

CARACTERÍSTICA I-V DE FILMES DE DIAMANTE CVD OBTIDOS USANDO A MISTURA ETANOL/ACETONA E HIDROGÊNIO

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

Faculdade de Engenharia Elétrica - Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6101, Campinas, SP, Brasil

RESUMO

São apresentados resultados de medidas de corrente elétrica vs tensão de filmes de diamante não dopados e dopados do tipo p, sintetizados a partir da fase vapor em processo assistido por filamento quente, com dopagem efetuada simultaneamente ao crescimento, usando trióxido de boro dissolvido no líquido orgânico. As curvas IxV destes filmes mostram comportamento elétrico diretamente dependente com a dopagem, medida pela variação da razão B/C usada no crescimento. O filme não dopado apresenta a resistência elétrica mais alta, decrescendo conforme o aumento da dopagem no filme. A condutividade do filme de maior grau de dopagem (B/C = 30000 ppm) mostrou um aumento de três ordens de grandeza em relação ao filme não dopado. Em todos os filmes estudados observou-se uma região de comportamento nitidamente ôhmico para tensões aplicadas baixas e outra não, para tensões mais elevadas. O valor da tensão aplicada que delimita estes dois comportamentos depende da amostra, sendo maior quanto menor for o grau de dopagem do filme.

1. INTRODUÇÃO

O sucesso da sintetização do diamante através de diversos processos CVD tem despertado grande interesse quanto à aplicação deste material na fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [1-3]. O diamante possui combinação única de propriedades tais como alta resistividade elétrica, banda de energia proibida larga, alta mobilidade dos portadores, alta condutividade térmica, alta rigidez dielétrica, transparência óptica, etc., características essas adequadas para operação dos dispositivos em alta frequência, alta potência e alta temperatura, portanto em condições severas de operações[1-3]. Para a aplicação dos diamantes CVD em dispositivos, além da qualidade é importante compreender as características elétricas destes filmes. O comportamento elétrico do filme define a potencialidade de sua aplicação como elemento ativo ou passivo.

Neste trabalho, apresentamos estudos de características I-V de filmes de diamante não dopados e dopados com boro de diferentes graus de dopagem, sintetizados sobre substratos de Si <100> tipo n, pelo processo de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente, usando a mistura constituída de etanol e acetona.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As medidas de corrente elétrica vs. tensão dos filmes foram efetuados em ambiente atmosférico, pelo método convencional de 2 pontas, usando pontas de tungstênio. A tensão aplicada foi variada até a suportabilidade máxima das amostras ou até que estes mostrassem alguma instabilidade, medindo-se a corrente resultante.

Os filmes utilizados para estas medidas foram obtidos por processo de deposição química da fase vapor assistida por filamento quente, usando a mistura constituída de etanol e acetona [4]. As condições de crescimento são iguais para todas as amostras, sendo pressão de 120 Torr, fluxo de gás reagente de 180 cm³/min, temperatura do substrato de 800°C e tempo de deposição de 5 horas.

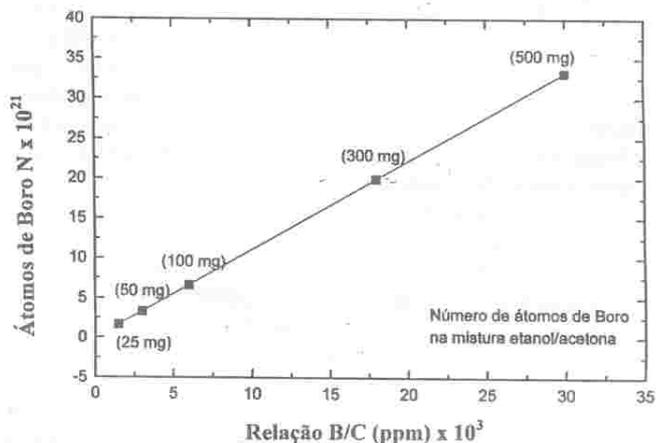


Figura 1 :- Variação da quantidade de átomos de boro em função da razão B/C no líquido orgânico.

A dopagem dos filmes foi efetuada simultaneamente com o crescimento, pela dissolução de trióxido de boro no líquido orgânico empregado para o crescimento do diamante. Filmes com diferentes graus de dopagem foram obtidos variando a

quantidade de boro no líquido orgânico medida pela relação B/C. Esta razão representa a quantidade de átomos de boro pela quantidade de átomos de carbono na mistura orgânica. Para este trabalho utilizamos os filmes dopados cuja relação B/C foi variada de 1500 a 30000 ppm. A concentração do dopante usado para a obtenção destes filmes pode ser vista pela figura 1, onde temos a variação do número de átomos de boro na mistura constituída de etanol e acetona em função da razão B/C. Em termos de concentração de boro os filmes utilizados apresentam, entre o de maior e menor grau de dopagem, um fator de variação igual a 20.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As medidas I-V foram feitas em amostras de características superficiais e cristalinas aproximadamente iguais. Para assegurar estas características, antes de realizarmos as medidas I-V, analisamos as qualidades superficiais e a cristalinidade das amostras através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Raman,

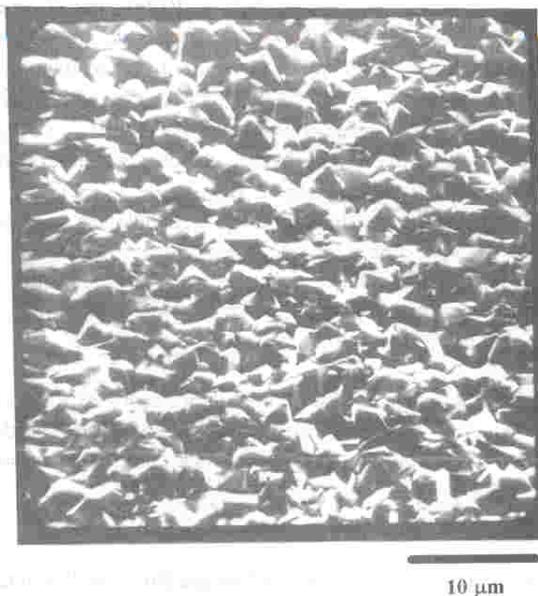


Figura 2 :- Morfologia típica da superfície de filmes de diamante dopado com boro, usados para medidas I-V, obtido por este processo, visto por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Condições de crescimento : pressão de 120 Torr, fluxo de 180 cm³/min., temperatura do substrato de 800°C, razão B/C de 6000 ppm e tempo de deposição de 5 horas. Amplificação da micrografia : 2000X.

A figura 2 mostra a morfologia da superfície típica dos filmes de diamante dopados com boro e utilizados para as medidas das características I-V, obtidos por este processo usando a mistura constituída de etanol e acetona, visto com Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM). O filme foi crescido a pressão de 120 Torr, fluxo de 180 cm³/min., temperatura do substrato de 800°C, razão B/C de 6000 ppm e tempo de crescimento de 5 horas. Pode-se observar, desta micrografia, que o filme apresenta uma coalescência homogênea, superfície totalmente coberta sem falhas de preenchimento e uma granulometria razoavelmente constante. Os filmes de diamante dopados mostram uma morfologia semelhante aos observados em não dopados, sendo os filmes, constituídos por cristais de formas cúbicas e piramidais, indicando a estrutura cristalina nas direções <100> e <111> [4]. Todos os filmes utilizados para este trabalho foram de espessuras aproximadamente iguais a 7.5 µm.

O espectro Raman típico da superfície dos filmes de diamante dopados utilizados para as medidas I-V pode ser observado na figura 3. As medidas foram feitas na faixa de 1100 - 1700 cm⁻¹ à temperatura ambiente, usando um laser de Ar operando em 4880 Å como fonte de luz de excitação. Observa-se do espectro, um pico estreito e bastante intenso em 1332 cm⁻¹ referente ao diamante, e ausência de outros picos como de fases grafiticas e carbono amorfo [5], indicando a boa qualidade do filme.

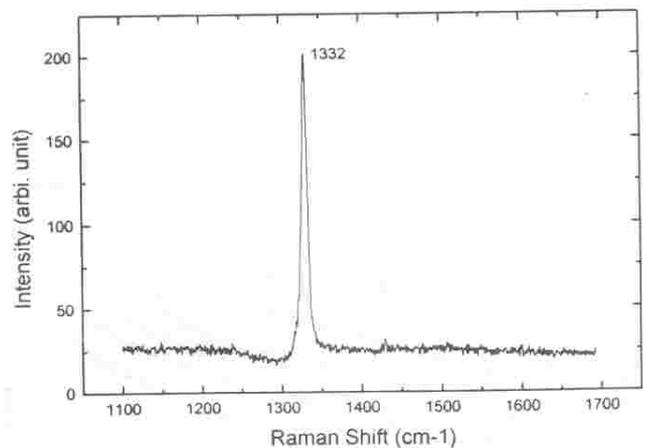


Figura 3 :- Espectro Raman típico da superfície dos filmes de diamante dopados com boro, crescidos por este processo e utilizados para as medidas de I-V. Condições de crescimento : pressão de 120 Torr., fluxo de 180 cm³/min., temperatura do substrato de 800°C, razão B/C de 18000 ppm e tempo de crescimento de 5 horas.

A figura 4 apresenta gráficos de corrente elétrica em função da tensão aplicada medida com duas pontas de prova em contato com a superfície da amostra. Uma vez que os filmes investigados são todos de espessuras aproximadamente iguais, as diferentes correntes apresentadas por estas amostras são devidas às diferentes condutividades dos filmes de diamante. A intensidade das correntes elétricas medidas reflete os diferentes graus de dopagem dos filmes. Para uma mesma tensão observa-se uma diferença na intensidade de corrente elétrica de três ordens de grandeza, enquanto que para diferentes tensões, as correntes apresentam variações de até cinco ordens de grandeza.

De modo geral as amostras investigadas apresentam características I-V semelhantes entre si, independentes de serem dopados ou não. Observa-se duas regiões de comportamentos elétricos diferentes. Na primeira região, até um determinado valor de tensão aplicada, a corrente cresce com a tensão mantendo uma certa linearidade, mostrando características

TABELA 1:- Razão B/C e o correspondente valor da tensão delimitante entre os dois comportamentos dos filmes

B/C (ppm)	tensão (V)
30.000	3
18.000	4
6.000	13
3.000	30
1.500	36
não dopado	25

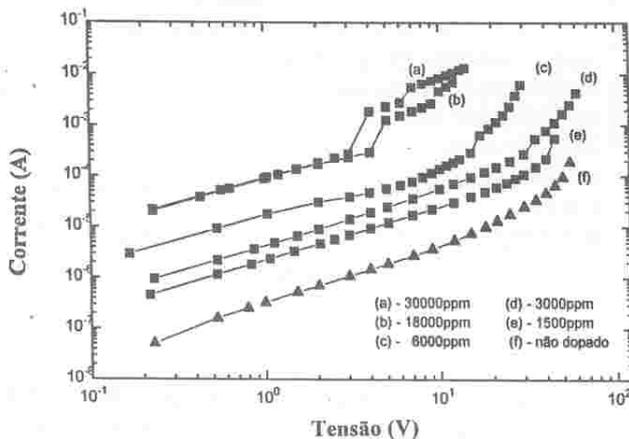


Figura 4 :- Característica I-V de filmes de diamante não dopados e dopados com boro, para diferentes valores de B/C.

quase ôhmicas. Para tensões mais elevadas a corrente aumenta rapidamente desviando-se da característica inicial observada. As tensões que delimitam estes dois comportamentos dos filmes podem ser observados na tabela I.

Conforme pode ser visto da tabela 1 e da figura 4, as amostras com maior grau de dopagem apresentam desvios do comportamento ôhmico a tensões menores e bem definidas, enquanto que os filmes com dopagem menor apresentam esta variação do comportamento de forma mais gradativa e a tensões maiores. Os filmes de diamante não dopado apresentam mudanças no seu comportamento com a tensão aplicada da ordem de 25 volts e o dopado de razão B/C igual a 30000 ppm, a 3 volts. Como a condutividade elétrica nos diamantes CVD são bastante sensíveis às condições superficiais dos filmes, supomos que o comportamento observado, especialmente a valores elevadas de tensão aplicada, bem como, a condução elétrica observada nos filmes de diamante não dopado, se devem provavelmente a defeitos, fases de carbonos não adiantadas incrustadas nos cristais de diamantes e seus interstícios, e impurezas como oxigênio e hidrogênio presentes nas amostras medidas.

Em termos de condutância o filme de maior grau de dopagem entre os investigados, de razão B/C = 30000 ppm (figura 4, curva a), mostra um aumento de três ordens de grandeza em relação ao filme não dopado, sendo respectivamente de 1.21×10^{-4} e $4.72 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$. Este resultado se encontra próximo ao valor da condutância observada, de $5.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ por Ramesham [6], em filmes dopados com boro, usando dopantes sólidos de pastilhas de trióxido de Boro, e de $2.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ em filmes não dopados. A tabela II mostra a condutância observada para os demais filmes. Esta tabela mostra saturação da condutividade para filmes com graus mais elevados de dopagem, o que supõe a existência de um limite de incorporação de dopantes em diamantes.

Estes resultados complementam as informações existentes na literatura, onde quase a totalidade dos trabalhos abordam pesquisas feitas em amostras de diamante com graus menores de dopagem [6-8].

Tabela II :- Condutância dos diversos filmes de diamante

razão B/C (ppm)	condutância (Ω^{-1})
30.000	1.21×10^{-4}
18.000	1.21×10^{-4}
6.000	1.25×10^{-5}
3.000	1.02×10^{-5}
1.500	3.58×10^{-6}
não dopado	4.72×10^{-7}

4. CONCLUSÕES

Foram feitas medidas de corrente-tensão de filmes de diamante não dopados e dopados com Boro. Observou-se a condutividade elétrica proporcional ao grau de dopagem, com as amostras de diferentes dopagens, abrangendo uma faixa de corrente de 10^{-7} a 10^{-1} ampères. A condutividade do filme não dopado e o dopado de B/C = 30000 ppm apresentou uma diferença de três ordens de grandeza, sendo respectivamente de $3.46 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ e $1.21 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$. Todas as amostras investigadas apresentaram uma região de comportamento aproximadamente ôhmico até um determinado valor de tensão aplicada e uma outra de comportamento diferente para tensões maiores. As amostras com maior grau de dopagem apresentam desvio do comportamento ôhmico à tensões menores, enquanto que nas menos dopadas se verificam à tensões maiores.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

- [1] - M. G. Geis; "Device Application of Diamonds"; Thin Solid Films 216, 134-136 (1992).
- [2] - I. M. Buckley-Golder and A. T. Collins; "Active Electronic Applications for Diamond"; Diamond and Related Materials 1, 1083-1101 (1992).
- [3] - G. S. Gildenblat, S. A. Grot and A. Badzian; "The Electrical Properties and Device Applications of Homoepitaxial and Polycrystalline Diamond Films"; Proc. IEEE 9(5), 647-668 (1991).
- [4] - A. C. Peterlevitz, I. Doi, C. R. Rodrigues, V. Baranauskas e V. J. T-Airoldi; "Caracterização de Filmes de Diamante Obtidos a Partir da Mistura Etanol/Acetona/Hidrogenio"; Rev. Bras. Apl. Vác. 11(2), 75-78 (1992).
- [5] - D. S. Knight and W. B. White; "Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy"; J. Mat. Res. 4(2), 385-393 (1989).
- [6] - R. Ramesham; "Selective Growth and Characterization of Doped Polycrystalline Diamond Thin Films"; Thin Solid Films 229, 44-50 (1993).
- [7] - K. Okano, H. Naruki, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, and Y. Hirose; "Synthesis of Diamond Thin Films Having Semiconductive Properties"; Jpn. J. Appl. Phys. 27(2), L173-L175 (1988).
- [8] - 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).