

## CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO

M.K.Franco, I.Doi, A.C.Peterlevitz, J.C.A.Alcócer, D.Chang,  
V.Baranauskas, C.R.Rodrigues\* e V.J.T-Airolti\*\*

FEE/UNICAMP - Cx.P. 6101, CEP: 13081-970 - CAMPINAS - SP

\*DEEL/FE/UNIV. PASSO FUNDO - Campus I CEP: 99001-970 P.FUNDO - SP

\*\*LAS/INPE - Cx.P. 515, CEP: 12227-010 S.JOSÉ DOS CAMPOS - SP

### RESUMO

Filmes de diamante dopados tipo p foram crescidos pelo processo de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (DQFV-FQ), sobre substratos de Si<100>, usando como dopante uma fonte sólida de Nitreto de Boro. A dopagem foi realizada concomitantemente ao processo de crescimento. A estrutura cristalina e a morfologia da superfície dos filmes foram caracterizados por Espectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica. A Espectroscopia de Tunelamento Eletrônico mostrou a existência de uma banda proibida de energia no filme de cerca de 3.15 eV; e as medidas de resistência elétrica do filme em função da temperatura, uma energia de ativação estimada de 0.14 eV.

### 1. INTRODUÇÃO

O diamante possui uma combinação de propriedades elétricas, físicas e químicas como alta condutividade térmica de 20 W/cm.K (Si = 1.5 e GaAs = 0.46 W/cm.K), banda proibida de energia larga de 5.45 eV (Si = 1.1 e GaAs = 1.0 eV), alta mobilidade dos portadores - elétrons de 2200 cm<sup>2</sup>/V.s (Si = 1500 e GaAs = 8500 cm<sup>2</sup>/V.s) e lacunas de 1600 cm<sup>2</sup>/V.s (Si = 600 e GaAs = 400 cm<sup>2</sup>/V.s); alta rigidez dielétrica - de 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> V/cm (Si = 3x10<sup>2</sup> e GaAs = 6 x 10<sup>3</sup> V/cm), entre outras, em apenas um único material [1]. Estas propriedades excepcionais fazem o diamante ser extremamente atraente como material de estado sólido e candidato potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos de alta frequência, alta potência, alta temperatura, etc. [2-5].

Para estas aplicações a dopagem é sempre uma necessidade tecnológica. Desde o sucesso da síntese do diamante a baixas pressões por CVD, muitos esforços tem sido feitos a este respeito, na tentativa de obter filmes de diamante semicondutor de boa qualidade, tanto do tipo p quanto do tipo n.

A dopagem por meio de implantação iônica, apesar dos resultados relativamente bons, mostrando ser uma técnica promissora, pelo menos para a obtenção de diamantes semicondutores do tipo p, com a implantação do boro [6-9], é a técnica de maior complexidade dentre as diversas formas de dopagem. Por outro lado, o processo é acompanhado pela tendência do diamante à grafitação e pela dificuldade para remover os danos causados à amostra durante a implantação [8,10,11].

A dopagem por difusão térmica após o crescimento do filme tem suas limitações devido a solubilidade e difusibilidade da maioria das impurezas dopantes no diamante. Devido a forte ligação covalente o ponto de fusão do diamante é da ordem de 4000°C, embora torne-se em grafite à temperatura da ordem de 1500°C. Assim, a dopagem térmica realizada ao redor de 1000°C, excelente para o Si cujo ponto de fusão é de 1400°C, não é mais apropriada para o caso do diamante. À temperatura de 1000°C no Si a solubilidade e a difusibilidade dos dopantes são razoavelmente altas mas, para o diamante a esta temperatura, ambos estes parâmetros são ainda bastante baixos para a obtenção de uma dopagem efetiva. A outra forma de dopagem bastante pesquisada e com sucesso, é a realização da dopagem na fase gasosa, ou seja, juntamente com o crescimento dos filmes, usando fontes gasosas como o diborano, ou sólidas como o trióxido de boro, ou líquidas [12-16].

Neste trabalho investigamos a viabilidade da utilização de um dopante sólido (Nitreto de Boro - Carborundum BN-745), empregado na indústria eletrônica do silício [17], como fonte dopante atuando durante o crescimento. A caracterização morfológica dos filmes foi feita por microscopia de força atômica e a sua avaliação cristalográfica por espectroscopia Raman. Foi ainda medida a resistência elétrica em função da temperatura e de corrente x tensão e a densidade de estados destes filmes dopados através da espectroscopia de tunelamento de elétrons (ETE).

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes foram crescidos em um reator de CVD assistido por filamento quente (DQFV-FQ) [18], sobre substratos de silício <100>. Utilizou-se para o crescimento a mistura gasosa composta de  $\text{CH}_4$  (0.6% vol.),  $\text{CF}_4$  (0.4% vol.) e  $\text{H}_2$  (99% vol.).

Os substratos foram previamente polidos com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  de granulação, procurando com isto aumentar a densidade de nucleação de diamante [19]. Estes substratos foram, antes da utilização no crescimento, submetidos à limpeza com acetona em ultrassom durante 20 minutos.

A dopagem foi efetuada simultaneamente com o crescimento do filme, através da evaporação da fonte sólida de Nitreto de Boro. Os parâmetros usados no crescimento foram: pressão do gás de 75 Torr; temperaturas do filamento e do substrato de aproximadamente 2200°C e 700°C, respectivamente, medidos por pirômetro ótico e termopar; e o fluxo do gás de  $4 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s (à temperatura e pressão ambientes).

## 3. RESULTADOS

A caracterização morfológica dos filmes de diamante dopados, feita através da microscopia de força atômica (MFA), mostrou serem os filmes depositados de pouca homogeneidade (figura 1), não apresentando o facetamento nítido dos grãos observados em filmes sem a dopagem, obtidos em condições experimentais similares de crescimento. Embora as condições de crescimento

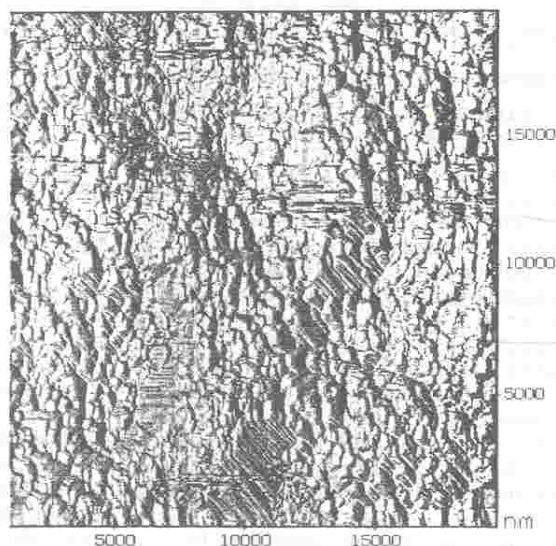


Fig. 1 - Imagem típica da morfologia do filme de diamante dopado, obtida por MFA.

sejam afetadas pela introdução dos dopantes, nota-se uma melhora significativa na nucleação, influenciando desta forma a morfologia da superfície do filme, conforme já observado por muitos pesquisadores [13-15].

A figura 2 mostra o espectro Raman típico obtido para as nossas amostras, onde se destacam uma banda entre 1300 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  e outra próxima a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . A linha característica do diamante se encontra a 1332  $\text{cm}^{-1}$  e um pico centrado em 1550  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza a presença de carbono tipo diamante, enquanto que picos em 1350  $\text{cm}^{-1}$  e 1580  $\text{cm}^{-1}$  são característicos de grafite policristalino ou carbono amorfo com ligação grafitica [20]. Este resultado de Raman confirma a aparência do filme observada por MFA, mostrando ter uma forte composição  $\text{sp}^2$ .

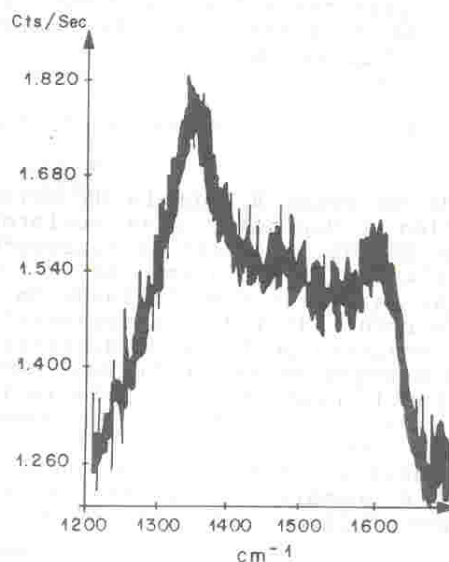


Fig. 2 - Espectro Raman típico dos filmes de diamante dopados para este trabalho.

A figura 3 mostra a característica I x V dos filmes de diamante dopados (a - mesma amostra utilizada para análise Raman, x - 2ª amostra, crescida em condições idênticas), medidas pelo método das quatro pontas. A curva I x V é praticamente linear em toda a faixa da tensão medida, mostrando um comportamento ôhmico. Para efeito de comparação, apresentamos na mesma figura a característica I x V de um filme de diamante não dopado, sintetizado nas mesmas condições experimentais. Observa-se um comportamento linear até 8 V, a corrente aumentando abruptamente acima desta tensão, por aproximadamente uma ordem de grandeza. Apesar de curioso, não

há explicação para esta quebra na tensão aplicada, uma vez que em diamante policristalino a condutividade do filme, com o tempo de deposição que houve, deveria estar completamente saturada pela hidrogenação.

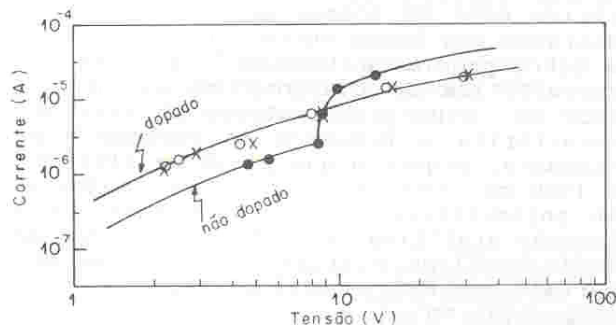


Fig. 3 - Característica I x V dos filmes de Diamante crescidos sobre o substrato de Si.  
O e X - filmes de diamante dopados durante o crescimento  
● - filme de diamante não dopado

A fim de se obter a energia de ativação foi medida a dependência da resistência do filme dopado em função da temperatura. A figura 4 mostra que quanto maior a temperatura, maior é a condutividade do filme. Este resultado indica a característica semicondutora do filme de diamante dopado. A energia de ativação pode ser obtida a partir desta figura, pela inclinação da curva, estimando ser da ordem de 0.14 eV. Apesar da má qualidade dos filmes obtidos, este valor de energia de ativação é comparável aos resultados obtidos por Fujimori et alii. de 0.22 eV

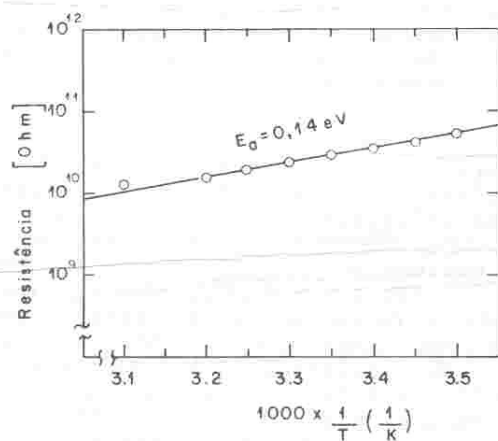


Fig. 4 - Resistência dos filmes de diamante dopados em função da temperatura.

[21], para diamante homoepitaxial dopado com boro com relação B/C de 1000 ppm. no gás reagente, assim como não muito diferente ao de Okano et alii. (0.12 - 0.2 eV para B/C = 1000 ppm.) [22]. Para monocristais de diamante natural do tipo IIb a energia de ativação relatada é de 0.37 eV. [1]. A energia de ativação menor observada no nosso caso supõe-se que seja devida ao elevado grau de dopagem. Provavelmente as impurezas tenham formado bandas receptoras, que determinam os caminhos de condução.

O filme de diamante dopado foi caracterizado também por Espectroscopia de Tunelamento Eletrônico (ETE). Esta técnica permite obter a densidade de estados da superfície ( $\rho$ ) do filme, que pode ser expressa por:

$$\rho \propto \frac{d(\ln I)/dV}{I/V}$$

onde o termo da direita é denominado condutividade normalizada [23]. Esta expressão é válida para corrente de tunelamento I que não seja nula, divergindo na região da banda proibida, onde I é nula. Na região da banda proibida a singularidade é contornada estabelecendo-se o valor  $\rho = \text{zero}$  ou utilizando um valor médio para I/V. Na realidade, a corrente de tunelamento é proporcional à densidade de estados da amostra e da ponta de prova [24]:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+V} \rho_T(E-V) \rho_S(r_T; E) dE$$

sendo  $\rho_T(E)$  a densidade de estados correspondente à ponta de prova,  $\rho_S(r, E)$  é a densidade local de estados devido à amostra e  $r_T$  é a posição do centro da ponta de prova. Como o material da ponta de prova é condutor, portanto apresenta densidade de estados aproximadamente constante independentemente da ddp aplicada, a variação observada na densidade de estados medida corresponde à do filme da amostra. A figura 5 apresenta a medida de  $[(d(\ln I)/dV) / (I/V)]$  do filme de diamante dopado com boro. Nota-se uma região com banda proibida de energia de aproximadamente 3.15 eV. Este valor difere de 5.45 eV relatado para diamante semicondutor natural [1]. Esta diferença pode ser atribuída à presença de impurezas e fases espúrias, conforme mencionado anteriormente, no filme analisado. Observando a figura 5 nota-se o desvio da banda, em relação ao nível de Fermi, indicando que o material é semicondutor do tipo p.

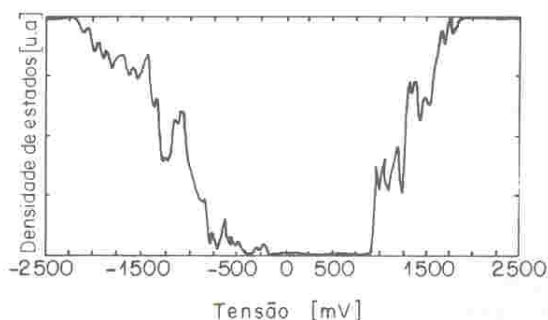


Fig. 5 - Densidade de estados do filme de diamante dopado, obtida através de ETE.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados de experiências de crescimento de filmes de diamante em um reator de DQFV-FQ, fazendo a dopagem simultaneamente ao crescimento dos mesmos, utilizando a fonte sólida de Nitreto de Boro, mostram a viabilidade do emprego deste procedimento para a obtenção dos filmes de diamante semicondutor. Os filmes crescidos nesta fase não apresentaram boa qualidade Raman, indicando a necessidade de aprimoramento para estabelecer parâmetros ótimos de crescimento.

A introdução do Boro altera as condições de crescimento e influencia na morfologia da superfície do filme dopado se comparada ao filme não dopado. O filme de diamante dopado para este trabalho apresentou: uma banda proibida de 3.15 eV; o desvio do centro da banda, em relação ao nível de Fermi, confirma a dopagem tipo p do filme; comportamento ôhmico da curva  $I \times V$ ; e uma energia de ativação de 0.14 eV, estimada a partir da medida da resistência em função da temperatura.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, CAPES e FAEP/UNICAMP pelo suporte financeiro.

#### 6. REFERÊNCIAS

1. FIELD, J.E. (Ed.); "The properties of natural and synthetic diamond"; Academic Press, N.Y., 1992.
2. GEIS, M.W.; "Device applications of diamonds"; Thin Solid Films 216: 134-6, 1992.

3. ZHU, W.; STONER, B.R.; WILLIAMS, B.E. e GLASS, J.T.; "Growth and characterization of diamond films on non-diamond substrates for electronic applications"; Proc. IEEE 79(5) : 621-46, 1991.
4. GILDENBLAT, G.S.; GROT, S.A. e BADZIAN, A.; "The electrical properties and device applications of homoepitaxial and polycrystalline diamond films"; Proc. IEEE 79(5) : 647-68, 1991.
5. BUCKLEY-GOLDER, I.M. e COLLINS, A.T.; "Active electronic applications for diamond"; Diamond and Related Materials 1 : 1083 - 101, 1992.
6. VASILOV, V.S.; "Ion implantation into diamond"; Rad. Effects 37: 227-36, 1978.
7. BRAUNSTEIN, G. e KALISHI, R.; "Effective p-type doping of diamond by boron ion implantation"; J. Appl. Phys. 54(4) : 2106 - 8, 1983.
8. PRINZ, J.F.; "Activation of boron-dopant atoms in ion implanted diamonds"; Phys. Rev. B 38(8) : 5576 - 84, 1988.
9. MORI, Y. et alii.; "Electrical properties of boron implanted homoepitaxial diamond films"; Jpn. J. Appl. Phys. 32, Pt 2, 4B, L601 - L603, 1993.
10. MORI, Y. et alii.; "Effect of hydrogen plasma treatment on implantation damage in diamond films grown by chemical vapor deposition"; Jpn. J. Appl. Phys. 31, Pt 2, 8B, L1191 - L1194, 1992.
11. BERNHOLE, J.; KAJIHARA, S.A. e ANTONELLI, A.; "n-Typedoping and donor incorporation in diamond"; New Diamond Science and Technology, Proc. MRS Int. Conf. : 901-8, 1991.
12. MALTA, D.M.; von WINDHEIM, J.A. e FOX, B.A.; "Comparison of electronic transport in boron-doped homoepitaxial, polycrystalline and natural single-crystal diamond"; Appl. Phys. Lett. 62(23) : 2926 - 8, 1993.
13. MASVOD, A.; ASLAM, M.; TAMOR, M.A. e POTTER, T.J.; "Synthesis and electrical characterization of boron-doped thin diamond films"; Appl. Phys. Lett. 61(15) : 1832 - 4, 1992.
14. OKANO, K. et alii.; "Synthesis of B-doped diamond films"; J. Crystal Growth 99 : 1192 - 5, 1990.

15. ZHANG, X.K. et alii.; "p-type doping of diamond films with a novel organoboron source"; Appl. Phys. A56: 425 - 8, 1993.
16. ZHANG, F. et alii.; "Electrical properties of boron-doped polycrystalline diamond films"; Thin Solid Films 216 : 279 - 82, 1992.
17. Transtar Boron Nitride Low Temperature Planar Diffusion Source - Catálogo de Fontes Planares da Carborundum, 1978.
18. RODRIGUES, C.R.; "Síntese e caracterização de diamantes pelo método CVD para aplicação em dispositivos eletrônicos"; Tese de doutorado, FEE/UNICAMP, 1993.
19. MORRISH, A.A. e PEHRSSON, P.E.; "Effects of surface pretreatments on nucleation and growth of diamond films on a variety of substrates"; Appl. Phys. Lett., 59(4) : 417-9, 1991.
20. KNIGHT, D.S. e WHITE, W.B.; "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy"; J. Mat. Res. 4(2) : 385 - 93, 1989.
21. FUJIMORI, N.; NAKAHATA, H. e IMAI, T.; "Properties of boron-doped epitaxial diamond films"; Jpn. J. Appl. Phys. 29(5): 824 - 7, 1990.
22. OKANO, K. et alii.; "Characterization of boron-doped diamond films"; Jpn. J. Appl. Phys. 28(6) : 1066 - 71, 1989.
23. PEREZ, J.M. et alii.; "Scanning tunneling microscopy of the electronic structure of chemical vapor deposited diamond films"; Appl. Phys. Lett. 62(16) : 1889-91, 1993.
24. LANG, N.D.; "Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope"; Phys. Rev.B, 34(8) : 5947-50, 1986.