



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



# **Crescimento de filmes de diamante micro- e nano- dopados com boro por HFCVD**

RELATÓRIO DE ACOMPANHAMENTO DE PROJETO DE INICIAÇÃO  
CIENTÍFICA  
(PIBIC/CNPq/INPE)

Felipe Ramon Silva Minerva (Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: felipe.minerva@unifesp.br

Maurício Ribeiro Baldan (LAS/INPE, Orientador)  
E-mail: baldan@las.inpe.br

**Julho de 2013**

# **Sumário**

## **1. Introdução**

## **2. Objetivos**

2.1 Objetivos Gerais

2.2 Objetivos Específicos

## **3. Revisão bibliográfica**

## **4. Materiais e Métodos**

4.1 Procedimento Experimental

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

4.2.2 Espectroscopia Raman

4.2.3 Difração de Raio-X

## **5. Resultados e Discussão**

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

5.2 Espectroscopia Raman

5.3 Difração de Raio-X

## **6. Referências Bibliográficas**

# **1. INTRODUÇÃO**

Em sua produção, as amostras micro cristalinas foram submetidas, durante aproximadamente 16 horas, a uma fonte gasosa cuja mistura consiste em 98,5% de hidrogênio e 1,5% de metano sob a pressão de 40 Torr, variando-se a dopagem de soluções de boro entre 2.000 e 20.000 ppm num reator assistido por filamento quente (HFCVD). Foram utilizados cinco filamentos retos de tungstênio com  $\phi = 125 \mu\text{m}$  e 2,5 cm de comprimento, aquecidos a aproximadamente 2200°C. Os filmes foram crescidos em substratos de silício a uma temperatura de 800°C.

Para as amostras nano cristalinas o processo é similar, com exceção do tempo de duração do crescimento (8 horas) e a concentração da mistura (90% de hidrogênio e 10% de metano).

Para a caracterização das amostras, exploraram-se técnicas de análise estrutural e morfológica, tal como a Espectroscopia por Espalhamento Raman que tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, como para o diamante-CVD (*Chemical Vapor Deposition*), como na identificação do diamante, do grafite e de outras fases presentes na amostra se destaca na 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. Por meio da técnica de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) é possível caracterizar morfológicamente os filmes, identificando fissuras, delaminações e o comportamento estrutural dos filmes em relação à sua dopagem. Analisando a Difração de Raios-X das amostras pode-se obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material. Por meio desta técnica é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas intensidades dos picos de difração e assim determinar a orientação de crescimento do plano cristalográfico.

## **2. OBJETIVOS**

## **2.1. Objetivos Gerais**

Desenvolver e estudar filmes de diamante micro- e nano-dopados com boro por HFCVD sobre silício.

## **2.2. Objetivos Específicos**

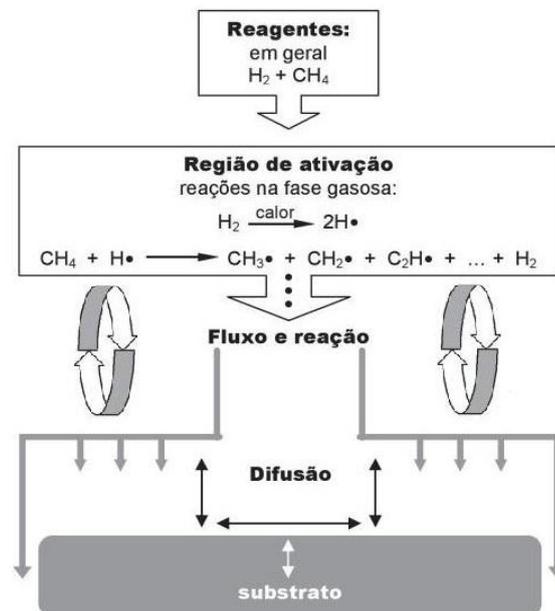
- Encontrar condições favoráveis à condutividade de energia elétrica em filmes de diamante dopados com boro.
- Avaliar a viabilidade do emprego de diamantes como eletrodo.
- Caracterizar o material estudado utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e difração de Raio-X.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

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. A técnica de deposição química na fase vapor, como o próprio nome indica, envolve uma reação química na fase de gás, onde gases contendo os elementos químicos desejados reagem na superfície do substrato usando uma variedade de técnicas.

Atualmente, este método de crescimento de filmes de diamantes é muito utilizado por ser uma técnica muito difundida, por ser economicamente viável, permitindo o crescimento dos filmes em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos, e utiliza reatores de construção e manuseio simplificado. Todas as técnicas CVD para produzir filmes de diamante exigem um meio de moléculas precursoras, contendo carbono na fase gasosa.

Os processos químicos e físicos complexos durante uma deposição por CVD do diamante compreendem várias características diferentes, mas inter-relacionadas. O processo dos gases ocorre, primeiro, dentro da câmara, antes de difundir-se 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 ambas acumular-se em uma camada concentrada e reagir com a superfície, dissolver-se voltando para a fase de gás ou difundir ao redor da superfície até uma reação apropriada ocorrer, tal como simplificado na figura 3.1.:



**Figura 3.1** - Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD.

Quando uma reação ocorre, uma possível consequência, se todas as condições forem convenientes, é a formação do diamante. É amplamente

aceito que a espécie principal precursora do crescimento dos filmes de diamante é o radical metila ( $\text{CH}_3$ ) [1]. E que, o hidrogênio atômico tem papel importantíssimo no mecanismo de crescimento CVD, pois ele abstrai o hidrogênio ligado nas terminações da superfície do filme, criando um sítio ativo, onde é adicionado um radical metila. O hidrogênio atômico atua atacando as ligações de carbono do tipo hibridização  $\text{sp}^2$  da superfície para dar lugar a formação das ligações do diamante (carbono do tipo hibridização  $\text{sp}^3$ ), que ocorrem com a recombinação entre si de átomos de carbono vizinhos. O hidrogênio também contribui estabilizando o sítio ativo na superfície, e na forma atômica reage com os hidrocarbonetos dividindo-os em radicais menores, como por exemplo, na reação entre o metil e um hidrogênio, transformando o  $\text{CH}_3$  em  $\text{CH}_2$ . Sendo assim, altas concentrações de hidrogênio atômico na fase gasosa resultam num diamante com boa qualidade [2].

Já no processo de dopagem, o boro, um elemento trivalente (possui três elétrons na última camada para realizar ligações), que quando incorporado a rede cristalina tetraédrica do diamante, de forma substitucional, compartilha ligações com três carbonos, os três elétrons de valência do boro serão compartilhados com quatro átomos de carbono, porém uma das ligações não será completada, gerando uma lacuna. Um elétron de valência de um átomo de carbono próximo move-se para a posição da lacuna criando um íon de boro preso na estrutura cristalina. [3]

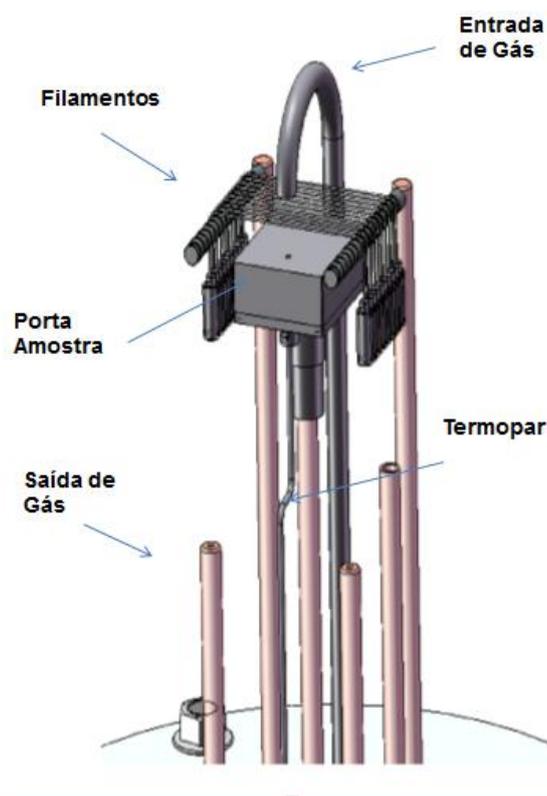
Algumas das desvantagens deste método estão na sensibilidade à oxidação ou formação de gases corrosivos, os quais limitam a variedade de misturas de gás as quais podem ser empregadas. É, também, muito difícil evitar a contaminação do filme de diamante com o material do filamento.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste tópico serão descritos os materiais e procedimentos utilizados na obtenção dos filmes, assim como as técnicas de caracterização utilizadas.

## 4.1. Procedimento Experimental

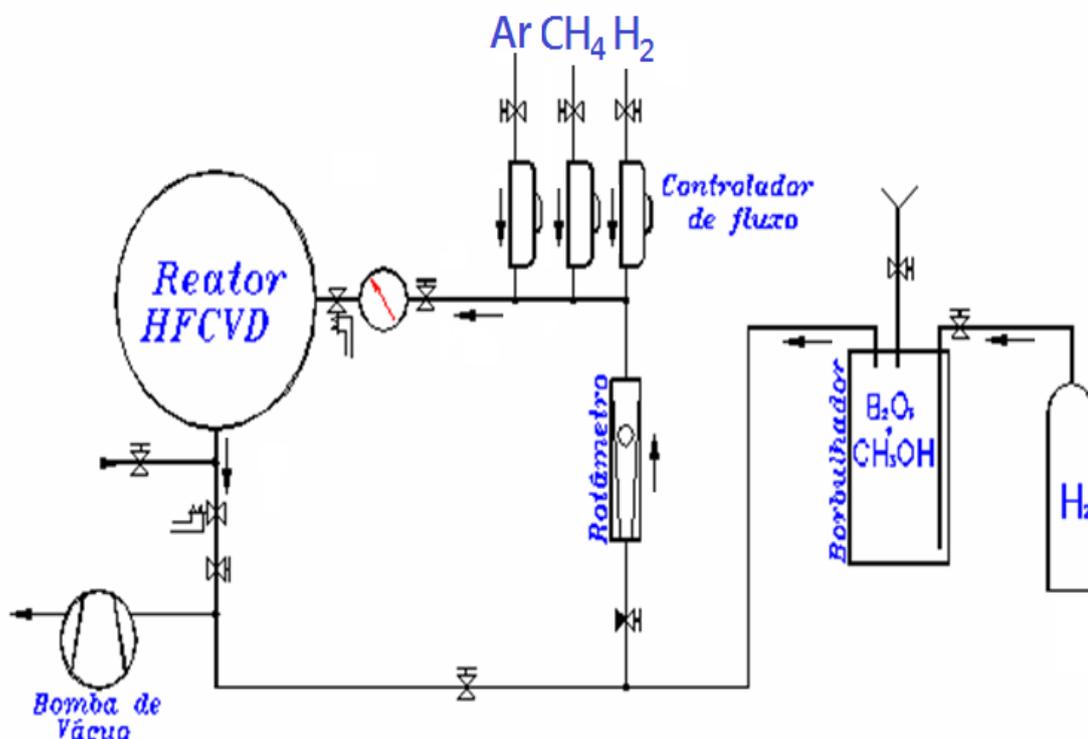
O substrato utilizado para realização deste trabalho foi o Silício (Si) com a orientação (100) tipo p. O processo para a obtenção dos filmes de diamantes dopados com boro foi separado em duas etapas. Na primeira etapa, o Si com dimensões de 1x1 cm foram limpos através de um processo químico que consiste em remover as impurezas contidas na superfície do Si. Após a limpeza, os substratos foram preparados para a deposição do filme de diamante micro cristalino por sementeira com pó de diamante (com granulometria de 0; 25  $\mu\text{m}$ ) 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 4.1.



**Figura 4.1** - Ilustração do Reator de filamento quente

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 98,5% de  $H_2$  e 1,5% de  $CH_4$  para os filmes tipo micro, em um fluxo total de 200 sccm (centímetro cúbico por minuto - "standard centimeter cubic minute"). Para nano diamante, manteve-se 90% de  $H_2$  e 10% de  $CH_4$ , em um fluxo total de 150 sccm.



**Figura 4.2** – Configuração Externa do reator de filamento quente.

A temperatura e a pressão foram mantidas em  $800^{\circ}C$  e 40 Torr, respectivamente. O filamento utilizado (tungstênio) é feito de um metal que é capaz de sobreviver às condições internas do reator e não reagir, significativamente, 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 16 horas para os filmes tipo micro e 8h para nano. Também foi utilizado um motor de passo que garante que o substrato fique girando durante todo o experimento.

Para a dopagem, surgiu à necessidade de uma linha adicional de  $H_2$  passando em um borbulhador contendo óxido bórico ( $B_2O_3$ ) dissolvido em metanol ( $CH_3OH$ ), 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  $H_2$ , o fluxo do composto ( $H_2 + B_2O_3 + CH_3OH$ ) 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 cerca de 100 sccm, a pressão do  $H_2$  no borbulhador foi mantida a 750 Torr e a temperatura em  $30^\circ C$ .

A dopagem com boro citada acima, foi realizada com a adição de  $B_2O_3$  ao  $CH_3OH$  dentro do borbulhador. Quando o  $B_2O_3$  é dissolvido em  $CH_3OH$ , o trimetilborato  $(CH_3O)_3B$  é produzido, sendo provavelmente, a substância contendo boro adicionada à fase gasosa de crescimento. Foram preparadas diversas soluções de diferentes concentrações de  $B_2O_3$  dissolvido em metanol, 2.000 e 20.000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol.

É importante ressaltar que para todos os experimentos os parâmetros foram mantidos, inclusive a mistura gasosa padrão. Apenas a concentração de  $B_2O_3$  no metanol foi variada [4].

## **4.2 Técnicas de Caracterização**

A seguir são relatados os princípios de algumas técnicas utilizadas para a caracterização de materiais e dispositivos de armazenamento e conversão de energia.

### **4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para a realização de uma microscopia eletrônica de varredura, podemos utilizar, a princípio; qualquer interação entre um estímulo e a matéria, que resulte em uma resposta que podemos captar por um sensor. Um feixe de

elétrons com cerca de 20 keV é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais é emitida, dos quais destacamos inicialmente elétrons secundários com cerca de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com um feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo. O tamanho e a definição do feixe são importantes, e considerações de aberrações das lentes condensadoras, apesar de menos críticas, devem ser levadas em conta. Devemos também considerar a penetração do feixe na amostra, e a emergência dos sinais do interior da mesma, sendo que a resolução depende do sinal utilizado. De todos, os mais comuns são os elétrons secundários, que oferecem melhor resolução espacial, e também melhor visão da topografia da amostra. Os elétrons retrorefletidos, de energia praticamente igual à do feixe incidente, oferecem alguma informação sobre o número atômico do elemento considerado.

As grandes oportunidades introduzidas pela microscopia de varredura (em todas as suas formas) são a disponibilidade de um sinal e de uma imagem eletrônica, à qual podem ser aplicados todos os recursos modernamente disponíveis para processamento de sinais e de imagens. Assim, destacamos os principais, como amplificação diferencial e alteração da intensidade de fundo; possibilidade de melhorar a relação sinal/ruído, sabidamente de fundamental importância na qualidade de imagens, através da amostragem múltipla e aumento do tempo de aquisição [5].

#### **4.2.2. Espectroscopia de Raman**

A espectroscopia Raman tem sido uma das principais áreas de pesquisa em física da matéria condensada. Esta técnica envolve a iluminação de uma amostra com uma luz monocromática e o uso de um espectrômetro para examinar a luz espalhada por ela. Devido a sua forma direta, não destrutiva e sem a necessidade de preparação da amostra, a espectroscopia Raman mostra ser uma poderosa ferramenta na identificação e estudos de propriedades de sólidos, líquidos ou gases. Atualmente, por exemplo, está bem estabelecido que o espectro Raman de semicondutores microcristalinos é uma forma rápida para medir, quantitativamente, a tensão (estresse), a microcristalinidade e a homogeneidade.

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, como para o diamante-CVD, 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 [6]. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula, num determinado estado inicial de energia. 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.

#### **4.2.3. Difração de Raios-X**

Com a difração de raios-X, foi possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva. Por meio desta técnica é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas

fases pelas intensidades dos picos de difração. Os raios-X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico. O trecho do difratograma de raios-X aqui estudado abrange o ângulo  $2\theta$  entre 40 e 100, onde foi possível identificar os planos cristalinos (111), (220) e (311) do diamante.

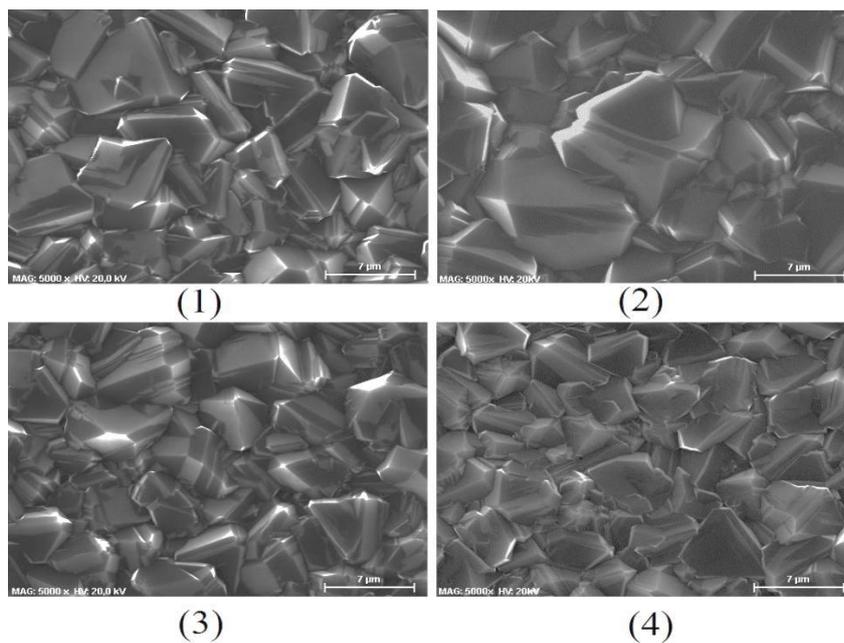
Com a difração de raios-X ainda é possível determinar o tamanho médio dos grãos. Nesta as pequenas partículas ou cristalitos produzirão domínios de difração extensos no espaço recíproco. Os domínios de difração são inversamente proporcionais ao tamanho dos cristalitos e isto se traduz em um alargamento observável da linha de difração de raios-X [7].

## **5. Resultados e Discussão**

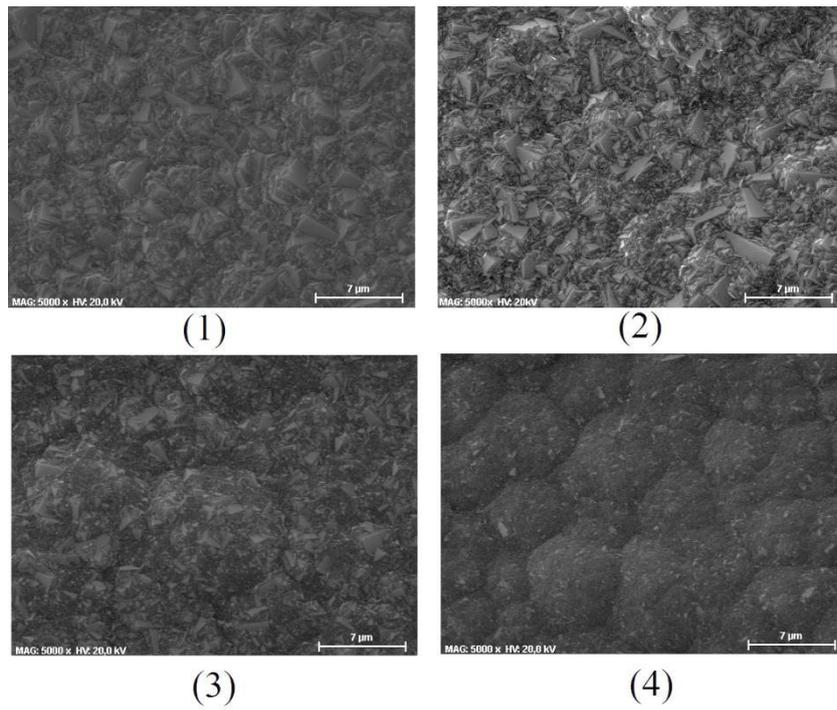
### **5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os defeitos de cristalinidade consistem em átomos de carbono desordenados ao redor de outros perfeitamente ordenados. Impurezas, por sua vez, consistem na presença de outros átomos, que não o carbono, no interior da estrutura do diamante. 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 do MEV, pode-se observar que os filmes de diamante cresceram em toda a extensão do substrato sem a presença de fissuras e/ou delaminações. Este fator é muito importante, pois para que possam ser estudadas 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

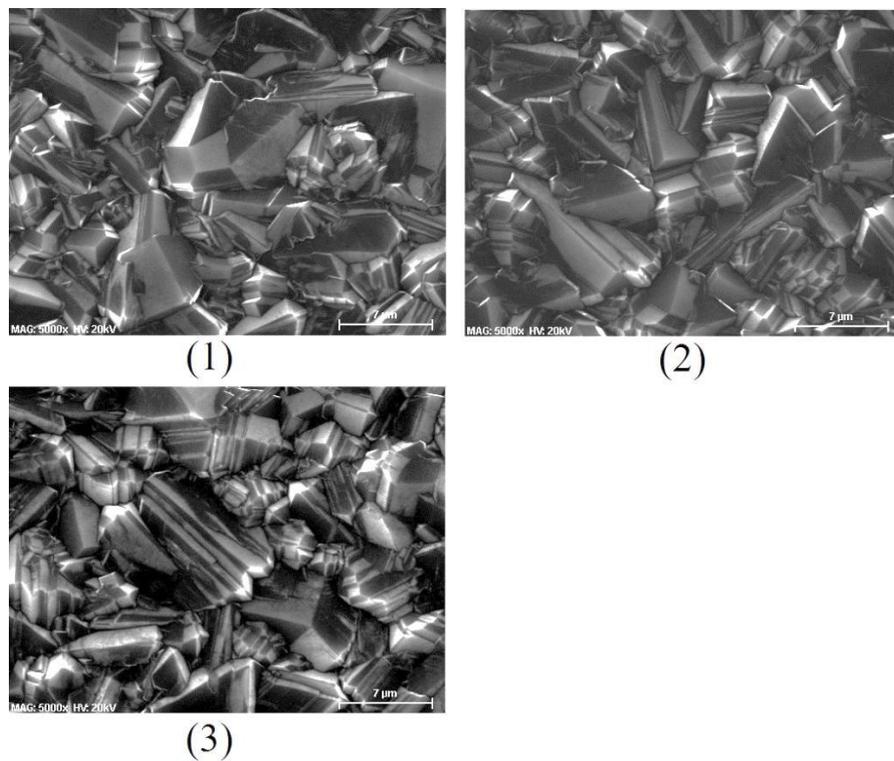
toda a extensão da amostra. Neste trabalho, estes parâmetros foram extensamente estudados de forma que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos, sem a presença de delaminações ou rachaduras, além de altamente aderentes. O aspecto morfológico dominante dos filmes DDB é que estes são formados por grãos microcristalinos aleatoriamente orientados.



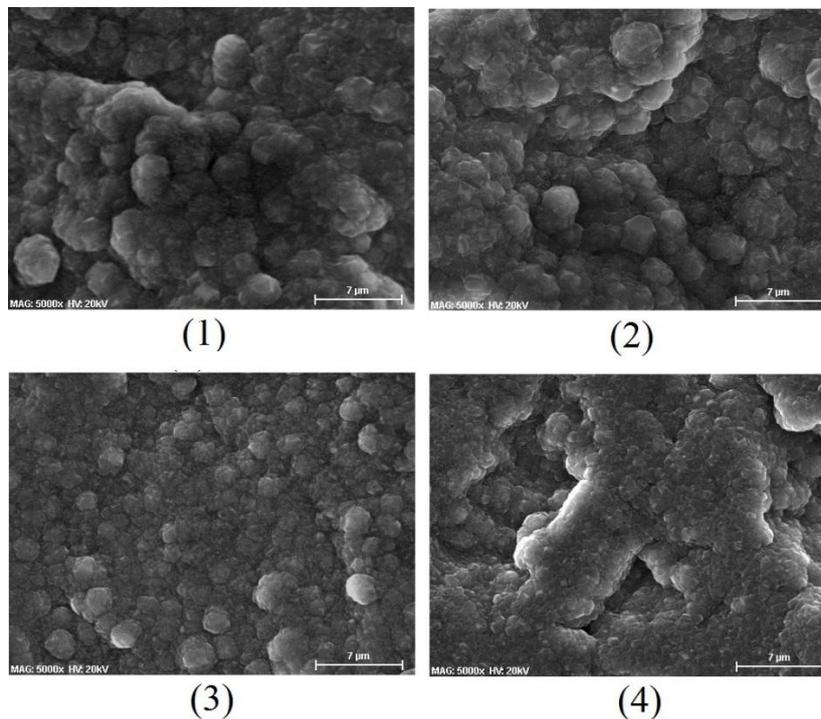
**Figura 5.1** - Imagens obtidas por MEV dos filmes de micro diamante dopados a 2.000 ppm de boro



**Figura 5.2** - Imagens obtidas por MEV dos filmes de nano diamante dopados a 2.000 ppm de boro



**Figura 5.3** - Imagens obtidas por MEV dos filmes de micro diamante dopados a 20.000 ppm de boro



**Figura 5.4** - Imagens obtidas por MEV dos filmes de nano diamante dopados a 20.000 ppm de boro

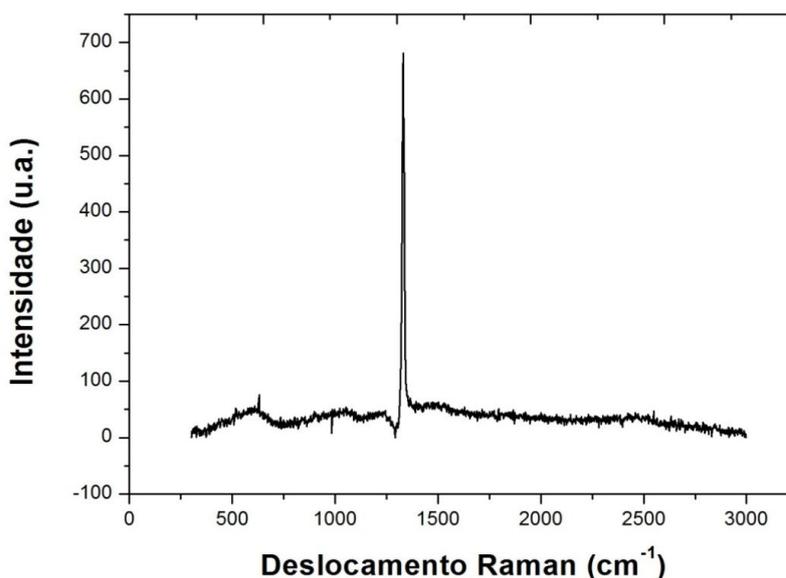
De acordo com as figuras acima, é possível observar que a clara diferença de tamanho de grão entre micro e nano diamante. O tamanho dos grãos se reduz também com o aumento da dopagem de boro, que pode ser justificado por um conjunto de processos que podem ocorrer durante as deposições, como a diminuição da nucleação causada pela inserção de boro, o desaparecimento de alguns cristais através de erosão ou decomposição, diversas outras reações que ocorrem dentro do reator e que não são propícias ao crescimento do diamante, compostos da própria câmara, pois não são totalmente inertes ao meio durante o crescimento.

O processo de crescimento de diamante microcristalino obedece 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 filme. No crescimento de diamante CVD sobre silício, após certo tempo,

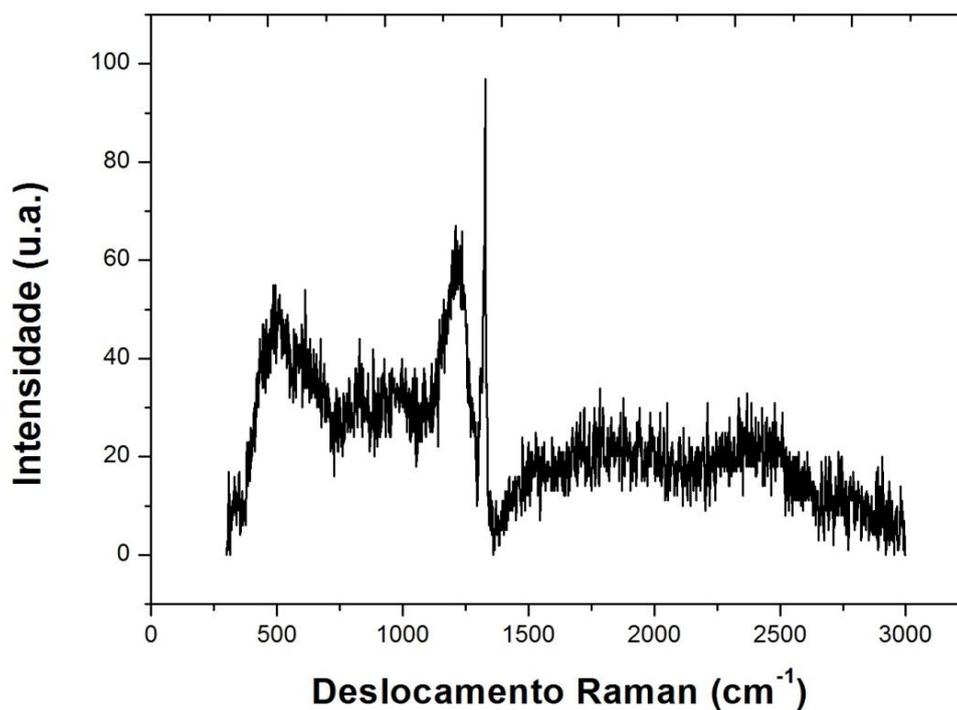
ocorre à diminuição da competitividade de orientação cristalina e também das tensões intrínsecas geradas pela acomodação destes na superfície. Neste estágio, os grãos iniciam um crescimento como colunas onde o aumento de tamanho dos mesmos é dominante sobre os outros processos, diminuindo também a tensão intrínseca.

## 5.2 Espectroscopia de Raman

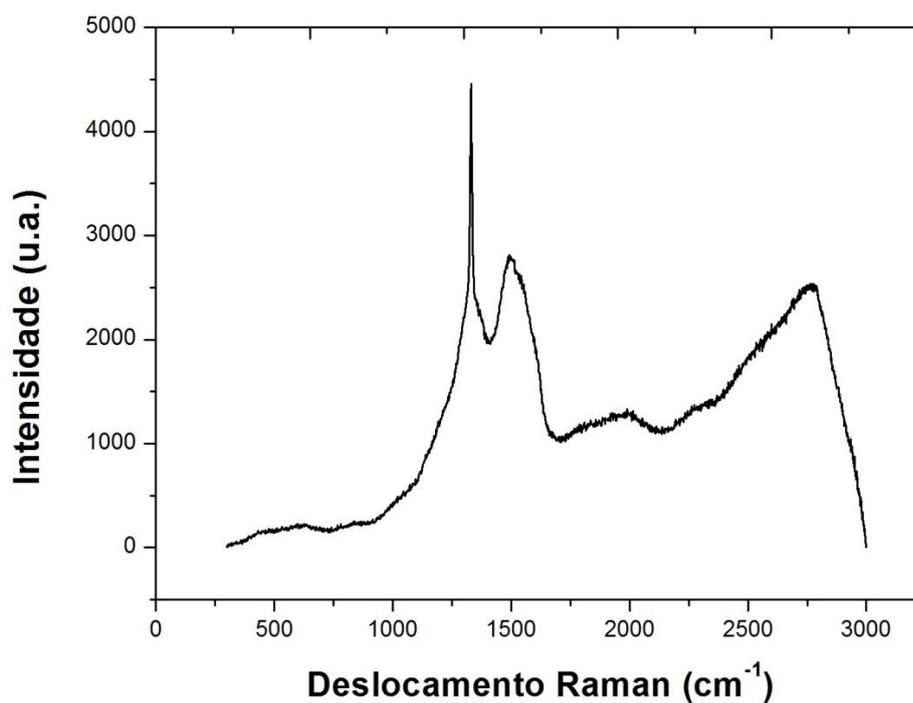
O espectro Raman é caracterizado por vários picos, sendo que associado a cada um deles existe uma grande riqueza de fenômenos agregados à estrutura eletrônica e vibracional do diamante; sendo os mais estudados: a banda G, que ocorre entre 1400 e 1650  $\text{cm}^{-1}$ , fornece informações sobre o caráter metálico ou semicondutor da amostra; a banda D é o modo proveniente da desordem estrutural, bastante evidente na amostra de nano diamante, uma vez que o procedimento de crescimento envolve elevadas de  $\text{CH}_4$ . O deslocamento em número de onda da banda G e a intensidade da banda D fornecem informações importantes sobre as mudanças na estrutura eletrônica.



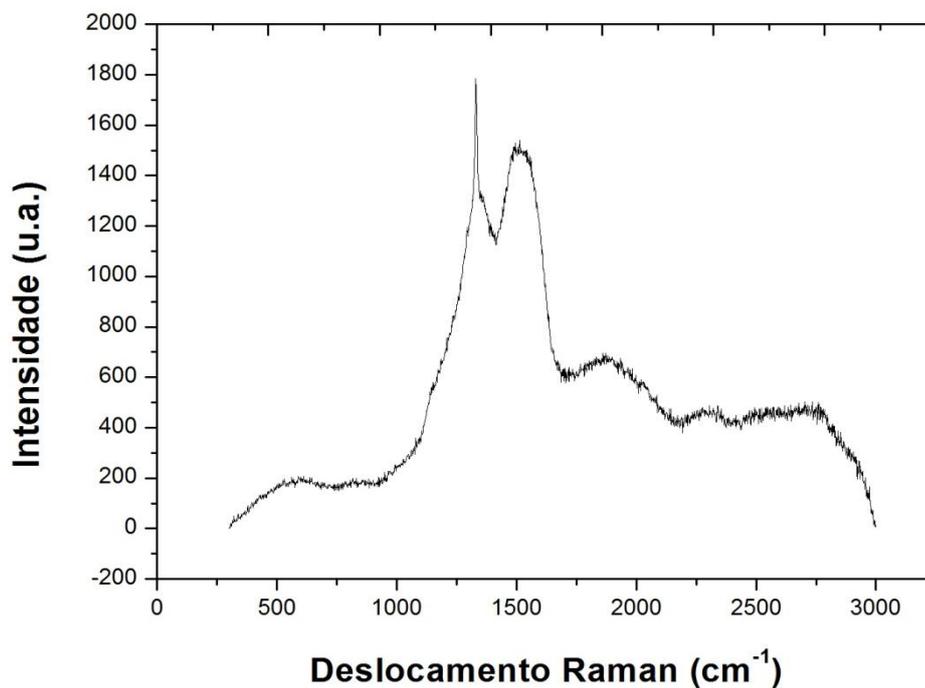
**Figura 5.5** – Espalhamento Raman Micro Diamante Dopado com Boro a 2.000 ppm



**Figura 5.6** – Espalhamento Raman Micro Diamante Dopado com Boro a 20.000 ppm



**Figura 5.7** – Espalhamento Raman Nano Diamante Dopado com Boro a 20.000 ppm

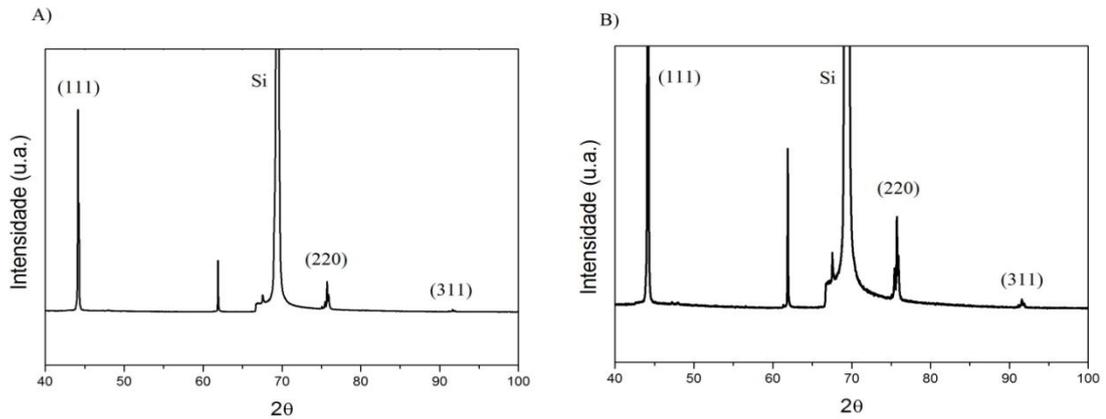


**Figura 5.8** – Espalhamento Raman Nano Diamante Dopado com Boro a 20.000 ppm

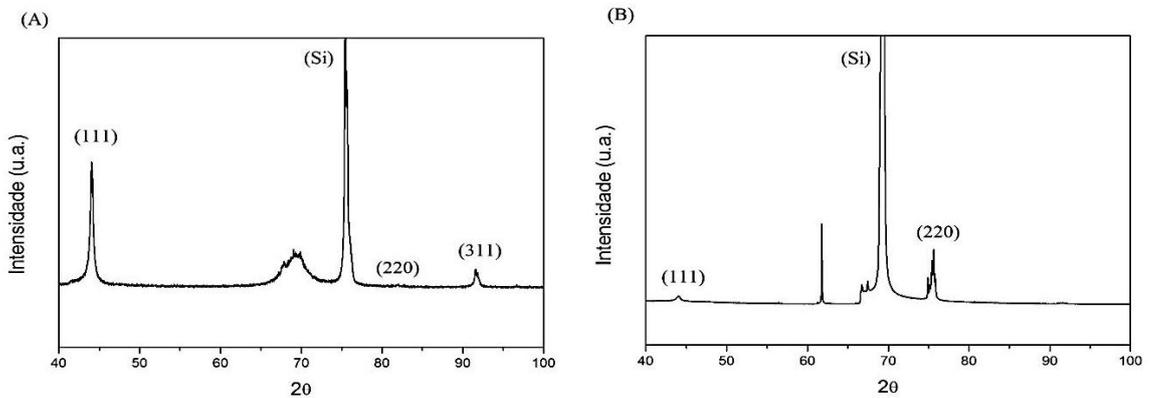
Os espalhamentos Raman feitos nas amostras de dopagens: 2.000 e 20.000 ppm acusaram claramente o pico em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , característico do diamante, assim como é possível identificar as bandas de dopagem próximas a esse pico, autenticando a ocorrência de dopagem por boro nas amostras. É possível observar o crescimento da banda de dopagem (em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ ) conforme o aumento da concentração de Boro.

### 5.2.3. Difração de Raios-X

Como mostra a figura 7.6, os difratogramas de raios-X das amostras apresentam os planos cristalográficos do diamante (111), (220) e (311). Entretanto, a variação da intensidade entre eles indica uma diferenciação morfológica superficial dos filmes.



**Figura 5.9** - Difração Raio-X das amostras micro diamante em diferentes dopagens. A) 2.000 ppm B) 20.000 ppm



**Figura 5.10** - Difração Raio-X das amostras de nano diamante em diferentes dopagens. A) 2.000 ppm B) 20.000 ppm

O pico do diamante no plano (111) fica mais evidente nas amostras com alta dopagem, caracterizando o crescimento colunar dos grãos e superfícies bem facetadas. Já o plano (220) geralmente se resalta em amostras de menor dopagem, o que não ocorreu para as amostras de nano-diamante. O plano (311) apareceu em baixíssima intensidade, sendo mais visível em amostras com alto nível de dopagem para micro-diamante.

Estes três planos citados são os que caracterizam os filmes de diamante e a maior evidência destes planos em altas dopagens indicam filmes mais cristalinos e com menos defeitos [8].

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] MAY, P. W.; HARVEY, J. N.; ALLAN, N. L.; RICHLEY, J. C.; MANKELEVICH, Yu. A. Simulations of chemical vapor deposition film growth using a kinetic Monte Carlo model and two-dimensional models of microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition reactors. *Journal of Applied Physics*, v. 108, December 2010.
- [2] GOPALAN, A. I.; LEE, K.-P.; SANTHOSH, P.; KIM, K. S.; NHO, Y. C.. Different Types of Molecular Interactions in Carbon Nanotube/Conducting Polymer Composites – A Close Analysis. *Composites Science and Technology*, n.67, p. 900-905, 2007
- [3] SOUZA, F. A. Filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro: Propriedades estruturais, de superfície e medidas eletroquímicas. 2011. p. 5 – 13 (INPE-0000 -TDI/00) Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores).
- [4] BARBOSA, D. C.; BARRETO, P. R. P.; RIBAS, V. W.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E. J. Diamond Nanostructures Growth. *Enciclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, v 13, p. 59-78, 2011.
- [5] PALLONE, E. M. J.A. Notas de aula da Disciplina de Técnicas de Caracterização. PPGSSECM- Universidade São Francisco, Itatiba, Agosto de 2006.
- [6] SOLIN, S. A.; RAMDAS, A. K.; *Phys Ver. B* 1 (1970) 1687-1698.
- [7] SOUZA, F. A. Filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro: Propriedades estruturais, de superfície e medidas eletroquímicas. 2011. p. 25 – 27 (INPE-0000 -TDI/00) Tese (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores).
- [8] SANTOS, N. M.; MINERVA, F. R. S.; SILVA, B. E. L.; ARANTES, T. M.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Produção de Eletros de Diamante Dopado Com Boro Para Eletrodegradação de Agrotóxicos. XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo, São José dos Campos-SP, Brasil, 30 de Setembro a 3 de Outubro de 2012.