



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



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

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

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

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

COLABORADORES

Sr. Jackson Ribeiro de Oliveira (LAS/INPE)
Dra. Neidênei Gomes Ferreira (LAS/INPE)
Dra. Nazir Monteiro dos Santos (LAS /INPE)

Julho de 2011

Resumo

O trabalho objetiva o estudo de filmes de diamante micro- e nano- dopados com boro por HFCVD. O estudo vai desde o crescimento das amostras em filmes de silício, com dimensões de 1x1 cm, à caracterização por meio de técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na qual se obteve a evolução morfológica das amostras, constatando a diminuição dos grãos de diamante e da espessura dos filmes com o aumento da dopagem; e Espectroscopia Raman, com a qual é possível calcular indiretamente a quantidade de boro incorporado pelo diamante através de um ajuste matemático.

Secundariamente exploram-se técnicas laboratoriais de procedimentos, *softwares* de tratamento de dados e equipamentos científicos.

Sumário

1. Introdução

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

2.2 Objetivos

3. Revisão Bibliográfica

3.1 O Processo de Crescimento de diamante CVD

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

3.2.2 Espectroscopia Raman

4. Resultados e Discussão

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.2 Espectroscopia Raman

5. Referências Bibliográficas

1. Introdução

A tecnologia desenvolvida no campo dos dispositivos eletrônicos revolucionou a forma com que os indivíduos se relacionam com a sociedade e a utilização transcendeu qualquer fronteira ou especulação, sendo usados desde a comunicação à medicina. Isso fez com que os dispositivos necessitassem ser portáteis, uma vez que o entretenimento (televés, jogos eletrônicos) e a acessibilidade (à comunicação, aparelhos médicos como medidores de glicose ou marca-passos) extravasaram o domicílio e passaram a acompanhar o homem em qualquer lugar. A demanda por portabilidade levou à redução do tamanho e massa desses equipamentos, conseqüentemente de suas baterias, mantendo requisitos como: longa durabilidade, segurança, baixa ação degradante ao meio ambiente [1].

Uma fonte de eletroquímica de potência ou bateria pode ser definida como um dispositivo capaz de converter diretamente a energia liberada numa reação química em energia elétrica. A crescente demanda por sistemas portáteis e veículos elétricos que requerem alta potência à curto prazo, tem impulsionado o grande interesse em capacitores eletroquímicos, também conhecido como supercapacitores [2,3], ou seja, o desenvolvimento nesta área em conjunto com baterias tem sido impulsionado pela necessidade de altas densidades de descarga em curtos espaços de tempo, requerida na ignição de veículos elétricos, ou em equipamentos eletrônicos que necessitem desta propriedade [4].

Vários materiais a base de carbono têm sido considerados como eletrodos para supercapacitores e uma grande atenção é focada nos polímeros condutores, devido ao seu significativo valor de capacitância, e às dificuldades de processamento e impacto ambiental dos eletrodos a base de óxido de rutênio, irídio, que até o momento são muito utilizados em supercapacitores [3,5]. Com o intuito de substituir estes óxidos, os polímeros condutores tais como a

polianilina, o polipirrol, o poli-3-metil-tiofeno, são extensivamente estudados por apresentarem boas condutividades elétricas.

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 utilizar 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 de gás.

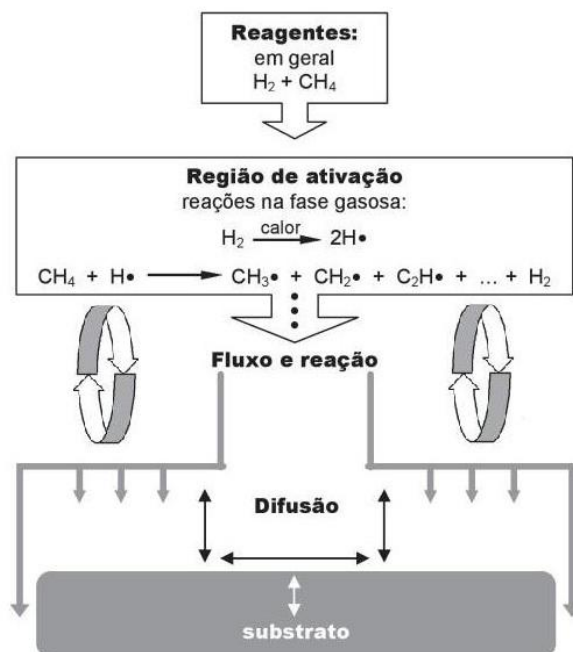


Figura 1.1 - Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante a partir de uma fase gasosa, pelo método CVD.

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 ~ 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 1.1. 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. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

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 diamante como material em capacitores elétricos.
- Caracterizar o material estudado utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e medidas de condutividade eletrônica.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 O processo de crescimento de diamante CVD

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 μm) 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.

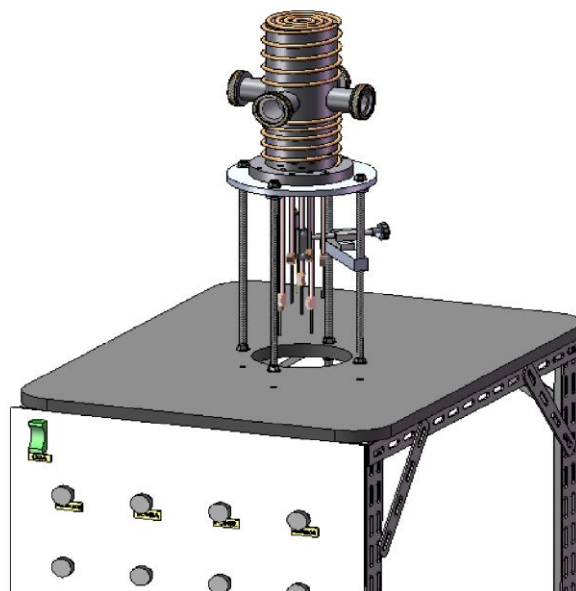


Figura 3.1 - Ilustração do Reator de filamento quente

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 H_2 e 2% de CH_4 , em um fluxo total de 100 sccm (centímetro cúbico por minuto - "standard centimeter cubic minute").

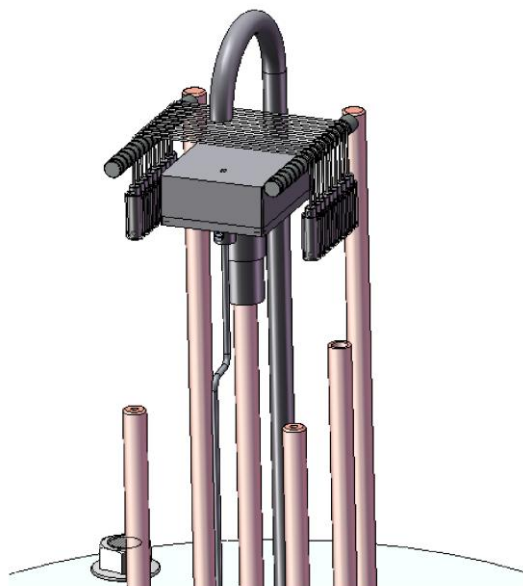


Figura 3.2 - Ilustração da parte interna do Reator de filamento quente

A temperatura e a pressão foram mantidas em $750^{\circ}C$ 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 6 horas. Na segunda etapa, foi realizada uma nova deposição com a proporção dos gases em 99% de H_2 e 1% de CH_4 , em um fluxo total de 200 sccm. Uma temperatura de $700^{\circ}C$ 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 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 110 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. Esta dopagem foi realizada na segunda etapa do processo de crescimento do filme de diamante. Foram preparadas diversas soluções de diferentes concentrações de B_2O_3 dissolvido em metanol, que foram variados de 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 B_2O_3 utilizadas na preparação destas soluções em um volume fixo de 100 mL de metanol seguiram as variações de acordo com a tabela 1.1 a seguir:

Tabela 1.1 - Concentrações de B₂O₃ dissolvido em metanol

| ppm | g de B ₂ O ₃ |
|---------------|------------------------------------|
| 500 | 0,0862 |
| 1.000 | 0,1724 |
| 2.000 | 0,3448 |
| 3.000 | 0,5172 |
| 5.000 | 0,8620 |
| 10.000 | 1,724 |
| 15.000 | 2,586 |
| 30.000 | 5,172 |

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 [6].

3.2 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.

3.2.1 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 [7].

3.2.2 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 [8]. 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. Resultados e Discussão

Os dados tratados foram inicialmente coletados pelo aluno de mestrado do LAS/INPE, Jackson Ribeiro de Oliveira.

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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. A primeira parte para a produção dos filmes foi o crescimento de um filme de diamante microcristalino com as mesmas condições em todos os oito lotes de amostras, descritas detalhadamente na parte experimental. A segunda parte foi um crescimento de filme 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. 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 semicondutor, 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 possa ser estudada 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. 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 podemos observar na figura abaixo:

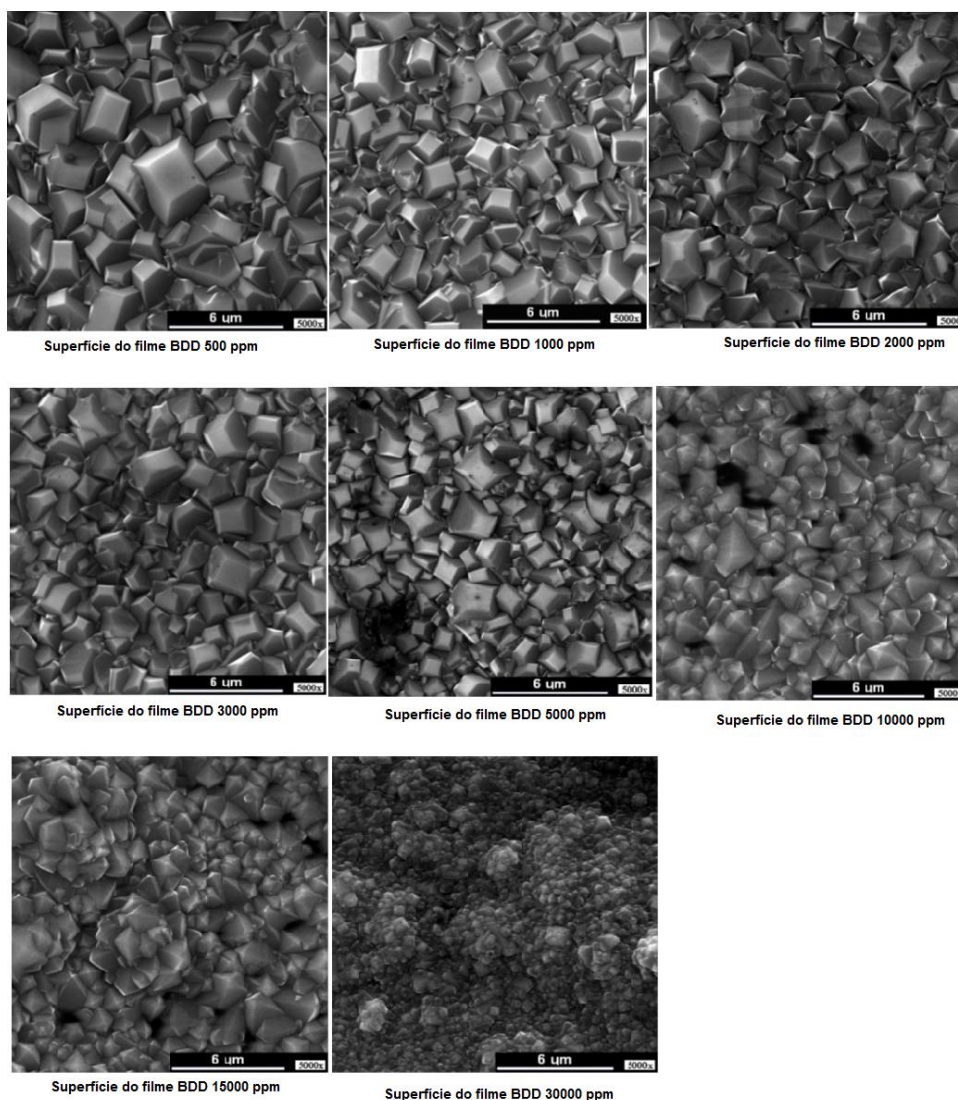


Figura 4.1 - Caracterização morfológica através da tecnologia MEV com ampliação de 5000x para dopagens de 500 a 30.000 ppm

De acordo com as figura acima, é possível observar que ocorre uma diminuição do tamanho dos grãos conforme a concentração do dopante é aumentada. O tamanho dos grãos podem ser justificados 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. Seguindo o mesmo princípio, a espessura do filme também diminui com o aumento da dopagem pela mesma justificação da diminuição dos grãos, como pode ser visto nas figuras 4.2 e 4.3:

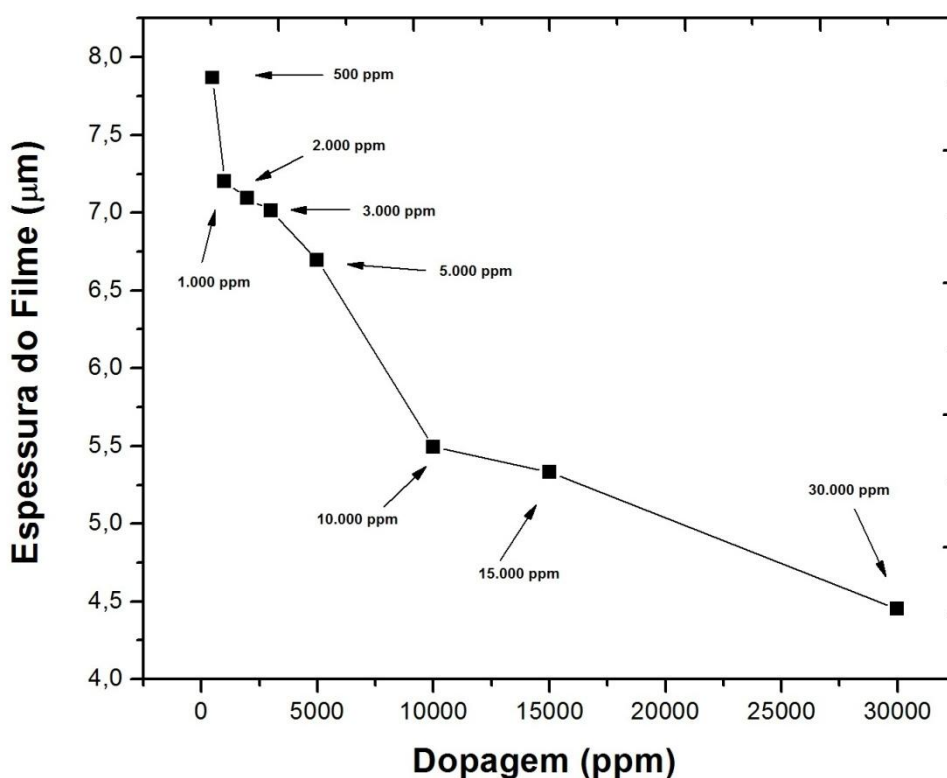


Figura 4.2 - Decrescimento da Espessura do Filme em relação ao aumento da dopagem

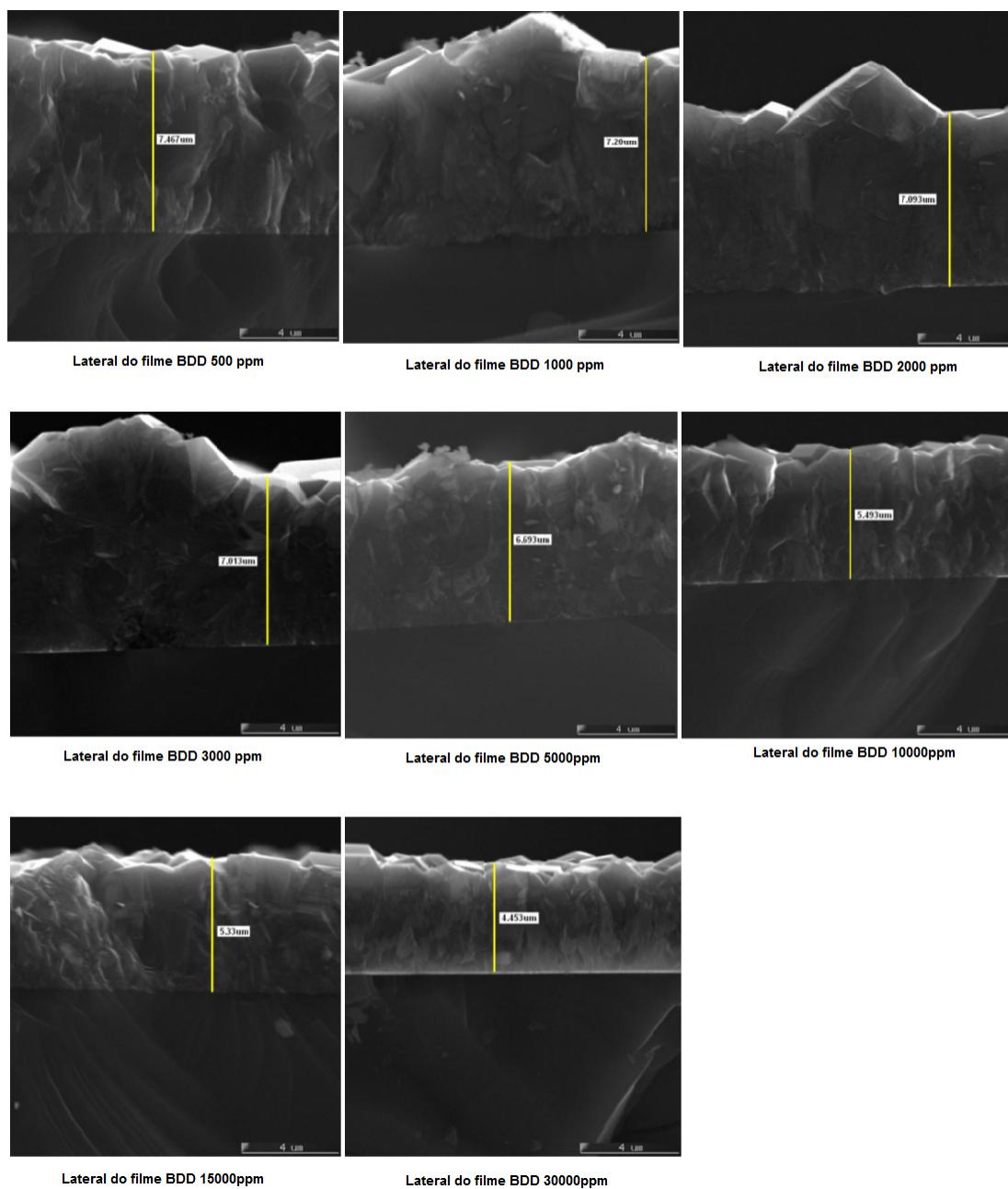


Figura 4.3 - Imagem MEV do corte transversal das amostras com ampliação de 7.500x para dopagens entre 500 a 30.000 ppm

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.

4.2 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 cm^{-1} , fornece informações sobre o caráter metálico ou semicondutor da amostra; a banda D é o modo proveniente da desordem estrutural. O deslocamento em número de onda da banda G e a intensidade da banda D fornecem informações importantes sobre as mudanças na estrutura eletrônica.

Os espalhamentos Raman feitos nas amostras de dopagens: 500, 1.000, 2.000, 3.000, 5.000, 10.000, 15.000, 30.000 acusaram claramente o pico em 1332 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 como indicado abaixo. É possível observar o crescimento da banda de dopagem (em torno de 500 cm^{-1}) conforme o aumento da concentração de Boro:

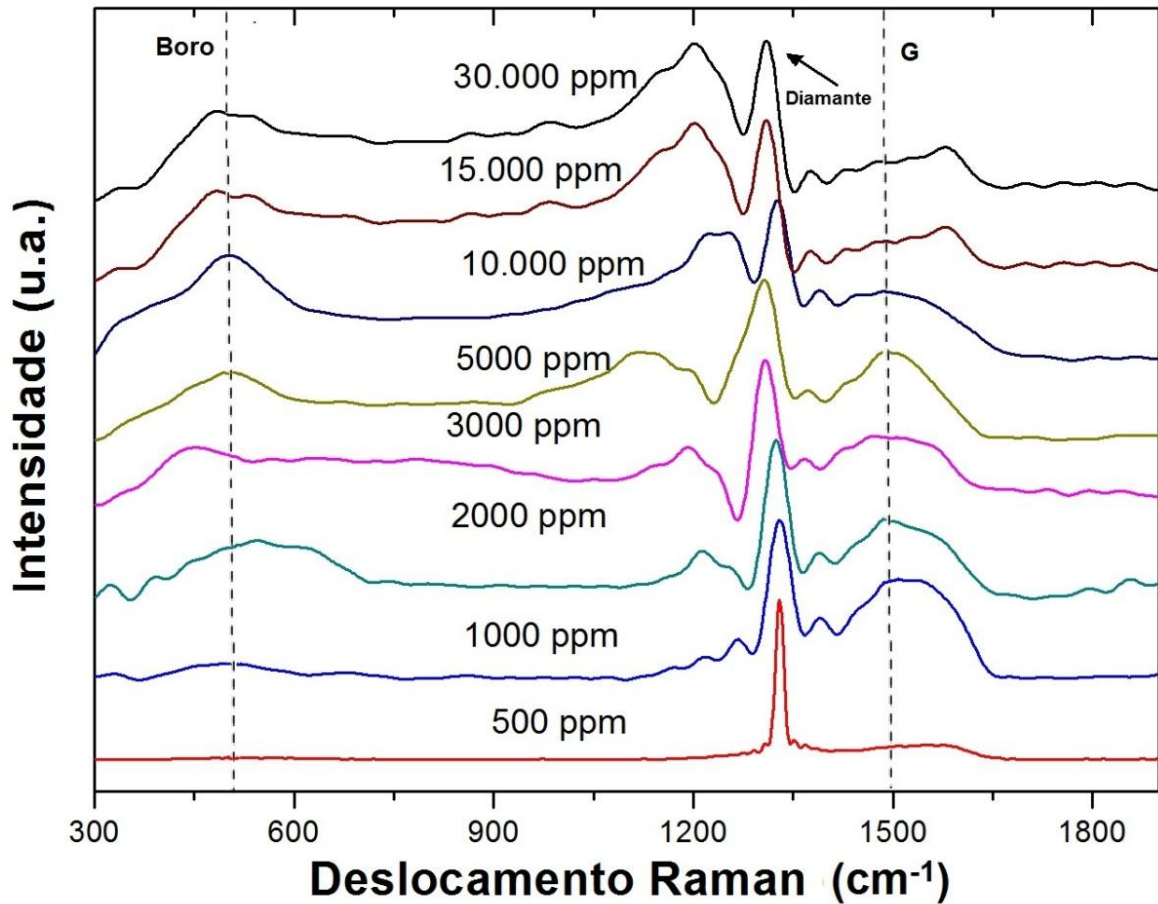


Figura 4.4 – Espalhamento Raman dos filmes BDD (500, 1000, 2000, 3000, 5000, 10000, 15000, 30000 ppm)

Através de um método proposto por Bernard *et al* [9], no qual faz-se um ajuste matemático da banda em 500 cm^{-1} , notou-se a proporção indireta entre o boro incorporado pelo diamante e a banda próxima a 500 cm^{-1} . O ajuste consiste em um *fitting* da banda por uma Gaussiana e uma curva Lorentziana:

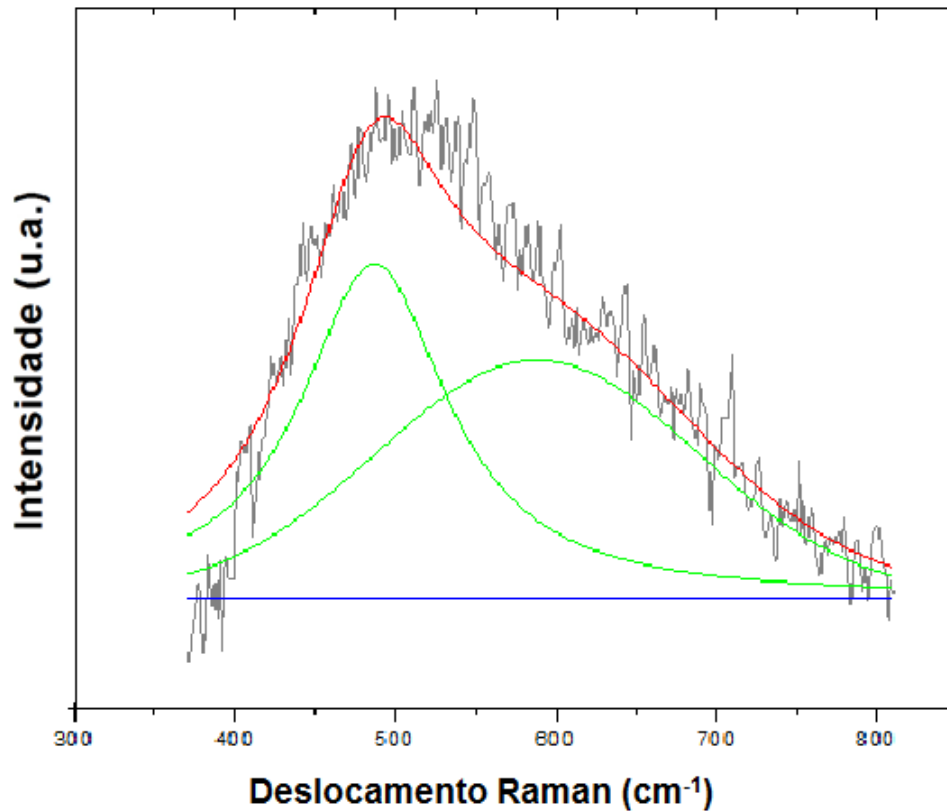


Figura 4.5 - Exemplificação de um ajuste matemático da banda de 500 cm^{-1}

A partir desse método p \hat{o} de-se obter um gr \acute{a} fico logaritmo relacionando a concentra \acute{c} o de boro incorporado pelo filme pela posi \acute{c} o do pico da componente Lorentziana (W_L) utilizando a seguinte equa \acute{c} o [9]:

$$[B]cm^{-3} = 8,44 \times 10^{30} e^{-0,048W_L(cm^{-1})} \quad (4.5)$$

De modo que os resultados obtidos encontraram-se na faixa de 440 e 540 cm^{-1} aproximadamente:

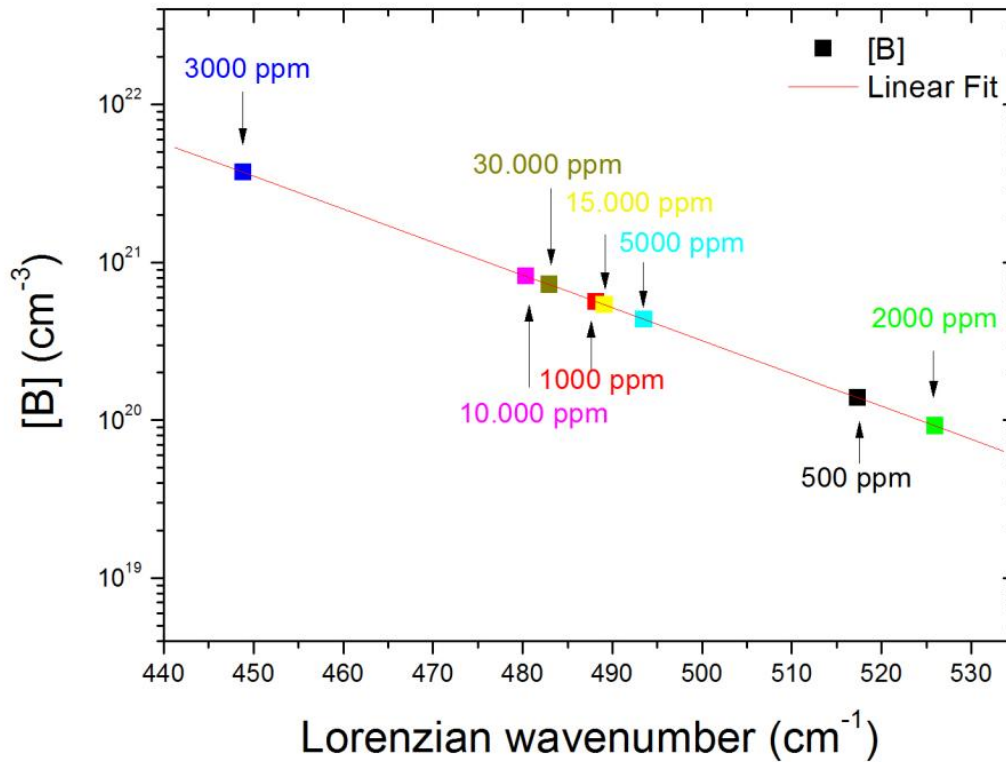


Figura 4.6 - Gráfico de $\log[B]$ x componente Lorentziana do ajuste matemático proposto

A partir desses dados é possível apontar uma região, de 480 a 495 cm^{-1} , na qual se aglomeraram os resultados. Entretanto, ainda não há dados suficientes para encontrar a origem desse comportamento, espera-se que um estudo relacionando outras faixas de dopagens e outras técnicas mais diretas de cálculo da concentração de portadores possa definir melhor este comportamento.

5. Referências Bibliográficas

1 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. p. 603-619, 722, 723, 892,893.

2 FRACKOWIAK E.; KHOMENKO, V.; JUREWICZ, K.; LOTS, K.; BÉGUIN, F. Supercapacitors Based on Conducting Polymers/Nanotubes Composites. **Journal of Power Sources**, vol.153, p. 413-418, 2006.

3 VARELA, H.; HUGUENIN, F.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Materiais para Cátodos de Baterias Secundárias de Lítio. **Química Nova**, São Carlos, vol.25, n.2, p. 287-299, 2002.

4 FONSECA, C.P., **Desenvolvimento de um Capacitor Eletroquímico Polimérico**. 1997. 124 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, Campinas.

5 LIPING, M.; YANG, Y. Solid-State Supercapacitors for Eletronic Device Applications. **Applied Physics Letters**, v.87, p. 503-506, 2005.

6 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

7 PALLONE, E. M. J.A. **Notas de aula da Disciplina de Técnicas de Caracterização**. PPGSSECM- Universidade São Francisco, Itatiba, Agosto de 2006.

8 S.A. Solin, A.K. Ramdas, Phys. Rev. B 1 (1970) 1687–1698.

9 BERNARD, M; DENEUVILLE, A; MURET, P., Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, CNRS and University of Grenoble, BP 166, 38042 Grenoble Cédex 9, France.