



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/10.26.14.42-TDI

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DE DIAMANTES DOPADOS COM BORO

Jackson Ribeiro de Oliveira

Dissertação de Mestrado do
Curso de Pós-Graduação em
ETE/Ciência e Tecnologia de Ma-
teriais e Sensores, orientada pelos
Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e
João Roberto Moro, aprovada em
26 de novembro de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CSLE72>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/10.26.14.42-TDI

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DE DIAMANTES DOPADOS COM BORO

Jackson Ribeiro de Oliveira

Dissertação de Mestrado do
Curso de Pós-Graduação em
ETE/Ciência e Tecnologia de Ma-
teriais e Sensores, orientada pelos
Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e
João Roberto Moro, aprovada em
26 de novembro de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CSLE72>>

INPE
São José dos Campos
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Oliveira, Jackson Ribeiro de.
Ol4e Estudo das propriedades elétricas dos filmes de diamantes dopados com boro / Jackson Ribeiro de Oliveira. – São José dos Campos : INPE, 2012.

xxiv + 67 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/10.26.14.42-TDI)

Dissertação (Mestrado em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientadores : Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e João Roberto Moro.

1. diamantes dopados com boro. 2. resistividade. 3. condutividade. 4. hall. I.Título.


CDU 679.82.6:-026.6

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.


Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. João Roberto Moro



Orientador(a) / IFSP/SP / Bragança Paulista - SP

Dra. Adriana Faria Azevedo



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Sidney Domingues



Convidado(a) / IFSP/SP / Bragança Paulista - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade


Aluno (a): **Jackson Ribeiro de Oliveira**

São José dos Campos, 26 de Novembro de 2012

“Que os esforços superem as impossibilidades, pois as maiores proezas do homem surgiram daquilo que parecia ser impossível”.

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre esteve ao meu lado nos momentos bons e difíceis.

A minha mãe (In memoriam); a meu pai e minha madrasta, que me criaram e me educaram com todo amor e carinho; a meus irmãos Jayme Júnior, Valéria, Vander, Patrícia e seu esposo Fernando, Nikole e a minha afilhada Valentina.

A minha amada esposa Lidiane, que sempre me apoiou e incentivou em todos os momentos.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, juntamente com o grupo LABEMAC, por ter me proporcionado as condições para que o trabalho pudesse ser realizado.

À UFSCAR, em especial ao laboratório de física que me disponibilizou o laboratório e os equipamentos para realizar a parte experimental que foi de fundamental importância para este trabalho.

Ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan e ao Dr. João Roberto Moro, que sempre me auxiliaram em todos os momentos, me incentivando, orientando, educando, ensinando. Dois amigos que com seus ensinamentos me fizeram crescer tanto profissionalmente quanto como pessoa;

Ao Dr. Adenilson José Chiquito, por possibilitar acesso ao laboratório e aos equipamentos e acima de tudo, por sua orientação, confiança e amizade;

Ao Mestre Edson Fernando Fumachi, por todas as discussões, ideias, e por sua amizade;

Aos amigos e funcionários do LAS e da UFSCAR, que de forma direta ou indireta, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho;

À CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar dispositivos semicondutores tendo como base o diamante. Realizamos estudos dos filmes de diamantes, inserindo boro na sua estrutura molecular para alterar suas propriedades de transporte. Para o crescimento do filme, foi utilizada a técnica de deposição química na fase vapor (Em inglês, *chemical vapor deposition* – CVD). Esta técnica envolve reação química na fase de gás, onde gases contendo os elementos químicos desejados reagem na superfície do substrato usando uma variedade de técnicas. Primeiramente fizemos uma variação de dopagem nos filmes de diamantes e realizamos a sua caracterização. Esta variação mostrou que, com o aumento da dopagem, temos uma diminuição no tamanho dos grãos de diamantes, uma diminuição da nucleação por causa da inserção de boro na estrutura, desaparecimento de alguns cristais através da erosão ou decomposição e seguindo o mesmo princípio a espessura do filme diminui com o aumento da dopagem. Também análises morfológicas foram aplicadas, podendo determinar através do MEV a variação da estrutura cristalina e a espessura, e também com o auxílio do RAMAN, onde se pode comprovar a presença do diamante na composição da amostra pelo pico característico do material. Segundo, analisamos o comportamento elétrico de todas as amostras das diferentes dopagens. Para esta análise duas técnicas foram utilizadas, o método de quatro pontas e o efeito Hall. Ambos foram analisados com uma variação de temperatura entre 10 a 300 K. Para o método de quatro pontas, foi possível analisar o comportamento semicondutivo do material, ou seja, a resistência diminuiu com o aumento da temperatura. Também foi observado que em uma faixa de temperatura, o comportamento de transporte de corrente obedece ao mecanismo *hopping*, sendo que esta faixa varia de largura para cada tipo de dopagem. Para o efeito hall, foi possível determinar a densidade de portadores nas amostras, através da tensão hall. Esta densidade é aumentada conforme a dopagem nos filmes foi aumentada.

STUDY OF ELECTRICAL PROPERTIES OF BORON DIAMOND DOPED

ABSTRACT

This work was developed with the aim of studying semiconductor devices based on the diamond. We conducted studies of diamond films by inserting boron in its molecular structure to change their transport properties. For film growth, we used the technique of chemical vapor deposition (In English, chemical vapor deposition - CVD). This technique involves chemical reaction in the gas phase, where gases containing the desired chemicals react on the substrate surface using a variety of techniques. First we did a variation of doping in diamond films and realize its characterization. This variance showed that with the increase of doping, there is a decrease in the grain size of diamond nucleation decreased because of the inclusion of boron in the structure, disappearance of some crystals through erosion or decomposition and following the same principle thickness the film decreases with increasing doping. Morphological analyzes were also applied, via SEM may determine the variation of the crystal structure and thickness, and also with the aid of Raman, which can prove the presence of diamond in the composition of the sample peak characteristic of the material. Second, analyze the electrical behavior of all samples of different doping. For this analysis, both techniques were used, the method ends and four Hall Effect. Both were analyzed with a temperature variation of 10 to 300 K. Method for the four corners, it was possible to analyze the semi conductive behavior material, it means, the resistance decreased with increasing temperature. It was also observed that in one temperature range, the current transmission behavior follows the hopping mechanism, and this range is wide for each type of doping. For this purpose hall, it was possible to determine the density of carriers in the samples through the hall voltage. This density is increased doping as in the films was increased.

LISTA DE FIGURAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| Figura 2.1 – Estrutura do diamante..... | 5 |
| Figura 2.2 – Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamantes a partir da fase gasosa, pelo método CVD | 10 |
| Figura 2.3 – Transporte de corrente em semicondutores por ativação térmica; hopping NNH; hopping VRH..... | 13 |
| Figura 2.4 – Níveis de energia para (a) Tipo <i>n</i> (b) Tipo <i>p</i> | 21 |
| Figura 2.5 – Esquema experimental para as medidas de resistividade usando o método de quatro pontas. | 26 |
| Figura 2.6 – Ilustração esquemática do Efeito Hall. | 28 |
| Figura 2.7 – Ilustração esquemática do Efeito Hall para método Van Der Pauw. | 30 |
| Figura 3.1 – Ilustração do reator de filamento quente..... | 33 |
| Figura 3.2 – Ilustração da parte interna do reator de filamento quente. | 34 |
| Figura 3.3 – Amostra preparada para Medidas Hall..... | 39 |
| Figura 3.4 – Estação Experimental para realização das Medidas Hall..... | 39 |
| Figura 3.5 – Visão superior da bobina magnética. | 40 |
| Figura 3.6 – Amostra preparada para medidas de quatro pontas. | 41 |
| Figura 3.7 – Estação Experimental para realização de medidas de quatro pontas. | 42 |
| Figura 3.8 – Circuito Experimental utilizado nas medidas de resistividade; em detalhe o magneto utilizado para experimento de efeito Hall..... | 42 |
| Figura 4.1 – Imagem superficial obtida por MEV dos filmes de diamantes crescidos em substratos de silício com diferentes níveis de dopagem por tempo de deposição de 6h: A) 500 ppm, B) 1000 ppm, C) 2000 ppm, D) 3000 ppm, E) 5000 ppm, F) 10000 ppm, G) 15000 ppm, H) 30000 ppm... | 44 |
| Figura 4.2 – Imagem transversal obtida por MEV dos filmes de diamantes crescidos em substratos de silício com diferentes níveis de dopagem por | |

| | |
|---|----|
| tempo de deposição de 6h: A) 500 ppm, B) 1000 ppm, C) 2000 ppm, D) 3000 ppm, E) 5000 ppm, F) 10000 ppm, G) 15000 ppm, H) 30000 ppm... | 47 |
| Figura 4.3 – Espessura x dopagem (ppm). | 49 |
| Figura 4.4 – Deslocamento Raman x Intensidade. | 50 |
| Figura 4.5 – Dependência entre a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 1000 ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$ | 53 |
| Figura 4.6 – Dependência entre a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 2000 ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$ | 53 |
| Figura 4.7 – Dependência entre a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 3000 ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$ | 54 |
| Figura 4.8 – Dependência entre a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 5000 ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$ | 54 |
| Figura 4.9 – Dependência entre a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 10000 ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$ | 55 |
| Figura 4.10 – Dependência entre a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 15000 ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$ | 55 |
| Figura 4.11 – Dependência entre a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 30000 ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$ | 56 |
| Figura 4.12 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 500 ppm. | 57 |
| Figura 4.13 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 1000 ppm. | 57 |
| Figura 4.14 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 2000 ppm. | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.15 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 3000 ppm..... | 58 |
| Figura 4.16 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 5000 ppm..... | 59 |
| Figura 4.17 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 10000 ppm..... | 59 |
| Figura 4.18 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 15000 ppm..... | 60 |
| Figura 4.19 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 30000 ppm..... | 60 |

LISTA DE TABELAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|--------------------|
| Tabela 2.1 – Aplicações de filmes de diamantes sintéticos | 7 |
| Tabela 3.1 – Concentrações de B ₂ O ₃ dissolvido em metanol..... | 36 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|---------|---|
| LAS | - Laboratório Associado de Sensores e Materiais |
| LABEMAC | - Laboratório de Materiais Carbonosos |
| INPE | - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| CVD | - Chemical Vapor Deposition |
| UFSCAR | - Universidade Federal de São Carlos |
| HPHT | - High Pressure High Temperature |
| VRH | - Variable Range Hopping |
| NNH | - Nearest Neighbor Hopping |
| DDB | - Diamante Dopado com Boro |
| GE | - General Electric |
| HFCVD | - Hot Filament Chemical Vapor Deposition |
| MEV | - Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MOS | - Metal Óxido Semicondutor |
| CMOS | - Metal Óxido Semicondutor Complementar |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------|--|
| $N(E_F)$ | - Densidade de estados no nível Fermi |
| R | - Espaçamento médio entre estados |
| v_{ph} | - Velocidade efetiva de transporte |
| Δ | - Espaçamento entre os níveis de energia |
| F | - Campo Elétrico |
| R | - Resistência Elétrica |
| σ | - Condutividade Elétrica |
| ρ | - Resistividade Elétrica |
| l | - Comprimento (m) |
| A | - Área da seção transversal (m^2) |
| E | - Magnitude do campo elétrico (V/m) |
| J | - Magnitude da densidade da Corrente (A/m^2) |
| E_g | - Energia de GAP |
| E_d | - Energia doadora |
| E_c | - Energia condutora |
| sccm | - Centímetro cúbico por minuto |
| E_a | - Energia aceitadora |
| E_v | - Energia de Valência |
| E_f | - Energia de Fermi |
| K | - Constante de Boltzmann |
| T | - Temperatura Absoluta |

| | | |
|------------|---|--|
| M_c | - | Constante de valor inteira dependente do tipo do cristal |
| M_e | - | Massa efetiva |
| Å | - | Ångstrom |
| Au | - | Ouro |
| μ_n | - | Mobilidade de elétrons |
| μ_p | - | Mobilidade de lacunas |
| d | - | Espessura da amostra |
| GAP | - | Faixa entre níveis de energia |
| j_y | - | Densidade de corrente na direção y |
| F_y | - | Campo Elétrico induzido na direção y |
| B | - | Campo magnético |
| R_H | - | Coeficiente Hall |
| B_z | - | Campo Magnético no sentido z |
| N_n | - | Concentrações das cargas negativas |
| N_p | - | Concentrações das cargas positivas |
| EA | - | Energia de ativação |
| $S.m^{-1}$ | - | Siemens por metro |
| a_B | - | Raio de Bohr da impureza |

SUMÁRIO

| | Pág. |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Objetivos | 3 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1 O Diamante | 5 |
| 2.2 Filmes de diamantes e propriedades de transporte | 11 |
| 2.3 Mecanismos de transporte no diamante - hopping..... | 13 |
| 2.4 Resistividade | 16 |
| 2.5 Condutividade | 17 |
| 2.6 Física e Propriedades de Semicondutores..... | 18 |
| 2.6.1 Elétrons em um átomo isolado | 18 |
| 2.6.2 Semicondutores | 19 |
| 2.6.3 Resistividade de semicondutores..... | 24 |
| 2.7 Medidas de resistividade em filmes finos | 24 |
| 2.8 Portadores em filmes finos | 27 |
| 2.9 Efeito Hall..... | 27 |
| 2.10 Coeficiente Hall para filmes finos – Método Van der Pauw | 30 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 33 |
| 3.1 Deposição de filmes de diamantes..... | 33 |
| 3.2 Técnicas para caracterização dos filmes DDB | 36 |
| 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 36 |
| 3.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman..... | 37 |
| 3.5 Medidas elétricas – Preparação inicial das amostras..... | 38 |
| 3.5.1 Preparação das amostras – Efeito Hall | 38 |
| 3.5.2 Preparação das amostras – Método de quatro pontas..... | 40 |
| 4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E ELÉTRICA DOS FILMES DDB. | 43 |
| 4.1 Caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB | 43 |
| 4.2 Características elétricas dos filmes DDB | 51 |

| | |
|--|-----------|
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... | 63 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 65 |

1. INTRODUÇÃO

Esta dissertação de mestrado é resultado de um trabalho desenvolvido em colaboração com o grupo do Prof. Dr. José Adenilson Chiquito, do Instituto de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), do Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos (LABEMAC), e do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Esta colaboração foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho, pois o grupo do Prof. Chiquito é reconhecido por desenvolver várias pesquisas na área da Física, principalmente em Transporte Eletrônico em Nanoestruturas. O grupo LABEMAC é reconhecido pela vasta experiência em trabalhos relacionados ao estudo do crescimento do diamante pela técnica de deposição química a vapor (CVD - “Chemical Vapor Deposition”)[1].

A técnica CVD permitiu a produção de novos materiais, dentre eles o diamante sintético. O diamante é um material com uma estrutura simples e constituído com o elemento que existe em todo ser vivo, o carbono. Ele começou a ser estudado devido as suas propriedades ímpares e podendo ser aplicados nas mais diversas áreas. É um material duro, porém frágil devido ao arranjo molecular dos átomos de carbono; possui uma alta resistência a abrasão, permitindo desgastar de cerâmica a metais sofrendo pouco ataque; são ótimos condutores térmicos, ou seja, dissipam calor mais rápido que qualquer outro material; são isolantes elétricos impedindo a passagem de corrente elétrica; são inertes quimicamente em até aproximadamente 800° C, sendo que dificilmente reagem com outras substâncias, passando incólumes por banhos de ácido capazes de dissolver metais. Os diamantes sintéticos, no entanto, podem ter variações em seu comportamento estrutural de acordo com as necessidades requeridas, podendo-se obter diamantes com algumas propriedades diferentes e/ou melhores do que as do diamante natural. Uma dessas propriedades que podem ser adquiridas é a obtenção de um filme de diamante que possibilite o transporte de portadores, ou seja, a capacidade de conduzir uma corrente elétrica através deste material.

Este trabalho foi dedicado ao estudo das propriedades elétricas dos filmes de diamantes dopados com boro; para esta realização foram utilizadas, técnicas de caracterização de materiais e de caracterização elétrica.

O conteúdo desta dissertação está organizado da seguinte forma. O Capítulo 2 refere-se a uma revisão bibliográfica que foi utilizada ao longo dos estudos sobre aspectos fundamentais dos processos envolvidos no crescimento de diamante dopado com boro sobre silício. Bem como uma descrição detalhada das propriedades elétricas nos materiais proposto na literatura. Nesse Capítulo são discutidos os mecanismos particulares de transporte como o *hopping* que podem ocorrer nos filmes (Variable Range Hopping, VRH ou Nearest Neighbor Hopping, NNH).

O Capítulo 3 se refere à parte experimental, descrevendo como foram realizados os crescimentos dos filmes de diamantes e os equipamentos utilizados. Também é relatado como foram realizadas as medições elétricas utilizadas, tendo como princípio as medidas efetivas de transporte de corrente fornecendo características como a resistividade em função da temperatura e densidade de portadores em função da temperatura (Efeito Hall).

No Capítulo 4 é apresentado o resultado das caracterizações dos filmes de diamantes dopados com boro (DDB) com diferentes níveis de dopagem através de medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Espectroscopia de Espalhamento Raman. Através dessas técnicas foi possível avaliar a qualidade do filme bem como a influência da variação do tempo de crescimento.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e também algumas sugestões para trabalhos futuros.

1.1 Objetivos

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar as propriedades de transporte dos filmes de diamantes dopados com boro, tendo como base o conhecimento de que esses processos de transporte são fortemente influenciados pela concentração de portadores livres na estrutura e esta, por sua vez depende da dopagem e da faixa de temperatura analisada.

A possibilidade de dopar o diamante e, então alterar sua característica de um material isolante para um material semicondutor, abre um amplo caminho para aplicações em dispositivos eletrônicos. Porém, há muitos problemas que precisam ser resolvidos para que os dispositivos eletrônicos à base de diamante possam se tornar realidade. Entre eles, está o fato de que filmes de diamantes CVD são policristalinos e, então, contém contornos de grãos, somando também a não uniformidade na estrutura cristalina entre outros defeitos, os quais reduzem o tempo de vida e a mobilidade dos portadores. Isto permanece como um dos fatores de maior limitação para o desenvolvimento de dispositivos tendo o diamante como base. Apesar disso, esforços continuam sendo feitos para produzir filmes de diamantes policristalinos com melhor qualidade. Enquanto isso não ocorre, o efeito dos contornos dos grãos e dos defeitos sobre a cristalinidade uniforme ainda são objetos de pesquisa. Portanto, o caminho para a produção de dispositivos à base de diamante ainda não pode ser rejeitado, mesmo porque para a confecção de determinados produtos, não é necessário um controle muito preciso em relação aos portadores, como por exemplo, equipamentos com altas cargas de trabalho.

Neste trabalho foram estudadas amostras de filmes de diamantes dopados com boro com diferentes níveis de dopagem. A adição de boro pode afetar vários fatores, uma delas é a qualidade cristalina, um fator conhecido como de grande importância para a construção de dispositivos eletrônicos [2], [3], visto que, a condutividade é sensivelmente influenciada por perturbações na estrutura cristalina. Outro fator importante que é alterado com a inserção do

boro é o aumento da nucleação, fazendo com que haja uma diminuição no tamanho dos grãos. Esta inserção também afeta diretamente a condutividade do material, pois com a diminuição dos grãos tem os contornos de grãos aumentados, e os contornos de grãos normalmente possuem sp^2 , que são condutivos. Desta forma, a otimização das condições do crescimento na produção dos filmes de diamantes de boa qualidade é essencial para o desenvolvimento de dispositivos. O boro é o dopante mais comum de filmes de diamantes CVD, produzindo estruturas dopadas do tipo p . É bem conhecido que a dopagem do boro produz um nível aceitador com uma larga energia de ativação (370 meV) [4]. Esta característica, em associação com o pequeno raio de Bohr do boro, evita a condução metálica até a concentração de impurezas se aproximarem do valor 10^{20} cm^{-3} . Para baixas concentrações de impurezas, a condução de portadores (lacunas) é governada por *hopping*, mesmo em temperatura ambiente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Diamante

O primeiro estudo científico de diamante parece ter sido feito por dois cientistas italianos, Averani e Targioni, na del Accademio Cimento, em Florença. Eles estudaram a combustão do diamante em 1694, mas não realizaram a captação e a identificação dos gases produzidos. Isaac Newton foi a primeira pessoa a propor que o diamante era orgânico. Suas suposições foram retiradas de cuidadosas medidas de índice de refração. Em 1772, Lavoisier mostrou que os produtos obtidos a partir da combustão do diamante e do carvão vegetal eram semelhantes. Em 1797, O químico inglês Smithson Tennant realizou experimentos de combustão e concluiu que o diamante “consiste inteiramente de carvão, diferindo do estado habitual de substância somente pela sua forma cristalizada” [5]. Estas formas cristalinas foram detectadas por William Henry Bragg através de raios-x [6], sendo elas, hexagonal, cúbica e amorfa. Um cristal de diamante é composto por átomos de carbono ligados em uma estrutura tetraédrica com ligações híbridas sp^3 , formando uma estrutura cúbica de corpo centrado como podemos ver na Figura 2.1.

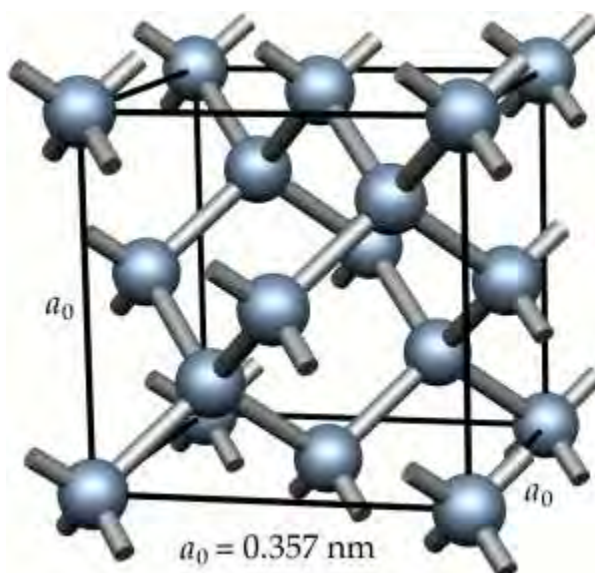


Figura 2.1 – Estrutura do Diamante

Ligações covalentes entre os átomos de carbono e a forma como eles estão ligados, conferem ao diamante características físicas notáveis quando comparado a outros materiais encontrados na natureza [7]. Entre outras propriedades, o diamante é o material mais duro conhecido, tem uma altíssima condutividade térmica em temperatura ambiente, é transparente acima da larga faixa de comprimento de onda, é o mais rígido material, o menos compressível, e é inerte a maioria dos reagentes químicos. Com tantas propriedades excepcionais, não é surpresa que o diamante tem sido considerado há algum tempo como o “Último material da engenharia”.

Infelizmente tem sido difícil explorar essas propriedades devido à escassez de diamantes naturais e o seu alto valor. Como já citado, o diamante natural é constituído unicamente de carbono, e por esse motivo, muitas tentativas foram feitas para se criar diamante sintético utilizando grafite como matéria prima. Foi provado que é extremamente difícil, principalmente porque em pressão e temperaturas ambiente, o grafite é o alotrópico mais termicamente estável do carbono. Mas após vários estudos, pesquisadores descobriram uma condição para formar o diamante, onde o diamante possui sua fase mais estável. O conhecimento de condições com que cada diamante natural é formado sugere que o diamante pode ser formado por carbono aquecido em extrema pressão. Essa ideia designou a técnica de crescimento chamada de *High Pressure High Temperature* – HPHT [7]. A primeira empresa a produzir diamante foi a General Electric. O avanço ocorreu na década de 1960, quando foi descoberta que a presença de hidrogênio atômico durante um processo de deposição, aumenta probabilidade de formação do diamante e diminui a formação da fase grafite [8]. Subsequentemente, os Russos mostraram ser possível o crescimento de diamantes em substratos de não diamantes através da técnica CVD [9]. Em 1982, pesquisadores Japoneses uniram todos os conceitos sobre diamante e construíram o ‘reator de filamento quente’, que obteve uma boa qualidade dos filmes de diamantes em substratos que a base não fosse de diamante. Estas séries de descobrimentos estimularam uma grande rede de interesse em

diamantes CVD, em ambos os segmentos, acadêmico e industrial, que continua nos dias de hoje. O processo CVD oferece uma oportunidade de se explorar muitas propriedades físicas desejáveis dos diamantes. A possibilidade de se cobrir grandes áreas, com filmes de diamante, sobre uma variedade de substratos, apresenta um potencial de aplicação muito vasto nas mais diversas áreas. Veja na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Aplicações de filmes de diamantes sintéticos

| Áreas de Aplicações | Exemplos de Aplicações |
|----------------------------------|---|
| Ferramentas de corte/friso | Brocas helicoidais Facas industriais Ferramentas para perfuração de petróleo lâminas bisturis cirúrgicos serras |
| Peças de desgaste | rolamentos Bicos de revestimento de jato extrusão revestimento de disco de computador peças de motor rolamentos de esferas |
| Revestimento acústico | diafragma de alto falantes |
| Proteção contra difusão/corrosão | cadinhos barreiras de íons revestimentos de fibras vasos de reação |
| Revestimento óptico | proteção contra laser fibra óptica janelas para Raios X anti-reflexo |
| dispositivos fotônicos | detectores de radiação switches |
| Gerenciamento térmico | diodo dissipador de calor dissipador de calor de placas PC impressoras térmicas |

Continua

Tabela 2.1 - Conclusão

| | |
|-----------------------------|--|
| Dispositivos semicondutores | Transistores de alta potência microondas de alta potência elementos voltaicos resistores capacitores transistores para efeito de campo sensores UV circuitos integrados |
|-----------------------------|--|

A técnica de deposição química na fase vapor é um processo químico usado para produzir materiais sólidos com alta pureza e alto desempenho. O processo é frequentemente utilizado na indústria de semicondutores para a produção de filmes finos. O processo CVD é amplamente utilizado para depósito de materiais de várias formas, incluindo: mono cristalino, policristalino, amorfos e epitaxiais. Estes materiais incluem: silício, fibra de carbono, nanofibras de carbono, fibras, nanotubos de carbono, SiO₂, silício-germânio, tungstênio, etc. O processo também está sendo amplamente usado para produzir filmes de diamantes sintéticos.

A técnica CVD consiste em uma formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor. O processo de CVD é atomístico por natureza, onde as espécies depositadas são átomos ou moléculas ou a combinação desses.

A reação de CVD é extremamente complexa e envolve uma série de reações na fase vapor e reações de superfície. A fluidodinâmica do processo é bastante complexa devido à fase vapor, e além do mais sofre muitas variações de temperatura e pressão até as reações de deposição acontecerem efetivamente. Como é um processo dinâmico, as reações começam a acontecer ainda na fase vapor, com os precursores reagindo entre si ocasionando uma precipitação da fase vapor. Como resultado, a cinética da reação sofre o efeito de muitos fatores, tais como: velocidade do gás de

arraste, temperaturas do gás e da superfície do substrato, concentração do precursor na fase gasosa, cinética das reações de superfície, fenômenos de transporte de massa e a pressão do sistema.

A reação de CVD acontece segundo a seguinte sequência de eventos: – Evaporação e transporte dos precursores na região do gás de arraste do reator; – Os reagentes (precursor), na fase gasosa, entram no reator como um fluxo forçado de um gás; – Difusão dos gases através da zona de reação, produzindo intermediários reativos e co-produtos gasosos; – Gases entram em contato com a superfície do substrato; – Acontecem as reações de deposição na superfície do substrato com crescimento de sítios ou ilhas de átomos após a nucleação, levando a formação de um filme; – Os co-produtos gasosos da reação são dessorvidos e saem da zona de reação da superfície, através da camada limite.

Atualmente, este método de crescimento de filmes de diamantes é muito utilizado permitindo o crescimento de filmes de diamante em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos. Por ser uma técnica economicamente viável e utilizar reatores de construção e manuseio simplificado é uma técnica muito difundida.

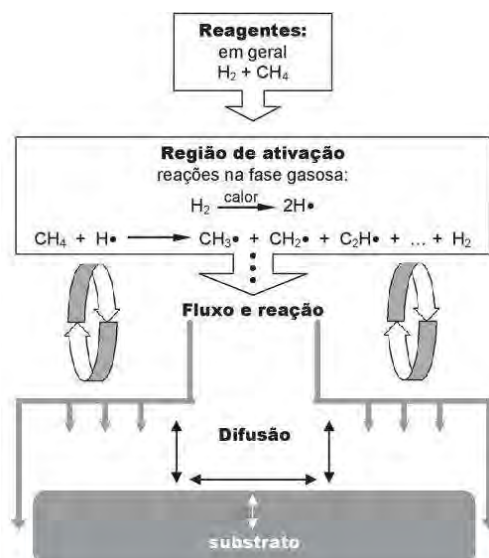


Figura 2.2 – Esquema Geral do processo de deposição de filmes de diamante a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD.

Fonte: [35]

Os processos químicos e físicos complexos envolvidos durante uma deposição por CVD do diamante compreendem várias características diferentes, mas inter-relacionadas. Os processos gasosos ocorrem primeiro, dentro da câmara, antes de se difundirem em direção à superfície do substrato. Eles passam através de uma região de ativação, a qual proporciona energia para as espécies gasosas. Essa ativação causa a quebra das moléculas em radicais reativos e átomos, cria íons e elétrons e aquece o gás até uma temperatura de aproximadamente 2200 K. Tais radicais continuam a se misturar e sofrem um conjunto complexo de reações químicas até que eles se choquem com a superfície do substrato. Neste ponto, as espécies podem, acumular-se em uma camada concentrada e reagir com a superfície, se dissolver voltando para a fase de gás ou difundir ao redor da superfície até uma reação apropriada ocorrer. Quando uma reação ocorre, uma possível consequência, se todas as condições forem convenientes, é a formação do diamante. Algumas das desvantagens deste método estão na sensibilidade à oxidação ou formação de gases corrosivos, os quais limitam a variedade de misturas de gás as quais

podem ser empregadas. É, também, muito difícil evitar a contaminação do filme de diamante com o material do filamento.

2.2 Filmes de diamantes e propriedades de transportes

A possibilidade da obtenção de dispositivos semicondutores tendo o diamante como base (Tabela 2.1), começou a ser estudada após a conclusão de que é possível dopar o diamante em seu processo de crescimento. Esse método permite a inserção de elementos químicos na estrutura, fazendo com que o diamante tenha uma mudança nas suas propriedades de transporte. A adição controlada de átomos dopantes é necessária para a fabricação de dispositivos semicondutores. A contribuição relativa à presença de portadores extrínsecos (será detalhado posteriormente), fornecidos pela dopagem para a resistividade/condutividade do material, é a possibilidade de controle das propriedades de transporte apenas pelo controle da densidade de dopantes usada. Assim, a condução de corrente e os processos relativos a este processo 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 sítio atômico particular, o potencial da rede cristalina é substituído pelo potencial da impureza. A cada impureza incorporada se associa um nível eletrônico localizado no GAP de energia e próximo ao limite de 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 hidrogênio [10] [11].

Os filmes de diamantes aqui estudados 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 descrição da

condução de corrente não pode ser aplicada ao diamante dopado com boro, já que este comportamento termicamente ativado deverá acontecer em temperaturas muito altas ($\sim 1000^\circ\text{C}$). 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 diamantes, 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 impurezas adjacentes, da largura da banda de impureza e do raio de Bohr da impureza, a_B (para o Boro no estado fundamental $a_B = 0,35\text{nm}$, quando calculado levando-se em conta o modelo hidrogênio iônico). Neste caso específico do Boro, o 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/ cm^3), o que está por sua vez, relacionado ao aumento da energia dos estados localizados nos centros de impureza [12]. Assim, para certos intervalos de temperaturas, 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 conhecidos como NNH - *Nearest Neighbor Hopping*. Este processo relaciona-se basicamente a uma ativação térmica como a expressa na Equação 2.1, 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*.

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.1)$$

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 considerando altas concentrações de impurezas. Figura 2.3.

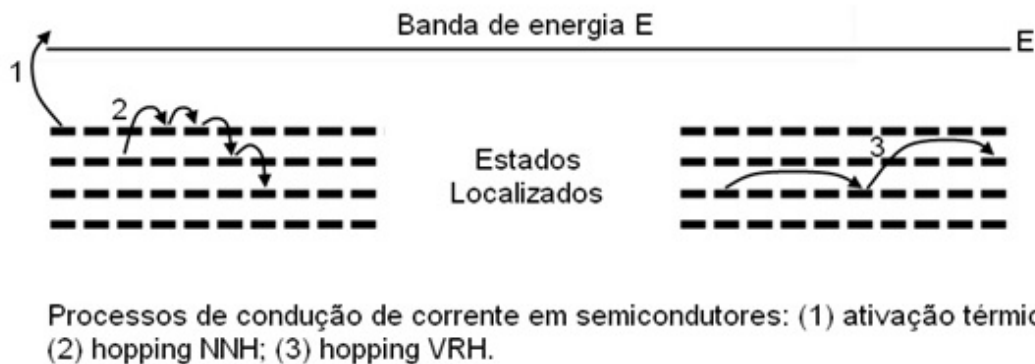


Figura 2.3 – Transporte de corrente em semicondutores por ativação térmica; hopping NNH e hopping VRH

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

2.3 Mecanismos de transporte no diamante – *hopping*

O Elétron, do ponto de vista quântico, pode manifestar o comportamento tanto de partícula como de onda. Comportando-se como uma onda, podemos atribuir ao elétron uma probabilidade de reflexão e uma probabilidade de transmissão: que o elétron seja refletido ou transmitido pela barreira de potencial. A probabilidade de transmissão é extremamente sensível à amplitude do potencial e à largura da barreira. Assim, comportando-se como onda, mesmo sem conter energia suficiente para atravessar a barreira, o elétron atravessa por “tunelamento”, ou seja, 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. Esta é a chamada condução via *hopping*, sendo que para que aconteça esse tipo de condução neste material, uma banda de impurezas deve ser inserida nos estados localizados que não estão conectados no espaço real, embora estejam praticamente no mesmo nível de energia no espaço dos momenta.

A Figura 2.3 mostra alguns mecanismos importantes de condução de corrente. O primeiro processo de condução (1) caracteriza um processo de condução termicamente ativado entre as bandas de energia, com descrito pela Equação 2.1, 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 se tem o máximo da densidade de distribuição de estados vazios [13]. Em poucas palavras, o processo NNH é um tipo de ativação térmica com energia característica relacionada à interação coulombiana entre os portadores em sítios diferentes. Quando a desordem estrutural e eletrônica não é muito forte para causar localização expressiva dos portadores [14] [15], o mecanismo de transporte predominante é o mecanismo VRH. Para determinar a condutividade neste caso, assumimos que a função de onda que descreve o portador pode ser escrita como na Equação 2.2:

$$\psi = \exp(-\alpha r) \quad (2.2)$$

onde α^{-1} é o comprimento de localização associado. A densidade de corrente deve levar em conta a energia e a distância entre sítios e pode ser determinada como a Equação 2.3

$$J \sim 2ek_B T N(E_F) R v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{eFR}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

sendo $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi, R o espaçamento médio entre estados, v_{ph} a velocidade efetiva de transporte, Δ é 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 a Equação 2.4.

$$\sigma = \frac{J}{F} \sim 2e^2 R^2 v_{ph} N(E_F) \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

Como já mencionado, a 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 [4]. Dessa forma, pode-se estimar o espaçamento entre os níveis de energia utilizando a definição de densidade de estados, isto é dado pela Equação 2.5.

$$\Delta E \approx \frac{3}{4\pi N(E_F) R^3} \quad (2.5)$$

Assim, quanto mais longe o elétron salta, menor será a barreira de ativação que será necessário vencer. Por outro lado, um salto a uma distância R envolveria o overlap de uma função de onda que decresce com $\exp(-2\alpha R)$. Portanto, deve haver uma distância ótima para que o termo da Equação 2.6 seja máximo.

$$\exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Maximizando a Equação 2.6 pode-se obter a distância máxima, expressa como na Equação 2.7.

$$R_{max} = \left(\frac{9}{8\pi N(E_F)\alpha k_B T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.7)$$

e assim, a resistividade será dada pela Equação 2.8.

$$\rho(T) = [\sigma(T)]^{-1} = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.8)$$

onde T é a temperatura e $T_0 = 16\alpha^3/k_B N(E_F)$ é uma constante. Dada à forma peculiar da Equação 2.8, é relativamente fácil identificar o processo VRH através de experimentos nos quais a resistividade é medida como função da temperatura, sendo que, o seu comportamento é constante para uma determinada faixa de 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.

2.4 Resistividade

Resistividade elétrica (também conhecida como resistência elétrica específica) é a medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica a ele aplicada. Quanto mais baixa for a resistividade, mais facilmente o material permite uma passagem de corrente elétrica. A unidade no SI é ohm metro

(Ωm). A resistência elétrica R de um dispositivo está relacionada com a resistividade ρ de um material pela Equação 2.9.

$$R = \rho \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2.9)$$

onde:

ρ - Resistividade Elétrica (Ωm)

R - Resistência Elétrica (Ω)

l - Comprimento (m)

A - Área da seção transversal (m^2)

É importante salientar que esta relação não é geral e vale apenas para materiais uniformes e isotrópicos com seções transversais também uniformes. A resistividade elétrica também pode ser definida pela Equação 2.10.

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (2.10)$$

sendo:

E - A magnitude do campo elétrico (V/m)

J - A magnitude da densidade da corrente (A/m^2)

Uma vez que a resistência específica é dependente da temperatura, é geralmente apresentado a 20°C . No caso dos metais, a resistência específica aumenta com o aumento da temperatura. Já nos semicondutores, diminui com o aumento da temperatura.

2.5 Condutividade

Condutividade Elétrica é usada para especificar o caráter elétrico do material. Ela é simplesmente o recíproco da resistividade, ou seja, inversamente

proporcionais e é indicativa da facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. A condutividade é dada pela Equação 2.11.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.11)$$

Os semicondutores de forma geral, possuem condutividade entre 10^{-6} e 10^4 , que no Sistema Internacional de Unidades é dado pela relação de siemens por metro ($S.m^{-1}$).

2.6 Física e Propriedades de Semicondutores

2.6.1 Elétrons em um átomo isolado

A energia de um elétron livre no espaço (vácuo) corresponde somente a sua energia cinética. Como a velocidade do elétron pode ter qualquer valor entre zero e infinito, não há qualquer condição que restrinja o valor da energia. A equação de Schroedinger mostra que elétrons cujo movimento é confinado a uma região limitada do espaço só podem ocupar estados de energia discreta, ou seja, têm energia quantizada. A energia do elétron no átomo de hidrogênio também é quantizada. No modelo de Bohr, cada nível discreto de energia corresponde a uma circunferência em volta do núcleo. No caso do átomo de hidrogênio, a energia é dada pela Equação 2.12.

$$E_n = \frac{mq^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2n^2} \quad (2.12)$$

O nível zero para a energia é definido por um elétron livre no espaço em repouso (velocidade zero). Substituindo as constantes, podemos determinar a energia em eV, como na Equação 2.13.

$$E_n = \frac{-13,6eV}{n^2} \quad (2.13)$$

A unidade eV corresponde à energia de um elétron com potencial elétrico de 1 Volt. A unidade eV é mais apropriada para o mundo atômico que a unidade convencional da energia, o Joule. A relação entre as unidades é mostrada na Equação 2.14.

$$eV = 1,602 \times 10^{-19} J \quad (2.14)$$

Num átomo com muitos elétrons, os vários elétrons são distribuídos nos níveis de menor energia possível, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Como o elétron é dotado de spin, cada nível de energia comporta dois elétrons com spins opostos. Os níveis de energia dos elétrons tem um comportamento diferente quando aproximamos um grande número de átomos para um cristal. Este problema quântico é muito mais complexo do que em um átomo isolado, pois os elétrons de cada átomo estão sujeitos à interação com os átomos vizinhos. Uma explicação do que ocorre é a seguinte: Ao trazermos um átomo isolado para próximo de outro, os níveis de energia de cada um são perturbados levemente pela presença de vizinho porque eles não podem manter níveis de energia iguais por causa do Princípio de Pauli. Se aproximarmos um grande número de átomos, teremos um grande número de níveis de energia próximos uns dos outros, formando uma banda de energia quase contínua.

2.6.2 Semicondutores

Num cristal com elétrons, o estado fundamental ($T = 0K$) é obtido preenchendo os níveis de menos energia de modo a ter somente um elétron em cada estado. Logo, em um cristal a $T=0K$, há várias bandas cheias com elétrons, sendo a última necessariamente cheia por completo ou pela metade. As

propriedades de condução do cristal dependem fundamentalmente do fato da última banda estar cheia ou não.

Os isolantes, isto é, materiais que não conduzem corrente elétrica, são materiais que têm a última banda completamente cheia. Não pode ter fluxo de elétrons nesta banda. Os materiais condutores, também chamados metais, são os que têm a última banda semicheia. Em um material isolante, somente na temperatura $T = 0K$ a última banda, chamada banda de valência está completamente cheia. Quando a temperatura é maior que zero, elétrons da banda de valência podem ganhar energia suficiente para atingirem a banda seguinte, chamada banda de condução, que estava vazia a $T = 0K$. A passagem de elétrons para a banda de condução deixa na banda de valência em um estado que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamado lacunas ou buracos. A condutividade do material depende do número de elétrons que passam para a banda de condução. Este número é tanto maior quanto maior for a temperatura e quanto menor for a energia que separa as duas bandas. Esta energia é representada por E_g , onde o índice g vem da palavra GAP, que significa intervalo, em inglês. Os materiais que são isoladores a $T = 0K$, mas que têm E_g relativamente pequeno, da ordem de 1eV ou menos, à temperatura ambiente têm condutividade e por isso são chamados semicondutores.

Existem dois tipos de semicondutores, os intrínsecos e os extrínsecos. Um semicondutor intrínseco é definido pelo fato que a sua condutividade vem dele próprio. Por exemplo, se falamos de silício intrínseco, as cargas livres capazes de conduzir corrente elétrica são exclusivamente de átomos de silício. Assim sendo, um semicondutor intrínseco é muito puro e praticamente não contém impurezas. No semicondutor extrínseco as cargas livres podem vir também de átomos não desejados, as chamadas impurezas. Estas impurezas, sempre em pequena concentração, introduzem seus próprios níveis de energia dentro do diagrama de faixas de energia do semicondutor. Para que um átomo de impureza possa alterar a concentração de cargas livres, um de seus níveis de

energia deve se situar dentro da zona proibida do semiconductor. Existem duas possibilidades para isso. Semiconductor tipo *n*, onde a primeira possibilidade existe com a introdução de um novo nível de energia doador (E_d) perto do nível de energia condutor (E_c). O nível E_d deve ser repleto de elétrons. A impureza que possui tal nível se chama impureza doadora. Se o nível E_d fica perto do nível E_c , é necessária pouca energia para que um elétron passe do nível E_d para o nível E_c . À temperatura normal quase todos os elétrons do nível E_d passam para o nível E_c e a concentração dos elétrons livres aumenta sensivelmente. Figura 2.4.

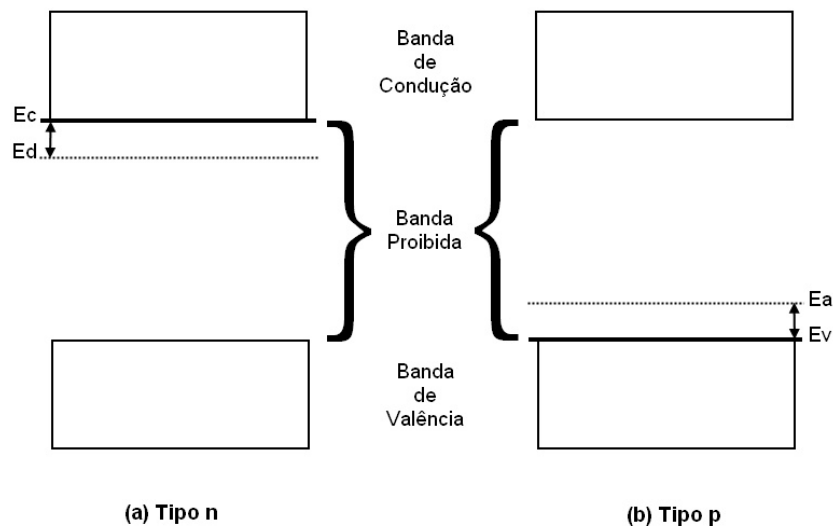


Figura 2.4 – Níveis de Energia para (a) Tipo *n*, (b) Tipo *p*

Semiconductor tipo *p* é a segunda possibilidade de criar mais portadores de cargas livres e consiste na introdução de um novo nível de energia aceitador (E_a) perto do nível de energia de valência (E_v). Para que as impurezas tenham o efeito desejado, o nível E_a deve ser vazio para poder aceitar elétrons. Estas impurezas se chamam aceitadores. Pela pequena distância entre E_v e E_a , muitos elétrons podem sair da faixa de valência e atingir o nível E_a , aumentando assim a concentração de lacunas (cargas positivas) na banda de valência. Tanto os elétrons na banda de condução quanto as lacunas na banda

de valência podem se mover - eles estão livres. Existem alguns cálculos para a concentração de elétrons livres (n) e para a concentração de lacunas livres. Para isso, introduzimos a função de distribuição de Fermi-Dirac que descreve a probabilidade que um elétron possa ter um determinado valor de energia E . Equação 2.15.

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad (2.15)$$

onde:

E_f - energia de Fermi

k - constante de Boltzmann

T - temperatura absoluta

Ao analisar a função observamos que para valores elevados de energia a probabilidade é muito pequena enquanto a probabilidade para valores baixos de energia passa a se aproximar a 1. A probabilidade que um elétron tenha a energia $E = E_f$ é exatamente 1=2. A temperatura determina a inclinação do gráfico da função no ponto E existe neste caso elétrons com energia maior que E_f . Além da distribuição de Fermi-Dirac, a concentração de elétrons depende também das faixas de energia do cristal do semiconductor. Dentro da faixa de condução, a densidade dos níveis de energia $N(E)$ varia aproximadamente conforme a função na Equação 2.16:

$$N(E) = M_c \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_c}}{\hbar^3} m_e^{3/2} \quad (2.16)$$

onde:

M_c – constante de valor inteira dependente do tipo do cristal m_e - massa efetiva de um elétron.

Para obter a concentração de elétrons, é necessária a combinação da probabilidade de um elétron ter uma determinada energia com a densidade de

níveis de energia, isto é, a densidade de lugares disponíveis para elétrons, dada pela Equação 2.17.

$$n(E) = F(E).N(E) \quad (2.17)$$

Para obter a concentração de elétrons em toda a banda de condução é necessário calcular o integral:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} F(E).N(E)dE \quad (2.18)$$

Quando $E_c - E_f \gg kT$, o integral pode ser aproximado por:

$$n = N_c \exp \frac{E_f - E_c}{kT} \quad (2.19)$$

Onde:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} M_c \quad (2.20)$$

Da mesma maneira é possível determinar a concentração de lacunas:

$$p = N_v \exp \frac{E_v - E_f}{kT} \quad (2.21)$$

Multiplicando as Equações 2.19 e 2.21 obtemos 2.22

$$np = N_c N_v \exp \frac{-E_g}{kT} \quad (2.22)$$

Como E_g é uma constante, percebemos que o produto das concentrações de elétrons e lacunas livres à temperatura fixa é sempre constante.

2.6.3 Resistividades em Semicondutores

A resistividade ρ de um semicondutor é importante para a matéria-prima, bem como para dispositivos semicondutores. A resistividade é importante para dispositivos porque contribui para a resistência série do dispositivo, capacitância, limiar de tensão, a degradação de portadores quentes de Dispositivos MOS, funcionalidade de circuitos CMOS, e outros parâmetros. A resistividade em camadas é geralmente modificada localmente durante o processamento do dispositivo, difusão e implantação de íons, por exemplo. A resistividade depende do elétron livre n , densidade de lacuna p , e da mobilidade de elétrons μ_n e lacunas μ_p de acordo com a relação:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (2.23)$$

ρ pode ser calculado através de medidas de mobilidade e densidades de portadores. Para materiais extrínsecos a densidade de portador majoritário é muito maior que a densidade de portador minoritário. A densidade de portadores e a mobilidade não são geralmente conhecidas, no entanto. Por isso devem-se procurar alternativas técnicas de medição, através de técnicas de contatos temporários e contatos permanentes. Medidas de efeito Hall têm sido amplamente usadas como técnica de caracterização de materiais semicondutores porque se pode obter a resistividade, a densidade, o tipo de portadores e a mobilidade.

2.7 Medidas de resistividade em filmes finos

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 resistência elétrica altas devido à presença de muitas resistências parasitas que podem mascarar o sinal real da amostra. Quando a amostra tem uma resistência elevada à contribuição das resistências parasitas pode ser desprezada [16]. Da física básica [17] sabemos que:

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (2.24)$$

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 Equação 2.24. 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 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 (Figura 2.5), enquanto que é medida a voltagem (V_{BC}) entre os mais internos.

onde:

I – corrente aplicada

V – tensão medida

d – espessura da amostra

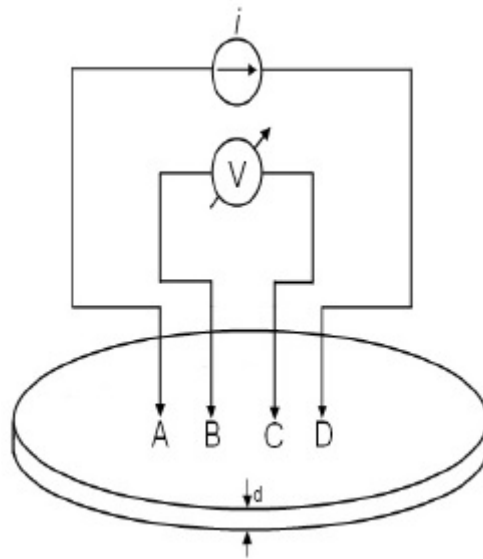


Figura 2.5 – Esquema experimental para as medidas de resistividade usando o método de quatro pontas.

Nesta configuração, se a separação das quatro pontas for s_0 a resistividade é dada por:

$$\rho = 2\pi s_0 \frac{V_{BC}}{I_{AD}} \quad (2.25)$$

A resistividade também pode ser determinada através da expressão 2.26

$$\rho = 4,532 \frac{TV}{I} \quad (2.26)$$

onde:

T – espessura do filme de diamante

V – tensão

I – corrente

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 posteriormente no tópico "Efeito Hall".

2.8 Portadores em filmes de diamantes

A concentração de portadores livres (elétrons ou lacunas) na estrutura do material depende da dopagem e da faixa de temperatura analisada. 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 mecanismos 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 semiconductor. 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).

2.9 Efeito Hall

O físico norte americano Edwin Herbert Hall descobriu o Efeito Hall em 1879 na Universidade de Johns Hopkins, quando em sua graduação investigou a natureza da força que age sobre um condutor que transporta uma corrente em um campo magnético. Hall descobriu que um campo magnético aplicado a um material condutor perpendicularmente a direção do fluxo de corrente, produz um campo elétrico perpendicular ao campo magnético e ao fluxo de corrente.

Considerando, como exemplo, uma barra na forma retangular orientada com seu maior comprimento em relação ao eixo x, como mostra a Figura 2.6 abaixo:

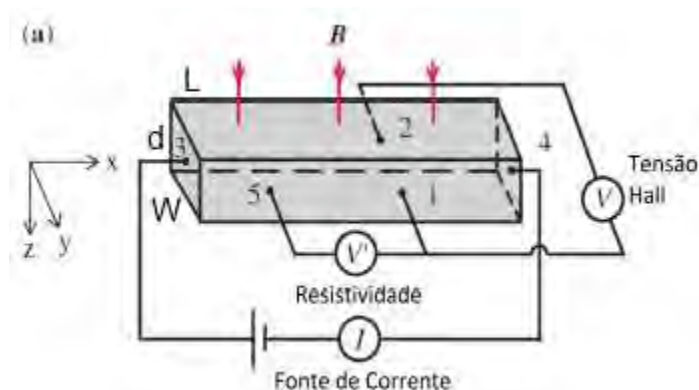


Figura 2.6 – Ilustração esquemática do efeito hall

Uma corrente elétrica \$F\$ é aplicada ao longo do eixo \$x\$ enquanto um campo magnético é aplicado ao longo do eixo \$z\$. De acordo com a Lei de Lorentz [18], os elétrons que estão fluindo no sentido do eixo \$x\$ sofrem uma força no sentido \$y\$ por causa do campo magnético. O resultado desta interação é uma corrente elétrica na direção \$y\$, mesmo não tendo um campo elétrico aplicado neste sentido. Uma configuração típica experimental envolve uma corrente elétrica em um circuito fechado na direção \$x\$ enquanto deixa um circuito aberto na direção \$y\$, como mostra a Figura 2.6. Como resultado deste circuito aberto, a densidade de corrente \$j_y\$ deve ser zero. Um campo elétrico \$F_y\$ é induzido pela presença de um campo magnético \$B\$, no sentido de \$z\$. O campo magnético faz com que cargas se desviem na direção de \$y\$. Como resultado, cargas acumulam na superfície da amostra perpendicular ao eixo \$y\$ criando assim um campo elétrico \$F_y\$, que anula o efeito da força de Lorentz. Sob o estado estacionário \$j_y = 0\$, o campo induzido \$F_y\$ é igual a:

$$F_y = -\omega_c \tau j_x / \sigma_0 \quad (2.27)$$

enquanto a corrente elétrica medida na direção \$x\$ é dada por:

$$j_x = \sigma_0 F_x \quad (2.28)$$

O valor medido neste experimento é o F_y , enquanto os parâmetros externos controlados são os j_x e B . Assim se define o coeficiente Hall R_H :

$$R_H = F_y / (j_x B_z) \quad (2.29)$$

Combinando as equações 2.28 e 2.29 temos:

$$R_H = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0 B_z} = -\frac{1}{nec} \quad (2.30)$$

Como se pode observar o sinal de R_H depende do sinal da carga. Enquanto o coeficiente Hall da Equação 2.30 é negativo (assumindo que as cargas são elétrons), ele pode ser facilmente mostrado que R_H se torna positivo para lacunas. O Efeito Hall pode ser uma técnica importante para a determinação de densidade e sinal dos portadores de cargas na amostra. Esta técnica não se limita somente a semicondutores, mas também é amplamente aplicada a estudos de metais. Em amostras de semicondutores compensados, onde elétrons e lacunas estão presentes, R_H pode ser mostrado como:

$$R_H = \frac{N_p - b^2 N_n}{e(bN_n + N_p)^2} (SI) \quad (2.31)$$

onde N_n e N_p são as concentrações das cargas negativas e positivas respectivamente, e b são as taxas de mobilidade: μ_n/μ_p .

2.10 Coeficientes hall para filmes finos (método de Van der Pauw)

Uma limitação da medida de efeito Hall citado anteriormente é a necessidade de que a amostra seja na forma de barra retangular. Para filmes finos onde normalmente não se dispõe desta forma, uma extensão da técnica Hall foi desenvolvida por Van der Pauw [19]. Duas geometrias comuns para medidas pelo método Van der Pauw são mostradas na Figura 2.7:

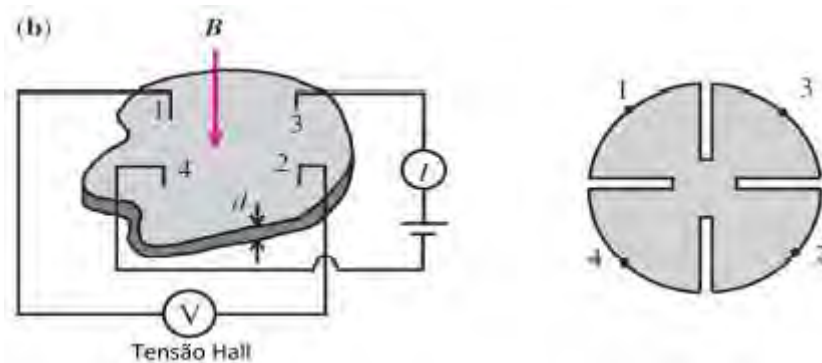


Figura 2.7 – Ilustração esquemática do efeito Hall pelo método de Van der Pauw

Este método é particularmente conveniente para amostras de forma irregular. A corrente é inserida através dos contatos 3 e 4, enquanto a tensão Hall é medida nos contatos 1 e 2. O "Trevo" na forma da Figura 2.7 tem a vantagem de manter o fluxo de corrente distante dos contatos de tensão Hall. Para minimizar os erros das medidas de tensão Hall devido ao fato do fluxo de corrente não poder ser perpendicular a linha que une os contatos 1 e 2, um normalmente mede a tensão ambos com campo magnético $V_{12}(\pm B)$ e sem o campo $V_{12}(0)$. Van der Pauw mostrou que o coeficiente Hall é dado por:

$$R_H = \frac{[V_{12}(B) - V_{12}(0)]d}{I_{34}B} = \frac{[V_{12}(B) - V_{12}(-B)]d}{2I_{34}B} \quad (2.32)$$

onde d é a espessura do filme, B é o campo magnético e I_{34} é a corrente que flui entre os contatos 3 e 4 na amostra. A resistividade ρ também pode ser medida através do método Van der Pauw. Neste caso, dois contatos adjacentes tais como 2 e 3 I_{23} são usados para contatos de corrente, enquanto os outros dois contatos são usados para medir a queda de tensão (V_{41}). A resistência resultante é definida como $R_{41,23}$

$$R_{41,23} = |V_{41}|/I_{23} \quad (2.33)$$

Outra medida é então feita em que a corrente é enviada através dos contatos 1 e 3 e a tensão é medida nos contatos 2 e 4. Por meio da resistência resultante $R_{24,13}$, junto com $R_{41,23}$, ρ podem ser obtidos pela expressão

$$\rho = \frac{\pi d(R_{24,13} + R_{41,23})f}{2 \ln 2} \quad (2.34)$$

onde f é o fator que depende da relação de: $R_{24,13}=R_{41,23}$, f é igual a 1 quando esta relação é exatamente 1. Quando essa relação é igual a 10, f diminui para 0.7. Normalmente, um valor grande para essa relação é indesejável e sugere que tanto os contatos são ruins ou que amostra não foi homogênea dopada.

Para calcularmos a densidade de portadores, podemos nos basear através da física [20], onde temos o comprimento L , a largura W e a espessura d , e realizando a inserção de um campo magnético perpendicular a corrente elétrica inserida na amostra tem um constante Hall dado por:

$$R_H = \frac{tV_H}{BI} \quad (2.35)$$

Onde t é a espessura da amostra, V_H é a Voltagem Hall, B é o campo magnético e I é a corrente elétrica. A espessura é bem definida nos filmes uniformemente dopados. Para materiais extrínsecos tipo p , reduz-se para:

$$R_H = \frac{r}{qp} \quad (2.36)$$

Onde q é a carga do elétron e p é a densidade de portadores tendo conhecimento do coeficiente Hall, leva-se a determinação de tipos de portadores assim como a densidade de portadores. Relacionando as Equações 2.35 e 2.36 e assumindo que r possui um valor unitário (geralmente esta determinação introduz um erro inferior a 30%) [21], tem-se a Equação 2.37:

$$V_H = \frac{BI}{tqp} \quad (2.37)$$

Por meio da Equação 2.37, podemos determinar a densidade de portadores através da tensão Hall e os outros coeficientes.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Deposição de filmes de diamantes

O substrato utilizado para realização deste trabalho foi o Silício (Si) com a orientação (100) tipo *p*. O processo para a obtenção dos filmes de diamantes dopados com boro foi separado em duas etapas. Na primeira etapa, o Si com dimensões de 1x1 cm foram limpos através de um processo químico que consiste em remover as impurezas contidas na superfície do Si. Após a limpeza, os substratos foram preparados para a deposição do filme de diamante micro cristalinos por sementeira com pó de diamante (com granulometria de 0,25 μ m) suspenso em hexano, por um tempo de uma hora. Os filmes de diamantes foram depositados utilizando a técnica CVD em um reator de filamento quente, ilustrado na Figura 3.1.

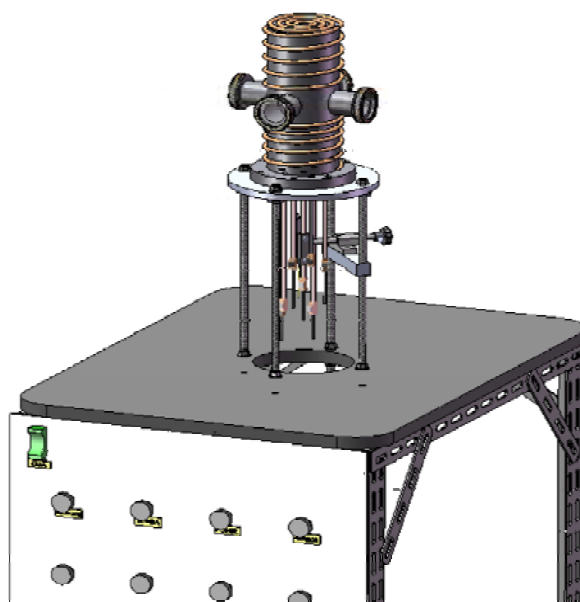


Figura 3.1 – Ilustração do Reator de filamento quente.

Fonte: [35].

Para a deposição, foi utilizado o método de crescimento CVD por filamento quente (HFCVD), que consiste de uma câmara de vácuo bombeada continuamente através de uma bomba de vácuo, enquanto os gases são medidos em taxas controladas, sendo que neste trabalho foi utilizada uma mistura gasosa constituída de 98% de H₂ e 2% de CH₄, em um fluxo total de 100sccm (centímetro cúbico por minuto - "standard centimeter cubic minute").

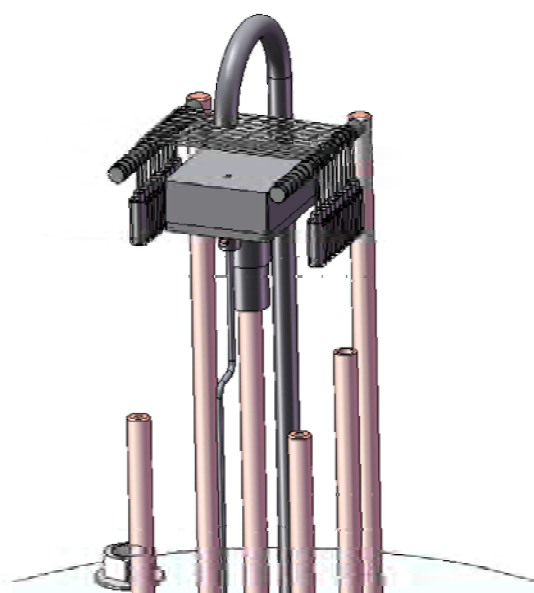


Figura 3.2 – Ilustração da parte interna do Reator de filamento quente.

Fonte: [35]

A temperatura e a pressão foram mantidas em 750°C e 40 Torr, respectivamente. O filamento utilizado (tungstênio) é feito de um metal que é capaz de resistir às condições internas do reator e sofrer poucas reações com o processo de gás. O tungstênio é frequentemente utilizado, embora ele reaja com os gases contendo carbono e carbonize para formar o metal carbetto. A distância entre os filamentos e o substrato foi de 5 mm, e o tempo de deposição de 6 horas. Na segunda etapa, foi realizada uma nova deposição com a proporção dos gases em 198% de H₂ e 2% de CH₄, em um fluxo total de 200sccm. Uma temperatura de 700°C e uma pressão de 40 Torr. A distância

entre os filamentos e o substrato foi igualmente de 5 mm, com o tempo de deposição de 6 horas. Nesta segunda etapa foi realizada a dopagem dos filmes de diamantes. Para esta dopagem, surgiu à necessidade de uma linha adicional de H₂ passando em um borbulhador contendo óxido bórico (B₂O₃) dissolvido em metanol (CH₃OH), o qual era arrastado até a entrada dos gases no reator. Para o arraste do boro contido no borbulhador o controle de alguns parâmetros foram essenciais, já que exercem uma influência direta nos arraste, como por exemplo, a pressão do H₂, o fluxo do composto (H₂ + B₂O₃ + CH₃OH) e a temperatura. A temperatura do borbulhador é um dos parâmetros mais importantes, pois está diretamente ligada à pressão de vapor do metanol. O fluxo do composto para dentro do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido a 110sccm, a pressão do H₂ no borbulhador foi mantida a 750 Torr e a temperatura em 30°C.

A dopagem com boro citada acima, foi realizada com a adição de B₂O₃ ao CH₃OH dentro do borbulhador. Quando o B₂O₃ é dissolvido em CH₃OH, o trimetilborato (CH₃O)₃B é produzido, sendo provavelmente, a substância contendo boro adicionado à fase gasosa de crescimento. Esta dopagem foi realizada na segunda etapa do processo de crescimento do filme de diamante. Foram preparadas diversas soluções de diferentes concentrações de B₂O₃ dissolvido em metanol, que foram: 500, 1.000, 2.000, 3.000, 5.000, 10.000, 15.000 e 30.000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol. As massas de B₂O₃ utilizadas na preparação destas soluções em um volume fixo de 100 ml de metanol seguiram as variações de acordo com a Tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3.1 – Concentrações de B₂O₃ dissolvido em metanol

| ppm | Massa de B ₂ O ₃ |
|-------|--|
| 500 | 0,0862 g |
| 1000 | 0,1724 g |
| 2000 | 0,3448 g |
| 3000 | 0,5172 g |
| 5000 | 0,8620 g |
| 10000 | 1,724 g |
| 15000 | 2,586 g |
| 30000 | 5,172 g |

É importante ressaltar que para todos os experimentos os parâmetros foram mantidos, inclusive a mistura gasosa padrão. Apenas a concentração de B₂O₃ no metanol foi variada.

3.2 Técnicas utilizadas para as caracterizações dos filmes de Diamante Dopado com Boro

Para o estudo das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes foram utilizadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Espalhamento Raman. Essas técnicas foram importantes para o estudo do crescimento dos filmes DDB, pois foi possível analisar as características morfológicas, bem como a qualidade dos mesmos. Abaixo segue uma breve descrição das técnicas utilizadas.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises MEV foram realizadas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. A principal função do MEV é produzir uma imagem tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com feixe de elétrons. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise de seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar a morfologia do substrato e da interface [22]. A forma e o tamanho dos grãos na superfície de uma amostra podem ser visualizados com resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio ótico.

3.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

A qualidade do filme e o estudo dos diferentes níveis de dopagem foram observados através da técnica de espectroscopia de espalhamento Raman (Raman Scattering Spectroscopy), registrados por um microscópio Renishaw 2000 trabalhando com um laser de argônio (514,5 nm), instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, com a possibilidade de identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas. Essa técnica de caracterização é muito usada para a identificação do diamante, do grafite e de outras fases presentes na amostra [23]. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula, num determinado estado inicial de energia. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, ou seja, a frequência da luz espalhada difere daquela que incidiu sobre a amostra. Essa técnica será muito importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes depositados, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino e também os diferentes níveis de dopagem alcançados.

3.5 Medidas elétricas – preparação inicial das amostras

As amostras foram limpas em uma solução sulfocrômica (1l de ácido sulfúrico + 30g de bicromato de potássio + 100 ml de água Deionizada). Processo para limpeza ocorre da seguinte maneira: é colocado 30 ml da solução em um becker e depois são colocadas as amostras. A solução é aquecida a 200°C e mantida a esta temperatura pelo tempo de uma hora. Após este tempo decorrido, é necessário uma solução para neutralizar a solução sulfocrômica. Um composto de Hidróxido de Amônio e Peróxido de Hidrogênio na proporção 1:1 é utilizado. Após retirar as amostras da solução sulfocrômica, são lavadas abundantemente com água deionizada antes de serem colocadas na solução neutralizadora. Com as amostras já na solução para neutralização, as mesmas são aquecidas a 200°C por quinze minutos. Decorrido este tempo, são lavadas novamente com água deionizada e secas com nitrogênio gasoso.

3.5.1 Preparação das amostras para Efeito Hall

As amostras foram preparadas de acordo com a configuração Van der Pauw (Figura 2.7), ou seja, um contato ôhmico em cada extremidade. Para a obtenção desses contatos foi necessário uma evaporação de um material que possuísse uma eletroafinidade maior que a sua função trabalho (Energia necessária para remover um elétron da amostra). O ouro (Au) é o material que melhor atende os requisitos. Para evitar que os contatos ôhmicos ficassem em contato com as laterais das amostras, foi realizado um processo manual que consiste em pintar com caneta retroprojeter as laterais, para que, após a evaporação fosse possível à remoção do ouro. As amostras foram protegidas com papel alumínio, deixando expostos somente os locais onde eram necessários para realização dos contatos ôhmicos, tendo esses, dimensões de 2 x 2 mm aproximadamente. Após a evaporação, foi removido o papel alumínio e, com acetona foi removida a tinta da caneta retroprojetera. A Figura 3.3 mostra o resultado final desta preparação.

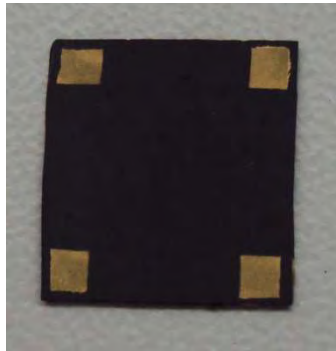


Figura 3.3 – Amostra preparada para medidas Hall

O processo para realização das medidas de efeito hall é baseada no método de Van Der Pauw. Uma corrente elétrica é inserida em dois pontos da amostra e a tensão é medida nos outros dois pontos. Simultaneamente um campo magnético inserido perpendicularmente a superfície da amostra. Um criostato utilizado para realizar as medidas com variação de temperatura (entre 10K a 300K). A Figura 3.4 mostra a estação experimental utilizada para as medidas Hall.

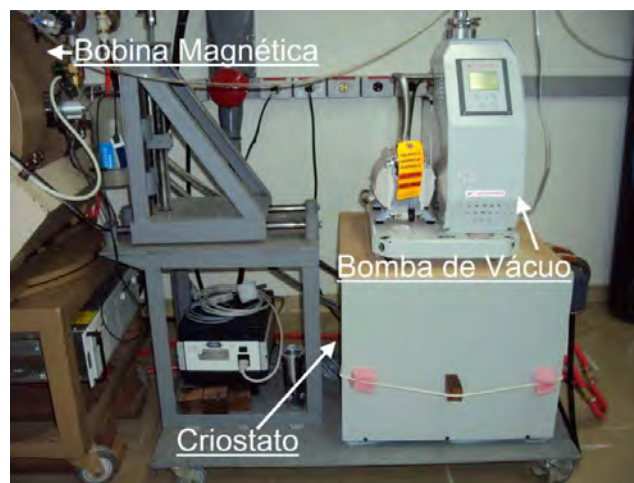


Figura 3.4 – Estação Experimental para realização de medidas Hall



Figura 3.5 – Visão superior da bobina magnética

3.5.2 Preparação das amostras para método de quatro pontas

Um processo de litografia individual foi necessário para a realização dos contatos ôhmicos para esse método. Foi colocado fotoresiste nas amostras e inseridas no equipamento Spinner (para distribuição homogênea do fotoresiste). Após este processo, as amostras foram colocadas sob uma máscara com orifícios milimetricamente espaçados e deixadas expostas por um tempo de 10 segundos a uma luz ultravioleta. Este processo tem a finalidade de permitir a remoção do fotoresiste onde à luz ultravioleta foi incidida. As amostras foram banhadas com um revelador por um tempo de dois minutos e depois limpas com água deionizada. Após a evaporação, as amostras ficaram completamente cobertas de ouro. As partes que ainda continham fotoresiste foram removidas da amostra, após a limpeza com acetona, ficando somente contatos pontuais pré-determinados pela máscara no processo anterior. A Figura 3.6 mostra a amostra preparada com este processo.

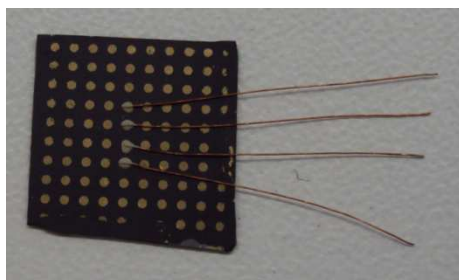


Figura 3.6 – Amostra preparada para medida de quatro pontas

Para os experimentos de resistividade e efeito Hall usamos o sistema mostrado na Figura 3.8. As diferenças entre os aparatos experimentais apresentados são pequenas: 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 13Hz). Por outro lado, pode ser necessário um magneto para a aplicação do campo B necessário às medidas de efeito Hall (detalhe na Figura 3.8). Em ambos os aparatos fez-se necessário o uso de resistores acoplados em série com a amostra a ser estudada, mas a função destes nos experimentos de admitância e transporte é bem distinta. Para as medidas de admitância, o resistor tem a função de medir a corrente fluindo no circuito e através dela, determinam-se as componentes em fase em quadratura; nas medidas de transporte, sua função é fixar a corrente que flui pelo circuito uma vez que a condição $R \gg R_{\text{amostra}}$ (resistência da amostra), deve ser sempre satisfeita.

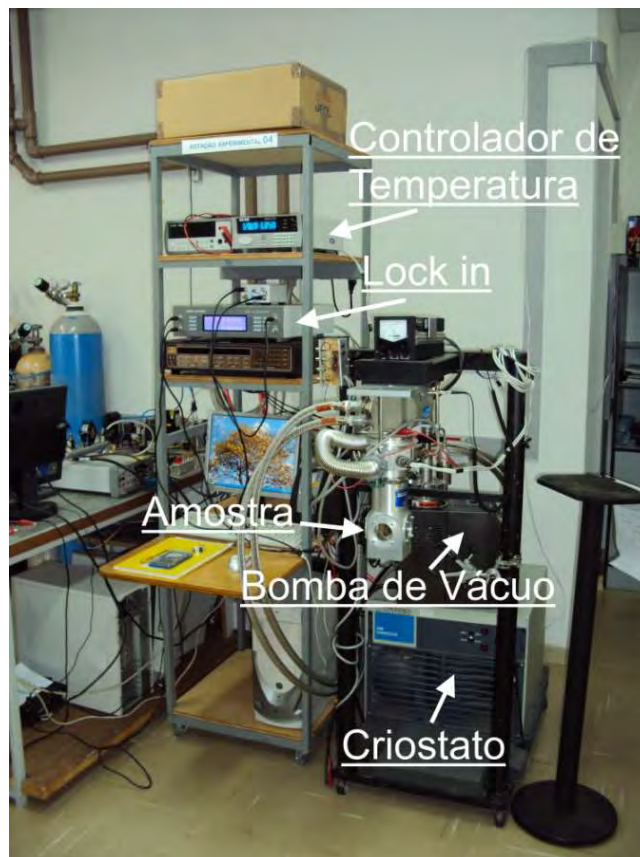


Figura 3.7 – Estação Experimental para realização de medidas de quatro pontas

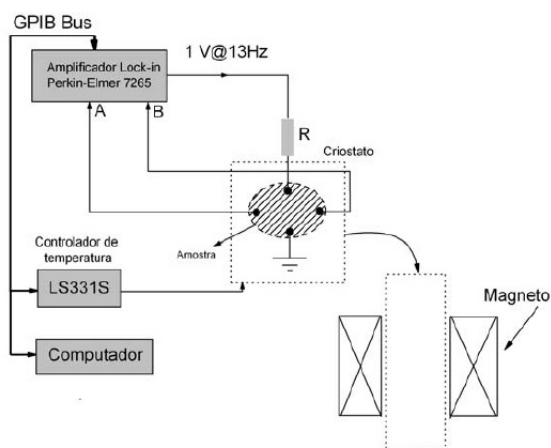


Figura 3.8 – Circuito experimental utilizado nas medidas de resistividade; em detalhe o magneto utilizado para os experimentos de efeito Hall.

4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, ESTRUTURAL E DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES DDB

4.1 Caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB

Os filmes de diamantes dopados com boro, utilizados como material de estudo deste trabalho, foram produzidos no grupo LABEMAC/LAS/INPE. Estes filmes foram produzidos em oito lotes contendo em cada lote, quatro amostras. Estes filmes foram obtidos em duas etapas. Na primeira etapa, foram obtidos filmes de diamante microcristalino nas mesmas condições em todos os oito lotes de amostras descritas detalhadamente na parte experimental. Na segunda etapa foram obtidos filmes de diamante microcristalino dopado com boro, tendo somente como variável o nível de concentração do dopante (500, 1.000, 2.000, 3.000, 5.000, 10.000, 15.000 e 30.000 ppm) também descrito na parte experimental, sendo que, tanto na primeira parte, quanto na segunda parte, as deposições foram por um tempo de 6 horas. Tanto os defeitos na estrutura cristalina quanto à presença de impurezas afetam o rendimento do semiconductor, por permitirem a perda de corrente, diminuindo a potência final do dispositivo. Analisando as imagens de MEV, pode-se observar que os filmes de diamante cresceram em toda a extensão do substrato sem a presença de fissuras e/ou delaminações [26]. Este fator é muito importante, pois para que possamos estudar as propriedades elétricas dos filmes, os mesmos não podem conter esses tipos de defeitos, pois inutilizariam as amostras. Os parâmetros experimentais devem ser bem estabelecidos além de propiciar uma taxa de nucleação e crescimento de diamante uniforme ao longo de toda a extensão da amostra. Neste trabalho, estes parâmetros foram extensamente estudados de forma que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos, além de altamente aderentes. O aspecto morfológico dominante dos filmes DDB é que estes são formados por grãos microcristalinos aleatoriamente orientados. Particularmente, devido às diferenças nas velocidades de crescimento dos diferentes planos cristalinos, são esperados filmes com orientações (111) e (100) correspondente ao crescimento de 6

horas, para as diferentes concentrações do dopante, conforme se pode observar nas figuras abaixo:

(A)

(B)

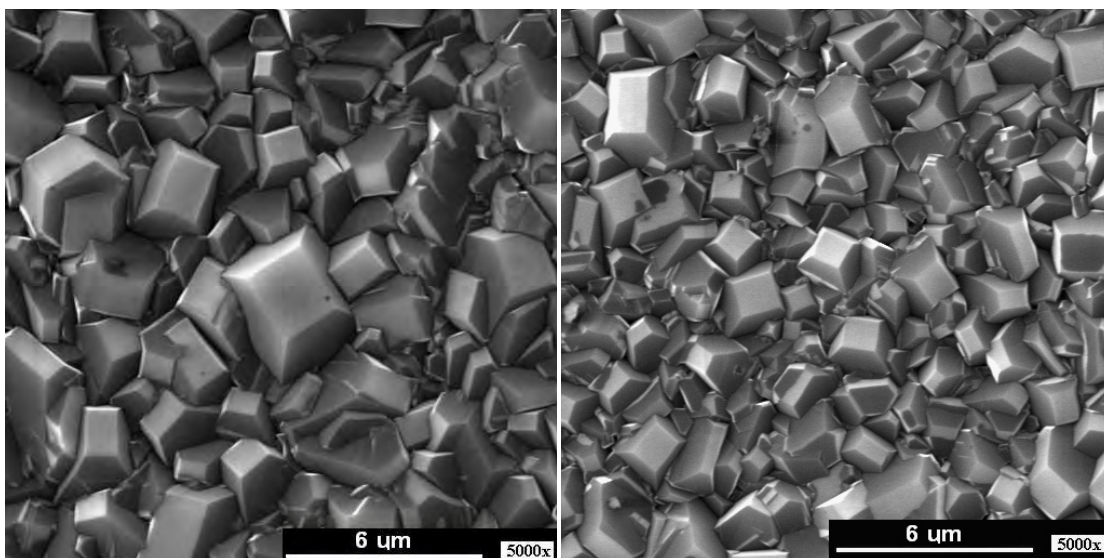
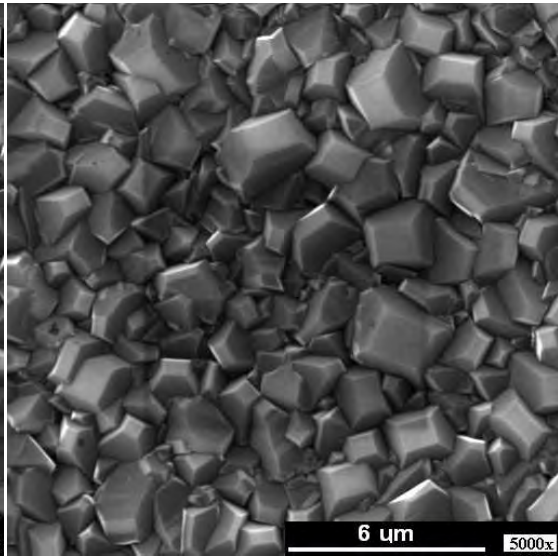
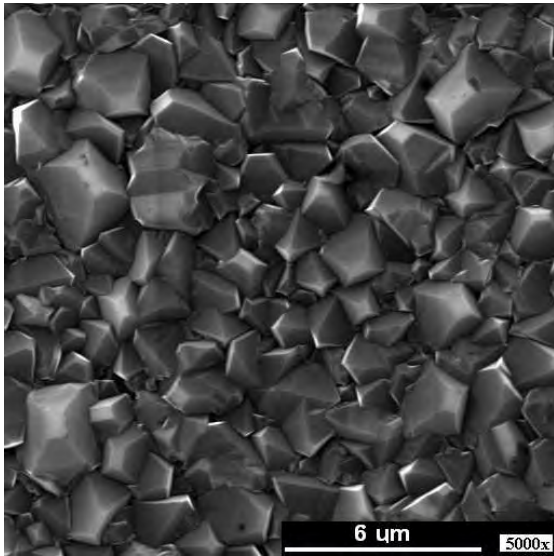


Figura 4.1 – Imagem superficial obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de silício com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 6 h: A) 500 ppm, B) 1.000 ppm, C) 2.000 ppm, D) 3.000 ppm, E) 5.000 ppm, F) 10.000 ppm, G) 15.000 ppm e H) 30.000 ppm. (Continua)

(C)

(D)



(E)

(F)

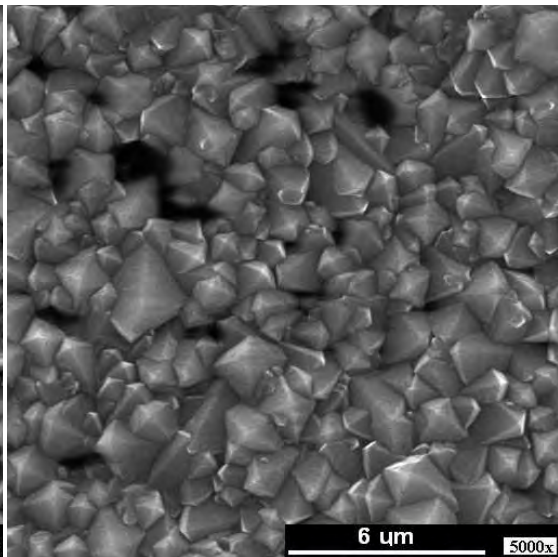
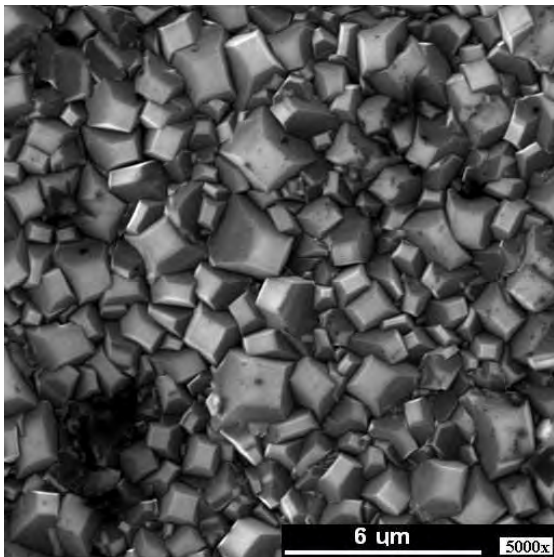


Figura 4.1 – Continuação (Continua)

(G)

(H)

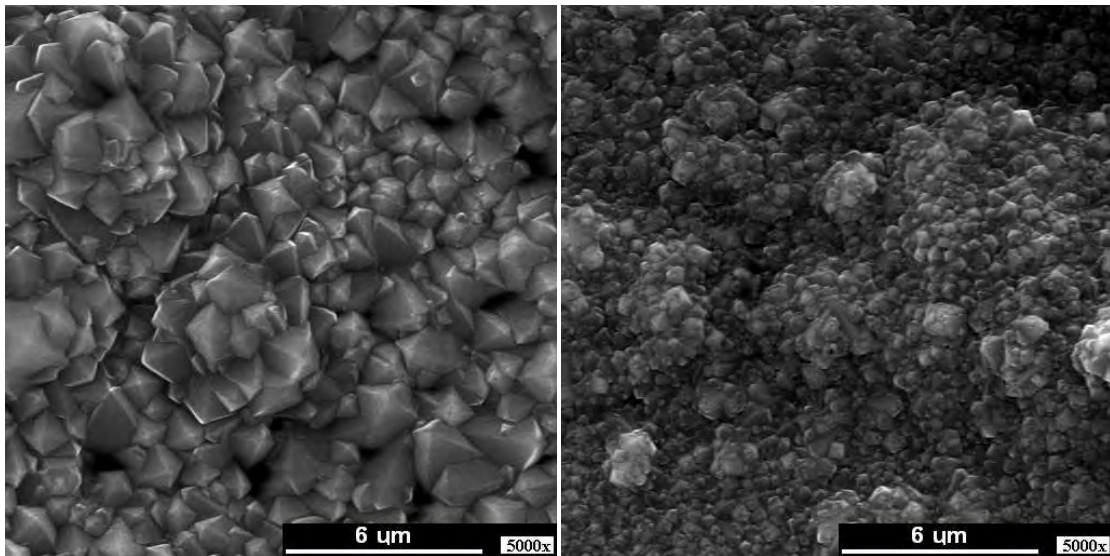
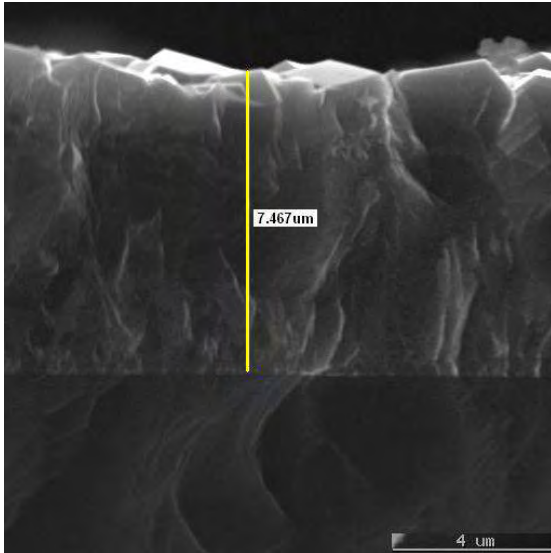


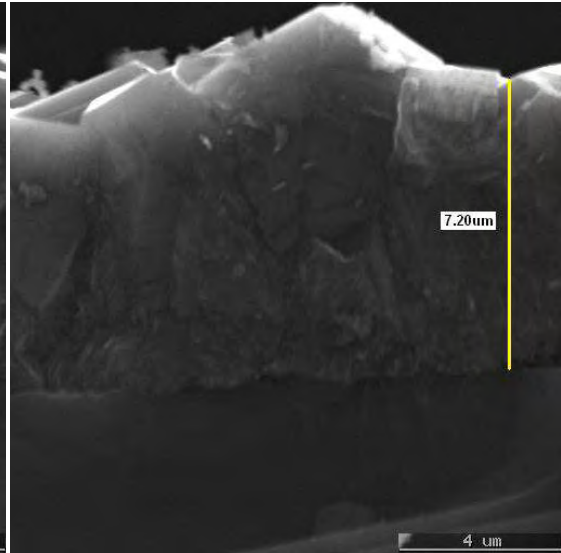
Figura 4.1 – Conclusão.

De acordo com as figuras mostradas acima, é possível observar que ocorre uma diminuição do tamanho dos grãos conforme a concentração do dopante é aumentada. O tamanho dos grãos pode ser atribuído a um conjunto de processos que podem ocorrer durante as deposições, como o aumento da nucleação causada pela inserção de boro, o desaparecimento de alguns cristais através de erosão ou decomposição, causados principalmente pela quantidade do dopante inserida na estrutura, contribuindo para que outros cristais cresçam de uma forma mais definida [29]. Seguindo o mesmo princípio, a espessura do filme também diminui com o aumento da dopagem pela mesma justificativa da diminuição dos grãos, como pode ser vista nas Figuras a seguir e na Figura 4.3:

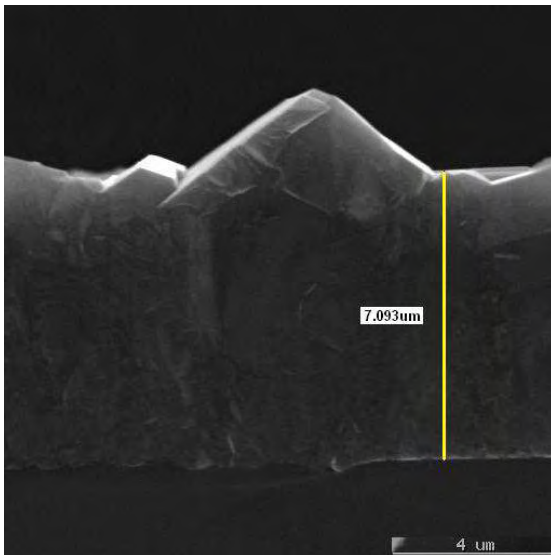
(A)



(B)



(C)



(D)

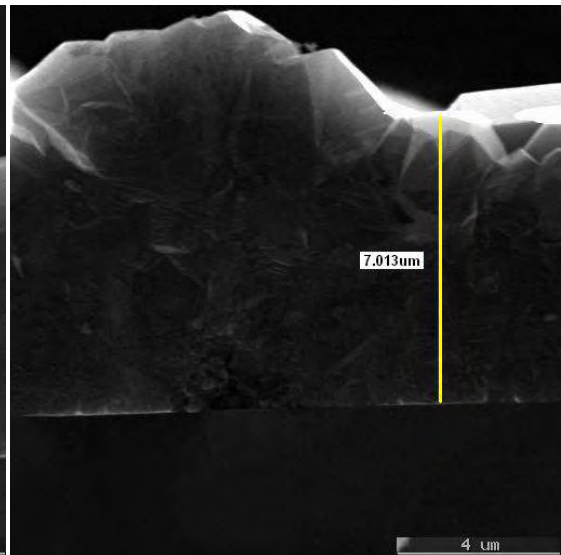
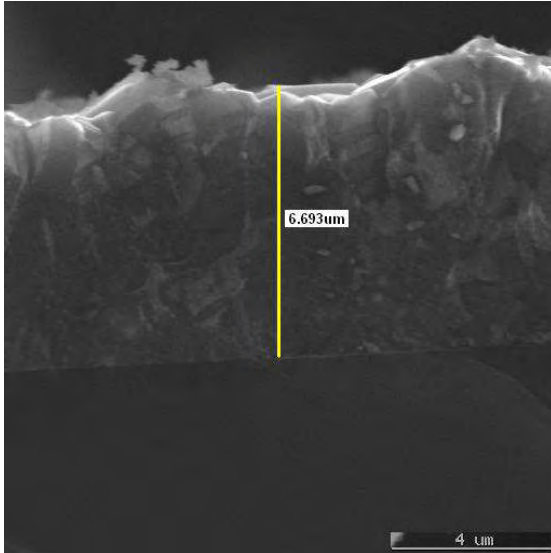


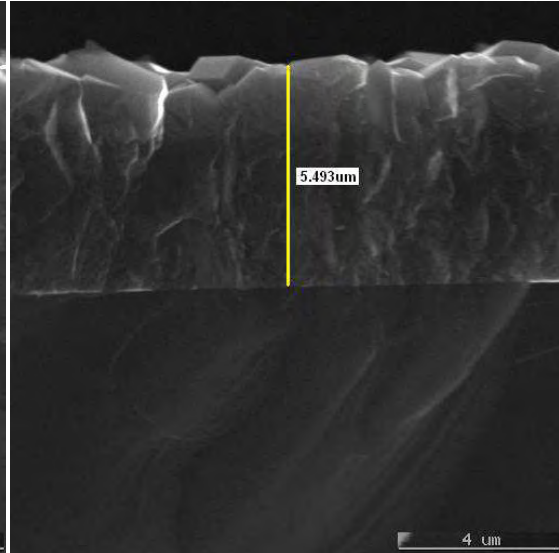
Figura 4.2 – Imagem transversal obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de silício com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 6 h: A) 500 ppm, B)

1.000 ppm, C) 2.000 ppm, D) 3.000 ppm, E) 5.000 ppm, F) 10.000 ppm, G) 15.000 ppm e H) 30.000 ppm.

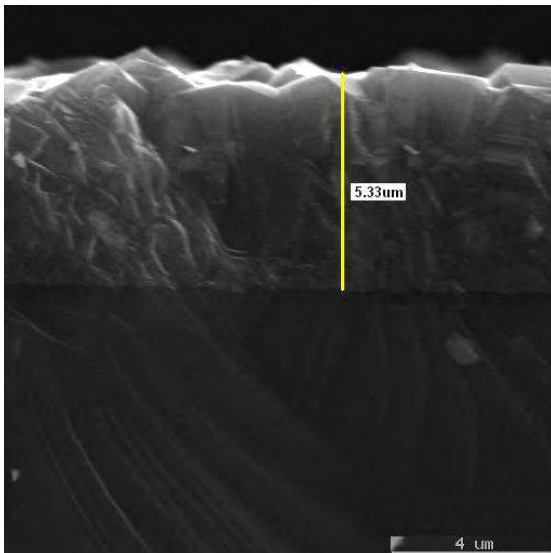
(E)



(F)



(G)



(H)

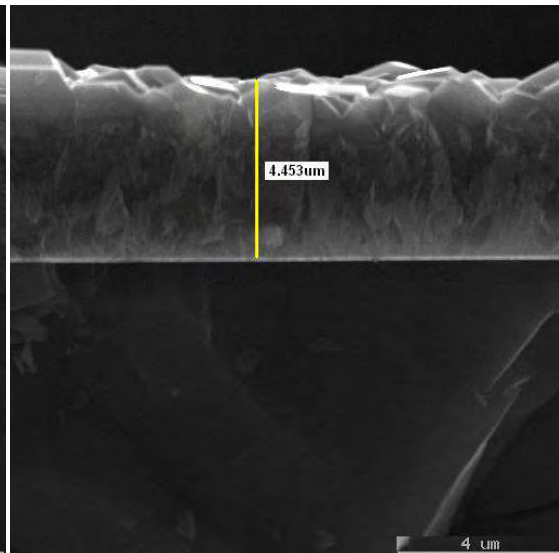


Figura 4.2 – Conclusão

O filme de diamante microcristalino crescido, isolando o silício do filme de diamante dopado, teve uma espessura média de 10 μ m. Em todas as diferentes

dopagens, o crescimento do filme de diamante microcristalino isolante teve o mesmo procedimento.

Tanto nos filmes de diamantes microcristalinos que tem a função isolante, quanto nos filmes de diamantes microcristalinos dopados, obedeceram ao tipo de crescimento colunar, isto é, nas primeiras camadas do filme os grãos vão crescendo até o processo de coalescência dos núcleos, que apresentam cristalinidade aleatória devido ao caráter policristalino e não orientado do filmes [27]. No crescimento de diamante CVD sobre silício, após certo tempo, ocorre à diminuição da competitividade de orientação cristalina e também das tensões intrínsecas geradas pela acomodação destes na superfície. Neste estágio, os grãos iniciam um crescimento como colunas onde o aumento de tamanho dos mesmos é dominante sobre os outros processos, diminuindo também a tensão intrínseca [28].

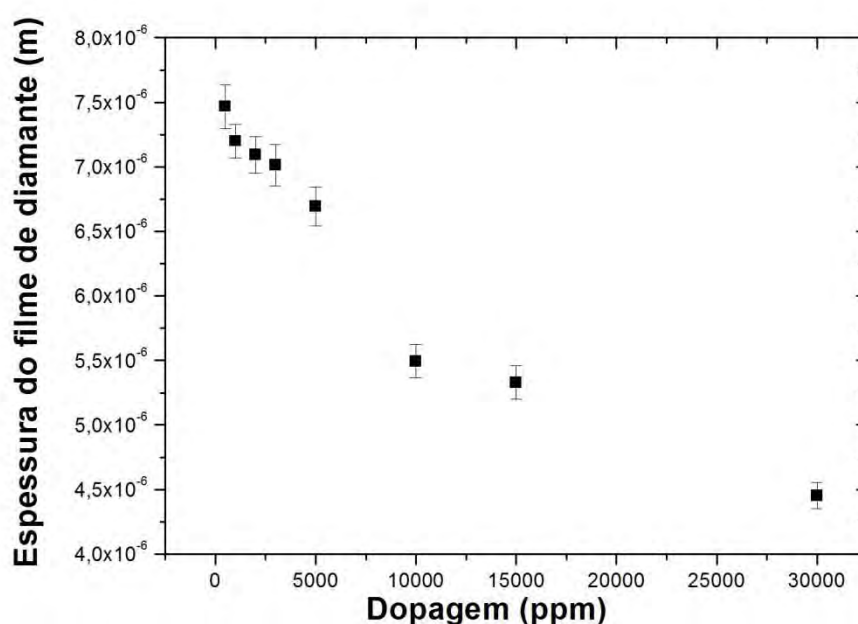


Figura 4.3 – Espessura x dopagem (ppm)

Foram analisados através da espectroscopia Raman, os filmes DDB com as dopagens de 500, 1.000, 2.000, 3.000, 5.000, 10.000, 15.000 e 30.000 ppm. As

análises mostraram a presença da linha característica do diamante em 1332 cm^{-1} . Foi observado também o surgimento de uma banda em 1200 cm^{-1} que no caso de filmes de diamante dopado com boro, é atribuída à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação do boro. Simulações numérica identificam que esta banda esta associada a presença de um átomo de boro ligado ao carbono [30,31]. Essa banda aumenta significativamente com o aumento da dopagem associada a uma drástica redução do pico do diamante atribuído a relaxação da regra de seleção $k=0$ do espalhamento Raman devido à presença de uma concentração muito alta de B na rede do diamante [31]. A banda em torno de $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à banda-G. Além das bandas já citadas, foi observado o aparecimento de uma banda em torno de 500 cm^{-1} , que aumenta com a dopagem, e que pode ser atribuído aos modos de vibração de pares de boro, o que pode causar distorções na rede do diamante [32].

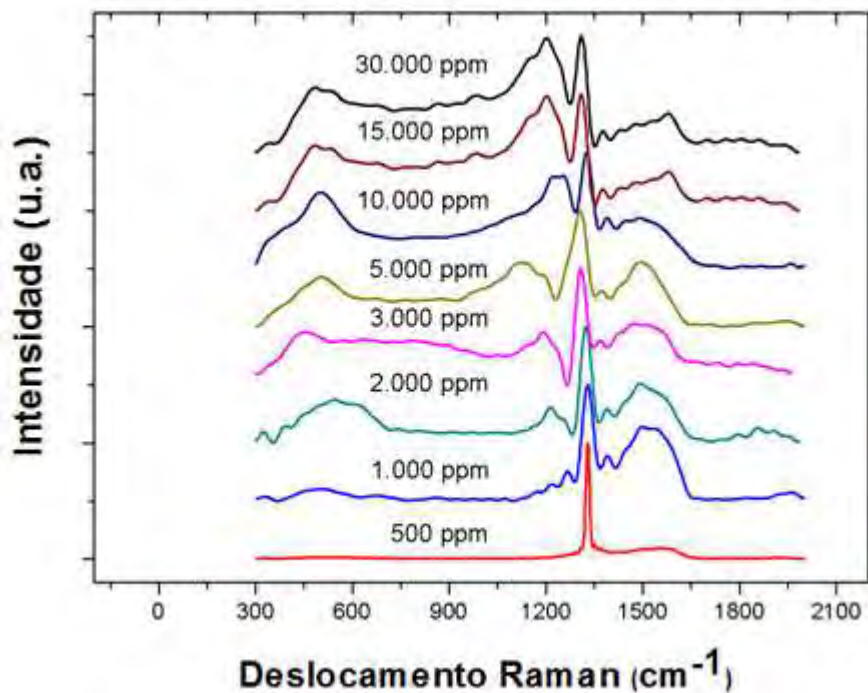


Figura 4.4 – Espectros obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman dos filmes de diamantes crescidos em diferentes dopagens

4.2 Características elétricas dos filmes BDD.

Serão apresentados neste tópico, os resultados obtidos através dos processos experimentais descritos nos capítulos anteriores, visando o estudo do comportamento dos filmes de diamantes em relação ao processo de transporte de corrente elétrica. Foram realizadas medidas nos filmes com as concentrações de boro com 1.000, 2.000, 3.000, 5.000, 10.000, 15.000 e 30.000 ppm. A resistividade foi medida em uma variação de temperatura entre 10 a 300 K.

Semicondutores de diamantes representam, em princípio, um sistema ideal para estudos de condução hopping em materiais cristalinos. De fato, devido à profundidade do nível aceitador do boro (0.37 eV) acima da banda de valência [33] a condução na banda de valência torna-se insignificante a temperaturas

relativamente elevadas e condução de salto pode assim ser estudado em um intervalo de temperatura muito grandes. Além disso, o raio de Bohr do estado fundamental da impureza de dopagem é pequeno, cerca de $3,5 \times 10^{-8}$ cm quando o modelo hidrogênico para o buraco ligado da impureza de boro é assumido, de maneira que concentrações de impurezas tão elevadas como 10^{20} cm⁻³ não resultam em uma condução metálica. Tais concentrações elevadas induzem um comprimento de banda de impurezas muito larga (0.2 eV para uma concentração de 10^{20} cm⁻³), correspondendo a um grande espalhamento da energia dos estados localizados dos centros de impurezas, o que torna possível observar, a uma temperatura relativamente elevada, a transição entre os dois regimes de condução: hopping através de centros de vizinhos mais próximos (nearest neighbor hopping – NNH) e hopping através de centros variáveis de impurezas (variable range hopping – VRH). Em outros materiais cristalinos, esta temperatura de transição é muito baixa, porque a largura de banda de impureza é muito pequena (apenas poucos meV), mesmo para concentrações de impurezas relativamente elevadas (que não tornam a condução metálica).

A presença de várias energias de ativação é sinal que diferentes mecanismos de condução estão presentes e controlando os processos eletrônicos de transporte nas amostras. Para verificar esse argumento as mesmas amostras foram usadas para a determinação da resistividade em função da temperatura uma vez que estes experimentos fornecem resultados diretamente relacionados ao mecanismo de transporte predominante. Devido a baixa energia de ativação (EA) o mecanismo de condução nas amostras de diamante dopado é controlado pelo hopping de intervalo variável (VRH) em um grande intervalo de temperatura como já mencionado por vários autores [34]. O mecanismo VRH é descrito pela eq. (2.8) como já visto e discutido no Cap. 2 e reintroduzido aqui

$$\rho(T) = [\sigma(T)]^{-1} = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.8)$$

Os resultados das medidas são mostrados nos gráficos 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, onde são facilmente observadas três regiões que apresentam comportamentos distintos. O mecanismo VRH normalmente ocorre apenas em faixas de 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 na vizinhança do nível de Fermi onde a densidade de estados permanece quase constante.

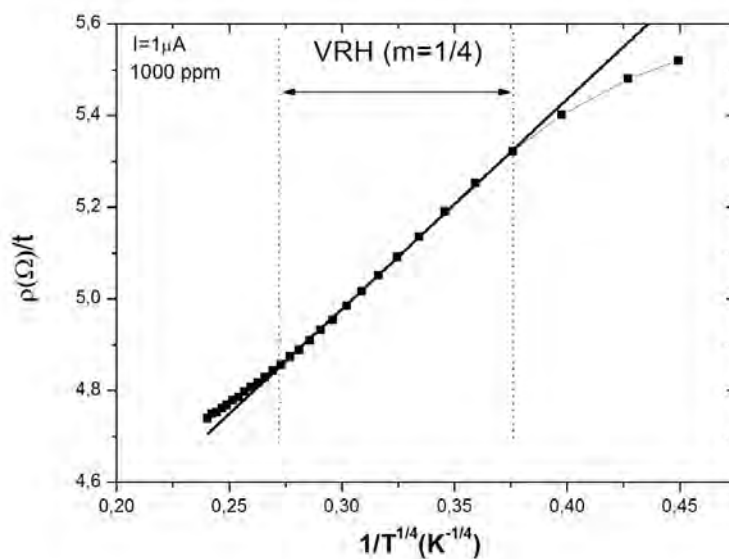


Figura 4.5 – Dependência com a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 1000ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$.

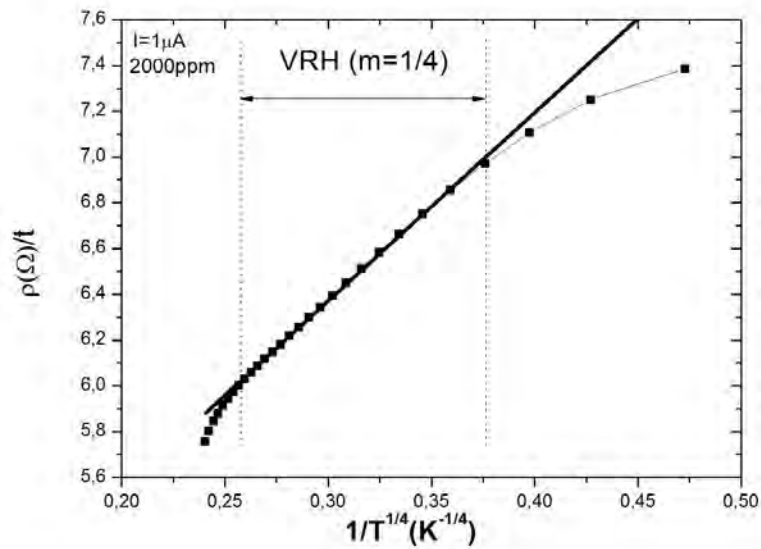


Figura 4.6 – Dependência com a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 2000ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$.

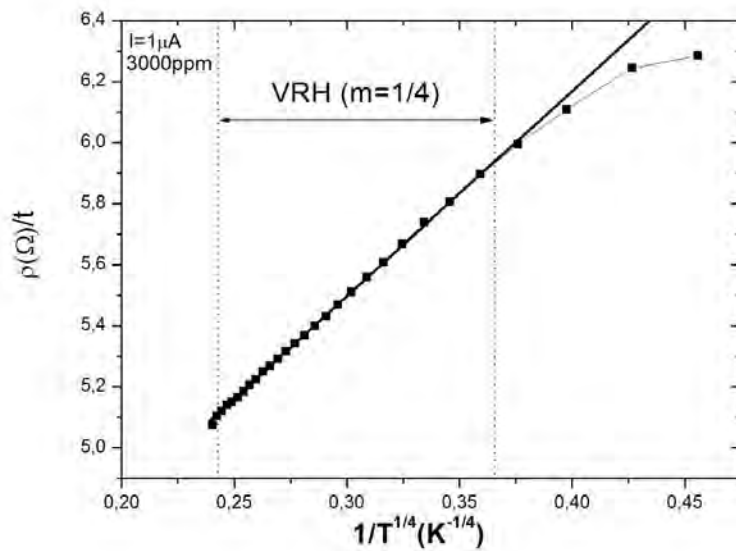


Figura 4.7 – Dependência com a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 3000ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$.

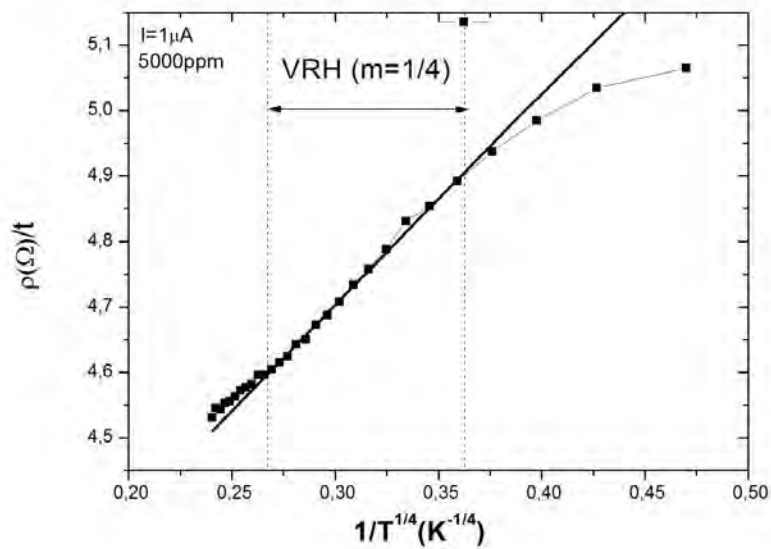


Figura 4.8 – Dependência com a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 5000ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$.

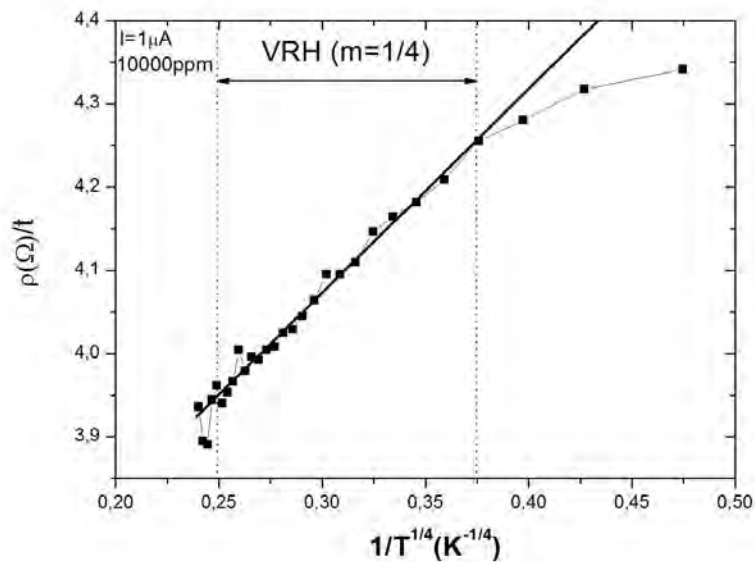


Figura 4.9 – Dependência com a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 10000ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$.

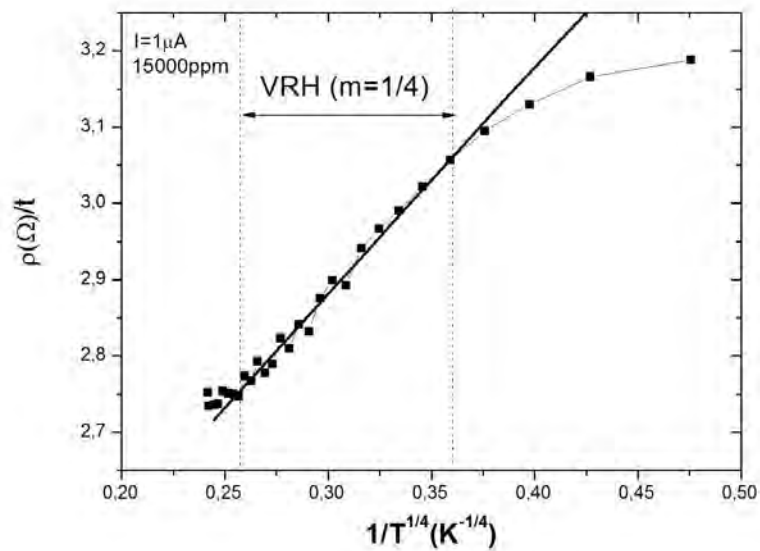


Figura 4.10 – Dependência com a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 15000ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$.

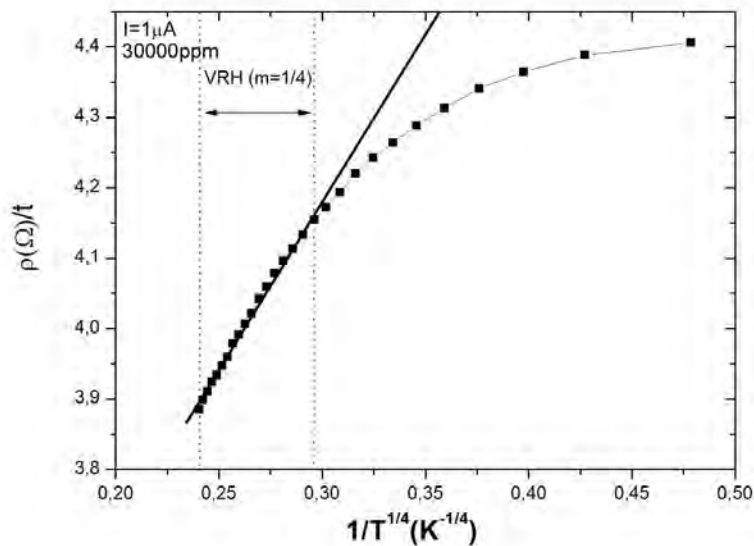


Figura 4.11 – Dependência com a temperatura da resistividade da amostra dopada com boro com a concentração de 30000ppm. A linha sólida fina mostra o ajuste para a lei $\exp(T_0/T)^{1/4}$.

Como pode ser visto nos gráficos, ocorre uma variação da condução via hopping em cada amostra. Conforme a dopagem é aumentada, a densidade de estados sofre maiores perturbações e a faixa de temperatura em que ocorre a condução via hopping sofrem oscilações. Também pode ser observado uma variação da resistência das amostras, mas tendendo a diminuição da resistência para maiores dopagens.

A densidade de portadores foi calculada através da fórmula 2.37, onde as tensões Hall foram obtidas através da estação experimental para medidas Hall, realizando variações de temperatura, que neste trabalho foi variado de 10 a 300K, realizando as medidas em intervalos de 50K. Para a geração dos gráficos foram utilizadas as espessuras já determinadas pela técnica MEV. O campo magnético foi mantido fixo em dois Teslas.

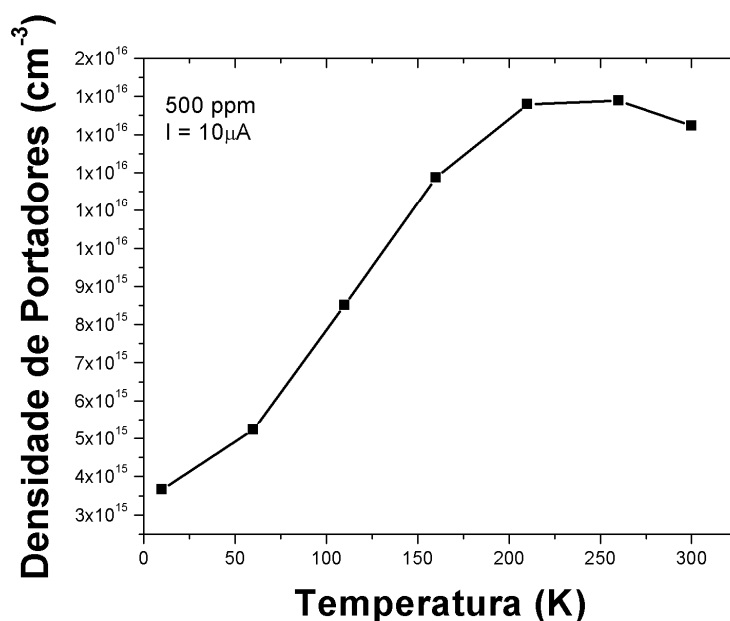


Figura 4.12 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 500 ppm.

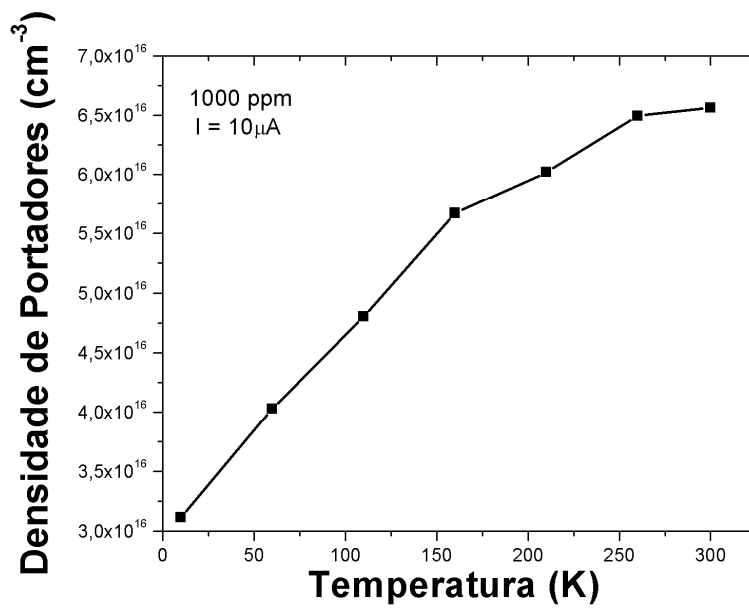


Figura 4.13 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 1000 ppm.

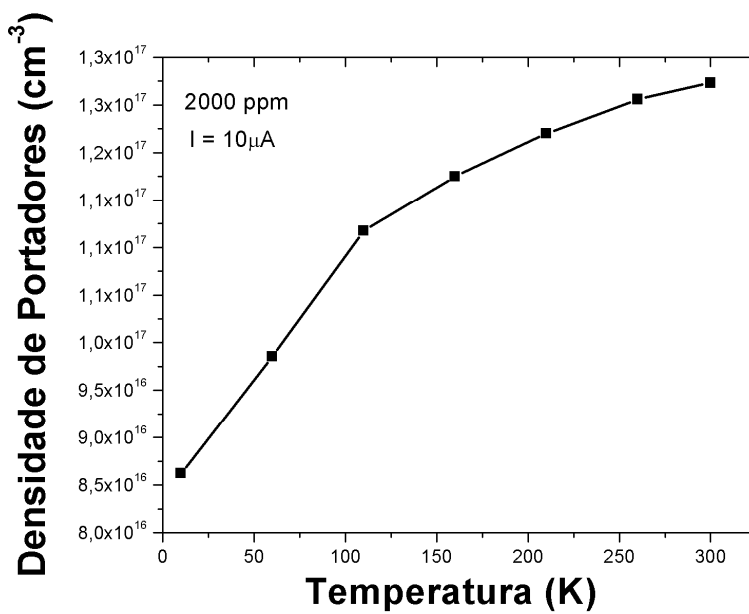


Figura 4.14 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 2000 ppm.

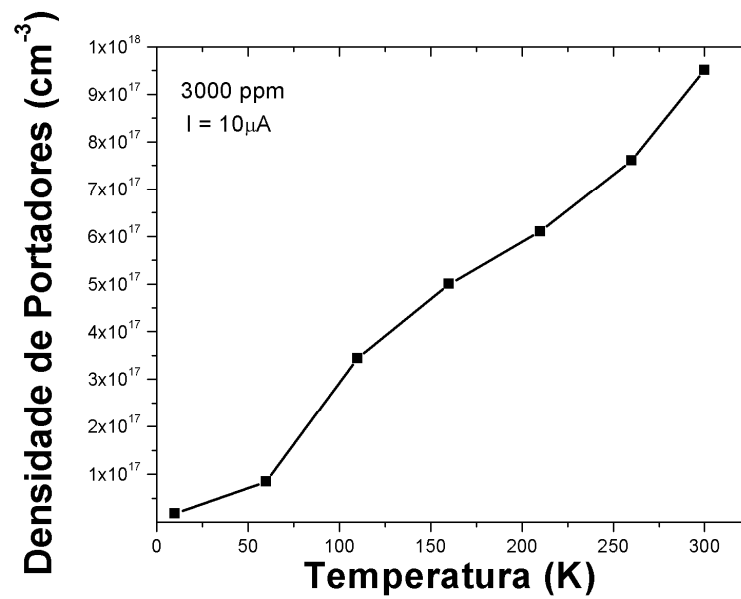


Figura 4.15 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 3000 ppm.

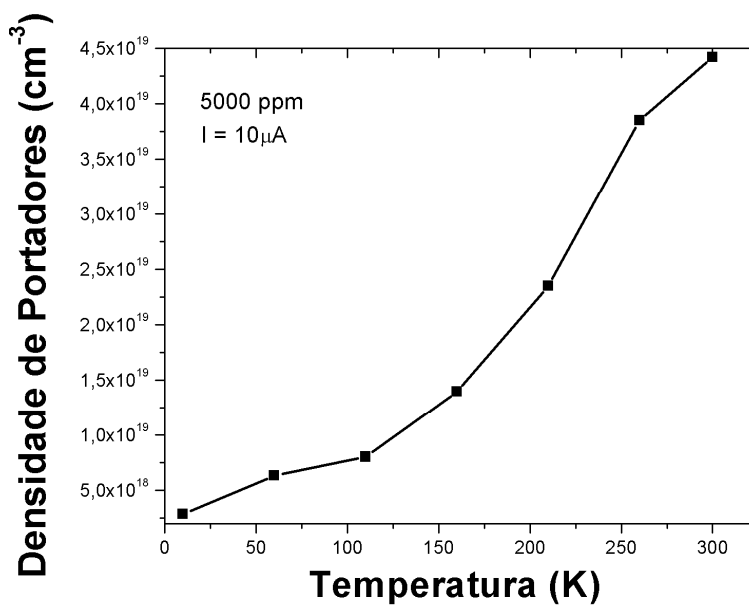


Figura 4.16 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 5000 ppm.

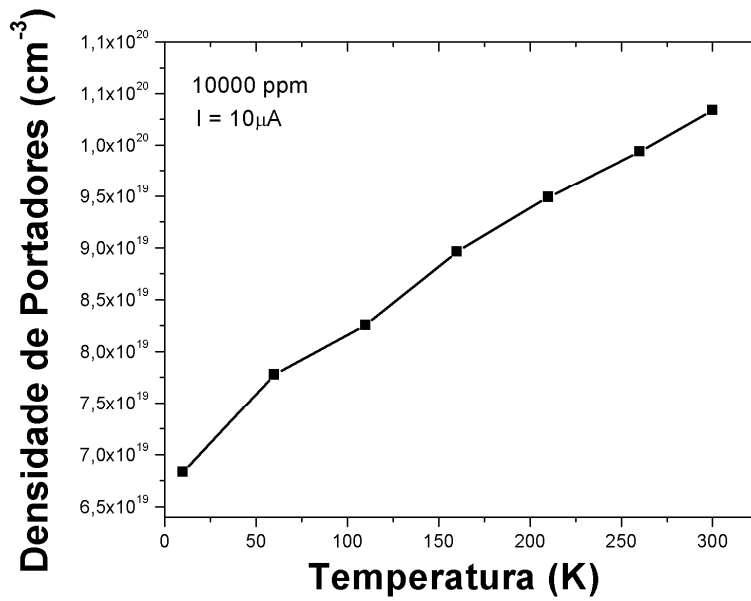


Figura 4.17 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 10000 ppm.

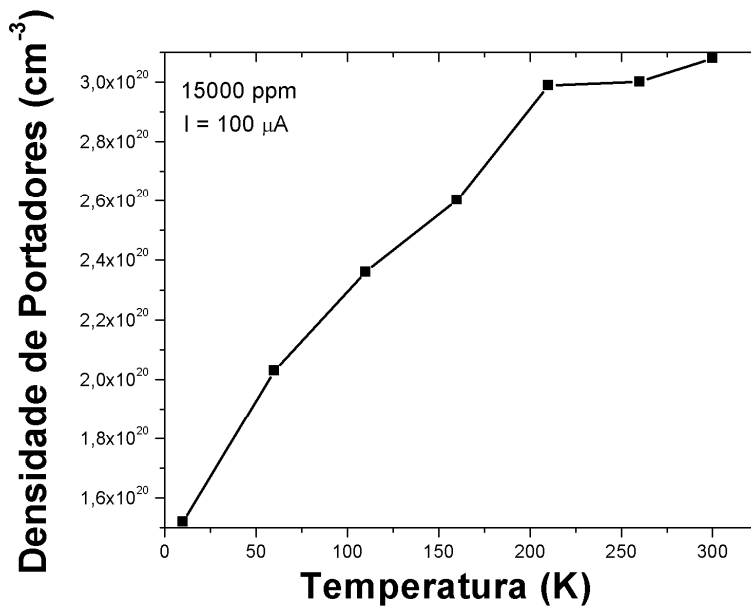


Figura 4.18 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 15000 ppm.

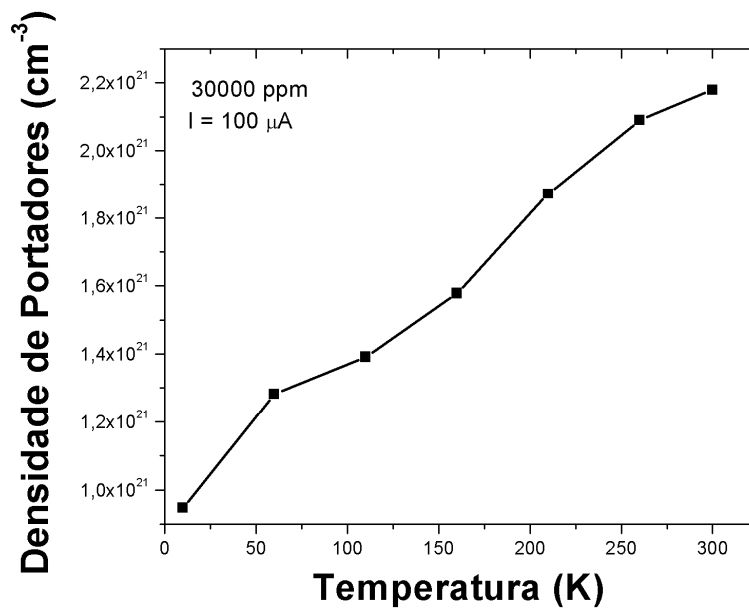


Figura 4.19 – Densidade de portadores x Temperatura na amostra de 30000 ppm.

Os gráficos acima foram obtidos através da técnica de efeito Hall, onde obtivemos os resultados da densidade de portadores através da variação da temperatura, para cada dopagem. Nos gráficos podemos verificar que com o aumento da temperatura, em todas as dopagens houve um aumento da densidade de portadores, o que podemos concluir que com o aumento da temperatura, os desempenhos dos filmes de diamantes são melhores em relação aos fenômenos de transporte. Em alguns casos, para a temperatura próxima a temperatura ambiente, as densidades de portadores não tiveram uma grande variação, já para as temperaturas baixas, todas tiveram um aumento da densidade de portadores, conforme a temperatura foi aumentada. Podemos observar também com o aumento da dopagem a densidade de portadores aumenta para praticamente todas as temperaturas estudadas neste trabalho, indicando que, a densidade de portadores está diretamente relacionada tanto com a temperatura quanto com a dopagem analisada.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho foi realizado com o objetivo de se estudar o comportamento elétrico dos filmes de diamantes dopados com boro. Foram realizados crescimentos com variações de dopagem para se determinar qual a concentração que o filme melhor se adaptaria para este tipo de estudo. Resultados das técnicas de caracterizações como medidas de resistividade em função da temperatura, efeito Hall, espalhamento RAMAN e Microscopia Eletrônica de Varredura, puderam fornecer uma base sólida em relação as características morfológicas, estruturais e elétricas dos filmes analisados.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura foi de fundamental importância para as análises. Foi possível observar que todos os filmes foram crescidos em toda superfície dos substratos, também foi possível determinar a espessura dos filmes. Através da Espectroscopia de Espalhamento RAMAN, foi possível comprovar a qualidade dos filmes através dos picos característicos relacionados com a presença do diamante assim como a influência do dopante nestes espectros.

Das medidas do método de quatro pontas, foram obtidas as resistividades em função da temperatura. Pode-se observar o comportamento semicondutivo dos filmes, sendo influenciados diretamente através da variação da temperatura. Conforme discutido no Capítulo 2, a presença de mais de uma energia de ativação está relacionada à coexistência de diferentes mecanismos de transporte nas amostras, o que pode ser confirmado com os resultados obtidos das medidas de resistividades em função da temperatura, tendo como mecanismo predominante de condutividade o mecanismo *hopping* VRH. A densidade de portadores também é muito importante para análise das propriedades elétricas dos filmes. Foi observado que, com o aumento da dopagem a densidade de portadores também é aumentada. Este aumento pode estar relacionado não só a maior concentração de boro nas amostras, mas também o aumento da taxa de nucleação, fazendo com que aumente o

contorno de grãos nos filmes. A temperatura também exerce uma influência fundamental na densidade dos portadores, como podem ser observadas nos gráficos, densidades de portadores x temperatura.

As conclusões das partes experimentais foram bastante satisfatórias do ponto de vista elétrico, pois o comportamento se deu conforme esperado, de acordo com as literaturas. Com o método de quatro pontas, conseguimos obter a resistividade das amostras, e verificamos seu comportamento em função da temperatura aplicada. Também se pode verificar o mecanismo de transporte em uma faixa de temperatura, o *Variable Range Hopping*. Com o método de efeito Hall, a principal função foi à determinação da densidade de portadores em cada amostra, junto com a variação da temperatura. Uma sugestão para trabalhos futuros seria o comparativo da técnica aplicada neste trabalho para obtenção da densidade de portadores, com a técnica Mott Schottky Plot. O crescimento de filmes com outros dopantes também seria interessante para realizar comparativos com os resultados já obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HUIMIN, L.; DAVID, S. **Diamond chemical vapor deposition**. New Jersey: Noyes Publication, 1995.
- [2] GONON, P.; GHEERAERT, E.; FONTAINE, F.; ABELLO L. LUCAZEAU, J. Metal-insulator transition and superconductivity in highly boron-doped nanocrystalline diamond lms. **Applied Physical**, v. 78, p. 7059, 1995.
- [3] WANG, Y.; LI, H.; XIONG, Y.; ZHANG, S.; LIN, Z.; FENG, K. **Diamond Related Materials**, v. 9, p. 1708, 2000.
- [4] MASSARINI, B.; BOURGOIN, J. C.; CHRENKO, R. M. E effective p-type doping of diamond by boron ion implantation. **Physical Review**, v. 17, p. 1705, 1978.
- [5] TENNANT, S. A story of diamond. **Phil. Trans. R. Soc.**, v. 87, p. 123, 1797.
- [6] BRAGG, W. H. **Intensity of reaction of x-rays by crystals**. London: G. Bell, v. 4, 322 p.
- [7] FIELD, J. E. **The properties of natural and synthetic diamond**. London: Academic Press, 1992.
- [8] ANGUS, J. C.; WILL, H. C.; STANKO, W. S. The dilution effect of noble gases on the structure and composition of chemically vapour deposited diamond films. **J. Appl. Phys.**, v. 39, p. 2915, 1968.
- [9] DERYAGIN, B. V.; SPITSYN, B. V.; BUILOV, L. L.; KLOCHOV, A. A.; GORODETSKII, A. E. **Chemical vapor deposition**. SSSR, v. 231, p. 333, 1976.
- [10] LUTTINGER, J. M.; KOHN, W. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. **Physical Review**, v. 97, n. 4, p. 869-883, 1955.
- [11] LUTTINGER, J. M. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: general theory. **Physical Review**, v. 102, p. 1030, 1956.
- [12] MASSARINI, B.; BOURGOIN, J. C.; CHRENKO, R. M. Effective p-type doping of diamond by boron ion implantation. **Physical Review**, v. 17, p. 1705, 1978.

- [13] ANDERSON, P. W. The size of localized states near the mobility edge. **Proc. Nat. Acad. Sci.**, v. 69, n.5, p.1097–1099, 1972.
- [14] MOTT, N. F. The electrical properties of liquid mercury. **Philosophical Mag.**, v. 13, p. 989-1014, 1966.
- [15] SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Electronic properties of doped semiconductors**. Berlin: SpringerVerlag, 1984. 12
- [16] SCHRODER, D. **Semiconductor material and device characterization**. New York: Willey Interscience, 1998.
- [17] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica**. São Paulo: Edgar Blücher, 1997.
- [18] CHIEN, C.; WESTGATE, C. **Hall effect and applications**. New York: Plenum, 1980.
- [19] PAUW, L. DER. A method of measuring specific of resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Res. Rep.**, v. 13, p. 1-9, 1958.
- [20] NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica**. São Paulo: Edgar Blücher v.3.
- [21] PUTLEY, E. H. **The hall effect and related phenomena**. London: Butterworths, 960. 106 p.
- [22] GOLDSTEIN, J.J.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMING, A.D.; LYMAN, JR. C.E; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron and x-ray microanalysis**. 2. ed. New York: Plenum Press, 1992. 466 p.
- [23] SOLIN, S. A.; RAMDAS, A. K. Raman spectrum of diamond. **Physical Review B**, v. 1, n. 4, p. 1687-1698, 1970.
- [24] BRUNDLE, R. C.; EVANS JR., C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Boston: Butterworth- inemann, 1992.
- [25] CULLITY, B. D.; STOCK, R.S.; STOCK, S. **Elements of x-ray diffraction**. 2. ed. Reading: Adison-Wesley, 1978. 664 p.
- [26] BRAGA, N. A.; CAIRO, C. A. A.; ALMEIDA, E. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium. **Diamond e Related Materials**, v. 17, n. 11, p. 1891-1896, Nov. 2008.

[27] TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J.; PEÑA, A. F. V.; LEITE, N. F.; BARANAUSKAS, V.; SALVADORI, M. C. Columnar cvd diamond growth structure on irregular surface substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 1255 - 1259, Oct. 1995.

[28] FERREIRA, N. G.; ABRAMOF, N. F.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Analysis of residual stress in diamond films by x-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 2466 - 2472, Feb. 2002.

[29] GRÖGLER, T.; ZEILER, E.; DANNENFELDT, M.; ROSIWAL, S. M.; SINGER, R. F. Growth stages of chemical vapor deposited diamond on the titanium alloy Ti-6Al-4V. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 11, p. 1658-1667, Oct. 1997.

[30] SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001 Teses (Doutorado em Ciência no curso de Física na Área de Física de Plasma) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

[31] ZHANG, R.J; LEE, S.T.; LAM, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 1288-1294, Feb. 1996.

[32] MAY, P. W.; LUDLOW, W. J.; HANNAWAY, M.; HEARD, P. J.; SMITH, J. A.; ROSSER, K. N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 105-117, Nov. 2008.

[33] C. KITTEL, **Introduction to solid state physics**. 7th ed. Danvers, MA: John Wiley & Sons, 1996

[34] T. SATO, K. OHASHI, H. SUGAI, T. SUMI, K. HARUNA, H. MAETA, N. MATSUMOTO, H. OTSUKA, Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime. **Physical Review**, B 61, p. 12970-12976 (2000)

[35] MIGLIORINI, F. L. **Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio aplicados na degradação de corante têxtil**. 2011. 121 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/01.28.17.52-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3945RG8>>. Acesso em: 14 jan. 2013.