppm., todos obtidos nas mesmas condições de crescimento de 120 Torr de pressão, 180 $cm^3/min.$ de fluxo, temperatura do substrato de 800°C e tempo de deposição de 5 horas. Os filmes foram crescidos sobre substratos de silício <100> do tipo n, previamente polidos com pasta de diamante. O arranjo experimental utilizado para o crescimento encontra-se descrito em trabalhos anteriores por exemplo na ref. 10. As medidas de resistividade elétrica dos filmes, foram feitas pelo método de Van der Pauw, usando pontas de prova de tungstênio. Os filmes foram caracterizados por Espectroscopia Raman e por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) quanto a sua cristalinidade e morfologia superficial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 mostra a morfologia superficial de um filme de diamante dopado visto com Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM). Observa-se desta micrografia que o filme apresenta uma coalescência homogênea cobrindo toda a superfície analisada com uma granulometria razoavelmente constante.

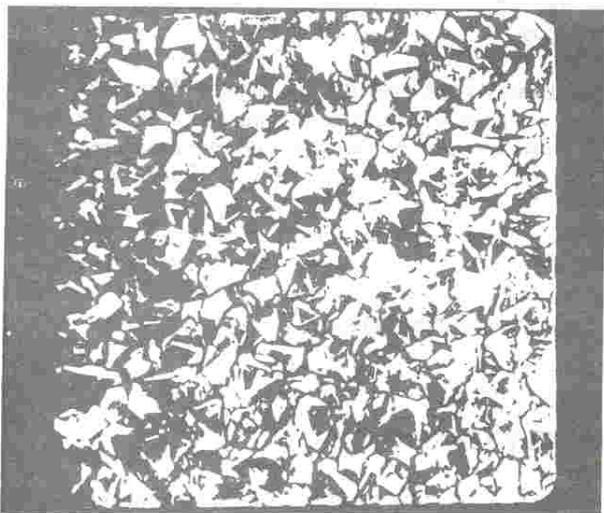


Figura 1 :- Morfologia típica da superfície de um filme de diamante tipo p, obtido a pressão de 120 Torr, fluxo de 180 $cm^3/min.$, temperatura do substrato de 800°C e B/C = 6000 ppm, visto por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). Aumento de 8800X.

Os filmes de diamante dopados e não dopados obtidos por este processo de crescimento usando a mistura de acetona e etanol, apresentam morfologias semelhantes, sendo constituídos por cristais de formas cúbicas e piramidais, indicativo de estruturas cristalinas nas direções <100> e <111> [10]. Todos os filmes utilizados para este trabalho foram de qualidades superficiais idênticas e de espessuras aproximadamente iguais a 7.5 μm .

A qualidade cristalográfica dos filmes pode ser avaliada pelo espectro Raman apresentado na figura 2. As medidas foram feitas à temperatura ambiente no intervalo de 1100 a 1700 cm^{-1} , usando um laser de Ar operando a 4880 Å como fonte de luz de excitação. O espectro mostra um pico característico estreito e intenso em 1332 cm^{-1} , indicando que os filmes obtidos são de diamante com pouco carbono amorfo ou grafite [12]. Não foi observada entre os filmes não dopado e dopados sintetizados para este trabalho, nenhuma diferença significativa na intensidade de pico das fases gráficas (ligações sp^2) e na largura do pico característico.

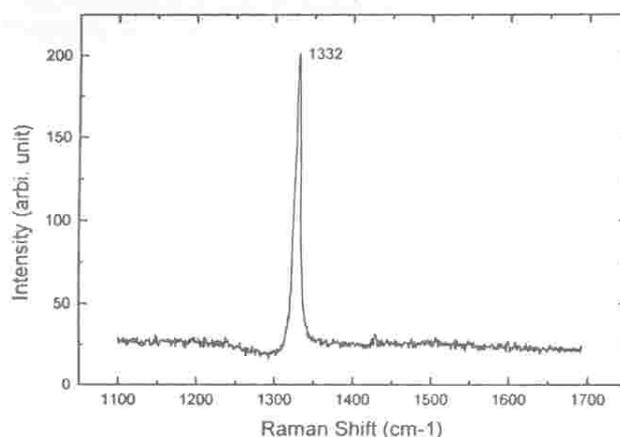


Figura 2 :- Espectro Raman típico da superfície de filmes de diamante dopado com boro, crescido sobre substratos de Si usando mistura de etanol e acetona. Condições de crescimento : pressão de 120 Torr, fluxo de 180 $cm^3/min.$, temperatura do substrato de 800°C, B/C = 6000 ppm e tempo de deposição de 5 horas.

A figura 3 apresenta a resistividade elétrica da superfície dos filmes com diferentes graus de dopagem, medidas à temperatura ambiente com tensão aplicada constante de 10V. Observa-se deste gráfico que a resistividade elétrica dos filmes de diamante dopados decresce com o aumento de B/C, mostrando uma dependência inversamente proporcional à relação B/C. Apresenta um comportamento linear com coeficiente angular negativo e uma variação de quatro ordens de grandeza na resistividade entre os filmes de

maior e menor relação de B/C das amostras investigadas. Estas características das curvas de $\rho \times B/C$ se verifica visto a função inversa da resistividade com a concentração de portadores e este último, por sua vez, ser diretamente proporcional à razão B/C. Considerando que utilizamos amostras de espessuras aproximadamente iguais a $7.5 \mu\text{m}$, as diferenças na resistividade elétrica observadas, se supõem serem devidas aos diferentes graus de dopagem dos filmes.

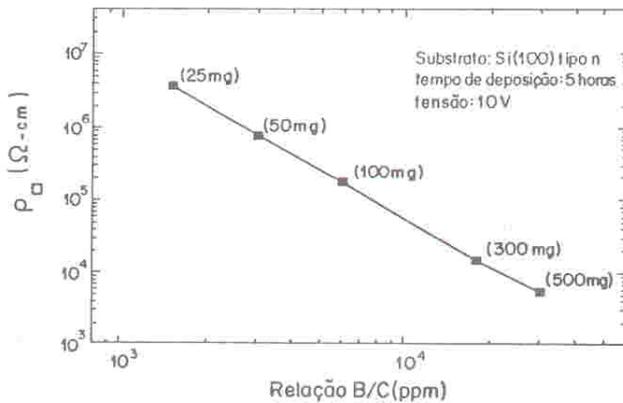


Figura 3 :- Resistividade elétrica dos filmes de diamante dopados com boro em função da relação B/C, medidas à temperatura ambiente e tensão aplicada de 10V.

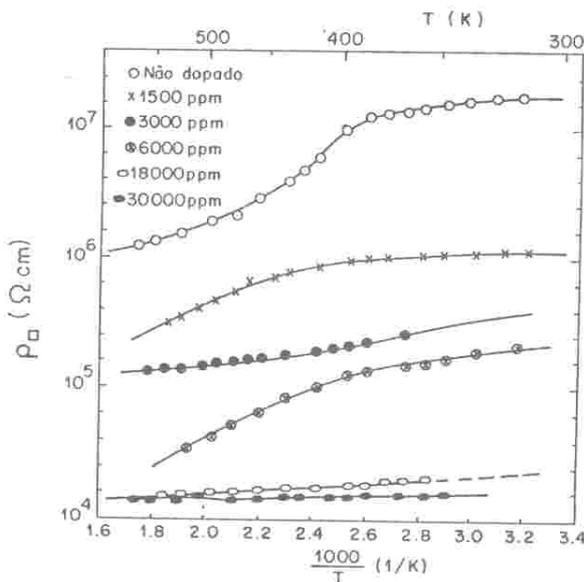


Figura 4 :- Dependência da resistividade elétrica dos filmes de diamante dopados com o inverso da temperatura.

A dependência da resistividade elétrica superficial com a temperatura é mostrada na figura 4 tendo como parâmetro a razão B/C. Observa-se desta figura que a resistividade dos filmes de diamante policristalino varia com a temperatura. As curvas de resistividade apresentadas neste gráfico mostram inclinações que variam nos diferentes intervalos de temperatura. Este comportamento decorre em vista de um mecanismo complexo de transporte elétrico. As duas amostras de maior grau de dopagem, razão B/C de 18000 e 30000 ppm, mostram um comportamento relativamente linear. Nas demais amostras percebe-se a existência de duas regiões de comportamentos distintos, uma a temperaturas baixas e outra a temperaturas mais elevadas. Esta transição se observa aproximadamente a 420 K. O comportamento destas curvas sugere mecanismos de condução diferentes ($\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$) para estas duas regiões.

A dependência da resistividade elétrica do filme com a temperatura segue a equação de Arrhenius descrito por,

$$\rho = A \times \exp(E_a/kT)$$

onde A, k, T e E_a são respectivamente, uma constante, constante de Boltzmann, temperatura em graus Kelvin e energia de ativação da condutividade. A energia de ativação depende da concentração dos dopantes. Na tabela I apresentamos as energias de ativação obtidas para os filmes não dopado e dopados de diferentes graus de dopagem, determinadas a partir das curvas de $\ln R \times 1/T$. Os dados da tabela I mostram redução da energia de ativação de 0.67 eV do filme não dopado para 0.10 eV do filme dopado de B/C = 30000 ppm. Ou seja, as amostras menos dopadas apresentam energias de ativação maiores e as mais dopadas, energias menores. Isto se explica pelo alargamento do nível dos aceitadores devido à alta concentração de dopantes, assim, à redução na diferença de energia entre o nível de aceitadores e a banda de valência, que corresponde à energia de ativação [13]. As energias de ativação observadas para as amostras investigadas, são consistentes com os resultados encontrados na literatura. Fujimori et al. [13] observou energias de ativação de 0.22, 0.34 e 0.43 eV para filmes depositados epitaxialmente e dopados com boro de razão B/C = 1000, 100 e 20 ppm, respectivamente. Zhang et al [11] obteve para o filme não dopado E_a de 0.69 eV resultado este coincidente com a amostra investigada. As energias encontradas por Okano et al. [4] de 0.26, 0.34 e 0.38 eV para filmes dopados de B/C = 1000, 100 e 10 ppm, respectivamente, também não difere muito dos valores obtidos para as amostras deste trabalho. As diferenças observadas em relação a estes autores, podem ser atribuídas de um lado ao grau de dopagem maior das amostras investigadas, e do outro lado, a pequenas quantidades de grafite, a impurezas como hidrogênio e oxigênio presentes nos filmes de diamante, bem como a defeitos que facilitam a condução elétrica.

Tabela I :- Energias de ativação E_a de filmes de diamante não dopado e dopados de diversas razão B/C

razão B/C (ppm)	E_a (eV)
30.000	0.10
18.000	0.17
6.000	0.36
3.000	0.41
1.500	0.46
não dopado	0.67

4. CONCLUSÕES

Foi medida a resistividade elétrica dos filmes de diamante policristalino não dopado e dopados com boro durante o crescimento, pela técnica de Van der Pauw, em função do grau de dopagem e da temperatura na faixa de 300-600 K.

Estas medidas mostram que à temperatura ambiente, a resistividade elétrica dos filmes é inversamente proporcional a razão B/C usada no crescimento com comportamento linear de coeficiente angular negativo, e em relação ao inverso da temperatura, comportamentos de condução elétrica diferentes para temperaturas baixas e temperaturas altas. As energias de ativação de condução elétrica média determinada para estas amostras foram de 0.67 eV, para o filme de diamante não dopado e respectivamente 0.46, 0.41, 0.36, 0.17 e 0.10 eV para os filmes dopados de B/C = 1500, 3000, 6000, 18000 e 30000 ppm.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Prof. Dra. Vólia Lemos Crivelenti e ao estudante Alfredo Rodrigues Vaz do IFGW-UNICAMP pelas medidas de Espectroscopia Raman, à Sra. Rita Helena Buso Jacon do DEM-FEM-UNICAMP pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e ao CNPq, FAPESP, CAPES e FAEP/UNICAMP, pelo suporte financeiro parcial recebido durante a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

[1]. J. C. Angus; "Diamond and Diamond-like Films"; Thin Solid Films 216, 126-133 (1992).
 [2]. W. Zhu, B. R. Stoner, B. E. Williams, and J. T. Glass; "Growth and Characterization of Diamond Films on Non-Diamond Substrates for Electronic Applications"; Proc. IEEE 79(5), 621-646 (1991).

[3]. I. M. Buckley-Golder and A. T. Collins; "Active Electronic Applications for Diamond"; Diamond and Related Materials 1, 1083-1101 (1992).
 [4]. K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, Y. Hirose, and T. Nakamura; "Characterization of Boron-Doped Diamond Film"; Jpn. J. Appl. Phys. 28(6), 1066-1071 (1989).
 [5]. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka; "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane"; Jpn. J. Appl. Phys. 21(4), L183-L185 (1982).
 [6]. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka; "Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma"; J. Cryst. Growth 62, 642-644 (1983).
 [7]. N. Ohtake and M. Yoshikawa; "Diamond Film Preparation by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition in the Methane Atmosphere"; J. Electrochem. Soc. 137(2), 717-722 (1990).
 [8]. W. A. Yarbrough, M. A. Stewart, and J. A. Cooper Jr; "Combustion Synthesis of Diamond"; Surface and Coatings Technology 29/30, 241-252 (1989).
 [9]. Y. Hirose and Y. Terasawa; "Synthesis of Diamond Thin Films by Thermal CVD Using Organic Compounds"; Jpn. J. Appl. Phys. 25(6), L519-L521 (1986).
 [10]. A. C. Peterlevitz, I. Doi, C. R. Rodrigues, V. Baranauskas e V. J. Trava-Airoldi; Caracterização de Filmes de Diamante Obtidos a Partir da Mistura Etanol/Acetona/Hidrogênio"; Rev. Bras. Apl. Vácuo 11(2), 75-78 (1992).
 [11]. F. Zhang, N. Zhang, E. Xie, B. Yang, Y. Yang, G. Chen, and X. Jiang; "Electrical Properties of Boron-Doped-Polycrystalline Diamond Films"; Thin Solid Films 216, 279-282 (1992).
 [12]. D. S. Knight and W. B. White; "Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy"; J. Mater. Res. 4(2), 385-393 (1989).
 [13]. N. Fujimori, H. Nakahata, and T. Imai; "Properties of Boron-Doped Epitaxial Diamond Films"; Jpn. J. Appl. Phys. 29(5), 824-827 (1990).