



**Universidade de  
Aveiro  
2006**

Departamento de Física

**Joana Catarina Martins    Estudo Físico de Dispositivos Semicondutores em  
Mendes Madaleno        Diamante Policristalino**



**Universidade de  
Aveiro  
2006**

Departamento de Física

**Joana Catarina Martins Mendes Madaleno** **Estudo Físico de Dispositivos Semicondutores em Diamante Policristalino**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Luiz Pereira, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio e da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho ao meu marido e filhas por tudo o que eles significam para mim.

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutor José Abrunheiro da Silva Cavaleiro**  
professor catedrático da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Manuel Armando Oliveira Pereira dos Santos**  
professor catedrático da Universidade de Évora

**Prof. Doutora Maria Estela Miranda Faustino Malaquias Pereira**  
professora catedrática aposentada da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Henrique Leonel Gomes**  
professor associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve

**Prof. Doutora Ana Maria Heleno Branquinho do Amaral**  
professora auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

**Prof. Doutor Luiz Fernando Ribeiro Pereira**  
professor auxiliar da Universidade de Aveiro (Orientador)

## agradecimentos

Esta tese não teria nascido sem a contribuição, consciente ou inconsciente, de várias pessoas. Deste modo, muitos são os agradecimentos devidos.

Ao meu marido, João Paulo, por nunca me ter deixado desanimar e por ter sido um super-pai. Às minhas filhas, Andreia e Patrícia, por terem abdicado parcialmente da mãe.

Aos meus sogros, por terem ocorrido incondicionalmente a cada pedido de ajuda meu. Aos meus pais e irmã, pelo apoio com as minhas filhas.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Doutor Luiz Pereira, por me ter feito apaixonar pelos filmes de diamante. E por acreditar no meu trabalho.

Ao pessoal técnico do Departamento de Física, nomeadamente o Sr. José Januário, o Sr. Ivo Mateus, o Sr. Fernando Rocha, o Sr. Miguel Rocha e o Dr. Jorge Monteiro. Um agradecimento especial ao Dr. António José Fernandes, pela ajuda com o crescimento e caracterização dos filmes e pela troca de impressões.

Ao Prof. Doutor Pedro Mantas, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, pelas nossas discussões existenciais.

Ao Sr. Paulo Gonçalves, do Instituto de Telecomunicações, pelas inúmeras vezes que me ajudou em pequenas-grandes coisas.

Ao meu colega e amigo Eng. Eduardo Gil Cabral, por ter acreditado em mim. E por ter feito o trabalho avançar.

À minha amiga Doutora Simone Trippe, à Prof. Doutora Alaide Mammana, ao Dr. Thebano Santos (CenPRA - Brasil) e à Prof. Doutora Dalva Faria e Prof. Doutora Maria Lúcia Silva, da Universidade de S. Paulo, Brasil.

Ao Prof. Doutor Henrique Gomes e ao Prof. Doutor Peter Stallinga, da Universidade do Algarve, por me terem acolhido e ajudado no seu laboratório.

Ao Prof. Doutor Paul Maguire, da Universidade de Ulster, Irlanda do Norte.

À minha colega Flávia Almeida, pela ajuda com a microscopia SEM.

Às minhas amigas Carla Espírito Santo e Catarina Vasconcelos, pelo apoio incondicional e pela ajuda certa, na hora certa.

E a todos aqueles que, apesar de não enumerados nesta lista, de uma maneira ou doutra estiveram presentes em momentos cruciais e decisivos, dando-me o apoio, força e confiança necessária para não baixar os braços.

A todos eles o meu muito obrigada.

**palavras-chave**

diamante policristalino, MPCVD, propriedades eléctricas, defeitos

**resumo**

O objectivo deste trabalho foi o estudo de filmes de diamante policristalino, tendo em vista a sua utilização como material semiconductor para o fabrico de dispositivos. Os filmes, depositados por *Microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*, foram utilizados como substrato para o fabrico de díodos Schottky e de um MOSFET experimental. A caracterização dos dispositivos foi feita através da análise das características *I-V*, de medidas eléctricas AC, de *Deep Level Transient Spectroscopy* (DLTS) e de *Thermally Stimulated Currents* (TSC). Os dados obtidos foram cruzados e relacionados com a caracterização morfológica dos filmes, feita por *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS), *Atomic Force Microscopy* (AFM), *X-Ray Diffraction* (XRD) e espectroscopia Raman. Desta análise resultou a identificação de características cruciais nos filmes que condicionam o desempenho dos dispositivos neles construídos, nomeadamente fenómenos de dispersão e a importância dos estados de energia junto ao nível de Fermi, devidos aos defeitos estruturais do diamante policristalino.

**keywords**

polycrystalline diamond, MPCVD, electrical properties, defects

**abstract**

The goal of this research work was the study of polycrystalline diamond films, regarding their use as a base material for electronic devices. The films, grown by Microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition, were used as a substrate to build Schottky diodes and an experimental MOSFET. The characterization of the devices was made by means of the analysis of the  $I$ - $V$  characteristics, electrical AC measurements, Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) and Thermally Stimulated Currents (TSC). The obtained data were then related to the morphological characterization of the films, made by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction (XD) and Raman spectroscopy. This analysis lead to the identification of crucial characteristics of the films that determine the behaviour of the devices built on them, namely dispersion effects and the influence of the energy levels near the Fermi level associated with the polycrystalline diamond structural defects.

# Índice

Índice .....	i
Lista de Publicações .....	v
Comunicações Orais em Conferências e Seminários .....	v
Comunicações em Poster em Conferências .....	vii
Lista de Figuras .....	ix
Lista de Tabelas .....	xvii
Lista de Acrónimos.....	xix
Lista de Símbolos .....	xxi
Constantes Físicas .....	xxix
Constantes Físicas do Diamante .....	xxix
Introdução.....	1
Capítulo 1 – O Diamante .....	3
1.0 Breve história da síntese do diamante .....	3
1.1 As fases do diamante .....	5
1.1.1 O átomo de carbono.....	5
1.1.2 Diamante $sp^3$ .....	5
1.1.3 Grafite .....	7
1.1.4 <i>Diamond Like Carbon</i> .....	8
1.2 Síntese do diamante .....	8
1.2.1 Alta pressão alta temperatura .....	8
1.2.2 Deposição a partir da fase vapor.....	8
1.2.3 Diamante homoepitaxial vs. diamante heteroepitaxial .....	10
1.3 A dopagem no diamante sintético .....	11
1.4 Os contactos eléctricos .....	13
1.5 Bibliografia.....	16
Capítulo 2 – O diamante na Electrónica.....	19
2.0 Introdução.....	19
2.1 A evolução do diamante na electrónica.....	21
2.2 O Estado da Arte .....	23



2.2.1	Filmes monocristalinos.....	24
2.2.2	Filmes policristalinos.....	26
2.3	Desafios tecnológicos .....	26
2.3.1	Áreas de deposição .....	27
2.3.2	Dopagem.....	27
2.3.3	Contactos eléctricos .....	27
2.3.4	Estabilização da superfície .....	28
2.4	Motivação .....	29
2.5	Bibliografia.....	30
Capítulo 3 – Caracterização Morfológica.....		37
3	Caracterização Morfológica .....	37
3.0	Introdução.....	37
3.1	Microscopia Óptica.....	37
3.2	Microscopia Electrónica de Varrimento / Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy.....	37
3.3	Microscopia de Força Atómica <sup>[1]</sup> .....	38
3.4	Difracção de Raios-X .....	39
3.5	Raman.....	39
3.5.1	O Raman nos filmes de diamante .....	40
3.6	Bibliografia.....	43
Capítulo 4 – Caracterização Eléctrica .....		45
4.0	Introdução.....	45
4.1	Interfaces possíveis entre um metal e um semiconductor .....	45
4.1.1	Contactos óhmicos num semiconductor.....	45
4.1.1.1	Barreira não-rectificadora ideal .....	45
4.1.1.2	Barreira por efeito de túnel.....	48
4.1.2	União Schottky .....	48
4.2	Transporte de carga numa união Schottky .....	53
4.2.1	Teoria da difusão de Schottky .....	54
4.2.2	Teoria de emissão termiónica de Bethe.....	55
4.2.3	Teoria da emissão termiónica de Crowell-Sze .....	58
4.2.4	Efeito da carga imagem .....	58
4.2.5	Presença de estados de energia dentro do <i>gap</i> .....	59
4.2.6	Geração – recombinação na zona de depleção .....	63
4.2.7	Barreira não-homogénea.....	63
4.2.8	Condução óhmica .....	67
4.2.9	<i>Space Charge Limited Current</i> .....	68
4.2.9.1	<i>Trap-free SCLC</i> .....	68
4.2.9.2	SCLC na presença de um nível superficial e discreto de energia ( <i>shallow trap</i> ) .....	70
4.2.9.3	SCLC na presença de um nível discreto e profundo de energia ( <i>deep trap</i> ) .....	72
4.2.9.4	SCLC na presença de uma distribuição exponencial e contínua de níveis de energia.....	73
4.2.9.5	SCLC na presença de uma distribuição gaussiana e contínua de níveis de energia .....	77
4.2.10	Condução Poole-Frenkel .....	77

4.2.11	Condução Poole.....	79
4.2.12	Efeito de túnel.....	79
4.2.13	<i>Hopping</i> .....	81
4.3	Resposta da junção Schottky a campos alternados.....	81
4.3.1	Presença de estados na banda .....	83
4.3.2	Presença de uma camada interfacial .....	85
4.3.3	Estabelecimento de um circuito geral equivalente em AC.....	89
4.3.3.1	A permitividade complexa do material .....	89
4.3.3.2	O bloco básico do circuito equivalente.....	90
4.3.3.3	Dispersão dos parâmetros .....	92
4.3.3.4	Material homogéneo .....	92
4.3.3.5	Material não homogéneo .....	94
4.4	Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) .....	96
4.5	Thermally Stimulated Currents (TSC) .....	101
4.6	Curvas I-V sob iluminação .....	103
4.6.1	Fotodíodos .....	105
4.7	O comportamento eléctrico dos filmes de diamante .....	106
4.8	Medidas Experimentais .....	109
4.8.1	Medidas DC.....	109
4.8.2	Medidas AC, DLTS e TSC.....	111
4.9	Bibliografia.....	112
Capítulo 5 – Crescimento e Caracterização.....		117
5.0	Introdução.....	117
5.1	Crescimento dos filmes .....	117
5.2	Deposição dos contactos eléctricos .....	121
5.3	A superfície dos filmes .....	123
5.3.1	Microscopia óptica .....	123
5.3.2	SEM.....	124
5.3.3	AFM .....	127
5.4	XRD e EDS .....	128
5.5	Análise Raman.....	131
Capítulo 6 – Medidas Eléctricas.....		141
6.0	Introdução.....	141
6.1	Descrição das amostras.....	141
6.2	Influência das condições atmosféricas .....	143
6.3	Medidas com a temperatura.....	147
6.3.1	Cálculo das energias de activação .....	149
6.3.2	Desvio da tensão correspondente a uma corrente nula.....	152
6.3.3	Extracção de barreiras distintas .....	163
6.3.4	Medidas na região neutra – campos eléctricos mais elevados .....	165
6.3.5	Cálculo da densidade de estados perto do nível de Fermi.....	179
6.3.6	Polarização inversa .....	190
6.4	Medidas AC.....	194
6.4.1	Espectros de capacidade e tensão .....	195
6.4.2	Medidas <i>C-V</i> e <i>G-V</i> .....	201
6.5	DLTS .....	206

6.6	TSC.....	211
6.7	Medidas sob iluminação .....	212
6.8	Um MOSFET .....	216
6.9	Bibliografia.....	219
Capítulo 7 – Propriedades Eléctricas e Morfologia.....		221
7.0	Introdução.....	221
7.1	Qualidade dos filmes .....	221
7.2	Condução transversal vs. condução longitudinal .....	222
7.3	Face de crescimento vs. face de nucleação.....	223
7.4	Influência das condições atmosféricas .....	223
7.5	Qualidade dos contactos vs. desempenho dos dispositivos.....	224
7.6	Resposta à iluminação .....	224
7.7	Controle das propriedades eléctricas macroscópicas.....	225
Capítulo 8 – Um olhar para trás.....		227
	Conclusões.....	227
	O que ficou por fazer.....	228

## Lista de Publicações

1. *The modulation of electrical carrier transport in metal-MPCVD diamond due to the microcrystalline inhomogeneous barriers*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Diam. Rel. Mat. 14 (2005) 584-588
2. *Electrical imaging map on MPCVD diamond diodes and structural relationship obtained by micro-Raman*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Adv. Mater. Forum III 48 (2006) 514-516
3. *Physical computation of Schottky barriers in heterogeneous contacts: the polycrystalline diamond model*, **J.C. Madaleno**, H. Gomes, L. Pereira, Microelectronics Journal (in press)
4. *Comparative study of the electrical properties of diamond films grown by microwave plasma assisted and hot-filament chemical vapour deposition*, **J.C. Madaleno**, G. Cabral, L. Pereira, J. Grácio, N. Ali, Thin Solid Films (in press)
5. *Deep traps influence in polycrystalline diamond electrical transport charge*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Journal of Non-Crystalline Solids (in press)
6. *Influence of surface and bulk defects on MPCVD-diamond Schottky diodes properties*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Diam. Rel. Mat. 2006 (submetido)

## Comunicações Orais em Conferências e Seminários

1. *Electrical Properties of Diamond Films*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, "First Conference on Thin Film Coatings & Nano-Structured Materials", Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Aveiro, Portugal, Fevereiro 2004
2. *Propriedades Eléctricas de Filmes de Diamante Policristalino*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Centro de Pesquisas Renato Archer – Campinas, Brasil, Julho 2004
3. *Correlation of electrical properties with film morphology: a non-destructive technique*, **J.C. Madaleno**, G. Cabral, L. Pereira, N. Ali, J. Grácio, "nanoSMat2005 – International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials", Aveiro, Portugal, Setembro 2005, pp. O-13

## Comunicações em Poster em Conferências

1. *Physical computation of Schottky barriers in heterogeneous contacts: the polycrystalline diamond model*, **J.C. Madaleno**, H. Gomes, L. Pereira, APHYS2003 – First International Meeting on Applied Physics, Badajoz, Espanha, Outubro 2003
2. *The modulation of electrical carrier transport in metal – MPCVD diamond due to the microcrystalline inhomogeneous barriers*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Diamond 2004 – 15th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Riva Del Garda, Itália, Setembro 2004, pp. 5.4.3
3. *Polycrystalline diamond for electronic applications: carrier transport vs. structure heterogeneity*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Microelectronics of CYTED, VII Workshop on LCD Technology, Florianópolis, SC, Brasil, Setembro 2004
4. *Electrical imaging map on MPCVD diamond diodes and structural relationship obtained by micro-Raman*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Materials 2005 – XXII Portuguese Materials Society Meeting and III International Materials Symposium, Aveiro, Portugal, Março 2005, pp. T01.P90
5. *Thin polycrystalline diamond films structural characterisation and related electrical properties*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, ICMCTF 2005 – The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films, San Diego, California, USA, Maio 2005, pp. DP6
6. *Deep traps influence in polycrystalline diamond electrical transport charge*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, ICANS 215 – 21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Lisboa, Portugal, Setembro 2005
7. *Influence of surface and bulk defects on MPCVD-diamond Schottky diodes properties*, **J.C. Madaleno**, L. Pereira, Diamond 2005 – 16<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, Toulouse, França, Setembro 2005, pp. 5.6.5

# Lista de Figuras

## Capítulo 1

Figura 1.1 – Diagrama das fases de carbono proposto por Bundy <sup>[2]</sup> .....	4
Figura 1.2 – Rede cristalina do diamante. ....	6
Figura 1.3 – Orientações cristalográficas no diamante.....	6
Figura 1.4 – Faces de cristais crescidos por CVD. ....	6
Figura 1.5 – Estruturas cristalinas da grafite. ....	7
Figura 1.6 – Diagrama representativo dos principais elementos no processo CVD: fluxo de gases, activação dos reagentes, reacção e transporte das espécies activas até ao substrato e processos químicos que ocorrem à superfície deste último, dos quais resulta o depósito de diamante e de outras formas de carbono <sup>[16]</sup> .....	9
Figura 1.7 – Energia de activação do boro em função da concentração e temperatura. Energias de activação extraídas do ajuste dos gráficos semi-logarítmicos <sup>[38]</sup> ...	12
Figura 1.8 – Diagrama de bandas de energia de uma interface metal – diamante, considerando uma barreira Schottky ideal e assumindo que a afinidade electrónica do diamante é nula: (a) $\phi_m = 4.3$ eV, união Schottky; (b) $\phi_m = 5.5$ eV, contacto óhmico. ....	14

## Capítulo 4

Figura 4.1 – Diagrama de bandas de energia de um contacto óhmico metal – – semiconductor tipo $n$ com $\phi_m < \phi_s$ (a) antes do contacto e (b) depois do contacto. ....	46
Figura 4.2 – Diagrama de bandas de energia de um contacto óhmico metal – – semiconductor tipo $n$ com (a) tensão positiva aplicada no metal e (b) tensão positiva aplicada no semiconductor. ....	47
Figura 4.3 – Diagrama de bandas de energia de um contacto óhmico metal – – semiconductor tipo $p$ com $\phi_m > \phi_s$ (a) antes do contacto e (b) depois do contacto.....	47
Figura 4.4 – Contacto óhmico obtido pelo fabrico de uma zona fortemente dopada, semiconductor tipo $n$ . ....	48
Figura 4.5 – Diagrama de bandas de energia de um contacto óhmico por efeito de túnel, semiconductor tipo $n$ . ....	48
Figura 4.6 – Diagrama de bandas de energia de uma união Schottky com um semiconductor tipo $n$ (a) antes do contacto e (b) depois do contacto. ....	49
Figura 4.7 – Diagrama de bandas de energia de uma união Schottky com um semiconductor tipo $n$ em (a) polarização inversa e (b) polarização directa. ....	50
Figura 4.8 – Diagrama de bandas de energia de uma união Schottky com um semiconductor tipo $p$ (a) antes do contacto e (b) depois do contacto, em (c) polarização inversa e (d) polarização directa. ....	51
Figura 4.9 – (a) Distribuição de carga espacial e (b) intensidade do campo eléctrico na junção metal – semiconductor. ....	52

Figura 4.10 – Mecanismos de transporte de carga numa através de uma união Schottky em polarização directa: a – emissão de electrões do semiconductor para o metal por cima da barreira Schottky; b – efeito de túnel através da barreira; c – recombinação na zona de carga espacial e d – recombinação na região neutra.	54
Figura 4.11 – Diagrama de bandas de energia de uma união Schottky directamente polarizada e símbolo de circuito eléctrico correspondente.	55
Figura 4.12 – Encurvamento das bandas de energia e redução da barreira por efeito da carga imagem.	58
Figura 4.13 – Diagrama de bandas de energia de uma união metal – semiconductor tipo $n$ na presença de um nível dador de energia $E_i$ devido às <i>dangling bonds</i> .	60
Figura 4.14 – Diagrama de bandas de energia de uma união metal – semiconductor tipo $n$ na presença de uma camada interfacial.	61
Figura 4.15 – Emissão e captura de portadores a partir de um nível profundo $E_i$ .	62
Figura 4.16 – Representação bidimensional de um contacto metal – semiconductor não-homogéneo.	65
Figura 4.17 – Inversão da curvatura das bandas num díodo Schottky num semiconductor tipo $n$ em regime SCLC.	69
Figura 4.18 – Presença de um nível superficial e discreto de energia.	70
Figura 4.19 – Variação do declive de $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$ com a saturação do nível superficial de energia.	71
Figura 4.20 – (a) Curva $I$ - $V$ genérica e (b) diagrama exemplificativo do método passo-a-passo.	75
Figura 4.21 – Variação da profundidade efectiva de um estado profundo, por aplicação de um campo eléctrico elevado.	77
Figura 4.22 – Diagrama de bandas de energia para a emissão por efeito de campo e para a emissão termiónica assistida pelo campo eléctrico.	80
Figura 4.23 – Diagrama de bandas de energia de um semiconductor tipo $n$ com dois níveis discretos de energia dentro da banda proibida.	83
Figura 4.24 – (a) Diagrama de bandas de energia numa interface metal – semiconductor com dois níveis de energia no <i>gap</i> , um superficial e um profundo, e (b) gráfico $\frac{1}{C_d^2}$ vs. $V$ correspondente.	84
Figura 4.25 – Diagrama de bandas de energia numa interface metal – semiconductor na presença de estados interfaciais (a) em polarização directa, (b) sem tensão aplicada e (c) em polarização inversa.	86
Figura 4.26 – Gráficos (a) $\frac{1}{C_d^2}$ vs. $V$ e (b) $\ln(G)$ vs. $V$ na presença de estados interfaciais.	86
Figura 4.27 – Diagrama de bandas de energia de um contacto metal – semiconductor com uma camada interfacial, em polarização inversa. A curvatura das bandas no semiconductor e na interface é, respectivamente, $q \cdot V_{bi}$ e $q \cdot V_i$ , sendo $D_{em}$ e $D_{es}$ a densidade de estados da interface em equilíbrio com o metal e com o semiconductor, respectivamente.	87
Figura 4.28 – Material com dois contactos eléctricos, a uma distância $d$ , de permitividade eléctrica $\epsilon$ .	89
Figura 4.29 – Circuito RC básico usado para a construção de um circuito equivalente em AC.	91
Figura 4.30 – Gráfico Cole-Cole quando existe apenas um tempo de relaxação.	91

Figura 4.31 – Circuito equivalente usado na análise das propriedades AC de uma união Schottky num material homogéneo e gráfico Cole-Cole correspondente, no caso em que $C_b \ll C_d$ e $R_b \ll R_d$ .	93
Figura 4.32 – Circuito equivalente usado na análise das propriedades AC de uma união Schottky num material policristalino, considerando o grão e a fronteira como dois canais independentes.	94
Figura 4.33 – Circuito equivalente usado na análise das propriedades AC de uma união Schottky num material policristalino, discriminando a influência do grão e da fronteira do grão.	96
Figura 4.34 – Diagrama de níveis de energia num semiconductor tipo $n$ , com um nível superficial $E_D$ e um nível profundo $E_I$ , (a) sem tensão aplicada e (b) em polarização inversa.	97
Figura 4.35 – Transitório na capacidade da junção, resultante da aplicação de um degrau de tensão em polarização inversa, em presença de um nível profundo que captura portadores maioritários.	98
Figura 4.36 – Transitório na capacidade da junção, resultante da aplicação de um degrau de tensão em polarização inversa, em presença de um nível profundo que captura portadores minoritários.	99
Figura 4.37 – Comportamento genérico de um contacto Schottky na presença (—) e na ausência de iluminação (--).	104
Figura 4.38 – (a) Esquema do circuito eléctrico fotodíodo e resistência de carga; (b) recta de carga e ponto de funcionamento respectivo.	105
Figura 4.39 – Representação gráfica da máxima potência que é possível extrair de um fotodíodo.	106

## Capítulo 5

Figura 5.1 – Fotografias do reactor AsTex e aspecto da bola de plasma.	118
Figura 5.2 – Fotografia SEM da amostra A1, tirada com uma inclinação do porta-amostras de $45^\circ$ .	120
Figura 5.3 – Substrato de silício da série B.	121
Figura 5.4 – Esquema do porta-amostras usado para montar as amostras no criostato, com os eléctrodos (a) em superfícies opostas e (b) na mesma superfície.	123
Figura 5.5 – Imagens das amostras D1 a D5, obtidas num microscópio óptico.	124
Figura 5.6 – Imagens SEM das amostras A3 (x2.5K), C1 (x2K), E1 (x1K e x5K).	125
Figura 5.7 – Imagens SEM das amostras F1 (x1K e x5K) e F3 (x1K e x5K).	126
Figura 5.8 – Imagens SEM de algumas amostras, tiradas com uma inclinação do porta-amostras de $45^\circ$ .	126
Figura 5.9 – Imagens obtidas por AFM, série E, na face de crescimento (FC) e face de nucleação (FN).	128
Figura 5.10 – Espectro EDS da amostra C1; a maior linha corresponde, como esperado, ao carbono.	129
Figura 5.11 – Difractogramas XRD das amostras C2, C3 e D3_ox.	130
Figura 5.12 – Difractogramas XRD das amostras D4_E e D5_E.	131
Figura 5.13 – Espectros de Raman de amostras das séries A, B e D.	132
Figura 5.14 – Espectro de Raman da amostra B1 e correspondente ajuste: (o) espectro experimental; (—) ajuste; as restantes curvas correspondem aos picos usados no ajuste experimental.	132



Figura 5.15 - Espectros de Raman de amostras da série C.....	133
Figura 5.16 – Espectros de Raman de amostras das séries E e F. ....	134
Figura 5.17 – Espectros de Raman de amostras da série G.....	135
Figura 5.18 – Espectro de Raman da amostra C1 e correspondente ajuste: (o) espectro experimental; (—) ajuste; as restantes curvas correspondem aos picos usados no ajuste experimental. ....	135
Figura 5.19 – Espectros de Raman das amostras (a) E3 e (b) F3, tirados na (--) face de crescimento e na (—) face de nucleação. ....	137

## Capítulo 6

Figura 6.1 – (a) Esquema genérico dos contactos eléctricos e (b) circuito eléctrico usado nas medidas; o rectângulo cinzento representa a amostra. ....	143
Figura 6.2 – Medidas <i>I-V</i> das amostras (a) D4_D e (b) F3_P1, feitas (—) ao ar e (--) em vácuo.....	144
Figura 6.3 – Medidas <i>I-V</i> das amostras (a) C1_A e (b) D3_ox, feitas (—) ao ar e (--) em vácuo.....	145
Figura 6.4 – Medidas <i>I-V</i> com a temperatura, amostras (a) D1_A e (b) D5_E.....	147
Figura 6.5 – Medidas <i>I-V</i> com a temperatura, amostras (a) C1_A e (b) D3_ox.....	148
Figura 6.6 – Medidas <i>I-V</i> com a temperatura, amostra D2_C.....	149
Figura 6.7 – Gráficos de Arrhenius da corrente da amostra D1_A em (a) polarização directa e (b) inversa. (o) Dados experimentais e (—) ajuste a duas exponenciais decrescentes. ....	151
Figura 6.8 – Medidas <i>I-V</i> da amostra D3_ox, à temperatura ambiente, com diferentes tempos de espera. A rampa de tensão aplicada começa nos -5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo. ....	153
Figura 6.9 – Medidas <i>I-V</i> da amostra D3_ox, à temperatura ambiente, com diferentes tempos de espera. A rampa de tensão aplicada começa nos +5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo. ....	154
Figura 6.10 – Tensão do mínimo <i>vs.</i> atraso, em vácuo. A rampa de tensão aplicada começa nos -5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo. (o) Dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais. ....	155
Figura 6.11 – Tensão do mínimo <i>vs.</i> atraso, em vácuo. A rampa de tensão aplicada começa +5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo. (o) Dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais.....	156
Figura 6.12 – Corrente medida na vizinhança de $V = 0$ V. A rampa de tensão aplicada começa nos +5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo. ....	157
Figura 6.13 – Sentido da corrente na ausência de campo aplicado e carga responsável acumulada nos estados de energia. (a) Corrente positiva, devida à acumulação de portadores maioritários. (b) Corrente negativa, devida à acumulação de portadores minoritários.....	158
Figura 6.14 – Corrente medida na vizinhança de $V = 0$ V. A rampa de tensão aplicada começa nos -5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo.....	159
Figura 6.15 – Variação da tensão do mínimo com a temperatura, para atrasos de 100, 500 e 1000 ms; a cheio, ajuste a exponenciais de segunda ordem. ....	161
Figura 6.16 – Medidas <i>I-V</i> em vácuo, (—) antes e (--) após a aplicação de um campo eléctrico mais elevado. Foi aplicada uma rampa de tensão (a) ascendente e (b) descendente, com um tempo de atraso de 100 ms. ....	162

Figura 6.17 – Variação (a) da altura da barreira e (b) do inverso do factor de idealidade com a temperatura, amostra D1_A. (o) Dados experimentais. (—) ajuste a rectas.....	164
Figura 6.18 – Condutividade diferencial $\alpha$ vs. campo eléctrico $E$ , amostras (a) D1_A, D1_C, D2_C (condução através do filme, alumínio na face de crescimento) e (b) D4_D, D4_E, D5_E e D1_D (condução superficial, face de crescimento).	167
Figura 6.19 – Condutividade diferencial $\alpha$ vs. campo eléctrico $E$ , amostras C1_A e C2_A (condução através do filme, alumínio na face de crescimento).....	168
Figura 6.20 – Condutividade diferencial $\alpha$ vs. campo eléctrico $E$ nas amostras E2_B e E3_B (condução superficial, face de nucleação).....	169
Figura 6.21 – Condutividade diferencial $\alpha$ vs. campo eléctrico $E$ nas amostras F3_P1, F3_P2 (condução superficial, face de nucleação e crescimento, respectivamente), F3_P3 e F3_P4 (condução através do filme, alumínio na face de nucleação e crescimento, respectivamente). ....	170
Figura 6.22 – Gráfico $\ln(I/V^2)$ vs. $V^{1/2}$ , amostra D1_A; daqui se conclui que não existe condução Poole-Frenkel. ....	171
Figura 6.23 – Condutividade diferencial $\alpha$ com a temperatura, amostras (a) D1_A e (b) D1_C.....	172
Figura 6.24 – Condutividade diferencial $\alpha$ com a temperatura, amostras (a) D2_C e (b) D5_E.....	173
Figura 6.25 – Condutividade diferencial $\alpha$ com a temperatura, amostra E2_B.....	174
Figura 6.26 – Pico de $\alpha$ com a temperatura, amostra D1_A, e ajuste a exponencial decrescente.....	174
Figura 6.27 – Medidas $I$ - $V$ com a temperatura, amostras E1_D e E3_D. ....	176
Figura 6.28 – Tensão de avalanche vs. temperatura, amostra E1_D. ....	177
Figura 6.29 – Condutividade da amostra E1_D (a) vs. $1000/T$ e (b) vs. $T^{-1/4}$ .....	178
Figura 6.30 – (o) Condutividade da amostra E3_D vs. $1000/T$ e (—) ajuste a uma exponencial descendente. ....	179
Figura 6.31 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) C1_A e (b) C2_A (condução através do filme, alumínio na face de crescimento). ....	180
Figura 6.32 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) D1_A e (b) D1_C (condução através do filme, alumínio na face de crescimento). ....	181
Figura 6.33 – DOS perto do nível de Fermi na amostra D2_C (condução através do filme, alumínio na face de crescimento). ....	182
Figura 6.34 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) D1_D e (b) D4_D (condução superficial, face de crescimento). ....	183
Figura 6.35 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) D4_E e (b) D5_E (condução superficial, face de crescimento). ....	184
Figura 6.36 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) E2_B e (b) E3_B (condução superficial, face de nucleação).....	185
Figura 6.37 – DOS perto do nível de Fermi amostras (a) F3_P1 e (b) F3_P2 (condução superficial, face de nucleação e crescimento, respectivamente). ....	186
Figura 6.38 – DOS perto do nível de Fermi amostras (a) F3_P3 e (b) F3_P4 (condução através do filme, alumínio na face de nucleação e crescimento, respectivamente).....	187
Figura 6.39 – DOS perto do nível de Fermi da amostra D3_ox com um atraso de (a) 100 ms e (b) 500 ms. ....	188

Figura 6.40 – DOS perto do nível de Fermi da amostra D3_ox com um atraso de 1000 ms.	189
Figura 6.41 – Corrente em polarização inversa na amostra C1_A.	190
Figura 6.42 – Corrente em polarização inversa na amostra D4_E.	191
Figura 6.43 – Amostra D1_A: (a) altura da barreira e (b) densidade de carga espacial com a temperatura, extraídos do regime inverso; (o) dados experimentais e (—) ajustes.	193
Figura 6.44 – Espectros de capacidade e <i>loss tangent</i> , amostra D4_D, ar e vácuo.	195
Figura 6.45 – Gráficos Cole-Cole, amostra D4_D (a) ao ar e (b) em vácuo.	196
Figura 6.46 – (o) Espectro de capacidade da amostra D4_D ao ar (—) e melhor ajuste possível ao modelo com dois circuitos RC, equação (4.110).	197
Figura 6.47 – (o) Espectro de capacidade da amostra D4_D ao ar (—) e melhor ajuste possível ao modelo com dois circuitos RC, na presença de armadilhas – equação (4.94).	197
Figura 6.48 – (o) Capacidade, (x) perdas e ( $\Delta$ ) <i>loss tangent</i> da amostra D4_D ao ar (—) e melhor ajuste possível ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos paralelos.	198
Figura 6.49 – Gráfico Cole-Cole da amostra D4_D (o) ao ar e (—) ajuste ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos paralelos.	199
Figura 6.50 – (o) Capacidade, (x) perdas e ( $\Delta$ ) <i>loss tangent</i> da amostra D4_D ao ar (—) e melhor ajuste possível ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos que se influenciam mutuamente.	199
Figura 6.51 – Gráfico Cole-Cole da amostra D4_D (o) ao ar e (—) ajuste ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos que se influenciam mutuamente.	200
Figura 6.52 – Pico na (a) capacidade e na (b) condutância da amostra D4_D, em polarização inversa.	201
Figura 6.53 – Variação da (a) capacidade e da (b) condutância da amostra D4_D, à temperatura ambiente, com a tensão aplicada, em polarização inversa; o pico revela a presença de estados interfaciais.	202
Figura 6.54 – Gráficos de Mott-Schottky das amostras (a) D2_C e (b) D4_D: (o) dados experimentais e (—) ajuste a rectas.	203
Figura 6.55 – Gráficos de Mott-Schottky da amostra D4_D (a) ao ar e (b) em vácuo: (o) dados experimentais e (—) ajuste a rectas.	204
Figura 6.56 – Gráficos de Mott-Schottky da amostra D1_C, frequência do sinal AC (a) 1 kHz e (b) 10 kHz.	205
Figura 6.57 – Resposta em corrente a um degrau ascendente de tensão da amostra D1_C a (a) 225 K e (b) 185 K; (o) dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais de segunda ordem.	207
Figura 6.58 – Resposta em corrente a um degrau descendente de tensão da amostra D1_C a (a) 245 K e (b) 185 K; (o) dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais de segunda ordem.	208
Figura 6.59 – Resposta em corrente a um degrau ascendente de tensão da amostra D2_C (a) 295 K e (b) 135 K; (o) dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais de segunda ordem.	209

Figura 6.60 – Resposta em corrente a um degrau descendente de tensão da amostra D2_C (a) 155 K e (b) 135 K; (o) dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais de segunda ordem. ....	210
Figura 6.61 – TSC na amostra D2_C. ....	212
Figura 6.62 – Medidas $I$ - $V$ da amostra D3_ox, (--) no escuro e (—) sob iluminação, com um atraso de (a) 1000 ms e (b) 100 ms. ....	213
Figura 6.63 – Representação gráfica do <i>fill-factor</i> da amostra D3_ox, com atrasos de (a) 1000 ms e (b) 500 ms. ....	214
Figura 6.64 – Representação gráfica do <i>fill-factor</i> da amostra D3_ox, com um atraso de 100 ms. ....	215
Figura 6.65 – Medidas $I$ - $V$ sob iluminação e entrada em avalanche, amostra C1_A. ....	216
Figura 6.66 – (a) Esquema do MOSFET construído e (b) esquema das ligações eléctricas. ....	217
Figura 6.67 – Características eléctricas do MOSFET: (+) sem tensão aplicada na porta; (—o—) tensão aplicada entre a porta e a fonte. ....	218

# Lista de Tabelas

## Capítulo 1

Tabela 1.1 – Funções de trabalho de diferentes metais. ....	15
-------------------------------------------------------------	----

## Capítulo 2

Tabela 2.1 – Características físicas dos principais semicondutores de <i>gap</i> elevado. ....	20
Tabela 2.2 – Principais figuras de mérito dos semicondutores de <i>gap</i> elevado relativamente à do Si. ....	20
Tabela 2.3 – Valores da densidade superficial e da mobilidade de portadores em diferentes filmes de diamante, medidos por efeito de Hall <sup>[79]</sup> . ....	23

## Capítulo 3

Tabela 3.1 – Lista de picos encontrados nos espectros de Raman de filmes policristalinos...	42
---------------------------------------------------------------------------------------------	----

## Capítulo 5

Tabela 5.1 – Parâmetros de crescimento dos filmes estudados. ....	119
Tabela 5.2 – Tamanho de grão médio dos vários filmes. ....	127
Tabela 5.3 – Pico de diamante das amostras A1, B1 e D3, laser Ar <sup>+</sup> . ....	133
Tabela 5.4 – Posição dos picos das amostras das séries C, E, F e G, laser He-Ne. ....	136
Tabela 5.5 – Percentagem de diamante nas amostras da série C, E, F e G. ....	136
Tabela 5.6 – Comparação entre a percentagem de diamante nas faces de crescimento e de nucleação das amostras das séries E e F. ....	138

## Capítulo 6

Tabela 6.1 – Dispositivos construídos. F.C. – face de crescimento. F.N. – face de nucleação. ....	142
Tabela 6.2 – Índices de rectificação, altura da barreira e factor de idealidade de alguns dispositivos ao ar e em vácuo. ....	146
Tabela 6.3 – Energias de activação em polarização directa e inversa para as várias amostras. ....	150
Tabela 6.4 – Energias de activação da amostra D3_ox, em diferentes gamas de temperatura, em função do tempo de atraso das medições. ....	163
Tabela 6.5 – Barreiras distintas e parâmetros correspondentes extraídos de algumas amostras por aplicação do modelo desenvolvido por Chand e Kumar – secção 4.2.7, página 8. ....	165
Tabela 6.6 – Parâmetros da condução para campos mais elevados: resistividade e condutividade diferencial, $\alpha$ . ....	175
Tabela 6.7 – DOS das várias amostras. ....	189

Tabela 6.8 – Altura da barreira e densidade de carga espacial extraídos da corrente em polarização inversa, à temperatura ambiente; barreiras extraídas em polarização directa para comparação.....	192
Tabela 6.9 – Densidade de carga espacial e energias de activação, em regime inverso. ....	194
Tabela 6.10 – Parâmetros do ajuste dos parâmetros da amostra D4_D ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos paralelos.....	198
Tabela 6.11 – Parâmetros do ajuste dos parâmetros da amostra D4_D ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos que se influenciam mutuamente. ....	200
Tabela 6.12 – Densidades de portadores dos níveis superficial e profundo, extraídas a partir dos gráficos de Mott-Schottky.....	204
Tabela 6.13 – Constantes de tempo extraídas do ajuste das respostas a degraus de corrente a duas exponenciais decrescentes, amostras D1_C e D2_C.....	211
Tabela 6.14 – <i>Fill-factors</i> da amostra D3_ox, calculados com tempos de atraso de 100, 500 e 1000 ms.....	215

## Lista de Acrónimos

<b>Acrónimo</b>	<b>Nome</b>
U.A.	<i>Unidades Arbitrárias</i>
HPHT	<i>High Pressure High Temperature</i>
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
HFCVD	<i>Hot Filament Chemical Vapour Deposition</i>
MPCVD	<i>Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition</i>
FET	<i>Field Effect Transistor</i>
MESFET	<i>Metal Semiconductor Field Effect Transistor</i>
D-MESFET	<i>Depletion-type MESFET</i>
E-MESFET	<i>Enhancement-type MESFET</i>
MISFET	<i>Metal Insulator Field Effect Transistor</i>
MOSFET	<i>Metal Oxide Field Effect Transistor</i>
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
SAW	<i>Surface Acoustic Wave</i>
JFM	<i>Johnson Figure of Merit</i>
BFM	<i>Baliga Figure of Merit</i>
DC	<i>Direct Current</i>
AC	<i>Alternating Current</i>
HCL	<i>High Conductivity Layer</i>
RF	Rádio-frequência
TA	Temperatura Ambiente
SCLC	<i>Space-Charge Limited Current</i>
DLTS	<i>Deep Level Transient Spectroscopy</i>
TSC	<i>Thermally Stimulated Current</i>
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
SEMFEI	<i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscope</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DOS	<i>Density Of States</i>
SBH	<i>Schottky Barrier Height</i>
MEMS	<i>Micro-Electrical-Mechanical-Systems</i>

## Lista de Símbolos

Símbolo	Unidade	Significado
$\epsilon_0$	F/cm	permitividade do vazio
$\mu_0$	H/cm	permeabilidade do vazio
$\mu_n$	cm <sup>2</sup> /(V·s)	mobilidade dos electrões
$\mu_p$	cm <sup>2</sup> /(V·s)	mobilidade das lacunas
$\mu$	cm <sup>2</sup> /(V·s)	mobilidade dos portadores
$v_s$	cm/s	velocidade de saturação dos portadores
$D_n$	cm <sup>2</sup> /s	coeficiente de difusão dos electrões
$D_p$	cm <sup>2</sup> /s	coeficiente de difusão das lacunas
$L_n$	cm	comprimento de difusão dos electrões
$L_p$	cm	comprimento de difusão das lacunas
$L_f$	cm	livre percurso médio dos portadores
$m_0$	kg	massa do electrão livre em repouso
$m_n^*$	kg	massa efectiva do electrão
$m_p^*$	kg	massa efectiva da lacuna
$A^*$	A·cm <sup>-2</sup> ·K <sup>-2</sup>	constante de Richardson
$C_t$	W/(cm·K)	condutividade térmica
$\epsilon_r$	--	constante dieléctrica (permitividade relativa) do semiconductor
$\epsilon_\infty$	--	constante dieléctrica (permitividade relativa) do semiconductor a altas frequências
$\epsilon, \epsilon_s$	F/cm	permitividade do semiconductor
$\epsilon^*$	F/cm	permitividade complexa
$\epsilon_r^*$	--	permitividade relativa complexa
$\epsilon_i$	F/cm	permitividade da camada interfacial
$\rho$	$\Omega \cdot \text{cm}$	resistividade
$\sigma$	S·cm <sup>-1</sup>	condutividade
$I$	A	corrente



<b>Símbolo</b>	<b>Unidade</b>	<b>Significado</b>
$I_{s \rightarrow m}$	A	corrente de electrões do semiconductor para o metal
$I_{m \rightarrow s}$	A	corrente de electrões do metal para o semiconductor
$I_{\Omega}$	A	corrente no regime óhmico
$I_{T-F}$	A	corrente no regime <i>trap-free</i> SCLC
$I_{S-F}$	A	corrente no regime SCLC em presença de um nível superficial de estados
$I_{D-T}$	A	corrente no regime SCLC em presença de um nível profundo de estados
$I_{E-T}$	A	corrente no regime SCLC em presença de uma distribuição exponencial e contínua de estados
$I_{G-T}$	A	corrente no regime SCLC em presença de uma distribuição gaussiana e contínua de estados
$I_{P-F}$	A	corrente no regime Poole-Frenkel
$I_P$	A	corrente no regime Poole
$I_{P0}$	A	corrente semelhante à corrente de saturação, regime Poole
$I_{TSC}$	A	corrente TSC
$I_s$	A	corrente de saturação inversa ideal
$I_r$	A	corrente em polarização inversa
$I_C$	A	corrente num condensador
$I_{CC}$	A	corrente de curto-circuito, medidas sob iluminação
$I_m$	A	corrente correspondente ao ponto de máxima potência, medidas sob iluminação
$I_L$	A	fonte de corrente, medidas sob iluminação
$I_{DS}$	A	corrente entre o dreno e a fonte
$J$	A/cm	densidade de corrente
$V$	V	tensão
$V_F$	V	tensão aplicada em polarização directa
$V_R$	V	tensão aplicada em polarização inversa
$V_{GS}$	V	tensão aplicada entre a porta e a fonte
$V_{DS}$	V	tensão aplicada entre o dreno e a fonte
$V_{CA}$	V	tensão em circuito aberto, medidas sob iluminação
$V_m$	V	tensão correspondente ao ponto de máxima potência, medidas sob iluminação

Símbolo	Unidade	Significado
$V_E$	V	tensão aplicada para esvaziar o estado, DLTS, Q-DLTS
$V_F$	V	tensão aplicada para preencher o estado, DLTS, Q-DLTS
$v_{AC}$	V	tensão sinusoidal, medidas AC
$V_{DC}$	V	componente contínua da tensão sinusoidal, medidas AC
$V_{AC}$	V	tensão de pico, medidas AC
$V_t$	V	tensão térmica
$V_{bi}$	V	potencial de contacto ou de <i>built-in</i>
$V_{th}$	V	tensão de <i>threshold</i>
$V_i$	V	queda de tensão através da camada interfacial
$V_{tr}$	V	tensão de transição entre diferentes regimes de transporte de carga
$V_{TFL}$	V	tensão de preenchimento das armadilhas
$V_C$	V	tensão aos terminais de um condensador
$\alpha$	--	condutividade diferencial
$\alpha_{PF}$	--	condutividade diferencial no regime Poole-Frenkel
$E$	V/cm	campo eléctrico
$E_{max}$	V/cm	campo eléctrico máximo na zona de depleção
$E_c$	kV/cm	campo crítico ou de <i>breakdown</i>
$f$	Hz	frequência
$f_{max}$	Hz	frequência a que ocorre o máximo da <i>loss tangent</i>
$f_T$	Hz	frequência de transição
$f_{max\ MAG}$	Hz	frequência máxima com ganho
$\omega$	rad/s	frequência angular
$E$	eV	energia
$E_g$	eV	banda de energias proibida
$E_F$	eV	nível de Fermi
$E_C$	eV	limite inferior da banda de condução
$E_V$	eV	limite superior da banda de valência
$E_D$	eV	nível discreto dador
$E_t$	eV	nível de energia de uma armadilha ( <i>trap</i> )
$A$	eV	distância entre o estado de energia e o fundo da banda de condução

Símbolo	Unidade	Significado
$E_t$	eV	energia característica de um estado profundo
$E_{im}$	eV	energia máxima da distribuição gaussiana de estados
$E_m$	eV	nível de energia a que se encontram os portadores que passam de um para o outro lados da junção por efeito de túnel
$E_A$	eV	energia de activação
$E_{ANNH}$	eV	energia de activação da corrente, regime <i>Nearest Neighbour Hopping</i>
$N_t$	$\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$	função densidade de estados / armadilhas
$N_{t0}$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de estados à T.A., densidade assintótica de estados
$D_{em}$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de estados em equilíbrio com o metal
$D_{es}$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de estados em equilíbrio com o semiconductor
$T$	K	temperatura
$T_t$	K	temperatura característica de um estado profundo
$T_m$	K	temperatura de emissão, TSC
$n$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de portadores livres
$n_i$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de portadores intrínsecos
$n$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de electrões
$p$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de lacunas
$n_t$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de portadores capturados
$N_D$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de impurezas dadoras
$N_A$	$\text{cm}^{-3}$	densidade de impurezas aceitadoras
$N_C$	$\text{cm}^{-3}$	densidade efectiva de estados na banda de condução
$N_V$	$\text{cm}^{-3}$	densidade efectiva de estados na banda de valência
$\rho_{total}$	$\text{C}/\text{cm}^3$	densidade total de carga
$\rho_{free}$	$\text{C}/\text{cm}^3$	densidade de carga livre
$\rho_{trap}$	$\text{C}/\text{cm}^3$	densidade de carga capturada
$\theta_0$	--	relação entre a densidade de carga livre e a densidade de carga total
$Q_{SC}$	$\text{C}/\text{cm}^2$	densidade superficial de carga na zona de depleção
$Q_{SS}$	$\text{C}/\text{cm}^2$	densidade superficial de carga armazenada nos estados interfaciais
$\phi(x)$	V	potencial na zona de depleção

<b>Símbolo</b>	<b>Unidade</b>	<b>Significado</b>
$\phi_m$	V	função de trabalho do metal
$\phi_s$	V	função de trabalho do semiconductor
$\chi$	V	afinidade electrónica do semiconductor
$\phi_B$	V	altura da barreira Schottky
$\overline{\phi_B}$	V	valor médio da distribuição Gaussiana da altura da barreira
$\overline{\phi_{B0}}$	V	valor médio da distribuição Gaussiana da altura da barreira na ausência de campo aplicado
$\phi_{ap}$	V	altura da barreira aparente
$\Delta\phi_{BCI}$	V	diminuição da altura da barreira por efeito da carga imagem
$\Delta\phi_{BEI}$	V	diminuição da altura da barreira por efeito da presença dos estados interfaciais
$\phi_{BCI}$	V	altura da barreira contabilizando o efeito da carga imagem
$\sigma$	V	desvio-padrão da distribuição Gaussiana da altura da barreira
$\sigma_0$	V	desvio-padrão da distribuição Gaussiana da altura da barreira na ausência de campo aplicado
$\sigma_t$	$\text{eV}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$	desvio-padrão da distribuição Gaussiana de estados
$\gamma$	--	derivada do valor médio da distribuição Gaussiana de barreiras em ordem à tensão aplicada
$\xi$	--	derivada do desvio-padrão da distribuição Gaussiana de barreiras em ordem à tensão aplicada
$W_d$	cm	largura da zona de depleção
$\delta$	cm	espessura da camada interfacial
$\sigma$	$\text{cm}^2$	secção transversal da armadilha
$g$	--	factor degenerativo da armadilha
$e_n$	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	taxa de emissão de electrões
$c_n$	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	taxa de captura de electrões
$e_p$	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	taxa de emissão de lacunas
$c_p$	$\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	taxa de captura de lacunas
$\tau_0$	s	tempo de relaxação do estado
$\nu$	Hz	frequência de tentativa de escape dos portadores
$\Delta Q$	C	variação da carga capturada em Q-DLTS
$Q(t)$	C	sinal Q-DLTS
$\Delta C$	F	variação da capacidade em DLTS

<b>Símbolo</b>	<b>Unidade</b>	<b>Significado</b>
$C_d(t)$	F	sinal DLTS
$t_1, t_2$	s	instantes de tempo
$\tau$	s	tempo de relaxação
$\tau_m$	s	janela de amostragem
$\tau_{\max}$	s	tempo de relaxação máximo
$\beta$	s/mK	inverso da taxa de aquecimento, TSC
$C$	F	capacidade
$C_0$	F	capacidade geométrica de um dispositivo
$C_d$	F	capacidade da zona de depleção, circuito AC equivalente simples
$C_b$	F	capacidade da zona neutra, circuito AC equivalente simples
$C_{d1}$	F	capacidade da zona de depleção, grão, circuito AC equivalente composto
$C_{d2}$	F	capacidade da zona de depleção, fronteira, circuito AC equivalente composto
$C_{b1}$	F	capacidade da zona neutra, grão, circuito AC equivalente composto
$C_{b2}$	F	capacidade da zona neutra, fronteira, circuito AC equivalente composto
$C_T$	F	capacidade total do circuito equivalente
$C_d$	F/cm <sup>2</sup>	capacidade por unidade de área da zona de depleção
$C_{SC}$	F/cm <sup>2</sup>	capacidade total por unidade de área da união Schottky na presença de uma camada interfacial
$C_i$	F/cm <sup>2</sup>	capacidade por unidade de área da camada interfacial
$C_g$	F	capacidade da porta
$G$	S	condutância
$R_L$	$\Omega$	resistência de carga, medidas sob iluminação
$R_s$	$\Omega$	resistência série do semiconductor
$R_d$	$\Omega$	resistência da zona de depleção, circuito AC equivalente simples
$R_b$	$\Omega$	resistência da zona neutra, circuito AC equivalente simples
$R_{d1}$	$\Omega$	resistência da zona de depleção, grão, circuito AC equivalente composto
$R_{d2}$	$\Omega$	resistência da zona de depleção, fronteira, circuito AC equivalente composto
$R_{b1}$	$\Omega$	resistência da zona neutra, grão, circuito AC equivalente composto

Símbolo	Unidade	Significado
$R_{b2}$	$\Omega$	resistência da zona neutra, fronteira, circuito AC equivalente composto
$R_T$	$\Omega$	resistência total do circuito equivalente
$L$	F	perdas
$\tan(\delta)$	--	tangente de perdas
$Z$	$\Omega$	impedância
$Z_T$	$\Omega$	impedância do circuito equivalente
$Z_C$	$\Omega$	impedância equivalente de um condensador
$Y$	S	admitância
$Y_T$	S	admitância do circuito equivalente
$P_s$	W	potência solar incidente, medidas sob iluminação
$A_d$	cm <sup>2</sup>	área do contacto
$L, d$	cm	distância entre os contactos
$W_g$	cm	largura da porta
$L_g$	cm	comprimento da porta
$n$	--	factor de idealidade
$n_{ap}$	--	factor de idealidade aparente
$IR$	--	índice de rectificação
$ff$	--	<i>fill-factor</i>
$g_m$	S	transcondutância
$h_{fe}$	--	ganho de corrente em emissor comum
$dV$	V	incremento na tensão aplicada
$dV_{bi}$	V	incremento no potencial de contacto
$dQ_{SC}$	C	incremento na carga da zona de depleção
$\nu$	Hz	frequência da radiação incidente, medidas sob iluminação
$I_{diamante}$	U.A.	intensidade do pico de diamante, Raman
$I_{outrasfases}$	U.A.	intensidade dos picos das fases não-diamante, Raman
$A_{diamante}$	--	área do pico de diamante, Raman
$A_{outrasfases}$	--	área dos picos das fases não-diamante, Raman
$Q$	--	factor de qualidade, Raman
$C_d$	--	percentagem de diamante, Raman

Símbolo	Unidade	Significado
$\alpha$	cm	constante associada à diminuição da altura da barreira por efeito da presença dos estados interfaciais
$\Gamma_n$	kg/(K <sup>2</sup> ·J·s <sup>3</sup> )	constante usada na definição da taxa de emissão de electrões
$\beta_{PF}$	V <sup>-1/2</sup>	constante associada à condutividade diferencial no regime Poole-Frenkel
$s$	--	constante associada ao regime Poole
$\sigma, \sigma_0$	--	constantes associadas à corrente nos regimes <i>Nearest Neighbour Hopping</i> e <i>Variable Range Hopping</i>
$E_0, I_0$	--	constantes associadas à corrente por emissão Fowler-Nordheim
$\sigma, \Gamma, \Theta$		constantes associadas ao pico de corrente, TSC
$\alpha$	--	parâmetro empírico que traduz o efeito da dispersão na permitividade complexa

## Constantes Físicas

Símbolo	Valor	Constante Física
$N_A$	$6.02 \times 10^{23}$	número de Avogadro
$k_B$	$1.38 \times 10^{-23}$ J/K	constante de Boltzmann
$h$	$6.625 \times 10^{-34}$ J·s	constante de Plank
$q$	$1.602 \times 10^{-19}$ C	carga do electrão
$\mu_0$	$4 \cdot \pi \times 10^{-7}$ H/m $4 \cdot \pi \times 10^{-9}$ H/cm	permeabilidade do vazio
$\epsilon_0$	$8.85 \times 10^{-12}$ F/m $8.85 \times 10^{-14}$ F/cm	permitividade do vazio
$V_t$	$\frac{k_B \cdot T}{q} = 25.9 \times 10^{-3}$ V	tensão térmica ( $T = 300$ K)

## Constantes Físicas do Diamante

Símbolo	Valor	Constante Física
$A^*$	$84$ A/(cm <sup>2</sup> ·K <sup>2</sup> )	constante de Richardson teórica
	$3.5$ g·cm <sup>-3</sup>	densidade
	$1.75 \times 10^{23}$ cm <sup>-3</sup>	densidade atómica
$E_g$	$5.47$ eV	<i>bandgap</i>
	$> 10^{12}$ Ω·cm	resistividade
$E_c$	$10^4$ kV·cm <sup>-1</sup>	campo de <i>breakdown</i>
$\mu_n$	$2400$ cm <sup>2</sup> /(V·s)	mobilidade dos electrões
$\mu_p$	$2100$ cm <sup>2</sup> /(V·s)	mobilidade das lacunas
$\epsilon_r$	$5.5$	constante dieléctrica
$v_s$	$220$ km/s	velocidade de saturação
	$13$ eV	energia de formação do par electrão-lacuna
$C_t$	$22$ W/(cm·K)	condutividade térmica ( $T = 300$ K)



# Introdução

O diamante é um material fascinante sob vários aspectos. Não admira, portanto, que tantos investigadores se tenham dedicado ao seu estudo.

Uma das aplicações possíveis do diamante é a electrónica de potência. De facto, o diamante é “apenas” o material que tem a maior condutividade térmica à temperatura ambiente. O diamante é quimicamente inerte. O diamante tem o maior campo de *breakdown* conhecido. As mobilidades de electrões e lacunas são elevadíssimas. Então, porque não uma electrónica em diamante?

Uma resposta óbvia é o preço. O diamante monocristalino está limitado a cristais naturais ou sintéticos HPHT. A área destes não excede, na melhor das hipóteses, 10 mm<sup>2</sup>. Assim, o futuro deste material estaria irremediavelmente comprometido à partida... No entanto, o aparecimento dos filmes de diamante depositados a partir da fase vapor, muito mais baratos e com propriedades comparáveis às do diamante homoepitaxial, abriu uma nova porta. Com uma vantagem insuspeita: o diamante policristalino é intrinsecamente condutor, não sendo necessária dopagem.

Mas não há bela sem senão. De facto, os mesmos defeitos que tornam o diamante policristalino o semiconductor de eleição são responsáveis pela degradação do desempenho dos dispositivos. Estes defeitos são lentos, capturam portadores, e são sensíveis às condições atmosféricas! Além disso, o transporte de cargas através dos filmes de diamante é tão complexo que já foi encontrado virtualmente todo o tipo de condução possível.

Mas afinal, que defeitos são estes? Qual a sua origem física? Quais as suas propriedades? E, mais importante ainda, como controlá-los?

Com estas perguntas em mente, foi realizado um trabalho de investigação, procurando obter dados mais conclusivos sobre o tipo de transporte nos filmes de diamante policristalino, os factores que o condicionam e qual a melhor maneira de ultrapassar os problemas que são conhecidos.

No Capítulo 1, faz-se uma curta referência à história da síntese de diamante quer homo quer heteroepitaxial. Descrevem-se também, brevemente, os mecanismos de dopagem e de fabrico dos contactos eléctricos.

No Capítulo 2 é feito um levantamento exaustivo do estado da arte da electrónica de diamante.

No Capítulo 3, descrevem-se as técnicas usadas neste trabalho para a caracterização morfológica dos filmes: microscopia electrónica de varrimento, *energy dispersive X-ray spectroscopy*, microscopia de força atómica, difracção de raios-X e espectroscopia Raman.

No Capítulo 4 descrevem-se exaustivamente a teoria e os modelos usados para explicar o transporte de cargas em semicondutores e os diferentes tipos de medidas eléctricas usadas para caracterizar os filmes: curvas *I-V*, medidas AC, *deep level transient spectroscopy* e correntes estimuladas termicamente. Faz-se também a revisão das hipóteses levantadas por diferentes grupos de cientistas para explicar o transporte de carga no diamante.

No Capítulo 5 faz-se a caracterização morfológica dos filmes. É dada uma especial atenção à espectroscopia Raman.

No Capítulo 6 procede-se à caracterização das propriedades eléctricas dos filmes propriamente ditas. Através da análise detalhada das medidas tensão – corrente em filmes de diamante policristalino procura-se entender, em primeiro lugar, quais as diferenças entre o transporte superficial de cargas, que ocorre preferencialmente através da camada terminada com hidrogénio, e o transporte transversal, através das fronteiras de grão. Este estudo é feito em termos de energias de activação, densidade de portadores activados termicamente, tipo de transporte para campos mais elevados e influência dos estados de energia na banda proibida. É estudada também a natureza intrinsecamente heterogénea dos contactos eléctricos dos dispositivos construídos, sendo evidenciada a existência de duas barreiras distintas, atribuídas à interface grão – metal e fronteira de grão – metal. É analisada, também, a influência quer da qualidade dos contactos eléctricos quer das condições atmosféricas.

No Capítulo 7 faz-se o cruzamento entre todos estes dados e a qualidade dos filmes, quantificada em termos do quociente entre as fases diamante e não-diamante.

Finalmente, o Capítulo 8 funciona um pouco como retrospectiva deste trabalho, evidenciando as suas principais contribuições e apontando caminhos para continuar e aprofundar a pesquisa.

Esta tese não é, de modo nenhum, exaustiva nas hipóteses e explicações que propõe, mas espera-se que levante alguma luz quanto à natureza física de algumas das questões nela abordadas.

# Capítulo 1

## O Diamante

### **1.0 Breve história da síntese do diamante**

O diamante é um material que sempre fascinou o homem. Os primeiros registos da utilização do diamante remontam há pelo menos dois milénios<sup>[1]</sup>. Na lendária Golgonda, no sub-continente Indiano, os mercadores exploravam já os depósitos aluviais de diamante. A beleza das suas pedras multifacetadas, reflectindo as cores do arco-íris em padrões extremamente belos, tornaram-no um material com aplicações óbvias em joalheria.

Desde muito cedo que o diamante atraiu os cientistas. Nos finais do séc. XVII e durante todo o séc. XVIII, estudiosos como Isaac Newton ou Laurent Lavoisier procuraram descobrir a composição química do diamante. Uma vez identificado o carbono como o elemento químico que compõe o diamante, as primeiras tentativas de síntese do material em laboratório tiveram início durante o séc. XIX. As primeiras experiências consistiram em arrefecer bruscamente metais saturados com carbono previamente aquecidos, provocando o aumento brusco da pressão no seu interior. Em 1893, Henry Moissan consegue sintetizar, usando ferro, pequenos grãos capazes de riscar um rubi. No mesmo ano, K. Khrushchev consegue, usando prata, uns pequenos cristais transparentes capazes de riscar corindo (óxido de alumínio cristalizado num sistema romboédrico, também conhecido como alumina), um dos minerais mais duros a seguir ao diamante. Poucos anos mais tarde, em 1911, W. Bolton faz a primeira tentativa de síntese de diamante a partir de precursores gasosos a baixa pressão, decompondo acetileno na presença de vapor de mercúrio aquecido a 100 °C.

O início do séc. XX marca o início do estudo sistemático da formação do diamante. A estrutura cristalina do diamante é uma das primeiras a ser determinada, após a interpretação do fenómeno da difracção dos raios-X por um cristal, por Von Laue, em 1912. Bundy<sup>[2]</sup> propõe o diagrama das fases do carbono, definindo as regiões de estabilidade do diamante e da grafite - Figura 1.1 (página seguinte).

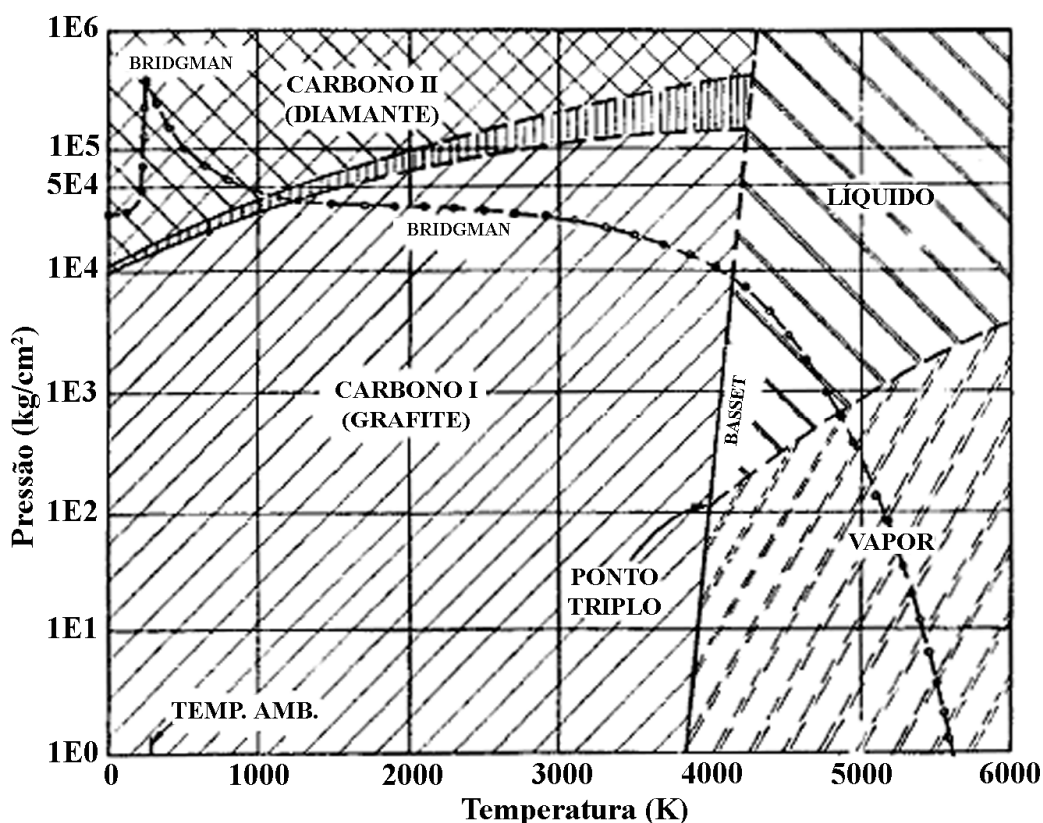


Figura 1.1 – Diagrama das fases de carbono proposto por Bundy <sup>[2]</sup>.

Uma vez conhecidas as condições termodinâmicas que permitem a transformação da grafite em diamante e ultrapassadas as dificuldades tecnológicas adjacentes a processos de pressão e temperatura elevadas, a síntese artificial de diamante torna-se finalmente possível. Em 1955, a General Electric torna público um processo de crescimento a alta pressão e alta temperatura (HPHT – *High Pressure High Temperature*) <sup>[2]</sup>.

Paralelamente ao desenvolvimento da técnica HPHT, são feitas tentativas de síntese de diamante a partir da fase gasosa (CVD – *Chemical Vapour Deposition*). Investigadores da Union Carbide, liderados por W.G. Eversole, são os primeiros a reportar o crescimento de diamante a baixa pressão <sup>[3]</sup>. Na mesma altura, na antiga União Soviética, Derjaguin *et al.* <sup>[4, 5]</sup> conseguem sintetizar diamante a partir da fase gasosa a temperaturas próximas dos 1000 °C.

O principal problema dos primeiros métodos de crescimento a baixa pressão era a formação de grafite. Durante aproximadamente duas décadas, o êxito nos sistemas HPHT e a dificuldade em melhorar os sistemas de crescimento a baixa pressão diminuíram o interesse inicial por este método. Ainda assim, é de salientar o trabalho realizado por Angus *et al.* <sup>[6]</sup> sobre o crescimento de diamante a partir da decomposição de gases.

O cenário muda a partir da década de 1980. Estudos teóricos e experimentais <sup>[7-9]</sup> estabelecem as condições que promovem a formação de diamante e evitam a formação de grafite em sistemas baseados em misturas de hidrocarbonetos e hidrogénio. O desenvolvimento de novos sistemas de deposição química a partir da fase vapor torna

possível o crescimento de filmes de diamante livres de grafite em vários substratos, ao mesmo tempo que a velocidade de crescimento aumenta. Matsumoto *et al.* [10] desenvolvem o sistema de deposição a partir da fase vapor por filamento quente (HFCVD – *Hot Filament CVD*). Aparecem sistemas de deposição assistida por plasma, classificados em função da excitação usada para o criar: plasma de microondas [11], plasma de radiofrequência [12] e plasma de corrente contínua [13]. Vale a pena referir também o sistema de crescimento com maçarico [14] (*torch flame*), em que é usada uma chama de acetileno para depositar diamante ao ar.

Actualmente são muitos os grupos que se dedicam ao estudo do diamante depositado a baixa pressão, tendo em vista inúmeras aplicações. Não obstante os muitos avanços verificados, existem ainda alguns problemas por resolver. O crescimento a uma temperatura mais baixa possibilitaria a utilização de diferentes substratos. A deposição de filmes de elevada qualidade em áreas maiores e a possibilidade de obtenção de diamante dopado tipo *n* abriria novas portas para a utilização sistemática dos filmes de diamante no fabrico de dispositivos electrónicos.

## 1.1 As fases do diamante

A síntese de diamante por CVD a partir de substratos não-diamante dá origem a filmes policristalinos, onde estão presentes inúmeras ligações de carbono, além das ligações  $sp^3$ . Uma vez que o objectivo de estudo deste trabalho são filmes policristalinos crescidos por MPCVD (*Microwave Plasma Assisted CVD*), vai proceder-se a uma breve descrição das fases mais comuns.

### 1.1.1 O átomo de carbono

O carbono é o primeiro elemento do grupo IV da Tabela Periódica, com número atómico 6. O isótopo  $^{12}\text{C}$  representa 98.9% do total de carbono, e o isótopo  $^{13}\text{C}$  o restante. A distribuição electrónica do átomo de carbono no estado livre ( $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $sp^2$ ), com quatro electrões de valência, pode ser alterada por hibridação, dando origem, conforme a distribuição electrónica final, a compostos com propriedades claramente distintas. O que determina a formação dos compostos de carbono possíveis é o balanço de energia para o elemento passar da sua forma natural livre a uma das hibridações possíveis. Este balanço é tradicionalmente favorável, mas o composto final depende das condições termodinâmicas em que o fenómeno ocorre.

### 1.1.2 Diamante $sp^3$

O diamante é uma estrutura cristalina formada por átomos de carbono em hibridações  $sp^3$ . Os átomos estão distribuídos segundo um tetraedro, isto é, os quatro átomos mais próximos encontram-se nos vértices de um tetraedro imaginário do qual o átomo de referência constitui o centro - Figura 1.2 (página seguinte). A distância interatómica é 1.54 Å. Cada átomo está ligado aos outros quatro através de fortes ligações covalentes  $\sigma$ . Este tipo de ligações e a distribuição espacial dos átomos são

responsáveis pelas propriedades do diamante, sendo a mais conhecida e imediatamente sugerida a sua extrema dureza.

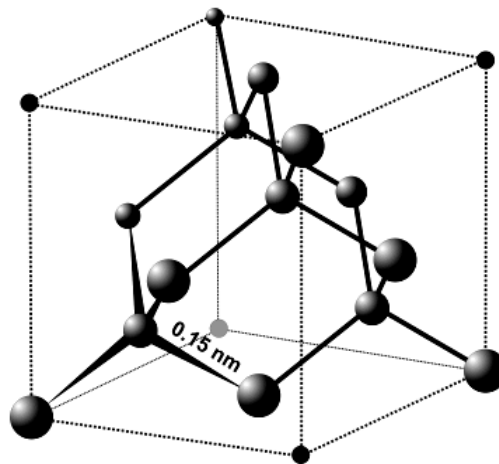


Figura 1.2 – Rede cristalina do diamante.

Os cristais de diamante CVD têm diferentes aspectos, conforme a orientação cristalográfica. Na Figura 1.3 pode ver-se o arranjo espacial dos átomos com orientações  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ .

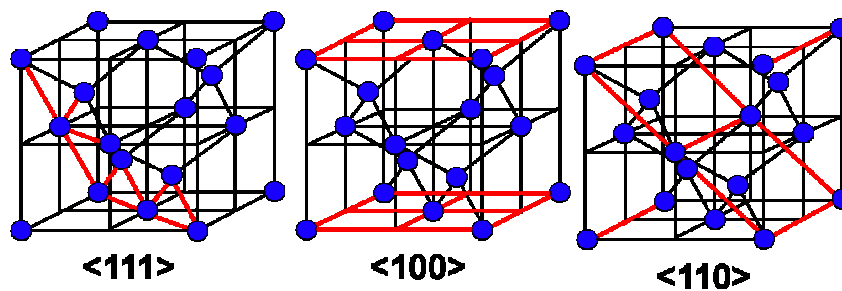


Figura 1.3 – Orientações cristalográficas no diamante.

Na Figura 1.4 estão representadas as faces de cristais típicos crescidos por CVD.

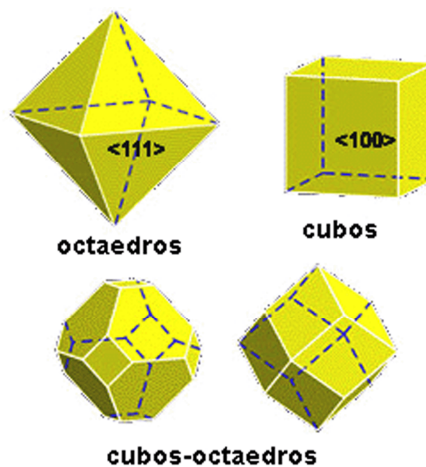


Figura 1.4 – Faces de cristais crescidos por CVD.

### 1.1.3 Grafite

A grafite é a variedade polimórfica com configuração electrónica  $sp^2$ . Apresenta uma estrutura hexagonal apesar de poder, como o diamante, apresentar outros tipos de simetria. Conforme o empilhamento dos átomos, pode apresentar uma estrutura romboédrica - Figura 1.5. Em grafite sintetizada a altas pressões encontram-se por vezes evidências da fase cúbica.

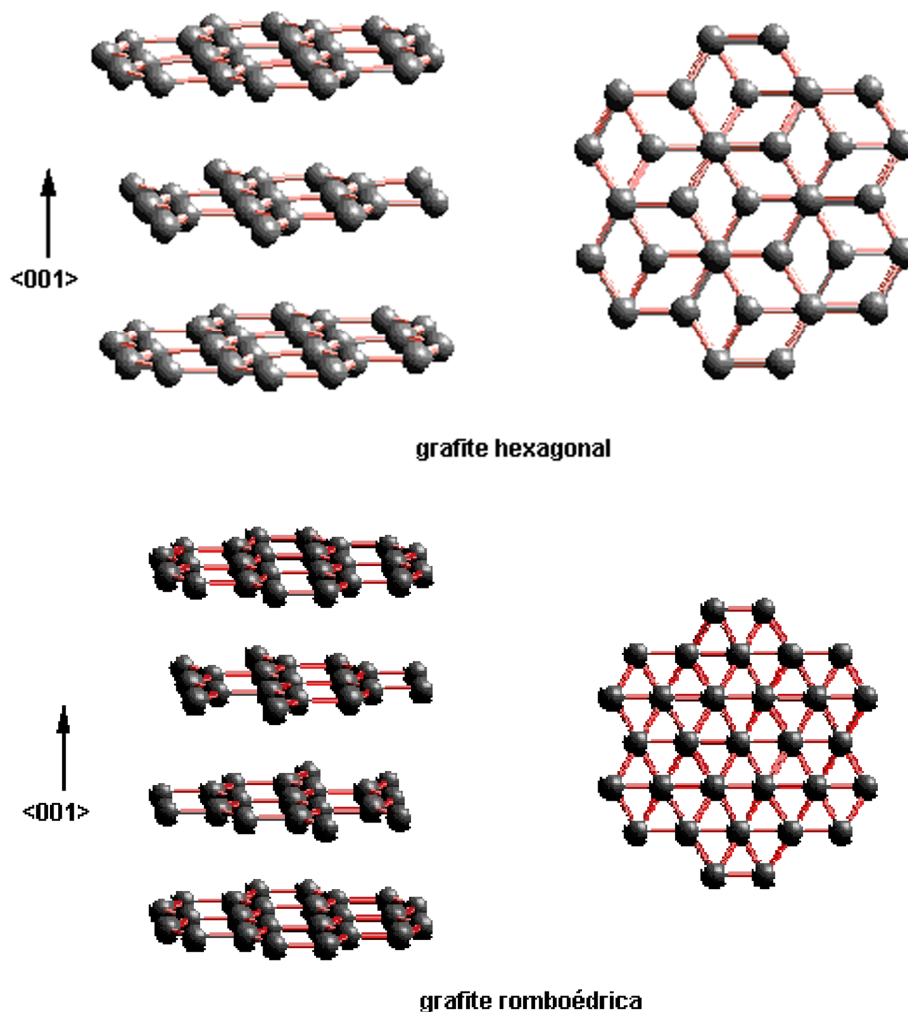


Figura 1.5 – Estruturas cristalinas da grafite.

Graças à distribuição planar das orbitais  $sp^2$ , a grafite tem uma estrutura estratificada. Cada átomo de carbono forma três ligações  $\sigma$  num plano basal, através das orbitais híbridas. O electrão da orbital  $p_z$ , perpendicular ao plano basal, forma ligações covalentes  $\pi$  deslocalizadas. Os electrões envolvidos nestas ligações podem libertar-se facilmente, estando na origem da elevada condutividade eléctrica da grafite na direcção cristalográfica  $\langle 001 \rangle$ . Os planos basais estão fracamente ligados entre si por forças atractivas Van der Waals, explicando a facilidade de cisalhamento da grafite na

direcção paralela aos planos basais. A distância interatómica entre átomos do plano basal é 1.42 Å e a distância entre planos 3.34 Å.

### 1.1.4 *Diamond Like Carbon*

O *Diamond Like Carbon* (DLC) é um dos nomes por que é conhecido o carbono na forma amorfa.

A característica comum a todas as formas de carbono amorfo é a ausência de uma ordenação cristalina dos átomos com alguma periodicidade e extensão, sendo usual considerar-se apenas a existência de uma ordem de curto alcance. São materiais sintetizados, normalmente sob a forma de filmes finos. Estas estruturas são constituídas por agrupamentos de formas de hibridação do carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . As propriedades do DLC aproximam-se mais das do diamante ou da grafite, conforme as fases  $sp^3$  ou  $sp^2$  estão presentes em maior concentração, respectivamente.

O DLC pode ser visto como uma forma metaestável de carbono amorfo (a-C), contendo um número significativo de ligações  $sp^3$ , podendo ainda incorporar hidrogénio atómico (sendo representado neste caso por a-C:H). O hidrogénio tem um papel fundamental nas propriedades eléctricas dos filmes de DLC.

## 1.2 *Síntese do diamante*

### 1.2.1 *Alta pressão alta temperatura*

A síntese de diamante a altas pressões (HPHT) é efectuada em condições onde o diamante é termodinamicamente mais estável do que a grafite <sup>[15]</sup>. O conhecimento do diagrama de fases do carbono (Figura 1.1, página 4) é, portanto, vital para a síntese de diamante HPHT. A elevada energia de activação da conversão directa entre as fases sólidas grafite e diamante leva a que sejam utilizados normalmente catalisadores.

A síntese de diamante por HPHT sem catalisadores pode ser conseguida por compressão estática ou dinâmica, a temperaturas entre 1000 e 3000 °C e pressões entre 8 e 150 GPa. O tamanho dos cristais assim obtidos é muito pequeno (20 µm e 100 nm, respectivamente).

A síntese de diamante com recurso a catalisadores dá origem a cristais de mais de 1 mm de lado. Na referência <sup>[15]</sup> é descrita uma lista de possíveis catalisadores. As gamas de pressões e temperaturas usadas neste processo são 5 a 6 GPa e 1200 a 1500 °C, respectivamente.

### 1.2.2 *Deposição a partir da fase vapor*

O crescimento de diamante a partir da fase vapor (CVD) foi conseguido em meados dos anos 50, mas as baixas taxas de crescimento e o cepticismo da comunidade científica diminuíram o interesse inicial neste método. Apenas nos anos 80 se verificou uma evolução significativa do processo, com o consequente despertar do interesse



científico e industrial. Nesta altura, era já aceite a possibilidade de crescer pequenos cristais (de alguns microns de diâmetro) e filmes policristalinos contínuos (de algumas dezenas de microns de espessura) por CVD <sup>[16]</sup>.

A deposição de diamante a partir da fase vapor acontece a partir de um fluxo constante de gases, uma pequena quantidade de metano (tipicamente numa concentração atómica inferior a 1%) adicionado a hidrogénio, a pressões entre 10 e 50 torr, numa mistura activada através de um filamento aquecido (a temperaturas de cerca de 2200 °C) ou de um plasma próximo de um substrato, a temperaturas entre 700 e 1000 °C. A Figura 1.6 representa esquematicamente o processo genérico de deposição de diamante por CVD.

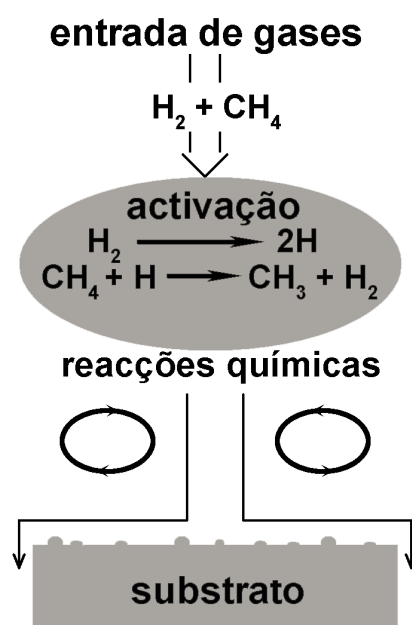


Figura 1.6 – Diagrama representativo dos principais elementos no processo CVD: fluxo de gases, activação dos reagentes, reacção e transporte das espécies activas até ao substrato e processos químicos que ocorrem à superfície deste último, dos quais resulta o depósito de diamante e de outras formas de carbono <sup>[16]</sup>.

Existem vários tipos de CVD, denominados em função do meio utilizado para criar os radicais de carbono. Os mais comuns para a deposição de filmes de diamante são o HFCVD e o MPCVD <sup>[17]</sup>.

No caso do HFCVD, é usado um filamento, geralmente de tântalo ou de tungsténio, aquecido a cerca de 2100 °C, sendo o hidrogénio atómico criado pela energia térmica dissipada pelo filamento. A uniformidade do filme de diamante depende da dinâmica dos gases e da transferência das espécies activas para o substrato.

No MPCVD, o plasma é iniciado numa mistura de  $CH_4$  e  $H_2$  através de radiação microondas de elevada potência, que cria uma série de radicais. As espécies químicas mais importantes para o crescimento do diamante são  $CH_3$ ,  $C_2H_2$  e  $H^+$  <sup>[17]</sup>. O plasma forma uma bola que fica em contacto com o substrato, dando início a uma série de

reações na superfície do filme. A superfície do diamante “em crescimento” é coberta por hidrogénio absorvido quimicamente. Este hidrogénio funciona como intermediário quando os hidrocarbonetos e os seus radicais reagem com a superfície do diamante. A principal reacção química é a decomposição do metano segundo a equação:



Como resultado das reacções químicas à superfície, os átomos de carbono ligam-se à superfície do diamante e as ligações carbono-hidrogénio dos hidrocarbonetos são quebradas. Simultaneamente, o hidrogénio tende a quebrar as ligações não-sp<sup>3</sup>, fazendo a “limpeza” (*etching*) da fase gráfrica.

Estes dois métodos podem apresentar variações, como a imposição de um campo eléctrico perpendicular ao substrato para a promoção de uma nucleação mais rápida dos cristais de diamante ou de uma orientação cristalográfica preferencial.

Os métodos MPCVD dão origem a filmes de diamante de mais elevada pureza, pois no caso do HFCVD é inevitável a contaminação dos filmes por partículas do filamento. A principal impureza dos filmes MPCVD é o hidrogénio, em 1000 ppm. A outra é o silício (no caso dos filmes crescidos neste substrato), presente em 10-100 ppm. O baixo grau de contaminação torna possível a dopagem destes filmes. O crescimento selectivo do diamante pode ser conseguido através da utilização de SiO<sub>2</sub> [18, 19].

### 1.2.3 Diamante homoepitaxial vs. diamante heteroepitaxial

Dependendo do tipo de substrato, os filmes podem ser classificados como homo ou heteroepitaxiais.

Quando o substrato é um cristal natural ou HPHT, o filme homoepitaxial crescido segue a orientação cristalina do substrato. Os filmes homoepitaxiais monocristalinos crescidos na face (100) de cristais naturais ou sintéticos têm uma perfeição cristalográfica semelhante à dos diamantes naturais [20]. Os filmes crescidos nas faces (111) e (110) não são tão perfeitos.

O custo de produção dos filmes homoepitaxiais é bastante elevado, e a área de deposição está limitada à área dos cristais disponíveis. Tipicamente, são crescidos filmes homoepitaxiais em cristais com uma área de deposição de 4x4 mm<sup>2</sup> [21], sendo difícil atingir áreas de deposição superiores a 10 mm<sup>2</sup> [22].

Outros materiais podem ser usados como substrato. Nestes casos, na fase inicial do crescimento dos filmes heteroepitaxiais, a fase a nucleação, formam-se minúsculos cristais de diamante, que, à medida que crescem, eventualmente coalescem, dando origem a um filme contínuo. Entre os materiais usados como substrato, contam-se alguns metais (cobre, cobalto, carboneto de tungsténio), materiais cristalinos (silício) e mesmo materiais cerâmicos (nitreto de silício – SiN, um material cerâmico sinterizado com um aditivo ligante vítreo, ou titanato de estrôncio - SrTiO<sub>3</sub>).

Apesar de o crescimento de diamante CVD já ser conseguido industrialmente desde 1962 [23], a primeira referência ao crescimento de um filme CVD num substrato não-

-diamante a uma temperatura relativamente baixa e a uma pressão diferente do equilíbrio térmico data de 1968. Estes filmes eram policristalinos e a orientação dos grãos aleatória. Em 1992 foram finalmente depositados filmes CVD num substrato de silício mantendo a orientação cristalográfica (110) do substrato. Isto foi conseguido usando a polarização negativa do substrato.

No caso dos filmes crescidos em substratos de silício, como os filmes estudados neste trabalho, a nucleação pode ser promovida através do polimento prévio da superfície do semiconductor com pó de diamante. Uma outra alternativa é a utilização de um campo, perpendicular ao substrato, que acelera as partículas na fase inicial da deposição, promovendo ainda a nucleação segundo uma orientação preferencial. O crescimento de diamante em silício é simples, dando origem a filmes contínuos, com uma boa adesão ao substrato, não sendo o arrefecimento uma etapa crítica em termos da possibilidade de delaminação.

Os filmes depositados em substratos de silício são policristalinos. A orientação cristalográfica e a percentagem de ligações não- $sp^3$  são dependentes das condições de crescimento. As áreas de deposição são maiores do que no caso dos filmes homoepitaxiais. No caso dos reactores MPCVD comerciais, é possível depositar filmes uniformes em substratos com 25 cm de diâmetro. No caso de reactores HFCVD, já se atingiram áreas de 800 mm<sup>2</sup>.

Recentemente, um grupo mostrou ser possível o crescimento de filmes de diamante de elevada qualidade, praticamente sem defeitos, num material cerâmico, SrTiO<sub>3</sub>, com uma camada intermédia de irídio. Contudo, o elevado *stress* térmico que aparece durante o crescimento impediu para já a deposição em grandes áreas [24].

### 1.3 A dopagem no diamante sintético

A dopagem natural dos cristais de diamante acontece frequentemente na natureza. As pedras azuis contêm boro, enquanto que as pedras verdes ou amarelas contêm azoto.

Quando feita em laboratório, a dopagem dos filmes de diamante é um processo tecnologicamente difícil e nem sempre bem sucedido.

A primeira dopagem com sucesso de diamante CVD foi descrita por J.C. Angus [25] em 1971. Na década de 1980 Fujimori *et. al* [26] descobriram que a dopagem em fase gasosa pode ser conseguida através da introdução de diborano (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) na mistura de gases usada para a deposição dos filmes de diamante.

O boro é o único dopante (além do hidrogénio) usado para o fabrico efectivo de dispositivos em filmes de diamante [27-34]. Os átomos de boro, quando incorporados nos filmes de diamante, criam centros aceitadores com uma energia de activação de 0.37 eV [35, 36]. As propriedades eléctricas dos filmes dopados com boro têm sido alvo de estudo durante as duas últimas décadas. Spitsyn *et al.* [37] referem a condutividade tipo *p* e a dependência da resistividade  $\rho$  dos filmes com a temperatura *T* segundo a equação de Arrhenius:

$$\rho = const \cdot \exp\left(\frac{q \cdot E_A}{k_B \cdot T}\right) \tag{1.2}$$

onde a energia de activação  $E_A$  varia entre 0.1 e 0.37 eV, conforme a concentração de boro,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $q$  a carga do electrão.

À medida que a concentração de boro aumenta, a energia de activação diminui, anulando-se para concentrações superiores a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [38] – Figura 1.7.

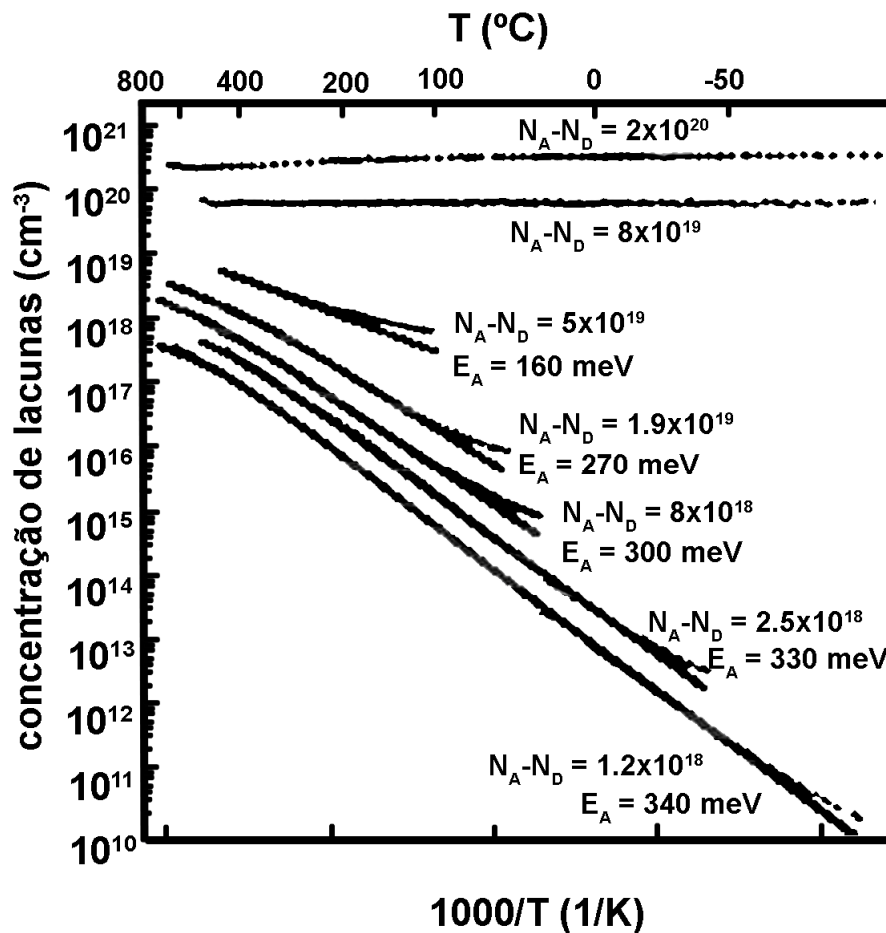


Figura 1.7 – Energia de activação do boro em função da concentração e temperatura. Energias de activação extraídas do ajuste dos gráficos semi-logarítmicos [38].

Esta propriedade faz com que o diamante dopado com boro tenha aplicações potenciais em electrónica, tanto em aplicações de elevada potência, em que a temperatura de funcionamento é suficiente para a ionização das impurezas, como à temperatura ambiente, desde que a concentração seja superior a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . No entanto, se pensarmos na utilização dos filmes de diamante dopados com boro para, por exemplo, a construção de transístores de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*), a densidade superficial total de carga no canal do transístor não deve exceder  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

Caso contrário, não é possível modular totalmente a corrente de dreno pela tensão aplicada na porta dentro dos limites do campo de *breakdown* do diamante,  $1 \times 10^4$  kV/cm<sup>[33]</sup>. Deste modo, a espessura desta camada deve rondar 1-2 nm. Para aplicações como sensores térmicos, uma dopagem inferior a  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> já permite construir dispositivos com bastante sensibilidade.

A dopagem com boro é feita normalmente durante o processo CVD, através da introdução de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> na mistura de gases (para a obtenção de uma dopagem uniforme), da introdução de boro em pó<sup>[39]</sup> ou mesmo de uma pequena haste de boro<sup>[33]</sup>. Neste caso, o boro sofre o ataque pelo plasma de hidrogénio, com a formação de hidretos de boro e posterior integração de boro na estrutura do filme. A tentativa de dopagem por implantação iónica tem-se revelado com pouca utilidade pois, para a obtenção de concentrações de defeitos úteis, a zona atacada fica grafitizada. A diminuição das doses implantadas, para evitar a grafitização, resulta em concentrações demasiado baixas para aplicações concretas<sup>[40]</sup>.

A dopagem com hidrogénio é característica (inevitável mesmo) dos processos CVD, pois a percentagem de hidrogénio é muito elevada. Recentemente<sup>[41]</sup> foi descoberta condutividade tipo *p* na superfície de filmes expostos a plasma de hidrogénio, tanto homo como heteroepitaxiais.

Para a obtenção de características tipo *n*, pode dopar-se o diamante com azoto (N) ou fósforo (P). O fósforo tem uma energia de activação elevada (0.52 eV) e a dopagem ainda é extremamente difícil, tendo sido até agora conseguida apenas em *layers* com orientação (111)<sup>[42]</sup>. O diamante dopado com azoto, apesar de já ser conseguido sem problemas tecnológicos, tem uma energia de activação muito elevada (1.7 eV), pelo que só é conseguida uma activação significativa dos portadores para temperaturas superiores a 800 °C<sup>[43]</sup>. À temperatura ambiente o diamante dopado com azoto comporta-se como um dieléctrico sem perdas<sup>[44]</sup>.

Finalmente, a dopagem de cristais naturais de diamante com lítio foi conseguida por implantação iónica<sup>[45]</sup>, sem no entanto terem sido desenvolvido dispositivos práticos. A superfície do diamante manteve-se isolante, com uma camada abaixo da superfície aparentando condutividade tipo *n*, o que dificultou a obtenção de contactos óhmicos.

## 1.4 Os contactos eléctricos

Este primeiro capítulo não fica completo sem uma referência às técnicas de deposição dos contactos eléctricos.

A utilização de filmes de diamante (sejam homo ou heteroepitaxiais, dopados ou intrínsecos) em aplicações electrónicas exige a deposição de contactos metálicos apropriados, que funcionam como interface entre o filme propriamente dito e os fios eléctricos que a ele são ligados.

A técnica normalmente utilizada para a deposição dos contactos metálicos é a evaporação, térmica ou por feixe de electrões.

Segundo Kawarada <sup>[41]</sup>, a terminação das ligações de valência dos átomos de carbono com átomos de hidrogénio baixa a densidade de estados superficiais, tornando a altura da barreira formada por diferentes metais e a superfície dos filmes dependente apenas da função de trabalho dos metais; assim, a barreira diminui à medida que a electronegatividade do metal aumenta e se aproxima da banda proibida do diamante (*gap*), 5.5 eV. Na Figura 1.8 está representado o diagrama de bandas de energia de um contacto rectificador e de um contacto óhmico. A função de trabalho do metal na Figura 1.8a (alumínio) é  $\phi_m = 4.3$  eV, dando origem a uma barreira de 1.2 eV. No segundo caso (ouro),  $\phi_m = 5.5$  eV, correspondendo a uma barreira nula.

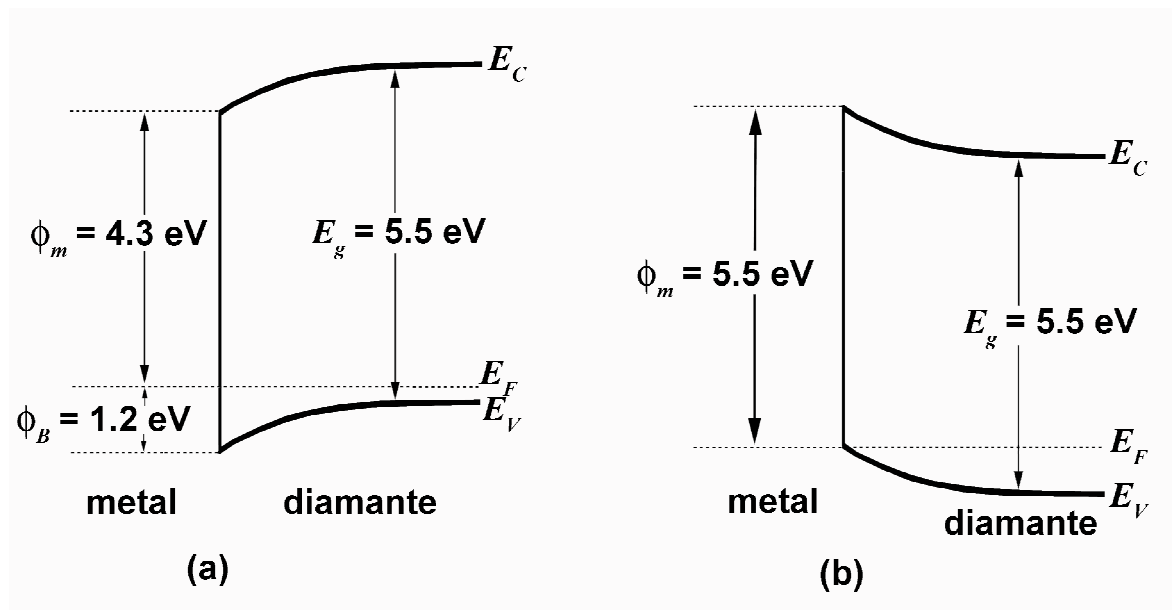


Figura 1.8 – Diagrama de bandas de energia de uma interface metal – diamante, considerando uma barreira Schottky ideal e assumindo que a afinidade electrónica do diamante é nula: (a)  $\phi_m = 4.3$  eV, união Schottky; (b)  $\phi_m = 5.5$  eV, contacto óhmico.

Os contactos rectificadores são normalmente conseguidos com alumínio. Este metal garante uma barreira teórica de 1.2 eV, juntamente com uma boa integridade mecânica da interface. Por outro lado, o metal normalmente utilizado para o fabrico de contactos óhmicos é o ouro, que forma uma barreira pequena com a superfície do diamante. No entanto, por vezes, este contacto carece de integridade mecânica, pois a adesão do ouro à superfície dos filmes é fraca. Para melhorar a adesão, pode ser evaporada uma camada intermédia de titânio, imediatamente antes do ouro. O posterior aquecimento do filme em atmosfera inerte dá origem à formação de carboneto de titânio, garantindo ao mesmo tempo a ohmicidade e a integridade mecânica do contacto <sup>[46]</sup>.

Na Tabela 1.1 podem ver-se, a título informativo, as diferentes funções de trabalho de alguns metais.

<b>Metal</b>	<b>Função de trabalho, <math>\phi_m</math> [V]</b>
Ag, prata	4.26
Al, alumínio	4.28
Ti, titânio	4.33
Cr, cromo	4.5
W, tungstênio	4.55
Mo, molibdênio	4.6
Au, ouro	5.1
Pd, paládio	5.12
Ni, níquel	5.15
Pt, platina	5.65

Tabela 1.1 – Funções de trabalho de diferentes metais.

## 1.5 Bibliografia

- [1] J.C. Bauzá, *Capas de diamant obtingudes amb les tècniques de plasma de microones i de filament calent*, Tese de Doutoramento (Julho de 1994), Departament de Física Aplicada i Electrònica, Barcelona, Espanha
- [2] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, *Man-made diamonds*, **Nature** 176 (1955) 51-55
- [3] U.S. Patents, 3,030,187 e 3,030,188
- [4] B.V. Derjaguin, D.B. Fedossev, V.M. Lukyanovich, B.V. Spitsyn, *Filamentary diamond crystals*, **J. Cryst. Growth** 2 (1968) 380-384
- [5] B.V. Derjaguin, D.B. Fedossev, *The synthesis of diamond at low pressure*, **Sci. Amer.** 233 (1975) 102-109
- [6] J.C. Angus, H.A. Wild, W.S. Stanko, *Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition*, **J. Appl. Phys.** 39 (1968) 2915-2922
- [7] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, *Diamond and diamond-like materials synthesis*, **MRS Soc. Extend. Abst.**, Ed. G.H. Johnson, A.R. Badzian, M.W. Geis (1988) 3-14
- [8] B.V. Derjaguin, D.B. Fedossev, *The growth of diamond and graphite from the gas phase*, **Surf. Coat. Techn.** 38 (1989) 131-248
- [9] D.B. Fedossev, B.V. Derjaguin, I.G. Varasavskaja, *The crystallization of diamond*, **Surf. Coat. Techn.** 38 (1989) 1-122
- [10] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, *Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 21 (1982) L183-L185
- [11] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, *Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma*, **J. Cryst. Growth** 62 (1983) 642-644
- [12] S. Matsumoto, *Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge*, **J. Mat. Sci. Lett.** 4 (1985) 600-602
- [13] S. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda, T. Inuzuka, *Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition*, **Appl. Phys. Lett.** 50 (1987) 728-729
- [14] Y. Hirose, S. Amanuma, K. Komani, *The synthesis of high-quality diamond in combustion flames*, **J. Appl. Phys.** 68 (1990) 6401-6405
- [15] H. Kanda, T. Sekine, *High temperature high pressure synthesis of single crystal diamond*, Properties, growth and applications of diamond, **INSPEC** (2001) 247-255
- [16] J.E. Butler, D.G. Goodwin, *CVD growth of diamond*, Properties, growth and applications of diamond, **INSPEC** (2001) 262-272
- [17] *Low pressure diamond – Manufacturing and applications*, Ed. B. Dischler, C. Wild, Springer 1998
- [18] S.A. Grot, C.W. Hatfield, G.Sh. Goldenblat, A.R. Badzian, T. Badzian, *Electrical properties of selectively grown homoepitaxial diamond films*, **Appl. Phys. Lett.** 58 (1991) 1542-1544
- [19] R. Ramesham, T. Roppel, B.F. Hajek, C. Ellis, B.H. Loo, *Selective growth of boron-doped polycrystalline diamond thin films*, **Proc. Second Int. Conf. New Diam Sci. Techn.**, Washington, DC (1990)
- [20] A.R. Badzian, T. Badzian, L. Phillione, *Superhard materials and superhard coatings*, **Int. J. Refract. Met. Hard Mat.** 9 (1990) 92-95
- [21] M. Kubovic, A. Aleksov, A. Denisenko, E. Kohn, *Advances in diamond surface channel FET technology with focus on large signal properties*, **IEEE Lester Eastman Conference** (2002) 90-99



- [22] H. Taniuchi, H. Umezawa, T. Arima, M Tachiki, H. Kawarada, *High-frequency performance of diamond field-effect transistor*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 22 (2001) 390-392
- [23] E. Kohn, W. Ebert, A. Aleksov, A. Denisenko, M. Adamschik, P. Schmid, *Diamond technology for electronics and MEMS review of status and perspectives*, **Proc. 23rd Int. Conf. Microelect.**, Yugoslavia (2002) 59-66
- [24] F. Hörmann, H. Roll, M. Schreck, B. Stritzker, *Epitaxial Ir layers on SrTiO<sub>2</sub> as substrates for diamond nucleation: deposition of the films and modification in the CVD environment*, **Diam. Rel. Mat.** 9 (2000) 256-261
- [25] J.C. Angus, *Manufacture of synthetic diamonds*, U.S. Patent 3 630 677 (1971)
- [26] N. Fujimori, T. Imai, A. Doi, *Characterization of conducting diamond films*, **Vacuum** 36 (1986) 99-102
- [27] G.Sh. Gildenblat, S.A. Grot, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *Electrical characteristics of Schottky diodes fabricated using plasma assisted CVD diamond films*, **Appl. Phys. Lett.** 15 (1988) 586-588
- [28] H. Shiomi, H. Nakahata, T. Imai, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Electrical characteristics of metal contacts to boron-doped diamond epitaxial film*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 28 (1989) 758-762
- [29] H. Shiomi, K. Tanabe, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Epitaxial growth of high quality diamond film by the microwave plasma-assisted-chemical vapor-deposition method*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 29 (1990) 34-40
- [30] N. Fujimori, T. Imai, H. Nakahata, H. Shiomi, Y. Nishibayashi, *Epitaxial growth of diamond and diamond devices*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1989) 23-34
- [31] S.A. Grot, G.Sh. Gildenblat, C.W. Hatfield, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *The effect of surface treatment on the electrical properties of metal contacts to boron-doped homoepitaxial diamond film*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 11 (1990) 100-102
- [32] H. Shiomi, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Field-effect transistors using boron-doped diamond epitaxial films*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 28 (1989) L2153-2154
- [33] A. Aleksov, A. Vescan, M. Kunze, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, A. Bergmaier, G. Dollinger, *Diamond junction FETs based on delta-doped channels*, **Diam. Rel. Mat.** 8 (1999) 941-945
- [34] A. Vescan, P. Gluche, W. Ebert, *High-temperature, high-voltage operation of pulse-doped diamond MESFET*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 18 (1997) 222-224
- [35] G.H. Glover, *The C-V characteristics of Schottky barriers on laboratory grown semiconductor diamonds*, **Sol. Stat. Elect.** 16 (1973) 973-983
- [36] A.T. Collins, A.W.S. Williams, *The nature of the acceptor center in semiconducting diamond*, **J. Phys. C: Sol. Sta. Phys.** 4 (1971) 1789-1800
- [37] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, *Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces*, **J. Cryst. Growth** 52 (1981) 219-226
- [38] T.H. Borst, O. Weis, *Electrical characterization of homoepitaxial diamond films doped with B, P, Li and Na during crystal growth*, **Diam. Rel. Mat.** 4 (1995) 948-953
- [39] S.A. Grot, G.Sh. Gildenblat, C.W. Hatfield, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *The effect of surface treatment on the electrical properties of metal contacts to boron-doped homoepitaxial diamond film*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 11 (1990) 100-102
- [40] G. Braunstein, R. Kalish, *Effective p-type doping of diamond by boron ion implantation*, **J. Appl. Phys.** 54 (1983) 2106-2110
- [41] H. Kawarada, *Hydrogen terminated surfaces and interfaces*, **Surf. Sci. Rep.** 26 (1996) 205-259
- [42] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, *Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films*, **Diam. Rel. Mat.** 7 (1998) 540-544

- 
- [43] A.T. Collins, *Diamond electronic devices - a critical appraisal*, **Sem. Sci. Techn.** 4 (1995) 605-611
- [44] T.H. Borst, S. Strobel, O. Weis, *High-temperature diamond p-n junction: B-doped homoepitaxial layer on N-doped substrate*, **Appl. Phys. Lett.** 67 (1995) 2651-2653
- [45] V.S. Vavilov, A.A. Gippius, Y.A. Konorova, *Electrical and optical processes in diamond*, Nauka (Ed.), Office of Physical Mathematical Literature, Moscow, USSR (1985)
- [46] H. Shiomi, H. Nakahata, T. Imai, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Electrical Characteristics of Metal Contacts to Boron-Doped Diamond Epitaxial Film*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 28 (1989) 758-762

## Capítulo 2

# O Diamante na Electrónica

### 2.0 Introdução

Nos últimos anos, a electrónica sofreu uma evolução extremamente rápida. No cenário actual, são necessárias uma velocidade e uma potência cada vez maiores. O silício, material amplamente utilizado nas mais variadas aplicações <sup>[1, 2]</sup>, está no limite do desempenho teórico, não sendo mais capaz de ir ao encontro das necessidades actuais (correntes superiores a 5 kA, tensões superiores a 50 kV, e temperaturas de funcionamento superiores a 200 °C <sup>[3]</sup>), mantendo ao mesmo tempo a melhoria da eficiência e um tamanho e peso dos dispositivos cada vez menores.

Os materiais de *gap* elevado, como o diamante, o carboneto de silício (SiC) e o nitreto de gálio (GaN), têm-se mostrado sérios candidatos para material base dos novos dispositivos de potência. Em particular, o diamante e o SiC têm vindo a ser referidos há já algum tempo como semicondutores ideais para aplicações onde são exigidas elevada temperatura e velocidade <sup>[4-6]</sup>, exibindo ao mesmo tempo uma alta condutividade na gama das microondas e sendo menos sensíveis aos efeitos nocivos da radiação nuclear <sup>[3, 7]</sup>.

Na Tabela 2.1 (página seguinte) podem ver-se, em termos comparativos, as principais características físicas dos semicondutores de *gap* elevado mais comuns <sup>[3]</sup>. Apenas na mobilidade dos electrões o diamante fica a perder para o GaAs. Em todas as restantes grandezas o diamante é claramente superior, com especial relevo para o campo de *breakdown* (33 vezes o do Si, 25 vezes o do GaAs e 5 vezes o do GaN), para a constante dieléctrica (aproximadamente metade da dos outros materiais) e para a condutividade térmica, a maior de todos os materiais à temperatura ambiente. Para além destas qualidades, a camada superficial do diamante é estável a temperaturas de 500 – 600 °C ao ar e 1400 – 1700 °C em atmosfera inerte <sup>[8]</sup>. A superioridade do diamante em termos mecânicos é também já sobejamente conhecida.

	Si	GaAs	6H-SiC	4H-SiC	GaN	Diamante
<b>Gap de energia <math>E_g</math> (eV)</b>	1.12	1.43	3.03	3.26	3.45	5.45
<b>Constante Dieléctrica <math>\epsilon_r</math></b>	11.9	13.1	9.66	10.1	9	5.5
<b>Campo de <i>breakdown</i> <math>E_c</math> (kV/cm)</b>	300	400	2500	2200	2000	10000
<b>Mobilidade dos electrões <math>\mu_n</math> (cm<sup>2</sup>/(V·s))</b>	1500	8500	500	1000	1250	2200
<b>Mobilidade das lacunas <math>\mu_p</math> (cm<sup>2</sup>/(V·s))</b>	600	400	101	115	850	850
<b>Condutividade térmica <math>C_t</math> (W/(cm·K))</b>	1.5	0.46	4.9	4.9	1.3	22
<b>Velocidade de saturação dos electrões <math>v_s</math> (x10<sup>7</sup> cm/s)</b>	1	1	2	2	2.2	2.7
<b>Módulo de Young (Gpa)</b>	--	--	--	--	≈ 300	1050
<b>Tenacidade à fractura (Gpa)</b>	--	--	--	--	--	10.3

Tabela 2.1 – Características físicas dos principais semicondutores de *gap* elevado.

Quantificando estas características em termos do desempenho electrónico, apresentam-se na Tabela 2.2 algumas figuras de mérito dos mesmos semicondutores [3]. A figura de mérito de Johnson (*Johnson Figure of Merit* - JFM) é uma medida da capacidade do material responder a frequências elevadas e a figura de mérito de Baliga (*Baliga Figure of Merit* - BFM) uma medida da resistência de funcionamento da região de *drift* de um transistor de efeito de campo vertical.

	Si	GaAs	6H-SiC	4H-SiC	GaN	Diamante
<b>JFM</b>	1	1.8	277.8	215.1	215.1	81000
<b>BFM</b>	1	14.8	125.3	223.1	186.7	25106

Tabela 2.2 – Principais figuras de mérito dos semicondutores de *gap* elevado relativamente às do Si.

Com base nestes parâmetros [3], estima-se que a condutividade dos dispositivos em diamante exceda a dos dispositivos de silício em mais de três ordens de grandeza. A frequência máxima de operação poderá ser aumentada 50 vezes e os dispositivos

poderão operar a 800 °C. Além disso, a elevada condutividade térmica do diamante ajudará a resolver os problemas de dissipação aquando do funcionamento a temperaturas elevadas. Cálculos efectuados com base nas propriedades do diamante prevêm uma capacidade de dissipação de potência de 20 W/mm.

## 2.1 A evolução do diamante na electrónica

Tendo como base as excelentes propriedades físicas do diamante e as promissoras figuras de mérito, muitas têm sido as tentativas de construção de dispositivos electrónicos [7].

As primeiras tentativas de fabrico de dispositivos começaram ainda durante a década de 1950 [9], em diamante natural dopado com boro. Vários foram os estudos que se seguiram neste material [10-20]. Tendo como objectivo principal a caracterização das propriedades eléctricas do diamante semiconductor e a demonstração da possibilidade de este ser usado em aplicações electrónicas, foram fabricados vários dispositivos de dois terminais, que incluem termístores [10], díodos Schottky [10, 15, 17, 18, 21], estruturas  $p^+ - n - i - \text{metal}$  e junções  $p - n$  obtidas por implantação iónica [11, 12, 16]. Foi também feito algum trabalho com detectores de radiação nuclear [13, 14, 22-26]. Prins reportou um transístor bipolar em diamante natural implantado ionicamente, mas com um ganho de corrente em emissor comum  $h_{fe} < 1$ . Alguns anos mais tarde, o diamante natural foi utilizado para o fabrico de um MESFET rudimentar [27] e de um transístor de base permeável [28]. Através da técnica de *etching* do diamante com feixe de iões [29] foram também fabricados transístores de base permeável.

O diamante sintético HPHT dopado com boro foi também usado para o fabrico de díodos *Schottky* [30, 31], termístores [32] e transístores bipolares de contactos pontuais [30], assim como de díodos de resistência negativa, baseados nos fenómenos de dupla injeção [33, 34].

Paralelamente à utilização do diamante natural e HPHT, foram desenvolvidas técnicas de implantação iónica [11, 35-39] e de *ion mixing* [40]. Foi também dada especial importância ao desenvolvimento de contactos óhmicos de baixa resistência em diamante dopado com boro [41-47].

Um importante passo foi dado com o advento dos processos CVD. A pesquisa foi orientada em dois ramos distintos: o estudo das propriedades dos filmes homoepitaxiais, utilizando cristais naturais e HPHT, e dos filmes heteroepitaxiais, ou policristalinos, crescidos por exemplo em substratos de silício.

Além de poderem ser facilmente dopados durante o processo de crescimento, sem as desvantagens dos processos de implantação iónica, os filmes de diamante crescidos em ambientes de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  têm a superfície de crescimento terminada com hidrogénio. O hidrogénio induz uma camada tipo  $p$  de condutividade elevada próxima da superfície (HCL – *High Conductivity Layer*) com uma densidade de portadores  $N_A \approx 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , constante entre 150 e 400 K [48]. A profundidade desta camada de hidrogénio varia entre 10 e 20 nm [48, 49]. A energia de activação dos portadores é inferior a 50 meV, o

que faz com que estes se encontrem ionizados à temperatura ambiente, e a mobilidade ronda os  $30\text{-}40\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  [48]. Esta camada superficial tornou possível o desenvolvimento de vários dispositivos superficiais em diamante homoepitaxial, sem ser necessária a sua dopagem.

Na década de 1980 a caracterização eléctrica do diamante centrou-se no estudo da condutividade do diamante (região neutra) e da sua dependência com a temperatura [49]. Estes trabalhos mostraram que os filmes de diamante CVD dopados têm uma condutividade activada termicamente com energias de activação semelhantes às do diamante cristalino com níveis de dopagem semelhantes. A elevada gama de impurezas presentes nos filmes foi usada para mostrar a dependência da energia de activação do nível de dopagem [50-52].

A partir de finais da década de 1980, Gildenblat *et al.*, Geis *et al.*, Shiomi *et al.* e Fujimori *et al.* construíram díodos Schottky em diamante monocristalino [53-59]. O desenvolvimento de contactos Schottky deu origem ao aparecimento de MESFETs (*Metal Semiconductor Field Effect Transistor*) rudimentares [53, 58, 60]. Foram também fabricados MISFETs [61] (*Metal Insulator Field Effect Transistor*) e MOSFETs [62] (*Metal Oxide Field Effect Transistor*). Holmes *et al.* [62] construíram portas lógicas (NAND e NOR) com MOSFETs feitos em diamante homoepitaxial.

O diamante policristalino foi também alvo de investigação. Com o estudo da condução num regime de corrente limitada por carga espacial (*Space-Charge Limited Current* – SCLC), alguns autores tentaram estabelecer o efeito do hidrogénio nas propriedades eléctricas dos filmes [63-65]. Vários autores construíram e estudaram as propriedades de díodos Schottky [52, 66-74]. Aparentemente, tanto as características em corrente contínua (*Direct Current* – DC) como as de pequeno sinal dos díodos em diamante policristalino são controladas por níveis aceitadores profundos, notavelmente próximos dos níveis dos díodos fabricados em diamante homoepitaxial [31].

Ainda durante a década de 1980 surgiram LEDs (*Light Emitting Diodes*) a emitir no azul [72, 75, 76].

Os filmes policristalinos encontraram outra aplicação em filtros SAW (*Surface Acoustic Wave*) [77, 78].

A comparação entre filmes homo e heteroepitaxiais, feita por Williams *et al.* [79], mostrou que as propriedades dos filmes policristalinos, bastante mais baratos e passíveis de serem crescidos em grandes áreas, são perfeitamente comparáveis às dos filmes monocristalinos. De facto, as mobilidades e densidades superficiais dos portadores em filmes policristalinos MPCVD e HFCVD (alguns dos quais bastante escuros, devido à elevada percentagem de grafite) expostos a plasma de hidrogénio, quando comparadas com as da superfície hidrogenada de filmes homoepitaxiais, assumem valores bastante parecidos ou mesmo superiores - Tabela 2.3. Apenas o filme crescido por HFCVD apresenta uma mobilidade substancialmente inferior à do filme homoepitaxial, devido talvez à inclusão no filme de impurezas provenientes do filamento, o que permitiu aos autores concluir que a condutividade da camada superficial dos filmes de diamante policristalinos, quando terminada com hidrogénio, é relativamente independente de parâmetros tais como o tamanho e a orientação dos grãos.

Tipo de filme	Densidade superficial de portadores (cm <sup>-2</sup> )	Mobilidade (cm <sup>2</sup> /(V·s))
MPCVD (branco)	2x10 <sup>13</sup>	22
MPCVD (escuro)	5x10 <sup>13</sup>	20
MPCVD (branco)	5x10 <sup>12</sup>	40
HFCVD (escuro)	3x10 <sup>13</sup>	2
homoepitaxial	3x10 <sup>13</sup>	23

Tabela 2.3 – Valores da densidade superficial e da mobilidade de portadores em diferentes filmes de diamante, medidos por efeito de Hall <sup>[79]</sup>.

Os filmes de diamante foram também usados para fabricar heteroestruturas de metal - diamante CVD - silício <sup>[67, 68, 74, 80, 81]</sup>.

## 2.2 O Estado da Arte

Muitos dispositivos clássicos foram já construídos em filmes de diamante, como díodos Schottky, MESFETs, MOSFETs, MISFETs, transístores de base permeável, detectores de partículas, dosímetros de radiação, sensores de PH, transístores activados opticamente, detectores de radiação ultravioleta e detectores de raios-X, entre outros.

Esta lista impressionante mostra que a tecnologia associada à electrónica em diamante se encontra bem desenvolvida e sustentada, não constituindo um factor limitativo ao desenvolvimento destes dispositivos. A importação de uma técnica fotolitográfica usada na tecnologia CMOS, o processo de deposição de uma porta auto-alinhada <sup>[82]</sup> (*self-aligned gate fabrication process*), permitiu dar um grande passo nas características dos dispositivos construídos em diamante. Esta técnica permite, entre outras coisas, garantir a reprodutibilidade do processo de fabrico, reduzir a resistência parasita entre a fonte e a porta e entre a fonte e o dreno, aumentar a transcondutância dos dispositivos, aumentar rapidamente a corrente de dreno para baixos valores de tensão dreno-fonte, eliminar correntes de fuga e miniaturizar os dispositivos construídos. Como a transcondutância do dispositivo,  $g_m$ , é dada por

$$g_m = \frac{(W_g \cdot \mu \cdot C_g) \cdot (V_{GS} - V_{th})}{L_g}$$
, a diminuição do comprimento da porta vem acompanhada de um aumento da transcondutância.  $W_g$ ,  $L_g$  e  $C_g$  são a largura, o comprimento e a capacidade da porta, respectivamente,  $\mu$  a mobilidade dos portadores,  $V_{th}$  a tensão de *threshold* e  $V_g$  a tensão aplicada na porta. Quando  $L_g$  se aproxima dos 0.1  $\mu$ m, a

resistência parasita entre o dreno e a fonte começa a ser determinante e a transcondutância satura, não aumentando mais apesar da diminuição de  $L_g$ .

Por outro lado, a área activa dos dispositivos superficiais em diamante homoepitaxial pode ser delimitada por exposição a um plasma de oxigénio [83].

### 2.2.1 Filmes monocristalinos

A superfície do diamante homoepitaxial terminada com hidrogénio tem sido sobejamente utilizada para o fabrico de vários dispositivos superficiais, como já foi referido.

Como a altura da barreira de potencial num contacto diamante – metal depende da electronegatividade do metal [82], a escolha do metal adequado para a construção da porta permitiu a obtenção de MESFETs tanto de enriquecimento<sup>1</sup> (E-MESFET), com metais de electronegatividade mais baixa, como o chumbo, como de depleção<sup>2</sup> (D-MESFET), com metais de electronegatividade elevada, como o cobre. No caso do D-MESFET, a carga transferida não é suficiente para fazer a depleção completa das lacunas superficiais; no E-MESFET, a carga transferida do metal para a superfície do diamante é suficiente para ionizar os aceitadores superficiais ou os aceitadores próximos da superfície sem produzir lacunas. A construção de MESFETs de enriquecimento e de depleção permitiu a Hokazono *et al.* a sua integração em circuitos lógicos, nomeadamente portas NOT, NAND (operacionais até 100 kHz) e NOR [82].

A crescente miniaturização dos MESFETs tem levado à melhoria do seu desempenho. Aleksov *et al.* [84, 85] reportaram um transístor com uma corrente de dreno máxima e uma transcondutância DC  $I_{DS} = 360$  mA/mm e  $g_m = 150$  mS/mm, respectivamente. A frequência de transição e a máxima frequência com ganho são, respectivamente,  $f_T = 11.55$  GHz e  $f_{\max MAG} = 37.1$  GHz. Apesar de apresentar uma potência em rádio-frequência (RF) disponível em classe A de 3 W/mm, as medidas com sinal elevado revelaram instabilidade na corrente e degradação do comportamento a potências mais elevadas. O transístor operou como amplificador em classe B na gama das microondas, a 4 GHz, apesar de a corrente pico a pico não atingir o máximo DC e a compressão do sinal aumentar com o número medidas. Aparentemente, isto pode ser devido a uma reacção entre as espécies adsorvidas na superfície e o canal. Kubovic *et al.* [86] construíram um MESFET num filme crescido num substrato de SrTiO<sub>3</sub>, com uma camada intermédia de irídio, capaz de funcionar em classe A a uma frequência de 1 GHz. Ainda assim, o desempenho do dispositivo ficou aquém das expectativas.

---

<sup>1</sup> No MESFET de enriquecimento, quando a tensão aplicada na porta é nula, não flui corrente entre o dreno e a fonte. Pode definir-se  $V_{th}$ , a tensão de *threshold*, como a tensão que é necessário aplicar na porta para o estabelecimento do canal. Alternativamente, podem ser denominados por transístores *normally-off*.

<sup>2</sup> No MESFET de depleção, na ausência de tensão aplicada na porta existe um canal através do qual pode fluir corrente entre o dreno e a fonte, sendo necessária a aplicação de uma tensão na porta para a anular. São também conhecidos como transístores *normally-on*.



Apesar das dimensões sub-micrónicas, as tensões de *breakdown* são superiores a 200 V. A destruição dos dispositivos deve-se à destruição dos contactos eléctricos e não do filme propriamente dito <sup>[83]</sup>.

Ainda utilizando a camada superficial terminada com hidrogénio, foram construídos MISFETs através da inclusão de um dieléctrico entre a porta e o filme ( $\text{CaF}_2$ ). Ishizaka *et al.* <sup>[87]</sup> construíram um MISFET com saturação e *pinch-off* quase completo a DC, com corrente máxima  $I_{DS} = 160 \text{ mA/mm}$  e transcondutância  $g_m = 100 \text{ mS/mm}$ . No entanto, a 100 Hz estes valores desceram para 80 mA/mm e 40 mS/mm, respectivamente. Estes autores verificaram que a utilização de  $\text{CaF}_2$  como isolante na porta cria um canal superficial, mesmo quando a superfície dos filmes está terminada com oxigénio. Com base nisto, utilizaram o  $\text{CaF}_2$  para tentarem a passivação da camada superficial, aumentando a sua estabilidade e resolvendo alguns dos problemas comuns a estes dispositivos. O funcionamento criogénico de um MISFET foi reportado em <sup>[88]</sup>, apresentando uma transcondutância  $g_m = 14.5 \text{ mS/mm}$  a 4.4 K.

Hokazono *et al.* <sup>[89]</sup> usaram a superfície terminada com hidrogénio para a construção de um MOSFET que funcionou ao ar até 400 °C sem se observar a alteração da superfície. A transcondutância manteve-se praticamente constante e igual a 4 mS/mm até 330 °C.

Os filmes dopados com boro também têm sido explorados. Duas abordagens distintas têm sido adoptadas: a dopagem de todo o volume do filme, dando origem a dispositivos com condutividades muito baixas à temperatura ambiente, devido à elevada energia de ionização do boro, ou a utilização de uma camada com uma espessura de poucos nm com uma densidade de átomos de boro superior a  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Holmes e Dreifuss <sup>[62]</sup> construíram MOSFETs em filmes homoepitaxiais dopados com boro durante o processo de crescimento, operacionais a 500 °C, bem como portas lógicas NAND e NOR construídas com pares de transístores, operacionais a 400 °C. A corrente máxima obtida foi 10 mA a 325 °C e 1 mA a 500 °C, com diferentes transístores. O máximo ganho DC dos transístores montados como amplificadores numa configuração de fonte comum foi 5 a 250 °C.

Vescan *et al.* <sup>[90]</sup> usaram um delta de boro com 15 nm e uma densidade de dopantes de  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  para construir um MESFET, operacional até 450 °C, com uma corrente máxima de 5 mA/mm e uma transcondutância de 220  $\mu\text{S/mm}$  a 350 °C. Para a optimização do desempenho do dispositivo para alta temperatura e alta potência, os autores sugerem a promoção da activação dos portadores usando perfis de dopagem com apenas algumas monocamadas, o aumento da qualidade do material, a eliminação da corrente de fugas do substrato e a diminuição do comprimento da porta e da separação dos contactos para se conseguir a saturação da velocidade e a diminuição da resistência série.

O diamante dopado com boro foi também usado para a construção de díodos com características surpreendentes. Vescan *et al.* <sup>[91]</sup>, num substrato sintético dopado com boro e usando contactos eléctricos de (W:Si)N, importados da tecnologia de GaAs, construíram um díodo, operacional até temperaturas de 1000 °C em vácuo.

Usando uma estrutura *p-i-metal* (diamante tipo *p*, diamante intrínseco, metal), com uma espessura de 18  $\mu\text{m}$  (*p*) mais 300  $\mu\text{m}$  (*i*), Twitchen *et al.* [92] construíram um díodo capaz de suportar uma tensão inversa de 2.5 kV.

### 2.2.2 Filmes policristalinos

As propriedades eléctricas do diamante, aliadas aos elevados custos de produção dos filmes homoepitaxiais e às dificuldades das técnicas de dopagem actuais, tornaram o diamante policristalino fruto da pesquisa de vários grupos de investigadores.

Segundo Gurbuz *et al.* [3], nos díodos *Schottky* de potência é necessária uma camada espessa levemente dopada, capaz de aguentar os campos eléctricos quando a tensão reversa é muito elevada. Através de um projecto cuidadoso, envolvendo a densidade de dopagem com boro e a espessura desta camada, construíram díodos *Schottky* segundo uma geometria vertical, com uma densidade de corrente em polarização directa de 100 A/cm<sup>2</sup>, uma tensão inversa de 500 V e um factor de rectificação de 200 à temperatura ambiente. A 450 °C, o díodo apresenta um bom comportamento rectificador, apesar de a tensão máxima inversa ter descido para cerca de 20 V.

Também foram construídos MOSFETs e MISFETs em diamante policristalino dopado com boro. Tessmer *et al.* [93] construíram um MOSFET com uma transcondutância de 330 nS/mm a 250 °C. Pang *et al.* [94] reportaram um MISFET, operacional a 300 °C, com uma transcondutância de 174  $\mu\text{S}/\text{mm}$ .

Looi *et al.* [95] construíram um MESFET de enriquecimento na superfície de diamante policristalino não dopado, com uma transcondutância de 0.47 mS/mm, capaz de suportar tensões inversas de 100 V, com correntes de fugas da ordem dos nA e correntes directas de mA.

A elevada sensibilidade óptica dos filmes de diamante levou à construção de dispositivos foto-sensíveis. Lansley *et al.* [96] construíram um MESFET de enriquecimento capaz de reagir à iluminação da porta, com uma gama espectral entre 180 e 800 nm e uma resposta mais elevada nos UV, revelando um aumento pronunciado da resposta a 320 nm e um aumento rápido a 200 nm (correspondente à banda proibida do diamante). Outros fotodíodos foram também reportados por Thaiyotin *et al.* e por Salvatori *et al.* [97, 98].

O diamante policristalino tem também sido usado com vista em aplicações em dosimetria [99, 100].

Finalmente, tem sido dada uma especial atenção à emissão de electrões por efeito de campo pelos filmes de diamante, devido à afinidade electrónica negativa da sua superfície [101, 102].

## 2.3 Desafios tecnológicos

Apesar do desempenho promissor de vários dispositivos fabricados em diamante, a sua utilização sistemática no fabrico de dispositivos implica a resolução de alguns problemas de ordem tecnológica.

### 2.3.1 Áreas de deposição

Sem dúvida um requisito fundamental para a expansão da electrónica em diamante será a obtenção de um substrato adequado que permita depositar filmes de diamante monocristalinos em grandes áreas. Os filmes de diamante homoepitaxiais estão limitados a uma área aproximada de  $10 \text{ mm}^2$  <sup>[103]</sup>. Apesar de os filmes de diamante policristalinos poderem ser depositados em áreas substancialmente maiores (reactores disponíveis comercialmente permitem o revestimento homogéneo de bolachas de silício de 5 polegadas de diâmetro), o comportamento eléctrico destes ainda é muito influenciado pelos seus defeitos morfológicos. Se é verdade que, para aplicações de mais baixa frequência, os defeitos do diamante policristalino não apresentam entrave ao desempenho dos dispositivos, quando se pensa na sua utilização a frequências mais elevadas, as armadilhas ou *traps* (estados de energia dentro da banda proibida) comprometem irremediavelmente o seu desempenho, sendo o diamante monocristalino claramente preferível nestas situações.

Resultados positivos obtidos recentemente com o crescimento de filmes praticamente monocristalinos num substrato cerâmico de  $\text{SrTiO}_3$  com uma camada intermédia de irídio <sup>[86]</sup> levantam a possibilidade de, num futuro próximo, ser possível depositar diamante monocristalino num substrato cerâmico, aumentando pois as áreas de deposição e diminuindo simultaneamente os custos. A ser verificada esta possibilidade, sem dúvida um dos principais obstáculos à utilização dos filmes de diamante em larga escala na electrónica poderá ser ultrapassada.

### 2.3.2 Dopagem

Apesar de a tecnologia da dopagem com boro estar bastante explorada, a dificuldade em obter filmes de diamante tipo *n*, conseguidos com fósforo mas de difícil controlo, é neste momento um entrave a uma electrónica em diamante. Mesmo no caso em que a dopagem é efectivamente conseguida e controlada, a dificuldade que tem sido sentida pelos investigadores em formarem contactos óhmicos com o diamante tipo *n* constitui sem dúvida o principal obstáculo <sup>[104]</sup>. Sem um dopante tipo *n* adequado, os dispositivos disponíveis estão limitados ao transporte unipolar de portadores, em díodos Schottky e em FETs.

### 2.3.3 Contactos eléctricos

Como já foi referido, a altura da barreira que se forma na junção metal – diamante depende apenas da função de trabalho do metal escolhido.

O alumínio, usado em contactos *Schottky*, é de fácil evaporação e é mecanicamente estável. Os contactos óhmicos são conseguidos através da evaporação de uma fina camada de titânio, seguida de ouro. O posterior aquecimento do contacto em atmosfera inerte conduz à formação de um contacto óhmico mecanicamente estável – ver secção 1.4, página 13.

No caso de diamante tipo  $p$ , dopado com boro, os contactos óhmicos são normalmente conseguidos com uma zona  $p^{++}$ , isto é, com uma dopagem muito elevada, que permite a passagem dos portadores por efeito de túnel.

No diamante tipo  $n$ , quando conseguidos, os contactos obtidos têm uma resistência demasiado elevada, o que inviabiliza a sua utilização <sup>[104]</sup>.

É legítimo afirmar que os contactos eléctricos são o calcanhar de Aquiles de muitos dos dispositivos reportados até hoje. Quando se dá a ruptura de um dispositivo, normalmente esta acontece por ruptura do dieléctrico ou óxido (no caso dos MISFETs e dos MOSFETs, respectivamente) ou, mais frequentemente, por colapso dos contactos eléctricos. O aumento da corrente provoca o aumento da temperatura da superfície do filme e, conseqüentemente, do metal, destruindo completamente o contacto. A utilização de contactos de (W:Si)N, importados da tecnologia de GaAs, permitiu resolver este problema nalgumas situações.

Será necessário investir no desenvolvimento de contactos eléctricos apropriados, constituídos provavelmente por camadas de diferentes materiais, que garantam ao mesmo tempo a estabilidade mecânica e a estabilidade a temperaturas elevadas. Estes contactos deverão manter as características desejadas (óhmicas ou rectificadoras) e deverão permanecer intactos aquando do aquecimento dos filmes. Enquanto assim não for, não será possível aproveitar as características dos filmes que os tornam tão promissores a temperaturas elevadas.

### 2.3.4 Estabilização da superfície

O desafio último e porventura o mais difícil de ser ultrapassado será o desenvolvimento de uma técnica eficaz de passivação da superfície.

A instabilidade da superfície devido à substituição dos átomos de hidrogénio por átomos de oxigénio a temperaturas elevadas, resultando na perda de condutividade superficial, é um dos problemas sobejamente referenciados <sup>[105, 106]</sup>. A própria dependência do valor absoluto da corrente das condições atmosféricas (ar / vácuo) mostra que, mesmo sem a substituição dos átomos de hidrogénio, a elevada polaridade superficial promove a adsorção de espécies atmosféricas com um papel activo na condução. Esta influência é verificada também nas medidas AC, sugerindo que estas espécies afectam não apenas a quantidade de portadores disponíveis na condução, mas também a sua resposta a campos alternados, como irá ser mostrado neste trabalho, comprometendo o possível desempenho dos filmes numa vasta gama de frequências.

Os resultados impressionantes de desempenho de dispositivos em diamante em funcionamento a temperaturas extremamente elevadas, mas em vácuo, mostra bem o interesse em resolver os problemas associados à instabilidade superficial.

Será pois prioritário o desenvolvimento de técnicas de passivação superficial adequadas. Os resultados preliminares obtidos com  $\text{CaF}_2$  <sup>[87]</sup> criam expectativas quanto à possibilidade de usar um dieléctrico para proteger a superfície dos filmes, passivando-a e tornando-a insensível a variações atmosféricas e de temperatura.

## 2.4 Motivação

A possibilidade de se utilizar o diamante para o fabrico de dispositivos está mais do que provada. No entanto, razões de ordem essencialmente financeira impediram a “vulgarização” da electrónica de diamante. De facto, a tecnologia em diamante homoepitaxial, em que o ponto de partida são pequenos cristais de diamante naturais ou HPHT, é demasiado dispendiosa para a “vulgarização” desta electrónica.

Por outro lado, os filmes policristalinos parecem oferecer uma alternativa menos dispendiosa e bastante mais acessível. No entanto, os mecanismos de transporte de carga, que condicionam o desempenho de qualquer tipo de dispositivo, ainda não estão completamente compreendidos.

Nos filmes homoepitaxiais não dopados, o transporte de carga ocorre através da camada superficial, terminada com hidrogénio. Apesar de este ponto reunir o consenso da comunidade científica, uma explicação clara dos fenómenos envolvidos ainda não existe. Não é consensual, por exemplo, a profundidade desta camada, o papel desempenhado pelos átomos de hidrogénio (quais são e como se comportam os portadores de carga induzidos), ou o efeito da adsorção das espécies atmosféricas.

Nos filmes policristalinos, a situação é ainda menos trivial. A par da terminação da superfície de crescimento com átomos de hidrogénio, o que cria uma camada condutora superficial com propriedades semelhantes à dos filmes homoepitaxiais<sup>[79]</sup>, este tipo de filmes apresenta uma percentagem mais ou menos elevada de fronteiras de grão, com fases não-diamante como grafite e transpoliacetileno, que oferecem um caminho para o transporte de carga na direcção perpendicular ao plano de crescimento. Por outro lado, são responsáveis pela introdução de estados de energia mais lentos, que funcionam como armadilhas que capturam os portadores, degradando o comportamento dos filmes a frequências mais elevadas.

A utilização generalizada dos filmes policristalinos em aplicações de baixa frequência e elevada potência parece possível, desde que sejam compreendidos os mecanismos dominantes de transporte de carga. Neste sentido, foi realizado um estudo sistemático das propriedades eléctricas de vários filmes de diamante, crescidos por MPCVD, durante diferentes ciclos de crescimento, em que se variaram parâmetros como a potência das microondas e o fluxo relativo de cada um dos gases.

A análise dos resultados das medidas eléctricas feitas em várias amostras, a par com o cruzamento da estrutura morfológica das mesmas, revelou alguns aspectos curiosos, que permitem, se não prever o comportamento dos dispositivos, pelo menos decidir pela melhor geometria dos contactos para algumas aplicações concretas.

## 2.5 Bibliografia

- [1] B.K. Bose, *Power electronics – an emerging technology*, **IEEE Trans. Ind. Electron.** 36 (1989) 403-412
- [2] B.J. Baliga, *Trends in power semiconductor devices*, **IEEE Trans. Elect. Dev.** 43 (1996) 1717-1731
- [3] Y. Gurbuz, W.P. Kang, J.L. Davidson, D.V. Kerns, Jr, Q. Zhou, *PECVD diamond-based high performance power diodes*, **IEEE Trans. Pow. Elect.** 20 (2005) 1-10
- [4] B. Ozpineci, L.M. Tolbert, S.K. Islam, M. Chinthavali, *Wide bandgap semiconductors for utility applications*, in **Proc. IASTED Int. Conf. Power and Energy Systems**, Palm Springs, CA, Sept. 2003 317-321
- [5] R.B. Campbell, *Whatever happened to silicon carbide*, **IEEE Trans. Ind. Electron.** 29 (1982) 124-128
- [6] C.H. Weitzel, J.W. Palmour, C.H. Carter, *Silicon carbide high-power devices*, **IEEE Trans. Elect. Dev.** 43 (1996) 1732-1741
- [7] G.SH. Gildenblat, S.A. Grot, A. Badzian, *The electrical properties and device applications of homoepitaxial and polycrystalline diamond films*, **Proc. IEEE** 79 (1991) 647-668
- [8] B. Manz, *High-power question: will diamonds be the next GaAs?*, **Microw. & RF**, May 1988 37-45
- [9] J.J. Brophy, *Preliminary study of the electrical properties of a semiconducting diamond*, **Phys. Rev.** 99 (1955) 1336-1337
- [10] G.B. Rodgers, F.A. Raal, *Semiconductor diamond, as thermistors*, **Rev. Sci. Instrum.** 31 (1960) 663-664
- [11] V.S. Vavilov, M.A. Gukasyan, M.I. Guseva, E.A. Konorova, *Electrical conductivity of diamond containing implanted lithium ions*, **Sov. Phys. Semic.** 6 (1972) 741-746
- [12] V.S. Vavilov, M.A. Gukasyan, M.I. Guseva, E.A. Konorova, V.F. Serienko, *Electron-hole junctions in diamond obtained by implantation of boron and phosphorous ions*, **Sov. Phys. Semic.** 6 (1972) 856-859
- [13] S.F. Kozlov, R. Stuck, M. Hüge-Ali, P. Siffert, *Preparation and characteristics of natural diamond nuclear radiation detectors*, **IEEE Trans. Nucl. Sci.** 22 (1975) 160-170
- [14] S.F. Kozlov, E.A. Konorova, A.L. Barinov, B.P. Jarkov, *Neutron spectrometry by diamond detector for nuclear radiation*, **IEEE Trans. Nucl. Sci.** 22 (1975) 171-172
- [15] E.C. Lightowers, A.T. Collins, *Determination of boron in natural semiconducting diamond by prompt particle nuclear microanalysis and Schottky barrier differential capacitance measurements*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 9 (1976) 951-963
- [16] M.I. Guseva, E.A. Konorova, Yu. A. Kuznetsov, V.F. Sergienko, *Double injection of carriers in a p-i-n structure made of implantation-doped diamond*, **Sov. Phys. Semic.** 12 (1978) 290-293
- [17] F.J. Himpsel, D.E. Eastman, J.F. van der Veen, *Summary abstract: Electronic surface properties and Schottky barriers for diamond (111)*, **J. Vac. Sci. Techn.** 17 (1980) 1085-1086
- [18] F.J. Himpsel, D.E. Eastman, J.F. van der Veen, *Schottky barriers on diamond (111)*, **Sol. Sta. Commun.** 36 (1980) 631-633
- [19] J.F. Prins, *Bipolar transistor action in ion implanted diamond*, **Appl. Phys. Lett.** 41 (1982) 950-952
- [20] J.F. Prins, *Electronic devices in diamond by means of ion beam amorphized layers*, in *Ultrahard materials applications technology 2*, P. Daniel Ed. (1983) 15-25

- [21] M. Bell, W. Leivo, *Rectification, photoconductivity and photovoltaic effect in semiconducting diamond*, **Phys. Rev.** 111 (1958) 1227-1231
- [22] E.A. Konorova, S.F. Kozlov, *Nuclear radiation detector made of diamond*, **Sov. Phys. Semic.** 4 (1971) 1600-1605
- [23] S.F. Kozlov, E. Belcarz, M. Hage-Ali, R. Stuck, P. Siffert, *Diamond nuclear radiation detectors*, **Nucl. Instrum. Meth.** 117 (1974) 277-283
- [24] F.K. Bampton, *A medical application for radiosensitive diamonds*, **Ind. Diam. Rev.** (1976) 55-59
- [25] C. Canali, E. Gatti, S.F. Kozlov, P.F. Manfredi, C. Manfredotti, F. Nava, A. Quirini, *Electrical properties and performances of diamond nuclear radiation detectors*, **Nucl. Instrum. Meth.** 160 (1979) 73-77
- [26] M.W. Geis, D.D. Rathman, J.J. Zayhowski, D. Smythe, D.K. Smith, G.A. Ditmer, *Homoeptaxial semiconducting diamond*, in **Ext. Abst. Diam. Diam.-Like Mat. Synth.**, G.H. Johnson, A.R. Badzian, M.W. Geis, Eds., MRS Spring Meeting (1998) 118-118
- [27] A.M. Zaitsev, *Ion implantation into semiconductors with covalente bonding*, in *Diamond in electronics*, V.B. Kraskov Ed., Moscow, USSR, Energoatomizdat (1990)
- [28] M.W. Geis, N.N. Efremow, D.D. Rathman, *Summary abstract: device applications of diamonds*, **J. Vac. Sci. Techn.** A 6 (1988) 1953-1954
- [29] N.N. Efremow, M.W. Geis, D.C. Flanders, G.A. Lincoln, N.P Economou, *Ion-beam- assisted etching of diamond*, **J. Vac. Sci. Techn.** 3 (1985) 416-418
- [30] M.W. Geis, D.D. Rathman, D.J. Ehrlich, R.A. Murphy, W.T. Lindley, *High temperature point contact transistor and Schottky diodes formed on synthetic boron doped diamond*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 8 (1987) 341-343
- [31] G.H. Glover, *The C-V characteristics of Schottky barriers on laboratory grown semiconductor diamonds*, **Sol. Stat. Elect.** 16 (1973) 973-983
- [32] L.F. Vereshchagin, K.K. Demidov, O.G. Revin, V.N. Slesarev, *Thermistor made of p-type synthetic diamond*, **Sov. Phys. Semic.** 8 (1975) 1581-1582
- [33] V.A. Presnov, A.V. Bogdanov, Yu.M. Rotner, *Negative resistance of synthetic semiconducting diamonds*, **Sov. Phys. Semic.** 8 (1975) 905-907
- [34] A. Bogdanov, I. Vikulin, T. Bogdanova, E. Grigoryan, M. Matosyan, *Relaxation phenomena in an n-type negative resistance region of synthetic semiconducting diamonds*, **Sov. Phys. Semic.** 15 (1981) 36-39
- [35] R. Kalish, T. Bernstein, B. Shapiro, A. Talmi, *A percolation theory approach to the implantation induced diamond to amorphous-carbon transition*, **Rad. Effects** 52 (1980) 153-168
- [36] G. Braunstein, A. Talmi, R. Kalish, T. Bernstein, R. Beserman, *Radiation damage and annealing in Sb implanted diamond*, **Rad. Effects** 48 (1980) 139-14
- [37] G. Braunstein, R. Kalish, *Effective p-type doping of diamond by boron ion implantation*, **J. Appl. Phys.** 54 (1983) 2106-2110
- [38] J. F. Prins, *Activation of boron-dopant atoms in ion-implanted diamonds*, **Phys. Rev. B** 38 (1988) 5576-5584
- [39] G. Braunstein, R. Kalish, *Damage and lattice location studies in high-temperature ion-implanted diamond*, **Appl. Phys. Lett.** 38 (1981) 416-418
- [40] F. Fang, C.A. Hewett, M.G. Fernandes, S.S. Lau, *Ohmic contacts formed by ion mixing in the Si-diamond system*, **IEEE Trans. Elect. Dev.** 36 (1989) 1783-1786
- [41] M. Scal, *A review of methods of bonding or making electrical contacts to diamond*, **Ind. Diam. Rev.** 29 (1969) 408-412

- [42] A.T. Collins, E.C. Lightowers, *Formation of electrical contacts on insulating and semiconducting diamonds*, **Diam. Res.** (suppl. to Ind. Diam. Rev.) (1970) 19
- [43] K.L. Moazed, R. Nguyen, J.R. Zeidler, *Ohmic contacts to semiconducting diamond*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 9 (1988) 350-351
- [44] K.L. Moazed, J.R. Seidler, M.J. Taylor, C.R. Zeisse, R. Nguyen, *Resistivity of metal contacts to diamond*, **Proc. 1<sup>st</sup> Int. Symp. Diam. Diam.-Like Films**, ECS. 89-12 (1989) 446-455
- [45] K.L. Moazed, J.R. Zeidler, M.J. Taylor, R. Nguyen, C.R. Zeisse, *Diamond/metal interfaces*, **MRS Ext. Abs. Techn. Upd. Diam. Films EA-19**, Spring Meeting (1989) 167-169
- [46] K.L. Moazed, J.R. Zeidler, *Metallization of semiconducting diamond*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston, MA (1989) 347-352
- [47] M.W. Geiss, M. Rothschild, R.R. Kunz, R.L. Aggarwal, K.F. Wall, C.D. Park, K.A. McIntosh, N.N. Efremow, J.J. Zayhowski, D.J. Ehrlich, J.E. Butler, *Electrical, crystallographic and optical properties of ArF laser modified diamond surfaces*, **Appl. Phys. Lett.** 55 (1989) 2295-2298
- [48] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, *Study of the effect of hydrogen on transport properties in chemical vapor deposited diamond films by Hall measurements*, **Appl. Phys. Lett.** 68 (1996) 376-378
- [49] V.S. Vavilov, A.A. Gippius, A.M. Zaltsev, B.V. Derjaguin, B.V. Spitsyn, A.E. Aleksenko, *Investigation of the cathodoluminescence of epitaxial diamond films*, **Sov. Phys. Sem.** 14 (1980) 1078-1079
- [50] N. Fujimori, T. Imai, A. Doi, *Characterization of conducting diamond films*, **Vacuum** 36 (1986) 99-102
- [51] N. Setaka, *A few problems in the vapor deposition of diamond*, **Ext. Abs. Techn. Upd. Diam. Films 1989 Spring MRS Meeting** (1989) 3-8
- [52] J. Mort, M. Machonkin, M. Morgan, F. Jansen, K. Okumura, D. Kuhman, Y.M. LeGrice, R.J. Nemanich, *Electrical conductivity studies of diamond thin films*, **1<sup>st</sup> Int. Symp. Diam. Diam.-Like Films (Electrochemical Society)** 89-12 (1989) 420-423
- [53] G.Sh. Gildenblat, S.A. Grot, C.W. Hatfield, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *Electrical properties of homoepitaxial diamond films*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1989), 297-302
- [54] G.Sh. Gildenblat, S.A. Grot, C.W. Hatfield, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *High temperature Schottky diodes with boron-doped homoepitaxial diamond base*, **Mat. Res. Bull.** 25 (1990) 129-134
- [55] M.W. Geis, D.L. Smythe, J.J. Zayhowski, M. Rothschild, D.J. Ehrlich, D.K. Smith, G.A. Ditmer, *Homoepitaxial semiconducting diamond*, **Ext. Abs. Diam. Diam.-Like Mat. Synth., MRS** (1988) 115-118
- [56] H. Shiomi, H. Nakahata, T. Imai, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Electrical characteristics of metal contacts to boron-doped diamond epitaxial film*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 28 (1989) 758-762
- [57] H. Shiomi, K. Tanabe, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Epitaxial growth of high quality diamond film by the microwave plasma-assisted-chemical vapor-deposition method*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 29 (1990) 34-40
- [58] N. Fujimori, T. Imai, H. Nakahata, H. Shiomi, Y. Nishibayashi, *Epitaxial growth of diamond and diamond devices*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1989) 23-34
- [59] S.A. Grot, G.Sh. Gildenblat, C.W. Hatfield, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *The effect of surface treatment on the electrical properties of metal contacts to boron-doped homoepitaxial diamond film*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 11 (1990) 100-102
- [60] H. Shiomi, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Field-effect transistors using boron-doped diamond epitaxial films*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 28 (1989) L2153-2154



- [61] C.R. Zeisse, C.A. Hewett, R. Nguyen, J.R. Zeidler, C.G. Wilson, *An ion-implanted diamond metal-insulator-semiconductor field-effect transistor*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 12 (1991) 602-604
- [62] J. S. Holmes, D. L. Dreifus, *Field-effect transistors and circuits fabricated from semiconducting diamond thin films*, **IEEE – IEDM** (1994) 423-426
- [63] M.I. Landstrass, K.V. Ravi, *Resistivity of chemical vapor deposited diamond films*, **Appl. Phys. Lett.** 55 (1989) 975-978
- [64] M.I. Landstrass, K.V. Ravi, *Hydrogen passivation of electrically active defects in diamond*, **Appl. Phys. Lett.** 55 (1989) 1391-1393
- [65] S. Albin, L. Watkins, *Current-voltage characteristics of thin films and bulk diamond treated in hydrogen plasma*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 11 (1990) 159-161
- [66] D. Narducci, J.J. Cuomo, C.R. Guarnieri, S.J. Whitehair, *Electrical characterization of metal contacts on diamond thin films*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1989) 333-340
- [67] G.Sh. Gildenblat, S.A. Grot, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *Electrical characteristics of Schottky diodes fabricated using plasma assisted CVD diamond films*, **Appl. Phys. Lett.** 15 (1988) 586-588
- [68] G.Sh. Gildenblat, S.A. Grot, C.R. Wronski, M.C. Hicks, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *Schottky diodes with thin film diamond base*, **IEDM 88 Techn. Dig.** (1988) 626-629
- [69] Y. Mori, H. Kawarada, Y. Yokota, A. Hiraki, *Properties of CVD diamond-metal interface*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1989) 353-358
- [70] J. Mort, D. Kuhman, M. Machonkin, M. Morgan, F. Jansen, K. Okumura, Y.M. LeGrice, R.J. Nemanich, *Boron doping of diamond thin films*, **Appl. Phys. Lett.** 55 (1989) 1121-1123
- [71] K. Nishimura, K. Das, J.T. Glass, *Contact resistivity of B doped CVD grown diamond films*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1989) 341-346
- [72] H. Kawarada, Y. Yokota, Y. Mori, A. Hiraki, *Luminescent and semiconducting properties of diamond films*, **1989 MRS Extend. Abst.** (1989) 95-98
- [73] G.J. Amaratunga, W.I. Milne, K.K. Chan, K.J. Clay, A. Putnis, M.E. Welland, *Schottky diodes fabricated in thin carbon films containing polycrystalline diamond grains*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1989) 377-382
- [74] S.A. Grot, S. Lee, G.Sh. Gildenblat, C.W. Hatfield, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *Rectification and internal photoemission, metal/CVD diamond and metal/CVD diamond/silicon structures*, **J. Mat. Res.** 5 (1990) 2497-2501
- [75] H. Kawarada, K. Nishimura, T. Ito, J. Suzuki, K. Mar, Y. Yokota, A. Hiraki, *Blue and green cathodoluminescence of synthesized diamond films formed by plasma-assisted chemical vapor deposition*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 27 (1988) L683-686
- [76] Y. Taniguchi, K. Hirabayashi, K. Ikoma, N.I. Kurihara, M. Matsushima, *Blue electroluminescence of thin-film diamond made by the hot-filament method*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 28 (1989) L1848-1850
- [77] S. Shikata, H. Kakahata, K. Higaki, S. Fujii, H. Kitabayashi, K. Tanabe, Y. Seki, *Saw device application of diamond*, **18th IEEE Int. CPMT** (1995) 379-382
- [78] H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, A. Hachigo, H. Kitabayashi, K. Tanabe, Y. Seki, S. Shikata, *SAW devices on diamond*, **IEEE Ultrasonic Symposium** (1995) 361-370
- [79] O.A. Williams, R.B. Jackman, C. Nebel, J.S Foord, *Black diamond: a new material for active electronic devices*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 396-399
- [80] M.C. Hicks, C.R. Wronski, S.A. Grot, G.Sh. Gildenblat, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *The barrier height of Schottky diodes with a chemical-vapor-deposited diamond base*, **J. Appl. Phys.** 65 (1989) 2139-2141

- [81] C.L. Ellison, R.M. Cohen, J.T. Hoggins, *A diamond silicon heterojunction diode*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1989) 371-376
- [82] A. Hokazono, T. Ishikura, K. Nakamura, S. Yamashita, H. Kawarada, *Enhancement/depletion MESFETs of diamond and their logic circuits*, **Diam. Rel. Mat.** 6 (1997) 339-343
- [83] P. Gluche, A. Aleksov, A. Vescan, W. Ebert, E. Kohn, *Diamond surface-channel FET structure with 200 V breakdown voltage*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 18 (1997) 547-549
- [84] A. Aleksov, A. Denisenko, U. Spitzberg, W. Ebert, E. Kohn, *Microwave performance of diamond surface-channel FETs*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 23 (2002) 488-490
- [85] A. Aleksov, A. Denisenko, U. Spitzberg, T. Jenkins, W. Ebert, E. Kohn, *RF performance of surface channel diamond FETs with sub-micron gate length*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 382-386
- [86] M. Kubovic, A. Aleksov, M. Schreck, TH. Bauer, B. Stritzker, E. Kohn, *Field effect transistor fabricated on hydrogen-terminated diamond grown on SrTiO<sub>3</sub> substrate and iridium buffer layer*, **Diam. Rel. Mat.** 12 (2003) 403-407
- [87] H. Ishizaka, H. Umezawa, H. Taniuchi, T. Arima, N. Fujihara, M. Tachiki, H. Kawarada, *DC and RF characteristics of 0.7-um-gate-length diamond metal-insulator-semiconductor field effect transistor*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 378-381
- [88] H. Ishizaka, M. Tachiki, K.S. Song, H. Umezawa, H. Kawarada, *Cryogenic operation of surface-channel diamond field-effect transistors*, **Diam. Rel. Mat.** 12 (2003) 1800-1803
- [89] A. Hokazono, K. Tsugawa, H. Umezawa, K. Kitatani, H. Kawarada, *Surface p-channel metal-oxide-semiconductor field effect transistors fabricated on hydrogen terminated (001) surfaces of diamond*, **Sol.-State Elect.** 43 (1999) 1465-1471
- [90] A. Vescan, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, *High-temperature, high-voltage operation of pulse-doped diamond MESFET*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 18 (1997) 222-224
- [91] A. Vescan, I. Daumiller, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, *Very high temperature operation of diamond Schottky diode*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 18 (1998) 556-558
- [92] D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, J. Isberg, J. Hammersberg, T. Wikstrom, E. Johansson, *High-voltage single-crystal diamond diodes*, **IEEE Trans. Elect. Dev.** 51 (2004) 1-3
- [93] A.J. Tessmer, L.S. Plano, D.L. Dreifuss, *High-temperature operation of polycrystalline diamond field-effect transistors*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 14 (1993) 66-68
- [94] L.Y.S. Pang, S.S.M. Chan, C. Johnston, P.R. Chalker, R.B. Jackman, *High-temperature polycrystalline diamond metal insulator semiconductor field effect transistor*, **Diam. Rel. Mat.** 6 (1997) 333-338
- [95] H.J. Looi, L.Y.S. Pang, M.D. Whitfield, J.S. Foord, R.B. Jackman, *Progress towards high power thin film diamond transistors*, **Diam. Rel. Mat.** 8 (1999) 966-971
- [96] S.P. Lansley, H.J. Looi, M.D. Whitfield, R.B. Jackman, *An optically activated field effect transistor*, **Diam. Rel. Mat.** 8 (1999) 946-951
- [97] L. Thaiyotin, E. Ratanadompisut, T. Phetchakul, S. Cheirsirikul, S. Supadech, *UV photodetector from Schottky diode diamond film*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 442-445
- [98] S. Salvatori, M.C. Rossi, F. Galluzzi, *Dynamic performance of UV photodetectors based on polycrystalline diamond*, **IEEE Trans. Elect. Dev.** 47 (2000) 1334-1340
- [99] G. Conte, P. Ascarelli, E. Cappelli, A. Fidanzio, A. Piermattei, M.C. Rossi, S. Salvatori, C. Venanzi, *Radiotherapy dosimetry: a novel application for polycrystalline diamond thin films*, **3rd Int. Conf. Novel Applications of Wide Bandgap Layers** (2001) 177-178
- [100] P. Bergonzo, F. Foulon, R.D. Marshall, C. Jany, A. Brambilla, R.D. McKeag, R.B. Jackman, *Thin film diamond alpha detectors for dosimetry applications*, **Diam. Rel. Mat.** 8 (1999) 952-955

- [101]J.L. Davidson, W.P. Kang, A. Wisitsora-At, *Diamond field emission devices*, **Diam. Rel. Mat.** 12 (2003) 429-433
- [102]W.P. Kang, J.L. Davidson, Y.M. Wong, K. Holmes, *Diamond vacuum field emission devices*, **Diam. Rel. Mat.** 13 (2004) 975-981
- [103]H. Taniuchi, H. Umezawa, T. Arima, M Tachiki, H. Kawarada, *High-frequency performance of diamond field-effect transistor*, **IEEE Elect. Dev. Lett.** 22 (2001) 390-392
- [104]T. Teraji, S. Koizumi, H. Kanda, *Ga ohmic contact for n-type diamond by ion implantation*, **Appl. Phys. Lett.** 76 (2000) 1303-305
- [105]H.J. Looi, L.Y.S. Pang, A.B. Molloy, F. Jones, J.S. Foord, R.B. Jackman, *An insight into the mechanism of surface conductivity in thin film diamond*, **Diam. Rel. Mat.** (1998) 550-555
- [106]J.S. Foord, C.H. Lau, M. Hiramatsu, R.B. Jackman, C.E. Nebel, P. Bergonzo, *Influence of the environment of the surface conductivity of chemical vapor deposition diamond*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 856-860



## Capítulo 3

# Caracterização Morfológica

### **3.0 Introdução**

A natureza policristalina dos filmes de diamante estudados neste trabalho torna o estudo da sua morfologia bastante importante. A caracterização dos filmes foi feita por microscopia de varrimento, por microscopia de força atómica e por difracção de raios-X. Foi dada uma especial atenção à espectroscopia Raman, uma técnica amplamente utilizada para a avaliação da qualidade dos filmes de diamante policristalino.

De seguida faz-se uma breve descrição de cada uma das técnicas de caracterização usadas.

### **3.1 Microscopia óptica**

A microscopia óptica foi a primeira técnica utilizada para a caracterização dos filmes. Imediatamente após a deposição, os filmes foram observados num microscópio óptico no modo de reflexão, à temperatura ambiente. Esta primeira observação permitiu avaliar a uniformidade dos filmes, o tamanho médio de grão e a orientação cristalográfica preferencial, quando esta se revelou evidente.

### **3.2 Microscopia electrónica de varrimento / Energy dispersive X-ray spectroscopy**

Na microscopia electrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy* - SEM), a superfície da amostra a analisar é varrida por um feixe de electrões. Quando os electrões atingem a superfície são gerados vários sinais. A detecção de certos sinais específicos produz uma imagem da amostra ou da sua composição química. Os três tipos de sinal que contêm a maior parte da informação são os electrões secundários, primários (ou *backscattered*) e os raios-X.

A energia do feixe incidente é de tal maneira elevada que alguns electrões dos átomos da amostra perto da superfície são arrancados e emitidos - electrões secundários - dando origem a uma imagem da superfície. O contraste da imagem é determinado

pela morfologia da amostra, sendo conseguida uma imagem de elevada resolução devido ao pequeno diâmetro do feixe de electrões.

Os electrões primários são reflectidos pelos átomos do sólido. O contraste na imagem é, neste caso, função do número atómico dos átomos da amostra. Deste modo, a imagem mostra a distribuição das diferentes fases químicas na amostra. Como os electrões podem ser reflectidos a partir de alguma profundidade, a resolução desta imagem não é tão boa como no caso dos electrões secundários.

Finalmente, a interacção entre o feixe de electrões e os átomos da amostra provoca a ocorrência de transições entre níveis electrónicos, resultando na emissão de raios-X. A energia destes raios-X depende da energia característica do elemento que lhe deu origem. A detecção e medição desta energia permite uma análise dos elementos químicos que compõem a amostra (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* – EDS). Esta técnica permite obter, de uma forma qualitativa (ou mesmo quantitativa, com os dispositivos adequados), uma análise da composição química da amostra até uma profundidade de 1 ou 2  $\mu\text{m}$ . Os raios-X podem ainda ser usados para a obtenção de mapas ou perfis onde seja visível a distribuição de elementos na superfície da amostra.

Quando os materiais são fracamente condutores pode haver acumulação de electrões na superfície da amostra, que desviam o feixe incidente e impossibilitam a obtenção da imagem. Nestes casos, é usual fazer-se uma pequena deposição de um material condutor, como grafite ou ouro, na superfície da amostra a analisar.

Alguns filmes foram caracterizados utilizando um Hitachi S-4100, na Universidade de Aveiro. Nestes optou-se por se fazer uma deposição de grafite antes de se observar os filmes, pois a tensão de aceleração usada, 25 keV, poderia induzir uma acumulação superficial de cargas. No caso das amostras caracterizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, S. Paulo, Brasil, foi utilizado um microscópio de emissão por efeito de campo (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscope* - FEGSEM - JSM 6330F), operando com uma tensão de aceleração de 5 keV, não tendo sido necessária qualquer deposição de material condutor na superfície dos filmes.

### **3.3 Microscopia de força atómica <sup>[1]</sup>**

A técnica de microscopia de força atómica (*Atomic Force Microscopy* – AFM) foi desenvolvida por G. Binnig *et al.* <sup>[2]</sup>, para fazer a análise estrutural da superfície de diferentes materiais (condutores, semicondutores, isoladores, metais, cerâmicos e biológicos). Este microscópio tem uma ponta afiada com dimensões atómicas, que é utilizada para analisar a superfície do material. Quanto mais afiada a ponta melhor a resolução da imagem obtida.

O princípio de funcionamento baseia-se na interacção entre a ponta, posicionada na extremidade de uma alavanca, e a superfície a ser analisada. Para que a análise da superfície seja conseguida, a força entre a ponta e a superfície deve ser monitorizada e mantida constante. Para esta monitorização, estão acoplados um sistema de realimentação, um fotodetector e uma base piezoeléctrica. A amostra é colocada sobre a

base piezoelétrica, que se distende e contrai em função da tensão aplicada no piezo pelo sistema de realimentação. Para alimentar o sistema, faz-se incidir um laser sobre a alavanca, que é reflectido e atinge o fotodetector. A análise da diferença de intensidade detectada nas partes superior e inferior do fotodetector está relacionada com as deflexões verticais sofridas pela alavanca. Para a formação da imagem tridimensional, o software de aquisição do sistema guarda os valores da tensão aplicada à base piezoelétrica e converte-os em altura da superfície ( $z$ ).

Para a obtenção das imagens, foram feitas várias varreduras de pequenas áreas da superfície dos filmes, em diferentes regiões da superfície. O microscópio utilizado foi um Digital Instruments<sup>[3]</sup>, e durante a aquisição das imagens operou no modo de contacto. Neste modo de operação, a ponta permanece em contacto com a superfície do filme, enquanto desliza sobre esta, formando a imagem. O sistema de realimentação é ajustado para manter constante a força entre a ponta e a superfície que está a ser analisada. Utilizaram-se pontas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e a alavanca possui constantes de mola baixas, o suficiente para manter o contacto da ponta do microscópio com a superfície varrida.

### **3.4 Difracção de Raios-X**

A difracção de raios-X (*X-Ray Diffraction* – XRD) é uma técnica de análise não destrutiva, utilizada na caracterização de materiais cristalinos. Através da análise dos padrões de difracção, que dependem da disposição dos átomos na rede, é possível obter informação sobre a estrutura, as fases presentes, a orientação cristalográfica preferencial (textura), o tamanho de grão, o estado de tensão e os defeitos.

Os difractogramas foram obtidos num difractómetro X'Pert MPD Philips (radiação CuK $\alpha$  X) com um monocromador curvo em grafite, uma fenda divergente fixa de 1/8 $^\circ$  e um porta-amostras plano.

### **3.5 Raman**

A espectroscopia Raman, uma técnica bastante utilizada na caracterização de vários materiais, tem por base a análise dos modos de vibração dos sólidos a partir da difusão inelástica dos fotões da radiação incidente pelos fonões do material<sup>[4]</sup>.

A nível molecular a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, podendo este último ser elástico ou inelástico<sup>[4]</sup>. O espalhamento elástico de fotões pela matéria, sem alteração do comprimento de onda da radiação incidente, é chamado espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico, relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman, é chamado espalhamento Raman. No espalhamento inelástico de luz, os fotões da radiação incidente interagem com os fonões da rede cristalina. A energia dos fotões pode aumentar, se houver absorção de fonões, ou diminuir, caso haja emissão de fonões para a rede cristalina. Neste caso, há um aumento ou diminuição da frequência da radiação difundida, respectivamente, com a correspondente alte-

ração do comprimento de onda. Se a frequência da radiação aumentar (correspondendo a uma perda de fonões da rede cristalina), estamos em presença de um desvio anti-Stokes, caso contrário temos um desvio Stokes.

### 3.5.1 O Raman nos filmes de diamante

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada na caracterização morfológica de filmes de diamante, no estudo da sua qualidade cristalina (através do cálculo do quociente das intensidades integradas dos sinais obtidos das fases cristalinas e amorfas), do tipo de estruturas presentes (a partir dos diferentes picos no espectro) e mesmo de estados de tensão (por comparação da posição e alargamento dos picos com os de estruturas cristalinas bem definidas).

A natureza policristalina dos filmes complica a análise dos espectros. De facto, as fases não-diamante produzem várias bandas que se sobrepõem na zona do pico do diamante, podendo dificultar a identificação dos parâmetros. Além disso, a diferença entre as secções rectas do diamante e das restantes fases complicam adicionalmente a interpretação dos espectros [5, 6]. Por outro lado, a posição e a intensidade de alguns picos relacionados com as fases não-diamante dependem do comprimento de onda da excitação usada para a obtenção do espectro [7-11].

Apesar de todas estas limitações, através da comparação de espectros de Raman de diferentes filmes, desde que tirados nas mesmas condições, é possível estabelecer uma relação entre a qualidade dos mesmos, seja através da comparação do factor de qualidade [12]  $Q$  – equação (3.1), seja através da comparação entre a proporção de diamante presente nas mesmas – equação (3.2):

$$Q = 1000 \times \frac{I_{\text{diamante}}}{I_{\text{outras fases}}} \quad (3.1)$$

$$C_d = \frac{A_{\text{diamante}}}{A_{\text{diamante}} + \frac{\sum A_{\text{outras fases}}}{230}} \quad (3.2)$$

Esta equação foi usada na análise dos espectros de Raman tirados com um laser de He-Ne, considerando que a difusão das fases não-diamante é cerca de 230 vezes superior à difusão da fase de diamante [6].

A espectroscopia Raman tem sido ainda utilizada na análise da qualidade de vários materiais baseados em carbono, como o carbono amorfo [13-15], a grafite [16], o DLC [17] e o diamante, homoepitaxial [16, 18, 19], policristalino [16, 17, 20-24] e nanocristalino [25].

O diamante  $sp^3$  apresenta um pico estreito aos  $1332 \text{ cm}^{-1}$  [15], e a sua posição não depende do comprimento de onda da excitação.

Muito referenciados são também os picos correspondentes à grafite microcristalina, a banda G (modo Raman de primeira ordem da grafite) e a banda D. Segundo Ferrari



e Robertson<sup>[15]</sup>, esta banda está associada a um modo de vibração proibido no caso de grafite perfeita, só existindo em caso de desordem. A posição destes picos não é fixa, dependendo, por exemplo, do comprimento da excitação. A banda G encontra-se normalmente entre os 1550 cm<sup>-1</sup><sup>[14, 20]</sup> e os 1580 cm<sup>-1</sup><sup>[16]</sup>. A banda D encontra-se à volta dos 1350 cm<sup>-1</sup><sup>[14, 16, 20]</sup>.

Nos filmes policristalinos de mais baixa qualidade, é possível o aparecimento de bandas associadas ao carbono amorfo e ao diamante hexagonal, considerado por alguns autores um precursor do diamante. A presença de carbono amorfo traduz-se normalmente no aparecimento de uma banda larga à volta dos 1500 cm<sup>-1</sup><sup>[18]</sup>. A posição desta banda pode variar entre os 1480 cm<sup>-1</sup><sup>[17]</sup> e os 1560 cm<sup>-1</sup><sup>[21]</sup>. Knight *et al.*<sup>[16]</sup> atribuíram o pico aos 1539 cm<sup>-1</sup> à presença de carbono amorfo, e Tamor e Vassell<sup>[14]</sup> o pico aos 1520 cm<sup>-1</sup> a carbono amorfo hidrogenado. A banda que aparece antes do pico de diamante está associada ao diamante hexagonal. O pico normalmente ocorre aos 1323 cm<sup>-1</sup><sup>[20]</sup>, mas pode ser encontrado entre os 1315 e os 1326 cm<sup>-1</sup><sup>[16, 26]</sup>. Ferrari e Robertson<sup>[15]</sup> atribuíram ainda o pico aos 1660 cm<sup>-1</sup> ao pico G do carbono tetra-amorfo.

Por vezes aparece também nos filmes policristalinos um pico entre os 1137 e os 1170 cm<sup>-1</sup>. Alguns autores atribuem-no à presença de diamante nanocristalino<sup>[27-30]</sup> ou amorfo<sup>[17]</sup>. Outros autores, por outro lado, afirmam que este pico se deve à presença de hidrogénio nas fronteiras de grão<sup>[25, 31]</sup>. Outros ainda atribuem-no ao primeiro modo de vibração do transpoliacetileno<sup>[20, 32, 33]</sup> (uma cadeia alternada de átomos de carbono sp<sup>2</sup>, com um único átomo de hidrogénio ligado a cada átomo de carbono), associando-o também à incorporação de hidrogénio nos filmes. O segundo modo de vibração ocorre aos 1240 cm<sup>-1</sup><sup>[20]</sup> e o terceiro aos 1450 cm<sup>-1</sup><sup>[27, 32, 33]</sup>. Estes picos costumam aparecer nos espectros de filmes cristalinos de baixa qualidade.

A lista de picos encontrados na literatura encontra-se na Tabela 3.1 na página seguinte.

Os espectros de Raman dos filmes foram obtidos em dois equipamentos distintos, um Jobin-Yvon SPEX T64000 (linha laser de Ar<sup>+</sup>, 514.5 nm), na Universidade de Aveiro, e um Renishaw 2000 (linha laser de HeNe, 632.8 nm), na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Posição do pico [cm <sup>-1</sup> ]	Possível origem	Referência
<b>1137-1170</b>	diamante nanocristalino	[27-30]
	diamante amorfo	[17]
	presença de hidrogénio	[25, 31]
	1º modo vibração transpoliacetileno	[20, 32, 33]
<b>1240</b>	2º modo vibração transpoliacetileno	[20]
<b>1315-1326</b>	diamante hexagonal	[16, 20, 26]
<b>1332</b>	diamante sp <sup>3</sup>	[15]
<b>1350</b>	banda D da grafite	[14-16, 20]
<b>1450</b>	3º modo vibração transpoliacetileno	[27, 32, 33]
<b>1480-1560</b>	carbono amorfo	[14, 16-18, 21]
<b>1550-1580</b>	banda G da grafite	[14, 16, 20]
<b>1660</b>	pico G do <i>tetra-amorphous carbon</i>	[15]

Tabela 3.1 – Lista de picos encontrados nos espectros de Raman de filmes policristalinos.

### 3.6 Bibliografia

- [1] S.C. Trippe, *Estudo e caracterização de filmes de carbono do tipo diamante (Diamond Like Carbon - DLC) depositados pela técnica de sputtering reativo*, Tese de Doutorado (2003), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, pp. 100
- [2] G. Binning, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, **Phys. Rev. Lett.** 56 (1986) 930-933
- [3] Multimode SPM Intructions Manual, versão 4.22 (Julho 1996.)
- [4] L. Pereira, *Propriedades optoelectrónicas de diamante crescido a partir da fase gasosa*, Tese de Doutorado (2000), Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, pp. 61
- [5] N. Wada, S.A. Solin, *Raman efficiency measurements of graphite (and Si and Ge)*, **Physica B** 105 (1981) 353-356
- [6] S. R. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway, *Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm*, **Diam. Rel. Mat.** 5 (1996) 589-591
- [7] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, P. Koidl, *Resonant Raman scattering of amorphous carbon and polycrystalline diamond films*, **Phys. Rev. B** 40 (1989) 1817-1824
- [8] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura, *Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy*, **Appl. Phys. Lett.** 55 (1989) 2608-2610
- [9] J. Wagner, C. Wild, P. Koidl, *Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films*, **Appl. Phys. Lett.** 59 (1991) 779-781
- [10] J. Wagner, C. Wild, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Infrared Raman study of the phonon linewidth and the nondiamond carbon phase in 110 and 100 textured polycrystalline diamond films*, **Appl. Phys. Lett.** 61 (1992) 1284-1286
- [11] C.D. Clark, C.B. Dickerson, **J. Phys.: Condens. Matter.** 4 (1992) 869-878
- [12] J.J. Shermer, J.E.M. Hogenkamp, G.C.J. Otter, G. Janssen, W.J.P. van Enckvort, L.J. Gilling, *Controlled deposition of diamond from an acetylene-oxygen combustion flame*, **Diam. Rel. Mat.** 2 (1993) 1149-1155
- [13] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M. R. Anderson, *Modeling studies of amorphous carbon*, **Phys. Rev. B** 30 (1984) 870-875
- [14] M. A. Tamor, W. C. Vassell, *Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films*, **J. Appl. Phys.** 76 (1994) 3823-3830
- [15] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, **Phys. Rev. B** 61 (2000) 14095-14107
- [16] D. S. Knight, W. B. White, *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*, **J. Mat. Res.** 4 (1989) 385-393
- [17] R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, *Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy*, **Phys. Rev. B** 41 (1990) 3738-3745
- [18] N. Wada, P. G. Gaczi, S. A. Solin, *"Diamond-like" 3-fold coordinated amorphous carbon*, **J. Non-Cryst. Solids** 35-36 (1980) 543-548
- [19] M. Kadri, C. Baron, A. Deneuve, *Impurities and parasitic phases in (100) epitaxial diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 13 (2004) 569-573
- [20] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Origin of the 1150 cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond*, **Phys. Rev. B** 63 (2001) 1214051-1214054

- [21] N.G. Ferreira, E. Abramof, N.F. Leite, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Analysis of residual stress in diamond films by X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy*, **J. Appl. Phys.** 91 (2002) 2466-2472
- [22] M.G. Donato, G. Faggio, G. Messina, S. Santangelo, M. Marinelli, E. Milani, G. Pucella, G. Verona-Rinati, *Raman and photoluminescence analysis of CVD diamond films: influence of Si-related luminescence centre on the film detection properties*, **Diam. Rel. Mat.** 13 (2004) 923-928
- [23] V. Mortet, A. Kromka, R. Kravetskiy, J. Rosa, V. Vorlicek, J. Zemek, M. Vanecek, *Investigation of diamond growth at high pressure by microwave plasma chemical vapor deposition*, **Diam. Rel. Mat.** 13 (2004) 604-609
- [24] J.X. Yang, C.M. Li, F.X. Lu, G.C. Chen, W.Z. Tang, Y.M. Tong, *Microstructure and fracture strength of different grades of freestanding diamond films deposited by a DC Arc Plasma Jet process*, **Surf. Coat. Techn.** 192 (2004) 171-176
- [25] X. Xiao, J. Birrell, J.E. Gerbi, O. Auciello, J.A. Carlisle, *Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond*, **J. Appl. Phys.** 96 (2004) 2232-2239
- [26] B.R. Wu, Ji-an Xu, *Total energy calculations of the lattice properties of cubic and hexagonal diamond*, **Phys. Rev. B** 57 (1998) 13355-13358
- [27] S.M. Leeds, T. Davis, P.W. May, C.D.O. Pickard, M.N.R. Ashfold, *Use of different excitation wavelengths for the analysis of CVD diamond by laser Raman spectroscopy*, **Diam. Rel. Mat.** 7 (1988) 122-137
- [28] R.B. Jackman, J. Beckman, J.S. Foord, *The growth of nucleation layers for high-quality diamond CVD from an r.f. plasma*, **Diam. Rel. Mat.** 4 (1995) 735-739
- [29] M. Hiramatsu, C.H. Lau, A. Bennet, J.S. Foord, *Formation of diamond and nanocrystalline diamond films by microwave plasma CVD*, **Thin Solid Films** 407 (2002) 18-25
- [30] Z.B. Ma, J.H. Wang, W.W. Zhang, A.H. He, *Investigation of nucleation and adhesion of diamond films on mirror-smooth glass substrates*, **Surf. Coat. Techn.** 184 (2004) 307-310
- [31] J. Birrell, J.E. Gerbi, O. Auciello, J.M. Gibson, J. Johnson, J.A. Carlisle, *Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond*, **Diam. Rel. Mat.** 14 (2005) 86-92
- [32] E. Ehrenfreund, Z. Vardeny, O. Brafman, B. Horowitz, *Amplitude and phase modes in trans-polyacetylene: Resonant Raman scattering and induced infrared activity*, **Phys. Rev. B** 36 (1987) 1535-1553
- [33] M. Gussoni, C. Castiglioni, G. Zerbi, *Spectroscopy of Advanced Materials*, Wiley, New York (1991) pp. 251

## Capítulo 4

# Caracterização Eléctrica

### 4.0 Introdução

A caracterização eléctrica de um material impõe a medição directa da resposta dos portadores de carga a um campo eléctrico aplicado. Para isso, é necessário criar uma interface entre o material a caracterizar e os eléctrodos dos aparelhos de teste ou medida. Esta interface são os contactos eléctricos.

De uma maneira simplificada, podemos pensar em dois tipos de contactos eléctricos, óhmicos e rectificadores. No parágrafo seguinte faz-se uma breve descrição de cada um destes tipos de contacto e dos princípios de funcionamento de uma união Schottky. Posteriormente, descrevem-se os mecanismos de transporte de carga que podem ser encontrados num semiconductor. Estes mecanismos dependem do tipo de contacto ou, em última análise, da amplitude do campo eléctrico aplicado.

### 4.1 Interfaces possíveis entre um metal e um semiconductor

#### 4.1.1 Contactos óhmicos num semiconductor

Um contacto óhmico é um contacto de baixa resistência que conduz em ambas as direcções, conforme a orientação do campo eléctrico. Idealmente, o contacto deverá comportar-se como um reservatório infinito de cargas quando é aplicado um campo eléctrico. Existem dois tipos genéricos de contactos óhmicos: a barreira não-rectificadora ideal e a barreira por efeito de túnel.

##### 4.1.1.1 Barreira não-rectificadora ideal

Consideremos uma junção ideal não-rectificadora metal – semiconductor tipo  $n$  em que  $\phi_m < \phi_s$  - Figura 4.1 (página seguinte). O nível de vácuo é usado como referência.

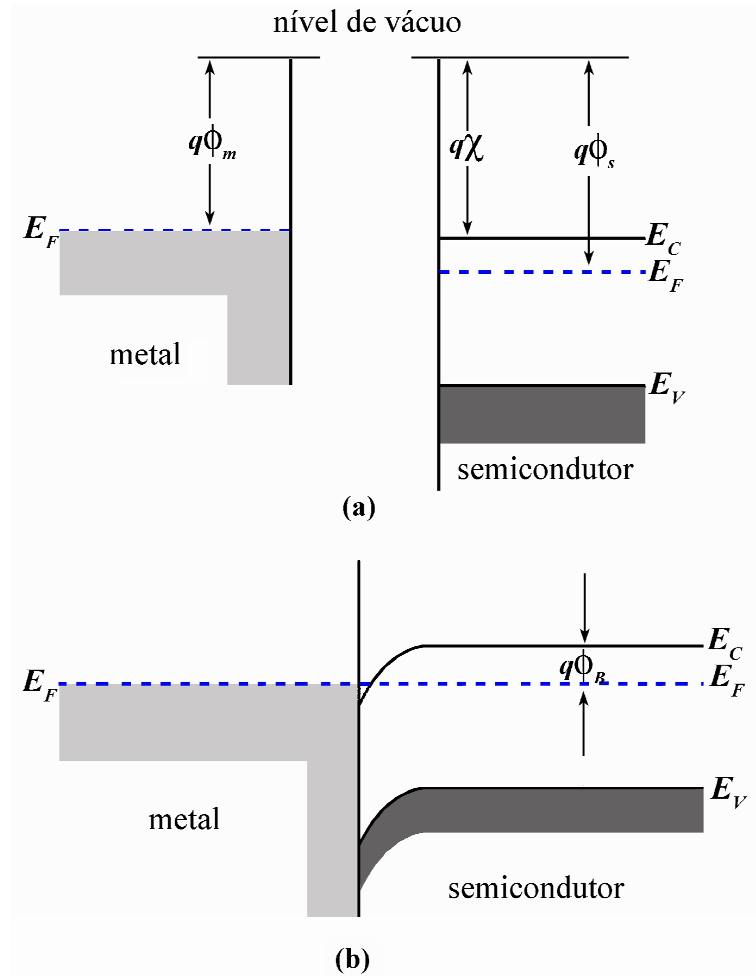


Figura 4.1 – Diagrama de bandas de energia de um contacto óhmico metal – semicondutor tipo  $n$  com  $\phi_m < \phi_s$  (a) antes do contacto e (b) depois do contacto.

Os parâmetros  $\phi_m$  e  $\phi_s$  são as funções de trabalho do metal e do semicondutor, respectivamente, medidas em volts (V). A função de trabalho é a diferença entre os níveis de vácuo e de Fermi.  $\chi$  é a afinidade electrónica do semicondutor, ou seja, a diferença entre o nível de vácuo e o fundo da banda de condução. No metal, é a quantidade de energia necessária para levar um electrão do nível de Fermi ( $E_F$ ) para um estado fora da superfície do metal. Na Figura 4.1a estão representados os níveis de energia antes do contacto e na Figura 4.1b a barreira em equilíbrio térmico, após o contacto. Para que o equilíbrio térmico seja conseguido, fluem electrões do metal para os níveis de energia mais baixos do semicondutor, o que provoca um excesso de cargas negativas na superfície do semicondutor, que se distribuem sob a forma de uma densidade de carga superficial. Se for aplicada uma tensão positiva no metal, não existe barreira para os electrões a fluírem do semicondutor para o metal. Se for aplicada uma tensão positiva ao semicondutor, a barreira efectiva que os electrões que fluem para o semicondutor encontram é aproximadamente  $\phi_B$ , que é baixa para

um semiconductor moderadamente dopado. Com estas condições de polarização, os electrões fluem igualmente com facilidade do metal para o semiconductor.

Na Figura 4.2 estão representados os diagramas de energia com uma tensão positiva aplicada no metal (Figura 4.2a) e no semiconductor (Figura 4.2b).

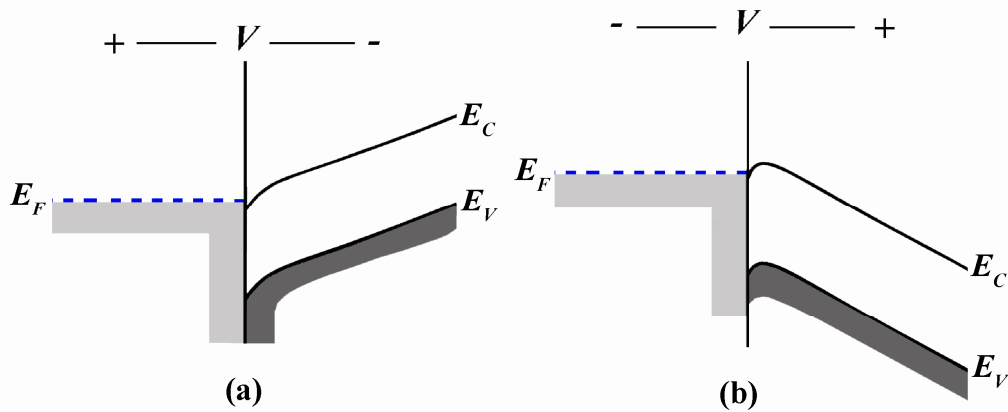


Figura 4.2 – Diagrama de bandas de energia de um contacto óhmico metal – semiconductor tipo  $n$  com (a) tensão positiva aplicada no metal e (b) tensão positiva aplicada no semiconductor.

Na Figura 4.3 está representada uma junção óhmica entre um semiconductor tipo  $p$  e um metal em que  $\phi_m > \phi_s$ .

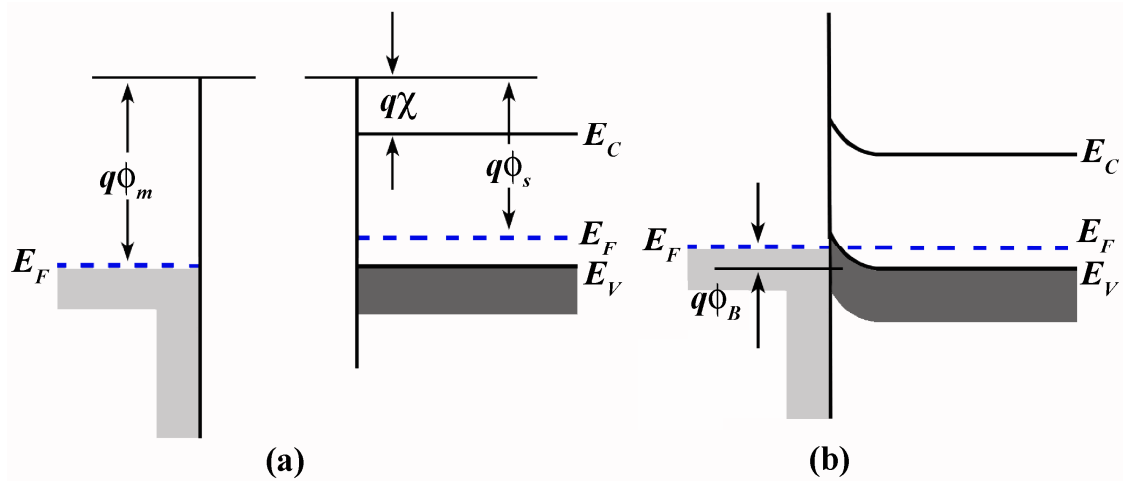


Figura 4.3 – Diagrama de bandas de energia de um contacto óhmico metal – semiconductor tipo  $p$  com  $\phi_m > \phi_s$  (a) antes do contacto e (b) depois do contacto.

Quando os dois materiais entram em contacto, fluem electrões do semiconductor para o metal, deixando atrás estados vazios. Estas lacunas em excesso acumulam-se à superfície do semiconductor, e os electrões que vêm do metal podem preencher facilmente estes estados vazios no semiconductor. Este movimento de cargas corresponde a um fluxo de lacunas do semiconductor para o metal. Do mesmo modo, o fluxo de lacunas do metal para o semiconductor, correspondente ao movimento dos electrões

em direcção ao metal, é possível, pois a barreira que estes últimos encontram,  $\phi_B$ , é novamente baixa.

### 4.1.1.2 Barreira por efeito de túnel

Este tipo de contacto é obtido através do fabrico de uma zona fortemente dopada entre o semiconductor e o metal - Figura 4.4. Neste caso, o aumento da concentração de portadores aumenta a probabilidade da ocorrência do efeito de túnel.

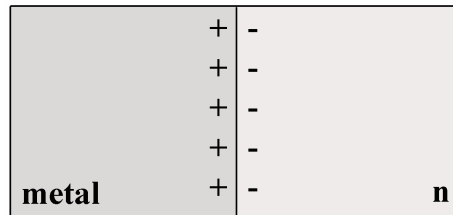


Figura 4.4 – Contacto óhmico obtido pelo fabrico de uma zona fortemente dopada, semiconductor tipo  $n$ .

Na Figura 4.5 está representado o diagrama de bandas de energia correspondente. A descrição do efeito de túnel é feita com maior detalhe na secção 4.2.12, página79.

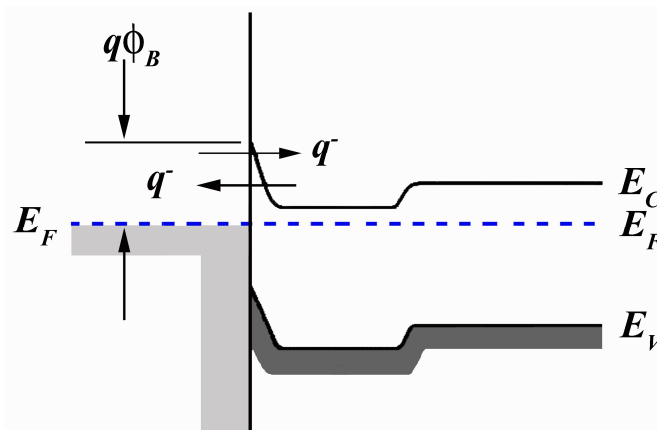


Figura 4.5 – Diagrama de bandas de energia de um contacto óhmico por efeito de túnel, semiconductor tipo  $n$ .

### 4.1.2 União Schottky

Uma união Schottky é obtida através da junção de um semiconductor e um metal. Ao contrário de um contacto óhmico, o comportamento desta junção é altamente assimétrico, uma vez que esta tem propriedades rectificadoras, conduzindo francamente num sentido de campo aplicado e bloqueando o fluxo de portadores para campos simétricos. Nesta secção descrever-se-á brevemente uma barreira Schottky. Por comodidade, descreve-se a junção entre um semiconductor tipo  $n$  e um metal. No caso de um semiconductor tipo  $p$ , o raciocínio é semelhante mas deve ser feito em relação à banda de valência do semiconductor e não à banda de condução.



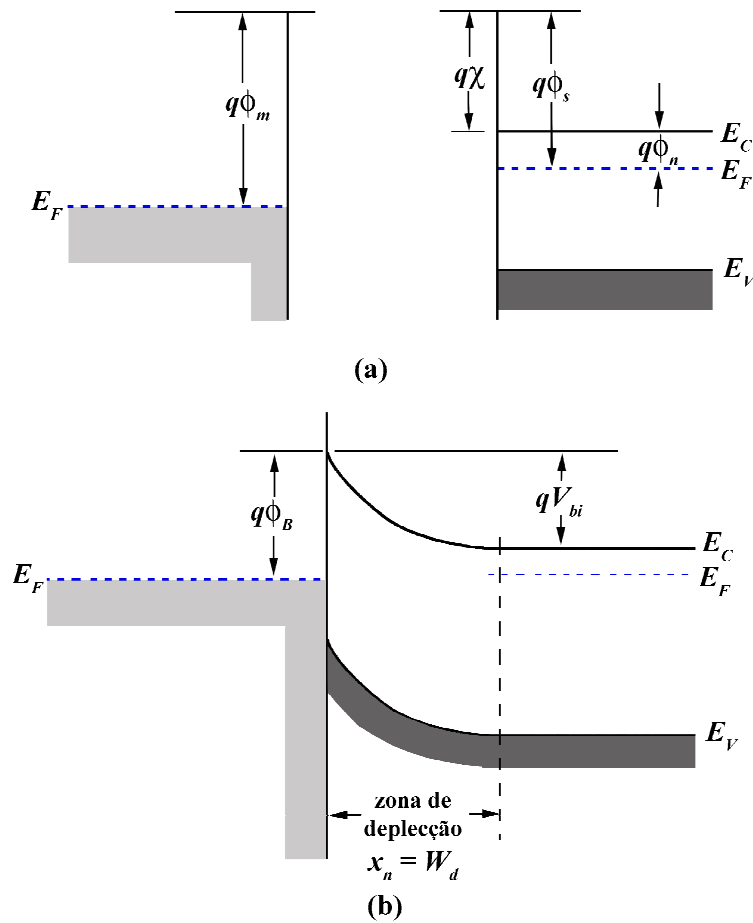


Figura 4.6 – Diagrama de bandas de energia de uma união Schottky com um semiconductor tipo  $n$  (a) antes do contacto e (b) depois do contacto.

Na Figura 4.6a está representado o diagrama ideal de bandas de energia de um metal e de um semiconductor tipo  $n$  antes de os materiais serem postos em contacto, no caso em que  $\phi_m > \phi_s$ . Na Figura 4.6b está representado o diagrama de bandas de energia do contacto em equilíbrio térmico. Antes do contacto, o nível de Fermi do semiconductor está acima do nível de Fermi do metal. Como num sistema em equilíbrio térmico o nível de Fermi não pode variar, após o contacto dos dois materiais tem lugar um fluxo de electrões do semiconductor para os níveis mais baixos de energia do metal, que deixam atrás átomos dadores carregados positivamente, criando uma zona de carga espacial, também conhecida como zona de depleção.

O parâmetro  $\phi_B$  é a altura da barreira ideal, e é a barreira de potencial encontrada pelos electrões que se tentam deslocar do metal para o semiconductor. Esta barreira é conhecida como a barreira Schottky, e é dada por:

$$\phi_B = \phi_m - \chi \tag{4.1}$$

Do lado do semiconductor, temos  $V_{bi}$ , o potencial de contacto ou de *built-in*. Esta barreira é a barreira encontrada pelos electrões na banda de condução que se tentam deslocar para o metal. Este potencial, que depende da dopagem do semiconductor, é dado por:

$$V_{bi} = \phi_B - \phi_n \tag{4.2}$$

Se aplicarmos uma tensão positiva  $V_R$  no semiconductor, a barreira aumenta, enquanto  $\phi_B$  permanece constante no caso ideal – polarização inversa, Figura 4.7a.

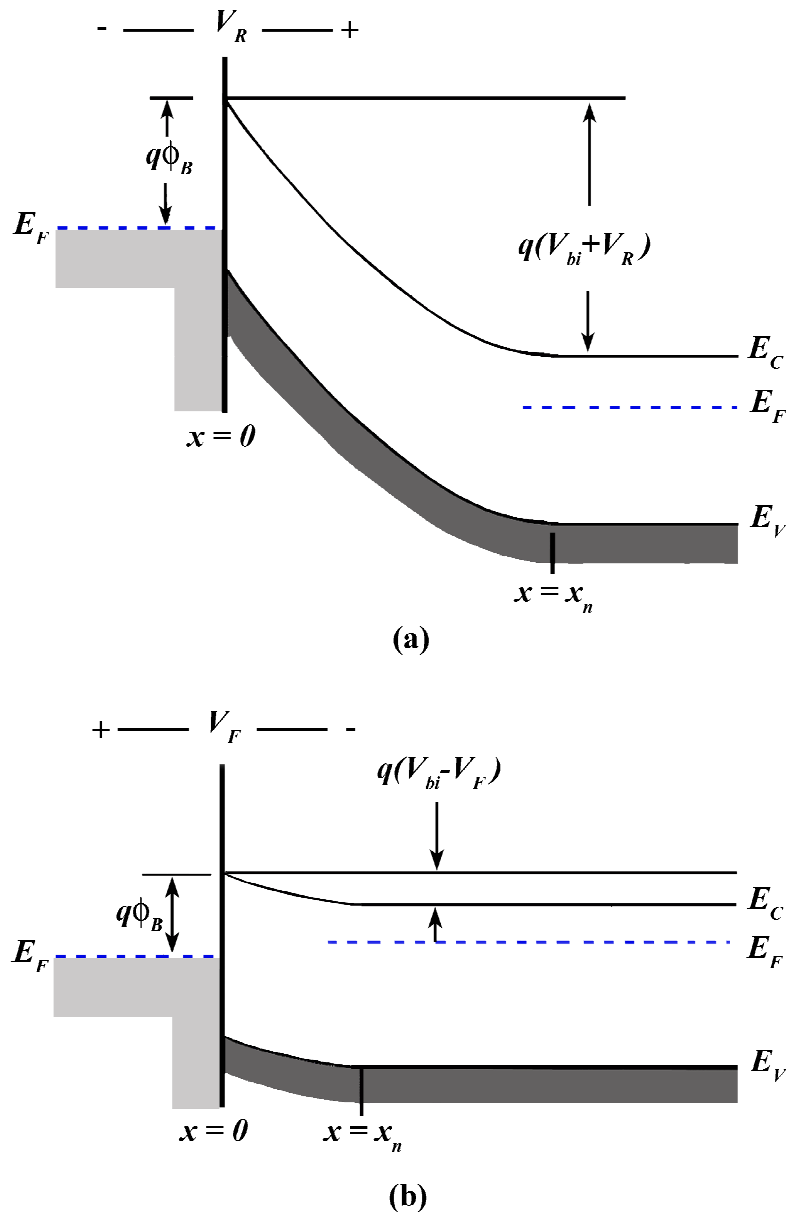


Figura 4.7 – Diagrama de bandas de energia de uma união Schottky com um semiconductor tipo *n* em (a) polarização inversa e (b) polarização directa.

Se, pelo contrário, for aplicada uma tensão positiva  $V_F$  no metal, a barreira diminui, enquanto  $\phi_B$  permanece novamente constante. Neste caso, os electrões conseguem fluir mais facilmente do semiconductor para o metal, uma vez que a barreira que eles encontram diminuiu – polarização directa, Figura 4.7b.

No caso de um semiconductor tipo  $p$ , os resultados são semelhantes, mas com as polaridades invertidas - Figura 4.8.

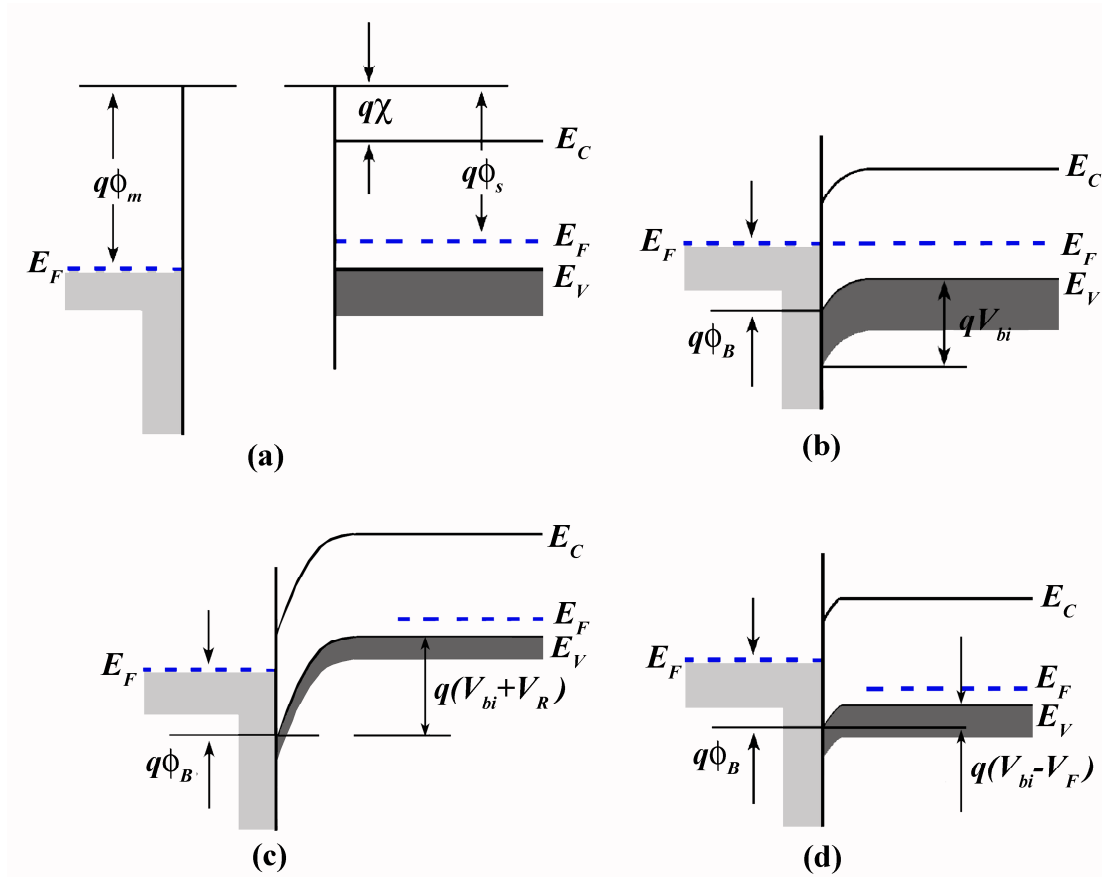


Figura 4.8 – Diagrama de bandas de energia de uma união Schottky com um semiconductor tipo  $p$  (a) antes do contacto e (b) depois do contacto, em (c) polarização inversa e (d) polarização directa.

Na Figura 4.9 (página seguinte) podemos ver as distribuições de carga espacial e de campo eléctrico para uma junção metal – semiconductor tipo  $n$ . Assumindo que o metal é um condutor perfeito, a carga em excesso transferida para este do semiconductor está localizada numa região extremamente fina à superfície do metal. Considerando que a densidade volúmica de impurezas é uniforme e que estas se encontram completamente ionizadas, a densidade volúmica de carga no lado do semiconductor é  $\rho_s = q \cdot N_D$  para  $x < W_d$  e  $\rho_s = 0$  para  $x > W_d$ , onde  $W_d$  é a largura da zona de depleção (ou de carga espacial),  $q$  é a carga do electrão e  $N_D$  é a densidade de átomos dopantes, considerada uniforme dentro do semiconductor.

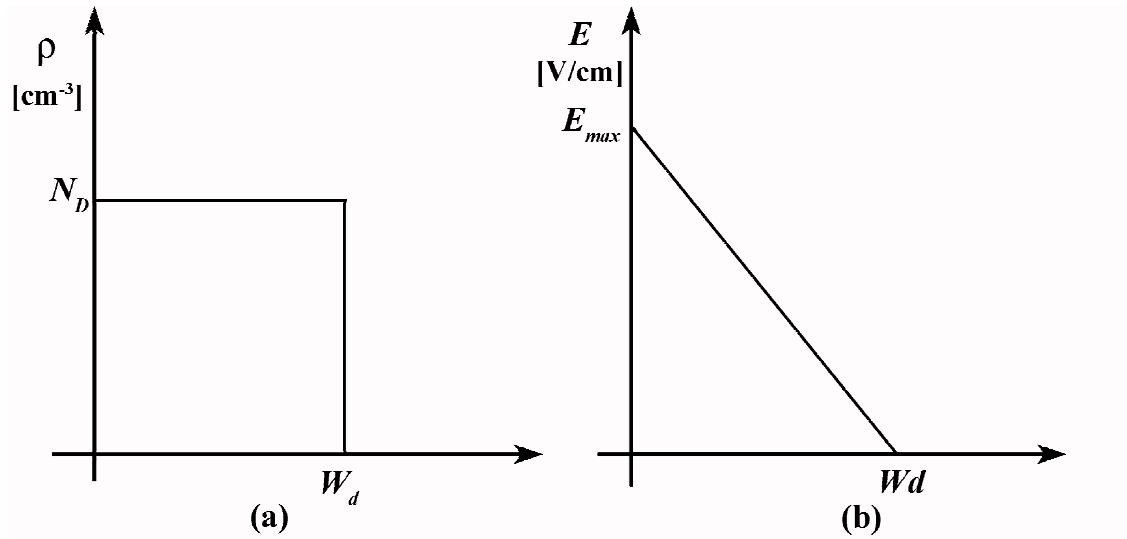


Figura 4.9 – (a) Distribuição de carga espacial e (b) intensidade do campo eléctrico na junção metal – semiconductor.

A amplitude do campo eléctrico é dada, aplicando a equação de Poisson, por <sup>[1]</sup>:

$$|E(x)| = \frac{q \cdot N_D}{\epsilon_s} \cdot (W_d - x) = E_{\max} - \frac{q \cdot N_D}{\epsilon_s} \cdot x \quad (4.3)$$

$$E_{\max} = \frac{q \cdot N_D \cdot W_d}{\epsilon_s} \quad (4.4)$$

onde  $\epsilon_s$  é a permissividade do semiconductor. O potencial na zona de depleção, obtido através da integração da equação (4.3), é:

$$\phi(x) = \frac{q \cdot N_D \cdot x^2}{2 \cdot \epsilon_s} \quad (4.5)$$

a que corresponde uma queda de tensão através da zona de carga espacial,  $V_{bi} - V$ , de:

$$V_{bi} - V = \frac{E_{\max} \cdot W_d}{2} = \frac{q \cdot N_D \cdot W_d^2}{2 \cdot \epsilon_s} \quad (4.6)$$

Desta última equação podemos tirar a largura da zona de depleção:

$$W_d = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_s \cdot (V_{bi} - V)}{q \cdot N_D}} \quad (4.7)$$

## 4.2 Transporte de carga numa união Schottky

O transporte de cargas num semiconductor depende do tipo de contacto e da gama de campos eléctricos aplicados. Quando os contactos eléctricos são óhmicos, não influenciam a corrente, pois respondem como um reservatório infinito de cargas. Neste caso, a corrente é dominada pelas propriedades da região neutra do semiconductor.

Quando um dos contactos eléctricos é rectificador, a corrente, para baixos campos aplicados, é dominada pela interface metal - semiconductor. O fluxo de cargas deve, neste caso, ser interpretado com base no diagrama de bandas de energia da junção.

Numa união Schottky, o transporte de carga é devido ao fluxo de portadores maioritários. Podem destacar-se três modelos possíveis para descrever este fluxo: a teoria da difusão de Schottky, o modelo de emissão termiónica de Bethe e o modelo de emissão-difusão de Sze e Crowell. Nos parágrafos seguintes descrevem-se brevemente estes modelos, dando-se particular atenção ao segundo, utilizado normalmente para descrever o comportamento de uma união Schottky num filme de diamante. Além da emissão de electrões do semiconductor para o metal por cima da barreira Schottky, podemos encontrar efeitos de recombinação na zona de depleção ou na região neutra do semiconductor, que normalmente se traduzem no afastamento do comportamento da junção do modelo teórico.

À medida que a tensão aplicada aumenta, o transporte de carga começa a ser dominado pelos efeitos da região neutra. Neste caso, a seguir a uma zona em que o material consegue escoar todas as cargas que são "injectadas" pelo contacto, é comum o regime da corrente limitada por carga espacial (SCLC). Isto ocorre quando o número de portadores injectados é superior ao número de portadores activados termicamente no semiconductor. Neste caso, o material não está electricamente neutro e o fluxo de corrente é afectado por acumulações espaciais de carga.

Outros tipos de condução podem ainda estar presentes. No caso de o material ter níveis de energia dentro da banda proibida (também conhecidos como *traps*) electricamente activos, estes funcionam como "armadilhas" para os portadores, capturando-os durante um certo intervalo de tempo. Nestes casos, é comum o aparecimento da *trap-limited* SCLC. Se o campo eléctrico aplicado for suficientemente elevado para provocar a variação da altura efectiva do estado de energia dentro do semiconductor, temos uma condução Poole-Frenkel. Quando a densidade destes estados é muito elevada, é possível encontrar uma condução que segue a lei de Poole.

A temperaturas baixas e/ou campos elevados é comum o *hopping* ou emissão por efeito de túnel.

Na Figura 4.10 (página seguinte) estão representados alguns dos mecanismos possíveis de transporte de carga, interpretados com base no diagrama de bandas de energia da junção.

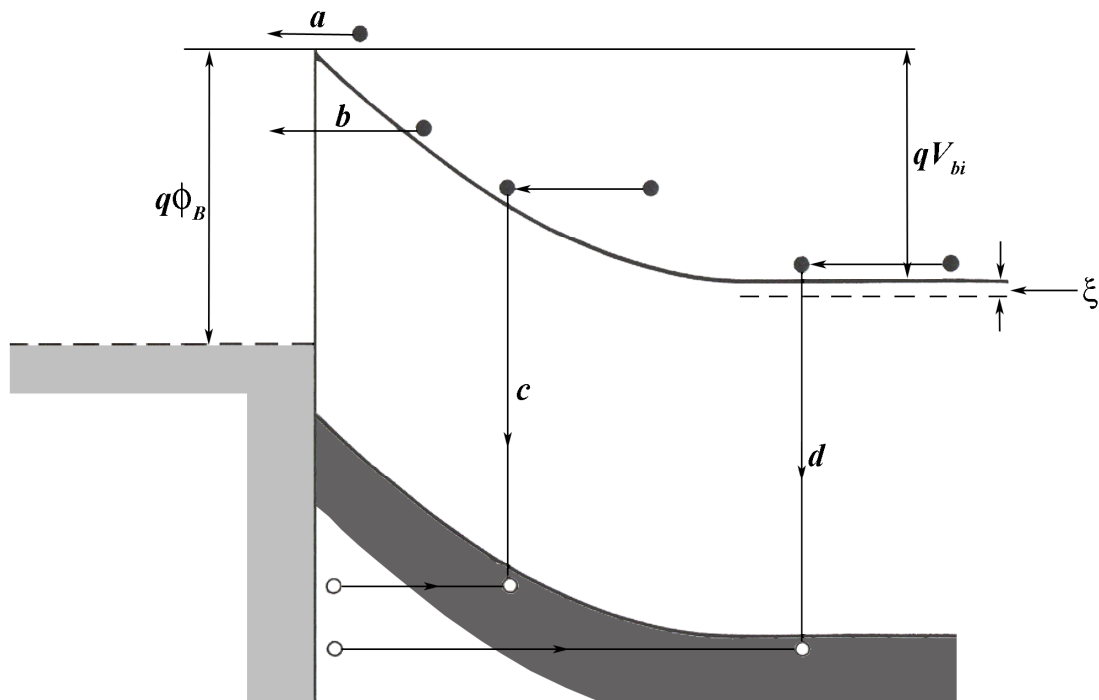


Figura 4.10 – Mecanismos de transporte de carga numa através de uma união Schottky em polarização directa: a – emissão de electrões do semicondutor para o metal por cima da barreira Schottky; b – efeito de túnel através da barreira; c – recombinação na zona de carga espacial e d – recombinação na região neutra.

### 4.2.1 Teoria da difusão de Schottky

Esta teoria foi proposta por Schottky <sup>[2]</sup> em 1939, que considerou que o fluxo de cargas através de uma união metal – semicondutor se deve à difusão de portadores maioritários através da zona de depleção, sendo aplicável quando  $W_d \gg L_f$  (onde  $L_f$  é o livre percurso médio dos portadores). A relação tensão – corrente é dada pelas equações:

$$I = I_s \cdot \left\{ \exp\left(\frac{q \cdot V}{k_B \cdot T}\right) - 1 \right\} \tag{4.8a}$$

$$I_s \equiv 4 \cdot \pi \cdot q^2 \cdot A_d \cdot N_D \cdot D_n \cdot \left\{ k_B \cdot T \cdot \left[ \frac{q \cdot N_D \cdot (\phi_B - V)}{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_s} \right]^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot \phi_B}{k_B \cdot T}\right) \right\}^{-1} \tag{4.8b}$$

sendo  $A_d$  a área da junção e  $D_n$  o coeficiente de difusão de electrões. A equação anterior é válida no caso de uma junção  $n^{++}-p$ , em que a corrente devida a lacunas é desprezável.

### 4.2.2 Teoria de emissão termiónica de Bethe

Bethe <sup>[3]</sup> descreveu a emissão termiónica de portadores maioritários através da barreira de potencial numa zona de depleção estreita, assumindo que  $W_d \ll L_f$ .

As características da emissão termiónica são deduzidas partindo de três pressupostos <sup>[1]</sup>:

- a altura da barreira é muito superior a  $k_B \cdot T$ , de maneira que pode ser utilizada a aproximação de Maxwell-Boltzmann;
- o plano que determina a emissão está em equilíbrio térmico;
- a existência de um fluxo global de corrente não altera este equilíbrio, logo é possível considerar separadamente os fluxos de corrente do metal para o semiconductor e vice-versa.

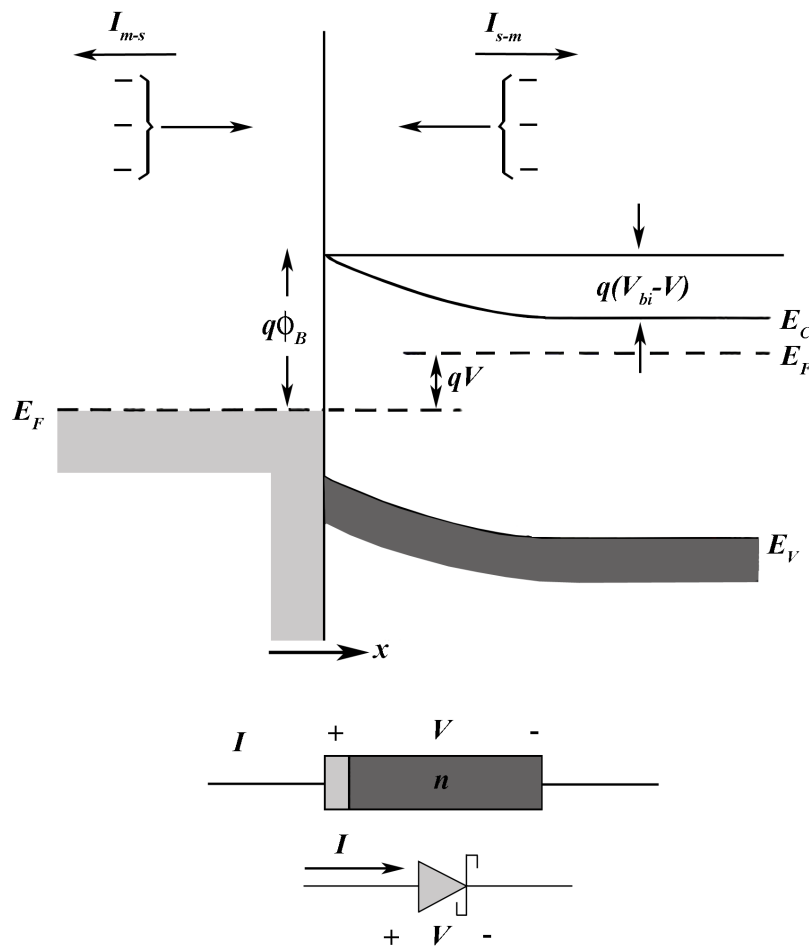


Figura 4.11 – Diagrama de bandas de energia de uma união Schottky directamente polarizada e símbolo de circuito eléctrico correspondente.

Na Figura 4.11 está representada uma barreira Schottky com uma tensão directa  $V$  aplicada aos seus terminais, juntamente com as duas componentes de corrente de

electrões. As componentes  $I_{s \rightarrow m}$  e  $I_{m \rightarrow s}$  são as componentes convencionais da corrente, devidas ao fluxo de electrões do semiconductor para o metal e do metal para o semiconductor, respectivamente. Os índices a subscrito indicam a direcção do fluxo de electrões.

A corrente  $I_{s \rightarrow m}$  depende da concentração de electrões com velocidade segundo a direcção  $xx$  suficiente para ultrapassarem a barreira. Podemos pois escrever:

$$I_{s \rightarrow m} = q \cdot A_d \cdot \int_{E_c}^{\infty} v_x \cdot dn \quad (4.9)$$

onde  $E_c$  é a energia mínima necessária para a ocorrência de emissão termiónica para o metal,  $v_x$  é a velocidade dos portadores na direcção do transporte e  $q$  é a carga do electrão. O incremento na concentração de electrões é dado por:

$$dn = N_C(E) \cdot f_F(E) \cdot dE \quad (4.10)$$

onde  $N_C(E)$  é a densidade de estados na banda de condução e  $f_F(E)$  a função de probabilidade de Fermi-Dirac. Assumindo a validade da aproximação de Maxwell-Boltzmann, podemos escrever:

$$dn = \frac{4 \cdot \pi \cdot (2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{E - E_C} \cdot \exp\left[\frac{-q \cdot (E - E_F)}{k_B \cdot T}\right] \cdot dE \quad (4.11)$$

onde  $m_n^*$  é a massa efectiva dos electrões,  $h$  a constante de Planck e  $E_C$  o limite inferior da banda de condução. Assumindo que toda a energia dos electrões acima de  $E_C$  é energia cinética:

$$\frac{1}{2} \cdot m_n^* \cdot v^2 = E - E_C \quad (4.12)$$

Assumindo que a corrente na direcção metal  $\rightarrow$  semiconductor é positiva, a corrente global do metal para o semiconductor,  $I$ , é dada por:

$$I = I_{s \rightarrow m} - I_{m \rightarrow s} \quad (4.13)$$

Conjugando estas equações, chegamos finalmente à equação que descreve a corrente em função da tensão aplicada:



$$I = \left[ A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_B}{k_B \cdot T}\right) \right] \cdot \left[ \exp\left(\frac{q \cdot V}{k_B \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (4.14)$$

onde  $A_d$  é a área da junção,  $\phi_B$  é a altura da barreira e  $A^*$  é a constante de Richardson efectiva para a emissão termiónica, dada por:

$$A^* \equiv \frac{4 \cdot \pi \cdot q \cdot m_n^* \cdot k_B^2}{h^3} \quad (4.15)$$

A equação (4.14) pode ser escrita na forma habitual do díodo como:

$$I = I_s \cdot \left[ \exp\left(\frac{q \cdot V}{k_B \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (4.16)$$

onde o termo  $I_s$  é a corrente inversa de saturação, dado por:

$$I_s = A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_B}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.17)$$

As equações derivadas anteriormente descrevem o comportamento de uma união metal – semiconductor ideal.

Numa união Schottky real, ocorrem alguns fenómenos que desviam as características tensão – corrente das curvas ideais. É costume a introdução de dois factores empíricos para corrigir a equação ideal, o factor de idealidade  $n$  e a resistência série do semiconductor,  $R_s$ . O factor de idealidade é sempre maior do que a unidade, sendo unitário no caso de uma junção ideal, e traduz um aumento da corrente com a tensão mais lento do que o previsto pela equação (4.16). Este efeito reflecte o aumento da altura da barreira com a tensão aplicada. A resistência série, por outro lado, traduz a queda de tensão através da região neutra do semiconductor (e não na barreira, portanto) quando as correntes são mais elevadas. A equação empírica corrigida assume a forma:

$$I = A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_B}{k_B \cdot T}\right) \cdot \left\{ \exp\left[\frac{q \cdot (V - I \cdot R_s)}{n \cdot k_B \cdot T}\right] - 1 \right\}. \quad (4.18)$$

Um terceiro efeito, visível numa junção real, é a existência de uma corrente em polarização inversa superior à prevista pela teoria de emissão termiónica. Esta chamada corrente de fugas pode ter várias origens.

Alguns dos mecanismos físicos que conduzem a não-idealidades no comportamento da junção são descritos a partir da secção 4.2.4 (página seguinte).

### 4.2.3 Teoria da emissão termiónica de Crowell-Sze

Crowell e Sze <sup>[4]</sup> propuseram a chamada teoria de emissão termiónica de Crowell-Sze. Esta teoria é uma junção da teoria da difusão de Schottky e da teoria da emissão termiónica, de Bethe. Uma descrição detalhada desta teoria pode ser encontrada em <sup>[5]</sup>.

### 4.2.4 Efeito da carga imagem

A diminuição da altura da barreira devido ao efeito da carga imagem (*image-force lowering*) está intimamente associada à natureza de um contacto Schottky. De facto, se considerarmos um electrão próximo do metal, este vai induzir, na sua superfície, uma carga positiva. O electrão irá então sentir uma força que o atrai em direcção ao metal. O potencial eléctrico na vizinhança da superfície diminui pelo efeito desta carga imagem, traduzindo-se num encurvamento extra das bandas de energia no semiconductor na região imediatamente adjacente à superfície do metal (Figura 4.12).

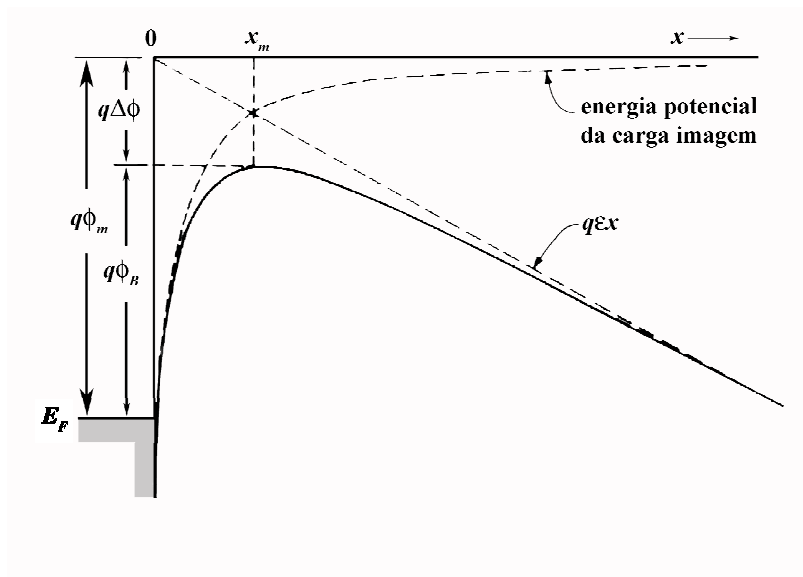


Figura 4.12 – Encurvamento das bandas de energia e redução da barreira por efeito da carga imagem.

Este efeito é particularmente visível em polarização inversa, em que o aumento da tensão é acompanhado de uma diminuição da altura da barreira e conseqüente aumento da corrente de fugas.

A redução da barreira de potencial pelo efeito da carga imagem foi quantificada por Sze <sup>[6]</sup>, sendo dada por:

$$\Delta\phi_{BCI} = \sqrt[4]{\frac{q^3 \cdot N_D \cdot \left( V + V_{bi} - \frac{k_B \cdot T}{q} \right)}{8 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_\infty^2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0^3}} \quad (4.19)$$

onde  $\epsilon_\infty$  é a permitividade relativa a alta frequência e  $\epsilon_r$  é a permitividade relativa do semiconductor.

A altura da barreira vai ser então:

$$\phi_{BCI} = \phi_B - \Delta\phi_{BCI} \quad (4.20)$$

Nesta situação, em polarização inversa, a barreira vista pelos portadores diminui com o aumento do campo eléctrico aplicado, e a corrente em polarização inversa passa a ser dada por:

$$I_r = I_0 \cdot \exp \left[ \frac{q}{k_B \cdot T} \cdot \sqrt[4]{\frac{q^3 \cdot N_D \cdot (|V| + V_{bi} - k_B \cdot T / q)}{8 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_\infty^2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0^3}} \right]. \quad (4.21)$$

Quando  $V \gg V_{bi} - \frac{k_B \cdot T}{q}$ , esta equação pode ser aproximada por [7]:

$$\frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln \left( \frac{I}{A_d \cdot T^2} \right) \approx \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln(A^*) - \phi_B + \sqrt[4]{\frac{q^3}{8 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon^3}} \cdot N_D \cdot \sqrt[4]{V}. \quad (4.22)$$

Em polarização directa, este efeito é conhecido como o efeito Schottky. A atenuação da barreira pelo efeito da carga imagem em polarização directa é dada por [8]:

$$\Delta\phi_{BCI} = \sqrt{\frac{q^3}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_\infty \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0}} \cdot E^{1/2}. \quad (4.23)$$

#### 4.2.5 Presença de estados de energia dentro do gap

Independentemente dos cuidados tidos durante a deposição dos contactos (evitando assim a presença de espécies químicas indesejadas entre o metal e o semiconductor que comprometam o desempenho dos dispositivos), a terminação brusca da superfície do semiconductor, com o aparecimento de *dangling bonds*, é responsável pela introdução de estados superficiais de energia dentro da banda proibida. Em última análise, o aparecimento de uma camada de estados interfaciais, com um comportamento dipolar, pode ser visto como consequência imediata da penetração da função de onda electrónica do metal na banda proibida do semiconductor.

Ao invés de estarem localizados na interface, estes estados na banda proibida podem encontrar-se distribuídos homogeneamente no espaço. Se for este o caso, é comum serem referidos como *traps* ou armadilhas, uma vez que são responsáveis pela captura de portadores.

A posição dos estados relativamente ao nível de Fermi permite classificá-los como superficiais (*shallow* – se estiverem próximos da banda de condução, semiconductor tipo *n*) ou profundos (*deep* – se estiverem vários  $k_B \cdot T/q$  abaixo da banda de condução). Num semiconductor tipo *p*, a classificação é feita relativamente à banda de valência. Estes estados afectam o comportamento da união Schottky quer em regime estacionário (com um campo eléctrico constante) quer em regime alternado.

Consideremos uma união metal – semiconductor tipo *n* em que existe um estado do tipo dador a um nível  $E_t$ , devido às *dangling bonds* – Figura 4.13.

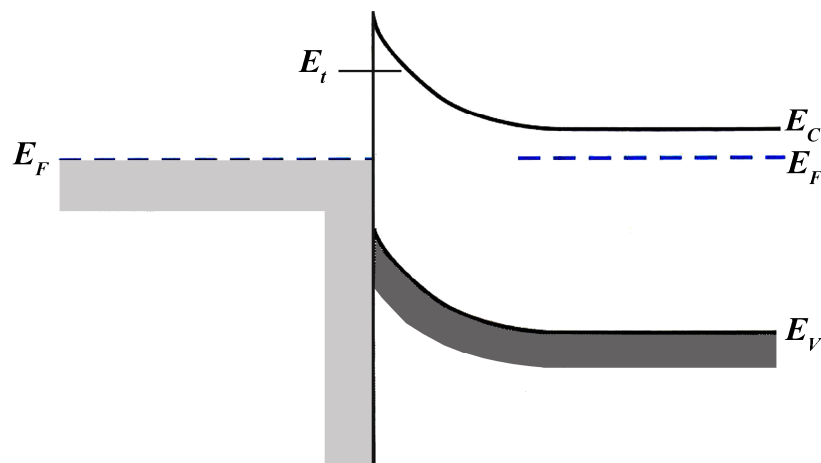


Figura 4.13 – Diagrama de bandas de energia de uma união metal – semiconductor tipo *n* na presença de um nível dador de energia  $E_t$  devido às *dangling bonds*.

Se o nível de Fermi estiver abaixo do nível  $E_t$ , como na figura, estes estados terão doado electrões e terão carga positiva, tendo contribuído com alguns electrões. Nesta situação, será necessária carga positiva para o sistema regressar ao equilíbrio. Deste modo, quer o potencial de contacto, quer a largura da zona de depleção, diminuem efectivamente. Se a densidade de estados  $E_t$  for elevada, praticamente toda a carga necessária para manter o equilíbrio pode ter a sua origem nestes estados, provocando o *pinning* do nível de Fermi próximo de  $E_t$ .

Consideremos agora que a camada interfacial é responsável pela introdução de vários estados na banda proibida. A estrutura da barreira Schottky é a mesma de um MOSFET se considerarmos que, neste, a espessura da camada interfacial é suficientemente reduzida para existir um fluxo considerável de portadores por efeito de túnel. Na Figura 4.14 está representado o diagrama de bandas de energia de uma união Schottky, na presença de uma camada interfacial. A tensão aplicada no semiconductor,  $V$ , cai parcialmente através desta camada. Considerando que o campo à superfície do semiconductor,  $E_{\max}$ , é determinado pela carga  $Q_{SS}$  armazenada nos estados interfaciais e pela carga  $Q_{SC}$  na zona de depleção, a queda de tensão  $V_i$  através da camada

interfacial pode ser dada por <sup>[9]</sup>  $V_i = \frac{\delta}{\epsilon_i} \cdot \left( \epsilon_s \cdot E_{\max} - \frac{Q_{SS}}{\epsilon_0} \right)$ , onde  $\epsilon_i$  é a permissividade e  $\delta$  a espessura da camada interfacial.

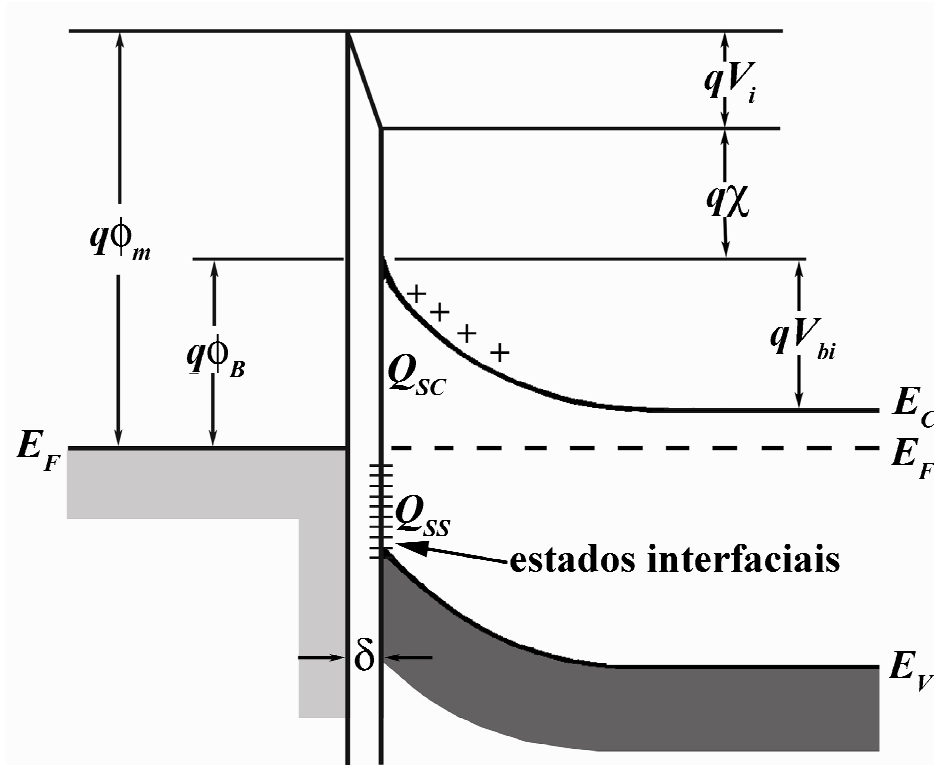


Figura 4.14 – Diagrama de bandas de energia de uma união metal – semicondutor tipo n na presença de uma camada interfacial.

Andrews e Lepselter <sup>[10]</sup> quantificaram a diminuição da altura da barreira devido à presença da camada dipolar incluindo um termo proporcional ao campo eléctrico:

$$\Delta\phi_{BEI} = \alpha \cdot E \tag{4.24}$$

O parâmetro  $\alpha$  é dado por:

$$\alpha = \frac{\delta \cdot \frac{\epsilon_s}{\epsilon_i}}{1 + 2 \cdot q \cdot \delta \cdot \frac{N_t}{\epsilon_i}} \tag{4.25}$$

sendo  $N_t$  a densidade de estados superficiais.

Estes estados podem manifestar-se de várias maneiras distintas. Em polarização directa, podem ser responsáveis pelo factor de idealidade superior a um, ou mesmo pela degradação da resposta a campos alternados. Em polarização inversa, são responsáveis pelo aumento da corrente de fugas das uniões Schottky. De facto, a intro-

dução de níveis discretos de energia na banda pode favorecer a passagem dos portadores do metal para o semiconductor, seja por efeito de túnel ou por emissão a partir destes. O aumento da corrente de fugas devido ao efeito da camada interfacial pode ser contabilizado considerando a diminuição da altura da barreira em polarização inversa com o aumento do campo aplicado – equações (4.24) e (4.25).

A presença destes estados de energia não afecta apenas o comportamento da junção em regime estacionário. De facto, os níveis de energia podem funcionar como armadilhas, que capturam e emitem portadores, com constantes de tempo associadas a cada um dos processos.

Consideremos um semiconductor tipo  $n$ , com um nível de energia profundo,  $E_t$ , abaixo do nível de Fermi - Figura 4.15, com uma densidade de estados  $N_t$  [11]. Suponhamos que a densidade de electrões capturados por este nível é  $n_t$ . A densidade de electrões na banda de condução é  $N_t - n_t$  (desprezando a geração intrínseca de electrões a partir da banda de valência).

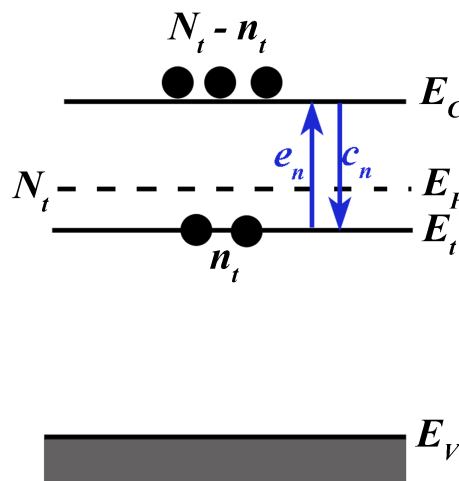


Figura 4.15 – Emissão e captura de portadores a partir de um nível profundo  $E_t$ .

As taxas de emissão e captura de electrões por este nível são, respectivamente,  $e_n$  e  $c_n$  (medidas em número de electrões por segundo e por electrão disponível). O número de electrões capturados pelo nível  $E_t$  vai ser  $c_n \cdot (N_t - n_t)$ , enquanto que vão ser emitidos  $e_n \cdot n_t$  electrões por segundo. Como, em equilíbrio térmico, o fluxo total de cargas é nulo, temos:

$$c_n \cdot (N_t - n_t) = e_n \cdot n_t \tag{4.26}$$

Os electrões obedecem à distribuição Fermi-Dirac, pelo que podemos escrever:

$$\frac{n_t}{N_t} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{q \cdot (E_t - E_F)}{k_B \cdot T}\right]} \quad (4.27)$$

Conjugando as duas equações anteriores, chegamos à relação entre emissão e captura:

$$\frac{e_n}{c_n} = \exp\left[\frac{q \cdot (E_t - E_F)}{k_B \cdot T}\right] \quad (4.28)$$

A taxa de emissão de portadores a partir da armadilha é dada por <sup>[12]</sup>:

$$e_n = \sigma \cdot \Gamma_n \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.29)$$

onde  $\Gamma_n = 2 \times 3^{1/2} \cdot \left(2 \cdot \pi / h^2\right)^{3/2} \cdot k_B^2 \cdot m_n^*$ ,  $\sigma$  é a secção transversal de captura,  $T$  é a temperatura,  $E_A$  é a energia de activação da *trap*,  $h$  é a constante de Planck,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $m_n^*$  é a massa efectiva do electrão.

Quando os portadores emitidos não são novamente capturados, isto é, quando são imediatamente acelerados pelo campo eléctrico, a constante de tempo da armadilha pode ser determinada experimentalmente a partir de medidas de *Deep Level Transient Spectroscopy* (DLTS) – ver secção 4.4, página 96.

#### 4.2.6 Geração – recombinação na zona de depleção

Os fenómenos de geração – recombinação na zona de depleção são normalmente desprezados no caso de dispositivos unipolares, em que o transporte de carga se dá apenas através dos portadores maioritários. Ainda assim, quando consideráveis, podem levar, em polarização directa, à redução da densidade de portadores livres para o transporte do corrente, por recombinação de pares de portadores, principalmente quando a largura da zona de depleção não é desprezável face ao livre percurso médio dos portadores. Em polarização inversa, podem dar origem a um aumento da corrente de fugas resultante da geração de pares de portadores na zona de depleção.

#### 4.2.7 Barreira não-homogénea

Vários autores utilizaram a não-homogeneidade da interface metal – semiconductor para explicar as não-idealidades das uniões Schottky.

Por exemplo, Werner e Güttler usaram as flutuações espaciais do potencial na interface metal – semiconductor para explicar as diferenças entre as alturas das barrei-

ras extraídas das medidas corrente – tensão ( $I$ - $V$ ) e das medidas capacidade – tensão ( $C$ - $V$ ), a curvatura dos gráficos de Arrhenius das correntes de saturação, o factor de idealidade nas curvas  $I$ - $V$  [13] e mesmo o ruído nos contactos Schottky [14]. Para isso, consideraram que na zona do contacto existe não uma barreira bem definida mas uma distribuição gaussiana de alturas de barreira.

Seguindo uma abordagem semelhante, Chand e Kumar [15, 16] estudaram o comportamento de díodos Schottky fabricados com  $\text{Pd}_2\text{Si}/\text{Si}$ , considerando uma distribuição gaussiana de alturas de barreira em torno de um valor médio que aumenta linearmente com a tensão aplicada. Como veremos adiante, a dependência da altura média da barreira com a tensão aplicada introduz um termo, semelhante ao factor de idealidade, na equação (4.14), página 57. Por outro lado, a existência de uma distribuição gaussiana de alturas de barreira permite prever as variações da altura aparente da barreira e do factor de idealidade com a temperatura. Dado que este modelo foi usado na análise das curvas  $I$ - $V$  dos filmes de diamante, vai ser descrito de seguida.

A corrente através de uma união Schottky, considerando o termo correspondente à queda de tensão através da resistência série do semiconductor, é dada por:

$$I(\phi_B, V) = \left[ A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_B}{k_B \cdot T}\right) \right] \cdot \left\{ \exp\left[\frac{q \cdot (V - I \cdot R_s)}{k_B \cdot T}\right] - 1 \right\} \quad (4.30)$$

Consideremos agora que a barreira aumenta linearmente com a tensão aplicada, de modo que:

$$\begin{cases} \phi_B(V) = \phi_{B0} + \gamma \cdot V & (4.31a) \\ \gamma = \frac{\partial \phi_B}{\partial V} > 0 & (4.31b) \end{cases}$$

Substituindo a equação (4.31a) na equação (4.30), chegamos a:

$$I(\phi_B, V) = I_s \cdot \exp\left[\frac{q \cdot (V - I \cdot R_s)}{n \cdot k \cdot T}\right] \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{q \cdot (V - I \cdot R_s)}{k \cdot T}\right] \right\} \quad (4.32)$$

onde o factor de idealidade  $n$  é dado por:

$$n = \frac{1}{1 - \gamma} \quad (4.33)$$

e  $I_s$  é corrente de saturação sem tensão aplicada:



$$I_s = A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_{B0}}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.34)$$

A consideração de uma barreira dependente da tensão aplicada (devido a todos os efeitos não-ideais descritos anteriormente) traduz-se no aparecimento de um termo no modelo termiónico, semelhante ao factor de idealidade acrescentado empiricamente à equação da barreira Schottky (confrontar com a equação (4.18), página 57). Este termo é nulo quando a barreira não varia com a tensão aplicada ( $\gamma = 0$ ), aumentando à medida que a variação da barreira com a tensão aplicada aumenta.

Consideremos agora um contacto Schottky em que a não-homogeneidade da superfície do semiconductor tem como efeito a flutuação da altura da barreira,  $\phi_B$ , em torno de um valor médio  $\overline{\phi_B}$  - Figura 4.16.

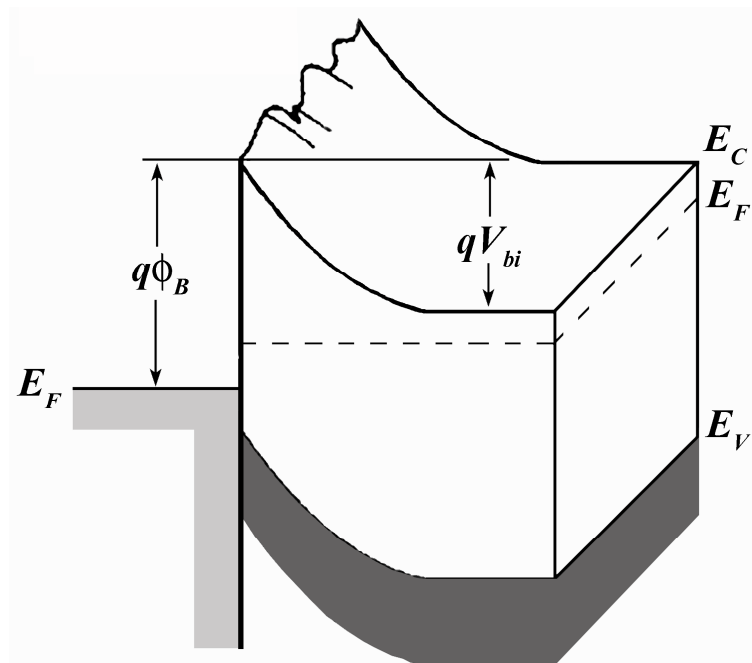


Figura 4.16 – Representação bidimensional de um contacto metal – semiconductor não-homogéneo.

Se assumirmos que esta flutuação pode ser descrita por uma função de probabilidade gaussiana, temos:

$$P(\phi_B) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left\{-\left[\frac{(\phi_B - \overline{\phi_B})^2}{2\sigma^2}\right]\right\} \quad (4.35)$$

onde  $\overline{\phi_B}$  é o valor médio da barreira e  $\sigma$  o desvio-padrão. A corrente total que flui através do contacto em polarização directa é dada por:

$$I(V) = \int I(\phi_B, V) \cdot P(\phi_B) \cdot d\phi_B \quad (4.36)$$

Substituindo as equações (4.30) e (4.35) na equação (4.36), e integrando de  $-\infty$  a  $+\infty$ , obtemos:

$$I(V) = A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left[-\frac{q}{k_B \cdot T} \left(\overline{\phi_B} - \frac{q \cdot \sigma^2}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)\right] \cdot \exp\left[\frac{q \cdot (V - I \cdot R_s)}{k_B \cdot T}\right] \times \left\{1 - \exp\left[-\frac{q \cdot (V - I \cdot R_s)}{k_B \cdot T}\right]\right\} \quad (4.37)$$

Do mesmo modo que na equação (4.31) (página 64) considerámos a dependência linear da altura da barreira com a tensão aplicada, o mesmo vai ser feito para o valor médio da barreira e para o desvio-padrão:

$$\overline{\phi_B}(V) = \overline{\phi_{B0}} + \gamma \cdot V \quad (4.38)$$

$$\sigma(V) = \sigma_0 + \xi \cdot V \quad (4.39)$$

onde  $\gamma$  e  $\xi$  são as derivadas do valor médio da barreira e do desvio-padrão em ordem à tensão aplicada, respectivamente, e são ambas positivas.  $\overline{\phi_{B0}}$  e  $\sigma_0$  são os valores na ausência de tensão aplicada.

Substituindo estas duas últimas equações em (4.37) e desprezando o termo em  $(\xi \cdot V)^2$  (dado o seu pequeno impacto no resultado final), chegamos finalmente a:

$$I(V) = I_s \cdot \exp\left[\frac{q \cdot (V - I \cdot R_s)}{n_{ap} \cdot k_B \cdot T}\right] \cdot \left\{1 - \exp\left[-\frac{q \cdot (V - I \cdot R_s)}{k_B \cdot T}\right]\right\} \quad (4.40)$$

com:

$$I_s = A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_{ap}}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.41)$$

A corrente vai ser calculada em função da probabilidade de ocorrência de um dado valor de altura de barreira.  $I_s$  é a corrente efectiva de saturação, para cada temperatura  $T$ .  $\phi_{ap}$  e  $n_{ap}$  são dados por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_{ap} = \overline{\phi_{B0}} - \frac{q \cdot \sigma^2}{2 \cdot k_B \cdot T} \end{array} \right. \quad (4.42)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{n_{ap}} = (1 - \gamma) + \frac{q \cdot \sigma_0 \cdot \xi}{k_B \cdot T} \end{array} \right. \quad (4.43)$$

$\phi_{ap}$  e  $n_{ap}$  são obtidos através do ajuste tradicional das curvas  $I$ - $V$ . Torna-se evidente que a existência de uma distribuição gaussiana de barreiras é responsável pela diminuição da altura aparente da barreira com a diminuição da temperatura.

Este modelo pode ser extrapolado para uma interface onde exista não uma distribuição gaussiana de alturas de barreira mas  $N$  distribuições distintas, com  $N$  declives correspondentes na curva  $\phi_{ap} - 1/T$ .

Este modelo foi aplicado com sucesso na análise dos díodos Schottky construídos com filmes de diamante policristalino, tendo sido consideradas duas barreiras distintas, uma correspondente à interface grão (carbono  $sp^3$ ) – metal e outra à interface fronteiras de grão – metal <sup>[17]</sup>.

#### 4.2.8 Condução óhmica

À medida que a tensão aplicada em polarização directa aumenta, a curvatura das bandas diminui. Quando a tensão é suficiente para anular a queda de tensão na junção, o transporte de carga passa a ser dominado pela região neutra do semicondutor, pois os electrões não têm de vencer nenhuma barreira para passar para o metal. O semicondutor passa a comportar-se como uma resistência, verificando-se a relação:

$$J = \sigma \cdot E \quad (4.44)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente,  $\sigma$  a condutividade e  $E$  o campo eléctrico.

A resistividade  $\rho$  do material pode ser calculada directamente a partir da equação anterior. Aproximando o campo eléctrico por  $E = V/L$  e atendendo a que, por definição, a densidade de corrente  $J \equiv I/A_d$  e a resistividade do material  $\rho \equiv 1/\sigma$ , temos:

$$\rho = \frac{A_d}{L} \cdot \frac{V}{I_\Omega} \quad (4.45)$$

sendo  $A_d$  é a área do contacto e  $L$  a separação entre os contactos.

Assumindo que a densidade de portadores é  $n \equiv N_D$  e que estes se movem com uma mobilidade  $\mu$ , a última equação pode ser escrita como:

$$I_{\Omega} = A_d \cdot q \cdot n \cdot \mu \cdot \frac{V}{L} \quad (4.46)$$

A equivalência  $n \equiv N_D$  acontece quando a ionização das impurezas é total. Enquanto a equação (4.46) se verifica, estamos em presença do regime óhmico, em que:

$$\ln(I) \propto \ln(V) \Rightarrow \alpha \equiv \frac{\partial(\ln(I))}{\partial(\ln(V))} = 1 \quad (4.47)$$

Nesta última equação,  $\alpha$  é a condutividade diferencial, um parâmetro extremamente importante que permite identificar o processo de condução no semiconductor. Traçando um gráfico de  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$ , obtemos uma recta de declive unitário. Neste regime, toda a carga injectada no semiconductor é imediatamente escoada.

A energia de activação dos portadores,  $E_A$ , pode ser calculada a partir do gráfico de Arrhenius da corrente:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.48)$$

Aplicando o logaritmo a ambos os membros da equação anterior temos:

$$\ln(I) = \ln(I_0) - \frac{q \cdot E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.49)$$

## 4.2.9 Space Charge Limited Current

### 4.2.9.1 Trap-free SCLC

À medida que o campo eléctrico aumenta, aumenta também o número de portadores injectados do metal para o semiconductor. Eventualmente, o número de portadores injectados ultrapassa o número de portadores activados termicamente existentes no semiconductor. Neste caso, os portadores não são imediatamente escoados, e aparecem zonas de carga acumulada no semiconductor. Uma maneira alternativa de ver o regime SCLC é pensar que este ocorre quando o tempo de vida dos portadores é muito superior ao tempo de trânsito dos mesmos. Quando isto acontece, passamos da situação normal de curvatura das bandas provocada pelas impurezas não compensadas para uma situação em que a curvatura se inverte devido à concentração em excesso de portadores - Figura 4.17. O campo eléctrico que os portadores injectados sentem quando são injectados na zona activa atrai-os em direcção ao eléctrodo injec-

tor. A corrente global é devida então à difusão dos portadores, isto é, ao elevado gradiente da densidade de portadores livres.

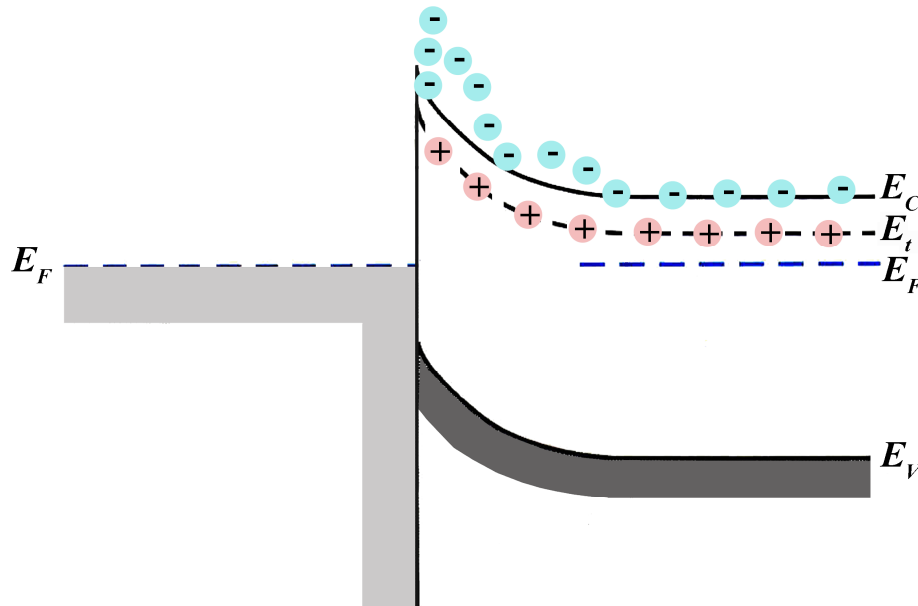


Figura 4.17 – Inversão da curvatura das bandas num díodo Schottky num semiconductor tipo *n* em regime SCLC.

A relação tensão – corrente é determinada pela lei de Mott-Gurney<sup>[18]</sup> (válida na ausência de armadilhas, considerando a mobilidade independente do campo e desprezando a difusão de portadores):

$$I_{T-F} = \frac{9}{8} \cdot A_d \cdot \epsilon \cdot \mu \cdot \frac{V^2}{L^3} \tag{4.50}$$

onde  $\epsilon$  é a permitividade eléctrica do semiconductor,  $\mu$  a mobilidade e  $L$  a distância entre os contactos. Neste caso, o declive do gráfico  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  é  $\alpha = 2$ .

Enquanto a densidade de portadores injectados for inferior à densidade de portadores activados termicamente, o parâmetro  $\alpha$  mantém-se unitário, passando a  $\alpha = 2$  quando se entra no regime SCLC. Seja  $V_{tr}$  a tensão de transição entre um e outro regimes. Igualando as equações (4.46) e (4.50), chegamos a:

$$V_{tr} = \frac{8 \cdot q \cdot n \cdot L^2}{9 \cdot \epsilon} \tag{4.51}$$

A densidade de impurezas,  $N_D \equiv n$ , pode ser determinada experimentalmente a partir da tensão de transição entre os regimes óhmico e *trap-free* SCLC.

De acordo com Brütting *et al* <sup>[19]</sup>, se o mecanismo de transporte de carga for *trap-free* (com mobilidade dependente ou não do campo), para um dado campo eléctrico, a corrente varia proporcionalmente com o inverso da distância entre os eléctrodos  $L$  :

$$V_{tr} \cong \left[ \frac{n}{N_D} \right]^{1/m} \cdot \left[ \frac{q \cdot N_t \cdot L^2}{\epsilon} \right]^{m+1} \quad (4.52)$$

#### 4.2.9.2 SCLC na presença de um nível superficial e discreto de energia (*shallow trap*)

Suponhamos agora que existe um nível superficial e discreto de energia, próximo da banda de condução do semiconductor, a uma distância  $A$  do limite inferior da banda de condução - Figura 4.18.

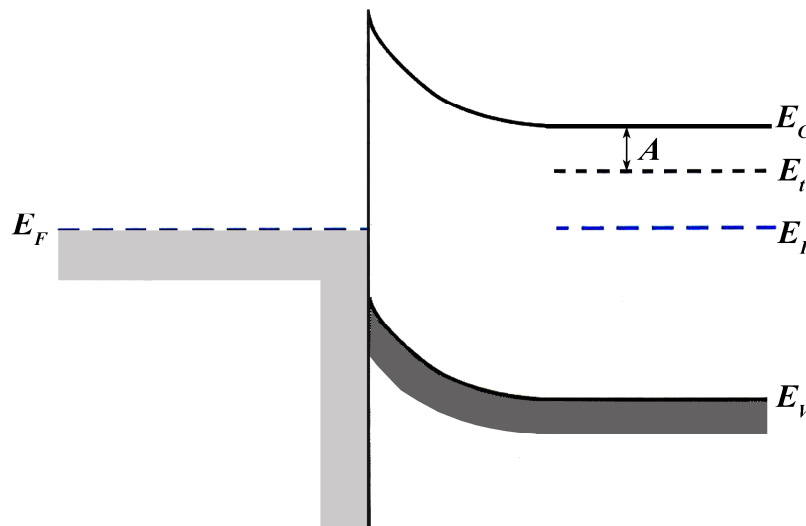


Figura 4.18 – Presença de um nível superficial e discreto de energia.

Este nível de energia pode capturar os portadores injectados no semiconductor. A densidade de carga total,  $\rho_{total}$ , passa a ser a soma da densidade de carga livre,  $\rho_{free}$ , e da densidade de carga capturada na *trap*,  $\rho_{trap}$  :

$$\rho_{total} = \rho_{free} + \rho_{trap} \quad (4.53)$$

A relação entre a carga livre (disponível para a condução) e a carga total,  $\theta_0$ , é dada por:

$$\theta_0 = \frac{\rho_{free}}{\rho_{free} + \rho_{trap}} \quad (4.54)$$

Seja agora  $N_C$  a densidade efectiva de estados na banda de condução e  $N_t$  a densidade de armadilhas. A equação anterior pode ser escrita como:

$$\theta_0 = \frac{N_C}{N_t} \cdot \exp\left[-\frac{q \cdot (E_C - E_t)}{k_B \cdot T}\right] \quad (4.55)$$

Considerando o arraste dos portadores pelo campo eléctrico aplicado (desprezando a difusão de portadores) e conjugando a equação (4.54) e a equação de Poisson, Murgatroyd [20] chegou à seguinte expressão para a corrente em função da tensão aplicada, no caso de SCLC na presença de um nível superficial e discreto de energia:

$$I_{S-T} = \frac{9}{8} \cdot A_d \cdot \epsilon \cdot \mu \cdot \theta_0 \cdot \frac{V^2}{L^3} \quad (4.56)$$

O produto  $\mu \cdot \theta_0$  é normalmente referido como mobilidade efectiva. Neste caso, o declive do gráfico  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  é inicialmente unitário (regime óhmico), passando a dois quando se entra no regime SCLC. Ao mesmo tempo, o nível de energia vai sendo ocupado por portadores. A existência deste nível discreto não afecta o declive, apenas reduz a corrente um factor  $\theta_0$ , pois parte dos portadores que deviam contribuir efectivamente para a corrente estão a ser capturados. O posterior aumento de tensão acaba por provocar a saturação do nível, verificando-se um aumento brusco da corrente; à tensão à qual este aumento brusco ocorre é normal chamar  $V_{TFL}$  (*trap-filled limit*). Passado este valor, o mecanismo de condução passa a ser de novo *trap-free* SCLC, pois os estados estão todos ocupados e não influenciam a corrente, e o declive do gráfico passa novamente a ser dois - Figura 4.19.

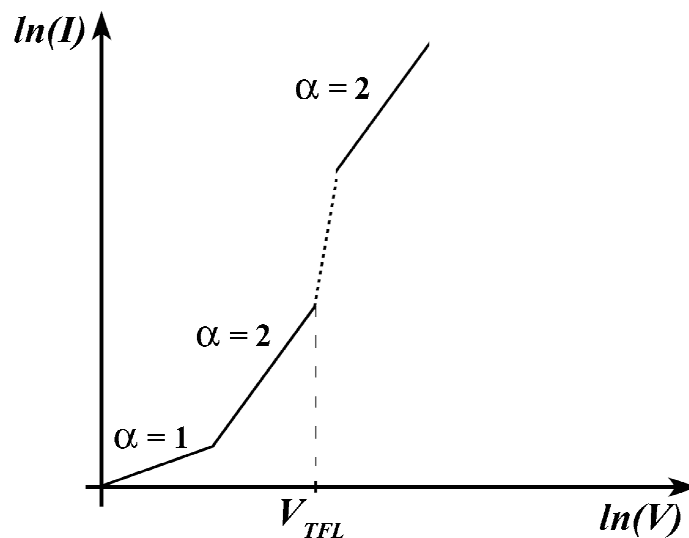


Figura 4.19 – Variação do declive de  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  com a saturação do nível superficial de energia.

A tensão de transição entre os regimes óhmico e SCLC,  $V_{tr}$ , é novamente calculada igualando as equações (4.46) e (4.56) (páginas 68 e 71, respectivamente):

$$V_{tr} = \frac{8 \cdot \theta \cdot q \cdot n \cdot L^2}{9 \cdot \epsilon} \quad (4.57)$$

A tensão  $V_{TFL}$  é dada por <sup>[21]</sup>:

$$V_{TFL} = \frac{q \cdot N_t \cdot L^2}{2 \cdot \epsilon} \quad (4.58)$$

A determinação experimental da  $V_{TFL}$  permite-nos determinar a densidade de *traps*, que pode ser calculada a partir das curvas  $I$ - $V$  a partir da expressão <sup>[21]</sup>:

$$\frac{I(2 \cdot V_{TFL})}{I(V_{TFL})} \cong \frac{N_t}{n} \quad (4.59)$$

Conhecendo  $N_t$  e  $n$ , a relação entre os portadores capturados e livres,  $\theta_0$  pode ser imediatamente calculada a partir da equação (4.54), página 70.

#### 4.2.9.3 SCLC na presença de um nível discreto e profundo de energia (*deep trap*)

Consideremos agora um nível de energia vários  $k_B \cdot T$  abaixo do nível de Fermi. A corrente, no regime quadrático, é dada por <sup>[21]</sup>:

$$I_{D-T} = \frac{9}{8} \cdot \frac{A_d \cdot \epsilon \cdot \mu \cdot \sigma \cdot V^2}{L^3 \cdot N_t} \cdot \frac{N_C}{g} \cdot \exp\left[-\frac{q \cdot (E_C - E_t)}{k_B \cdot T}\right] \quad (4.60)$$

onde  $\sigma$  é a secção transversal de captura da armadilha e  $g$  o factor degenerativo.

A dependência da corrente com a temperatura pode ser estimada considerando a densidade de estados na banda de condução  $N_C \propto T^{3/2}$  e a mobilidade  $\mu \propto T^{-1/2}$ . Temos então:

$$I_{D-T} \propto T \cdot \exp\left[-\frac{q \cdot (E_C - E_t)}{k_B \cdot T}\right] \quad (4.61)$$



Do declive do gráfico  $\ln(I/T)$  vs.  $1/T$  extrai-se a energia de activação da corrente, que é precisamente  $E_A = -\frac{q \cdot (E_C - E_t)}{k_B}$ . A dependência da densidade de estados profundos com a temperatura pode ser expressa como <sup>[21]</sup>:

$$N_t = N_{t0} \cdot \exp\left[-\frac{q \cdot (E_F - E_t)}{k_B \cdot T}\right] \quad (4.62)$$

onde  $N_{t0}$  é a densidade de estados à temperatura ambiente. Se os estados forem maioritariamente profundos,  $V_{TFL}$  pode ser escrita como:

$$V_{TFL} = \frac{q \cdot N_{t0} \cdot L^2}{2 \cdot \epsilon} \cdot \exp\left[-\frac{q \cdot (E_F - E_t)}{k_B \cdot T}\right] \quad (4.63)$$

Do gráfico  $\ln(V_{TFL})$  vs.  $1/T$  é possível extrair  $N_{t0}$  e  $E_F - E_t$ .

#### 4.2.9.4 SCLC na presença de uma distribuição exponencial e contínua de níveis de energia

Consideremos agora não um nível discreto mas uma distribuição exponencial de níveis de energia, de modo que a sua densidade por unidade de energia seja dada por:

$$N_t = N_{t0} \cdot \exp\left[-\frac{q \cdot (E_C - E)}{k_B \cdot T_t}\right] \quad (4.64)$$

Nesta equação,  $E_C$  é o limite da banda de condução,  $N_{t0}$  é a densidade total de níveis e  $T_t$  é a temperatura característica do nível. O factor  $E_t = k_B \cdot T_t / q$  é a energia característica da distribuição exponencial de estados.

Considerando novamente que a mobilidade dos portadores não varia com o campo, a corrente é dada por <sup>[22]</sup>:

$$I_{E-T} = A_d \cdot N_C \cdot \mu \cdot q^{(1-m)} \cdot \left[\frac{2m+1}{m+1}\right]^{m+1} \cdot \left[\frac{m}{m+1} \cdot \frac{\epsilon}{N_{t0}}\right]^m \cdot \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}} \quad (4.65)$$

onde  $m = T_t / T$ ,  $m > 1$ .

O declive do gráfico  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$  é inicialmente unitário, passando depois para um valor superior a dois.

Neste caso, a tensão de transição do regime óhmico para o regime SCLC é:

$$V_w \cong \left[ \frac{n}{N_C} \right]^{1/m} \cdot \left[ \frac{q \cdot N_{t0} \cdot L^2}{\varepsilon} \right]^{m+1} \quad (4.66)$$

A energia característica do nível,  $E_t = k_B \cdot T_t / q$ , pode ser determinada a partir da variação de  $m$  com a temperatura,  $m = T_t / T$ . Se a distribuição de estados for exponencial, a representação gráfica de  $m$  vs.  $1/T$  é uma recta com ordenada na origem nula.

Shen *et al.* [23] aproximaram a equação (4.65) pela seguinte expressão, que salienta a dependência da corrente com a temperatura:

$$I_{E-T} = \frac{A_d \cdot N_C \cdot \mu \cdot q \cdot V}{2 \cdot L} \cdot \exp \left[ \frac{q \cdot E_t}{k_B \cdot T} \cdot \ln \left( \frac{q \cdot N_{t0} \cdot L^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot V} \right) \right] \quad (4.67)$$

A energia de activação desta equação é:

$$E_A = E_t \cdot \ln \left( \frac{q \cdot N_{t0} \cdot L^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot V} \right) \quad (4.68)$$

O declive do gráfico  $\ln(I)$  vs.  $1/T$  a uma tensão constante permite tirar a concentração assintótica de estados  $N_{t0}$ . Esta energia de activação é dependente da tensão, e pode ser extrapolada para  $V=0$ . Uma observação atenta da equação (4.67) mostra que a corrente é praticamente independente da temperatura a uma tensão

$$V_c = \frac{q \cdot N_{t0} \cdot L^2}{2 \cdot \varepsilon}.$$

Vários autores procuraram extrair a de

nsidade de estados a partir das curvas  $I-V$ , propondo diferentes métodos para o conseguirem [24-28].

O método passo a passo (*step-by-step method*) foi proposto por den Bower [24] em 1981. Segundo este autor, a densidade de estados próximos do nível de Fermi pode ser determinada através da expressão:

$$N_t(E_F - E) = \frac{\varepsilon \cdot (V_2 - V_1)}{L^2 \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left( \frac{I_2 / I_1 \cdot V_1 / V_2}{1} \right)} \quad (4.69)$$

onde o incremento de energia a partir do nível de Fermi é dado por:

$$E_F - E = \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_2 \cdot V_1}{I_1 \cdot V_2}\right) \quad (4.70)$$

Neste método, partindo dos pares  $(I, V)$ , a densidade de estados é calculada em função de  $E_F - E$  - Figura 4.20.

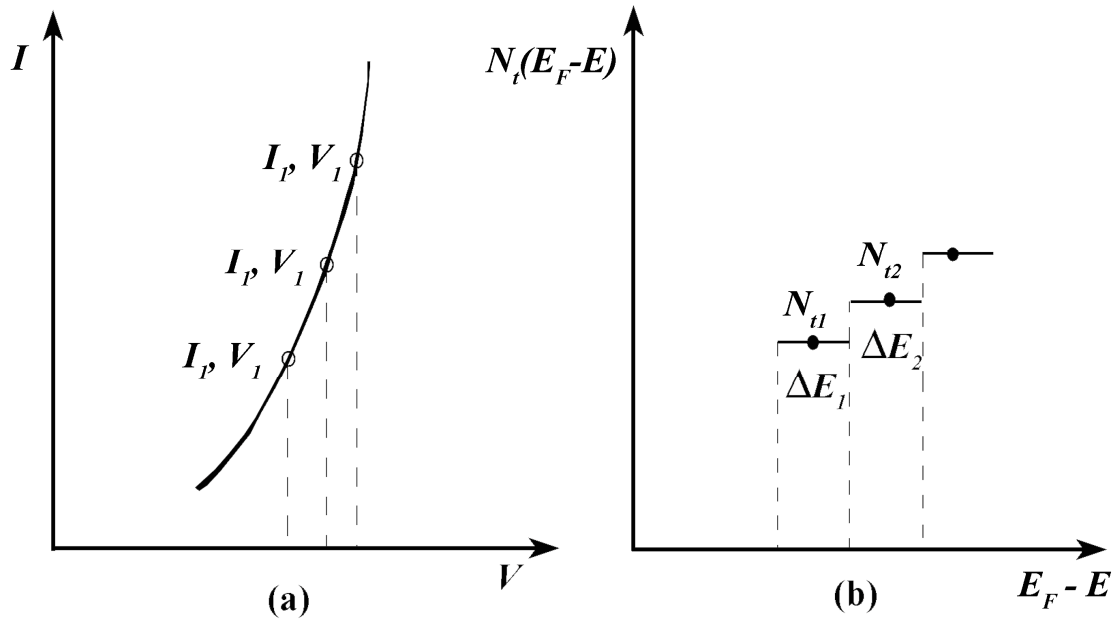


Figura 4.20 – (a) Curva  $I$ - $V$  genérica e (b) diagrama exemplificativo do método passo-a-passo.

Nešpurek e Sworakowski<sup>[25]</sup> propuseram um método diferencial com o mesmo propósito. Weisfield<sup>[26]</sup> deduziu explicitamente a densidade de estados a partir das curvas  $I$ - $V$ , chegando às expressões:

$$N_t(E + \Delta E) = \frac{\varepsilon \cdot V}{q \cdot L^2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \left[ \alpha \cdot (2 - \alpha) + \frac{\gamma - \beta \cdot (3 - 2\alpha)}{1 - \alpha + \frac{\beta}{2 - \alpha}} \right] \quad (4.71a)$$

$$\Delta E = k_B \cdot T \cdot \ln\left[\frac{I/I_\Omega}{2 - \alpha}\right] \quad (4.71b)$$

onde  $I_{\Omega} = \frac{A_d \cdot \sigma \cdot V}{T}$ ,  $\alpha = A_d \cdot \frac{d(\ln(V))}{d(\ln(I))}$ ,  $\beta = A_d^2 \cdot \frac{d^2(\ln(V))}{d(\ln(I))^2}$  e  $\gamma = A_d^3 \cdot \frac{d^3(\ln(V))}{d(\ln(I))^3}$ .  $\sigma$  é a condutividade no regime óhmico. Este método é extremamente sensível ao ruído por incluir a segunda e terceira derivadas de  $I(V)$ .

Outra abordagem foi sugerida por Zmeskal *et al.* [27], levando em consideração a dependência da corrente com a temperatura (*temperature modulated SCLC*). Partindo das curvas  $J-V$  (em que  $J \equiv I/A_d$ ), chegaram às seguintes expressões:

$$N_t(E_d^*) = \frac{\varepsilon \cdot V}{q \cdot L^2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \left( 2m - \frac{1}{m^2} \right) \cdot (1+c) \quad (4.72a)$$

$$E_d^* = E_a + \frac{d(\ln(\mu))}{d(1/(k_B \cdot T))} - \frac{2m-3}{m \cdot (2m-1)} \cdot \frac{d(E_A)}{d(\ln(V))} + \frac{1}{1+c} \cdot \frac{d(c)}{d(1/(k_B \cdot T))} \quad (4.72b)$$

Nestas expressões,  $m$  é a primeira derivada de  $J(V)$ ,  $c = (2-3m) \cdot B + \frac{d(\ln(1+B))}{d(\ln(V))}$ ,

$$B = -\frac{d(m)/d(\ln(V))}{m \cdot (2m-1) \cdot (m-1)} \text{ e } E_A = -\frac{d(\ln(J))}{d(1/(k_B \cdot T))}.$$

Finalmente, Shimakawa e Katsuma [28] propuseram as seguintes equações para o método passo-a-passo extendido (*extended step-by-step method*), obtidas a partir da resolução da equação de Poisson:

$$N_t(E + \Delta E) = \frac{\rho(u_{i+1}) - \rho(u_i)}{q \cdot k_B \cdot T \cdot (u_{i+1} - u_i)} \quad (4.73a)$$

onde:

$$\rho(u_{i+1}) = \frac{(u_{i+1} - u_i) \cdot \exp(-u_{i+1}) \cdot \varepsilon}{A_d \cdot \sigma \cdot L \left( \frac{1}{I_i} - \frac{1}{I_{i+1}} \right)} \quad (4.73b)$$

e:

$$u_{i+1} = \ln \left[ \frac{L \cdot \left( \frac{1}{I_i} - \frac{1}{I_{i+1}} \right)}{A_d \cdot \sigma \cdot \left( \frac{V_i}{I_i^2} - \frac{V_{i+1}}{I_{i+1}^2} \right)} \right] \quad (4.73c)$$

#### 4.2.9.5 SCLC na presença de uma distribuição gaussiana e contínua de níveis de energia

Consideremos agora uma distribuição gaussiana de níveis de energia, de modo que a sua densidade por unidade de energia seja dada por <sup>[29]</sup>:

$$N_t = \frac{N_{t0}}{(2 \cdot \pi)^{1/2} \cdot \sigma_t} \cdot \exp\left[-\frac{(E - E_m)^2}{2 \cdot \sigma_t^2}\right] \quad (4.74)$$

onde  $E_m$  é a energia máxima da distribuição de estados e  $\sigma_t$  é o desvio-padrão. A curva  $I-V$  em presença de uma distribuição gaussiana de estados profundos segue a expressão:

$$I_{G-T} = A_d \cdot N_C \cdot \mu \cdot q^{(1-m)} \cdot \left[\frac{2m+1}{m+1}\right] \cdot \left[\frac{m}{m+1} \cdot \frac{\varepsilon}{N'_{t0}}\right]^m \cdot \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}} \quad (4.75)$$

onde  $m = \left(1 + \frac{2 \cdot \pi \cdot \sigma_t^2}{16 \cdot k_B^2 \cdot T^2}\right)^{1/2}$  e  $N'_{t0} = \frac{N_t}{2} \cdot g \cdot \exp\left(\frac{E_m}{m \cdot k_B \cdot T}\right)$ .

#### 4.2.10 Condução Poole-Frenkel

O efeito de Poole-Frenkel é a promoção da emissão termiónica de portadores a partir de estados profundos para a banda de condução como consequência da diminuição da profundidade efectiva do estado por aplicação de um campo eléctrico exterior, ou seja, como consequência da descida da barreira de potencial de Coulomb devido à interacção com o campo eléctrico.

Em 1938, Frenkel descreveu a alteração do potencial de um electrão, inserido num material, quando é aplicado um campo eléctrico <sup>[30]</sup>. Murgatroyd, por seu lado, refere que a presença de um campo eléctrico elevado pode reduzir a profundidade efectiva de um estado profundo <sup>[20]</sup> - Figura 4.21.

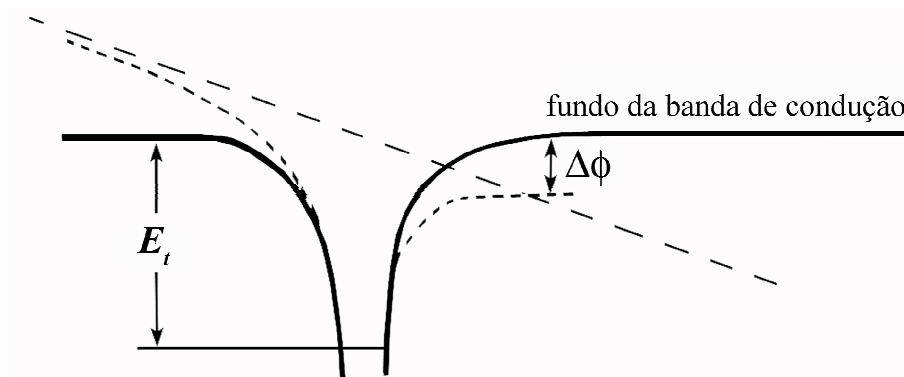


Figura 4.21 – Variação da profundidade efectiva de um estado profundo, por aplicação de um campo eléctrico elevado.

A aplicação do campo exterior provoca a redução do potencial  $\phi(r)$  de um dos lados do nível de energia, como podemos ver na figura anterior.  $\phi(r)$  apresenta agora um máximo no eixo dos  $xx$  a uma distância  $x_1$  do nível dada por:

$$x_1 = \left( \frac{q}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot E} \right)^{1/2} \quad (4.76)$$

sendo  $E$  a amplitude do campo eléctrico aplicado. O valor do potencial neste ponto é:

$$\phi(x_1) = - \left( \frac{q^3 \cdot E}{\pi \cdot \varepsilon} \right)^{1/2} \quad (4.77)$$

A profundidade efectiva do nível de energia será reduzida a mesma quantidade, aumentando a quantidade de portadores livres. A equação (4.54) (página 70) assume então a forma:

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{free}}{\rho_{free} + \rho_{trap}} &= \frac{N_C}{N_t} \cdot \exp \left[ - \frac{E_C - E_F}{k_B \cdot T} + \frac{q}{k_B \cdot T} \cdot \left( \frac{q \cdot E}{\pi \cdot \varepsilon} \right)^{1/2} \right] \\ &= \theta_0 \cdot \exp \left[ \frac{q}{k_B \cdot T} \cdot \left( \frac{q \cdot E}{\pi \cdot \varepsilon} \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (4.78)$$

Fazendo  $E = V/L$ , substituindo na equação anterior e integrando a equação de Poisson, a corrente vai então ser proporcional a:

$$I_{PF} \propto A_d \cdot \varepsilon \cdot \mu \cdot \theta_0 \cdot \frac{V^2}{L^3} \cdot \exp \left[ \frac{q}{k_B \cdot T} \cdot \left( \frac{q \cdot V}{\pi \cdot \varepsilon \cdot L} \right)^{1/2} \right] \quad (4.79)$$

Olhando para a equação anterior, chegamos à conclusão que, no caso de condução Poole-Frenkel, o gráfico  $\ln(I/V^2)$  vs.  $V^{1/2}$  é linear. Alternativamente, a existência do regime Poole-Frenkel pode ser averiguada através do gráfico de  $\alpha$  vs.  $V^{1/2}$ ; neste regime,  $\alpha$  segue a equação:

$$\alpha_{PF} = 2 + \frac{1}{2} \cdot \beta_{PF} \cdot V^{1/2} \quad (4.80)$$

com  $\beta_{PF}$  uma constante, obtida a partir dos parâmetros da derivada da equação (4.78).

Este efeito, que se verifica apenas na região neutra do semiconductor, pode ser facilmente confundido com o efeito Schottky, que é um efeito de interface, anteriormente descrito <sup>[8]</sup> – ver secção 4.2.4, página 58.

### 4.2.11 Condução Poole

Quando a densidade de estados é muito elevada, os potenciais de Coulomb de estados vizinhos podem sobrepor-se, e os portadores capturados podem libertar-se de um dos centros através de uma barreira inferior, segundo a lei de Poole <sup>[31]</sup>. Neste caso, a corrente é dada por:

$$I_P = I_{P0} \cdot \exp\left(\frac{q \cdot s \cdot E}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (4.81a)$$

$$I_{P0} = A_d \cdot q \cdot N_t \cdot s \cdot (k_B \cdot T)^2 \cdot \nu \cdot \exp\left[-\frac{\left(E_t - \frac{q^2}{\pi \cdot \epsilon \cdot s}\right)}{k_B \cdot T}\right] \quad (4.81b)$$

onde  $E$  é a amplitude do campo eléctrico,  $s$  é a distância média entre estados e  $\nu$  é a frequência de tentativa de escape dos portadores capturados.

A condutividade diferencial  $\alpha$  no caso de condução Poole é unitária, pelo que este regime pode ser confundido com a condução óhmica.

A corrente de Poole não se deve aos estados responsáveis pela condução Poole-Frenkel. Se estes dois tipos de condução coexistirem no mesmo material, são devidos a conjuntos diferentes de estados. Neste caso, os estados não estão uniformemente distribuídos, com a sobreposição do potencial de Coulomb e a diminuição da altura efectiva do estado a ocorrerem em conjuntos distintos de estados. Conte *et al.* <sup>[31]</sup>, no caso do diamante policristalino, consideraram que o efeito de Poole-Frenkel ocorre preferencialmente no grão, onde existe uma densidade de estados mais baixa, enquanto que a condução Poole é atribuída às fronteiras de grão, onde a densidade de defeitos e consequentemente de estados é mais elevada.

### 4.2.12 Efeito de túnel

A temperaturas muito baixas, não existe ionização, de maneira que os portadores estão no fundo da banda de condução. A passagem dos portadores através da barreira pode então dar-se por efeito de túnel. Este mecanismo pode ainda coexistir com outros mecanismos de transporte de carga a temperaturas mais elevadas, quando a junção é submetida a campos eléctricos intensos.

Podem ser distinguidos dois tipos de emissão por efeito de túnel <sup>[32]</sup>. A temperaturas mais baixas, os electrões passam do fundo da banda de condução para o metal por

efeito de túnel “puro” (ou Fowler-Nordheim), a chamada emissão por efeito de campo (*field-emission*). A temperaturas mais moderadas, os electrões não se encontram no fundo da banda de condução, mas a uma energia  $E_m < \phi_B$  acima desta, podendo novamente atravessar a barreira por efeito de túnel. Este processo de condução é normalmente chamado de emissão termiónica assistida pelo campo eléctrico (*thermionic field-emission*) – Figura 4.22.

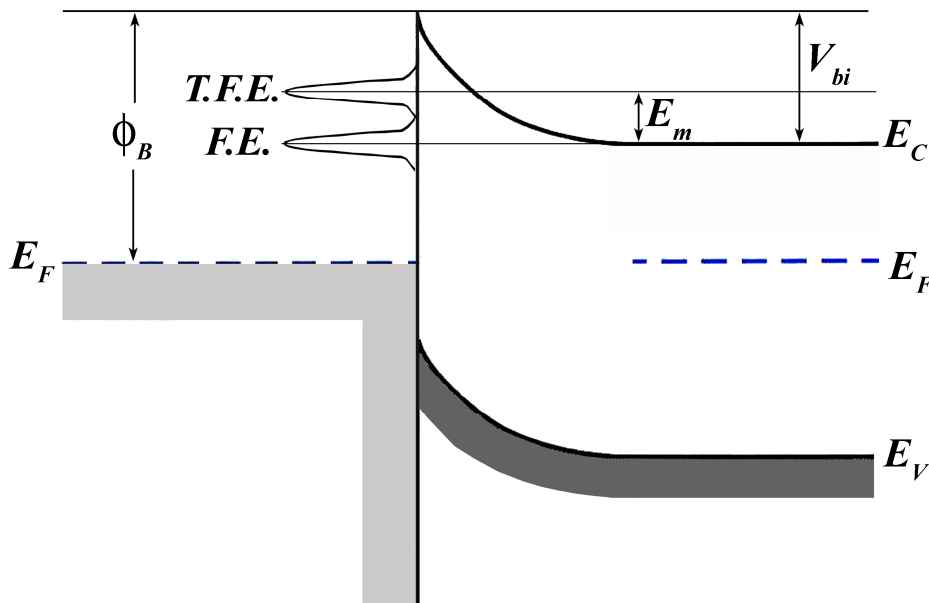


Figura 4.22 – Diagrama de bandas de energia para a emissão por efeito de campo e para a emissão termiónica assistida pelo campo eléctrico.

O efeito de túnel por emissão Fowler-Nordheim dá origem a uma corrente, independente da temperatura, do tipo <sup>[33]</sup>:

$$I = I_0 \cdot E^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right) \quad (4.82)$$

Os parâmetros  $I_0$  e  $E_0$  são função da massa efectiva dos portadores e do poço de potencial.

O efeito de túnel é um dos responsáveis pelo aumento da corrente de fugas numa união Schottky.

Consideremos agora uma união Schottky inversamente polarizada. O aumento do campo eléctrico na zona de depleção irá provocar um pequeno aumento da corrente inversa, até à altura em que acontece um fenómeno chamado de *breakdown*, com um aumento súbito da corrente. Este aumento de corrente é devido novamente ao efeito de túnel, podendo ocorrer devido a dois processos essencialmente distintos.

O primeiro processo, comum em semicondutores com densidades de impurezas mais baixas, é a multiplicação por avalanche dos portadores injectados do metal para o



semicondutor. O aumento do campo eléctrico na zona de depleção provoca o aumento da velocidade dos portadores. Para um certo campo crítico, os portadores têm energia suficiente para, ao colidirem com os átomos do semicondutor na zona de depleção, criarem novos pares electrão-lacuna. Estes portadores "induzidos" criam, por sua vez, novos portadores, antes de deixarem a zona de depleção. Este é o fenómeno de *breakdown* por efeito de avalanche, sendo um efeito destrutivo. Neste caso, a tensão de avalanche aumenta com o aumento da temperatura.

Para semicondutores com dopagens mais elevadas, o campo eléctrico na zona de depleção é tão elevado – equação (4.4), página 52 - que os portadores são pura e simplesmente retirados dos átomos correspondentes. Este efeito não produz a avalanche destrutiva do caso anterior, sendo conhecido na electrónica como o efeito de Zener. Neste caso, os portadores passam de um para o outro lados da junção por emissão termiónica assistida pelo campo (*thermionic field emission*) ou por emissão por efeito de campo pura (*pure field emission*). No primeiro caso, a tensão de *breakdown* aumenta com a diminuição da temperatura. No segundo caso, que é extremamente raro, a tensão de *breakdown* é independente da temperatura.

### 4.2.13 Hopping

Quando a condução banda-a-banda não é o processo dominante, é possível distinguir ainda outro tipo de transporte: o *hopping*, ou saltos entre estados isolados de energia. Este regime é comum a baixas temperaturas.

Dois tipos de *hopping* são possíveis, o *Nearest Neighbour Hopping* (NNH, entre centros vizinhos) e o *Variable Range Hopping* (VRH, entre centros próximos mas não vizinhos), normalmente a temperaturas mais baixas que o anterior.

O NNH é caracterizado por uma energia de activação constante <sup>[34]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{ANNH}}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.83)$$

A energia de activação  $E_{ANNH}$  é a energia necessária para o portador vencer o potencial de Coulomb que existe entre os estados livre e ocupado.

Por outro lado, o VRH não apresenta uma energia de activação constante, e a condutividade varia fracamente com a temperatura sob a forma <sup>[34]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-T^{-1/4}\right) \quad (4.84)$$

## 4.3 Resposta da junção Schottky a campos alternados

A zona de depleção de uma barreira Schottky contém uma densidade de carga fixa que é influenciada pela aplicação de um campo exterior. Assim, o aumento do poten-

cial aplicado provoca o aumento da zona de depleção, levando por sua vez ao aumento da carga fixa por unidade de área. Assumindo a ionização completa das impurezas, a densidade de carga espacial,  $Q_{SC}$ , é dada por <sup>[1]</sup>:

$$Q_{SC} = q \cdot N_D \cdot W_d = \sqrt{2 \cdot q \cdot \epsilon_s \cdot N_D \cdot (V_{bi} - V)} \quad (4.85)$$

A capacidade por unidade de área da zona de depleção pode ser calculada a partir da equação (4.85):

$$C_d = \left| \frac{\partial Q_{SC}}{\partial V} \right| = \sqrt{\frac{q \cdot \epsilon_s \cdot N_D}{2 \cdot (V_{bi} - V)}} = \frac{\epsilon_s}{W_d} \quad (4.86)$$

Esta última equação pode ainda ser expressa como:

$$\frac{1}{C_d^2} = \frac{2 \cdot (V_{bi} - V)}{q \cdot \epsilon_s \cdot N_D} \quad (4.87a)$$

$$\frac{1}{C_d^2} = \frac{2}{q \cdot \epsilon_s \cdot N_D} \cdot V_{bi} - \frac{2}{q \cdot \epsilon_s \cdot N_D} \cdot V \quad (4.87b)$$

Diferenciando  $\frac{1}{C_d^2}$  em ordem a  $V$  temos:

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{C_d^2} \right)}{\partial V} = \frac{2}{\epsilon_s \cdot \rho(x)} \quad (4.88)$$

Reorganizando os termos chegamos finalmente a:

$$N_D = \frac{2}{q \cdot \epsilon_s} \cdot \left[ -\frac{d(1/C_d^2)}{dV} \right]^{-1} \quad (4.89)$$

Assim sendo, a medida da capacidade por unidade de área em função da tensão aplicada pode ser usada para a determinação experimental do perfil de distribuição de impurezas. Se o perfil de dopagem  $N_D$  for constante, este pode ser calculado a partir do declive da recta que se obtém ao traçar o gráfico de  $\frac{1}{C_d^2}$  vs.  $V$ . De acordo com a equação (4.87b), da abcissa na origem extrai-se valor de  $V_{bi}$ . A equação (4.88) mostra que o declive da recta dada por  $\frac{1}{C_d^2}$  vs.  $V$  é constante num material uniformemente dopado. Se a distribuição dos estados for não-uniforme (devido, por exem-

plo, à presença de armadilhas), haverá uma flutuação da carga dentro da zona de depleção, o que se traduzirá na alteração do declive da recta (secção seguinte).

O estudo da resposta da junção a um campo alternado é feito através da medição das componentes da corrente em fase e em quadratura com a tensão aplicada,  $v_{AC}$  – equação (4.90).

$$v_{AC} = V_{DC} + V_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (4.90)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular,  $V_{DC}$  é a componente contínua da tensão (que impõe a polarização desejada) e  $V_{AC}$  é a tensão de pico da onda de tensão sobreposta à tensão de polarização. Das componentes desta onda de tensão extrai-se o valor da condutividade,  $G$ , e da capacidade do material,  $C$ . As perdas do material,  $L$ , definem-se como:

$$L \equiv \frac{G}{\omega} \quad (4.91)$$

A *loss tangent*,  $\tan(\delta)$ , é definida a partir da capacidade e das perdas:

$$\tan(\delta) \equiv \frac{G}{\omega \cdot C} = \frac{L}{C} \quad (4.92)$$

### 4.3.1 Presença de estados na banda

Consideremos, a título de exemplo, um semiconductor com dois níveis discretos dadores, com energias  $E_D$  (acima do nível de Fermi, superficial) e  $E_I$  (abaixo no nível de Fermi, funcionando como uma armadilha profunda) – Figura 4.23.

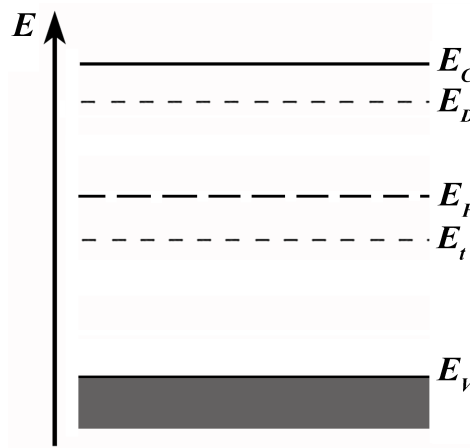


Figura 4.23 – Diagrama de bandas de energia de um semiconductor tipo  $n$  com dois níveis discretos de energia dentro da banda proibida.

Se for aplicado um potencial externo de maneira que  $q \cdot V < E_F - E_t$ , a probabilidade de os portadores ocuparem o estado de energia  $E_t$  é muito pequena e a equação (4.88) apenas dará resultados para  $N = N_D$ . Se  $q \cdot V > E_F - E_t$ , a região de carga espacial será composta por duas partes distintas: uma quando  $0 \leq x \leq x_2$  (junto do metal) e outra quando  $x_2 \leq x \leq W_d$  (do lado do semiconductor) – Figura 4.24. A tensões baixas, o declive da recta dada por (4.87a) dá a concentração dos portadores superficiais; para tensões elevadas, obtemos a concentração total de dadores. O acréscimo na contribuição de cargas a partir de  $E_t$  provoca a diminuição do declive da recta.

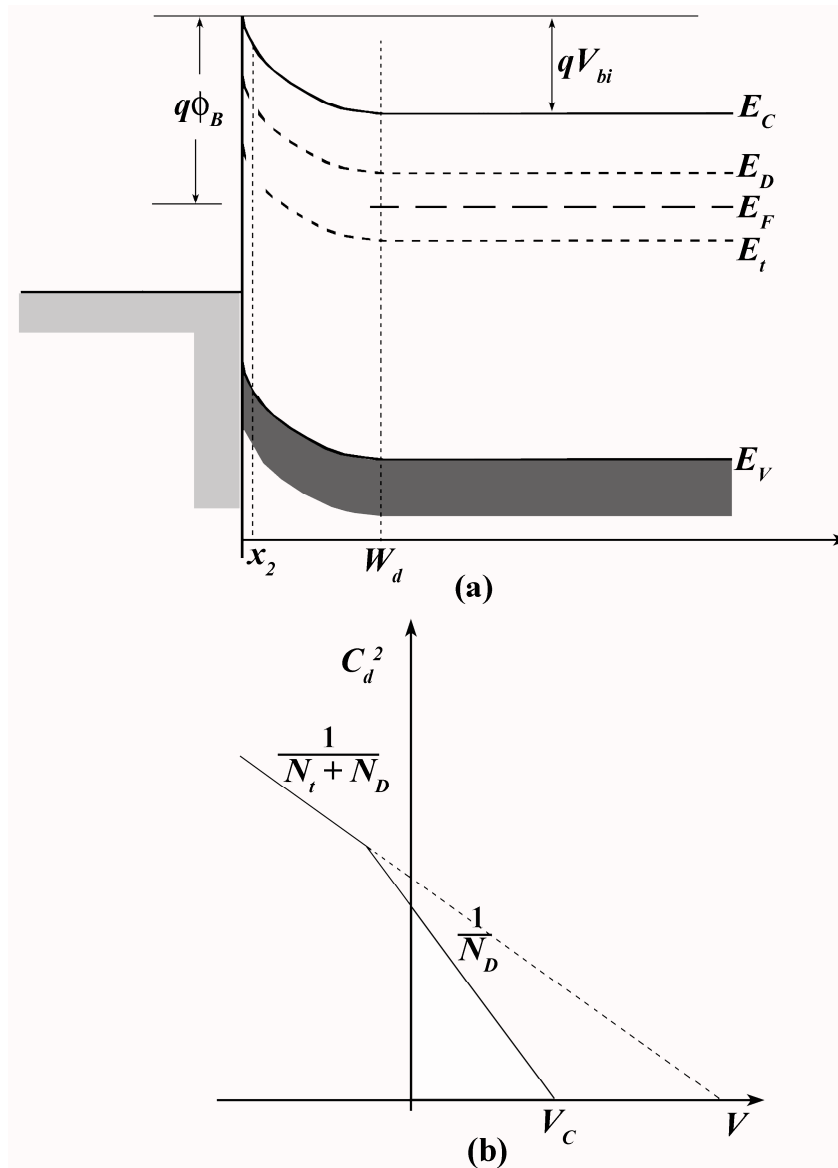


Figura 4.24 – (a) Diagrama de bandas de energia numa interface metal – semiconductor com dois níveis de energia no *gap*, um superficial e um profundo, e (b) gráfico  $1/C_d^2$  vs.  $V$  correspondente.

Além da posição relativamente ao nível de Fermi, as armadilhas são caracterizadas pelos tempos de interacção com os portadores. Consideremos a aplicação de um pequeno potencial, em polarização inversa, que irá perturbar os estados de energia profundos na região da barreira. O sentido do campo eléctrico depende do meio-ciclo considerado: num deles, o potencial aumenta, provocando o aparecimento de mais estados abaixo do nível de Fermi, que irão capturar electrões. Esta situação é invertida no meio-ciclo seguinte, em que os estados passam para cima do nível de Fermi, libertando os portadores anteriormente capturados. O tempo necessário para este processo pode ser dado por <sup>[35]</sup>:

$$\tau(x) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_t + q \cdot V_{bi}(x)}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.93)$$

O parâmetro  $\nu = 1/\tau_0$  pode ser visto como a frequência de escape dos portadores dos níveis de energia onde estão capturados.  $\tau_0$  é o tempo de relaxação da armadilha, estando compreendido entre  $10^{-11}$  e  $10^{-12}$  s na maior parte dos semicondutores cristalinos.

A existência de um tempo não-nulo de interacção entre armadilhas e portadores influencia obviamente a capacidade da junção em polarização inversa. Consideremos que a densidade de estados é uniforme no espaço e na energia e consideremos ainda que a altura da barreira é determinada pela densidade de estados profundos. Quando a aplicação de uma tensão alternada introduz uma perturbação  $dV_{bi}$  no potencial  $V_{bi}$ , a capacidade é calculada a partir da determinação de  $dQ_{SC}$ , a quantidade de carga que é adicionada ou removida a partir da barreira pelo potencial  $dV_{bi}$ , e é dada por <sup>[36]</sup>:

$$C_d(\omega, T) = C_0 \cdot \left\{ 1 - \frac{k_B \cdot T}{2 \cdot q \cdot V_{bi}} \cdot \ln \left[ \frac{1 + (\omega \cdot \tau_0)^2 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot q \cdot (|E_F - E_t| + V_{bi})}{k_B \cdot T}\right)}{1 + (\omega \cdot \tau_0)^2 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot q \cdot (|E_F - E_t|)}{k_B \cdot T}\right)} \right] \right\} \quad (4.94)$$

onde  $C_0$  é a capacidade DC da zona de depleção. A presença de armadilhas, além de alterar a relação entre a capacidade da barreira e a tensão aplicada, torna a capacidade dependente da frequência.

### 4.3.2 Presença de uma camada interfacial

No parágrafo anterior, considerou-se que ambos os estados (superficiais e profundos) se encontram distribuídos homoganeamente no espaço. Outra situação é possível, quando os estados de energia, ao invés de se encontrarem distribuídos de uma forma contínua em todo o volume do semiconductor, estão concentrados na

interface – estados interfaciais, apresentando portanto uma pico na distribuição espacial – Figura 4.25.

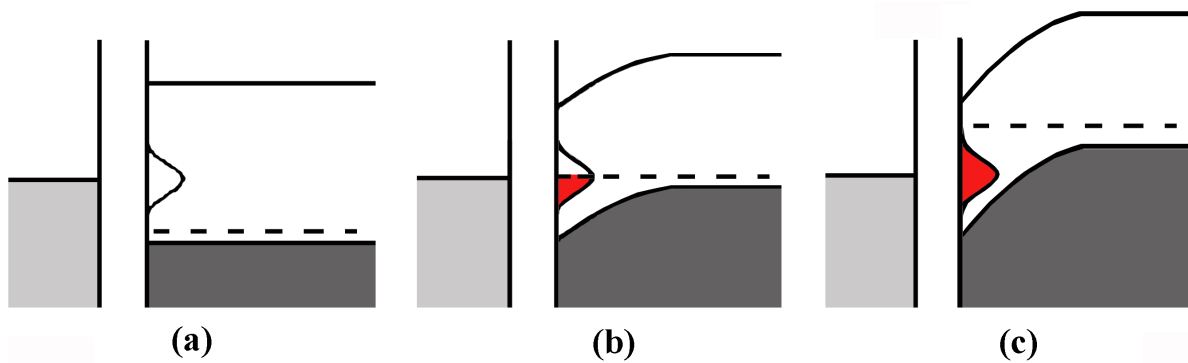


Figura 4.25 – Diagrama de bandas de energia numa interface metal – semicondutor na presença de estados interfaciais (a) em polarização directa, (b) sem tensão aplicada e (c) em polarização inversa.

Em polarização directa, o nível de Fermi está abaixo dos estados interfaciais, pelo que estes estão vazios e não contêm electrões, não desempenhando um papel activo no processo de condução. À medida que a tensão aplicada diminui, chega-se a uma altura em que o nível de Fermi está alinhado com estes estados, e estes se encontram parcialmente cheios. Neste caso, quando o nível de Fermi é modulado pela aplicação de um potencial AC, a carga é capturada e libertada pelos estados interfaciais, respondendo como uma variação da capacidade. Como se perde energia no movimento das cargas, uma parte da corrente medida está em fase com a tensão aplicada, manifestando-se como uma variação na condutância. Quando a tensão diminui mais ainda, o nível de Fermi fica completamente acima dos estados interfaciais, e a modulação do primeiro não tem efeito na carga acumulada nos estados. Neste caso, ambos os gráficos  $1/C_d^2$  vs.  $V$  e  $\ln(G)$  vs.  $V$  apresentarão um pico – Figura 4.26.

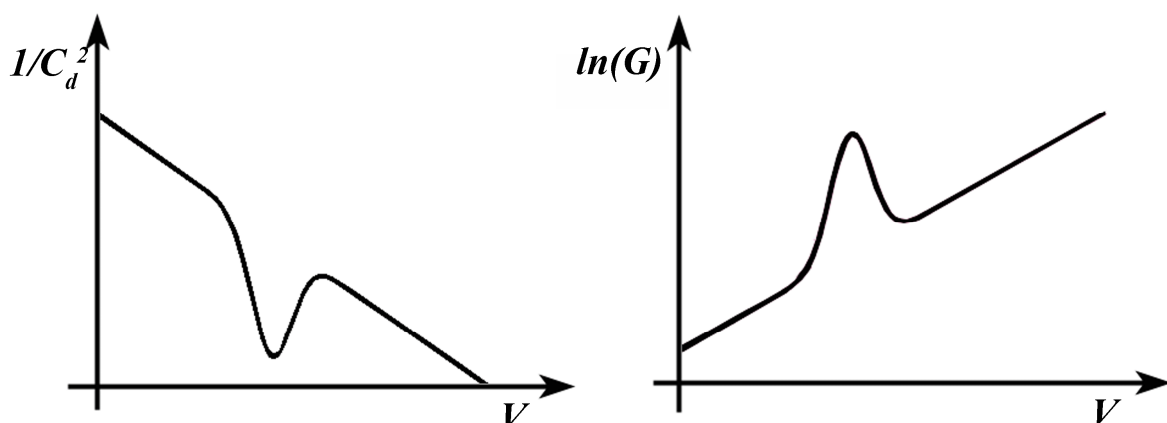


Figura 4.26 – Gráficos (a)  $1/C_d^2$  vs.  $V$  e (b)  $\ln(G)$  vs.  $V$  na presença de estados interfaciais.

A resposta em frequência também é afectada. Para frequências baixas, os estados interfaciais conseguem atingir o equilíbrio térmico, e a quantidade de carga transferida é proporcional ao número de estados interfaciais, sendo portanto independente da frequência. Quando a frequência é superior ao inverso do tempo de relaxação dos níveis, a quantidade de carga que é transferida diminui, pois os níveis não conseguem mais atingir o equilíbrio térmico. Como consequência, a capacidade e a condutância diminuem. O espectro da *loss tangent* apresenta também um pico a uma frequência que é igual ao inverso do tempo de relaxação dos estados interfaciais.

A existência de uma camada interfacial implica a existência de uma carga  $Q_{SS}$  acumulada nos estados superficiais, cuja concentração e distribuição dependerão naturalmente do processo de formação da interface. O cálculo da capacidade do sistema e a sua dependência da tensão aplicada devem ter em consideração, por um lado, que o aumento da tensão através da zona de depleção não é igual à tensão exterior aplicada,  $V$ , (pois a queda de tensão através da interface também irá mudar) e por outro lado, a própria resposta em frequência da carga acumulada  $Q_{SS}$ .

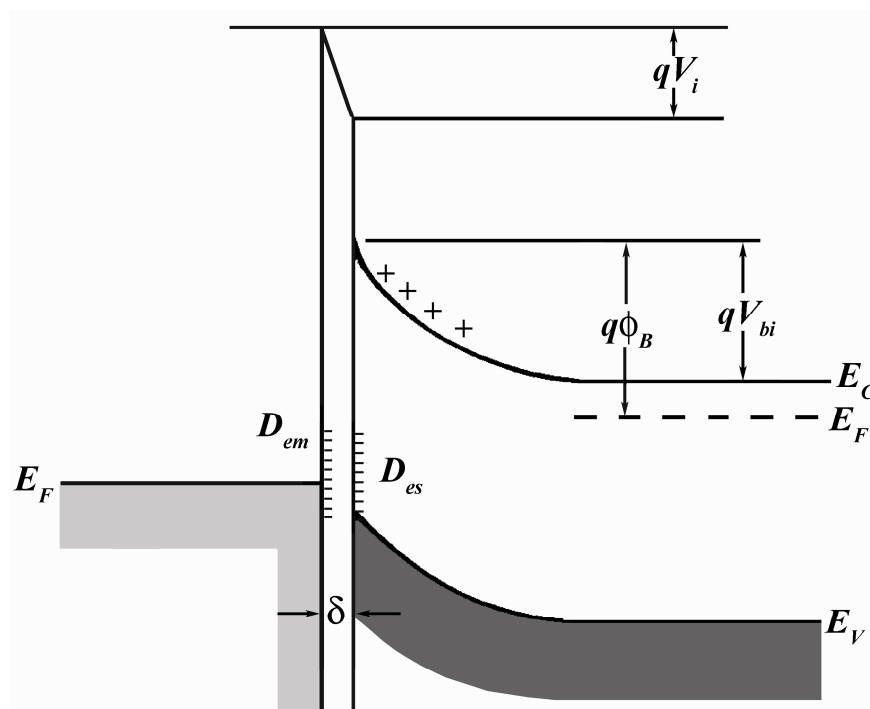


Figura 4.27 – Diagrama de bandas de energia de um contacto metal – semicondutor com uma camada interfacial, em polarização inversa. A curvatura das bandas no semicondutor e na interface é, respectivamente,  $q \cdot V_{bi}$  e  $q \cdot V_i$ , sendo  $D_{em}$  e  $D_{es}$  a densidade de estados da interface em equilíbrio com o metal e com o semicondutor, respectivamente.

Os estados de energia da interface podem ser classificados, de uma maneira realística, em estados em equilíbrio com o metal -  $D_{em}$  - e em estados em equilíbrio com o semicondutor -  $D_{es}$  - Figura 4.27. A alteração do povoamento dos estados em equilíbrio com o metal é determinada pela alteração na energia dos estados relativamente

ao nível de Fermi no metal, o mesmo se passando com os estados em equilíbrio com o semicondutor, mas em relação ao nível de Fermi deste. Além desta classificação, os estados podem ainda ser considerados estados rápidos (se conseguem seguir o sinal AC) ou lentos (não conseguem seguir o sinal AC). O comportamento final da capacidade em função da tensão aplicada depende de todas estas propriedades <sup>[37]</sup>.

A capacidade total da junção,  $C_{SC}$ , é dada por  $C_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{dV} = \frac{dQ_{SC}}{dV_{bi}} \cdot \frac{dV_{bi}}{dV}$ , ou seja,

$C_{SC} = C_d \cdot \frac{dV_{bi}}{dV}$ , onde  $C_d$  é a capacidade da zona de depleção.  $\frac{dV_{bi}}{dV}$  é controlada

pela concentração e resposta dos estados da interface, e ainda pela própria largura da camada interfacial. Se assumirmos uma variação quase estática da tensão aplicada, isto é, que a frequência é baixa em comparação com a resposta dos estados

interfaciais, podemos considerar que  $\frac{dV_{bi}}{dV} = \left( \frac{1 + \beta}{1 + C_d/C_i + \alpha + \beta} \right)$ , com  $\alpha = \frac{q \cdot \delta \cdot D_{es}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_i}$ ,

$\beta = \frac{q \cdot \delta \cdot D_{em}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_i}$  e  $C_i = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_i}{\delta}$ , onde  $\delta$ ,  $\epsilon_i$  e  $C_i$  são, respectivamente, a espessura, a

permitividade e a capacidade por unidade de área da camada interfacial. O estudo do declive da recta  $\frac{1}{C_d^2}$  vs.  $V$  mostra que, quando o povoamento dos estados da inter-

face é inteiramente governado pelo semicondutor (i.e.,  $D_{em} = 0$ ) e os estados não conseguem seguir o sinal AC, o declive da recta, para tensões elevadas em polarização inversa, é dado por <sup>[37]</sup>:

$$\frac{d}{dV} \left( \frac{1}{C_d^2} \right) = - \left[ \frac{C_{SC} + C_i}{C_{SC} + (1 + \alpha) \cdot C_i} \right] \cdot \frac{2}{q \cdot \epsilon_s \cdot N_D} \quad (4.95)$$

Esta última equação prevê um declive menor do que o obtido numa barreira Schottky ideal, dando origem a uma densidade de dopantes superior à densidade real. A ordenada na origem,  $a$ , é igualmente alterada <sup>[37]</sup>:

$$a = \sqrt{V_i} \cdot \sqrt{V_{bi} - \frac{k_B \cdot T}{q}} + (1 + \alpha) \cdot \left( V_{bi} - \frac{k_B \cdot T}{q} \right) + (1 - \alpha) \cdot \frac{V_i}{4} \quad (4.96)$$

onde  $V_i = \frac{2 \cdot q \cdot \epsilon_s \cdot N_D \cdot \delta^2}{\epsilon_i^2}$ . O potencial de contacto calculado segundo esta última

equação pode mesmo, em alguns casos, ser duplo do real, mostrando o cuidado que é preciso ter na análise dos dados obtidos por medidas AC.



### 4.3.3 Estabelecimento de um circuito geral equivalente em AC

#### 4.3.3.1 A permitividade complexa do material

Uma maneira de representar o comportamento de um material com a frequência é através da definição da permitividade complexa  $\varepsilon^*$ . Num material sem perdas, a permitividade é um valor real e traduz a capacidade do material "armazenar" carga em resposta a uma variação na tensão aplicada:

$$C = \frac{dQ}{dV} = \varepsilon \cdot \frac{A_d}{d} \quad (4.97)$$

Nesta última equação,  $A_d$  é a área dos contactos,  $d$  a distância entre eles e  $dQ$  é o incremento da carga resultante do incremento em tensão  $dV$ . Esta igualdade é válida em geometrias convencionais de dispositivos, em que  $A_d \gg d^2$  - Figura 4.28. A capacidade geométrica do dispositivo,  $C_0$ , é a capacidade que este apresentaria se o material dieléctrico fosse substituído pelo vácuo:

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{A_d}{d} \quad (4.98)$$

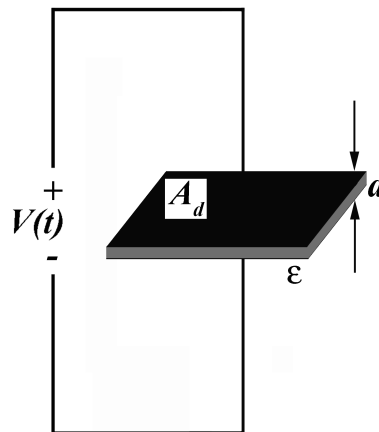


Figura 4.28 – Material com dois contactos eléctricos, a uma distância  $d$ , de permitividade eléctrica  $\varepsilon$ .

Como a permitividade do material pode ser escrita como  $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$ , onde  $\varepsilon_r$  é a permitividade relativa e  $\varepsilon_0$  a permitividade do vácuo, a capacidade do dispositivo pode ser escrita em função da capacidade geométrica através da equação:

$$C = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A_d}{d} = \varepsilon_r \cdot C_0 \quad (4.99)$$

A impedância de um condensador,  $Z_C$ , é a relação entre a tensão aos seus terminais,  $V_C$ , e a corrente no mesmo,  $I_C$ , e é dada por:

$$Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad (4.100)$$

Assim, a equação (4.97) (página anterior) pode agora ser escrita como:

$$Z_C = \frac{d}{j \cdot \omega \cdot \epsilon \cdot A_d} \quad (4.101)$$

Usando a equação (4.99) (página anterior), a impedância do condensador virá:

$$Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r} \quad (4.102)$$

Num material real, há sempre uma parte da potência que é dissipada, como perdas óhmicas. Estas perdas aparecem como uma corrente, em fase com a tensão aplicada. A equação anterior pode ser usada para descrever esta corrente, se definirmos a permitividade complexa,  $\epsilon^*$  (ou permitividade relativa complexa,  $\epsilon_r^*$ ), como:

$$\epsilon^* = \epsilon - j \cdot \omega \cdot \epsilon' \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon_r^* = \epsilon_r - j \cdot \omega \cdot \epsilon_r' \quad (4.103)$$

A análise do comportamento AC do material pode ser feita agora usando simplesmente a equação:

$$Z_C = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r^*} \quad (4.104)$$

#### 4.3.3.2 O bloco básico do circuito equivalente

O "bloco" básico usado para o estabelecimento de um circuito equivalente para o comportamento AC de um dispositivo é o circuito RC paralelo – Figura 4.29.

$C$  é a capacidade do circuito e  $R$  é a resistência. Este último valor pode ser representado pelo seu inverso, a condutância  $G$ , sendo  $R \equiv 1/G$ . A impedância total do sistema,  $Z_T \equiv V/I$ , é dada por:

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{R} + j \cdot \omega \cdot C \quad \Leftrightarrow \quad Z_T = \frac{R}{1 + j \cdot \omega \cdot R \cdot C} \quad (4.105)$$

onde  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ , sendo  $f$  a frequência da tensão sinusoidal.

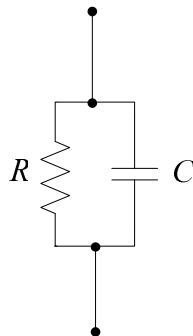


Figura 4.29 – Circuito RC básico usado para a construção de um circuito equivalente em AC.

Alternativamente, o circuito pode ser representado pela sua admitância,  $Y_T \equiv 1/Z_T$  :

$$Y_T = G + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \tag{4.106}$$

A parte imaginária corresponde à corrente que está em quadratura com a tensão aplicada. Da parte real é possível determinar as perdas do sistema, definidas como  $L = G/\omega$ .

Os valores da capacidade (obtida através da parte real da permissividade) e das perdas podem, alternativamente, ser representados num gráfico Cole-Cole. Neste gráfico, representa-se  $G/\omega \cdot C_0$  vs.  $C/C_0$ .  $C_0$  é uma constante de normalização, normalmente o máximo valor da capacidade. Num circuito RC simples, esta curva é um semicírculo centrado no eixo dos  $xx$  - Figura 4.30.

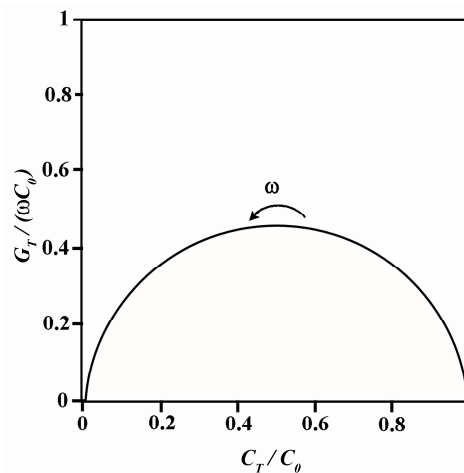


Figura 4.30 – Gráfico Cole-Cole quando existe apenas um tempo de relaxação.

O sistema representado tem apenas uma constante de tempo  $\tau = R \cdot C$ , designada normalmente por relaxação de Debye <sup>[38]</sup>.

#### 4.3.3.3 Dispersão dos parâmetros

Nos parágrafos anteriores, assumiu-se que o comportamento dieléctrico do material não varia com a frequência. Isto não é verdade, pois os materiais apresentam uma dispersão do valor de  $\varepsilon^*$  com o aumento da frequência, que depende logicamente do tipo de material e que será, em princípio, mais acentuada à medida que a frequência aumenta <sup>[39]</sup>. É usual a introdução de um factor empírico, uma constante  $\alpha$ , na expressão da impedância total de um circuito RC paralelo, equação (4.105), página 90:

$$Z_T = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot R \cdot C)^{1-\alpha}} \quad (4.107)$$

Obviamente, no caso em que  $\alpha = 0$  esta equação reduz-se à equação (4.105). Este factor é responsável pela distorção do gráfico Cole-Cole representado na Figura 4.30 (página anterior). Quando  $0 < \alpha < 1$ , o semi-círculo perfeito transforma-se num arco, com o centro abaixo do eixo das abcissas <sup>[17]</sup>.

Não é demais focar a natureza empírica deste parâmetro. A sua utilização tem permitido um ajuste, mais ou menos adequado, dos dados obtidos a partir da caracterização AC de alguns materiais, com equações deduzidas a partir do bloco básico acima descrito. As equações resultantes da inclusão do parâmetro  $\alpha$  descrevem adequadamente os efeitos da variação da constante dieléctrica com a frequência nalguns materiais. No entanto, nada impede que, noutros materiais, o afastamento dos gráficos Cole-Cole, por exemplo, do modelo simples acima descrito não tenha origem em fenómenos físicos distintos da variação da permitividade com a frequência. Este assunto será novamente abordado quando se apresentarem os resultados das medidas AC nos filmes de diamante.

#### 4.3.3.4 Material homogéneo

Uma união Schottky pode, em termos simplificados, ser vista como uma zona com uma resistência e capacidade elevadas (a zona de depleção) em série com uma zona em que a resistência e capacidade são mais baixas (região neutra). Considerando que o contacto é uniforme e o material homogéneo, quer a zona de depleção quer a região neutra podem ser aproximadas por um circuito RC paralelo. - Figura 4.31. A série de ambos os circuitos RC pode descrever, em primeira aproximação, o comportamento da junção.

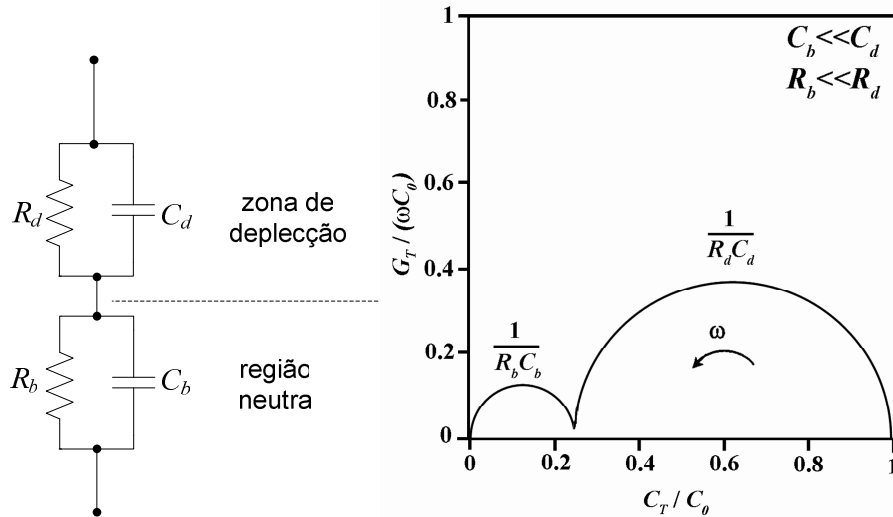


Figura 4.31 – Circuito equivalente usado na análise das propriedades AC de uma união Schottky num material homogéneo e gráfico Cole-Cole correspondente, no caso em que  $C_b \ll C_d$  e  $R_b \ll R_d$ .

Apesar de ser extremamente simples, este modelo tem sido utilizado com sucesso em vários materiais [37], [40]. No circuito representado na Figura 4.31 considera-se que a zona de depleção é caracterizada pela resistência  $R_d$  em paralelo com a capacidade  $C_d$ , sendo a região neutra caracterizada pela resistência  $R_b$  em paralelo com a capacidade  $C_b$ . A resistência dos contactos é desprezada. A admitância total do circuito será  $Y_T = G_T + j \cdot \omega \cdot C_T$ , onde  $G_T$  e  $C_T$  são, respectivamente, a condutância e a capacidade do circuito equivalente, dadas por:

$$C_T = \frac{R_d^2 \cdot C_d + R_b^2 \cdot C_b + \omega^2 \cdot R_d^2 \cdot R_b^2 \cdot C_d \cdot C_b \cdot (C_d + C_b)}{(R_d + R_b)^2 + \omega^2 \cdot R_d^2 \cdot R_b^2 \cdot (C_d + C_b)^2} \quad (4.108)$$

$$G_T = \frac{R_d + R_b + \omega^2 \cdot R_d \cdot R_b \cdot (R_d \cdot C_d^2 + R_b \cdot C_b^2)}{(R_d + R_b)^2 + \omega^2 \cdot R_d^2 \cdot R_b^2 \cdot (C_d + C_b)^2} \quad (4.109)$$

A capacidade  $C_T$  pode ser escrita como:

$$C_T = C_g + \frac{C_0 - C_g}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad (4.110)$$

com  $C_g = \frac{C_d \cdot C_b}{C_d + C_b}$ ,  $C_0 = \frac{C_d \cdot R_d^2 + C_b \cdot R_b^2}{(R_d + R_b)^2}$  e  $\tau = \frac{R_d \cdot R_b}{R_d + R_b} \cdot (C_d + C_b)$ .

A *loss tangent*,  $\tan(\delta) = G_T / \omega \cdot C_T$ , pode agora ser escrita como:

$$\tan(\delta) = \frac{\omega \cdot C_d \cdot R_b}{1 + (\omega \cdot R_b)^2 \cdot (C_d + C_b) \cdot C_b} \quad (4.111)$$

apresentando um máximo à frequência  $f_{\max}$ , dada por:

$$f_{\max} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_b} \cdot \sqrt{\frac{1}{C_b \cdot (C_d + C_b)}} \quad (4.112)$$

### 4.3.3.5 Material não homogéneo

O modelo anterior pode ser usado em semicondutores homogéneos. No entanto, nos filmes de diamante policristalinos, a zona de depleção e o volume do semiconductor não podem ser vistos como duas zonas homogéneas, devido à sua natureza intrinsecamente policristalina. Quer na zona de depleção quer no volume podem ser distinguidas duas zonas distintas, correspondentes à fronteira e ao grão.

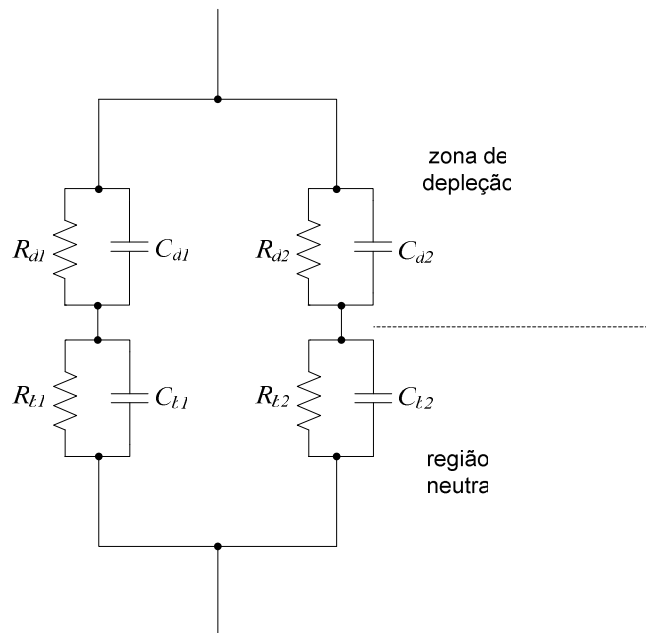


Figura 4.32 – Circuito equivalente usado na análise das propriedades AC de uma união Schottky num material policristalino, considerando o grão e a fronteira como dois canais independentes.

Um circuito equivalente possível está representado na Figura 4.32. O filme é visto como um paralelo de circuitos, representando a fronteira e o grão do semiconductor. Cada um destes circuitos é composto por uma zona de depleção em série com uma zona neutra. Os elementos  $R_{d1}$  e  $C_{d1}$  representam a zona de depleção no grão, e os elementos  $R_{t1}$  e  $C_{t1}$  a região neutra, também no grão. Do mesmo modo,  $R_{d2}$  e  $C_{d2}$  e  $R_{t2}$  e  $C_{t2}$  representam a zona de depleção e a região neutra na fronteira do grão.

A admitância total do sistema será novamente  $Y_T = G_T + j \cdot \omega \cdot C_T$ . Os valores de  $C_T$  e  $G_T$  são dados por <sup>[17]</sup>:

$$C_T = \frac{R_{1d}^2 \cdot C_{1d} + R_{1b}^2 \cdot C_{1b} + \omega^2 \cdot R_{1d}^2 \cdot R_{1b}^2 \cdot C_{1d} \cdot C_{1b} \cdot (C_{1d} + C_{1b})}{(R_{1d} + R_{1b})^2 + \omega^2 \cdot R_{1d}^2 \cdot R_{1b}^2 \cdot (C_{1d} + C_{1b})^2} + \frac{R_{2d}^2 \cdot C_{2d} + R_{2b}^2 \cdot C_{2b} + \omega^2 \cdot R_{2d}^2 \cdot R_{2b}^2 \cdot C_{2d} \cdot C_{2b} \cdot (C_{2d} + C_{2b})}{(R_{2d} + R_{2b})^2 + \omega^2 \cdot R_{2d}^2 \cdot R_{2b}^2 \cdot (C_{2d} + C_{2b})^2} \quad (4.113)$$

$$G_T = \frac{R_{1d} + R_{1b} + \omega^2 \cdot R_{1d} \cdot R_{1b} \cdot (R_{1d} \cdot C_{1d}^2 + R_{1b} \cdot C_{1b}^2)}{(R_{1d} + R_{1b})^2 + \omega^2 \cdot R_{1d}^2 \cdot R_{1b}^2 \cdot (C_{1d} + C_{1b})^2} + \frac{R_{2d} + R_{2b} + \omega^2 \cdot R_{2d} \cdot R_{2b} \cdot (R_{2d} \cdot C_{2d}^2 + R_{2b} \cdot C_{2b}^2)}{(R_{2d} + R_{2b})^2 + \omega^2 \cdot R_{2d}^2 \cdot R_{2b}^2 \cdot (C_{2d} + C_{2b})^2} \quad (4.114)$$

Neste circuito, considera-se que a corrente flui independentemente por "canais" correspondentes ao grão e à fronteira do grão. Esta situação não será muito realista, pois não há nenhuma imposição quanto ao potencial no final de cada uma das zonas de depleção, permitindo que a queda de potencial através da zona de depleção do grão seja muito diferente da queda de potencial na zona de depleção da fronteira.

Uma alternativa será impor o mesmo potencial ao ponto correspondente ao final de ambas as zonas de depleção - Figura 4.33, página seguinte.

Atendendo a que, neste circuito,  $R_{d1}$ ,  $C_{d1}$ ,  $R_{d2}$  e  $C_{d2}$  estão em paralelo (o mesmo acontecendo com  $R_{b1}$ ,  $C_{b1}$ ,  $R_{b2}$  e  $C_{b2}$ ) o circuito é equivalente a dois circuitos RC paralelo em série, como o que está representado na Figura 4.31. A parte real e imaginária da impedância são dadas novamente pelas equações (4.108) e (4.109) (página 93), onde:

$$R_d = \frac{R_{d1} \cdot R_{d2}}{R_{d1} + R_{d2}} \quad (4.115)$$

$$R_b = \frac{R_{b1} \cdot R_{b2}}{R_{b1} + R_{b2}} \quad (4.116)$$

$$C_d = C_{d1} + C_{d2} \quad (4.117)$$

$$C_b = C_{b1} + C_{b2} \quad (4.118)$$

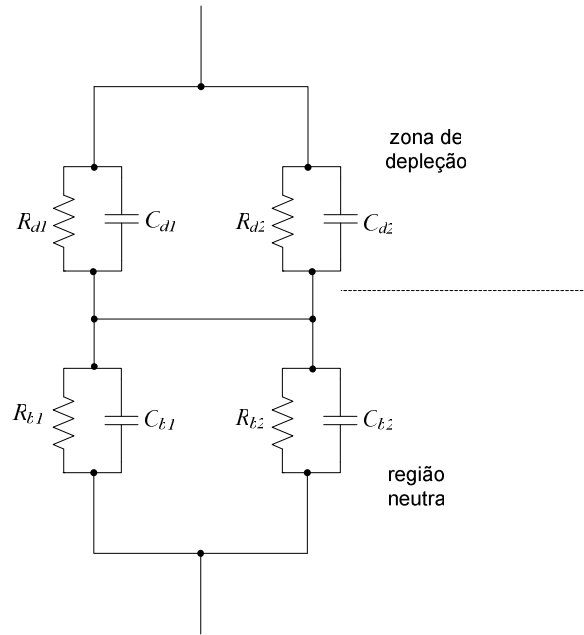


Figura 4.33 – Circuito equivalente usado na análise das propriedades AC de uma união Schottky num material policristalino, discriminando a influência do grão e da fronteira do grão.

Este modelo tem, contudo, a desvantagem de implicar que o potencial no final da zona de depleção do grão e da fronteira sejam iguais, não permitindo a flutuação do comprimento da zona de depleção através do material. Parece, ainda assim, descrever uma situação mais realista do que o anterior modelo.

#### 4.4 Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)

Nas medidas DLTS, é medida a variação da capacidade com o tempo, após uma mudança súbita na polarização, resultante do processo de relaxação para o equilíbrio térmico dos estados profundos, em resposta a uma perturbação no campo eléctrico. A Figura 4.34 ajuda a clarificar o que acontece com a capacidade da zona de depleção numa união Schottky, após uma alteração na polarização. A relação entre a capacidade por unidade de área e a largura da zona de depleção é dada por:

$$C_d = \frac{\epsilon_s}{W_d} \quad (4.119)$$



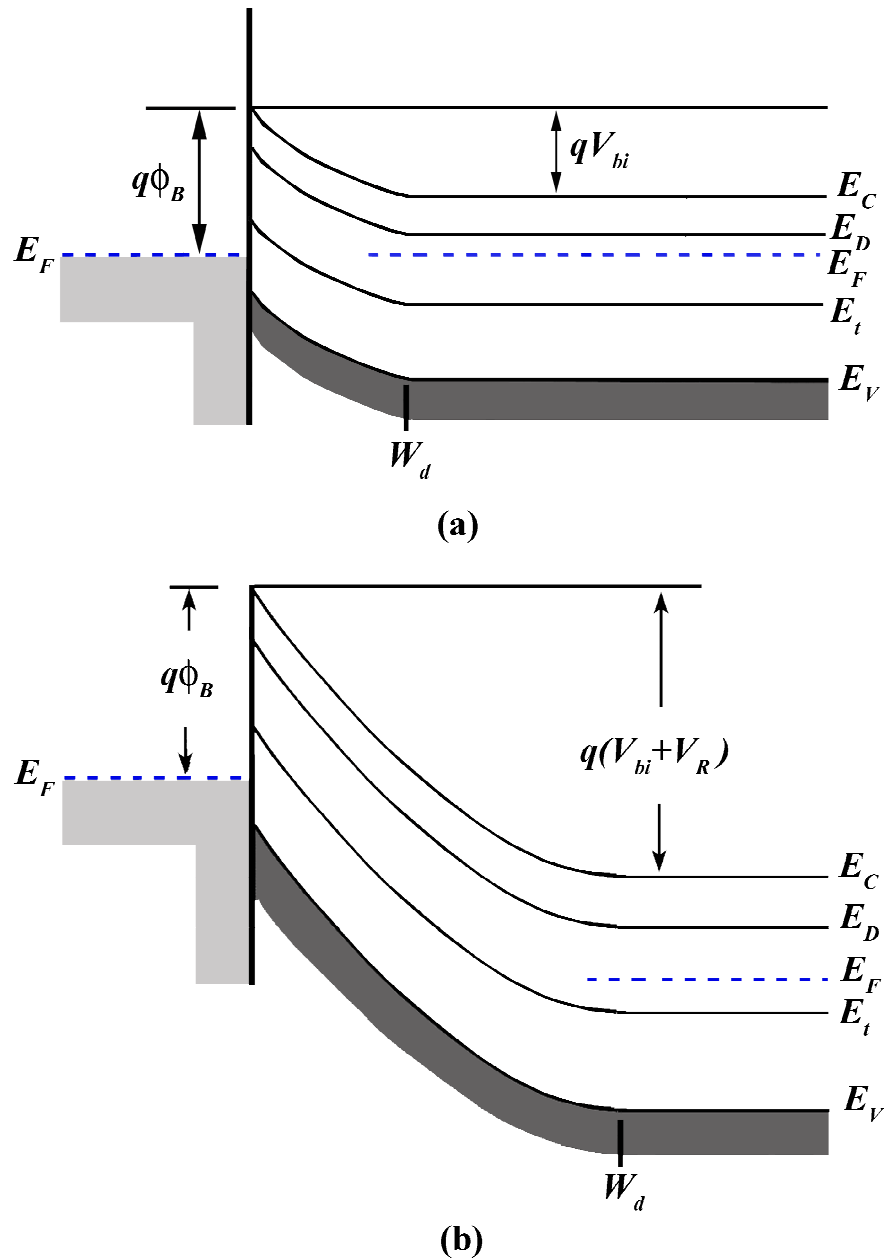


Figura 4.34 – Diagrama de níveis de energia num semiconductor tipo  $n$ , com um nível superficial  $E_D$  e um nível profundo  $E_t$ , (a) sem tensão aplicada e (b) em polarização inversa.

Se, por algum motivo, a largura da zona de depleção aumentar, a capacidade diminuirá. Suponhamos que a junção se encontra em equilíbrio térmico, na ausência de tensão aplicada (Figura 4.34a). Nesta situação, todos os portadores distribuídos pelos vários níveis de energia, inclusive os níveis profundos, estão em equilíbrio térmico, o que corresponde a uma dada largura e capacidade da zona de depleção.

A largura da zona de depleção,  $W_d$ , é calculada a partir da integração da equação de Poisson (secção 4.1.2, página 48). A densidade de carga espacial dentro da zona de depleção não é uniforme, pois existe uma região, próxima da interface, onde o nível

profundo está acima do nível de Fermi, o que corresponde a uma carga espacial superior.

Quando a tensão é subitamente alterada para um regime de polarização inversa, o equilíbrio é alterado. A queda de tensão através da interface aumenta, o que altera quer a largura quer a capacidade da zona de depleção. A aplicação da tensão inversa  $V_R$  tem várias consequências <sup>[11]</sup>:

- i) os portadores livres (electrões na banda de condução), ao sofrerem a influência do campo eléctrico, afastam-se da zona da interface, aumentando a densidade de carga espacial;
- ii) a largura da zona de depleção aumenta, o que por sua vez implica uma diminuição do valor da capacidade;
- iii) o nível profundo, com um tempo de resposta superior, permanece num estado de não-equilíbrio na zona da interface; os electrões capturados neste nível são lentamente libertados para a banda de condução, com uma constante de tempo  $\tau$ , sendo imediatamente arrastados por acção do campo eléctrico; o aumento da densidade de carga espacial correspondente provoca a diminuição da largura da zona de depleção, com o conseqüente aumento da capacidade.

Assim, após a aplicação de um degrau de tensão em polarização inversa, a capacidade diminui instantaneamente, aumentando depois para um novo valor de equilíbrio com uma constante de tempo  $\tau$  - Figura 4.35, segundo a expressão <sup>[11]</sup>:

$$C_d(t) = C_0 + \Delta C \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (4.120)$$

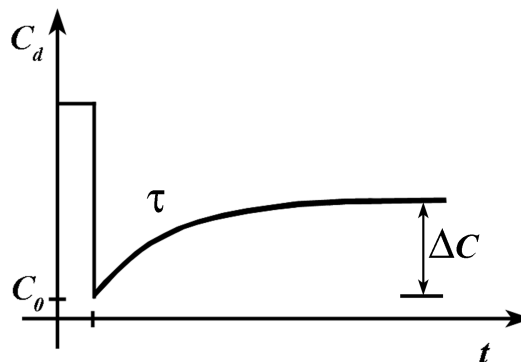


Figura 4.35 – Transitório na capacidade da junção, resultante da aplicação de um degrau de tensão em polarização inversa, em presença de um nível profundo que captura portadores maioritários.

Medindo a resposta em capacidade a um degrau de tensão a várias temperaturas, a energia de activação do estado profundo pode ser calculada a partir da equação (4.29), página 63, sabendo que a constante de tempo é o inverso da taxa de emissão a partir do estado,  $e_n = 1/\tau$ .

Os portadores minoritários capturados em estados profundos também respondem a alterações da polarização. No entanto, um estado que captura portadores minoritários liberta-os mais depressa para a banda minoritária. Por exemplo, uma armadilha de lacunas irá mais facilmente libertá-las para a banda de valência. O raciocínio feito anteriormente pode ser repetido, desde que seja feito em relação ao nível de quasi-Fermi minoritário,  $E_{Fp}$ , e não o nível de quasi-Fermi maioritário,  $E_{Fn}$ . Assim, quando a tensão é subitamente alterada para polarização inversa, temos:

- i) os portadores livres (electrões na banda de condução) são arrastados para fora da zona interfacial, aumentando novamente a densidade de carga espacial;
- ii) a largura da zona de depleção aumenta, e a capacidade diminui;
- iii) para o equilíbrio ser restabelecido na vizinhança da interface, os portadores (lacunas) são emitidos lentamente a partir do estado profundo para a banda de valência, com uma constante de tempo  $\tau$ , e são imediatamente arrastados pelo campo eléctrico, mas agora para a zona da interface; neste caso, como a densidade de carga espacial diminui, a largura da zona de depleção aumenta, o que provoca a diminuição da capacidade da junção.

Neste caso, após a aplicação de um degrau de tensão em polarização inversa, a capacidade diminui instantaneamente, continuando a diminuir para um novo valor, com uma constante de tempo  $\tau$  - Figura 4.36. A energia de activação do estado pode ser determinada a partir da análise do transitório com a temperatura.

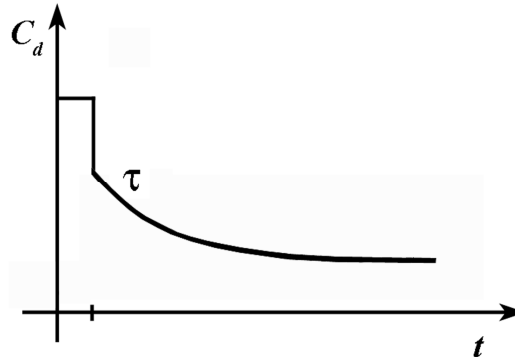


Figura 4.36 – Transitório na capacidade da junção, resultante da aplicação de um degrau de tensão em polarização inversa, em presença de um nível profundo que captura portadores minoritários.

Nas medidas de DLTS, aplica-se uma tensão  $V_E$  ao dispositivo, para esvaziar o estado, e deixa-se que este atinja o equilíbrio térmico. Durante um curto período de tempo, o dispositivo é exposto a uma tensão  $V_F$ , e o estado captura os portadores. Quando a tensão é comutada novamente para o valor inicial  $V_E$ , observa-se um transitório no valor da capacidade da junção. A partir deste transitório, é medido o valor da capacidade em dois instantes de tempo distintos,  $t_1$  e  $t_2$ . O sinal DLTS mais não é do que a diferença da capacidade nestes dois instantes de tempo, em função da temperatura:

$$C_d(t) = C(t_1) - C(t_2) \quad (4.121)$$

Substituindo nesta última equação o valor da capacidade pela equação (4.120), chegamos a:

$$C_d(t) = \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right) \quad (4.122)$$

O sinal DLTS apresenta um máximo quando o tempo de relaxação  $\tau$  atinge o valor  $\tau_{\max}$ , que é obtido através da diferenciação do sinal  $C_d(t)$  em ordem a  $\tau$ :

$$\tau_{\max} = \frac{(t_2 - t_1)}{\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right)} \quad (4.123)$$

A dependência de  $\tau$  com a temperatura é:

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot T^{-2} \cdot \exp\left(\frac{q \cdot E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.124)$$

A temperatura à qual ocorre o máximo do sinal de DLTS não revela directamente a energia de activação do estado, a não ser que o próprio valor de  $\tau_0$  seja conhecido. Assim, são feitas pelo menos duas medições com diferentes janelas temporais  $(t_1, t_2)$ , e a partir dos pares de valores  $(T_{\max}, \tau_{\max})$  é possível obter a energia de activação do estado,  $E_A$ .

A partir das medidas de DLTS é possível medir a densidade e localização dos defeitos (*trapping centers*), a sua energia de activação e a sua secção de captura transversal. No entanto, esta técnica é por vezes de difícil utilização no estudo de semicondutores de *gap* elevado, como é o caso do diamante. Nestes, é costume o recurso a uma técnica conceptualmente semelhante, a *charge-based* DLTS<sup>[12]</sup> (Q-DLTS). Ao contrário da DLTS, na Q-DLTS monitoriza-se a variação da carga capturada em resposta a um degrau de tensão.

O sinal Q-DLTS pode ser representado como:

$$Q(t) = \Delta Q = Q(t_1) - Q(t_2) \quad (4.125)$$

onde  $t_1$  e  $t_2$  são instantes de tempo após o degrau. A carga  $\Delta Q$  que flui através do circuito durante o intervalo de tempo  $\Delta(t) = t_1 - t_2$  é medida em função da variação da

tensão do degrau, temperatura e janela de amostragem  $\tau_m = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}$ . O sinal de

saída é medido aos terminais de um circuito integrador<sup>[41]</sup>. Se assumirmos que a emissão de carga a partir dos centros de captura varia exponencialmente com o tempo e que a constante de tempo do circuito de carga é bastante menor do que a constante de tempo de emissão do nível, o sinal à saída representa a emissão de carga capturada  $Q(t) = Q_0 \cdot [1 - \exp(-e_n \cdot t)]$ , enquanto que o valor do sinal Q-DLTS é dado por:

$$\Delta Q = Q_0 \cdot [\exp(-e_n \cdot t_1) - \exp(-e_n \cdot t_2)] \quad (4.126)$$

com  $Q_0 = \int_0^{+\infty} Q_0(t) \cdot dt$ . A taxa de emissão a partir do nível é dada pela equação (4.29),

página 63. Os dados experimentais obtidos com a variação da janela de amostragem  $\tau_m$  e com a escolha apropriada dos instantes de tempo  $t_1$  e  $t_2$  permitem a determinação da taxa de emissão e a densidade dos centros de captura<sup>[12]</sup>. Por outro lado, a energia de activação e a secção de captura transversal do estado podem ser determinadas através do gráfico de Arrhenius da equação (4.29), escrita na forma:

$$\ln\left(\frac{e_n}{\Gamma_n \cdot T^2}\right) = \ln(\sigma) - \frac{q \cdot E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.127)$$

#### 4.5 Thermally Stimulated Currents (TSC)

Outra técnica experimental usada para o estudo dos estados profundos de energia são as correntes estimuladas termicamente (*Thermally Stimulated Currents* – TSC). A ideia subjacente é a monitorização da corrente necessária para o restabelecimento do equilíbrio térmico do sistema<sup>[11]</sup>.

A amostra, inicialmente à temperatura ambiente, é polarizada directa ou inversamente. Conforme a polarização seja directa ou inversa, a zona interfacial é povoada com portadores maioritários ou minoritários, respectivamente, e os estados de energia correspondentes são ocupados. A amostra é então arrefecida, e a tensão de polarização é removida. A temperaturas muito baixas, os portadores estão “congelados” nos estados. Quando a amostra é aquecida lentamente, a taxa de emissão de cargas aumenta. As cargas são rapidamente aceleradas para fora da zona de depleção, dando origem a uma corrente extremamente baixa, mas detectável, a TSC. Este mecanismo continua até que todos os estados tenham libertado os portadores capturados.

Suponhamos que os portadores estão a ser emitidos do estado a uma taxa  $e_n$ . Como a zona de depleção está isenta de portadores, não ocorre captura e o número de estados ocupados,  $n_t$ , varia com o tempo de acordo com:

$$\frac{dn_t}{dt} = -e_n \cdot n_t \quad (4.128)$$

Se assumirmos que todos os portadores são imediatamente acelerados para fora da zona de depleção sem se recombinarem, a densidade de corrente será:

$$J = e_n \cdot n_t \quad (4.129)$$

Quando a evolução da corrente com a temperatura é monitorizada, é possível determinar a temperatura à qual ocorre o máximo de corrente. A esta temperatura, temos  $dJ/dT = 0$ . Por definição, a derivada da densidade de corrente em ordem à temperatura é dada por:

$$\frac{dJ}{dT} = e_n \cdot \frac{dn_t}{dT} + n_t \cdot \frac{de_n}{dT} \quad (4.130)$$

A derivada da densidade de estados ocupados em ordem à temperatura pode, por seu lado, ser escrita como:

$$\frac{dn_t}{dT} = \frac{dn_t}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = -\frac{e_n \cdot n_t}{\beta} \quad (4.131)$$

onde  $\beta = dt/dT$  é o inverso da taxa de aquecimento. Substituindo na equação (4.130) e igualando a zero para determinar o máximo da função, temos:

$$n_t \cdot \left( \frac{de_n}{dT} - \frac{e_n^2}{\beta} \right) = 0 \quad (4.132)$$

A solução trivial desta última equação,  $n_t = 0$ , corresponde ao final da rampa de aquecimento, onde o equilíbrio térmico é restabelecido. A outra solução ocorre a uma temperatura  $T_m$ , que é obtida através da substituição da equação (4.29), página 63, (taxa de emissão), o que resulta em:

$$\frac{\sigma \cdot \Gamma \cdot T_m^4}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot E_A}{k_B \cdot T_m}\right) = 2 \cdot T_m + \frac{q \cdot E_A}{k_B} \quad (4.133)$$

No caso de estados profundos, temos  $\frac{k_B \cdot T_m}{q} \ll E_A$  e a equação (4.133) passa a:

$$\ln\left(\frac{T_m^4}{\beta}\right) = \frac{q \cdot E_A}{k_B \cdot T_m} + \ln\left(\frac{q \cdot E_A}{\sigma \cdot \Gamma \cdot k_B}\right) \quad (4.134)$$

A energia de activação do estado,  $E_A$ , pode ser determinada a partir de um conjunto de varrimentos de temperatura com diferentes rampas de aquecimento  $1/\beta$ , em que é determinada a temperatura correspondente ao máximo da corrente.

A energia de activação pode ser determinada directamente a partir de um único varrimento TSC. Um pico TSC obedece à equação [42]:

$$I = \frac{A \cdot \exp(-\Theta)}{[1 + B \cdot \exp(-\Theta) \cdot \Theta^{-2}]^2} \quad (4.135)$$

onde  $A$  e  $B$  são parâmetros dependentes dos portadores, do estado e da rampa de aquecimento  $1/\beta$ , e  $\Theta = \frac{q \cdot E_A}{k_B \cdot T}$ . O parâmetro  $A$  é independente da rampa de aquecimento, enquanto  $B = 1/\beta$ . A interdependência dos parâmetros, contudo, dificulta bastante o ajuste dos dados experimentais.

Em qualquer das abordagens, a integração da corrente com o tempo é reveladora do número de defeitos que estão a libertar os portadores capturados; estes dados, por seu lado, podem ser relacionados com a densidade de defeitos, se forem conhecidas a largura da zona de depleção  $W_d$  e a área do eléctrodo,  $A_d$ :

$$N_D = \left(\frac{1}{q \cdot W_d \cdot A_d}\right) \cdot \int I \cdot dt \quad (4.136)$$

## 4.6 Curvas I-V sob iluminação

Os modelos descritos até aqui traduzem a resposta de um material semiconductor à aplicação de um campo eléctrico externo. Este acelera os portadores existentes, dando origem ao aparecimento de uma corrente, ou podendo mesmo ser responsável pela criação de pares electrão-lacuna em excesso, com o surgimento de fenómenos de avalanche, destrutiva ou não (secções anteriores).

A excitação óptica pode também provocar o aparecimento de pares de electrões e lacunas em excesso, com o correspondente aumento da condutividade da amostra, desde que a energia dos fotões incidentes,  $E = h \cdot \nu$ , (com  $h$  a constante de Planck e  $\nu$

a frequência da radiação) seja superior à banda proibida de energias do semiconductor ou seja suficiente para promover a passagem de portadores para a banda de condução através de estados dentro da banda.

Na ausência de um campo eléctrico aplicado e no escuro, o equilíbrio dinâmico da corrente num contacto Schottky é devido ao equilíbrio entre a difusão e o *drift* dos portadores. A existência de um gradiente não-nulo de impurezas provoca a difusão de portadores de um para o outro lados da junção, deixando atrás iões carregados, que criam um campo eléctrico responsável pela aceleração dos portadores no sentido contrário à sua difusão. Estes fluxos de corrente, de *drift* e de difusão, são iguais em valor absoluto, anulando-se macroscopicamente, pelo que a corrente total através da junção é nula. A iluminação do semiconductor altera esse equilíbrio. Desde que a radiação seja suficientemente energética, são criados pares de portadores. O campo eléctrico existente na zona de depleção vai acelerar ambos os tipos de portadores, criando um "excesso" de corrente de *drift* relativamente à corrente de difusão. Assim, aparece uma corrente não nula na ausência de campo eléctrico aplicado, chamada corrente de curto-circuito -  $I_{CC}$  - Figura 4.37. Por outro lado, a condição de corrente nula ocorre a um potencial diferente de zero (chamado potencial de circuito aberto -  $V_{CA}$ ), que é o potencial necessário para anular a fotocorrente devida à geração de portadores. Como esta corrente é devida aos portadores minoritários, este potencial corresponde ao que foi necessário criar para ultrapassar a barreira de potencial e restabelecer o equilíbrio. Assim,  $V_{CA}$  é uma medida indirecta da altura da barreira na junção.

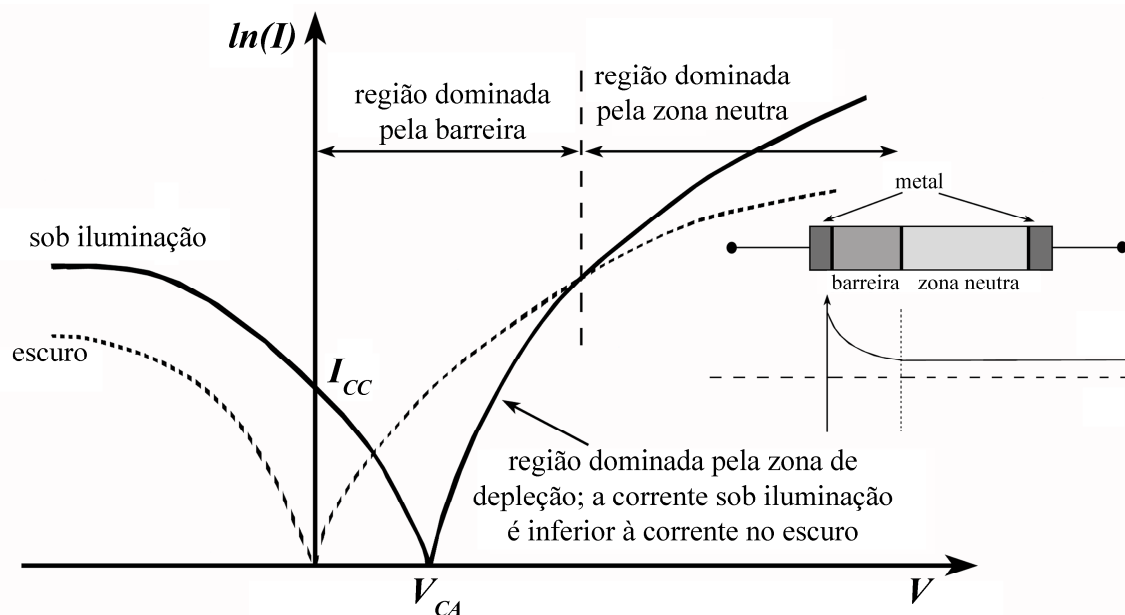


Figura 4.37 – Comportamento genérico de um contacto Schottky na presença (—) e na ausência de iluminação (--).

Quando o campo eléctrico aplicado é suficientemente elevado para vencer a barreira, o transporte de carga é dominado pela zona neutra. Novamente deve ser visível a influência da criação de pares de portadores por excitação óptica. Em teoria, a corren-



te sob iluminação deverá ser superior à corrente medida na ausência de iluminação, verificando-se assim o cruzamento das curvas  $I$ - $V$  medidas nas diferentes condições - Figura 4.37. No entanto, antes do cruzamento, a corrente medida é inferior sob iluminação, pois nesta zona ainda se verifica a influência da barreira.

### 4.6.1 Fotodíodos

A conversão de energia radiante em energia eléctrica pode ser utilizada em dispositivos electrónicos, como por exemplo os fotodíodos.

Consideremos um circuito real, em que o dispositivo e a resistência de carga estão a ser alimentados por uma fonte de corrente  $I_L$  - Figura 4.38. Na Figura 4.38b está representado o ponto de funcionamento correspondente à resistência de carga  $R_L$ .

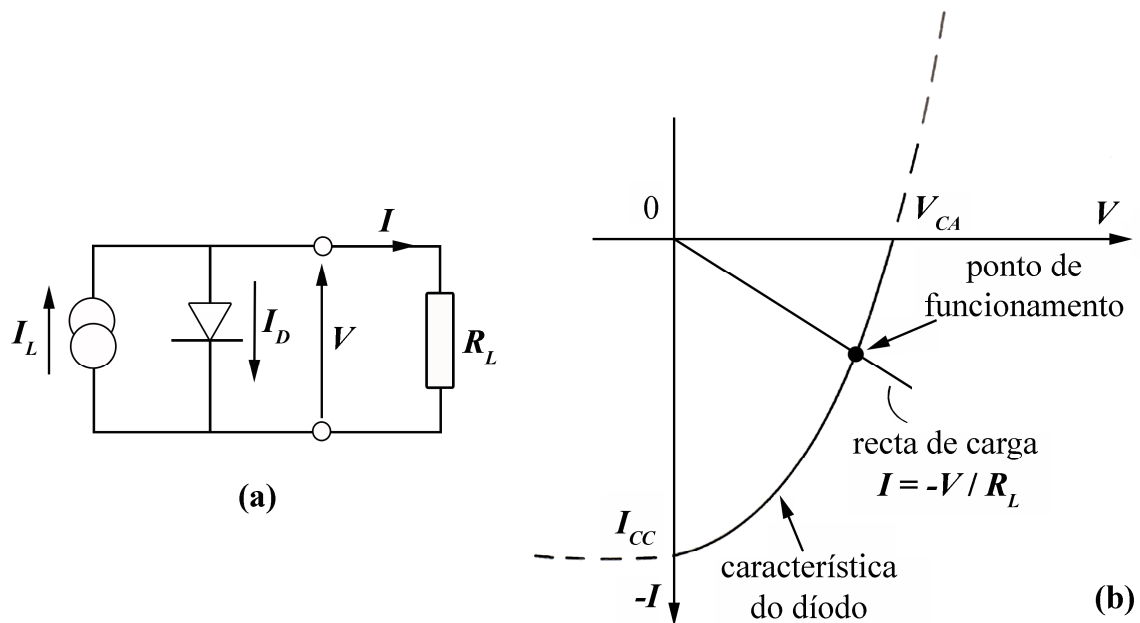


Figura 4.38 – (a) Esquema do circuito eléctrico fotodíodo e resistência de carga; (b) recta de carga e ponto de funcionamento respectivo.

O circuito pode operar numa vasta gama de tensões e correntes. Variando a resistência de carga entre zero (um curto-circuito) e infinito (um circuito aberto), é possível determinar o ponto de máxima eficiência, no chamado "joelho" da curva característica. Este ponto acontece para uma corrente  $I_m$  e uma tensão  $V_m$  tais que

$$\frac{dP}{dI} = \frac{d(V \cdot I)}{dI} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{dI} = -\frac{V}{I} \text{ - Figura 4.39, página seguinte.}$$

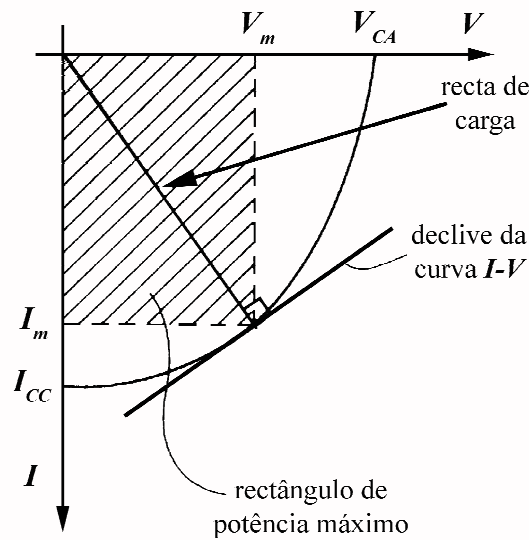


Figura 4.39 – Representação gráfica da máxima potência que é possível extrair de um fotodíodo.

É costume definir uma figura de mérito do fotodíodo (inicialmente aplicado às células solares), o *fill-factor*,  $ff$ , como:

$$ff = \frac{V_m \cdot I_m}{V_{CA} \cdot I_{CC}} \quad (4.137)$$

A eficiência do fotodíodo será função da potência da radiação incidente,  $P_s$ :

$$\eta = \frac{V_m \cdot I_m}{P_s} = \frac{V_{CA} \cdot I_{CC}}{P_s} \cdot ff \quad (4.138)$$

Para semicondutores usuais (Si, GaAs, etc.) o *fill-factor* à temperatura ambiente é da ordem dos 15 – 20 %.

## 4.7 O comportamento eléctrico dos filmes de diamante

Os filmes de diamante policristalino crescidos por MPCVD têm a face de crescimento terminada com átomos de hidrogénio, o que provoca o aparecimento de uma camada de condutividade elevada <sup>[43]</sup>. Esta camada tem propriedades semelhantes à camada que aparece nos filmes homoepitaxiais, e que tem sido amplamente utilizada para o fabrico de dispositivos.

O mecanismo de condução eléctrica ainda não está perfeitamente entendido. Grupos diferentes têm apresentado teorias de condução distintas para explicar o transporte de carga através desta camada. Ainda assim, é unanimemente aceite que o hidrogénio à superfície desempenha um papel fundamental na condução, ao criar dipólos C-H que

reagem com a atmosfera, adsorvendo certas espécies que se mantêm na superfície dos filmes por ligações Van der Waals<sup>[44]</sup>.

Originalmente, Landstrass e Ravi<sup>[45]</sup> consideraram que a condutividade superficial se deve à presença de níveis aceitadores próximos da banda de valência, e que a terminação com hidrogénio tem como consequência a passivação dos estados profundos também presentes. Por seu lado, Kawarada<sup>[46]</sup> defendeu que a terminação com hidrogénio produz espécies com hidrogénio adsorvido, cujos estados electrónicos vazios abaixo do máximo da banda de valência do diamante provocam a curvatura das bandas para cima e a acumulação de lacunas próximo da superfície. Isto foi posteriormente posto em questão por Cui *et al.*<sup>[47]</sup>, que, por espectroscopia de fotoemissão, concluíram que o nível de Fermi não pode estar menos do que 0.5 eV acima da banda de valência, e que as bandas da superfície terminada com hidrogénio estão curvadas para baixo. Finalmente, segundo Foord *et al.*<sup>[48]</sup>, a formação da camada tipo *p* é devida à transferência de electrões para aceitadores químicos numa *wetting layer*.

As medidas por efeito de Hall também têm sido usadas para caracterizar esta camada superficial. A densidade superficial de portadores ronda os  $10^{12}$ - $10^{13}$  cm<sup>-3</sup> e as mobilidades os 30-70 cm<sup>2</sup>/(V.s)<sup>[43, 49]</sup>.

O efeito das condições atmosféricas na condutividade<sup>[50]</sup> e a necessidade da exposição prévia ao ar antes da camada superficial se tornar condutora foram também referidos<sup>[48, 51]</sup>, sugerindo que outras espécies atmosféricas são adsorvidas nesta *wetting layer* e são responsáveis pela curvatura das bandas e pela acumulação de lacunas. Segundo Denisenko *et al.*<sup>[49]</sup>, a terminação da superfície dos filmes com hidrogénio promove a formação de estados superficiais próximos da superfície, mas as espécies adsorvidas podem igualmente influenciar as propriedades de transporte de carga nos filmes através da criação de dipólos superficiais.

A dependência das propriedades desta camada com a temperatura foi focada por Looi *et al.*<sup>[52]</sup>, traduzindo a baixa energia de ligação entre os átomos de carbono e hidrogénio. Segundo Foord *et al.*<sup>[53]</sup>, acima de 250 °C dá-se a disrupção das ligações carbono-hidrogénio, com substituição dos últimos por átomos de oxigénio e consequente descida acentuada da condutividade.

Por outro lado, os filmes de diamante policristalinos, dada a sua natureza intrínseca, contêm muitas ligações não-sp<sup>3</sup>, localizadas preferencialmente nas fronteiras de grão. Entre estas, incluem-se DLC, grafite, transpoliacetileno, ausências de átomos de carbono (*vacancies*) e átomos de carbono a mais (*splits*). Estas fases são reveladas, por exemplo, por espectroscopia Raman. Estes defeitos introduzem estados de energia na banda de energia proibida do diamante, e comportam-se como um "caminho" que os portadores podem seguir através do filme, alternativamente à camada superficial anteriormente referida.

Uma das técnicas mais usadas para a caracterização eléctrica dos filmes são as medidas tensão – corrente. Através do seu estudo, vários autores encontraram SCLC em diamante policristalino<sup>[54, 65]</sup>. Nalguns casos, foram extraídos os parâmetros de uma distribuição exponencial de estados profundos, com as densidades a variar entre  $1 \times 10^{15}$  eV<sup>-1</sup>.cm<sup>-3</sup><sup>[58]</sup> e  $3 \times 10^{20}$  eV<sup>-1</sup>.cm<sup>-3</sup><sup>[55]</sup>. Para campos elevados, alguns autores en-

contraram vestígios de condução Poole-Frenkel [65-67]. Conte *et al.* [65] encontraram mesmo condução Poole, devida a uma densidade muito elevada de estados introduzidos pelos defeitos localizados nas fronteiras de grão de diamante crescido por HFCVD. Para campos mais baixos, é comum o regime óhmico [65], com *hopping* [64, 66, 68]. Segundo Sugino, Muto *et al.* [66, 68], a condução óhmica acontece na camada gráfica desordenada existente entre os grãos de diamante, regime este que depende de tratamentos de aquecimento e posterior hidrogenação, ao contrário da condução Poole-Frenkel, que não é influenciada por estes tratamentos.

Tal como com outros semicondutores, a técnica de DLTS tem também sido usada por vários autores para o estudo dos níveis de energia profundos do diamante. No entanto, devido ao elevado *gap* do material, tem sido usada a técnica Q-DLTS, em que é medido o comportamento transitório da carga acumulada e não a variação da capacidade em resposta a um degrau de tensão.

Gaudin *et al.* [69] encontraram níveis superficiais e profundos em filmes policristalinos. O nível superficial, a 0.11 eV, foi detectado a temperaturas entre os 100 e os 300 K, sendo atribuído à presença de hidrogénio à superfície. Os níveis mais profundos foram detectados a temperaturas mais elevadas (entre 300 e 500 K), a 0.39, 0.65, 0.7 e 1 eV. Segundo estes autores, é possível que algum destes níveis seja devido à inclusão de hidrogénio no próprio filme, durante o crescimento. De facto, Connell *et al.* [70] identificaram a presença de hidrogénio nas fronteiras de grão de filmes policristalinos. Estudos EPR [71] (*Electron Paramagnetic Resonance*) sugerem a existência de um defeito, conhecido como H1, associado à inclusão de um átomo de hidrogénio entre dois átomos de carbono nas fronteiras de grão, permitindo o relaxamento da estrutura, com um dos átomos de carbono a partilhar dois electrões com o átomo de hidrogénio e o outro com um electrão desemparelhado. Um outro nível encontrado a 0.33 eV em filmes policristalinos depositados em silício foi atribuído a um estado na interface filme/alumínio [72]. Em filmes policristalinos dopados com boro, foram encontrados níveis a 0.02, 0.25 e 0.36 eV acima da banda de valência [73].

Polyakov *et al.* [74] estudaram também filmes de diamante nanocristalino, novamente através de Q-DLTS, encontrando um nível profundo com uma energia de activação entre 0.13 e 0.22 eV.

A mesma técnica foi usada por alguns autores em filmes de diamante HPHT. Nebel *et al.* [75] estudaram filmes dopados com boro, tendo encontrado dois níveis profundos distintos, a 0.9 e a 1.25 eV, tendo este último sido atribuído a uma *positively charged vacancy*. Muret e os co-autores [76] encontraram dois níveis profundos a 1.4 e a 1.16 eV.

Tendo em vista este cenário, e como a condução através dos filmes acontece segundo uma combinação de dois processos distintos (condução através da camada hidrogenada e/ou condução através das fronteiras de grão), foram estudados dispositivos em geometrias transversais e longitudinais, em que o transporte de carga ocorre pelas fronteiras de grão ou preferencialmente através da superfície, respectivamente.

## 4.8 Medidas Experimentais

### 4.8.1 Medidas DC

As curvas  $I$ - $V$  de cada uma das amostras foram medidas após a evaporação dos contactos e posterior montagem das amostras.

As medidas eléctricas DC foram efectuadas com um *Voltage Source Meter* Keithley 2410, com uma resolução em tensão de  $5 \mu\text{V}$  e em corrente de  $1 \text{ pA}$ . As amostras foram colocadas em vácuo num criostato de hélio de ciclo fechado, com a temperatura a variar entre 20 e 300 K, com uma precisão de 0.1 K. Foi então medida a resposta, em corrente, a uma rampa de tensão: começando na máxima tensão negativa (positiva), esperou-se um tempo pré-determinado e mediu-se a corrente correspondente, incrementando-se (decrementando-se) de seguida a tensão. O processo foi repetido até ser feito o varrimento da rampa de tensões desejadas. Para as medidas sob iluminação, foi usada uma lâmpada de xénon de 250 W na banda total.

A influência das condições atmosféricas foi estudada através do cálculo do índice de rectificação,  $IR$ , para uma dada tensão  $V$ , ao ar e em vácuo:

$$IR|_V = \frac{I|_V}{|I|_{-V}} \quad (4.139)$$

A análise das curvas  $I$ - $V$  foi feita de forma sistemática. Para tensões mais baixas, o mecanismo de transporte de carga é a emissão termiónica, podendo ser desprezado o termo correspondente à queda de tensão através da região neutra do semiconductor:

$$I = \left[ A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_{ap}}{k_B \cdot T}\right) \right] \cdot \left[ \exp\left(\frac{q \cdot V}{n_{ap} \cdot k_B \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (4.140)$$

Considerando um factor de idealidade unitário, para tensões superiores a 40 mV o factor  $-1$  contribui com menos de 10 % para o valor total da corrente, podendo pois ser desprezado. Neste caso, a equação (4.140) reduz-se a:

$$I = \left[ A^* \cdot A_d \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \phi_{ap}}{k_B \cdot T}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V}{n_{ap} \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (4.141)$$

Aplicando agora o logaritmo, chegamos à equação de uma recta:

$$\ln(I) = \ln(A^* \cdot A_d \cdot T^2) - \frac{q \cdot \phi_{ap}}{k_B \cdot T} + \frac{q}{n_{ap} \cdot k_B \cdot T} \cdot V \quad (4.142)$$

O valor da altura da barreira pode ser extraído da ordenada na origem ( $a$ ) e o factor de idealidade do declive ( $b$ ) do gráfico  $\ln(I) - V$ , para tensões aplicadas entre aproximadamente 50 mV e 1 V (zona em que a condução eléctrica é controlada pela barreira, retirada dos gráficos experimentais):

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_{ap} = \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot [\ln(A^* \cdot A_d \cdot T^2) - a] \\ n_{ap} = \frac{q}{b \cdot k_B \cdot T} \end{array} \right. \quad (4.143a)$$

Para a constante de Richardson  $A^*$  foi usado o valor teórico para o diamante,  $84 \text{ A} \cdot (\text{cm} \cdot \text{K})^{-2}$ .

Apenas um comentário relativamente aos índices usados. A análise das curvas  $\ln(I) - V$  com a temperatura permitiu identificar, em todas as amostras, a presença de uma interface com duas barreiras distintas. Assim, o factor de idealidade e a altura da barreira tiradas através do ajuste da equação (4.142) são valores aparentes, resultantes do efeito conjunto de cada uma das barreiras. Optou-se, então, por usar os índices  $ap$ , para reforçar este facto. Os valores médios da barreira  $\overline{\phi_{B0}}$  e desvio-padrão  $\sigma$  são extraídos da análise dos gráficos  $\phi_{ap} - 1/T$  - equação (4.42), página 67. Do mesmo modo, os coeficientes de variação do valor médio da barreira e do desvio-padrão com a tensão aplicada extraem-se da análise dos gráficos  $1/n_{ap} - 1/T$  - equação (4.43), página 67.

Para tensões mais elevadas, foram extraídas as energias de activação e foi estudado o transporte na região neutra do semiconductor.

As energias de activação dos portadores foram tiradas da variação da corrente com a temperatura, a partir da equação (4.49), página 68. A temperaturas mais elevadas, a energia extraída corresponde ao processo de ionização térmica dos portadores. A energia de activação a temperaturas mais baixas corresponde a processos de condução por *hopping* ou por efeito de túnel. Não foi possível precisar qual dos mecanismos é o dominante, pois o ruído as baixas temperaturas impediu o estudo a variação da condutividade nessa região.

O tipo de transporte na região neutra foi estudado a partir da variação do declive do gráfico  $\ln(I)$  vs.  $\ln(V)$ , dado pela equação (4.47), página 68. A densidade de estados profundos na proximidade do nível de Fermi foi determinada, através do método de der Bower, descrito na secção 4.2.9.4, página 73.

Em polarização inversa, foi estudada a variação da corrente de fugas com o campo eléctrico aplicado, verificando-se qual o efeito dominante neste regime.

Nas amostras com contactos óhmicos apenas, a ausência de SCLC permitiu estudar a variação da condutividade com o campo e com a temperatura.

A qualidade dos contactos permitiu fazer uma primeira triagem e separação das amostras. Quando o vácuo não foi suficiente na fase de deposição dos contactos, a camada interfacial de impurezas presente entre o filme e o metal provocou uma degradação visível das características eléctricas das amostras, revelando a influência de estados bastante lentos. Como os contactos foram evaporados em várias geometrias, foi feita a comparação dos mecanismos de transporte de carga através ou na superfície dos filmes.

#### 4.8.2 Medidas AC, DLTS e TSC

As medidas AC, DLTS e TSC foram feitas no Grupo de Optoelectrónica da Universidade do Algarve. Foi usado um RLC Meter Fluke PM306 com uma resolução de 0.1 pF numa gama de frequências entre 50 até 1 MHz. Ainda assim, problemas de ruído limitaram a frequência mais baixa a 300 Hz.

Quando o ruído não foi um factor limitativo, foram medidas as frequências de relaxação da capacidade e do correspondente pico da *loss tangent*.

As medidas da variação da capacidade com a tensão aplicada permitiram determinar a densidade de portadores no limite da zona de depleção em função da tensão aplicada, a partir da equação (4.87b), página 82. A presença de estados interfaciais foi também estimada a partir das medidas com a tensão. As medidas de espectroscopia de admitância permitiram verificar a forte dispersão associada às curvas de relaxação. Por seu lado, as medidas de DLTS comprovaram a existência de mais do que um nível profundo de energia, enquanto que a técnica TSC revelou uma distribuição relativamente contínua de estados. Através dos dados de capacidade vs. tensão foi possível determinar a densidade dos vários estados de defeitos envolvidos na condução.

## 4.9 Bibliografia

- [1] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices – basic principles*, 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw-Hill (2003)
- [2] W. Schottky, E. Spenka, **Wiss. Veröff. Siemens – Werken** 18 (1939) pp. 225
- [3] H.A. Bethe, *Theory of the boundary layer of crystal rectifiers*, Mass. Inst. Technol. Radiat. Lab. Rep. 43-12, November (1942)
- [4] C.R. Crowell, S.M. Sze, *Current transport in metal-semiconductor barriers*, **Sol.-State Electron.** 9 (1966) 1035-1048
- [5] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-InterScience, New York (1969)
- [6] S.M. Sze, C.R. Crowell, D. Kahng, *Photoelectric determination of the image force dielectric constant for hot electrons in Schottky barriers*, **J. Appl. Phys.** 35 (1964) 2534-2536
- [7] A. Vescan, W. Ebert, T. Borst, E. Kohn, *I/V characteristics of epitaxial Schottky Au barrier diode on p<sup>+</sup> diamond substrate*, **Diam. Rel. Mat.** 4 (1995) 661-665
- [8] J.G. Simmons, *Poole-Frenkel effect and Schottky effect in metal-insulator-metal systems*, **Phys. Rev.** 155 (1967) 657-660
- [9] Kao, Hwang, *Electrical transport in solids with particular reference to organic semiconductors*, Oxford Pergamon, Oxford, UK (1981)
- [10] J.M. Andrews, M.P. Lepselter, *Reverse current-voltage characteristics of metal-silicide Schottky diodes*, **Sol.-St. Elect.** 13 (1970) 1011-1023
- [11] P. Stallinga, *Theory of electrical characterization of (organic) semiconductors* (2001), Grupo de Optoelectrónica, Universidade do Algarve, Portugal
- [12] V.I. Polyakov, N.M. Rossukanyi, A.I. Rukovishnikov, S.M. Pimenov, A.V. Karabutov, V.I. Konov, *Effects of post-growth treatment and coating with ultrathin metal layers on the band bending and field electron emission of diamond films*, **J. Appl. Phys.** 84 (1998) 2882-2889
- [13] J.H. Werner, H.H. Güttler, *Transport properties of inhomogeneous Schottky contacts*, **Physica Scripta** T39 (1991) 258-264
- [14] H.H. Güttler, J.H. Werner, *Influence of barrier inhomogeneities on noise at Schottky contacts*, **Appl. Phys. Lett.** 56 (1990) 1113-1115
- [15] S. Chand, J. Kumar, *On the existence of a distribution of barrier heights in Pd<sub>2</sub>Si/Si Schottky diodes*, **J. Appl. Phys.** 80 (1996) 288-294
- [16] S. Chand, J. Kumar, *Evidence for the double distribution of barrier heights in Pd<sub>2</sub>Si/Si Schottky diodes from I-V-T measurements*, **Semicond. Sci. Techn.** 11 (1996) 1203-1208
- [17] A.M. Rodrigues, *Propriedades Eléctricas de Filmes de Diamante Policristalino*, Tese de Doutoramento (2002), Departamento de Física, Universidade do Algarve, Faro, Portugal
- [18] N.F. Mott, R.W. Gurney, *Electronic processes in crystals*, New York: Oxford Univ. Press (1940)
- [19] W. Brütting, S. Berleb, A.G. Mückl, *Space-charge limited conduction with a field and temperature dependent mobility in Alq light-emitting diodes*, **Synth. Met.** 122 (2001) 99-104
- [20] P.N. Murgatroyd, *Theory of space-charge limited current enhanced by Frenkel effect*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 3 (1970) 151-156
- [21] T.P. Juan, S. Chen, J.Y. Lee, *Temperature dependence of the current conduction mechanisms in ferroelectric Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> thin films*, **J. Appl. Phys.** 95 (2004) 3120-3125



- [22] R.A.M. Hikmet, D.V. Talapin, H. Welle, *Study of conduction mechanism and electroluminescence in CdSe/ZnS quantum dot composites*, **J. Appl. Phys.** 93 (2003) 3509-3514
- [23] Z. Shen, U. Kortshagen, S.A. Campbell, *Electrical characterization of amorphous silicon nanoparticles*, **J. Appl. Phys.** 96 (2004) 2204-2209
- [24] W. den Boer, *Determination of midgap density of states in a-Si:H using space-charge-limited current measurements*, **J. Physique** (Paris) 42-C4 (1981) 451-454
- [25] S. Nešpurek, J. Sworakowski, *Use of space-charge-limited current measurements to determine the properties of energetic distributions of bulk traps*, **J. Appl. Phys.** 51 (1980) 2098-2102
- [26] R.L. Weisfield, *Space-charge-limited currents: Refinements in analysis and applications to a-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>:H alloys*, **J. Appl. Phys.** 54 (1983) 6401-6416
- [27] O. Zmeskal, F. Schauer, S. Nešpurek, *The bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited currents (TMSCLC) in the steady state*, **J. Phys. C: Solid State Phys.** 18 (1985) 1873-1884
- [28] K. Shimakawa, Y. Katsuma, *Extended step-by-step analysis in space-charge-limited current: application to hydrogenated amorphous silicon*, **J. Appl. Phys.** 60 (1986) 1417-1421
- [29] A. Bozhko, M. Shupegin, T. Takagi, *Space-charge limited current in hydrogenated amorphous carbon films containing silicon and oxygen*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 1753-1759
- [30] J. Frenkel, *On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors*, **Phys. Rev.** 54 (1938) 647-648
- [31] G. Conte, M.C. Rossi, S. Salvatori, F. Fabbri, S. Loreti, P. Ascarelli, E. Cappelli, D. Trucchi, *Grain boundary transport in x-ray irradiated polycrystalline diamond*, **J. Appl. Phys.** 93 (2003) 6078-6083
- [32] F.A. Padovani, R. Stratton, *Field and thermionic field emission in Schottky barriers*, **Sol.-State Electron.** 9 (1966) 695-707
- [33] S.M. Sze, *Current transport and maximum dielectric strength of silicon nitride films*, **J. Appl. Phys.** 38 (1967) 2951-2956
- [34] B. Massarani, J.C. Bourgoin, R.M. Chrenko, *Hopping conduction in semiconducting diamond*, **Phys. Rev. B** 17 (1978) 1758-1769
- [35] L. Pereira, *Propriedades optoelectrónicas de diamante crescido a partir da fase gasosa*, Tese de Doutorado (2000), Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, pp. 104
- [36] I.G. Gibb, A.R. Long, **Philos. Mag. B** 49 (1984) 565
- [37] S.J. Fonash, *A reevaluation of the meaning of capacitance plots for Schottky-barrier-type diodes*, **J. Appl. Phys.** 54 (1982) 1966-1975
- [38] H.L. Gomes, *Fabrication and Characterization of Electronic Devices Based on Poly (3-methylthiophene)*, Tese de Doutorado (1993), Universidade de Wales, Bangor, United Kingdom
- [39] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Directors Press, London (1983)
- [40] J. Kanick, *Handbook of conducting polymers*, Ed. T.A. Skotheim, Marcel Dekker, New York – USA (1986)
- [41] B.M. Arora, S. Chakravarty, S. Subramanian, V.I. Polyakov, M.G. Ermakov, O.N. Ermakova, P.I. Perov, *Deep-level transient spectroscopy of Sn donors in Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As*, **J. Appl. Phys.** 73 (1993) 1802-1806
- [42] S. Karg, J. Steiger, and H. von Seggern, *Determination of trap energies in Alq<sub>3</sub> and TPD*, **Synth. Met.** 111-112 (2000) 277-280

- [43] H.J. Looi, R.B. Jackman, J.S. Foord, *High carrier mobility in polycrystalline thin-film diamond*, **Appl. Phys. Lett.** 72 (1998) 353-355
- [44] I. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Dementjev, O. Loginova, *Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 845-850
- [45] M.I. Landstrass, K.V. Ravi, *Hydrogen passivation of electrically active defects in diamond*, **Appl. Phys. Lett.** 55 (1989) 1391-1393
- [46] H. Kawarada, *Hydrogen terminated surfaces and interfaces*, **Surf. Sci. Rep.** 26 (1996) 205-259
- [47] J.B. Cui, J. Ristein, L. Ley, *Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface*, **Phys. Rev. Lett.** 81 (1998) 429-432
- [48] J.S. Foord, C.H. Lau, M. Hiramatsu, R.B. Jackman, C.E. Nebel, P. Bergonzo, *Influence of the environment of the surface conductivity of chemical vapor deposition diamond*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 856-860
- [49] A. Denisenko, A. Aleksov, A. Pribil, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, *Hypothesis on the conductivity mechanism in hydrogen terminated diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 9 (2000) 1138-1142
- [50] R.S. Gi, K. Tashiro, S. Tanaka, T. Fujisawa, H. Kimura, T. Kurosu, M. Iida, *Hall effect measurements of surface conductive layer on undoped diamond films in NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> atmospheres*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 38 (1999) 3492-3496
- [51] F. Maier, M. Reidel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, *Origin of Surface Conductivity in Diamond*, **Phys. Rev. Lett.** 85 (2000) 3472-3475
- [52] H.J. Looi, L.Y.S. Pang, A.B. Molloy, F. Jones, J.S. Foord, R.B. Jackman, *An insight into the mechanism of surface conductivity in thin film diamond*, **Diam. Rel. Mat.** (1998) 550-555
- [53] J.S. Foord, C.H. Lau, M. Hiramatsu, R.B. Jackman, C.E. Nebel, P. Bergonzo, *Influence of the environment of the surface conductivity of chemical vapor deposition diamond*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 856-860
- [54] S. Ashok, K. Srikanth, A.R. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *Space-charge limited current in thin-film diamond*, **Appl. Phys. Lett.** 50 (1987) 763-765
- [55] K. Srikanth, S. Ashok, A. Badzian, T. Badzian, R. Messier, *Electrical conduction in thin film diamond*, **Thin Solid Films** 164 (1988) 187-190
- [56] M.I. Landstrass, K.V. Ravi, *Resistivity of chemical vapor deposited diamond films*, **Appl. Phys. Lett.** 55 (1989) 975-978
- [57] D. Narducci, J.J. Cuomo, C.R. Guarnieri, S.J. Whitehair, *Electrical characterization of metal contacts on diamond thin films*, **Proc. Fall 1989 MRS Meeting** 162, Boston MA (1990) 333-340
- [58] J. Mort, M.A. Machonkin, K. Okumura, *Density of states distribution in diamond thin films*, **Appl. Phys. Lett.** 59 (1991) 455-457
- [59] C. Gomez-Yanez, M. Alam, *Structural and electrical characterization of gold/chemically vapor deposited diamond contact*, **J. Appl. Phys.** 71 (1992) 2303-2308
- [60] B. R. Huang, D. K. Reinhard, J. Asmussen, *Electrical properties of large-grain and small-grain diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 2 (1993) 812-815
- [61] M. Werner, O. Dorsch, A. Hinze, E. Obermeier, R.E. Harper, C. Johnston, P.R. Chalker, I.M. Buckley-Golder, *Space-charge-limited current flow and trap density in undoped diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 2 (1993) 825-828
- [62] Y. Matsumae, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu, M. Iida, *Space charge limited current in semiconducting diamond films*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 33 (1994) L702-L704

- [63] B. Gan, J. Ahn, Rusli, Q. Zhang, S.F. Yoon, V.A. Ligatchev, J. Yu, K. Chew, Q.-F. Huang, *Thickness dependence of density of gap states in diamond films studied using space-charge-limited current*, **J. Appl. Phys.** 89 (2001) 5747-5753
- [64] H.W. Xin, Z.M. Zhang, X. Ling, Z.L. Xi, H.S. Shen, Y.B. Dai, Y.Z. Wan, *Composite diamond films with smooth surface and the structural influence on dielectric properties*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 228-233
- [65] G. Conte, M.C. Rossi, S. Salvatori, F. Fabbri, S. Loreti, P. Ascarelli, E. Cappelli, D. Trucchi, *Grain boundary transport in x-ray irradiated polycrystalline diamond*, **J. Appl. Phys.** 93 (2003) 6078-6083
- [66] T. Sugino, Y. Muto, J. Shirafuji, K. Kobashi, *Electrical conduction mechanisms in polycrystalline chemically vapour-deposited diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 2 (1993) 797-802
- [67] P. Gonon, A. Deneuve, E. Gheeraert, F. Fontaine, *Influence of annealing on the resistance of polycrystalline chemically vapour deposited diamond films: a surface chemical effect*, **Diam. Rel. Mat.** 3 (1994) 654-657
- [68] Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji, K. Kobashi, *Electrical conduction in undoped diamond films prepared by chemical vapor deposition*, **Appl. Phys. Lett.** 59 (1991) 834-845
- [69] O. Gaudin, M.D. Whitfield, J.S. Foord, R.B. Jackman, *Deep level transient spectroscopy of CVD diamond: The observation of defect states in hydrogenated films*, **Diam. Rel. Mat.** 10 (2001) 610-614
- [70] S.H. Connell, J.P.F. Sellschop, J.E. Butler, R.D. Maclear, B.P. Doyle, I.Z. Machi, *A study of the mobility and trapping of minor hydrogen concentrations in diamond in three dimensions using quantitative ERDA microscopy*, **Diam. Rel. Mat.** 7 (1998) 1714-1718
- [71] D.F. Talbot-Ponsonby, M.E. Newton, J.M. Baker, G.A. Scarsbrook, R.S. Sussmann, A.J. Whitehead, *EPR and optical studies on polycrystalline diamond films grown by chemical vapor deposition and annealed between 1100 and 1900 K*, **Phys. Rev. B** 57 (1998) 2302-2309
- [72] I. Thurzo, D.R.T. Zahn, A.K. Dua, *Classification of charge relaxation processes in diamond on silicon based devices*, **Diam. Rel. Mat.** 13 (2004) 965-968
- [73] V.I. Polyakov, A.I. Rukovishnikov, N.M. Rossukanyi, V.G. Ralchenko, *Electrical properties of thick boron and nitrogen contained CVD diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 10 (2001) 593-600
- [74] V.I. Polyakov, A.I. Rukovishnikov, N.M. Rossukanyi, V.G. Pereverzev, S.M. Pimenov, J.A. Carlisle, D.M. Gruen, E.N. Loubnin, *Charge-based deep level transient spectroscopy of undoped and nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 12 (2003) 1776-1782
- [75] C.E. Nebel, R. Zeissel, M. Stutzmann, *Space charge spectroscopy of diamond*, **Diam. Rel. Mat.** 10 (2001) 639-644
- [76] P. Muret, C. Saby, F. Pruvost, A. Deneuve, *Deep level transient spectroscopy in the depletion zone of boron-doped homoepitaxial diamond films*, **Diam. Rel. Mat.** 9 (2000) 1041-1045

## Capítulo 5

# Crescimento e Caracterização

### 5.0 Introdução

Neste capítulo, descreve-se o processo de crescimento e de deposição de contactos para a construção dos dispositivos.

São também apresentadas as imagens da superfície dos filmes, os difractogramas XRD, os espectros de Raman e a sua análise.

### 5.1 Crescimento dos filmes

Os filmes de diamante foram depositados no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, no reactor de microondas ASTex PDS-18 MPCVD – Figura 5.1 (página seguinte).

Foram utilizados substratos de silício tipo *p*, dopados com boro, e tipo *n*, dopados com fósforo, com uma resistividade de  $3 \Omega \cdot \text{cm}$  e de  $500 \mu\text{m}$  de espessura. Alguns dos substratos foram previamente cortados com laser em quadrados de 1 cm de lado ou em discos de 2 ou 4 cm de diâmetro.

Antes da deposição de diamante por CVD, procedeu-se à preparação dos substratos. A limpeza foi feita com acetona PA (para análise) e etanol absoluto, em ultra-sons. Depois, o silício foi riscado com pó de diamante de  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  num disco plano forrado com um pano de seda, para promoção da nucleação. O solvente usado foi álcool etílico. De seguida, o silício foi passado por etanol absoluto, pousado no porta amostras, "soprado" com ar comprimido para a remoção de eventuais poeiras e colocado dentro do reactor.

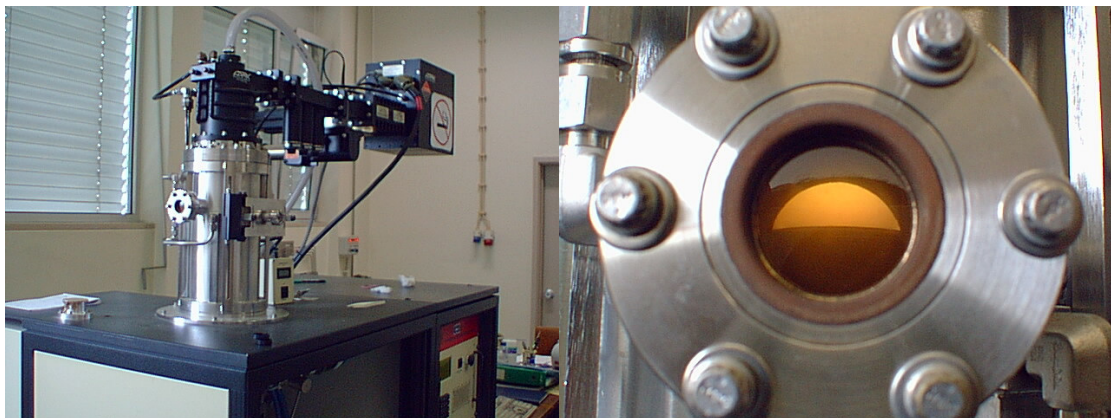


Figura 5.1 – Fotografias do reactor AsTex e aspecto da bola de plasma.

Foram feitas deposições usando os dois porta-amostras de molibdénio disponíveis. Ambos os porta-amostras têm aproximadamente 5 cm de diâmetro, sendo a diferença entre eles a área por onde se dá o escoamento térmico. Um deles, o porta-amostras “quente”, tem um pequeno relevo na periferia da face anterior, a que corresponde uma área de escoamento térmica bastante pequena. No porta-amostras frio, o escoamento térmico é feito em toda a face anterior, daí a este corresponderem temperaturas de deposição inferiores, para a mesma potência de microondas usada. A temperatura da face inferior do porta-amostras é monitorizada por um termopar. Os parâmetros de crescimento das amostras estão representados na Tabela 5.1.

Série	Substrato	Dimensão do substrato [cm ou cm <sup>2</sup> ]	Potência [kW]	Pressão [Torr]	H <sub>2</sub> [sccm]	CH <sub>4</sub> [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	Tempo de deposição [hh:mm]	Porta-amostras	Temperatura final do porta-amostras [°C]	Espessura do filme [μm]
A1	Si tipo p	1x1	3.5	100	400	20	0.4	03:00	quente	290	7
A2	Si tipo p	1x1	3.5	100	400	16	0.4	03:00	quente	296	6
A3	Si tipo p	1x1	3.5	100	400	24	0.4	03:00	quente	303	10
B1	Si tipo p	∅ 4	3.5	100	400	20	0.4	05:19	quente	309	1
B2	Si tipo p	∅ 4	3.1	100	400	20	0.4	05:52	quente	287	
B3	Si tipo p	∅ 4	2.7	95	400	10	0.2	06:14	quente	266	
C1	Si tipo p	∅ 2	3.9	100	450	18	0.7	06:00	quente	341	25
C2	Si tipo p	∅ 2	3.5	100	450	18	0.8	05:54	quente	328	22
C3	Si tipo p	∅ 2	3.5	110	450	15	1	06:20	quente	349	18
D1	Si tipo n	1x1	3.9	100	450	18	0.7	03:00	quente	351	8
D2	Si tipo n	1x1	3.5	100	450	18	0.8	03:02	quente	339	9
D3	Si tipo n	1x1	3.5	110	450	10	1	03:20	quente	349	8
D4	Si tipo n	1x1	3.9	100	450	18	0.7	03:35	quente	353	8
D5	Si tipo n	1x1	3.9	100	400	18	0.7	03:20	quente	351	9
E1	Si tipo n	1x1	3.9	105	450	18	1	03:04	frio	363	10
E2	Si tipo n	1x1	3.65	110	450	18	1	03:02	frio	365	12
E3	Si tipo n	1x1	3.7	110	450	10	1	03:32	frio	359	2
F1	Si tipo n	1x1	3.9	105	450	18	1	05:00	frio	356	13
F2	Si tipo n	1x1	3.65	110	450	18	1	05:00	frio	350	15
F3	Si tipo n	1x1	3.7	110	450	10	1	06:02	frio	351	6
G1	Si tipo n	1x1	3.9	105	450	18	1	20:00	frio	356	45
G2	Si tipo n	1x1	3.65	110	450	18	1	25:00	frio	350	55

Tabela 5.1 – Parâmetros de crescimento dos filmes estudados.

<sup>1</sup> Nestas amostras o substrato de silício não foi removido, pelo que não foi possível determinar a espessura das mesmas.

Após o crescimento, alguns dos filmes foram mergulhados numa solução de ácido fluorídrico e ácido nítrico, na proporção de 40/60, para remoção do substrato, e de seguida passados por água destilada. Os filmes assim obtidos são auto-sustentados (*free-standing*).

Para o estudo das propriedades eléctricas da face de nucleação, alguns dos filmes foram novamente introduzidos no reactor, com esta face virada para cima, e expostos a um plasma de hidrogénio durante 45 minutos. A potência de microondas usada foi 2 kW, a uma pressão de 85 torr e um fluxo de hidrogénio de 300 sccm. Isto assegurou a terminação das *dangling bonds* dos átomos de carbono com átomos de hidrogénio.

A espessura dos filmes foi medida através das imagens dos filmes, obtidas por SEM, com uma inclinação do porta-amostras de 45° - Figura 5.2. Nestas condições, a altura  $H$ , medida na imagem, mais não é do que a projecção da espessura da amostra no plano da imagem. Como a inclinação é de 45°, a espessura real é  $\sqrt{2} \cdot H$ .

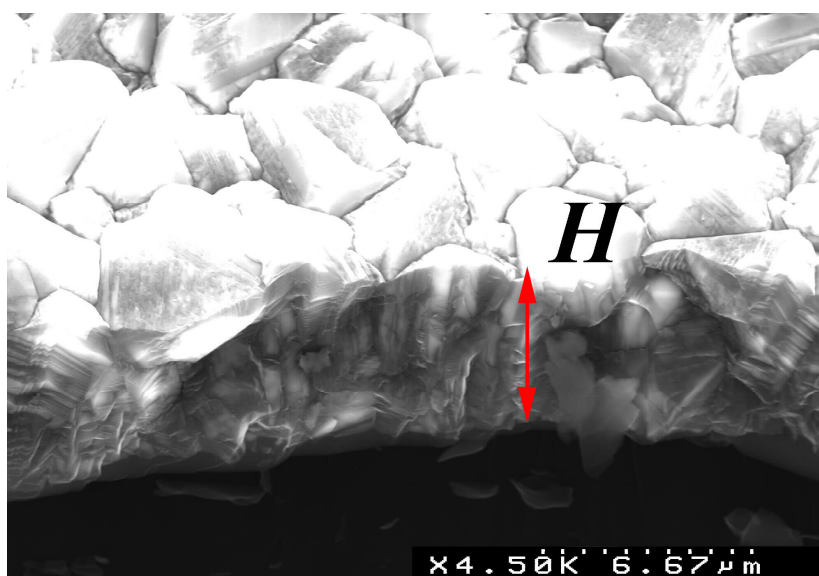


Figura 5.2 – Fotografia SEM da amostra A1, tirada com uma inclinação do porta-amostras de 45°.

Os filmes da primeira série a ser crescida, a série A, ficaram demasiado finos, o que tornou o seu manuseamento difícil. Avançou-se então para a série B. Foram cortados substratos de silício com laser, discos de 4 cm de diâmetro com um pequeno corte - Figura 5.3. Esta escolha não se revelou muito feliz pois a descontinuidade da forma do silício provocou o escoamento térmico irregular e a não-uniformidade do filme depositado. Ainda assim, foi escolhida a parte uniforme dos filmes e cada uma das amostras foi cortada por laser em pequenos rectângulos de 2x5 mm<sup>2</sup> de área. Posteriormente, após as primeiras medidas eléctricas, chegou-se à conclusão que a qualidade dos filmes era demasiado baixa, pois o contacto de alumínio, supostamente rectificador, apresentava um comportamento completamente óhmico.

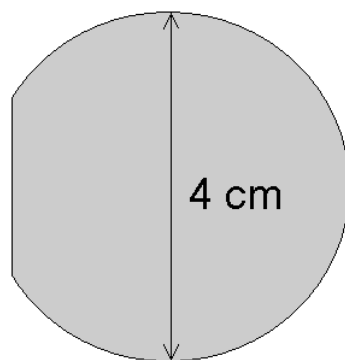


Figura 5.3 – Substrato de silício da série B.

Avançou-se então para a série C, procurando-se agora a obtenção filmes de melhor qualidade. O silício foi novamente cortado em discos de 2 cm de diâmetro. Após a deposição, o filme foi cortado em quadrados de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , uma área que permitiu evaporar os contactos numa zona não afectada pelo laser. As primeiras medidas efectuadas, com os contactos em geometria transversal, mostraram que os filmes eram demasiado espessos, dando origem a correntes demasiado baixas para serem medidas com a precisão desejável.

Procurando um compromisso entre menor espessura  $\Rightarrow$  corrente mais elevada e maior espessura  $\Rightarrow$  maior integridade mecânica, avançou-se para a série D. Foram usados vários quadrados de silício em cada deposição, e os filmes obtidos foram bastante uniformes.

Posteriormente foram depositadas as séries E, F e G, variando apenas o tempo da deposição, para se poder verificar a influência da espessura e tamanho de grão nas propriedades eléctricas. A face de nucleação de parte das amostras das séries E e F foi exposta a plasma de hidrogénio. No entanto, problemas com o reactor impossibilitaram o crescimento da amostra G3, bem como a exposição da face de nucleação desta série a um plasma de hidrogénio.

## 5.2 Deposição dos contactos eléctricos

Para o estudo das propriedades eléctricas do material, foi necessária a deposição de contactos eléctricos adequados onde pudessem ser colados ou soldados fios próprios, utilizados por sua vez para se ligarem os aparelhos de medida.

No CenPRA (Centro de Pesquisas Renato Archer, Campinas – S.P., Brasil) foram evaporados contactos óhmicos e rectificadores nos filmes, em geometrias longitudinais (na mesma superfície), tanto na face de crescimento como na face de nucleação, com recurso a máscaras mecânicas. Como o substrato tinha sido previamente removido, as amostras foram montadas num substrato de vidro com cera de abelha, garantindo a auto-sustentabilidade das amostras e permitindo a sua fácil manipulação. Os contactos foram depositados numa evaporadora por feixe de electrões Edwards AUTO 306 com um canhão de 8 kW / 270 °. Nos contactos óhmicos, foi evaporada uma camada intermédia de titânio (5 nm), para melhorar a adesão, seguida de 220 nm de ouro. Os



contactos rectificadores foram obtidos por evaporação de alumínio. Após a deposição, as amostras foram limpas com acetona quente e propanol.

A maior parte dos contactos foram depositados na Universidade de Aveiro, num sistema de evaporação térmica convencional. Cada um dos metais (ouro e alumínio) foi evaporado com um conjunto de cadinhos, suportes e eléctrodos próprios, para evitar possíveis contaminações.

A limitação das áreas a depositar foi feita com máscaras. Numa primeira fase utilizaram-se chapas de cobre furadas, numa segunda usaram-se processos de fotolitografia para decapar áreas específicas de folhas de cobre. Este processo permitiu diminuir a distância entre os contactos. Numa terceira fase foram usadas máscaras de vidro, feitas no CenPRA.

Foram também feitas experiências de deposição de contactos de ouro por *sputtering*, na Universidade de Aveiro. Esta técnica foi usada para alguns dispositivos em geometria transversal apenas, pois a definição dos contactos é fraca.

Independentemente do processo usado, não se conseguiram distâncias entre contactos adjacentes inferiores a 200  $\mu\text{m}$ .

A evaporação do ouro na superfície dos filmes, apesar de simples, é outra etapa crítica. A adesão do ouro à superfície dos filmes é fraca. Por outro lado, apesar de a adesão do alumínio aos filmes de diamante ser bastante boa, esta etapa também é crucial para a medição correcta das propriedades dos filmes. Quando o vácuo não é suficientemente bom, permanece oxigénio na câmara, que reage com o alumínio, criando uma camada interfacial com óxidos que degradam o comportamento dos dispositivos.

A posterior ligação de fios é uma fase difícil, e que limita a área dos contactos. Foram feitas tentativas de colar os fios por *wire bonding*, mas que não foram bem sucedidas devido à extrema dureza dos filmes de diamante. A soldadura dos fios não é viável no caso dos filmes de diamante, pois as temperaturas elevadas podem provocar a oxidação da superfície dos filmes, alterando as propriedades eléctricas dos mesmos. Assim sendo, optou-se por se colar fios de ouro de 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro (suficientemente finos e flexíveis para não induzirem tensões que acabariam por partir os filmes auto-sustentados) com tinta de prata. Para isto, foi necessário que a área dos contactos fosse 1  $\text{mm}^2$  ou superior. A deposição dos contactos, colagem dos fios nos filmes auto-sustentados e posterior montagem no criostato revelou-se uma das etapas críticas. A "taxa de sobrevivência" das amostras ao longo deste processo foi inferior a 20 %.

Na Figura 5.4 está representado o porta-amostras usado para montar as amostras no criostato. Os filmes, auto-sustentados e com os fios de ouro já colados, foram colocados e seguros entre duas folhas de mica. A folha superior apresentava uma abertura no meio, por onde passava o fio. A mica, além de ser um bom condutor térmico e não influenciar o arrefecimento da amostra, é ao mesmo tempo um isolante eléctrico, impedindo o contacto entre o fio de ouro e o porta-amostras de cobre.

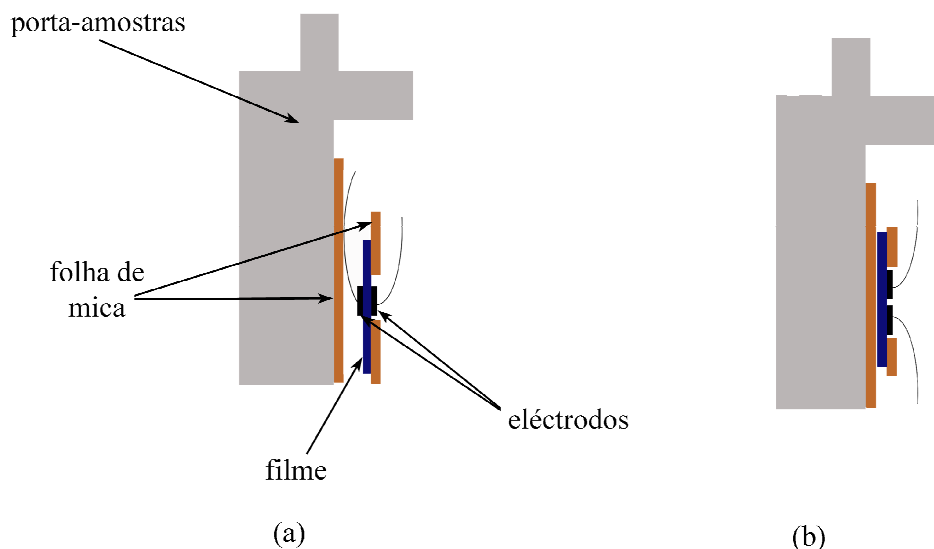


Figura 5.4 – Esquema do porta-amostras usado para montar as amostras no criostato, com os eléctrodos (a) em superfícies opostas e (b) na mesma superfície.

No caso em que os contactos eléctricos estavam em faces opostas do filme, não foi possível encostar perfeitamente a amostra à mica - Figura 5.4a, pois uma pequena pressão era suficiente para as tensões induzidas pelo fio partirem o filme. A distância representada na figura está de algum modo exagerada, pois na realidade pelo menos uma parte do filme estava encostada à mica. Por outro lado, quando ambos os contactos estavam na mesma superfície, a superfície oposta ficou encostada à mica - Figura 5.4b. Daqui poderá ter resultado uma pequena dispersão de temperaturas de amostra para amostra quando os contactos estavam em superfícies opostas.

### 5.3 A superfície dos filmes

Após o crescimento dos vários filmes, a sua superfície foi observada ao microscópio óptico. A microscopia electrónica de varrimento e de força atómica permitiu uma análise mais detalhada de algumas propriedades estruturais da superfície dos filmes, nomeadamente do tamanho médio de grão e rugosidade. As amostras foram também observadas em corte, para se poder obter um valor médio da espessura dos filmes.

#### 5.3.1 Microscopia óptica

A microscopia óptica foi a primeira técnica de caracterização usada, imediatamente após a saída dos filmes do reactor. Todos os filmes (excepto os da série B) se revelaram bastante uniformes. Na Figura 5.5 (página seguinte) estão as imagens das amostras D1 a D5, com uma ampliação de 100x. Nas restantes séries, com filmes mais espessos, a pequena distância focal do microscópio impediu a obtenção de imagens nítidas.

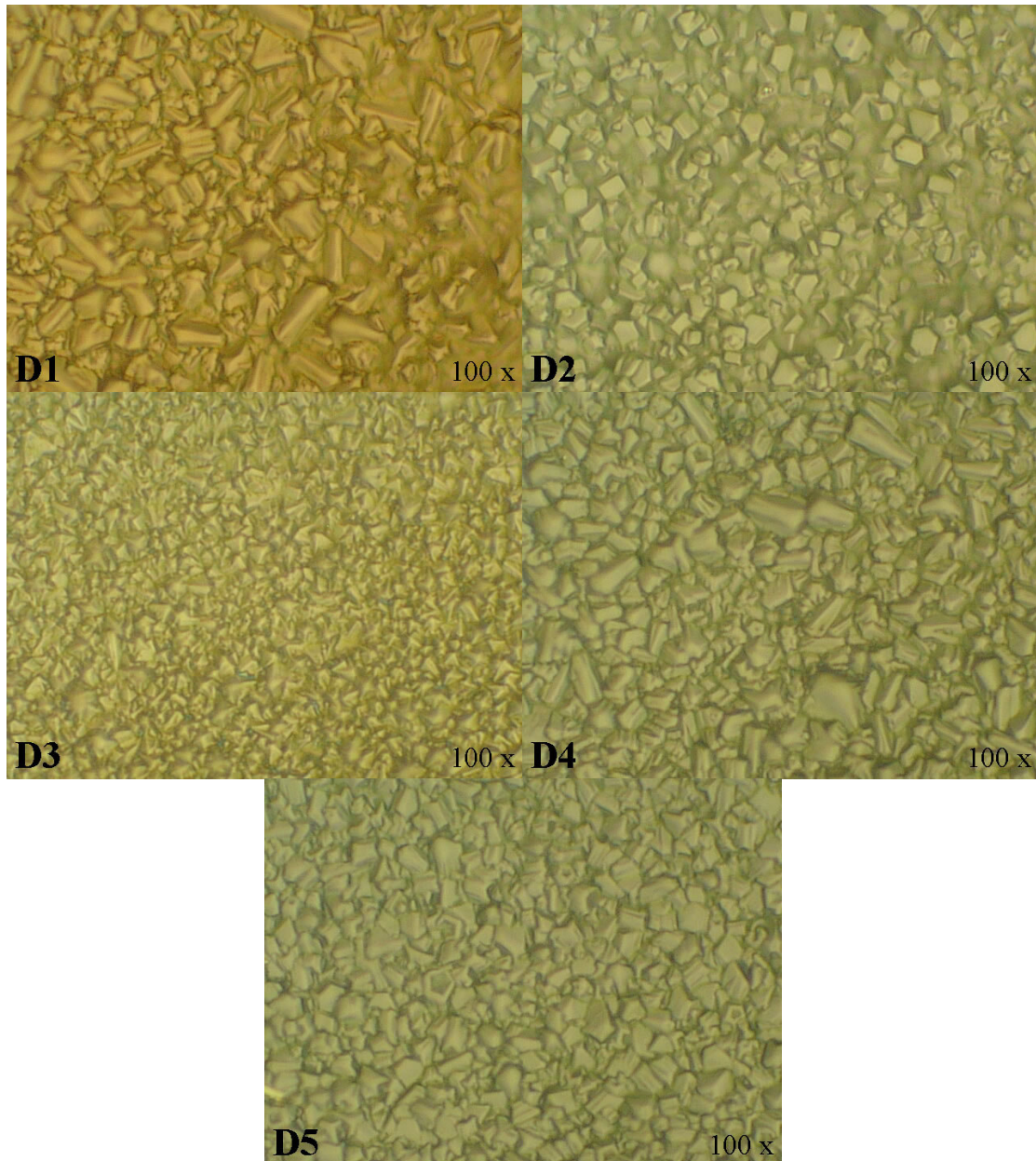


Figura 5.5 – Imagens das amostras D1 a D5, obtidas num microscópio óptico.

### 5.3.2 SEM

Nas figuras que se seguem (obtidas por SEM) pode ver-se com maior detalhe o aspecto da superfície das amostras. Não se encontram diferenças aparentes entre os diferentes filmes, à excepção do tamanho de grão, que obviamente é tanto maior quanto maior é a espessura dos filmes.

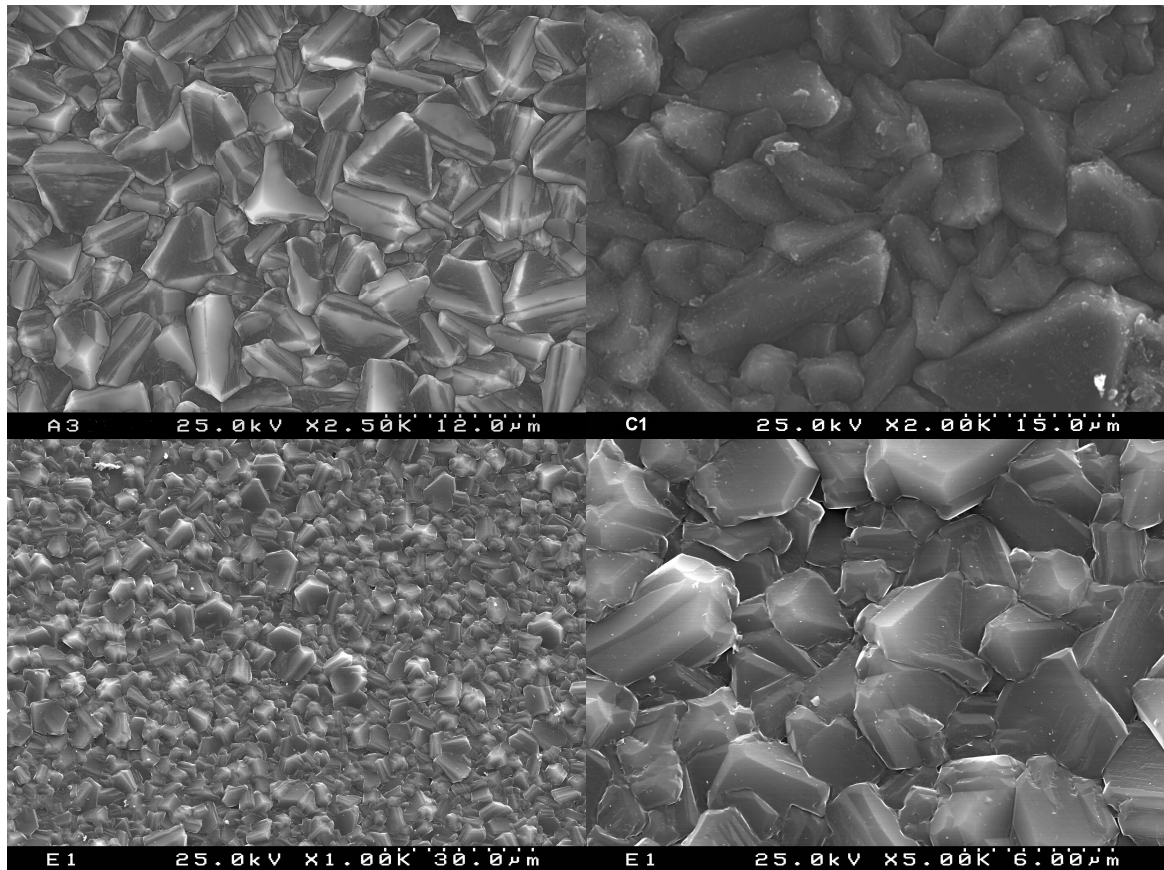


Figura 5.6 – Imagens SEM das amostras A3 (x2.5K), C1 (x2K), E1 (x1K e x5K).

Na Figura 5.6 estão as imagens SEM das amostras A3 (x2.5K), C1 (x2K) e E1 (x1K e x5K). A amostra C1, mais espessa do que as restantes, tem grãos superiores a 15 µm. O tamanho de grão das amostras A3 e E1 é cerca de 6-7 µm e 4-5 µm, respectivamente. As amostras F1 e F3 estão representadas na Figura 5.7 (página seguinte), e têm um tamanho de grão entre 6-10 µm, respectivamente.

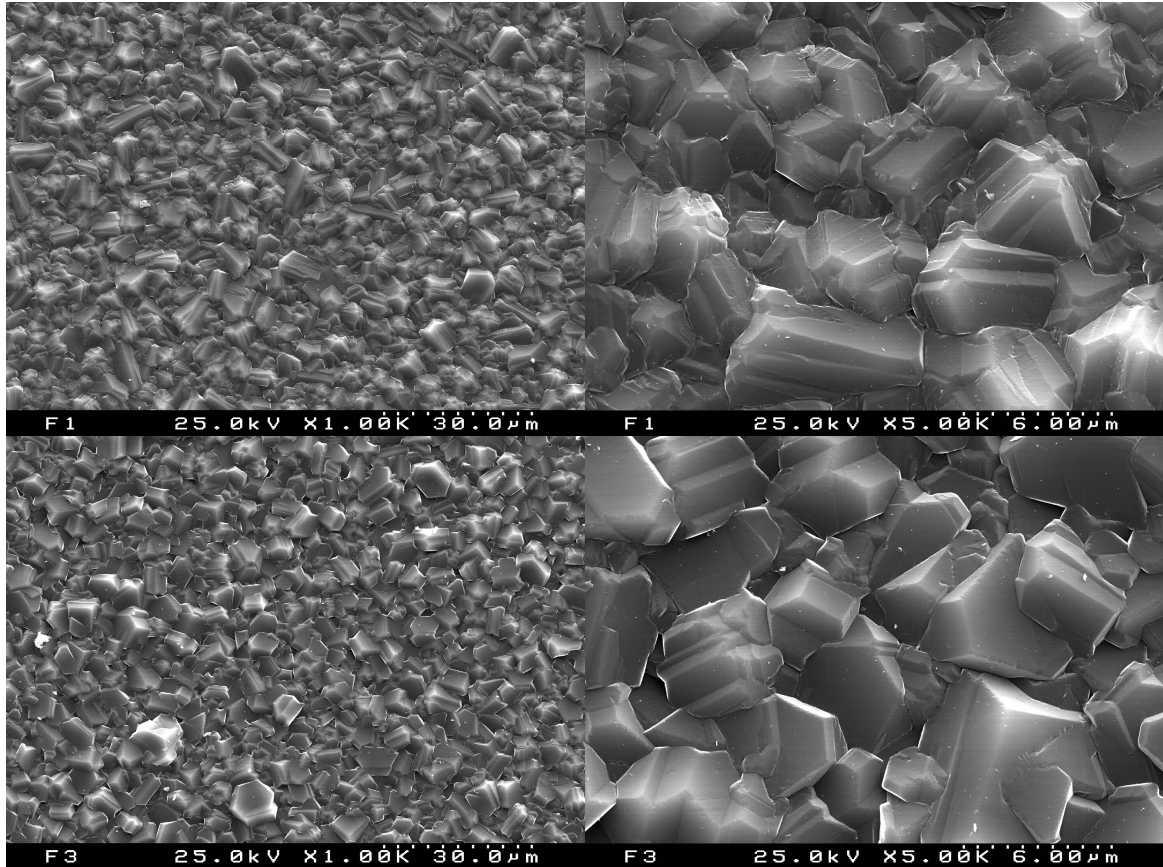


Figura 5.7 – Imagens SEM das amostras F1 (x1K e x5K) e F3 (x1K e x5K).

Na Figura 5.8 podem ver-se as imagens SEM das amostras da série A, tiradas com uma inclinação do porta-amostras de 45°. A partir destas imagens foi medida a espessura de cada uma das amostras.

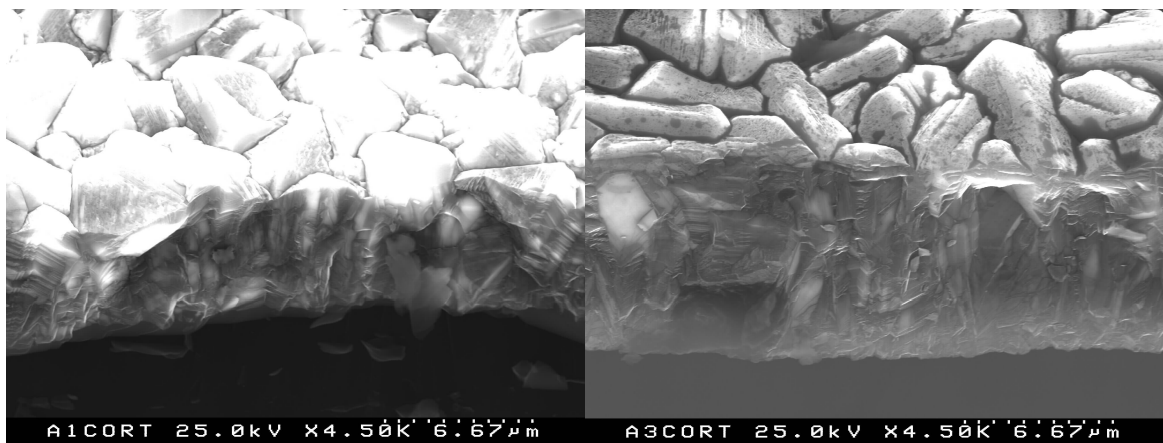


Figura 5.8 – Imagens SEM de algumas amostras, tiradas com uma inclinação do porta-amostras de 45°.

Na Tabela 5.2 pode ver-se o tamanho médio de grão dos vários filmes. As séries D e G não foram observadas em SEM, pelo que o tamanho de grão não foi determinado.

Filme	Tamanho médio de grão [μm]
<b>A1</b>	5-6
<b>A2</b>	4-6
<b>A3</b>	4-7
<b>B1</b>	9-12
<b>B2</b>	8-10
<b>B3</b>	7-9
<b>C1</b>	15-18
<b>C2</b>	14-16
<b>C3</b>	12-14
<b>E1</b>	2-3
<b>E2</b>	2-4
<b>E3</b>	1-2
<b>F1</b>	8-10
<b>F2</b>	10-12
<b>F3</b>	5-7

Tabela 5.2 – Tamanho de grão médio dos vários filmes.

### 5.3.3 AFM

A série E foi também caracterizada por AFM. Na Figura 5.9 (página seguinte) podem ver-se as faces de crescimento e de nucleação das várias amostras desta série.

A rugosidade da face de crescimento das amostras varia entre cerca de 300 nm e 470 nm, nas amostras E2 e E3, respectivamente. O tamanho de grão está compreendido entre 1-2 μm (E3) e 2-3 μm (E2).

A rugosidade da face de nucleação é, em todas elas, bastante inferior, seguindo a rugosidade da superfície do silício onde o filme foi depositado. Notam-se inclusivamente os riscos deixados na superfície do silício quando este foi submetido ao *scratch* inicial, com pó de diamante. A rugosidade da face de nucleação da amostra E3 é ligeiramente superior à das outras duas amostras (260 nm vs. 100 nm, aproximadamente), e é perceptível que o filme não fechou, numa fase inicial do crescimento. Esta amostra foi crescida com uma concentração de metano e potência de microondas inferiores, o que reduz a taxa de nucleação.

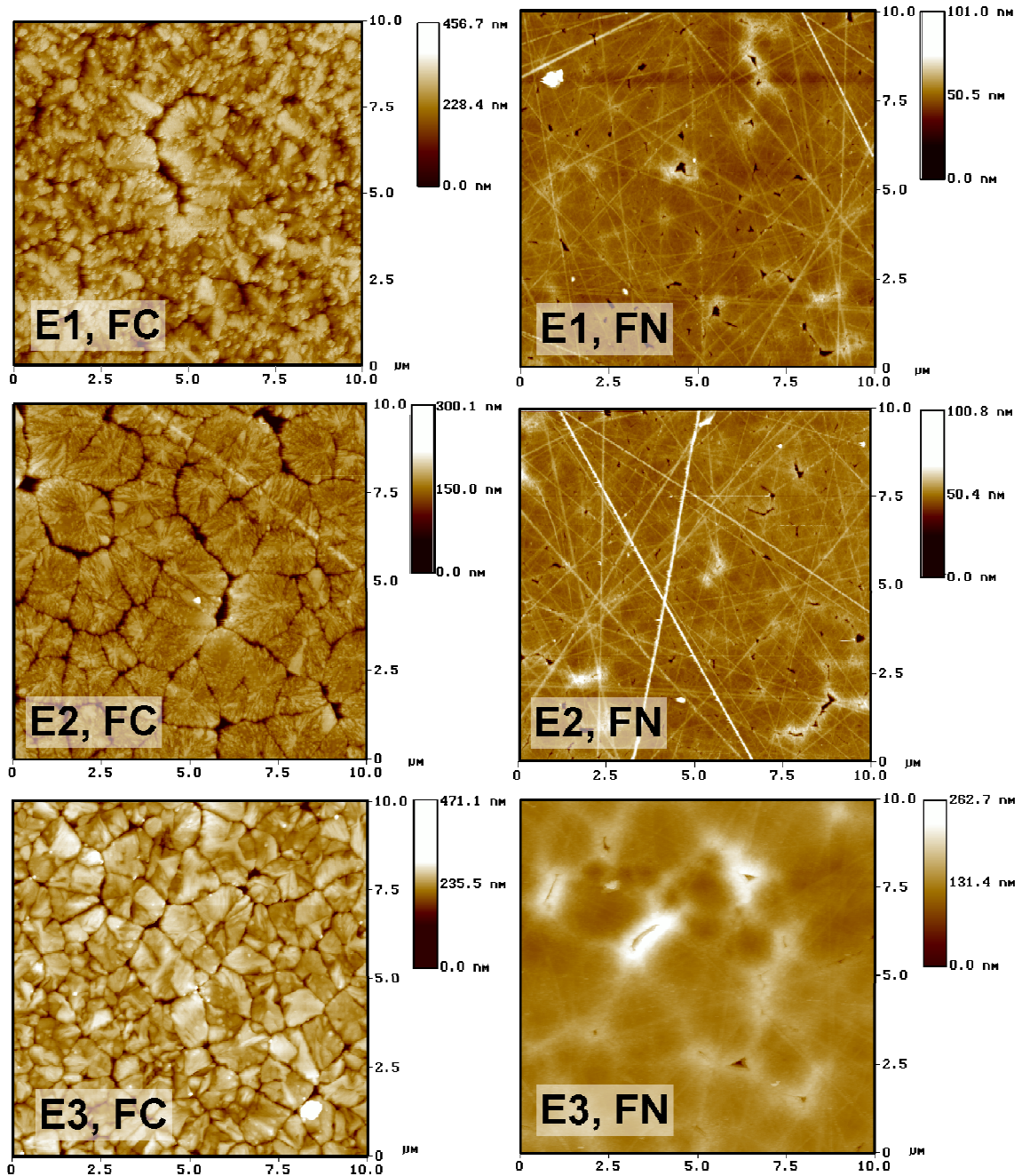


Figura 5.9 – Imagens obtidas por AFM, série E, na face de crescimento (FC) e face de nucleação (FN).

#### 5.4 XRD e EDS

O facto de algumas amostras revelarem a presença de estados de energia bastante lentos e comprometedores do desempenho dos dispositivos levou a que fossem utilizadas algumas técnicas numa tentativa de identificação de qual ou quais as espécies químicas responsáveis por este comportamento.

A técnica de EDS revelou a presença do oxigénio adsorvido na superfície dos filmes – Figura 5.10.

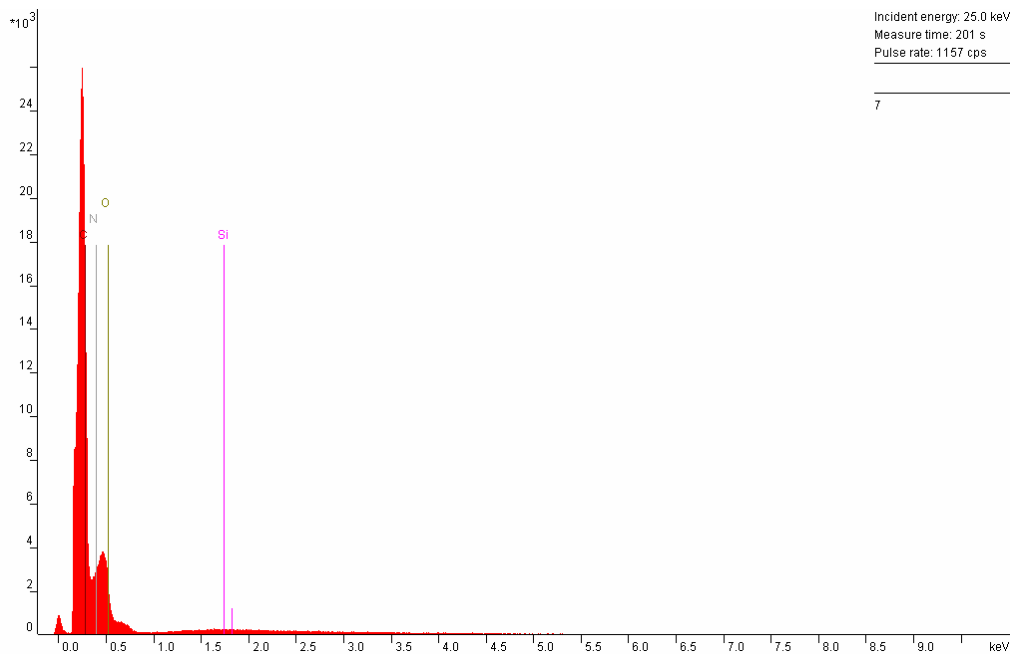


Figura 5.10 – Espectro EDS da amostra C1; a maior linha corresponde, como esperado, ao carbono.

Um vácuo deficiente na altura da evaporação dos contactos pode deixar moléculas de oxigénio ou mesmo de água adsorvidas na superfície, que ficarão entre o metal e o filme. Os contactos das amostras que revelaram a presença de estados lentos foram também caracterizadas por XRD, mas infelizmente a percentagem de espécies químicas estranhas é demasiado baixa para ser detectada por esta técnica. Os difractogramas obtidos com as amostras C2, C3 e D3\_ox, que revelaram a presença de estados interfaciais, estão representados na Figura 5.11 (página seguinte). Ainda assim, os resultados de EDS e a dificuldade em evacuar a câmara levam a crer que as moléculas de oxigénio e/ou água serão um dos responsáveis pela degradação do comportamento dos filmes.



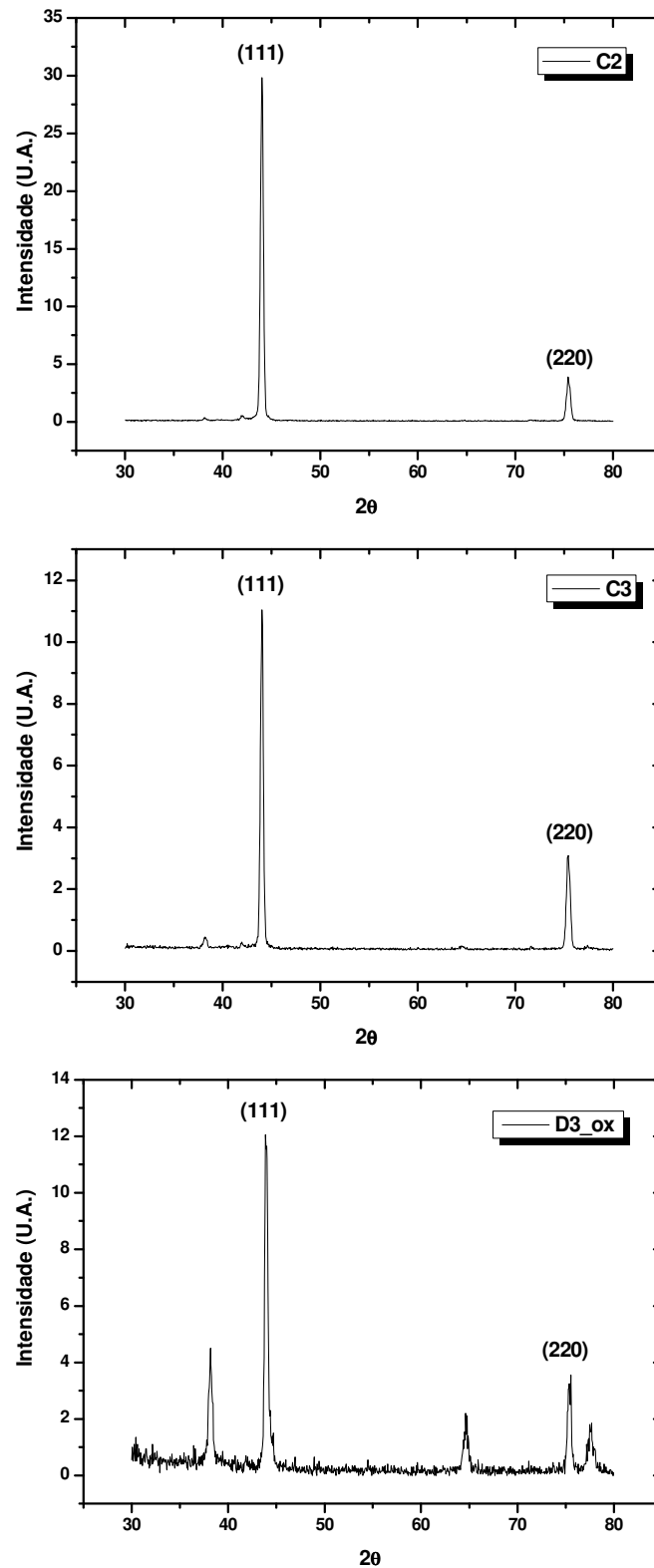


Figura 5.11 – Difractogramas XRD das amostras C2, C3 e D3\_ox.

A técnica de XRD foi ainda usada para averiguar a orientação cristalográfica preferencial, apesar de não ter sido identificada claramente nenhuma nas várias amostras - Figura 5.12. As orientações cristalográficas mais evidentes estão identificadas no di-

fractograma. Os restantes picos correspondem a diferentes compostos com silício. As amostras estudadas são assim, na generalidade, claramente heteroepitaxiais.

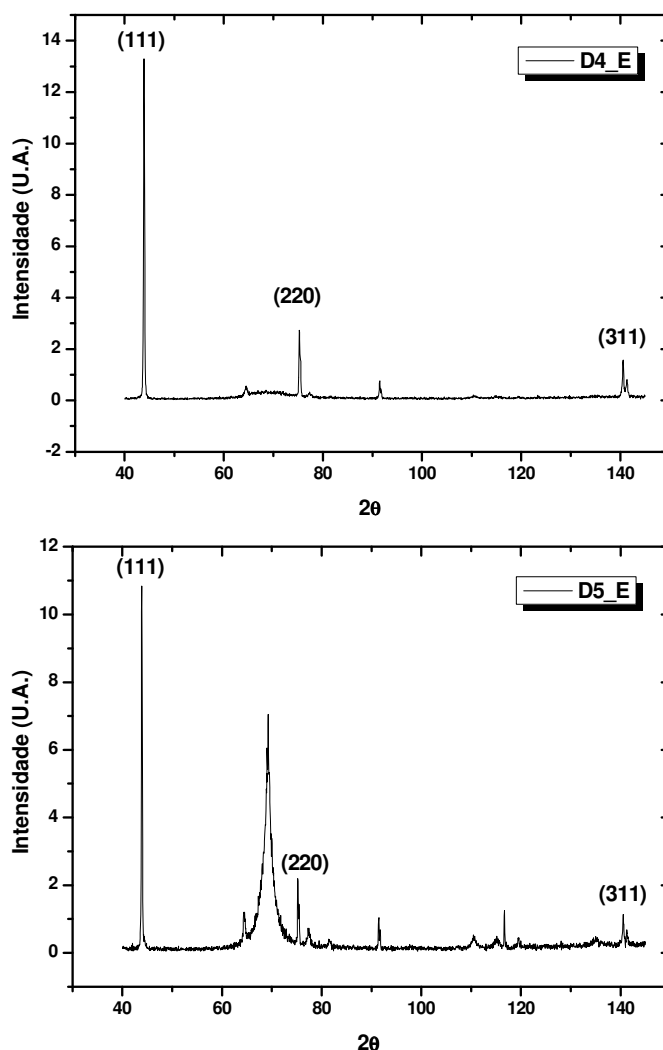


Figura 5.12 – Difractogramas XRD das amostras D4\_E e D5\_E.

## 5.5 Análise Raman

A informação obtida com as técnicas de microscopia atrás referenciadas foi posteriormente complementada com a análise por espectroscopia Raman, que permitiu a identificação das várias fases presentes em cada uma das amostras. Nas amostras caracterizadas com o laser de HeNe, foi ainda calculada a percentagem de diamante em cada uma delas.

As séries A, B e D foram caracterizadas na Universidade de Aveiro, com um laser de Ar<sup>+</sup>. Na Figura 5.13 (página seguinte) estão os espectros de Raman de três amostras de séries distintas, as séries A, B e D. Os espectros das restantes amostras de cada série são semelhantes aos apresentados. A amostra A1 apresenta o maior pico de diamante, e uma pequena banda à volta dos 1530 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída ao modo G da grafite. A amostra B1 é a de pior qualidade, com o pico de diamante mais largo,

e uma grande banda à volta dos  $1550\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à sobreposição de uma banda aos  $1500\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à presença de carbono amorfo, e outra aos  $1600\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à banda G da grafite. Também se encontra a banda D, aos  $1390\text{ cm}^{-1}$ , e possivelmente diamante hexagonal, aos  $1310\text{ cm}^{-1}$  - Figura 5.14. A amostra D3, apesar de não apresentar um pico de diamante tão acentuado como a A1, tem uma contribuição de bandas aos  $1500\text{ cm}^{-1}$  bastante baixa, em comparação com B1.

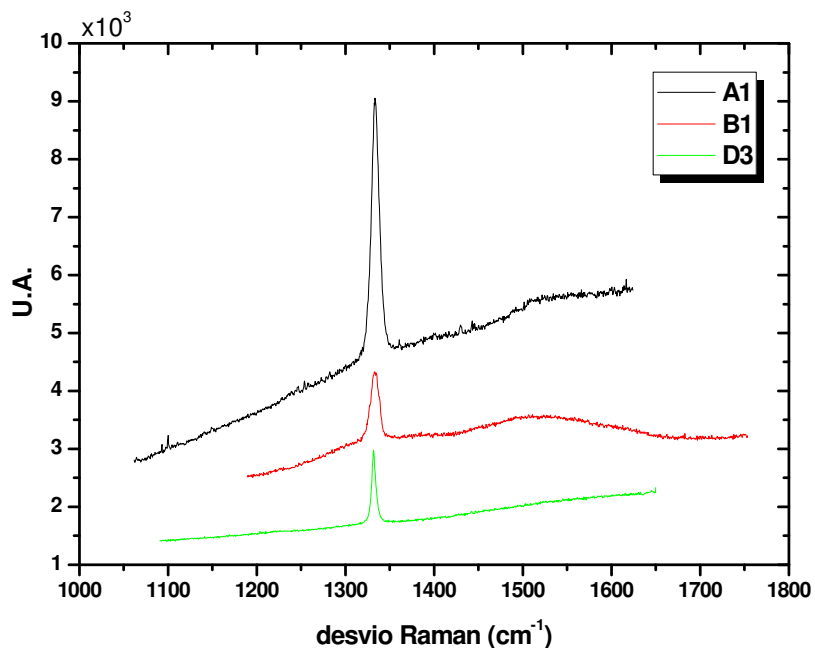


Figura 5.13 – Espectros de Raman de amostras das séries A, B e D.

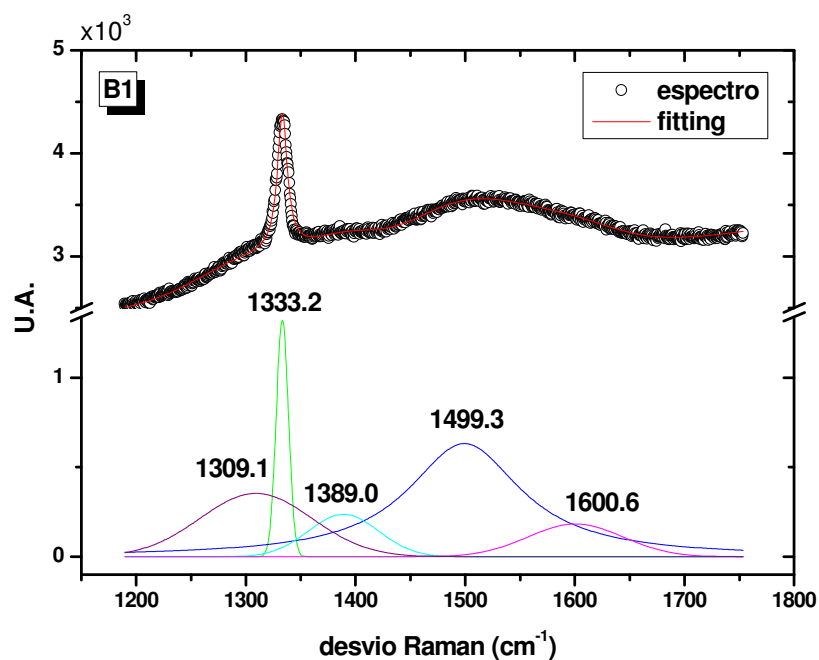


Figura 5.14 – Espectro de Raman da amostra B1 e correspondente ajuste: (o) espectro experimental; (—) ajuste; as restantes curvas correspondem aos picos usados no ajuste experimental.

O ajuste numérico dos espectros de Raman foi feito com funções lorentziana para o pico de diamante e gaussiana para os restantes, de acordo com a função de probabilidade de população dos estados excitados.

Na Tabela 5.3 estão os parâmetros do pico de diamante das três amostras, comprovando a pior qualidade da amostra B1 e a melhor da A1. Os filmes da série B, como já foi referido, apresentam uma concentração de grafite tão elevada que o comportamento dos contactos que se esperava serem rectificadores foi completamente óhmico.

Amostra	Posição do pico (cm <sup>-1</sup> )	Amplitude do pico (U.A.)	Largura a meia altura
<b>A1</b>	1333.6	4661.6	10.1
<b>B1</b>	1333.2	1319.9	11.1
<b>D3</b>	1331.9	1279.2	2.4

Tabela 5.3 – Pico de diamante das amostras A1, B1 e D3, laser Ar<sup>+</sup>.

Os filmes das séries E, F e G foram caracterizados por espectroscopia Raman com um laser de He-Ne, pelo que os espectros obtidos são substancialmente diferentes dos anteriores - Figura 5.15 a Figura 5.17, páginas seguintes. Convém não esquecer a diferença entre a difusão das fases não-diamante de um e de outro lasers (secção 3.5, página 39).

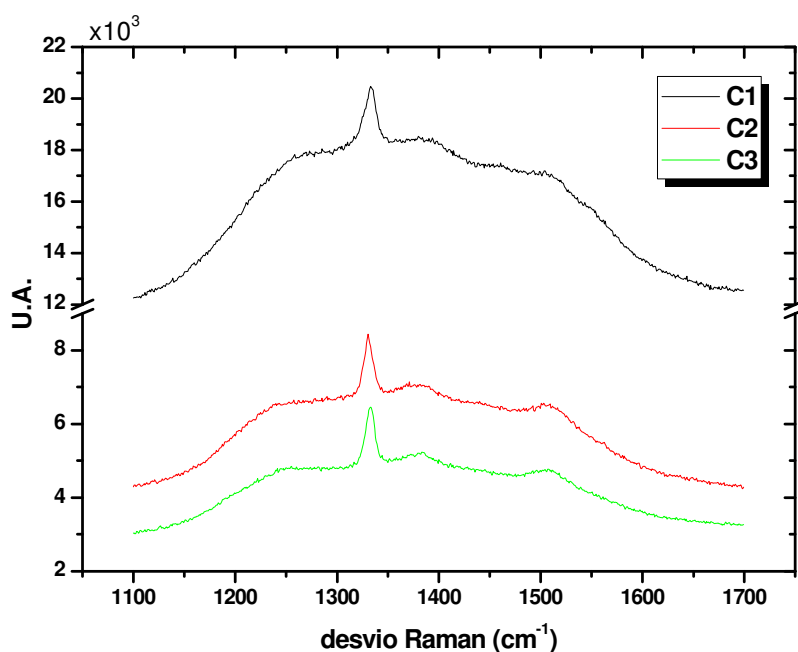


Figura 5.15 - Espectros de Raman de amostras da série C.

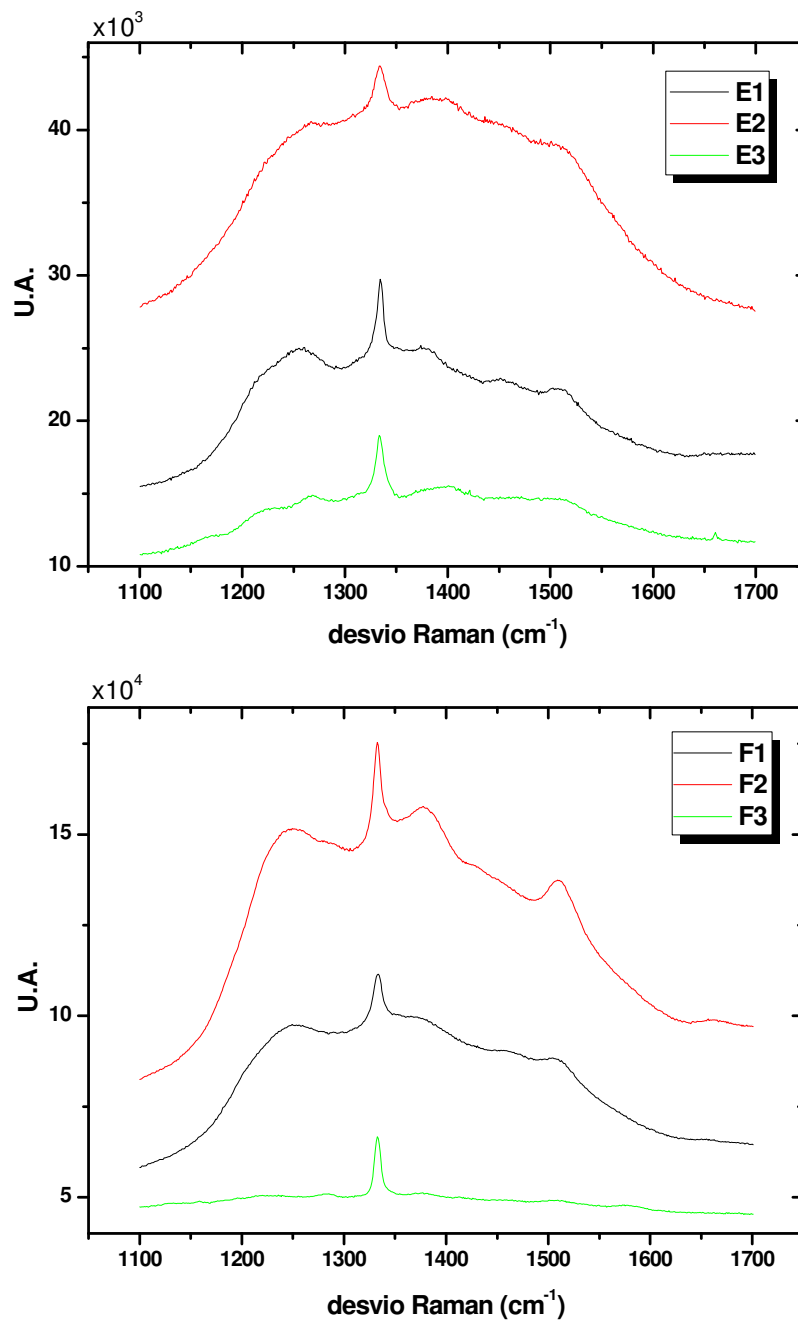


Figura 5.16 – Espectros de Raman de amostras das séries E e F.

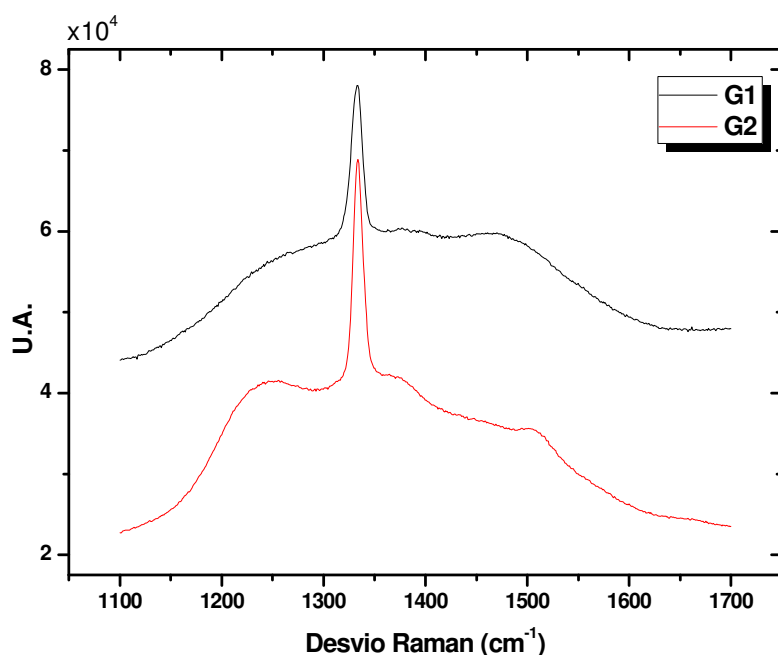


Figura 5.17 – Espectros de Raman de amostras da série G.

Na Figura 5.18 está representado um espectro da amostra C1 e o correspondente ajuste, com oito bandas diferentes. O ajuste dos restantes espectros foi efectuado da mesma maneira.

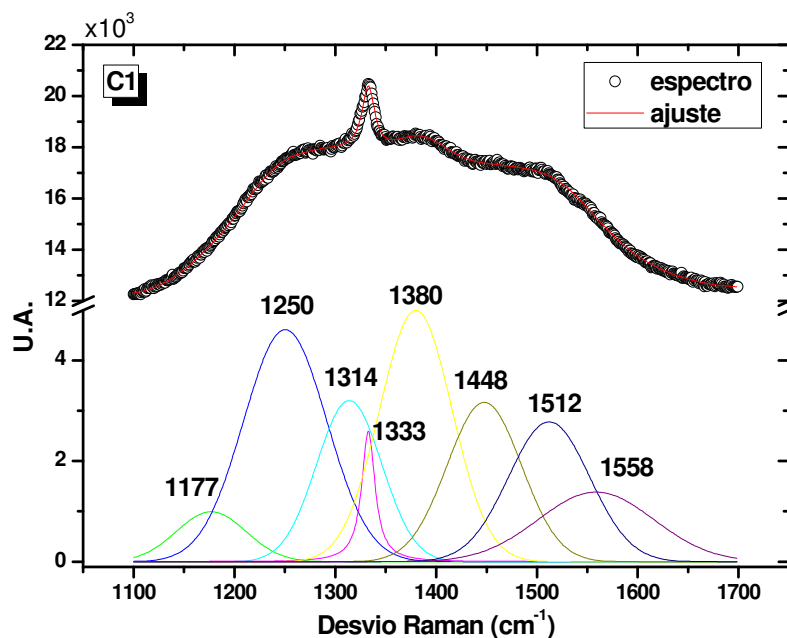


Figura 5.18 – Espectro de Raman da amostra C1 e correspondente ajuste: (o) espectro experimental; (—) ajuste; as restantes curvas correspondem aos picos usados no ajuste experimental.

Nas várias amostras estudadas, os espectros revelaram a presença de oito ou nove picos. As posições correspondentes estão na Tabela 5.4 (página seguinte).

	<b>Pico 1</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Pico 2</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Pico 3</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Pico 4</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Pico 5</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Pico 6</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Pico 7</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Pico 8</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Pico 9</b> [cm <sup>-1</sup> ]
<b>C1</b>	1177	1248	1309	1332.5	1377	1445	1509	1560	--
<b>C2</b>	1174	1241	1307	1332.0	1376	1444	1506	1562	--
<b>C3</b>	1180	1249	1310	1332.4	1377	1445	1505	1557	--
<b>E1</b>	1162	1243	1307	1333.9	1375	1453	1512	1562	--
<b>E2</b>	1162	1245	1309	1334.0	1378	1455	1512	1567	--
<b>E3</b>	1188	1247	1302	1334.1	1380	1451	1512	1570	--
<b>F1</b>	1151	1239	1303	1331.7	1369	1453	1514	1566	1645
<b>F2</b>	1182	1243	1309	1332.9	1375	1454	1510	1562	1646
<b>F3</b>	1172	1246	1301	1332.9	1373	1444	1510	1559	--
<b>G1</b>	1182	1254	1304	1333.1	1376	1449	1506	1562	--
<b>G2</b>	1186	1242	1302	1333.8	1370	1443	1507	1571	--

Tabela 5.4 – Posição dos picos das amostras das séries C, E, F e G, laser He-Ne.

De acordo com a Tabela 5.4, todas as amostras revelaram a presença de uma grande quantidade de hidrogénio incorporado, através da presença dos três modos de vibração do transpoliacetileno – picos 1, 2 e 6. Ambas as bandas da grafite, D e G, estão presentes (picos 5 e 8). A amplitude da banda D é consideravelmente superior à da banda G, revelando que a grafite presente é maioritariamente não cristalina. A presença de carbono amorfo é salientada pela presença de uma banda à volta dos 1510 cm<sup>-1</sup> (pico 7). Algumas amostras da série F (F1 e F2) revelaram ainda a presença de carbono tetra-amorfo - pico 9. A banda que aparece antes da banda do diamante (pico 3) é devida a diamante hexagonal ou a precursores de diamante. Finalmente, a banda correspondente ao diamante (pico 4) está centrada num valor compreendido entre 1331.7 e 1334.1 cm<sup>-1</sup>, revelando o estado de tensão dos vários filmes.

<b>Amostra</b>	<b>% diamante</b>
<b>C1</b>	89.4
<b>C2</b>	88.6
<b>C3</b>	92.2
<b>E1</b>	87.5
<b>E2</b>	86.4
<b>E3</b>	95.7
<b>F1</b>	86.0
<b>F2</b>	83.7
<b>F3</b>	98.1
<b>G1</b>	94.6
<b>G2</b>	96.2

Tabela 5.5 – Percentagem de diamante nas amostras da série C, E, F e G.

Na Tabela 5.5 pode ver-se a percentagem de diamante das várias amostras, calculada a partir da equação (3.2), página 40.

Os espectros de Raman tirados na face de crescimento e de nucleação de cada amostra foram também comparados entre si. Na Figura 5.19 podem ver-se os espectros de Raman das amostras E3 e F3 em ambas as superfícies.

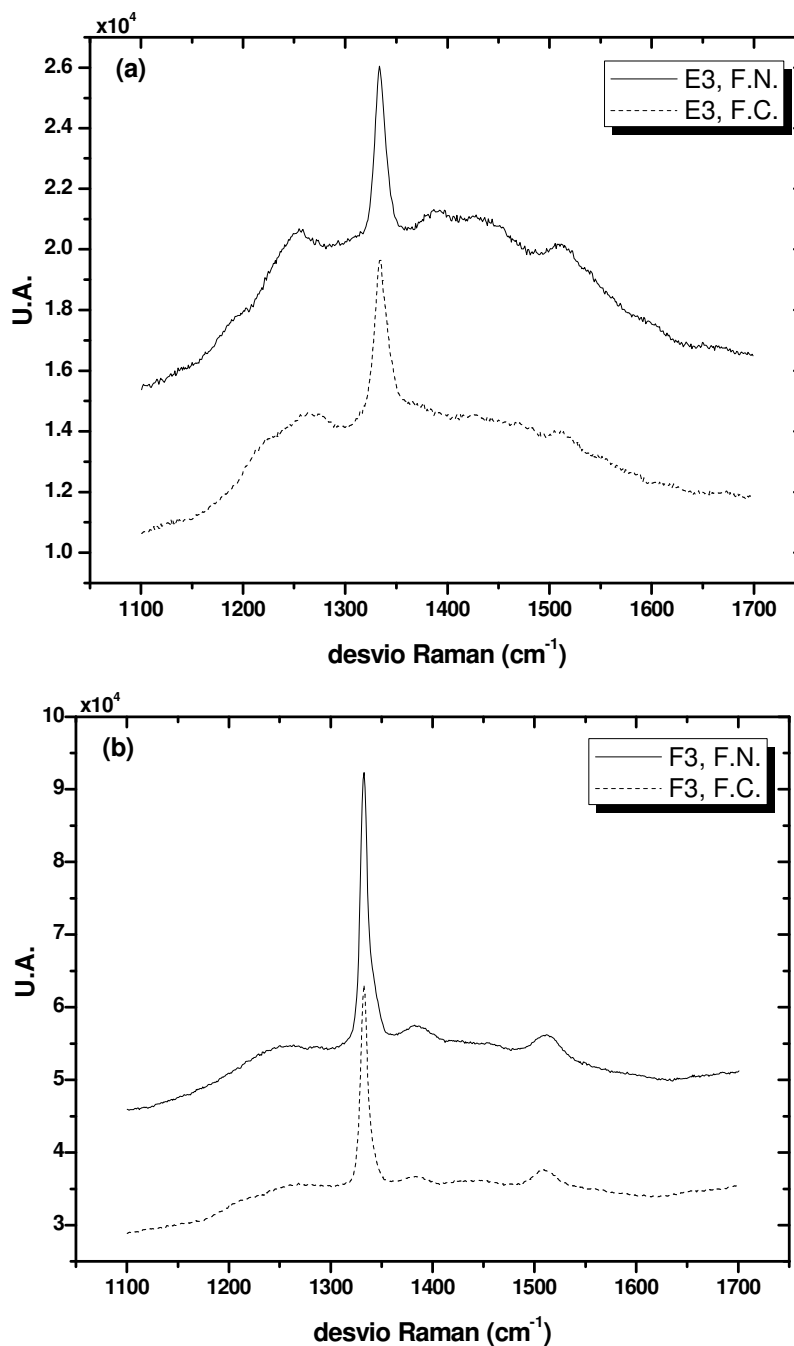


Figura 5.19 – Espectros de Raman das amostras (a) E3 e (b) F3, tirados na (--) face de crescimento e na (—) face de nucleação.

Na Tabela 5.6 (página 138) são apresentados, em termos comparativos, os valores da percentagem de diamante, calculados a partir de alguns espectros tirados nas faces



de crescimento e de nucleação das amostras das séries E e F. A presença das fases não-diamante é superior na face de nucleação. De facto, na face de crescimento há grãos de diamante perfeitamente definidos, enquanto que nesta superfície, que surge ainda durante a fase de nucleação, durante o crescimento, a percentagem de diamante é inferior.

Amostra, face	% diamante
<b>E1, FC</b>	90.1
<b>E1, FN</b>	85.1
<b>E2, FC</b>	90.8
<b>E2, FN</b>	84.2
<b>E3, FC</b>	97.0
<b>E3, FN</b>	95.7
<b>F1, FC</b>	87.3
<b>F1, FN</b>	86.6
<b>F2, FC</b>	85.3
<b>F2, FN</b>	83.8
<b>F3, FC</b>	98.8
<b>F3, FN</b>	98.3

Tabela 5.6 – Comparação entre a percentagem de diamante nas faces de crescimento e de nucleação das amostras das séries E e F.

Em todas as séries, a amostra crescida com a menor concentração de metano (X3, em que X é C, E ou F) é a que apresenta uma maior percentagem de diamante. De facto, a menor concentração de metano corresponde a uma maior percentagem de hidrogénio, responsável por uma limpeza das fases gráficas mais eficiente. Por outro lado, nestas amostras a presença de transpoliacetileno é também inferior, sugerindo que, para maiores concentrações de metano, o hidrogénio atómico, além de não fazer a limpeza das fases gráficas de uma forma tão eficiente, é incorporado eficazmente nos filmes, provavelmente nas fronteiras de grão. Esta presença poderia ser averiguada, em princípio, usando a técnica de *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), no entanto, a pequena espessura dos filmes impediu esta confirmação.

A maior percentagem de ligações gráficas nos filmes é responsável, como se verá adiante, por uma barreira mais baixa, nos contactos rectificadores, e simultaneamente por um transporte na região neutra diferente. Aparentemente, para campos mais elevados, após um regime de SCLC, o comportamento do filme é novamente óhmico.

A presença de hidrogénio nos filmes, por outro lado, é responsável por um comportamento curioso dos filmes de diamante, a entrada em avalanche, não destrutiva, para campos mais elevados. Este fenómeno irá também ser abordado posteriormente.

A percentagem de diamante nas amostras da série G, com uma espessura e tamanhos de grão substancialmente maiores do que as séries E e F, é bastante mais

elevada - Tabela 5.5, página 136. O aumento da espessura, com o consequente aumento do tamanho de grão, provoca o aumento da área diamante  $sp^3$  vs. outras fases, pois a presença de grãos maiores, com ligações maioritariamente  $sp^3$ , está intimamente associada à diminuição das fronteiras de grão.

## Capítulo 6

# Medidas Eléctricas

### **6.0 Introdução**

Neste capítulo apresentam-se as medidas DC e AC dos dispositivos construídos com os filmes de diamante.

Como foi referido no capítulo anterior, para o estudo dos mecanismos de condução à superfície e através do filme foram construídos dispositivos com geometrias longitudinais e transversais, respectivamente.

Para se poder estudar também a influência da rugosidade nas características eléctricas, a face de nucleação de alguns dos filmes foi exposta a um plasma de hidrogénio, promovendo a terminação das ligações de valência dos átomos de carbono com átomos de hidrogénio. Posteriormente, foram também evaporados contactos eléctricos nesta face.

### **6.1 Descrição das amostras**

Na Tabela 6.1 (página seguinte) encontra-se a lista de dispositivos estudados. Os primeiros dois caracteres dizem respeito ao filme e os seguintes aos contactos evaporados. Os últimos caracteres correspondem ao ciclo de vácuo. Assim, os contactos eléctricos das amostras que terminam no mesmo carácter foram evaporados no mesmo ciclo de vácuo. Além do filme, descreve-se também o tipo de contactos e a geometria com que eles foram evaporados. A amostra G1\_MOS foi usada para construir um MOSFET. A sua descrição detalhada será feita na parte final deste capítulo.

	Filme	Alumínio	Ouro	$A_d$ [cm <sup>2</sup> ]	$L_d$ [cm]	Defeitos lentos	Tipo de condução
<b>C1_A</b>	C1	F.C.	F.N.	7.8E-3	2.5E-3	sim	transversal
<b>C2_A</b>	C2	F.C.	F.N.	7.8E-3	2.2E-3	sim	transversal
<b>D1_A</b>	D1	F.C.	F.N.	1.76E-2	8E-4	não	transversal
<b>D1_C</b>	D1	F.C.	F.N.	7.8E-3	8E-4	sim	transversal
<b>D1_D</b>	D1	F.C.	F.C.	7.8E-3	1E-2	sim	superficial (F.C.)
<b>D2_C</b>	D2	F.C.	F.N.	7.8E-3	9E-4	sim	transversal
<b>D3_ox</b>	D3	F.C.	F.N.	1.76E-2	8E-4	sim	transversal
<b>D4_D</b>	D4	F.C.	F.C.	7.8E-3	2E-2	sim	superficial (F.C.)
<b>D4_E</b>	D4	F.C.	F.C.	3E-2	2E-2	não	superficial (F.C.)
<b>D5_E</b>	D5	F.C.	F.C.	3E-2	2E-2	não	superficial (F.C.)
<b>E2_B</b>	E2	F.N.	F.N.	7.8E-3	2E-2	não	superficial (F.N.)
<b>E3_B</b>	E3	F.N.	F.N.	7.8E-3	2E-2	não	superficial (F.N.)
<b>E1_D</b>	E1	--	F.N.	1.76E-2	1E-3	não	superficial (F.N.)
<b>E3_D</b>	E3	--	F.N.	1.76E-2	8E-4	não	superficial (F.N.)
<b>F3_P1</b>	F3	F.N.	F.N.	1.1E-2	1E-2	não	superficial (F.N.)
<b>F3_P2</b>	F3	F.C.	F.C.	3.1E-2	6E-2	não	superficial (F.C.)
<b>F3_P3</b>	F3	F.C.	F.N.	3.1E-2	4E-3	não	transversal
<b>F3_P4</b>	F3	F.N.	F.C.	1.1E-2	2E-3	não	transversal
<b>G1_MOS</b>	G1						

Tabela 6.1 – Dispositivos construídos. F.C. – face de crescimento.  
F.N. – face de nucleação.

Na Figura 6.1 está representado o esquema dos contactos e o circuito eléctrico respectivo, usados nas medidas.

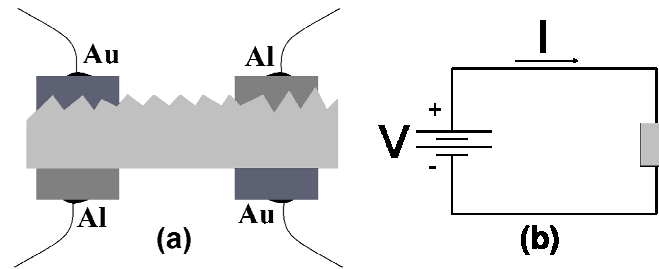


Figura 6.1 – (a) Esquema genérico dos contactos eléctricos e (b) circuito eléctrico usado nas medidas; o rectângulo cinzento representa a amostra.

## 6.2 Influência das condições atmosféricas

Independentemente da geometria escolhida ou da qualidade dos filmes, todos os díodos estudados revelaram a influência das condições atmosféricas.

A corrente em polarização directa diminuiu ligeiramente em vácuo nalgumas amostras, o que sugere uma diminuição ligeira da quantidade de portadores disponíveis quando a amostra está em vácuo. É possível que a presença das espécies atmosféricas seja responsável pela passivação de estados de energia que, em vácuo, capturam portadores, diminuindo assim a grandeza da corrente eléctrica.

Por outro lado, a corrente em polarização inversa aumentou consideravelmente em vácuo em quase todos os dispositivos. Apenas os díodos construídos nos filmes D3 e D4, independentemente do ciclo de evaporação dos contactos, revelaram uma diminuição da corrente em polarização inversa. A corrente em polarização inversa está intimamente ligada à existência de estados de energia dentro do *gap*, através dos quais os portadores minoritários passam de um para o outro lados da junção. De modo semelhante ao que acontece por efeito de Poole-Frenkel, em que a profundidade efectiva de estados profundos sofre alterações na presença de campos eléctricos elevados, a profundidade de estados de energia superficiais pode ser alterada pela presença das espécies adsorvidas. Esta hipótese poderá explicar a diferença na corrente de fugas em diferentes condições atmosféricas.

Na amostra C2\_A, a corrente praticamente não variou com a mudança das condições atmosféricas. Na Figura 6.2 e Figura 6.3 (páginas seguintes) estão representadas, a título exemplificativo, as medidas  $I$ - $V$  das amostras D4\_D, F3\_P1, C1\_A e D3\_ox.

Um comentário relativamente à amostra D1\_C: após o primeiro ciclo medições, o comportamento desta alterou-se irreversivelmente, com o índice de rectificação a baixar drasticamente. A aplicação de um campo eléctrico, com a consequente passagem de corrente e aquecimento local da interface metal-diamante, pode ter levado ao rearranjo estrutural dos átomos de impurezas aí presentes, levando à criação de estados de energia dentro do *gap* e consequente aumento da corrente de fugas.

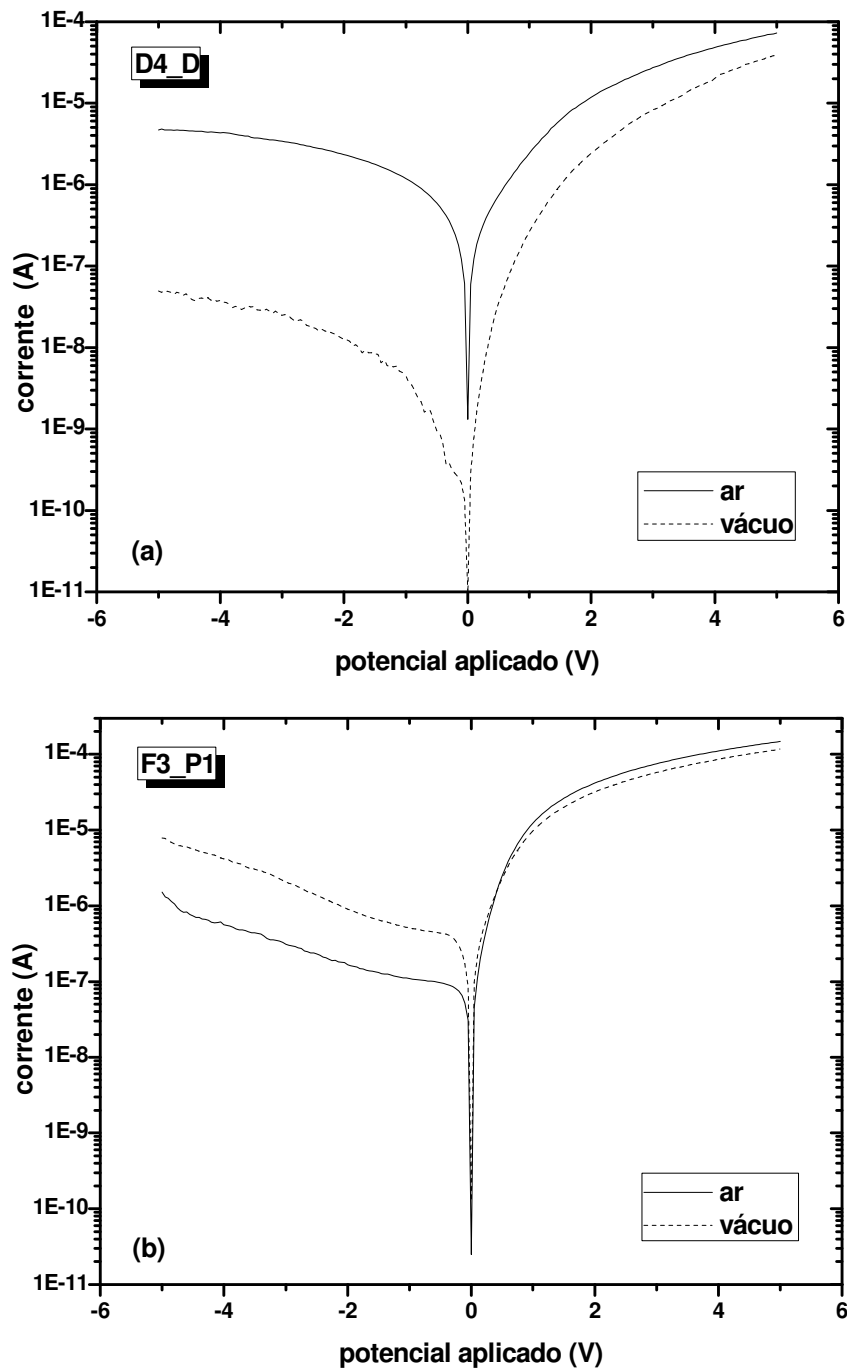


Figura 6.2 – Medidas  $I$ - $V$  das amostras (a) D4\_D e (b) F3\_P1, feitas (—) ao ar e (--) em vácuo.

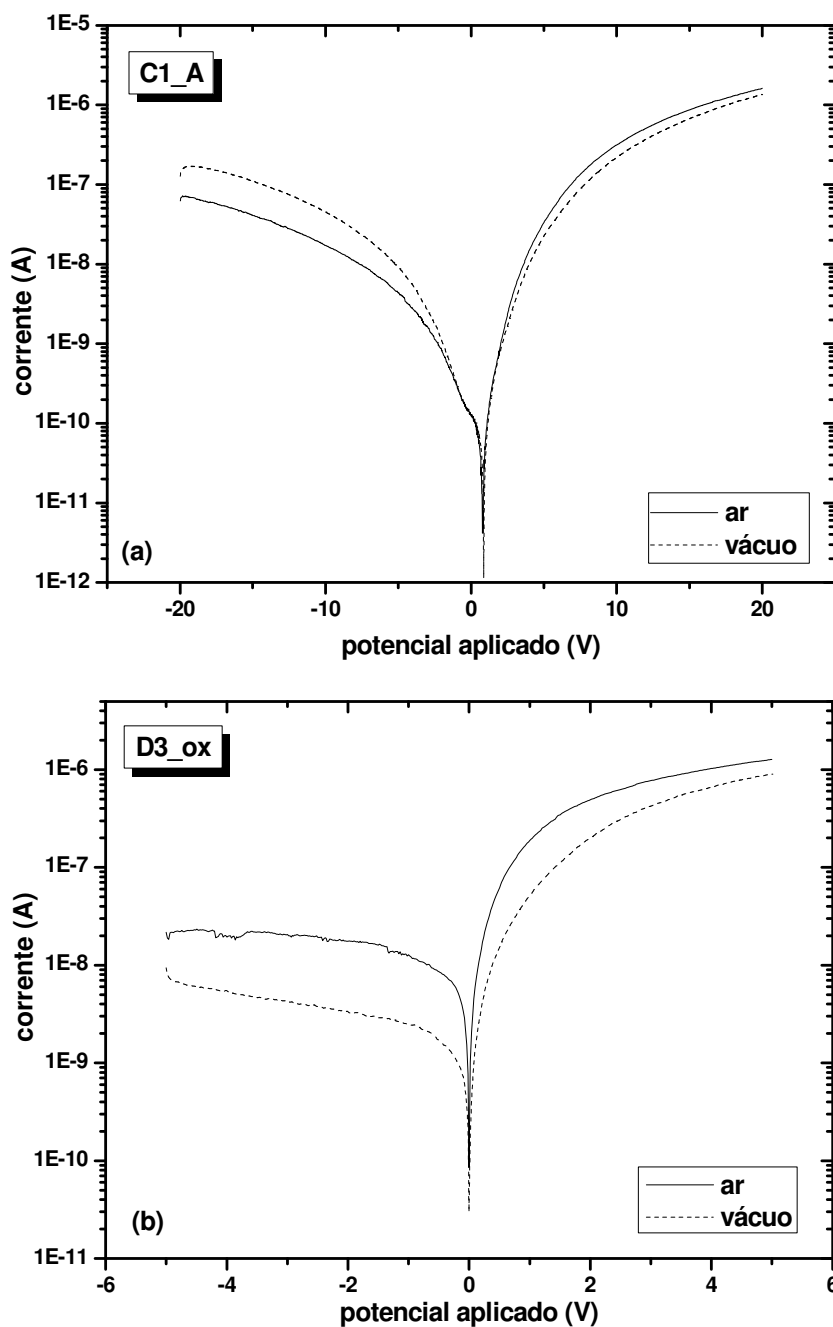


Figura 6.3 – Medidas *I-V* das amostras (a) C1\_A e (b) D3\_ox, feitas (—) ao ar e (--) em vácuo.

Na Tabela 6.2 (página seguinte) podem ver-se o índice de rectificação (calculado a um campo de aproximadamente 6 kV/cm), a altura da barreira e o factor de idealidade de alguns dispositivos ao ar e em vácuo. Estes últimos dois parâmetros não foram calculados nos dispositivos que revelaram a presença de estados lentos, pois uma das consequências é o desvio do zero de corrente para uma condição de tensão aplicada não nula, dificultando pois a extracção da altura da barreira e do factor de idealidade.

A elevada dispersão dos índices de rectificação das várias amostras deve-se essencialmente à diferença na qualidade dos contactos, não tendo sido encontrada nenhuma relação entre o aumento/diminuição do índice de rectificação e a qualidade das amostras ou a geometria dos contactos.

	Ar			Vácuo		
	I.R. @ 6 kV/cm	$\phi_B$ [V]	$n$	I.R. @ 6 kV/cm	$\phi_B$ [V]	$n$
<b>C1_A</b>	21	--	--	6	--	--
<b>C2_A</b>	32	--	--	30	--	--
<b>D1_A</b>	20	0.78	2.34	12	0.79	2.58
<b>D1_C</b>	97	0.79	3.02	15	0.80	3.00
<b>D1_D</b>	284	--	--	62	--	--
<b>D2_C</b>	--	--	--	2	0.81	3.29
<b>D3_ox</b>	50	0.80	2.41	246	--	--
<b>D4_D</b>	11	--	--	538	--	--
<b>D4_E</b>	340	0.89	1.63	740	1.02	1.60
<b>D5_E</b>	32	0.82	1.67	6	0.86	1.63
<b>E2_B</b>	--	--	--	2	0.71	1.64
<b>E3_B</b>	--	--	--	6	0.77	1.40
<b>F3_P1</b>	250	0.74	3.00	35	0.74	1.48
<b>F3_P2</b>	2	0.68	3.52	1.5	0.71	1.71
<b>F3_P3</b>	2	0.69	3.77	1.5	0.70	1.82
<b>F3_P4</b>	191	0.74	2.65	35	0.73	1.71

Tabela 6.2 – Índices de rectificação, altura da barreira e factor de idealidade de alguns dispositivos ao ar e em vácuo.

A altura da barreira, ao ar, varia entre 0.68 V (F3\_P2) e 0.89 V (D4\_E). Em vácuo, o menor valor é 0.70 V (F3\_P3) e o maior 1.02 V (D4\_E). Em condições de vácuo, a altura da barreira aumentou ligeiramente em praticamente todas as amostras. A variação do factor de idealidade não é significativa, a não ser no caso das amostras F3\_P#, em que diminuiu consideravelmente, em vácuo, para cerca de metade. Nas amostras desta série, portanto, o aumento da corrente de fugas em vácuo é acompanhado por uma aproximação do comportamento da junção do comportamento ideal.

A reter da análise da Tabela 6.2 fica a tendência, ainda que ligeira, para um comportamento mais próximo do ideal da junção Schottky quando o alumínio é evaporado na face de nucleação: os valores mais baixos do factor de idealidade, 1.4 e 1.48, foram extraídos das amostras E3\_B e F3\_P1, respectivamente, ambas com o alumínio na face de nucleação. Os valores mais elevados, 3.52 e 3.77 (amostras F3\_P2 e F3\_P3, respectivamente), foram obtidos com o alumínio na face de crescimento.



### 6.3 Medidas com a temperatura

Após as medidas iniciais ao ar e em vácuo, foram feitas as medidas com a temperatura. As amostras caracterizadas na Universidade de Aveiro foram medidas geralmente a temperaturas entre 30 e 295 K. Nas amostras caracterizadas na Universidade do Algarve, a temperatura mínima não baixou dos 100 K, por ter sido usado azoto líquido para o arrefecimento.

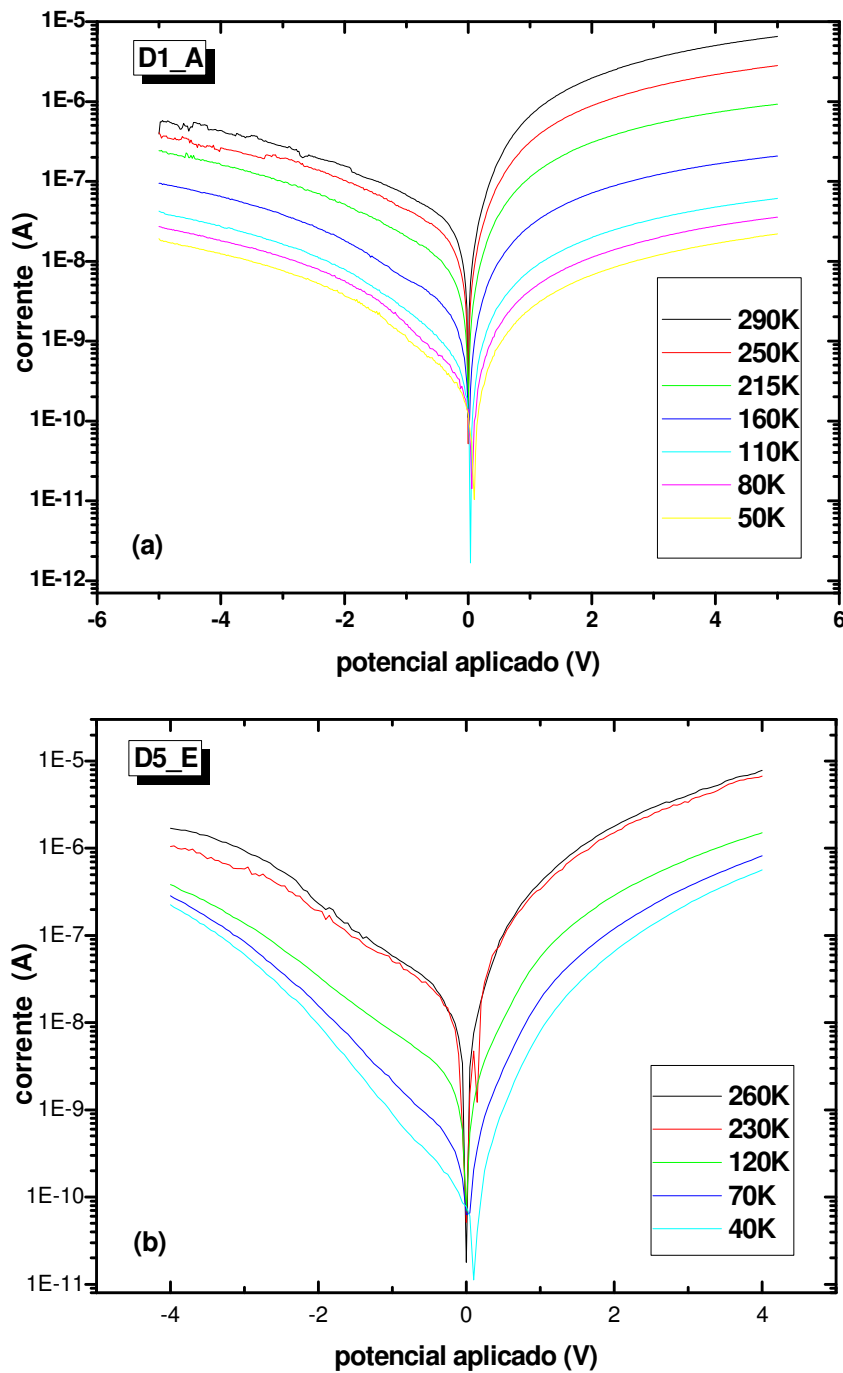


Figura 6.4 – Medidas  $I-V$  com a temperatura, amostras (a) D1\_A e (b) D5\_E.

Na Figura 6.4 (página anterior) pode ver-se o comportamento das amostras D1\_A e D5\_E com a temperatura. Nem uma nem outra amostra revelaram a influência de estados lentos.

Nas amostras que revelaram a presença de estados de energia com tempos de resposta elevados, verificou-se uma corrente não-nula para uma tensão igual a zero, como a amostra C1\_A e D3\_ox – Figura 6.5. O comportamento da amostra D3\_ox é analisado mais detalhadamente no parágrafo seguinte.

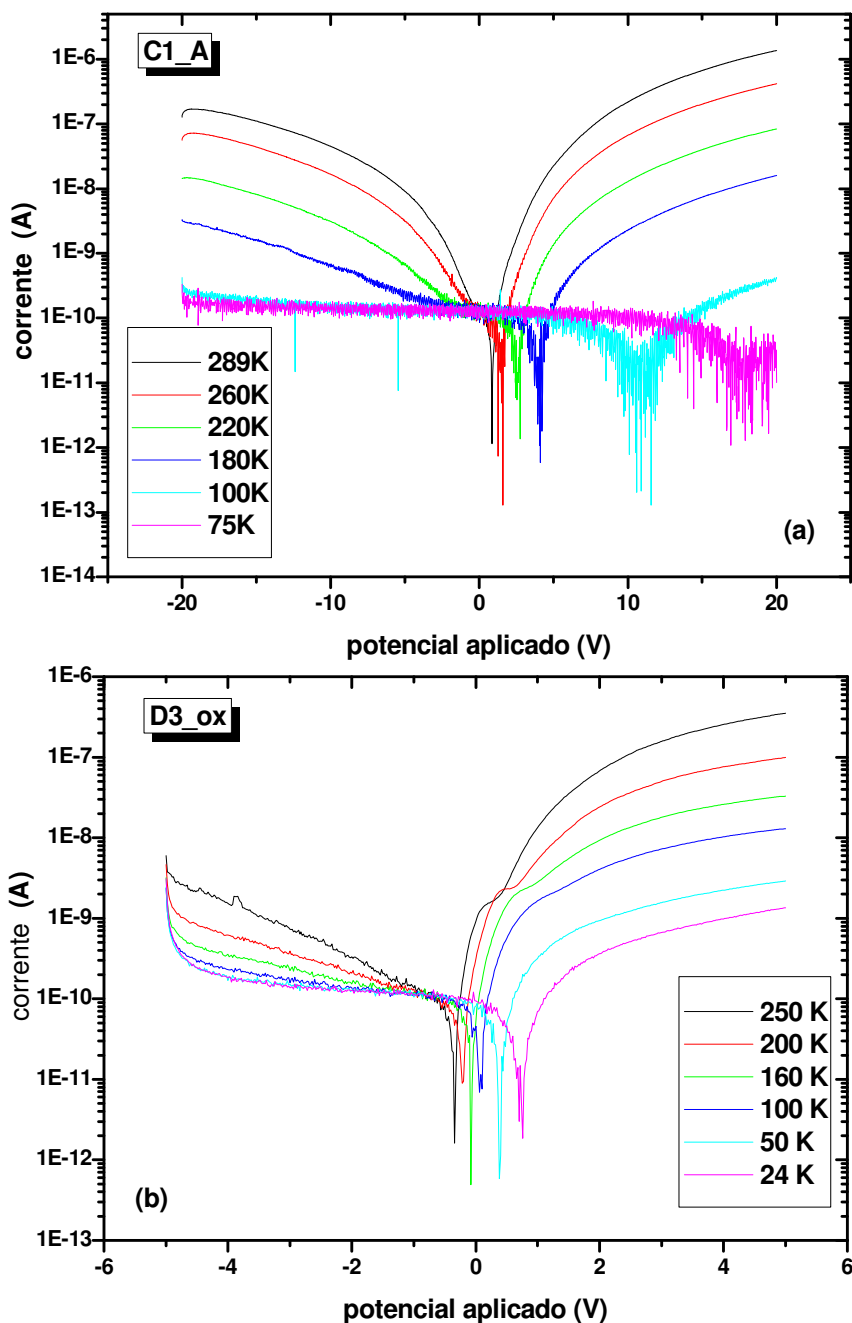


Figura 6.5 – Medidas *I-V* com a temperatura, amostras (a) C1\_A e (b) D3\_ox.

As medidas com a temperatura da amostra D2\_D revelaram um comportamento singular, apesar de já ter sido previamente reportado [1], a inversão do comportamento de rectificação para temperaturas inferiores a 200 K, bem como a influência de estados lentos - Figura 6.6.

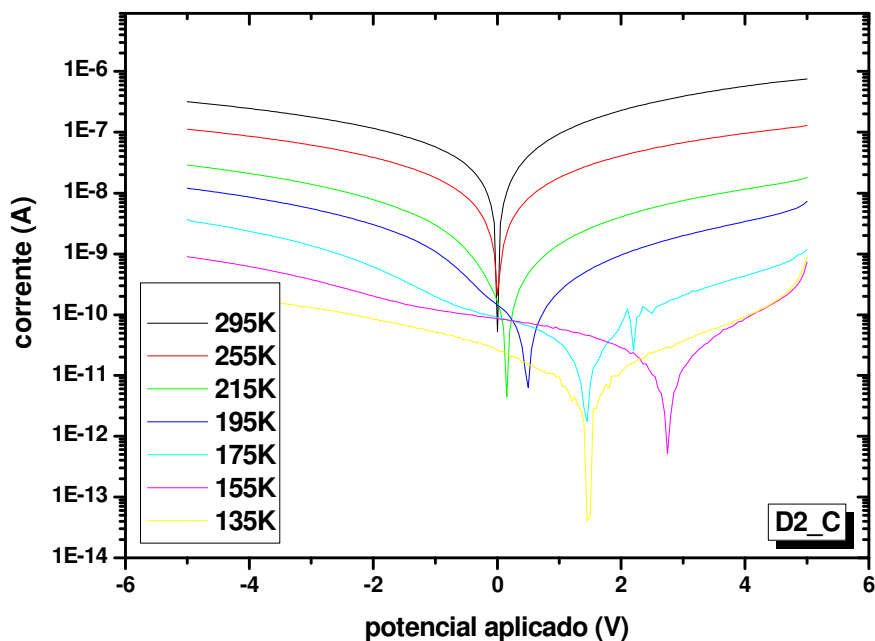


Figura 6.6 – Medidas  $I$ - $V$  com a temperatura, amostra D2\_C.

### 6.3.1 Cálculo das energias de activação

Na Tabela 6.3 (página seguinte) podem ver-se as energias de activação em polarizações directa e inversa para as várias amostras, calculadas a partir da equação (4.49), página 68.

Em quase todas as amostras foi possível calcular duas energias de activação para cada polarização. Na Figura 6.7, página 151, a título de exemplo, podem ver-se os gráficos de Arrhenius da corrente na amostra D1\_A. Nas amostras E1\_D e E2\_D, como ambos os contactos são óhmicos, não há polarização inversa. Nas amostras D1\_C, D1\_D e D2\_C, a insuficiência de dados a temperaturas mais baixas impossibilitou a extracção da energia de activação mais baixa.

	Energia de activação [meV] polarização directa		Energia de activação [meV] polarização inversa	
	Temperatura elevada	Temperatura baixa	Temperatura elevada	Temperatura baixa
<b>C1_A</b>	219	8	192	4
<b>C2_A</b>	168	0.3	133	0.5
<b>D1_A</b>	140	1	73	1
<b>D1_C</b>	153	--	102	--
<b>D1_D</b>	169	--	162	--
<b>D2_C</b>	170	--	249	--
<b>D4_E</b>	82	4	63	5
<b>D5_E</b>	92	1	78	1
<b>E2_B</b>	169	4	98	2
<b>E3_B</b>	117	3	40	1
<b>E1_D</b>	98	2	--	--
<b>E3_D</b>	155	3	--	--
<b>F3_P1</b>	107	0.5	88	0.7
<b>F3_P2</b>	100	0.3	81	0.5
<b>F3_P3</b>	56	0.3	28	0.3
<b>F3_P4</b>	55	0.5	31	0.8

Tabela 6.3 – Energias de activação em polarização directa e inversa para as várias amostras.

A temperaturas mais elevadas, o mecanismo de transporte de carga dominante corresponde à ionização dos portadores, e a energia medida mais não é do que a energia dos processos de ionização. A temperaturas mais baixas, por outro lado, domina o transporte por efeito de túnel, ou o *hopping* entre estados isolados. A pouca precisão das medidas feitas a temperaturas mais baixas não permite distinguir qual ou quais dos processos são dominantes, ou mesmo do tipo de *hopping* (VRH ou NNH), se for este o mecanismo de condução principal.

A energia de activação dos portadores é superior em polarização directa em todas as amostras, excepto no caso da amostra D2\_C, o que revela a inversão da rectificação com a descida da temperatura.

A pequena dispersão de temperaturas, referida na secção 5.2, página 121, leva-nos a analisar as energias de activação com cautela, de amostra para amostra. Assim, reter-nos-emos na análise das amostras da série F3\_P#, que foram caracterizadas todas no mesmo ciclo de vácuo, ou seja, o valor da temperatura da amostra foi o mesmo para as quatro geometrias. Verifica-se que, neste caso, as energias de activação dos díodos superficiais (F3\_P1 e F3\_P2, 107 e 100 meV, respectivamente) são claramente superiores às energias de activação dos díodos transversais (56 e 55 meV, respectivamente). Isto quer dizer pura e simplesmente que a densidade de portadores disponíveis para condução no interior do filme é superior à densidade de portadores à

superfície, na camada terminada com hidrogénio. Esta hipótese é suportada posteriormente pelo estudo da condução na zona neutra, secção 6.3.4, página 165.

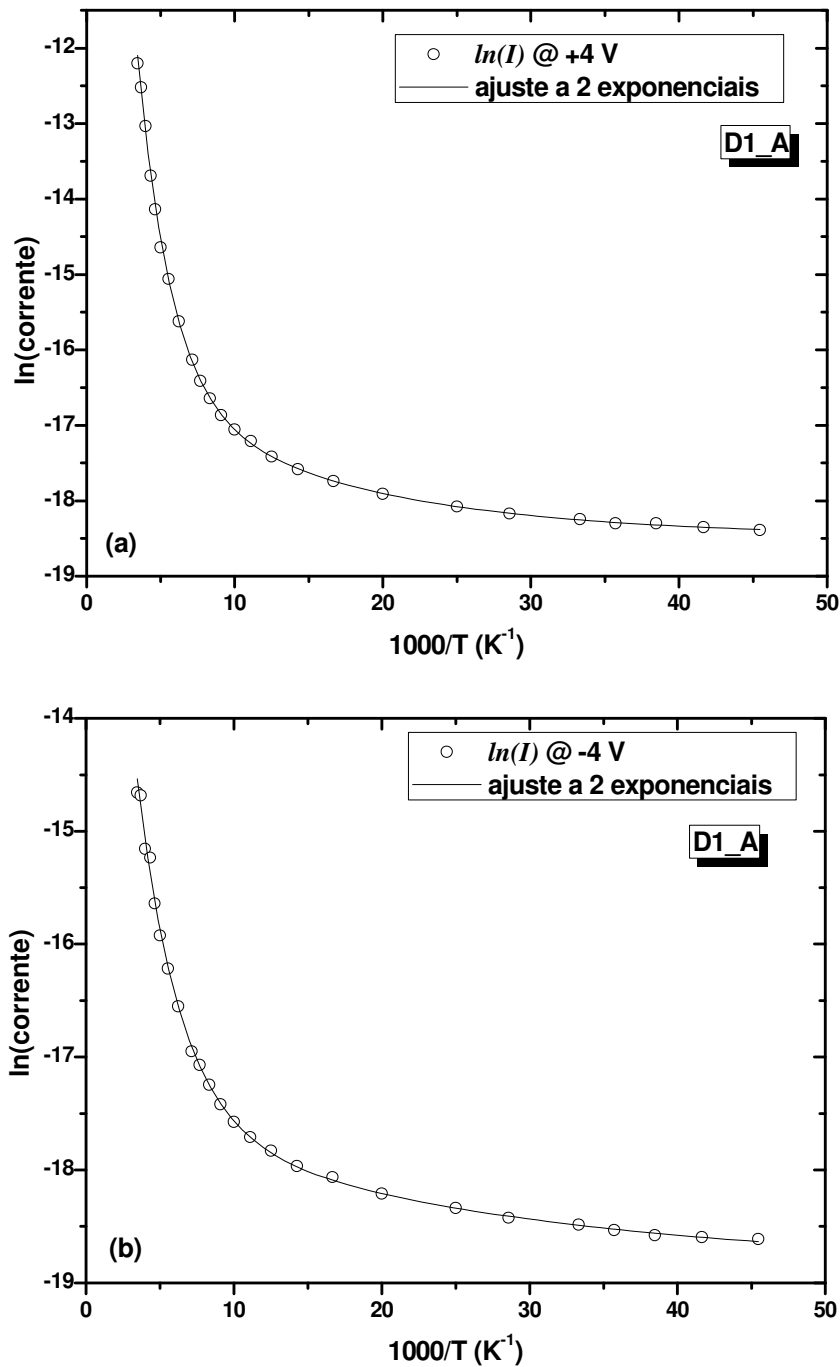


Figura 6.7 – Gráficos de Arrhenius da corrente da amostra D1\_A em (a) polarização directa e (b) inversa. (o) Dados experimentais e (—) ajuste a duas exponenciais decrescentes.

### 6.3.2 Desvio da tensão correspondente a uma corrente nula

Algumas das amostras revelaram um desvio significativo da tensão correspondente a uma corrente nula, desvio este que aumentou com a diminuição da temperatura e com a diminuição do tempo de espera antes de a rampa de tensões ser incrementada/decrementada.

Este comportamento foi mais evidente na amostra D3\_ox. Na caracterização desta amostra foram usadas rampas ascendentes e descendentes de tensão. Na Figura 6.8 (página 153) e Figura 6.9 (página 154) podemos ver as medidas  $I$ - $V$  à temperatura ambiente, ao ar e em vácuo, em função do tempo de espera. Foi aplicada uma rampa de tensão ascendente, tendo início aos  $-5$  V (Figura 6.8), e uma rampa descendente, começando nos  $+5$  V (Figura 6.9). As curvas foram obtidas (a) ao ar e (b) em vácuo.

Para qualquer das rampas utilizadas, os efeitos da camada interfacial são mais notórios em vácuo. Nestas condições, é claramente visível que o mínimo de corrente, para tempos de atraso mais baixos, não ocorre para uma tensão nula. Em vácuo e com a rampa de tensão descendente, há um *overshoot* da corrente para pequenas tensões inversas, quando o atraso é pequeno. Este *overshoot* não acontece ao ar nem com rampas ascendentes. A dependência temporal das curvas reflecte a influência de estados superficiais lentos, devido à presença de uma camada de impurezas entre o metal e a superfície do filme. O deslocamento da tensão correspondente ao mínimo da corrente é comum em semicondutores orgânicos, quando estão presentes uma resistência elevada e cargas presas em armadilhas <sup>[2]</sup>. O *overshoot* que aparece na região de baixas tensões inversas pode ser devido ao fluxo de portadores através da camada interfacial por efeito de túnel, e deixa de ser visível ao ar. Curiosamente, a corrente de fugas também depende do tipo de rampa usada, sendo ligeiramente menor quando a rampa tem início aos  $+5$  V. É possível que a imposição das condições iniciais de polarização, no início da rampa, seja responsáveis pelo povoamento de diferentes tipos de estados (que capturam portadores maioritários, quando a rampa começa nos  $+5$  V, ou minoritários, quando esta começa nos  $-5$  V); a carga assim capturada irá influenciar o campo na zona de depleção e o fluxo de corrente em polarização inversa.

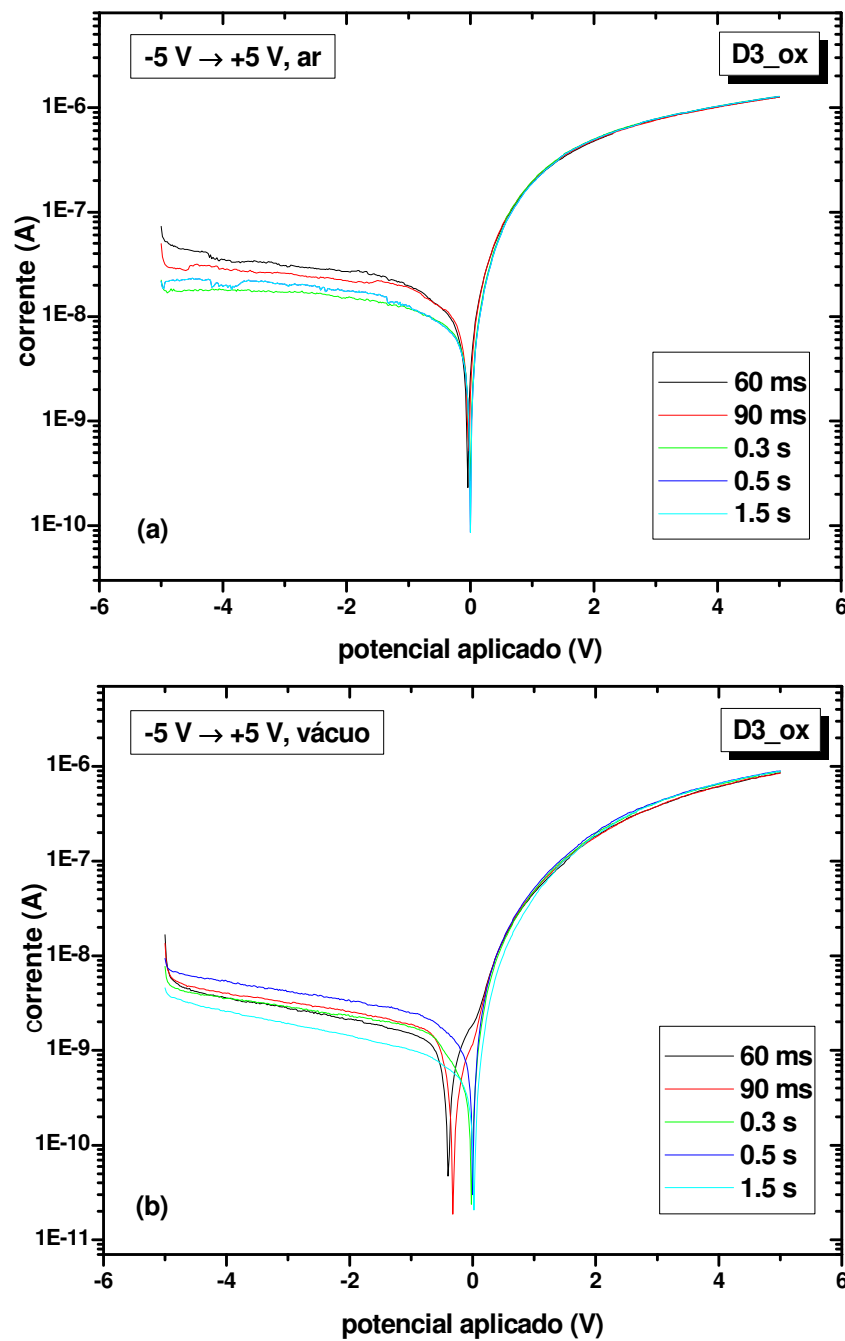


Figura 6.8 – Medidas  $I$ - $V$  da amostra D3\_ox, à temperatura ambiente, com diferentes tempos de espera. A rampa de tensão aplicada começa nos -5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo.

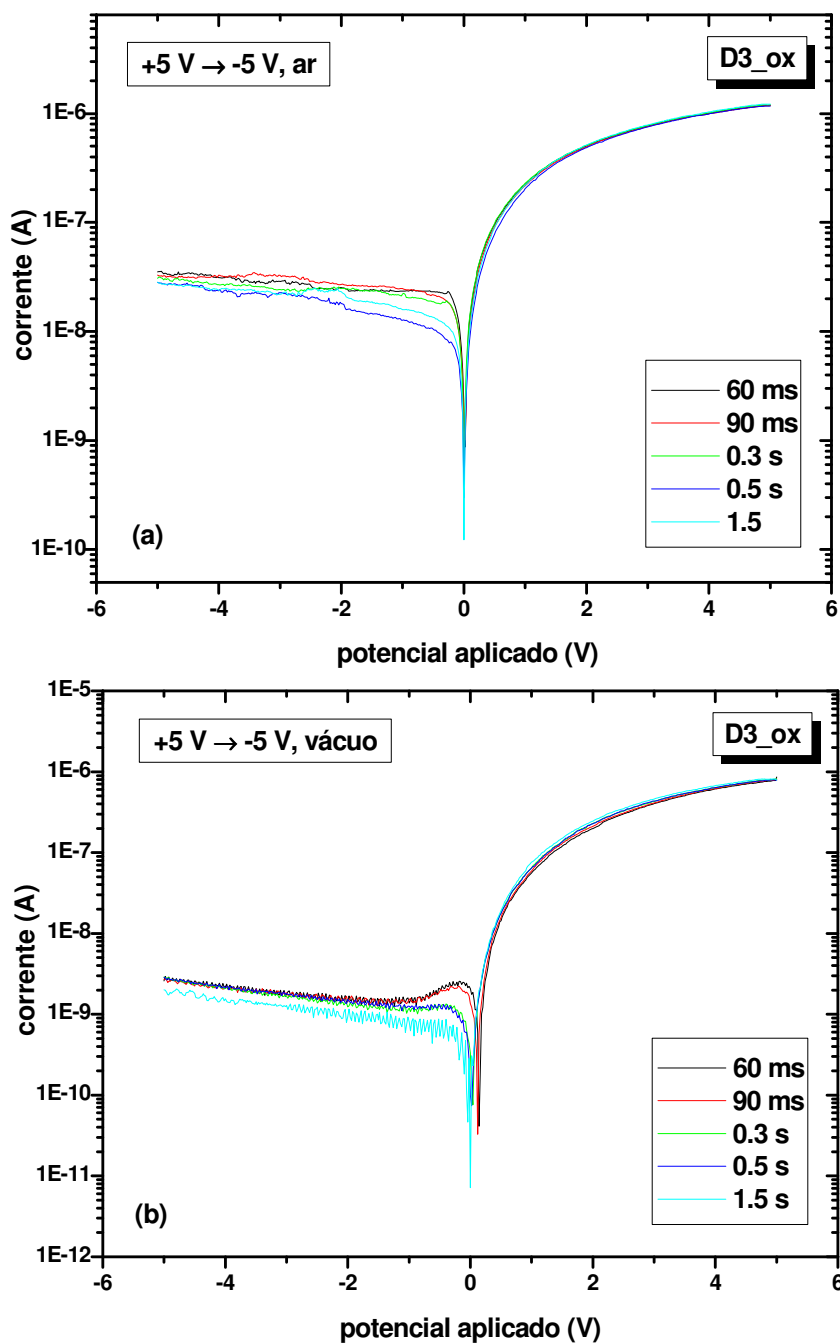


Figura 6.9 – Medidas  $I-V$  da amostra D3\_ox, à temperatura ambiente, com diferentes tempos de espera. A rampa de tensão aplicada começa nos +5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo.

Na Figura 6.10 e Figura 6.11 (páginas seguintes) está representada a tensão à qual ocorre o mínimo de corrente,  $V_{min}$ , para duas rampas de tensão, uma ascendente e outra descendente, em função do tempo de atraso no incremento / decremento da rampa, ao ar e em vácuo. A cheio pode ver-se o ajuste a exponenciais de primeira ordem. Fixando as condições de medida, as constantes de tempo dependem do tipo de rampa. Ao ar, temos 57 ms para a rampa ascendente e 66 ms para a rampa descendente. Em vácuo, a situação inverte-se, com a constante de tempo mais elevada a ser



obtida com a rampa ascendente: 174 ms vs. 98 ms com a rampa a ter início aos +5 V. Uma coisa parece contudo evidente: qualquer que seja o tipo de rampa usada, o comportamento dos estados que capturam os portadores é mais lento em vácuo do que ao ar.

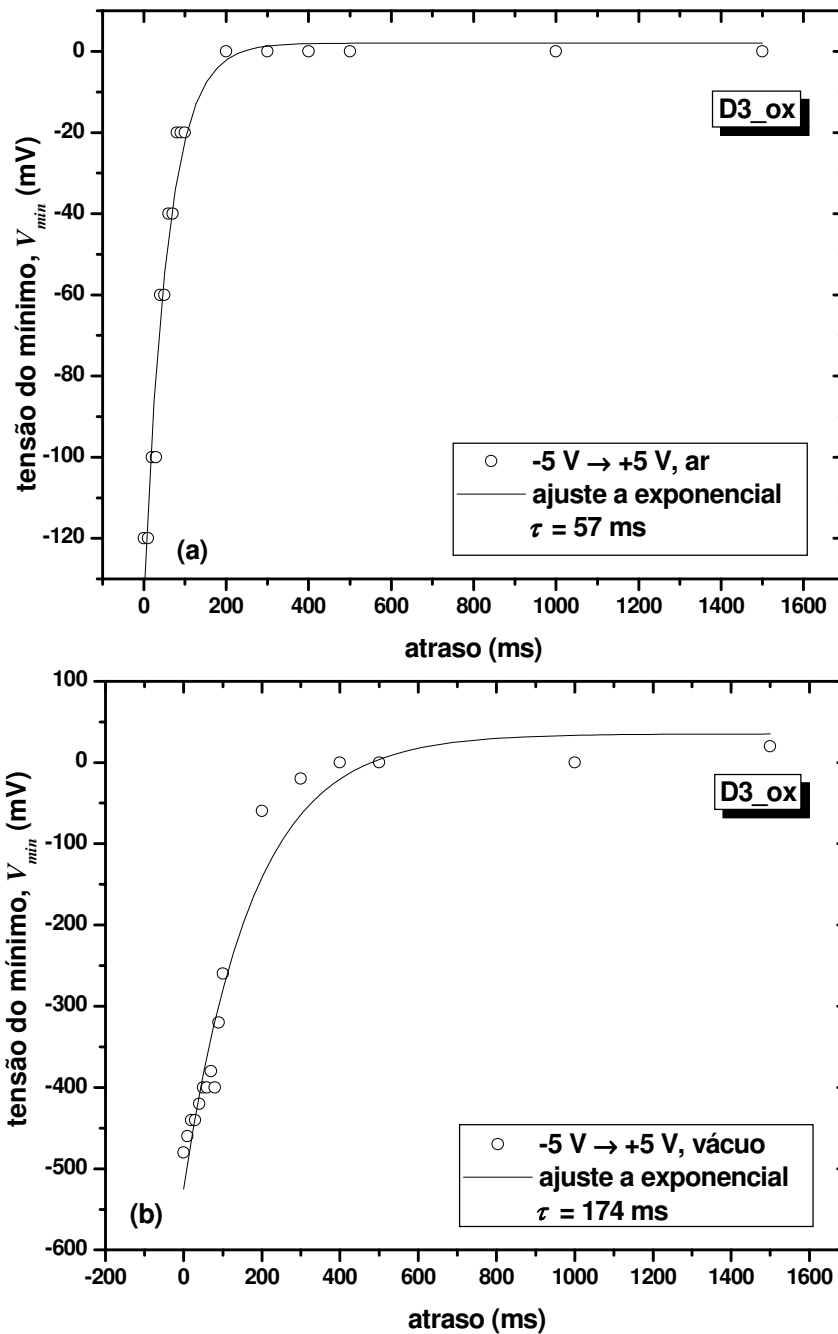


Figura 6.10 – Tensão do mínimo vs. atraso, em vácuo. A rampa de tensão aplicada começa nos -5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo. (o) Dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais.

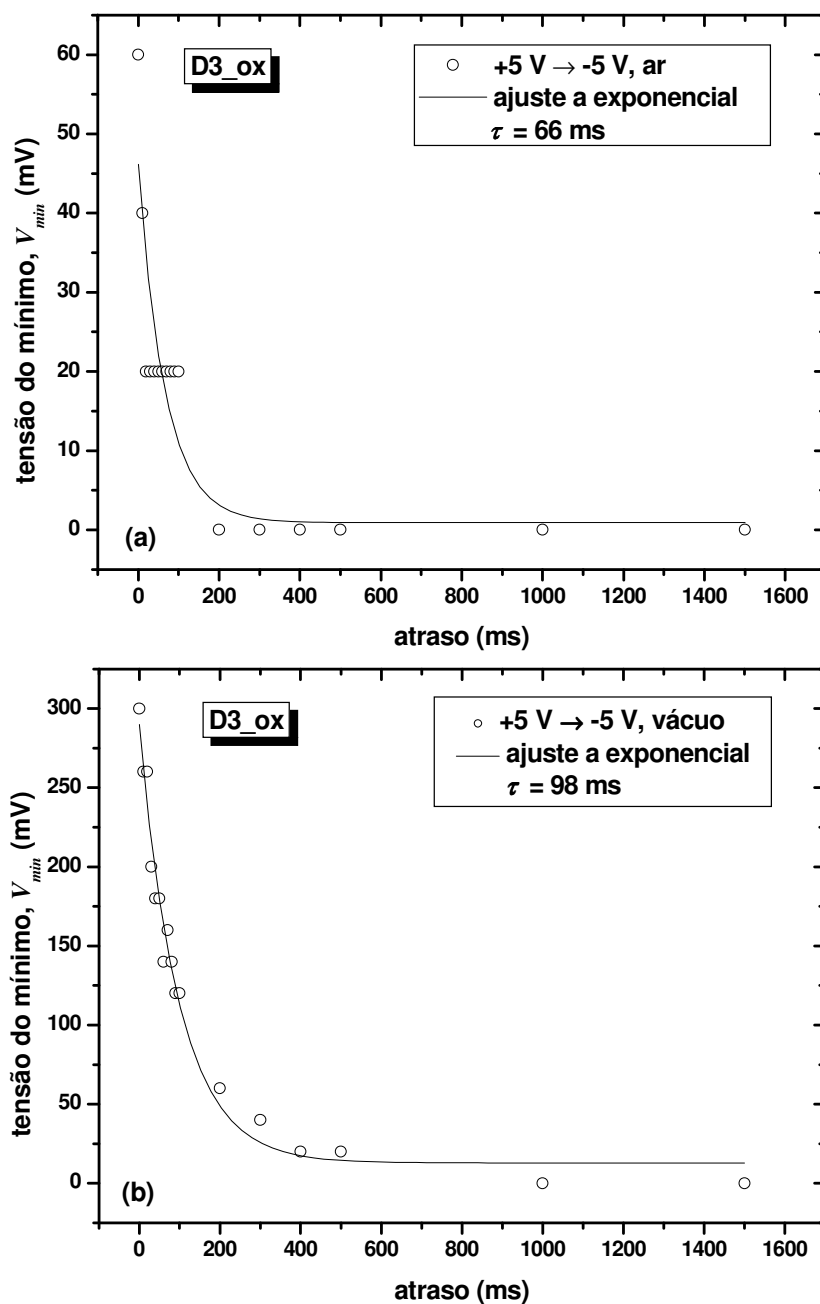


Figura 6.11 – Tensão do mínimo vs. atraso, em vácuo. A rampa de tensão aplicada começa +5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo. (o) Dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais.

Uma vez mais, as espécies atmosféricas adsorvidas afectam a corrente eléctrica. Neste caso, afectam não apenas o valor absoluto da corrente em diferentes condições atmosféricas (a corrente em condições de vácuo diminui, em polarização quer directa quer inversa), quer o tempo de resposta dos estados lentos envolvidos. Em vácuo, a resposta das amostras é mais lenta. Uma vez mais, é possível que as espécies atmosféricas, adsorvidas à superfície, passivem alguns dos estados de energia mais lentos, que não desempenham então um papel activo na condução. Quando a amostra está em vácuo, essas espécies não estão presentes, e os estados capturam portadores (de

modo semelhante à hipótese que foi avançada na secção 4.7, página 106, para explicar a diminuição da quantidade de portadores quando a amostra se encontra em condições de vácuo). Ao contrário das espécies atmosféricas (que são electricamente neutras, apesar de polares), os portadores capturados têm carga, resultando no aparecimento de um campo eléctrico responsável pelo aparecimento de uma corrente com uma tensão aplicada nula.

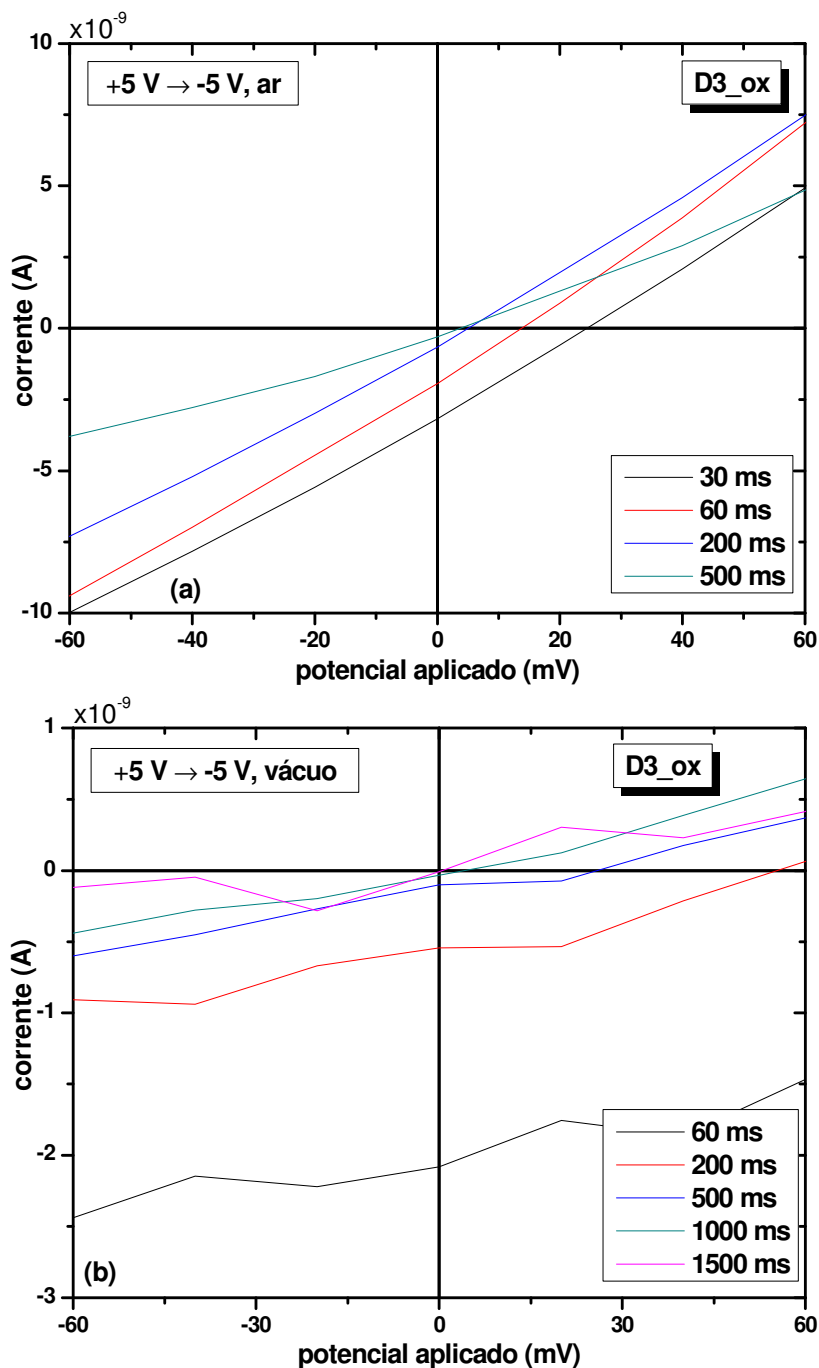


Figura 6.12 – Corrente medida na vizinhança de  $V = 0$  V. A rampa de tensão aplicada começa nos +5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo.

A análise da corrente que percorre o dispositivo na ausência de campo eléctrico aplicado é reveladora da complexidade dos estados de energia envolvidos.

Começemos por analisar o comportamento da amostra em resposta a uma rampa descendente, começando aos +5 V, ao ar e em vácuo - Figura 6.12a e b, página anterior. Quando o tempo de atraso no decremento da rampa é menor, é claramente perceptível uma corrente não-nula através da junção na ausência de campo eléctrico aplicado. Para haver um fluxo de portadores na ausência de um campo exterior, há necessariamente carga acumulada na junção, em estados de energia com tempos de captura superiores ao tempo de atraso. O sinal da corrente revela ainda o tipo de portadores acumulados - Figura 6.13. Como o terminal positivo do aparelho de medida estava ligado ao contacto óhmico (filme), uma corrente negativa corresponde a uma corrente de lacunas do metal para o diamante (ou simétrica, caso as cargas envolvidas sejam electrões) - Figura 6.13b. Neste caso, as linhas de campo eléctrico apontam para o filme, o que corresponde a carga negativa acumulada nos estados de energia à superfície do filme. Como o diamante policristalino é tipo  $p$ , esta situação corresponde a uma acumulação de portadores minoritários.

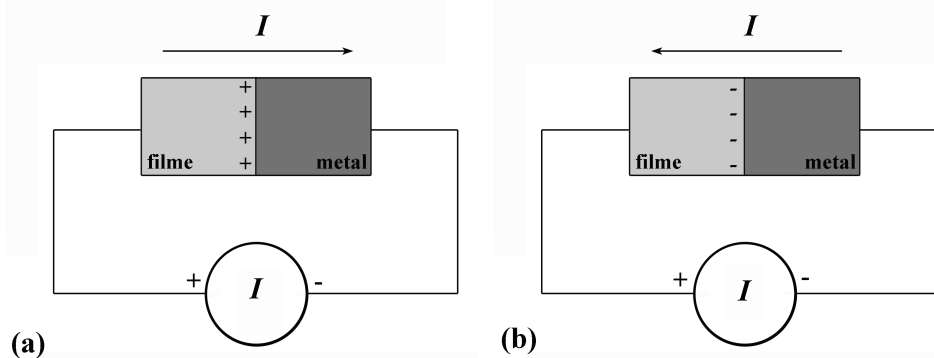


Figura 6.13 – Sentido da corrente na ausência de campo aplicado e carga responsável acumulada nos estados de energia. (a) Corrente positiva, devida à acumulação de portadores majoritários. (b) Corrente negativa, devida à acumulação de portadores minoritários.

No início da rampa, é aplicado um campo em polarização directa, que afasta os portadores minoritários da junção. No entanto, à medida que a tensão aplicada diminui, o número de portadores minoritários na junção aumenta, e estes acabam por ser capturados pelos estados de energia. Para tempos de atraso mais baixos, estes portadores não chegam a ser libertados, dando origem a um campo eléctrico. Quando a tensão aplicada é nula, este campo não-nulo através da junção dá origem a uma corrente negativa. Se o tempo de atraso aumentar, os portadores vão sendo gradualmente libertados, chegando-se a uma situação em que deixa de existir carga acumulada na junção e a corrente se anula, não voltando a ser diferente de zero mesmo com tempos de atraso superiores a 500 e 1500 ms, ao ar e em vácuo, respectivamente. Esta diferença mostra que os estados mais lentos desempenham um papel activo na condução em vácuo. Este facto pode ser confirmado através da análise da Figura 6.11a e b (página 156), onde o ajuste da tensão à qual a corrente se anula

a uma exponencial dá uma constante de tempo de 66 e de 98 ms no ar e em vácuo, respectivamente.

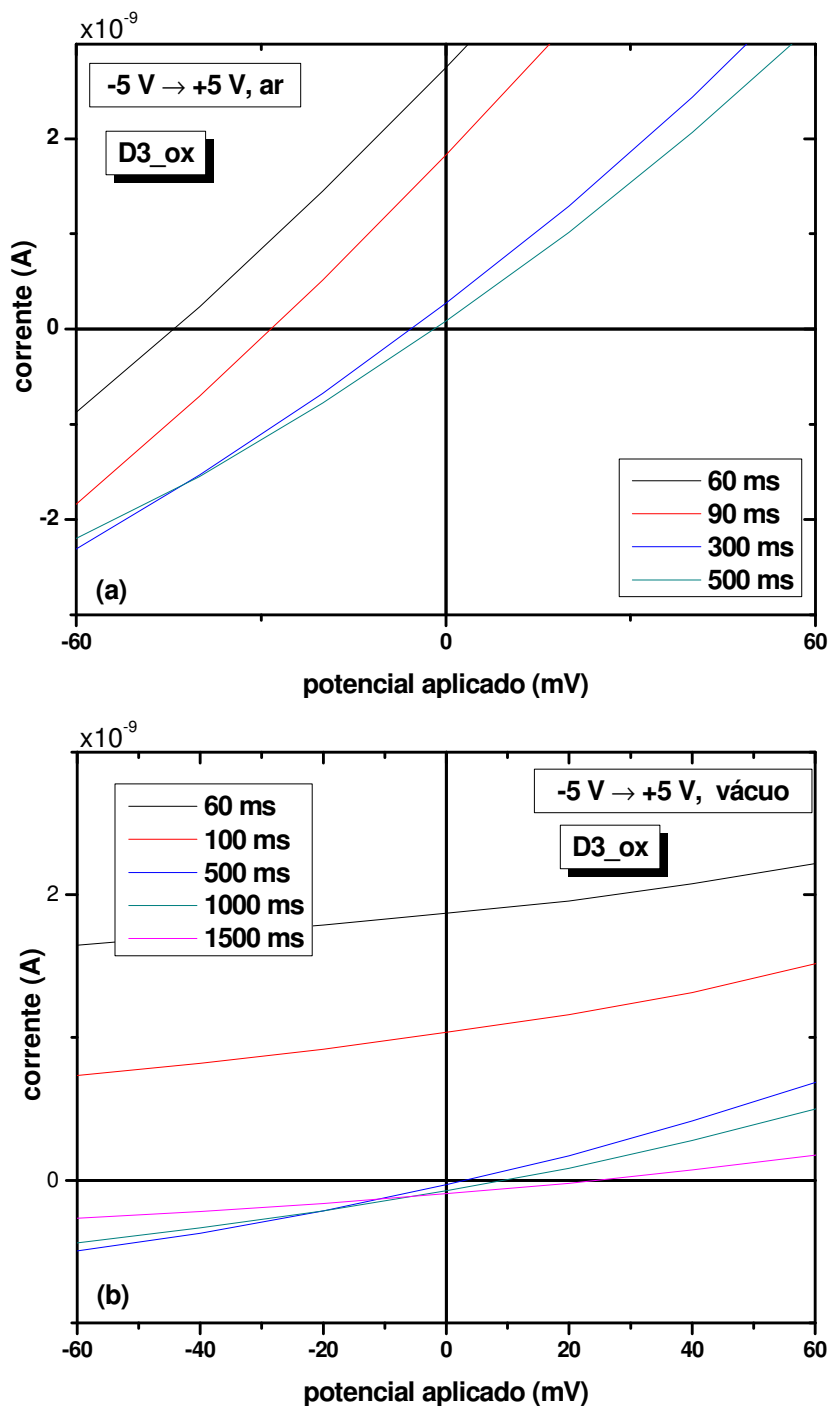


Figura 6.14 – Corrente medida na vizinhança de  $V = 0$  V. A rampa de tensão aplicada começa nos -5 V. Dados obtidos (a) ao ar e (b) em alto vácuo.

Quando a rampa começa em -5 V e a amostra se encontra ao ar, acontece precisamente o oposto - Figura 6.14a. Começando em polarização inversa, o campo eléctrico afasta os portadores maioritários da junção. À medida que a tensão de

polarização diminui (em módulo), a quantidade de portadores maioritários na junção aumenta, e estes são capturados pelos estados interfaciais. Quando o tempo de atraso é menor do que o tempo de captura dos portadores nestes estados, a acumulação de portadores maioritários (carga positiva, portanto) dá origem a um campo eléctrico cujas linhas apontam agora para o metal (Figura 6.13a, página 158), e a corrente que aparece na ausência de um campo aplicado é positiva. Novamente, à medida que o atraso aumenta, a corrente diminui, acabando por se anular para atrasos superiores a 500 ms, o que corresponde à ausência de carga capturada nos estados interfaciais. A constante de tempo neste caso é de 57 ms.

A resposta da amostra a uma rampa ascendente em condições de alto vácuo é mais complexa - Figura 6.14b, página anterior. Para atrasos mais baixos, a corrente é positiva, devido novamente a um campo eléctrico que provoca um fluxo de lacunas do filme para o metal. De maneira semelhante às situações anteriores, à medida que o atraso aumenta, a corrente diminui, anulando-se para um atraso de cerca de 500 ms. No entanto, esta situação não corresponde à ausência de cargas capturadas, mas sim a uma situação em que a carga total é nula. De facto, com o aumento do tempo de atraso para tempos superiores a 500 ms, a corrente inverte-se. Isto significa que o campo aponta agora para o filme, o que só pode acontecer se existir um excesso de carga negativa nos estados interfaciais, o que corresponde a uma acumulação de portadores minoritários capturados por estes. Neste caso, portanto, estão envolvidos pelo menos dois tipos de estados distintos, um que captura portadores maioritários e o outro minoritários. À medida que o atraso aumenta, o número de portadores maioritários capturados diminui, uma vez que estes vão sendo libertados. Por outro lado, os portadores minoritários, em menor número, estão capturados em estados mais lentos. Quando o número de portadores maioritários capturados iguala o número de portadores minoritários, a corrente é nula. Com o aumento do atraso, mais portadores maioritários são libertados, e chegamos a uma situação em que há agora um excesso de portadores minoritários. Nesta altura a corrente inverte-se. A corrente continua a aumentar, em valor absoluto, com o aumento do atraso, pois a quantidade de portadores maioritários capturados continua a diminuir.

A influência da camada interfacial varia também com a temperatura. Na Figura 6.15 está representado o valor da tensão do mínimo com a temperatura, com uma rampa de tensão ascendente e em vácuo, para atrasos de 100, 500 e 1000 ms.  $V_{min}$  começa, nos três casos, com um valor negativo à temperatura ambiente, correspondendo a um excesso de portadores maioritários na junção. À medida que a temperatura diminui, aumenta a relação entre os portadores minoritários e maioritários capturados, e  $V_{min}$  aumenta, tornando-se positiva para uma temperatura de cerca de 120, 175 e 185 K para 100, 500 e 1000 ms de atraso, respectivamente, o que corresponde novamente à inversão da camada interfacial. Se assumirmos que a secção transversal de captura dos dois tipos de estados é a mesma, o facto de os portadores minoritários permanecerem capturados durante mais tempo a temperaturas mais baixas do que os portadores maioritários poderá significar que os níveis que capturam os portadores minoritários estão mais afastados da banda de condução do que os estados que capturam os portadores maioritários da banda de valência, o que exige uma maior energia térmica para a libertação dos portadores minoritários. Como, à medida que a temperatura

diminui, a energia térmica destes diminui, a quantidade de electrões capturados nos estados aumenta com a diminuição da temperatura, com o correspondente aumento de  $V_{min}$ .

Para um estudo mais detalhado destes fenómenos, foi feita uma tentativa de caracterizar esta amostra por DLTS, o que não foi possível pois, quando esta foi retirada do criostato, o contacto de ouro ficou danificado.

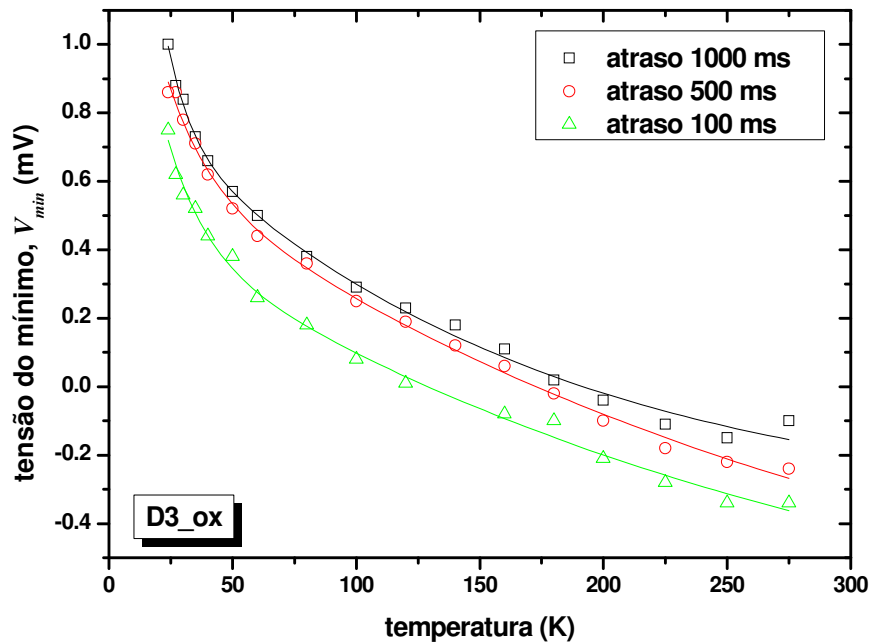


Figura 6.15 – Variação da tensão do mínimo com a temperatura, para atrasos de 100, 500 e 1000 ms; a cheio, ajuste a exponenciais de segunda ordem.

Após a aplicação de um campo eléctrico superior a 75 kV/cm, o comportamento  $I-V$  foi irreversivelmente alterado. Na Figura 6.16 (página seguinte) estão representadas as medidas  $I-V$  com um tempo de atraso de 100 ms. A corrente em polarização inversa aumentou duas ordens de grandeza e a dependência das condições atmosféricas diminuiu drasticamente. A aplicação de um campo elevado ou o próprio fluxo de corrente mais elevado, com o natural conseqüente aquecimento local do contacto, provocou o rearranjo da estrutura atómica na camada interfacial, levando ao aparecimento de novos estados de energia que reduziram significativamente a altura da barreira. A constante de tempo da exponencial também foi alterada, diminuindo para 42 ms.

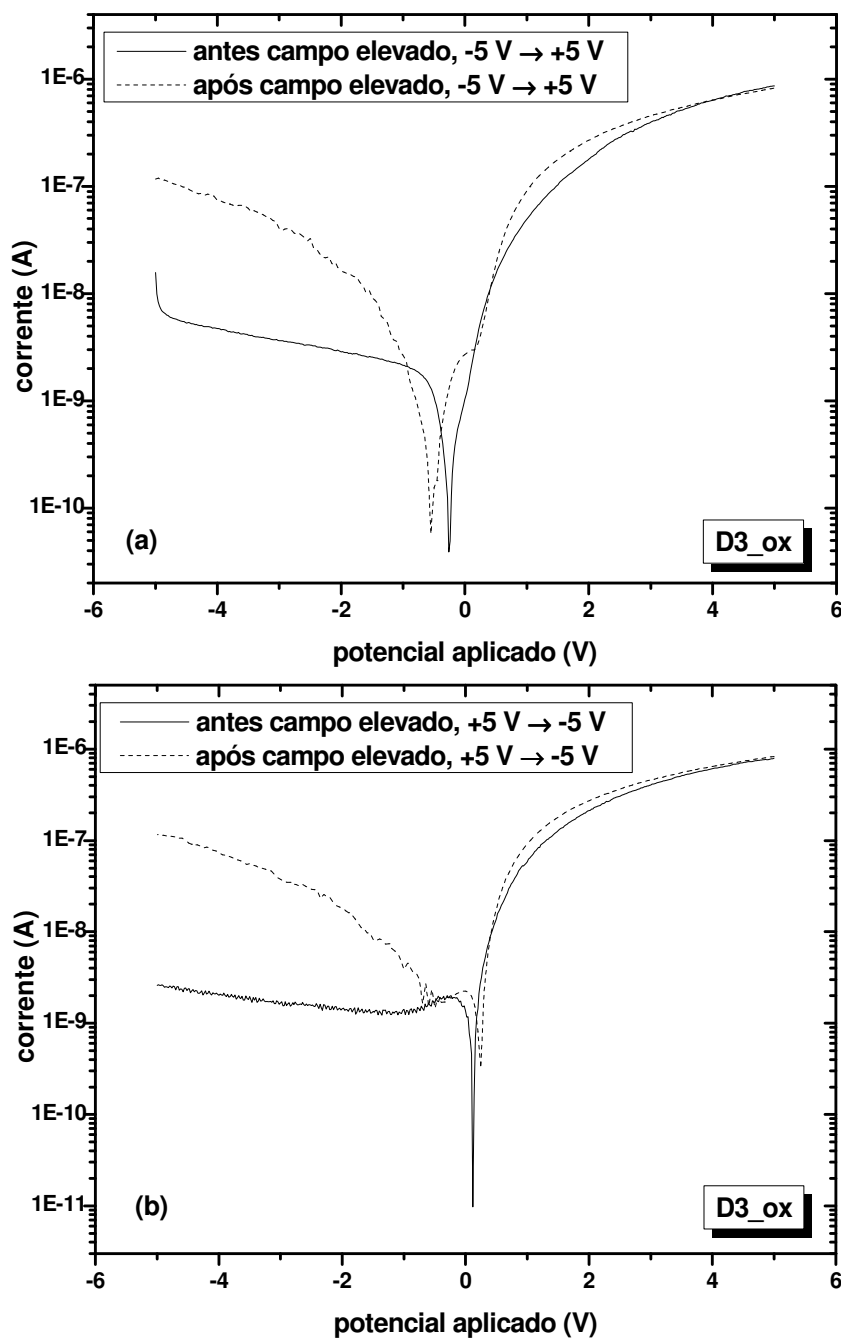


Figura 6.16 – Medidas  $I$ - $V$  em vácuo, (—) antes e (--) após a aplicação de um campo eléctrico mais elevado. Foi aplicada uma rampa de tensão (a) ascendente e (b) descendente, com um tempo de atraso de 100 ms.

Os valores das energias de activação da amostra D3\_ox foram calculados para os três atrasos considerados - Tabela 6.4.

A energia de activação aumenta com o aumento do atraso. Este facto não será de estranhar, se pensarmos que, com maiores tempos de atraso, uma maior quantidade de portadores é libertada de estados interfaciais mais profundos. Assumindo que a secção transversal dos estados é a mesma, quanto maior a quantidade de portadores libertados, maior a profundidade (medida relativamente ao nível de Fermi) dos esta-



dos por eles ocupados. Assim, a energia de activação deve aumentar com o aumento do tempo de atraso.

atraso [ms]	Energia de activação [meV]	
	Temperatura elevada	Temperatura baixa
100	105	3
500	119	3
1000	125	2

Tabela 6.4 – Energias de activação da amostra D3\_ox, em diferentes gamas de temperatura, em função do tempo de atraso das medições.

### 6.3.3 Extracção de barreiras distintas

O estudo da variação da altura da barreira e do factor de idealidade aparentes com a temperatura evidenciaram a existência de duas barreiras distintas na interface alumínio – diamante. Estas barreiras distintas correspondem à barreira formada na interface grão – metal (barreira mais elevada, extraída a temperaturas elevadas) e na interface fronteira de grão – metal (barreira mais baixa, extraída a temperaturas mais baixas).

Os parâmetros resultantes da aplicação das equações (4.40) a (4.43) (página 66) encontram-se na Tabela 6.5 (página 165). Apenas as amostras que não revelaram a presença de efeitos lentos foram analisadas desta maneira, pois a definição de altura da barreira e de factor de idealidade na equação (4.32) (página 64) é desajustada se a tensão correspondente a uma corrente nula não for zero.

Na Figura 6.17 (página seguinte) pode ver-se a variação da altura da barreira,  $\phi_{ap}$ , e do inverso do factor de idealidade,  $1/n_{ap}$ , com a temperatura, no caso da amostra D1\_A.

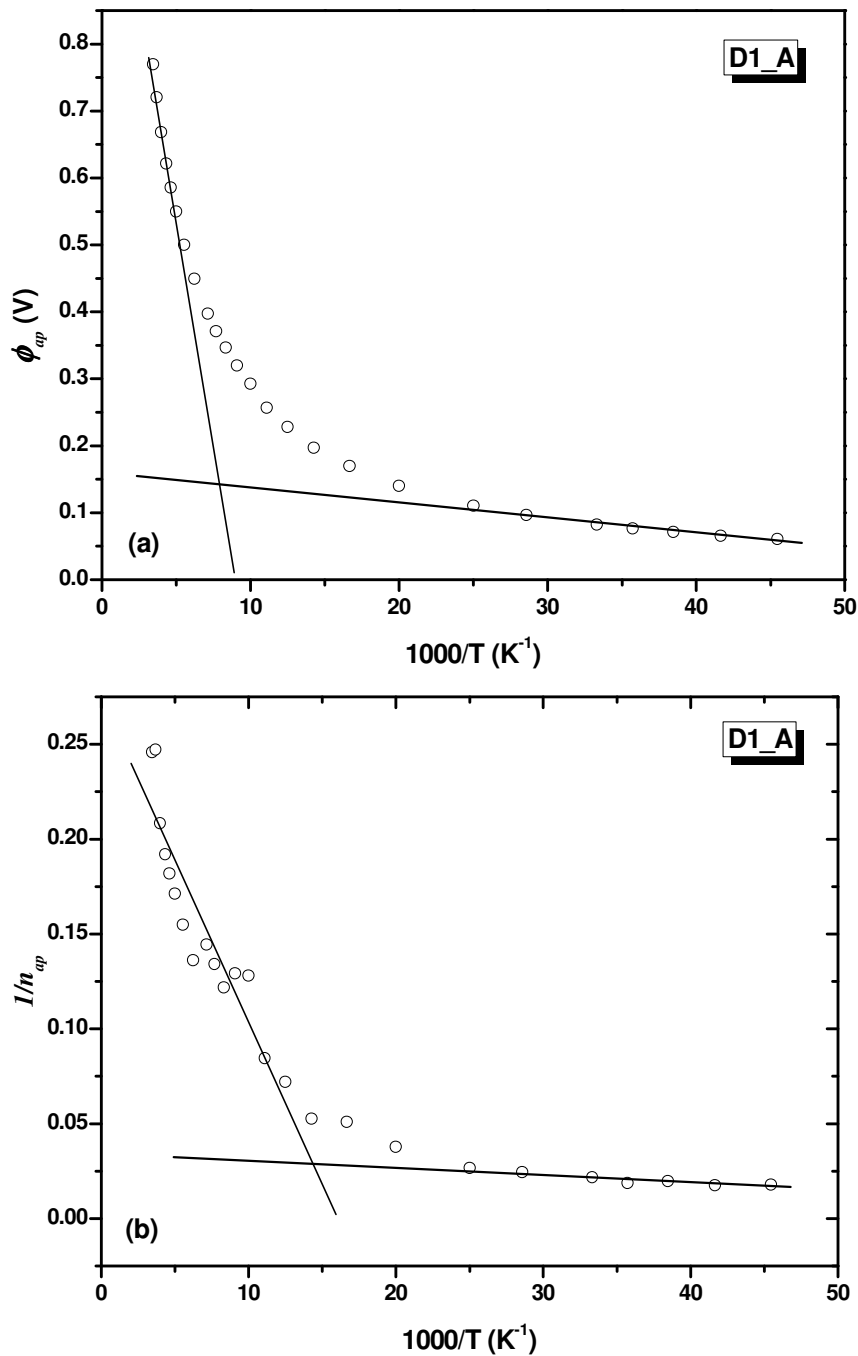


Figura 6.17 – Variação (a) da altura da barreira e (b) do inverso do factor de idealidade com a temperatura, amostra D1\_A. (o) Dados experimentais. (—) ajuste a rectas.

Na Tabela 6.5 encontram-se os parâmetros extraídos das amostras que não revelaram influência de efeitos lentos na gama de temperaturas estudada. Nalguns casos apenas foi possível extrair a barreira mais elevada, pois os problemas de ruído a temperaturas mais baixas impossibilitaram o cálculo.

	$\phi_{B1}$ [V]	$\sigma_1$ [V]	$\gamma_1$	$\xi_1$	$\phi_{B2}$ [V]	$\sigma_2$ [V]	$\gamma_2$	$\xi_2$
<b>D1_A</b>	1.13	0.139	0.569	-0.033	0.17	0.020	0.963	-0.002
<b>D1_C</b>	1.23	0.147	0.236	-0.070	--	--	--	--
<b>D1_D</b>	1.46	0.173	0.202	-0.061	--	--	--	--
<b>D2_C</b>	1.31	0.160	0.497	-0.033	--	--	--	--
<b>D4_E</b>	1.25	0.152	0.506	-0.031	0.26	0.031	0.916	-0.007
<b>D5_E</b>	1.22	0.151	0.559	-0.028	0.22	0.027	0.896	-0.006
<b>E2_B</b>	1.26	0.168	0.334	-0.054	0.29	0.038	0.730	-0.013
<b>E3_B</b>	1.74	0.188	0.567	-0.018	0.24	0.026	0.666	-0.037
<b>F3_P1</b>	1.38	0.180	0.349	-0.035	--	--	--	--
<b>F3_P2</b>	1.36	0.188	0.472	-0.020	--	--	--	--
<b>F3_P3</b>	1.38	0.184	0.491	-0.019	--	--	--	--
<b>F3_P4</b>	1.41	0.184	0.512	-0.019	--	--	--	--

Tabela 6.5 – Barreiras distintas e parâmetros correspondentes extraídos de algumas amostras por aplicação do modelo desenvolvido por Chand e Kumar – secção 4.2.7, página 63.

Os valores mais elevados da altura da barreira correspondente à interface grão – metal são tendencialmente mais elevados em amostras em que a percentagem de diamante é superior – amostras E3\_B e F3\_P#. Nesta última, as barreiras mais elevadas foram obtidas com o alumínio na face de nucleação, sugerindo uma vez mais que esta face será preferencial para a construção de díodos Schottky. Uma barreira mais elevada vem também acompanhada de um desvio-padrão superior.

Os valores obtidos para  $\gamma$  e  $\xi$  devem ser interpretados com cautela, pois foram calculados a partir dos gráficos de  $1/n_{ap}$  vs.  $1/T$ . Ao contrário dos gráficos  $\phi_{ap}$  vs.  $1/T$ , extremamente bem comportados, os primeiros revelaram, em norma, uma dispersão dos valores mais elevada. Ainda assim, pode verificar-se que o parâmetro  $\xi$  é sempre menor do que zero. Como este parâmetro mais não é do que a variação do desvio-padrão da distribuição gaussiana com a tensão aplicada, isto quer dizer que a aplicação de uma tensão exterior tem como resultado o estreitamento da distribuição gaussiana de barreiras. Verifica-se também que o desvio-padrão da distribuição correspondente à barreira mais elevada é superior ao da barreira mais baixa.

### 6.3.4 Medidas na região neutra – campos eléctricos mais elevados

O estudo da corrente através dos filmes para campos mais elevados permitiu estudar o tipo de transporte na zona neutra. Este estudo foi feito na gama de tensões mais elevadas, onde a barreira já não influencia o transporte de cargas.

Uma primeira análise ao comportamento das amostras permite concluir que a resistividade  $\rho$  da camada superficial é muito mais baixa do que a resistividade do filme. De facto, como se pode ver na Tabela 6.6 (página 175), a resistividade dos filmes é da ordem dos  $M\Omega$  para todas as amostras. Verifica-se também uma tendência do aumento da resistividade com o aumento da qualidade dos filmes, como seria de esperar. Quando os contactos estão na mesma superfície, a resistividade diminui bastante. Compare-se, por exemplo, os dispositivos feitos nos filmes D1 e D4 (crescidos nas mesmas condições):  $14 M\Omega$  e  $24 M\Omega$ , em geometria transversal, e  $100 k\Omega$ ,  $30 k\Omega$  e  $800 k\Omega$ , com uma geometria longitudinal. O mesmo se verifica com o filme F3:  $2 M\Omega$  em geometria transversal e  $450 k\Omega$  e  $153 k\Omega$ , nas faces de nucleação e crescimento, respectivamente.

O comportamento da condutividade diferencial  $\alpha$  das amostras é bastante curioso, e está representado nas Figura 6.18 a Figura 6.21, nas páginas seguintes.

A maior parte das amostras, no regime de campos eléctricos aplicados, começa por um valor de  $\alpha$  unitário, característico do regime óhmico, que aumenta e apresenta mesmo um máximo (seja um valor superior a 2 – amostras C1\_A, C2\_A, D1\_D, D4\_D, D4\_E, D5\_E, F3\_P1 e F3\_P4 - ou superior a 1 – amostras D1\_A, D1\_C e D2\_C) e volta a tender para 1 para campos mais elevados. Bozhko *et al.* [3] encontraram também um pico no valor de  $\alpha$  em filmes de carbono amorfo hidrogenados, e associaram-no ao limite de preenchimento do conjunto de estados profundos. Segundo estes autores, o valor máximo finito de  $\alpha$  é determinado pelo baixo valor de  $p_{t0}/n_0$ , onde  $p_{t0}$  e  $n_0$  são a concentração de estados de energia livres e de portadores gerados termicamente, respectivamente. Este comportamento foi atribuído à presença de um estado profundo, em conjunto com uma distribuição exponencial contínua de estados, ou à presença de uma distribuição gaussiana de estados. Como as medidas AC revelaram a presença de um nível superficial, um nível profundo e uma distribuição contínua de estados (que se supõe exponencial (secção 6.4, página 194)), este máximo deverá ser devido à existência de estados profundos, em conjunto com uma distribuição exponencial de estados.

Comecemos por comparar o comportamento das amostras D1\_A, D1\_C e D2\_C (geometria dos contactos transversal, alumínio na face de crescimento e ouro na face de nucleação) com as amostras D4\_D, D4\_E, D5\_E e D1\_D (ambos os contactos na face de crescimento) - Figura 6.21a e b. A primeira coisa a notar é que, no caso das amostras em que a condução é transversal (isto é, que acontece entre as fronteiras de grão), o regime óhmico ocorre até cerca dos  $100 V/cm$ , ao contrário das amostras em que a condução acontece na superfície da face de crescimento, onde este regime é válido apenas até um campo de cerca de  $10 V/cm$  (amostras D4\_E, D5\_E e D1\_D) ou mesmo de  $2 V/cm$  (amostra D4\_D). Conclui-se então que, para filmes da mesma espessura, a densidade de portadores disponíveis é superior no próprio volume do filme, ao contrário da densidade de portadores disponíveis na camada terminada com hidrogénio. Convém não esquecer que o regime SCLC acontece quando a densidade de portadores injectados ultrapassa a densidade de portadores térmicos disponíveis. O pico no valor de  $\alpha$  acontece mais tarde no caso da condução através do filme (entre

cerca de 500 V/cm e 1200 V/cm) do que na condução superficial (entre 30 e 100 V/cm).

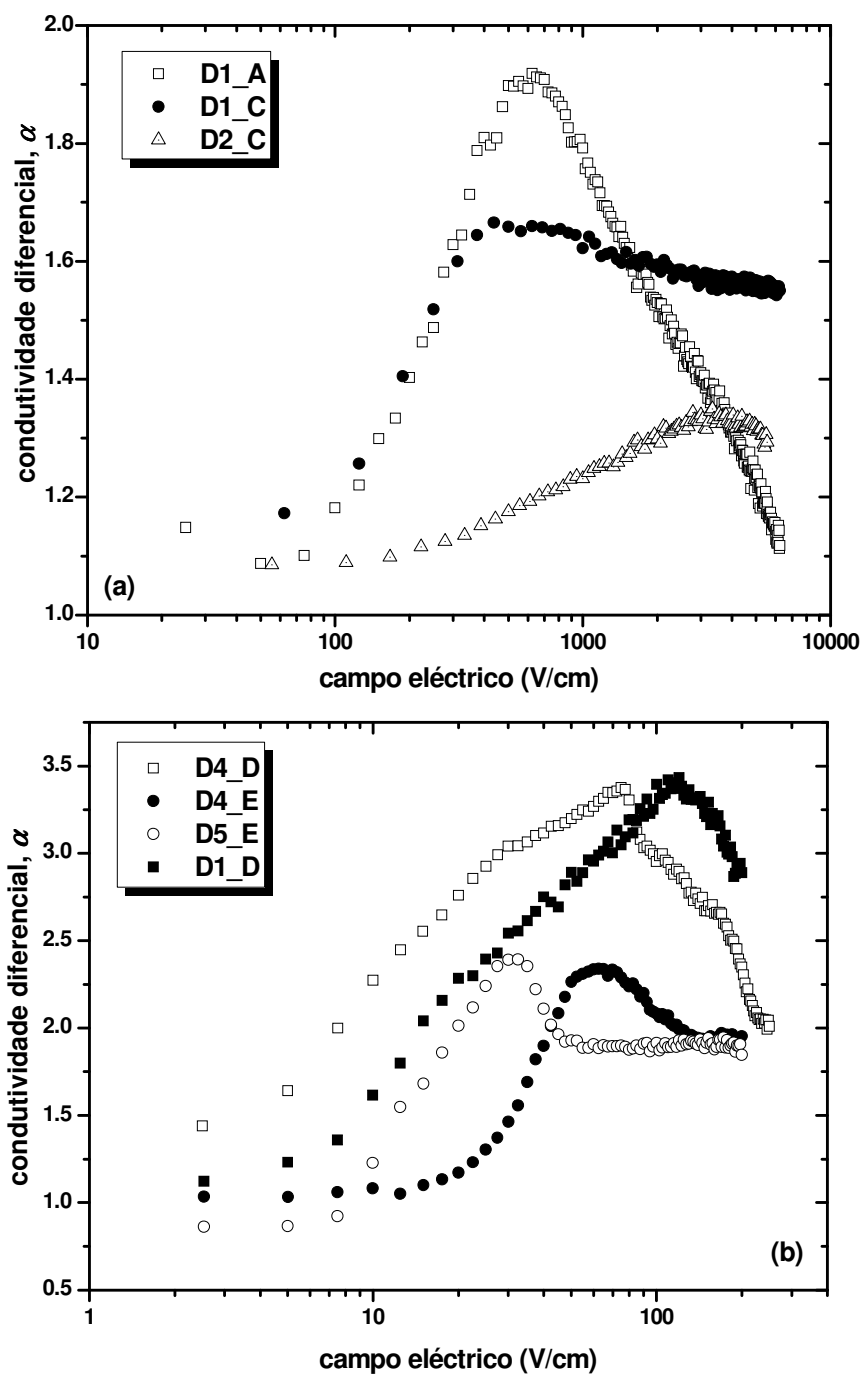


Figura 6.18 – Condutividade diferencial  $\alpha$  vs. campo eléctrico  $E$ , amostras (a) D1\_A, D1\_C, D2\_C (condução através do filme, alumínio na face de crescimento) e (b) D4\_D, D4\_E, D5\_E e D1\_D (condução superficial, face de crescimento).

O campo de preenchimento da distribuição dos estados é superior então no caso da condução transversal, o que implica uma maior densidade de estados distribuídos pelo

volume do filme, provavelmente nas fronteiras de grão, do que na superfície. Um pequeno detalhe ainda: enquanto que, no caso da condução transversal, após o máximo de  $\alpha$ , este tende novamente para 1 (seja significativo de regime óhmico ou de condução Poole), no caso da condução superficial o valor de  $\alpha$  tende para 2, característico do regime *trap-free*.

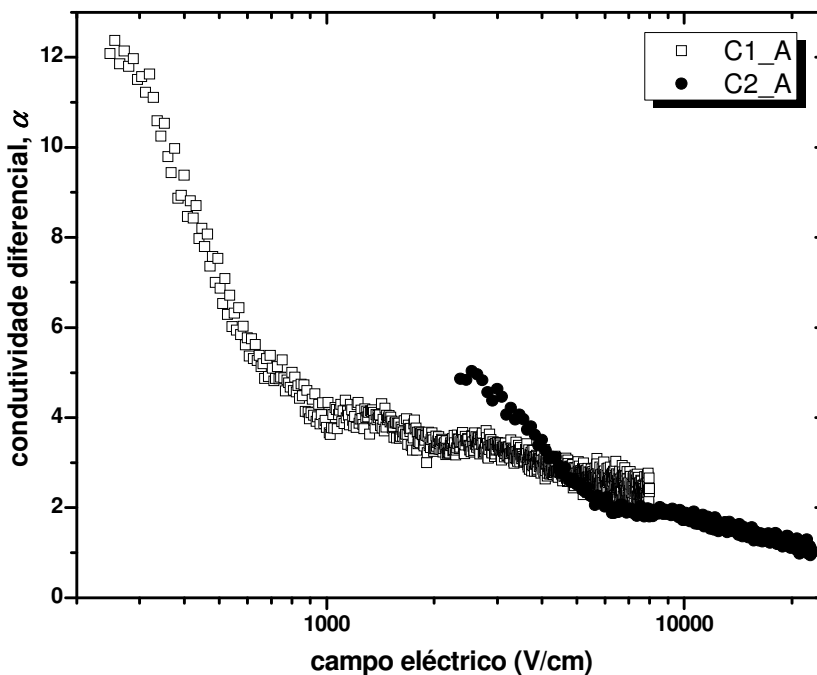


Figura 6.19 – Condutividade diferencial  $\alpha$  vs. campo eléctrico  $E$ , amostras C1\_A e C2\_A (condução através do filme, alumínio na face de crescimento).

Consideremos agora as amostras da série C. Infelizmente, um ruído excessivo impediu a obtenção de dados a campos mais baixos, pelo que o regime óhmico não é perceptível. Ainda assim, o valor de  $\alpha$  obtido, cerca de 12 na amostra C1\_A, é o mais elevado de todas as amostras, e aparentemente ocorre a um campo de 100 V/cm, da mesma ordem de grandeza que nas amostras da série D com condução transversal - Figura 6.19. Curiosamente, após o máximo, o valor de  $\alpha$  mantém-se claramente superior a 2, no caso da amostra C1\_A, ou seja, após o preenchimento da distribuição de estados (que dá origem ao pico em  $\alpha$ ), a condução continua a ser influenciada por um estado profundo. Na amostra C2\_A apenas é possível ver a diminuição de  $\alpha$  (o pico não é perceptível na gama de campos medidos), tendendo depois para 2 (entre cerca de 7 e 9 kV/cm), e continuando a diminuir com o aumento do campo, tendendo para 1 novamente. Este valor de  $\alpha$  pode estar associado ao regime óhmico ou à condução Poole. Como a densidade de estados próximos do nível de Fermi na amostra C2\_A é bastante elevada (secção 6.3.5, página 179) e o campo a partir do qual  $\alpha$  tende para um é também ele bastante elevado, poderemos estar em presença de condução Poole, em que os potenciais de Coulomb de estados vizinhos se sobrepõem e os portadores

capturados se libertam de um dos centros através de uma barreira inferior – secção 4.2.11, página 79.

As amostras E2\_B e E3\_B têm ambos os contactos na face de nucleação. A condução é superficial, portanto, através da camada terminada com hidrogénio (a face de nucleação de ambas as amostras foi previamente exposta a um plasma de hidrogénio, antes da evaporação dos contactos eléctricos). O regime óhmico acontece até um campo de cerca de 100 V/cm no caso da amostra E2\_B, contrariamente à amostra E3\_B em que ocorre até apenas 10 V/cm - Figura 6.20. Assim, a densidade de portadores é superior no caso da amostra E2\_B. Comparando ambos os filmes, a percentagem de diamante é superior no caso de E3\_B, o que significa, como era esperado, que uma maior percentagem de fases não-diamante corresponde a uma maior densidade de portadores activados termicamente, provenientes provavelmente das fases gráficas.

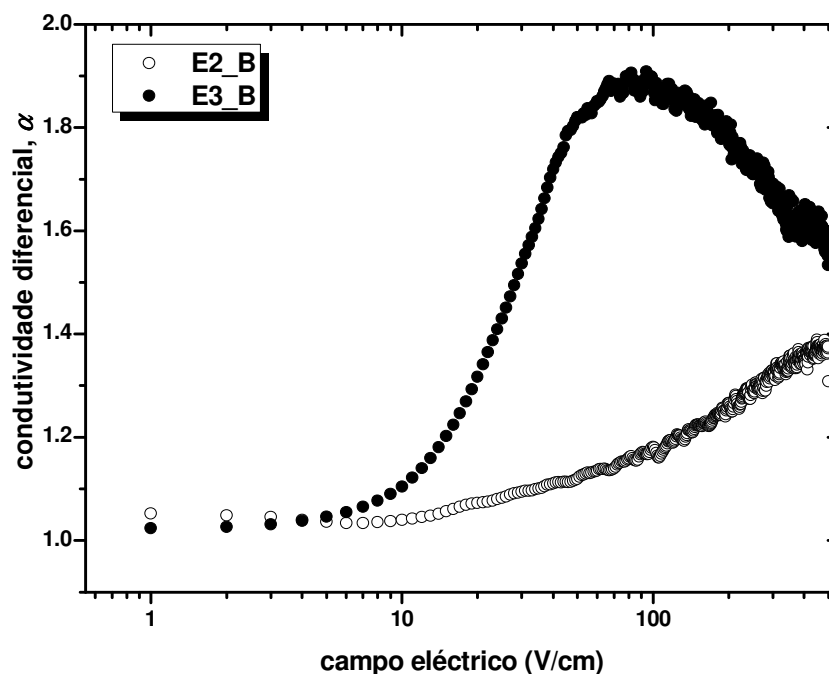


Figura 6.20 – Condutividade diferencial  $\alpha$  vs. campo eléctrico  $E$  nas amostras E2\_B e E3\_B (condução superficial, face de nucleação).

As amostras construídas no filme F3 revelam um comportamento mais complexo ainda - Figura 6.21, página seguinte. Pelo que foi exposto anteriormente, aparentemente a densidade de portadores é maior dentro do filme do que na superfície, o que implica a existência de um regime óhmico até campos mais elevados. Isto mesmo é verificado nas amostras F3\_P3 e F3\_P4, que mantêm um valor de  $\alpha$  constante e igual a 1 até um campo de 2 V/cm. Para este valor de campo aplicado, tanto a amostra F3\_P1 como a amostra F3\_P2 (construídas nas faces de nucleação e de crescimento, respectivamente) apresentam um valor de  $\alpha$  superior a 1 (ou seja, já entraram no regime SCLC). Comparando estes dados com as amostras das séries D e E, os campos onde se verifica o regime óhmico são substancialmente inferiores. A principal diferença

é a qualidade dos filmes. De facto, o filme F3 apresenta a maior percentagem de diamante. Uma vez mais, o aumento da qualidade tem como consequência directa a diminuição dos portadores disponíveis para condução transversal. Um outro facto é imediatamente observável: quando o alumínio está na face de nucleação (F3\_P1 e F3\_P4), é novamente visível um pico no valor  $\alpha$  - presença de uma distribuição contínua de estados. Este pico não é ainda visível na gama de campos medida no caso das amostras com o alumínio na face de crescimento (F3\_P2 e F3\_P3). Assumindo que esse pico seria atingido a campos mais elevados (como a figura parece sugerir), há uma maior densidade de estados quando os contactos rectificadores são evaporados na face de crescimento. Isto acontece apesar de a densidade de fases não-diamante ser inferior na face de crescimento - ver Tabela 5.6 (página 138), sugerindo que a rugosidade mais elevada desta superfície pode ser responsável pela densidade de estados mais elevada. A principal diferença entre a condução transversal e a longitudinal, após ter sido fixado o contacto rectificador, é o deslocamento da curva de  $\alpha$  na direcção de um maior campo eléctrico aplicado, no caso da condução transversal, reforçando uma vez mais a ideia de que a densidade de portadores disponíveis é superior nesta direcção.

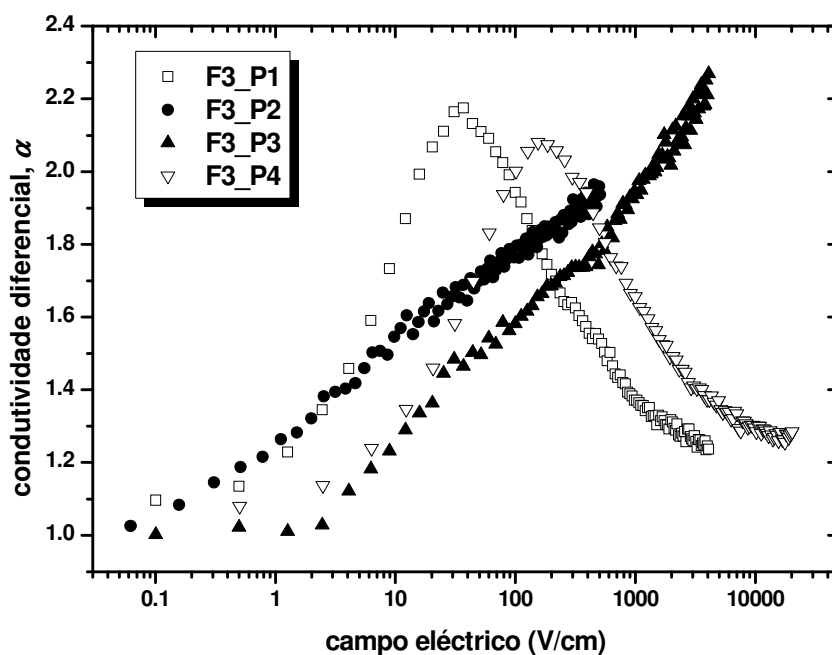


Figura 6.21 – Condutividade diferencial  $\alpha$  vs. campo eléctrico  $E$  nas amostras F3\_P1, F3\_P2 (condução superficial, face de nucleação e crescimento, respectivamente), F3\_P3 e F3\_P4 (condução através do filme, alumínio na face de nucleação e crescimento, respectivamente).

Em nenhuma das amostras foi encontrada condução Poole-Frenkel para campos mais elevados. Como se pode ver no caso da amostra D1\_A, a título exemplificativo (Figura 6.22), o gráfico  $\ln(I/V^2)$  vs.  $V^{1/2}$  não é linear, pelo que não estamos em presença deste tipo de condução (secção 4.2.10, página 77).



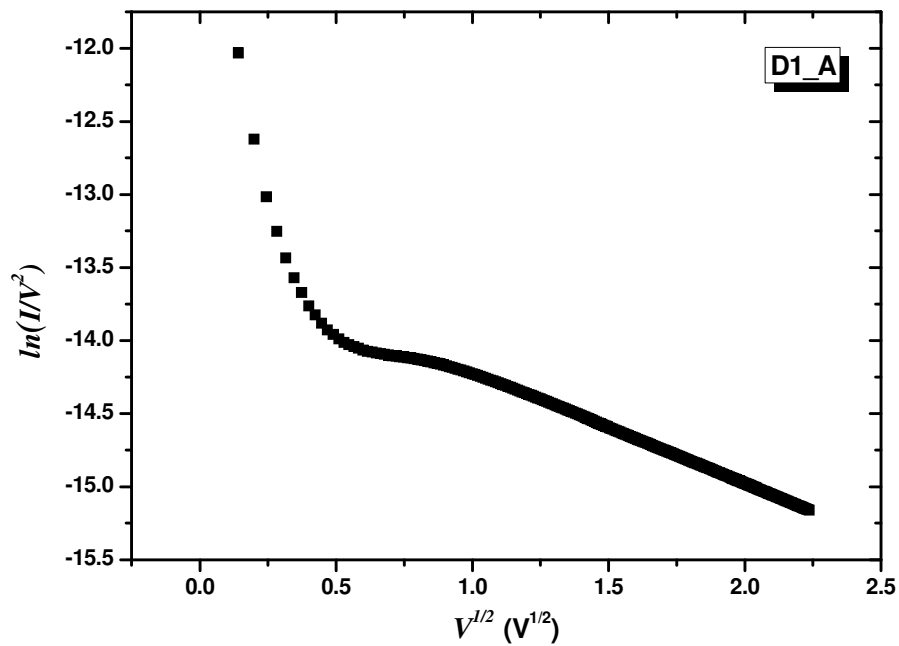


Figura 6.22 – Gráfico  $\ln(I/V^2)$  vs.  $V^{1/2}$ , amostra D1\_A; daqui se conclui que não existe condução Poole-Frenkel.

Nas Figura 6.23 a Figura 6.25, páginas 172 a 174, pode ver-se o comportamento de  $\alpha$  com a temperatura em algumas das amostras. Em todas elas  $\alpha$  diminuiu com a descida da temperatura. Sempre que foi perceptível um pico no valor de  $\alpha$ , o valor deste diminuiu com a descida da temperatura, tendo mesmo desaparecido no caso da amostra D5\_E - Figura 6.24, página 173. Nesta amostra, contudo, o regime *trap-free* SCLC ( $\alpha = 2$ ) manteve-se inalterado apesar da variação da temperatura.

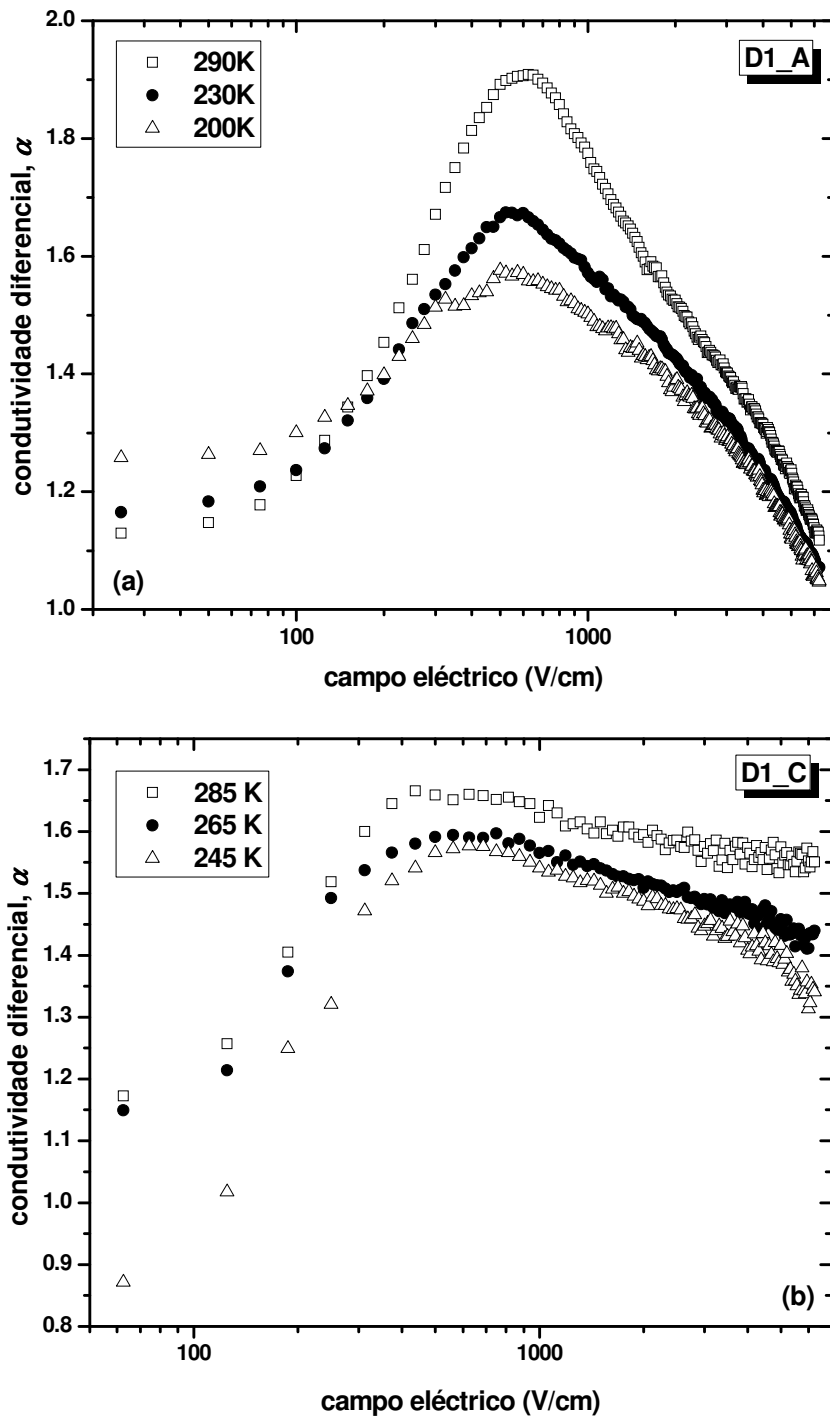


Figura 6.23 – Condutividade diferencial  $\alpha$  com a temperatura, amostras (a) D1\_A e (b) D1\_C.

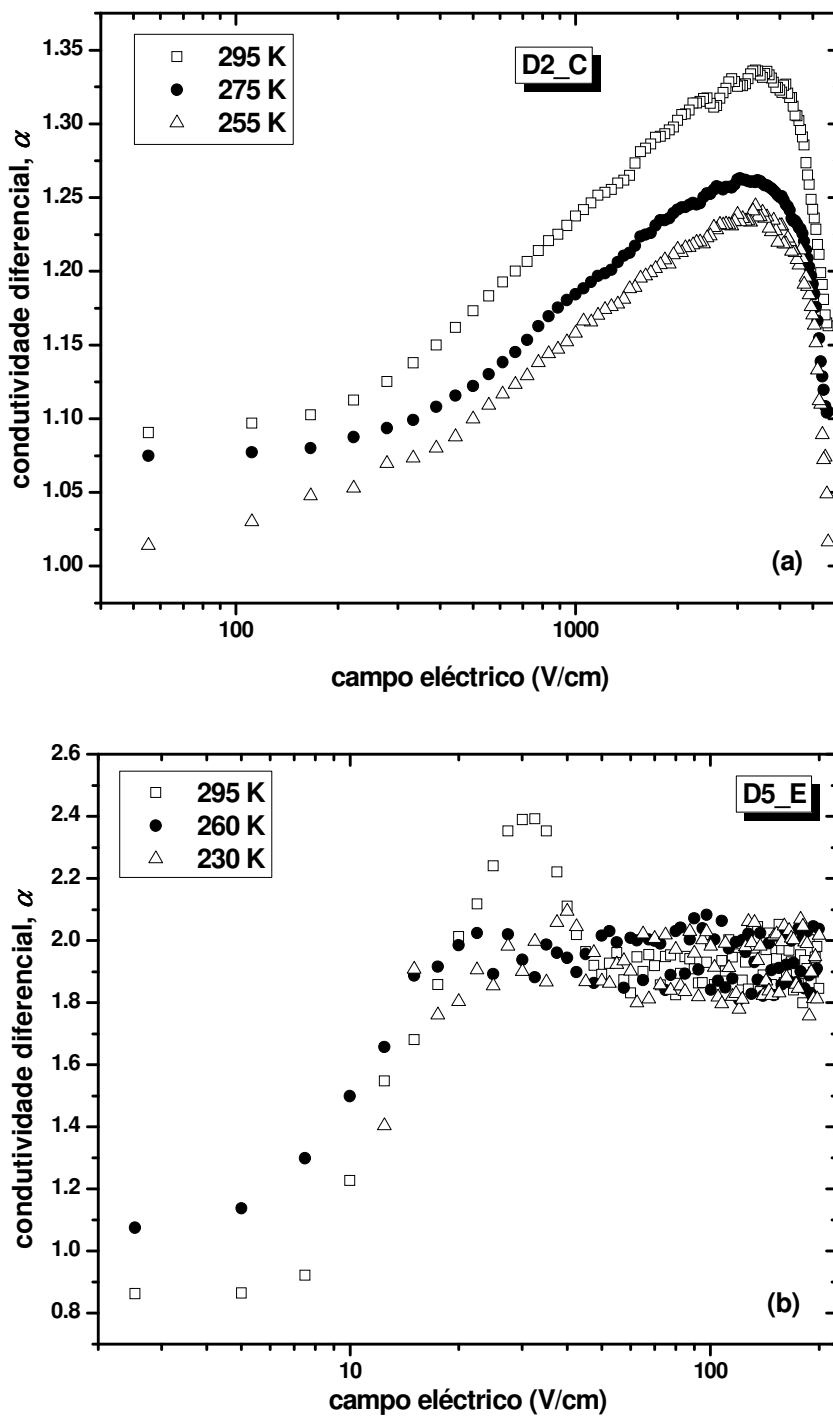


Figura 6.24 – Condutividade diferencial  $\alpha$  com a temperatura, amostras (a) D2\_C e (b) D5\_E.

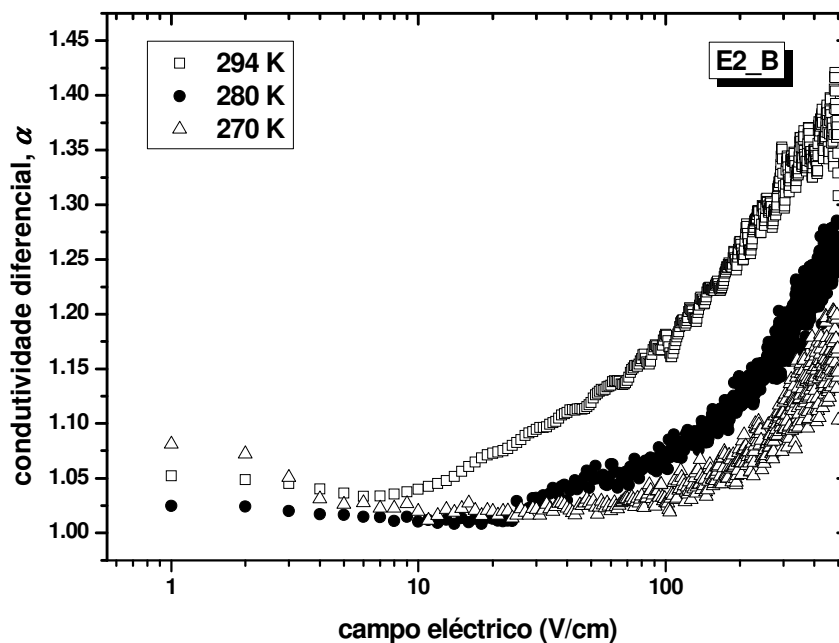


Figura 6.25 – Condutividade diferencial  $\alpha$  com a temperatura, amostra E2\_B.

Na Figura 6.26 pode ver-se a variação do pico de  $\alpha$  com a temperatura, na amostra D1\_A, bem como o ajuste a uma exponencial decrescente.

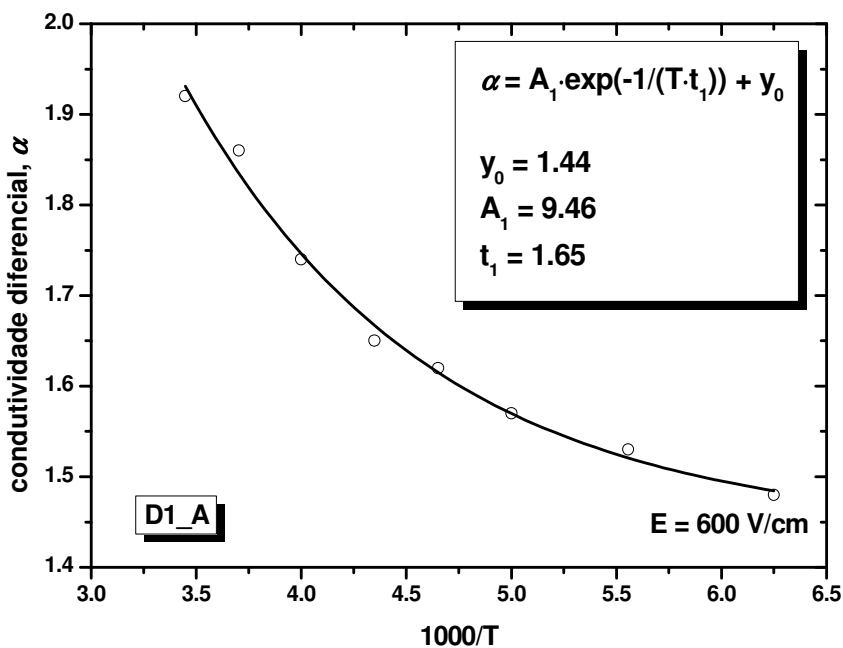


Figura 6.26 – Pico de  $\alpha$  com a temperatura, amostra D1\_A, e ajuste a exponencial decrescente.

Apenas nesta última amostra foi possível estudar de maneira tão evidente o comportamento do parâmetro  $\alpha$  com a temperatura. Como ele se torna imediatamente inferior a 2, por se tender novamente para um regime óhmico (e não Poole, devido à

baixa amplitude do campo aplicado), a explicação para esta variação permanece em aberto.

Na Tabela 6.6 está um resumo do comportamento de  $\alpha$  e a resistividade, à temperatura ambiente, nas várias amostras.

	$\rho$ [ $\Omega$ ·cm]	Regime óhmico até [V/cm]	Trap-Free SCLC entre [V/cm]		Pico em $\alpha$		$E_{máx}$ [V/cm]	$\alpha$ @ $E_{máx}$
					$\alpha$	$E$ [V/cm]		
<b>C1_A</b>	43 M	--	--	--	12	220	8000	2.4
<b>C2_A</b>	103 M	--	6 k	9 k	5	2500	23000	1
<b>D1_A</b>	14 M	100	--	--	2	600	6200	1.1
<b>D1_C</b>	24 M	100	--	--	1.7	600	6200	1.6
<b>D1_D</b>	100 k	10	--	--	3.5	240	500	2.6
<b>D2_C</b>	58 M	200	--	--	1.4	3500	5500	1.3
<b>D4_D</b>	30 k	10	220	250	3.3	60	250	2
<b>D4_E</b>	800 k	12	120	200	2.4	60	200	2
<b>D5_E</b>	130 k	10	50	200	2.5	30	200	2
<b>E2_B</b>	25 k	10	--	--	1.4	500	500	1.4
<b>E3_B</b>	48 k	10	--	--	1.9	80	500	1.6
<b>F3_P1</b>	450 k	1	--	--	2.2	30	4400	1.2
<b>F3_P2</b>	153 k	1	--	--	2	500	500	2
<b>F3_P3</b>	2 M	3	--	--	2.3	4200	4200	2.3
<b>F3_P4</b>	2 M	2	--	--	2	170	20000	1.3

Tabela 6.6 – Parâmetros da condução para campos mais elevados: resistividade e condutividade diferencial,  $\alpha$ .

As amostras E1\_D e E3\_D, ambas com dois contactos óhmicos na face de nucleação, entraram em avalanche para campos mais elevados – Figura 6.27 (página seguinte). A amostra E1\_D, com uma maior percentagem de fases não-diamante (ver espectros de Raman), entrou em avalanche para campos mais baixos do que a amostra E3\_D - 100 V/cm vs. 450 V/cm, à temperatura ambiente, respectivamente.

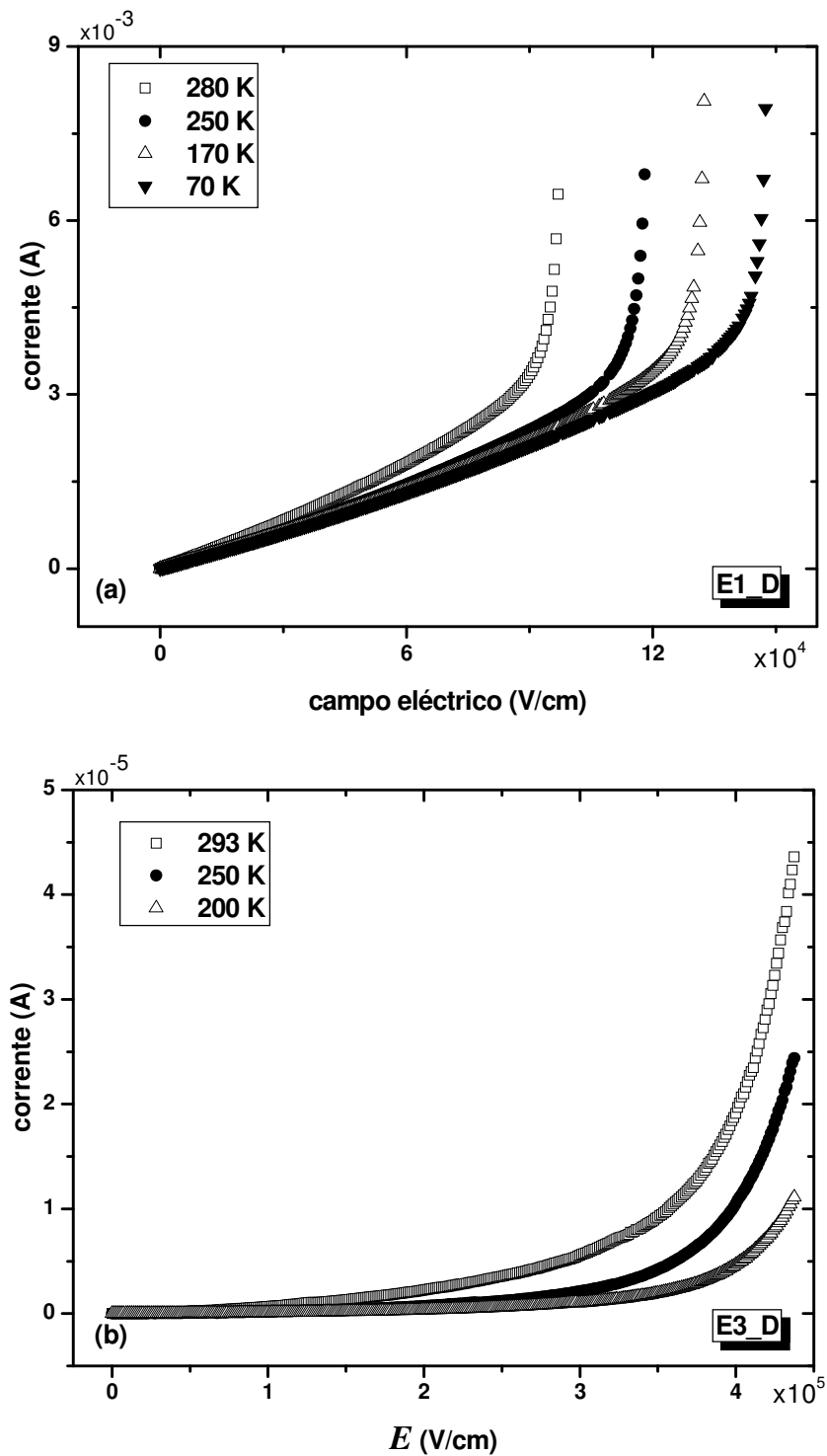


Figura 6.27 – Medidas  $I$ - $V$  com a temperatura, amostras E1\_D e E3\_D.

Na Figura 6.28 pode ver-se a variação da tensão de avalanche,  $V_{av}$ , com o inverso da temperatura, para a amostra E1\_D. Esta tensão diminui com a temperatura, o que quer dizer que a avalanche é devida a portadores que passam para a banda por efeito de túnel assistido pelo campo (secção 4.2.12, página 79). Do ajuste da curva à equa-

ção  $V_{av} = A \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot E_A}{k_B \cdot T}\right) + V_0$  extrai-se uma energia de activação de 110 meV. Esta é

a energia necessária para uma ionização de portadores em quantidade suficiente para provocar a avalanche. Provavelmente, a origem desta avalanche não-destrutiva está na elevada percentagem de ligações C-H existentes nos filmes, e que foram evidenciadas pela espectroscopia Raman.

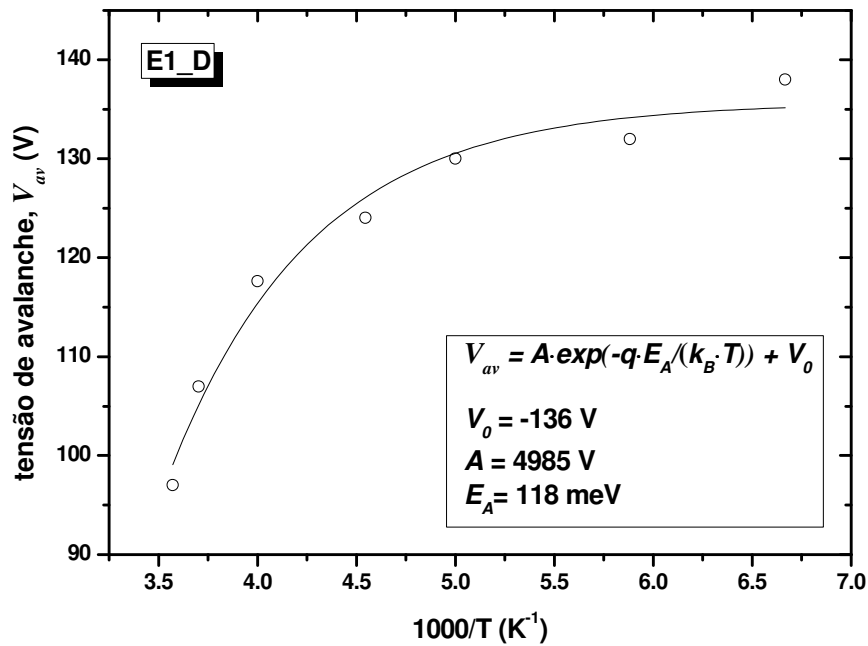


Figura 6.28 – Tensão de avalanche vs. temperatura, amostra E1\_D.

O comportamento da condutividade das amostras,  $\sigma$ , com a temperatura está representado na Figura 6.29 e Figura 6.30 (páginas seguintes). Apesar da pouca precisão dos dados, o que impede a determinação inequívoca dos mecanismos de transporte envolvidos, na amostra E3\_D, na gama de tensões estudadas (130 a 293 K) a condutividade varia exponencialmente com o inverso da temperatura, apresentando uma energia de activação de 40  $\mu\text{eV}$ , demasiado baixa para poder ser atribuída a fenómenos de ionização de portadores. Por outro lado, na amostra E1\_D encontra-se um regime semelhante, a temperaturas mais elevadas, e uma outra gama de temperaturas (70 a 150 K) onde a condutividade varia exponencialmente com  $T^{-1/4}$ , característico de *Variable Range Hopping*.

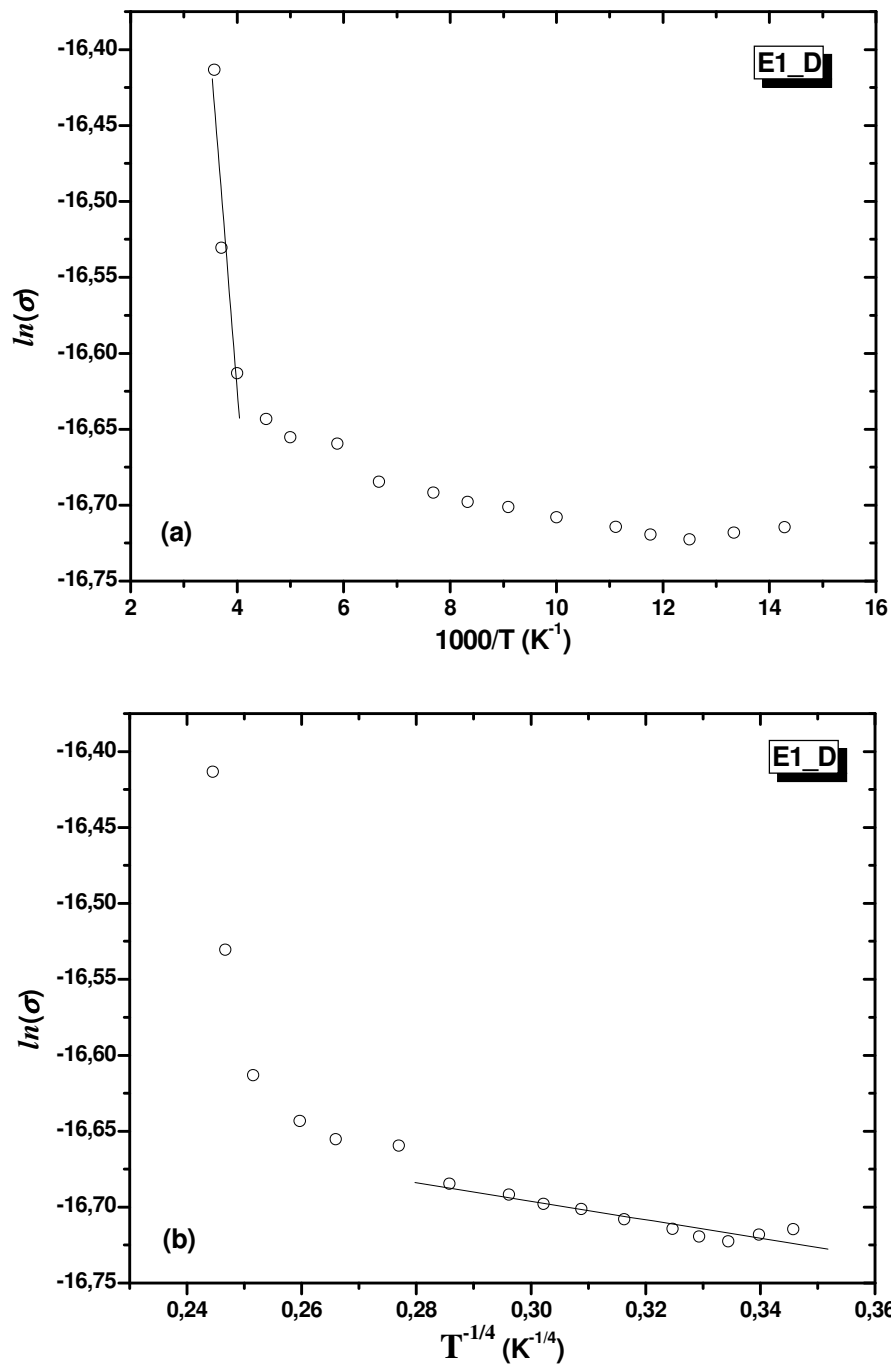


Figura 6.29 – Condutividade da amostra E1\_D (a) vs.  $1000/T$  e (b) vs.  $T^{-1/4}$ .



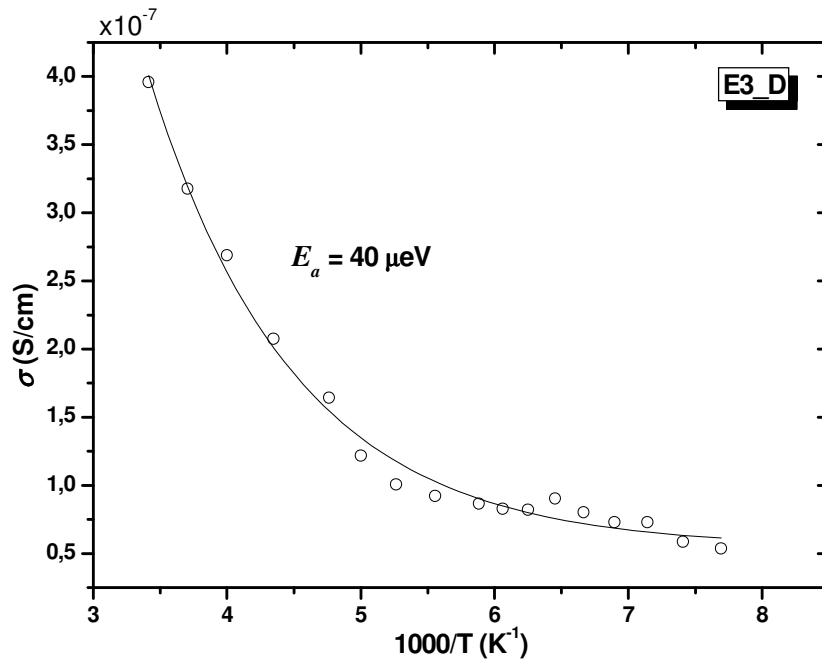


Figura 6.30 – (o) Condutividade da amostra E3\_D vs.  $1000/T$  e (—) ajuste a uma exponencial decrescente.

### 6.3.5 Cálculo da densidade de estados perto do nível de Fermi

Usando o método passo-a-passo proposto por den Bower (secção 4.2.9.4, página 73), foi calculada a densidade de estados (*Density of States* – DOS) perto do nível de Fermi. Este método foi o escolhido dado que alguns dos restantes, ao usarem as funções derivadas de terceira ordem, introduziram um ruído numérico excessivamente elevado, ou então, os resultados obtidos são equivalentes aos aqui apresentados. Os cálculos foram feitos em vácuo, para minimizar os efeitos das espécies adsorvidas, e à temperatura ambiente. No eixo dos  $xx$  está representada a posição do nível de energia medida relativamente ao nível de Fermi,  $E - E_F$ , e no eixo dos  $yy$  a densidade de estados correspondente,  $N_t(E - E_F)$ .

Todas as amostras revelaram a presença uma distribuição exponencial de estados. Nalguns dos casos, os estados distribuem-se acima e abaixo do nível de Fermi. Dado que no eixo dos  $xx$  se representa  $E - E_F$ , em que  $E$  é o nível de energia do estado e  $E_F$  o nível de Fermi, os níveis representados no primeiro e segundo quadrantes estão acima e abaixo do nível de Fermi, respectivamente. Como o diamante policristalino é um semiconductor do tipo  $p$ , os estados acima do nível de Fermi são os mais profundos.

Nas páginas seguintes estão representadas as densidades de estados nas várias amostras.

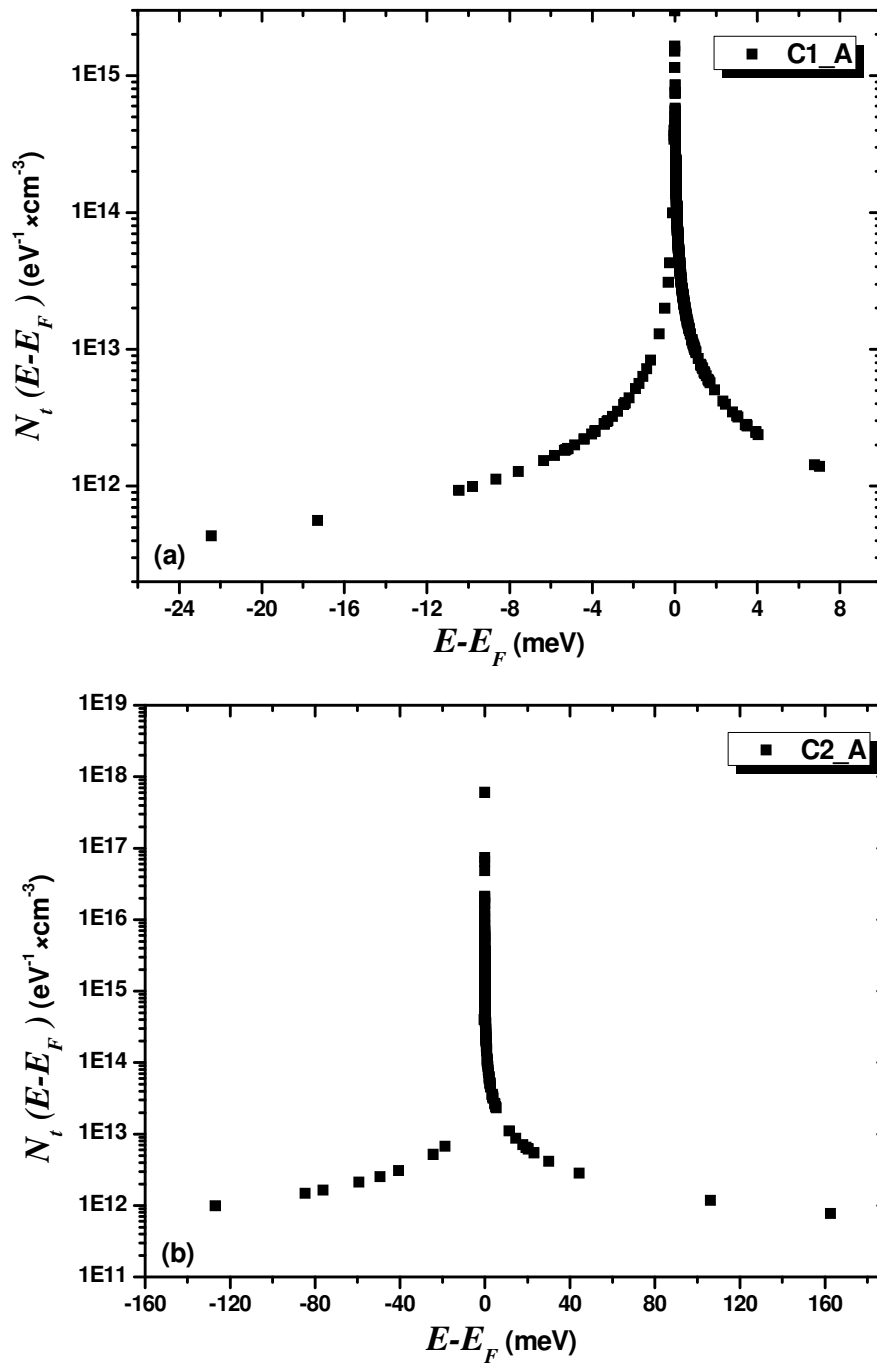


Figura 6.31 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) C1\_A e (b) C2\_A (condução através do filme, alumínio na face de crescimento).

Os contactos eléctricos das amostras C1\_A, C2\_A (Figura 6.31) e D1\_A, D1\_C e D2\_C (Figura 6.33 e Figura 6.33, páginas 181 e 182, respectivamente) estão em faces opostas (alumínio na face de crescimento e ouro na face de nucleação), pelo que o transporte se dá através do filme e não à superfície. Por outro lado, nas amostras D1\_D, D4\_D, D4\_E e D5\_E (Figura 6.34 e Figura 6.35, páginas 183 e 184, respectivamente), ambos os contactos estão na face de crescimento, pelo que o transporte é essencialmente superficial. A densidade de estados é mais elevada nas amostras em

que a condução é longitudinal do que nas amostras em que a condução é preferencialmente superficial, o que vem comprovar o que foi afirmado na secção 6.3.4, página 165, por análise do comportamento da condutividade diferencial  $\alpha$ .

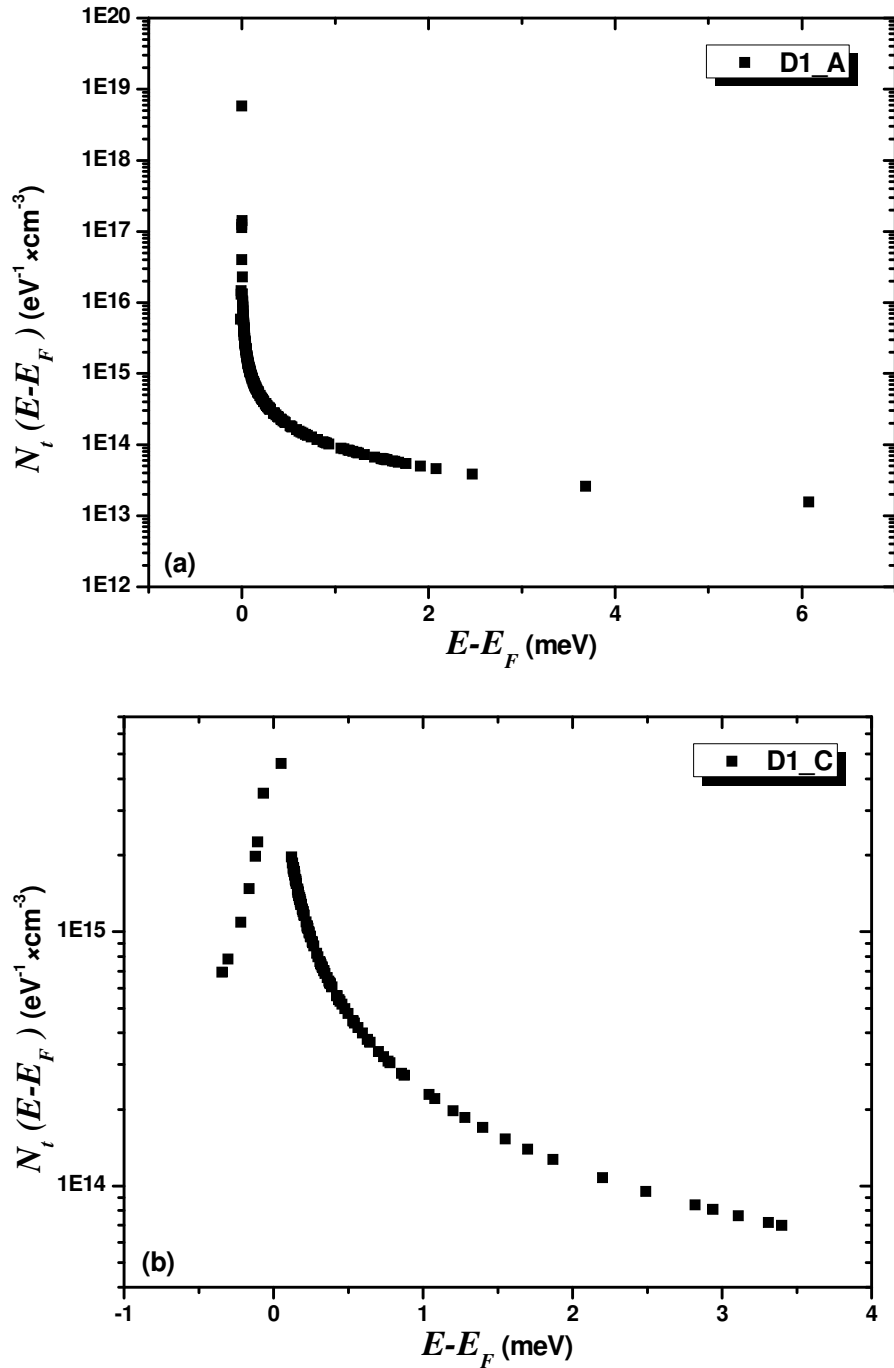


Figura 6.32 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) D1\_A e (b) D1\_C (condução através do filme, alumínio na face de crescimento).

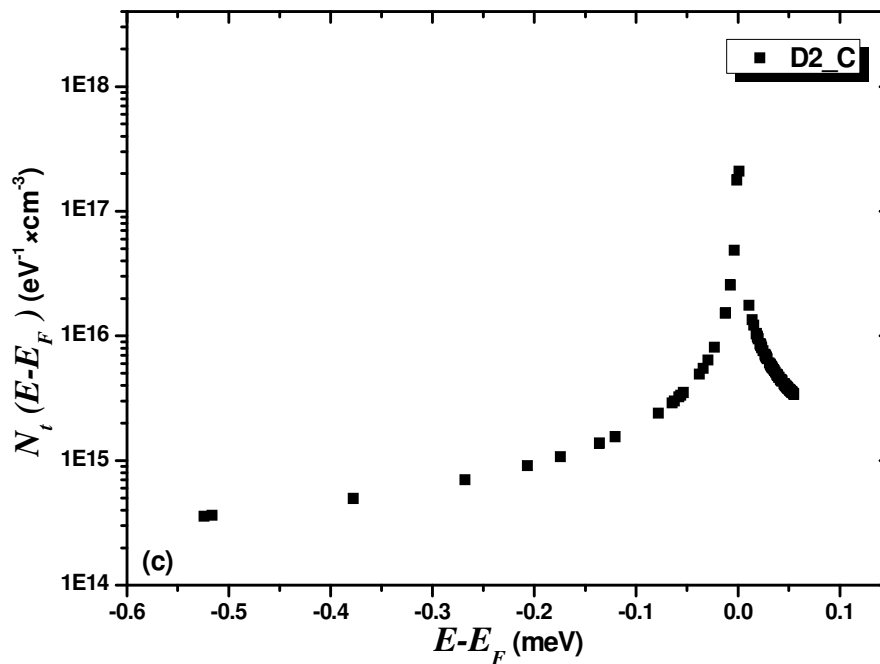


Figura 6.33 – DOS perto do nível de Fermi na amostra D2\_C (condução através do filme, alumínio na face de crescimento).

A densidade de estados da amostra C2\_A é bastante elevada, apresentando estados distribuídos na energia simetricamente a partir do nível de Fermi. A sua densidade atinge cerca de  $1 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  perto do nível de Fermi. O gráfico evidencia ainda a presença de estados bastante profundos, a cerca de 160 meV acima do nível de Fermi. A condutividade diferencial desta amostra, representada na Figura 6.19 (página 168), mostra um regime *trap-free*, com  $\alpha = 2$ , entre os 7 e 9 kV/cm, após o qual  $\alpha$  tende para a unidade. Dada a elevada densidade de estados nesta amostra, e os elevados campos eléctricos envolvidos (superiores a 10 kV/cm), devemos estar em presença de condução Poole (secção 4.2.11, página 79), em que os potenciais de Coulomb de estados vizinhos se sobrepõem, com os portadores capturados a libertar-se de um dos centros através de uma barreira inferior. Por outro lado, nas amostras da série D, a densidade de estados é mais baixa, e o parâmetro  $\alpha$  tende para um para campos mais baixos, o que, neste caso, deve significar o regresso a um regime óhmico e não condução Poole.

Curiosamente, nas amostras em que são encontrados estados mais profundos (C2\_A, D4\_E e D5\_E, a 100, 60 e 35 meV acima do nível de Fermi, respectivamente),  $\alpha$  tende para dois durante uma certa gama de campos eléctricos, diferente de uma série para a outra (ver secção 6.3.4, página 165). Por outro lado, na amostra D2\_C, onde foram detectados estados a apenas 0.08 meV do nível de Fermi, o valor máximo de  $\alpha$  é apenas cerca de 1.3. Na amostra D1\_A, onde existem estados a 6 meV,  $\alpha$  atinge 1.9, chegando apenas a 1.6 na amostra D1\_C, onde estes se distribuem até uma distância de 3.5 meV do nível de Fermi. Assim, aparentemente, quanto mais profundos os estados, maior é o valor de  $\alpha$  atingido.

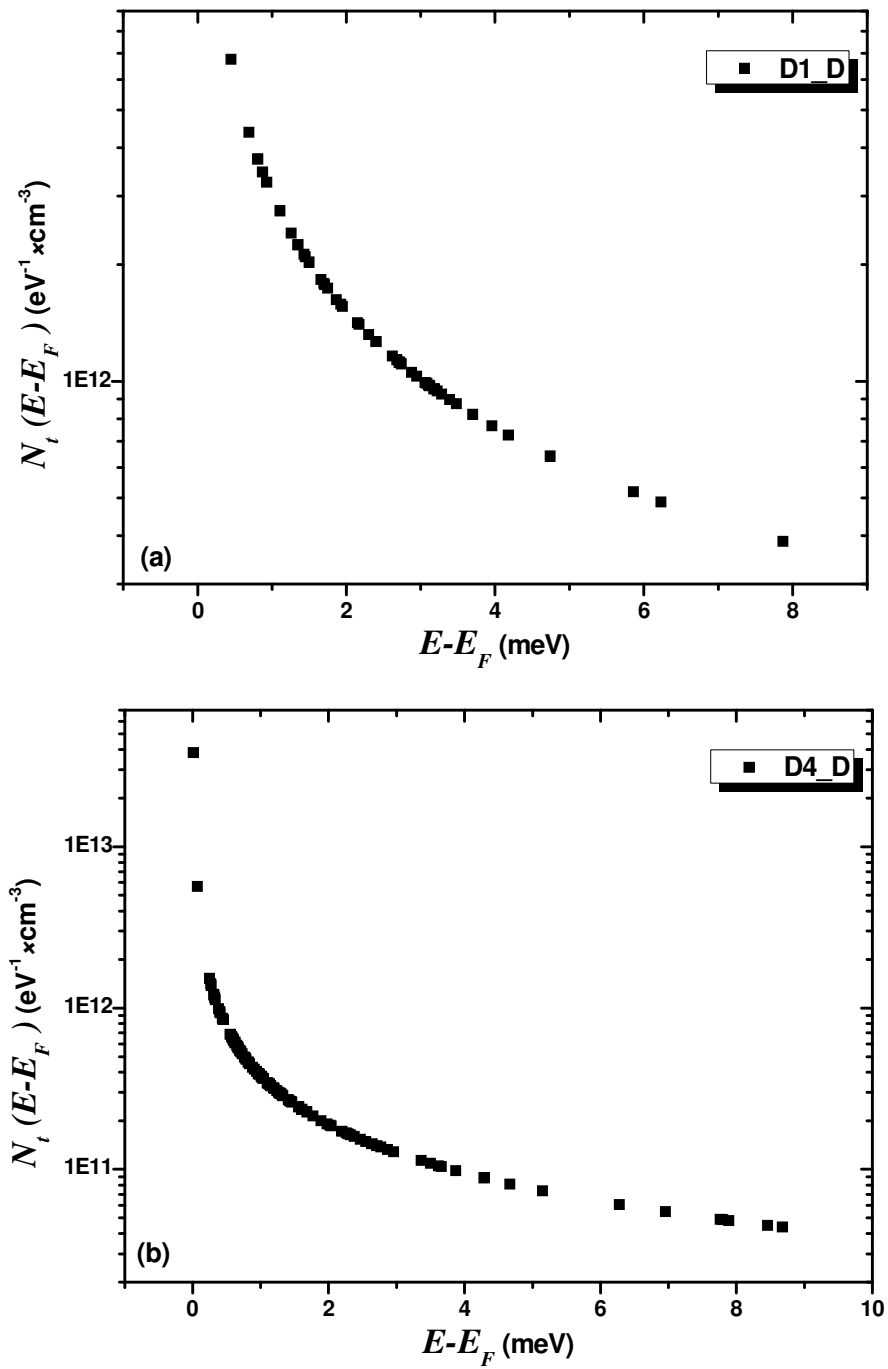


Figura 6.34 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) D1\_D e (b) D4\_D (condução superficial, face de crescimento).

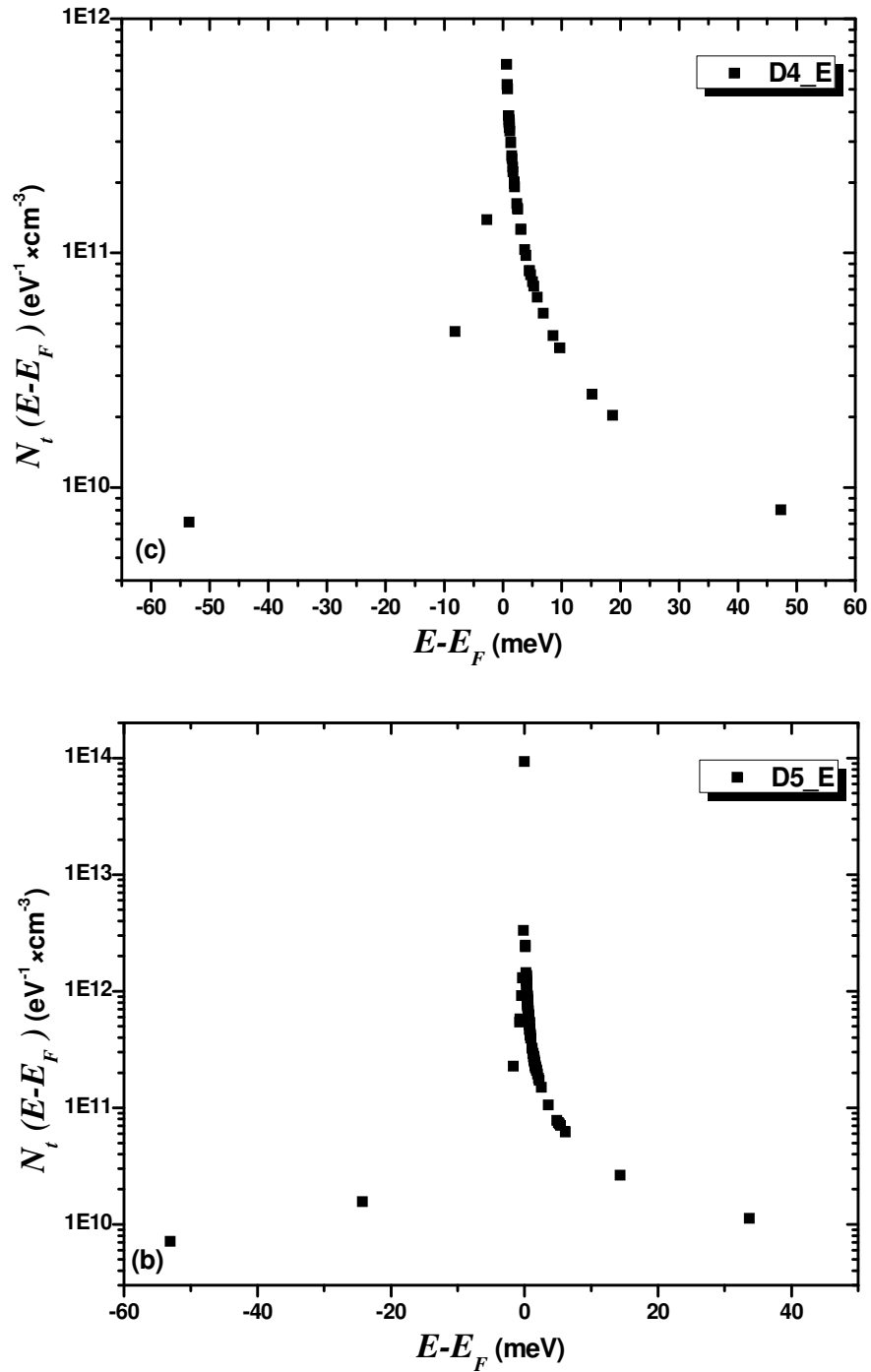


Figura 6.35 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) D4\_E e (b) D5\_E (condução superficial, face de crescimento).

Nas amostras da série E (Figura 6.36), ambos os contactos foram evaporados na face de nucleação. Curiosamente, a densidade de estados atinge um valor intermédio entre os valores obtidos nas amostras com ambos os contactos na face de crescimento ou com os contactos transversais. Novamente, quanto mais profundos os estados, maior o valor atingido por  $\alpha$ : 1.9 na amostra E3\_B e 1.4 na amostra E2\_B.

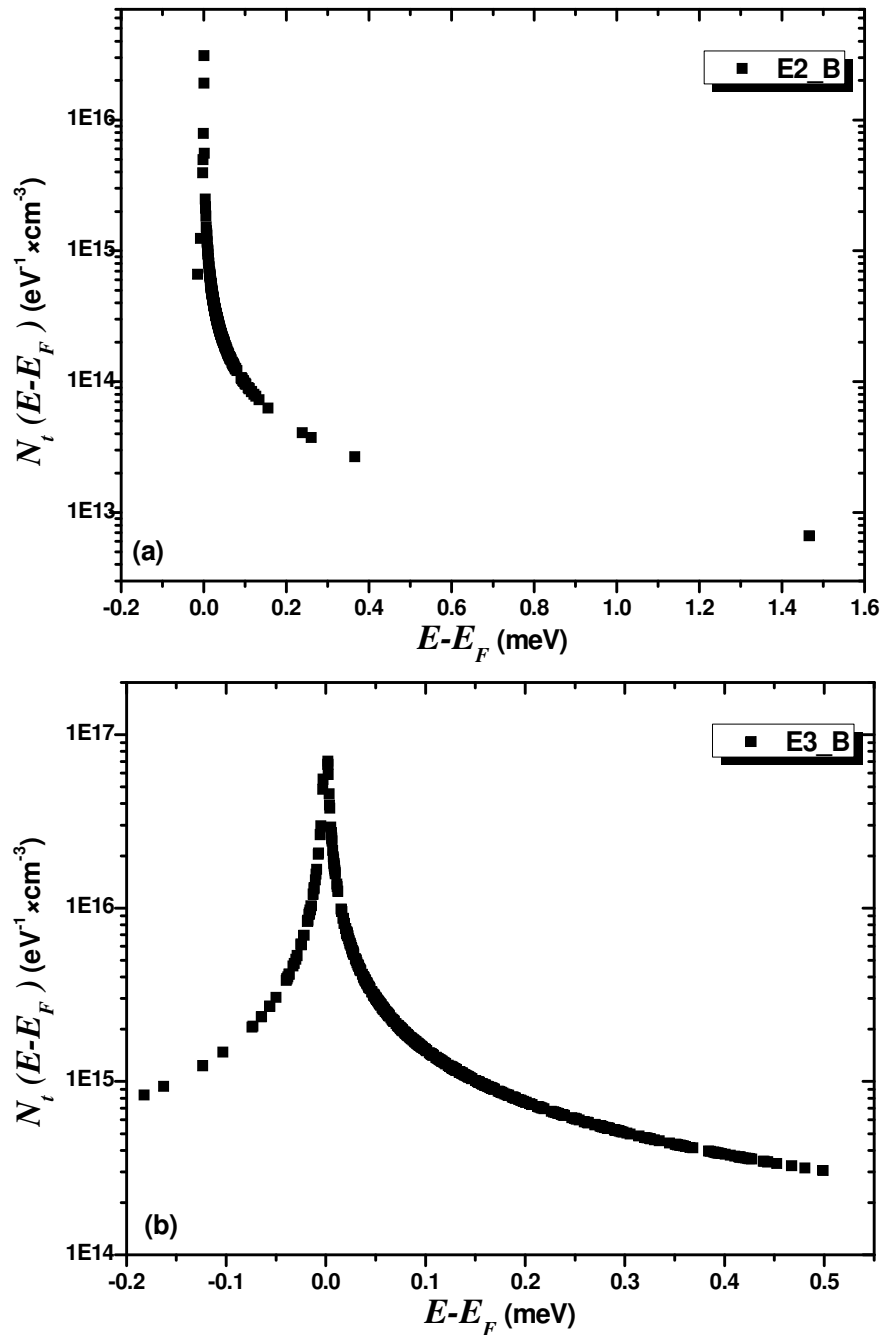


Figura 6.36 – DOS perto do nível de Fermi nas amostras (a) E2\_B e (b) E3\_B (condução superficial, face de nucleação).

Na Figura 6.37 e Figura 6.38 (páginas 186 e 187, respectivamente) estão as DOS das amostras da série F3. Novamente, a densidade de estados mais elevada ocorre nas amostras com os contactos em faces opostas – F3\_P3 e F3\_P4. A amostra F3\_P2, com ambos os contactos na face de crescimento, tem a densidade de estados mais baixa. A amostra F3\_P1, com os contactos na face de nucleação, tem uma densidade de estados intermédia. A profundidade máxima dos estados é semelhante nas amostras F3\_P1 e F3\_P4 (ambas com o alumínio na face de nucleação) e nas amostras F3\_P2 e F3\_P3 (alumínio na face de crescimento). A variação de  $\alpha$  é também seme-

lhante nestes pares de amostras - Figura 6.21, página 170. Nesta série, a profundidade máxima dos estados parece depender da face onde o alumínio foi evaporado, enquanto que a densidade de estados depende do tipo de condução, transversal (maior densidade) vs. longitudinal (menor densidade).

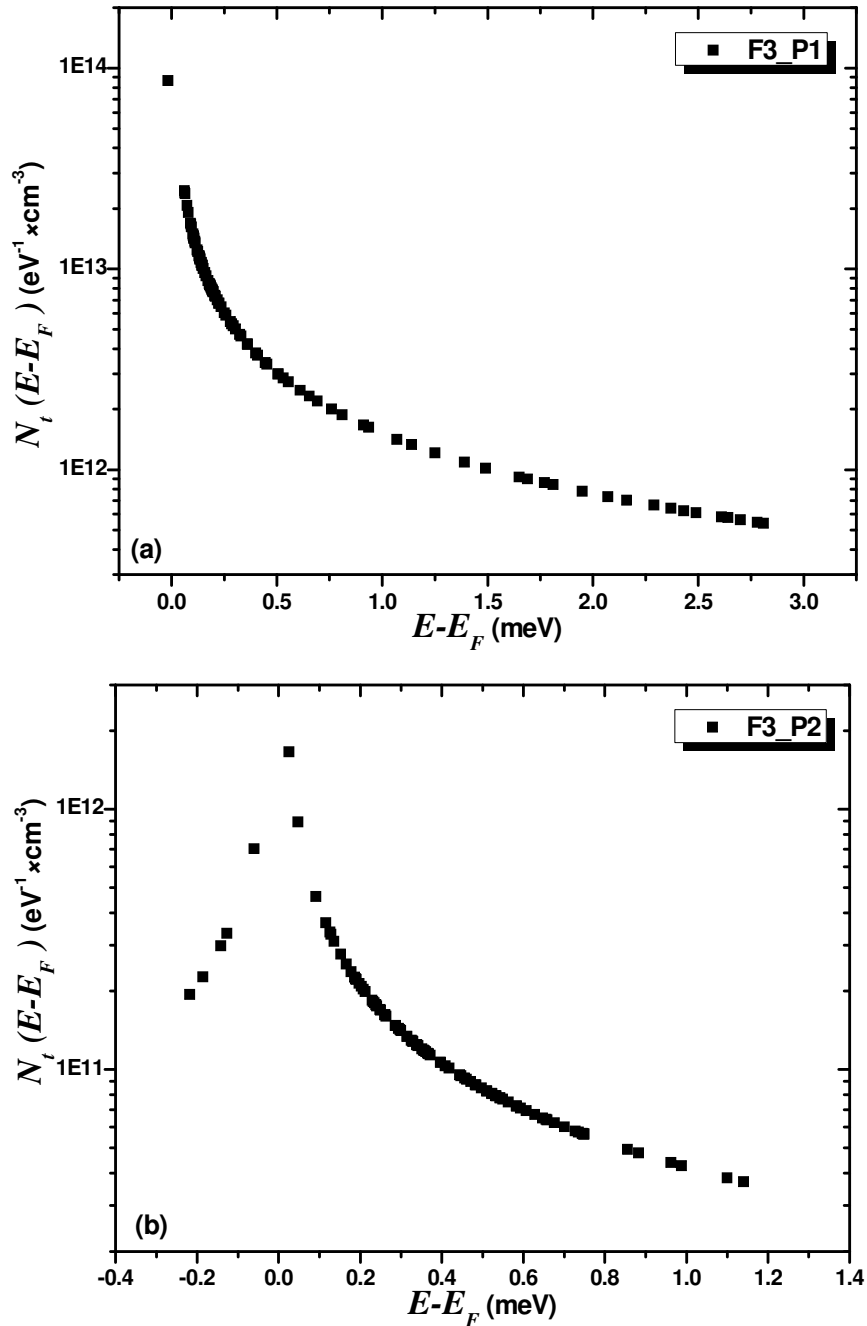


Figura 6.37 – DOS perto do nível de Fermi amostras (a) F3\_P1 e (b) F3\_P2 (condução superficial, face de nucleação e crescimento, respectivamente).



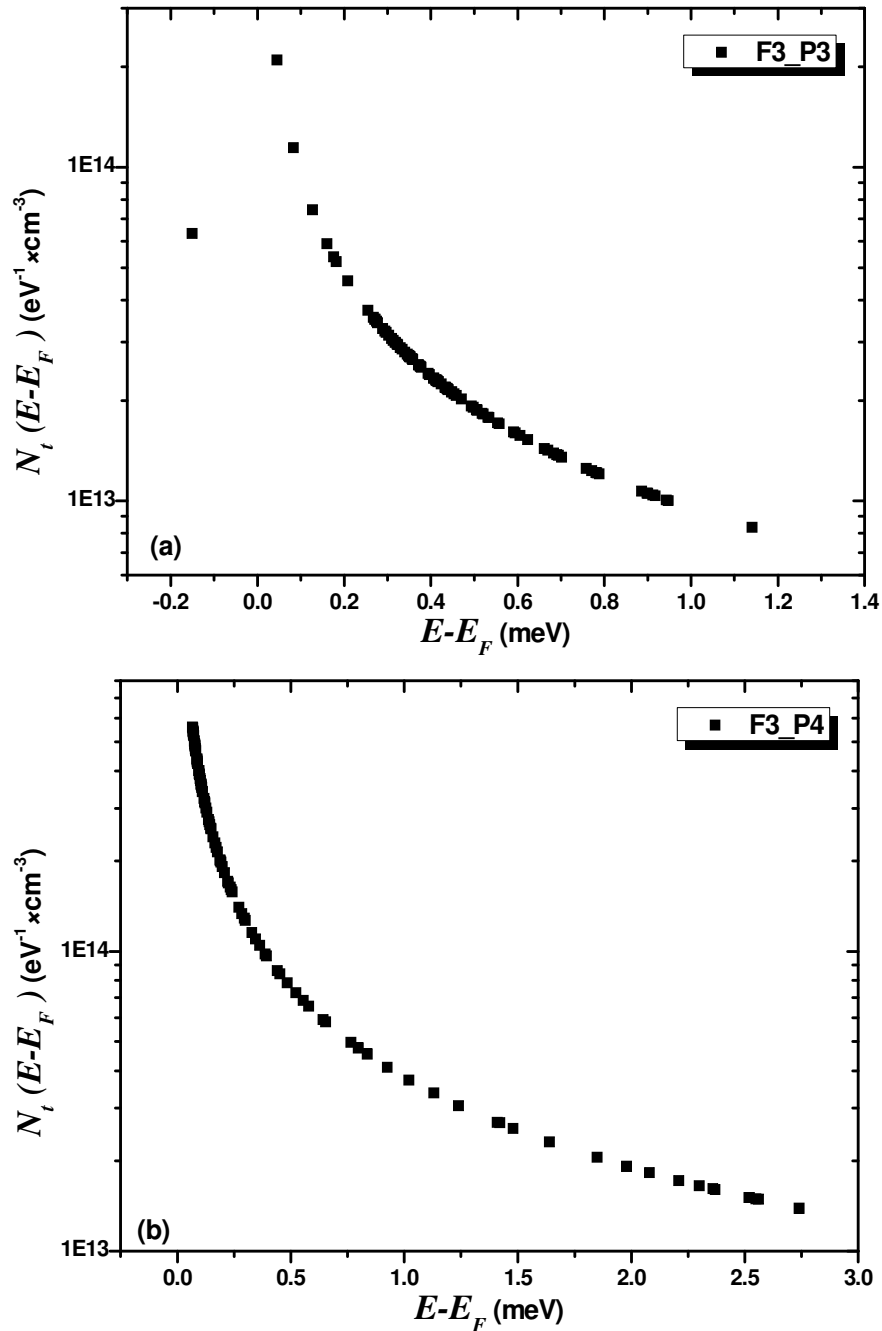


Figura 6.38 – DOS perto do nível de Fermi amostras (a) F3\_P3 e (b) F3\_P4 (condução através do filme, alumínio na face de nucleação e crescimento, respectivamente).

A densidade de estados da amostra D3\_ox foi calculada em função do atraso do incremento de uma rampa de tensões positiva (entre -5 e +5 V) - Figura 6.39 e Figura 6.40 (páginas 188 e 189, respectivamente). A geometria dos contactos é transversal, estando o alumínio na face de crescimento. Um aumento do tempo de atraso tem como consequência um aumento da profundidade dos estados detectados. Este facto não será de estranhar, se pensarmos que, com um tempo de atraso supe-

rior, uma maior parte dos portadores capturados são libertados, sendo detectados estados mais profundos.

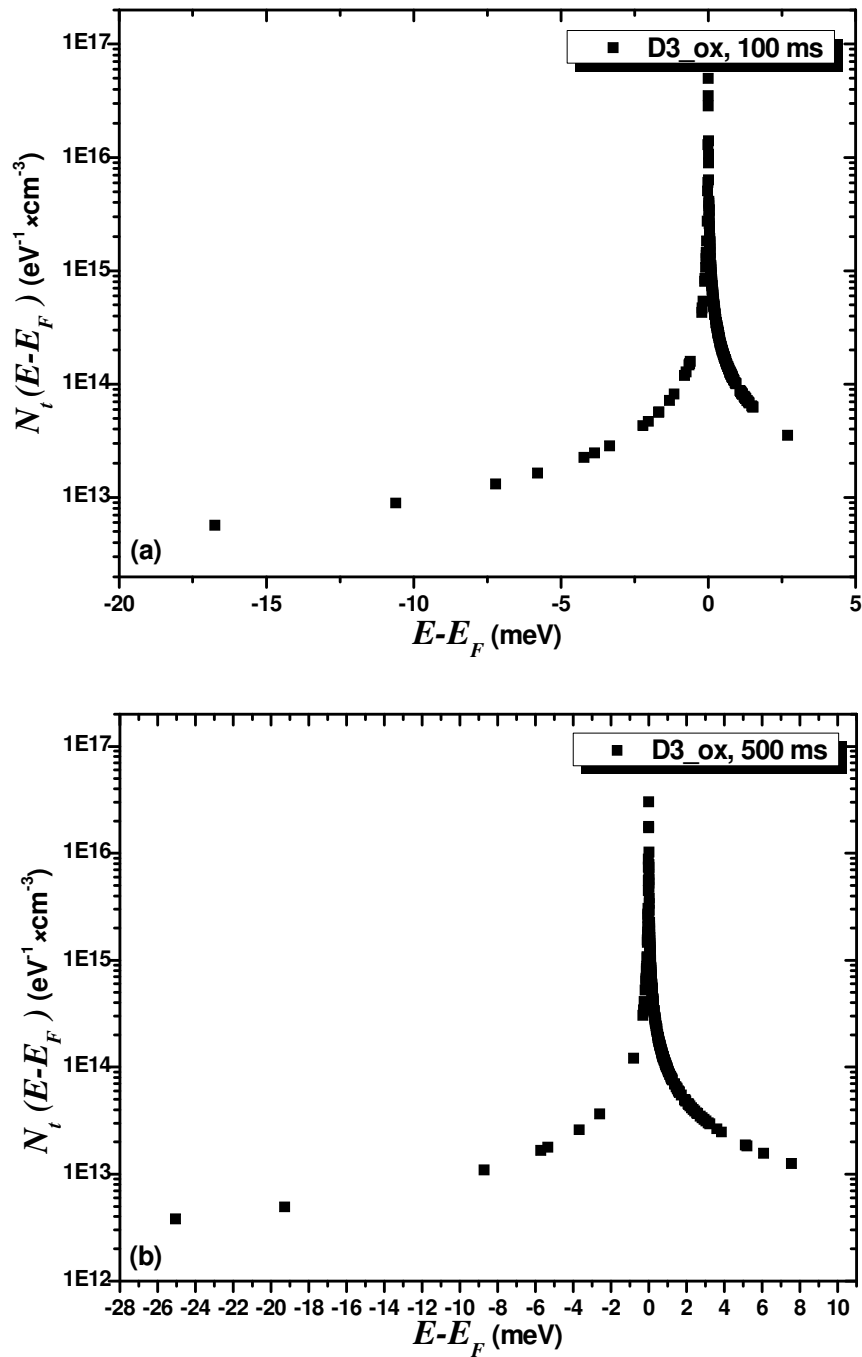


Figura 6.39 – DOS perto do nível de Fermi da amostra D3\_ox com um atraso de (a) 100 ms e (b) 500 ms.

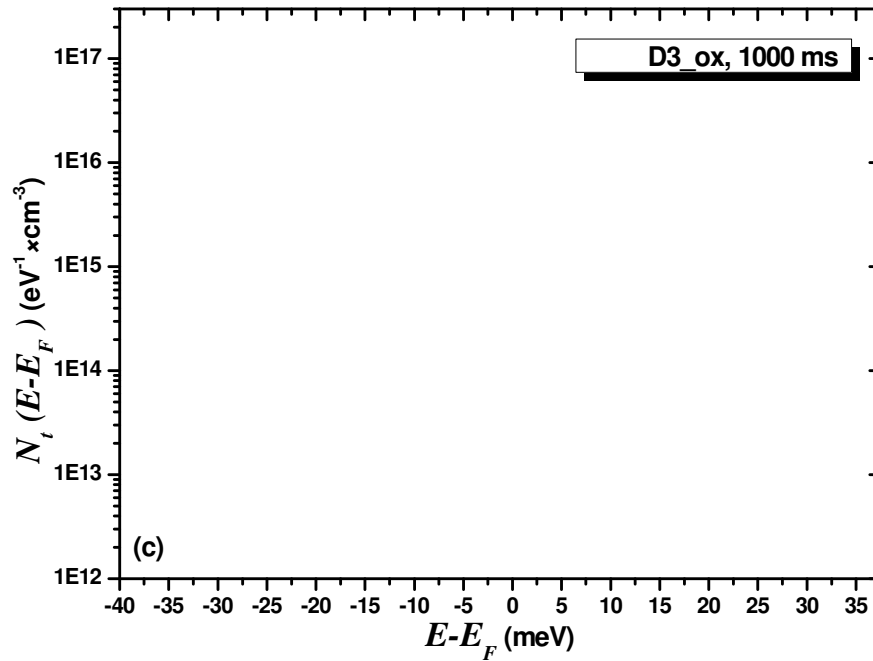


Figura 6.40 – DOS perto do nível de Fermi da amostra D3\_ox com um atraso de 1000 ms.

	$N_{t0}$ [cm <sup>-3</sup> ·eV <sup>-1</sup> ]	$N_{tf}$ [cm <sup>-3</sup> ·eV <sup>-1</sup> ]	$(E-E_F)_{max}$ [meV]	I.R. @ 5V	Densidade de carga espacial [cm <sup>-3</sup> ]
<b>C1_A</b>	$8 \times 10^{14}$	$2 \times 10^{12}$	4	6	$4.6 \times 10^{19}$
<b>C2_A</b>	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{12}$	100	38	$5.7 \times 10^{20}$
<b>D1_A</b>	$2 \times 10^{17}$	$2 \times 10^{13}$	6	12	$1.2 \times 10^{18}$
<b>D1_C</b>	$5 \times 10^{15}$	$7 \times 10^{13}$	4	15	$2.1 \times 10^{19}$
<b>D1_D</b>	$7 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{11}$	8	62	$1.3 \times 10^{19}$
<b>D2_C</b>	$2 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{15}$	0.06	2	--
<b>D3_ox</b> (100 ms)	$1 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{13}$	2.7	246	--
<b>D3_ox</b> (500 ms)	$1 \times 10^{17}$	$1 \times 10^{13}$	8		
<b>D3_ox</b> (1000 ms)	$1 \times 10^{17}$	$3 \times 10^{12}$	30		
<b>D4_D</b>	$4 \times 10^{13}$	$4 \times 10^{10}$	9	538	--
<b>D4_E</b>	$7 \times 10^{11}$	$8 \times 10^9$	50	740	$9.2 \times 10^{18}$
<b>D5_E</b>	$1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{10}$	35	6	$1.6 \times 10^{19}$
<b>E2_B</b>	$3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{13}$	0.15	2	$4.4 \times 10^{18}$
<b>E3_B</b>	$8 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{14}$	0.5	6	$4.0 \times 10^{19}$
<b>F3_P1</b>	$2 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{11}$	2.8	35	$2.0 \times 10^{20}$
<b>F3_P2</b>	$2 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{10}$	1.2	1.5	$3.4 \times 10^{19}$
<b>F3_P3</b>	$2 \times 10^{14}$	$8 \times 10^{13}$	1.2	1.5	$5.1 \times 10^{19}$
<b>F3_P4</b>	$6 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{13}$	2.8	35	$2.2 \times 10^{19}$

Tabela 6.7 – DOS das várias amostras.

Na Tabela 6.7 encontram-se resumidos os parâmetros relevantes da DOS nas várias amostras.  $N_{t0}$  é o valor máximo da distribuição de estados,  $(E - E_F)_{max}$  é a máxima

distância a partir do nível de Fermi onde são detectados os estados e  $N_{final}$  a densidade de estados a esta distância. Para comparação, apresenta-se, também, o índice de rectificação das amostras, bem como a densidade de carga espacial, obtidos através da análise das medidas  $I$ - $V$  em polarização inversa (secção seguinte).

### 6.3.6 Polarização inversa

Em polarização inversa, foi estudada a corrente de fugas das várias amostras.

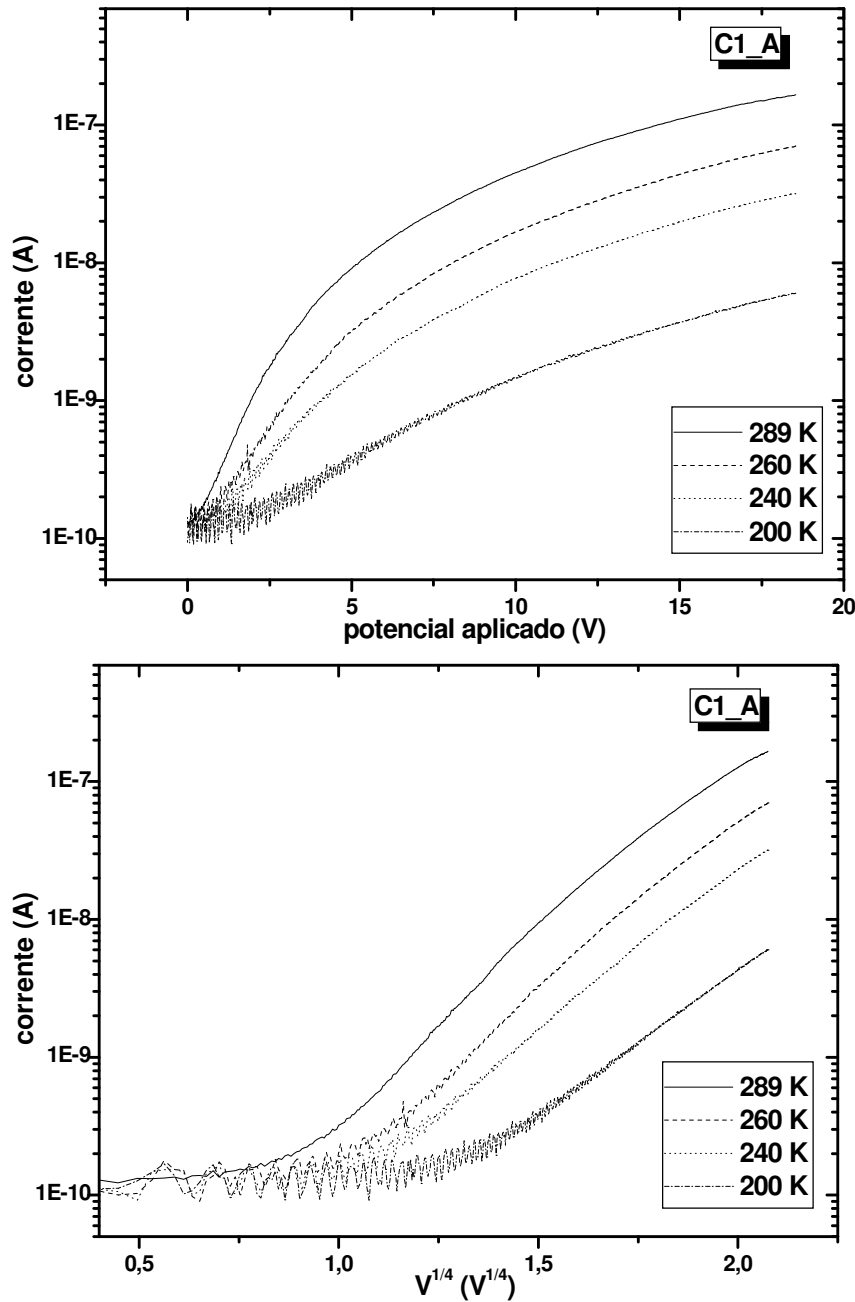


Figura 6.41 – Corrente em polarização inversa na amostra C1\_A.

Todas as amostras revelaram uma corrente de fugas muito elevada. Na Figura 6.41 e Figura 6.42 está representada a corrente de fugas de duas amostras, C1\_A e D4\_E, em diferentes escalas, para verificação do mecanismo de transporte dominante. A linearidade do gráfico  $\ln(I)/T^2$  vs.  $V^{1/4}$  (equação (4.22), página 59) mostra que a descida da barreira por efeito da carga imagem é o efeito dominante na corrente de fugas, pelo menos para tensões superiores a 1 V.

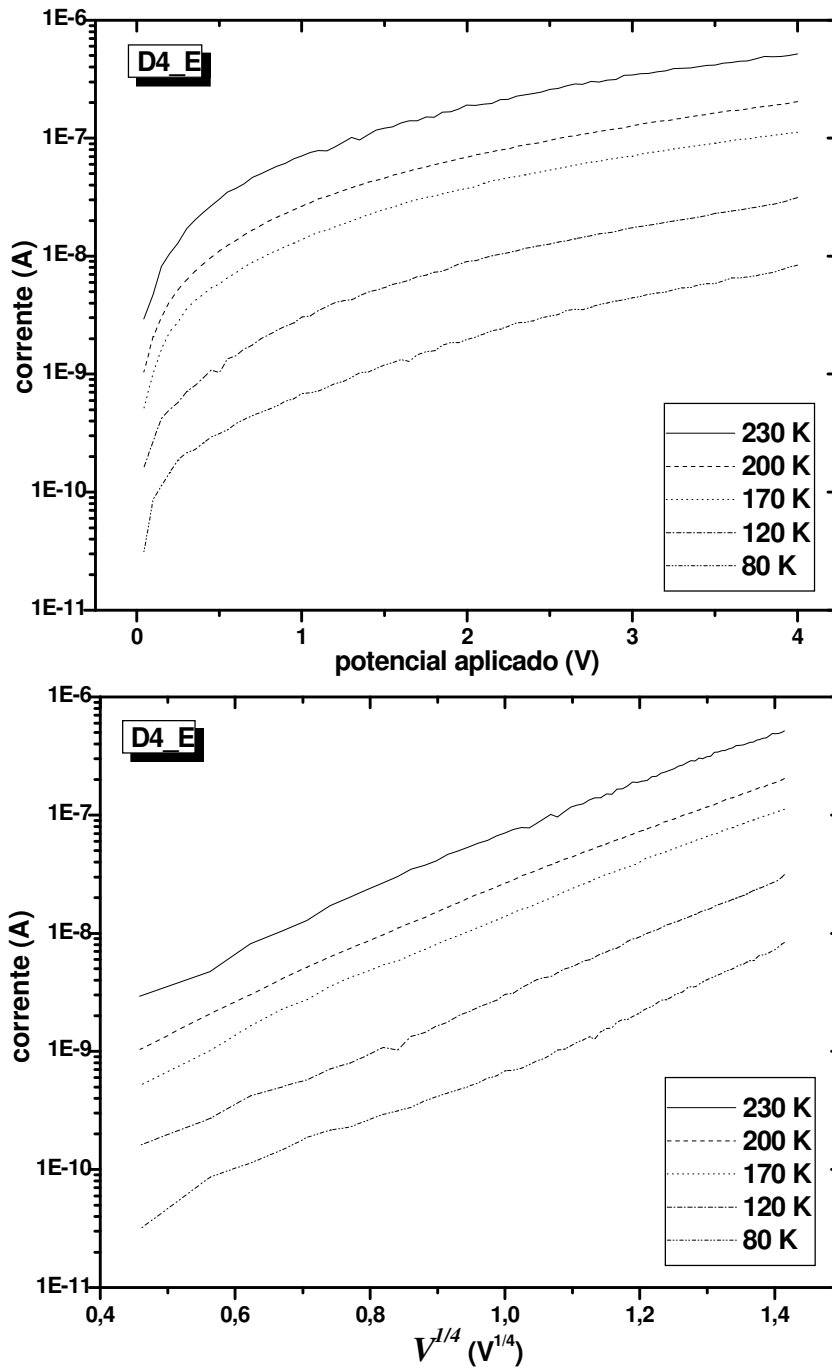


Figura 6.42 – Corrente em polarização inversa na amostra D4\_E.

As restantes amostras revelaram um comportamento semelhante.

A aplicação da equação (4.22) (página 59) permitiu extrair a altura da barreira e a densidade de carga espacial em polarização inversa. Na Tabela 6.8 encontram-se os valores calculados à temperatura ambiente. Apresentam-se novamente, para comparação, as barreiras extraídas das mesmas amostras, em polarização directa.

	$\phi_B$ [V]	$N_D$ [cm <sup>-3</sup> ]	$\phi_B$ [V] (polarização directa.)
<b>C1_A</b>	0.91	4.0x10 <sup>17</sup>	--
<b>C2_A</b>	1.02	3.5x10 <sup>17</sup>	--
<b>D1_A</b>	0.79	2.1x10 <sup>17</sup>	0.78
<b>D1_C</b>	0.82	2.0x10 <sup>17</sup>	--
<b>D1_D</b>	0.89	1.0x10 <sup>18</sup>	--
<b>D2_C</b>	0.79	1.1x10 <sup>17</sup>	--
<b>D4_D</b>	0.87	3.4x10 <sup>17</sup>	--
<b>D4_E</b>	0.72	2.5x10 <sup>17</sup>	0.89
<b>D5_E</b>	0.90	2.6x10 <sup>18</sup>	0.82
<b>E2_B</b>	0.65	4.7x10 <sup>16</sup>	--
<b>E3_B</b>	0.73	1.2x10 <sup>17</sup>	--
<b>F3_P1</b>	0.88	1.7x10 <sup>18</sup>	0.74
<b>F3_P2</b>	0.73	3.1x10 <sup>17</sup>	0.68
<b>F3_P3</b>	0.71	2.1x10 <sup>17</sup>	0.69
<b>F3_P4</b>	0.86	1.3x10 <sup>18</sup>	0.74

Tabela 6.8 – Altura da barreira e densidade de carga espacial extraídos da corrente em polarização inversa, à temperatura ambiente; barreiras extraídas em polarização directa para comparação.

Não foi encontrada nenhuma relação evidente entre a densidade de portadores e a qualidade dos filmes, o tipo de condução (transversal vs. longitudinal) ou a superfície onde o contacto de alumínio foi evaporado (crescimento vs. nucleação).

O comportamento com a temperatura revelou-se bastante interessante. Nas amostras em que a gama de temperaturas estudadas foi suficientemente elevada, foi encontrada a influência de duas barreiras distintas, bem como de duas densidades de portadores com energias de activação distintas. Na Figura 6.43 pode ver-se a altura da barreira e a densidade de portadores extraídas da análise dos gráficos da corrente em polarização inversa da amostra D1\_A, segundo a equação (4.22) (página 59).

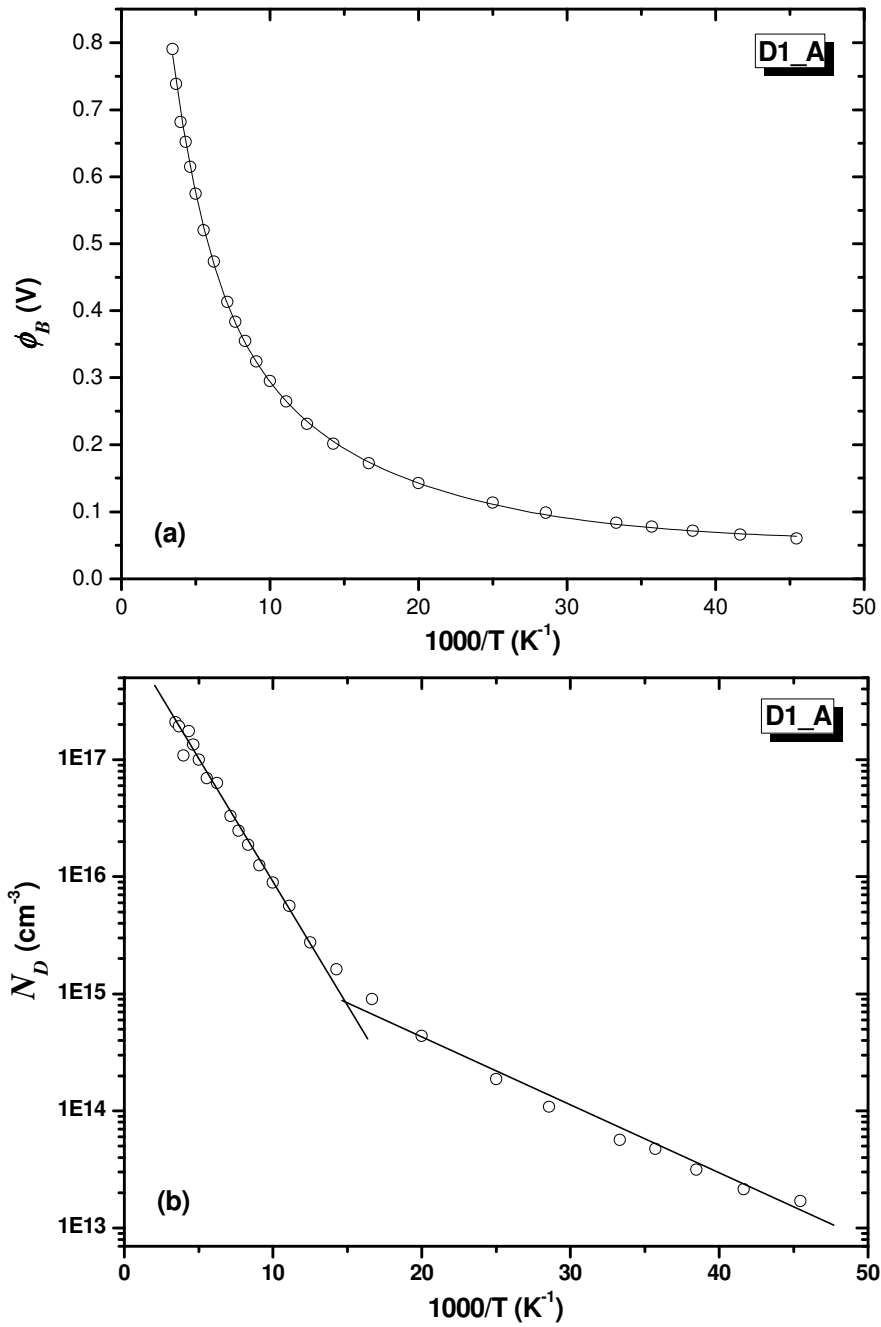


Figura 6.43 – Amostra D1\_A: (a) altura da barreira e (b) densidade de carga espacial com a temperatura, extraídos do regime inverso; (o) dados experimentais e (—) ajustes.

Na Tabela 6.9 (página seguinte) estão as densidades de portadores e as energias de activação correspondentes extraídas das várias amostras.

	Densidade de carga espacial [cm <sup>-3</sup> ]		Energia de activação [meV]	
	Temperatura elevada	Temperatura baixa	Temperatura elevada	Temperatura baixa
<b>C1_A</b>	4.6x10 <sup>19</sup>	--	107	--
<b>C2_A</b>	5.7x10 <sup>20</sup>	--	206	--
<b>D1_A</b>	1.2x10 <sup>18</sup>	2.5x10 <sup>15</sup>	43	10
<b>D1_C</b>	2.1x10 <sup>19</sup>	--	113	--
<b>D1_D</b>	1.3x10 <sup>19</sup>	--	66	--
<b>D4_E</b>	9.2x10 <sup>18</sup>	1.9x10 <sup>15</sup>	81	7
<b>D5_E</b>	1.6x10 <sup>19</sup>	4.8x10 <sup>17</sup>	47	13
<b>E2_B</b>	4.4x10 <sup>18</sup>	--	115	--
<b>E3_B</b>	4.0x10 <sup>19</sup>	1.1x10 <sup>15</sup>	153	8
<b>F3_P1</b>	2.0x10 <sup>20</sup>	--	120	--
<b>F3_P2</b>	3.4x10 <sup>19</sup>	--	123	--
<b>F3_P3</b>	5.1x10 <sup>19</sup>	--	138	--
<b>F3_P4</b>	2.2x10 <sup>19</sup>	--	66	--

Tabela 6.9 – Densidade de carga espacial e energias de activação, em regime inverso.

A evidência de duas densidades de portadores distintas em diferentes gamas de temperaturas sugere, uma vez mais, a existência de pelo menos um nível responsável pela captura de portadores. De facto, se supusermos que, a temperaturas mais elevadas, os portadores têm energia térmica suficiente para estarem na banda e serem imediatamente acelerados pelo campo através da junção, a densidade de carga medida mais não é do que a densidade de carga espacial, resultante da ionização dos portadores. Como o diamante é do tipo *p*, a carga espacial resulta de átomos que "perderam" uma lacuna, isto é, que têm carga negativa. À medida que a temperatura desce, contudo, os portadores capturados no hipotético nível permanecem aí congelados. Se estes portadores forem maioritários (lacunas, portanto), têm sinal oposto ao sinal da carga espacial, e o resultado será uma diminuição do valor total da densidade de portadores com a descida da temperatura.

## 6.4 Medidas AC

As medidas AC feitas a algumas amostras incluíram espectros da capacidade e da *loss tangent* e medidas da capacidade em função da tensão.



### 6.4.1 Espectros de capacidade e tensão

Na Figura 6.44 estão representados os espectros da capacidade e da *loss tangent* da amostra D4\_D, ao ar e em vácuo. A influência das condições atmosféricas é claramente perceptível. Ao ar é visível a relaxação da capacidade às frequências medidas, com o pico respectivo na *loss tangent* à volta dos 8 kHz. Em vácuo, pelo contrário, a relaxação da capacidade ocorre a uma frequência inferior a 100 Hz, sendo visível um pequeno pico na *loss tangent* à volta dos 400 Hz. O díodo é capaz de responder a frequências mais elevadas quando está ao ar. Isto está de acordo com o que foi verificado na secção 6.3.2, página 152, com a amostra D3\_ox.

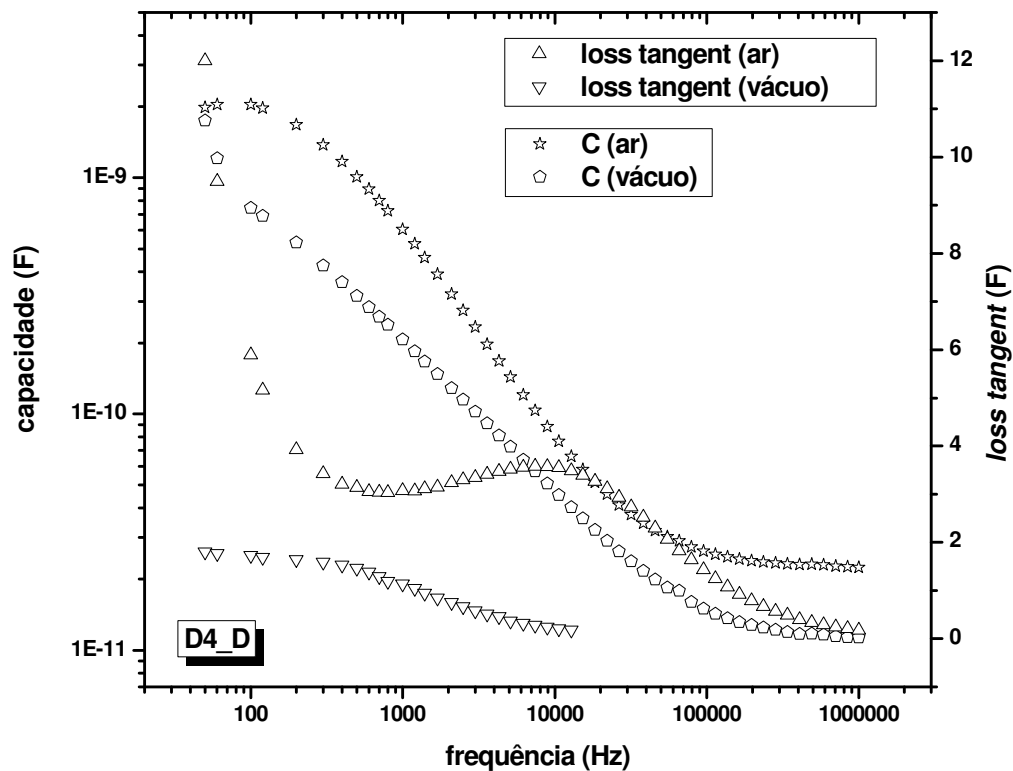


Figura 6.44 – Espectros de capacidade e *loss tangent*, amostra D4\_D, ar e vácuo.

Na Figura 6.45 (página seguinte) estão os gráficos Cole-Cole da mesma amostra, ao ar e em vácuo.

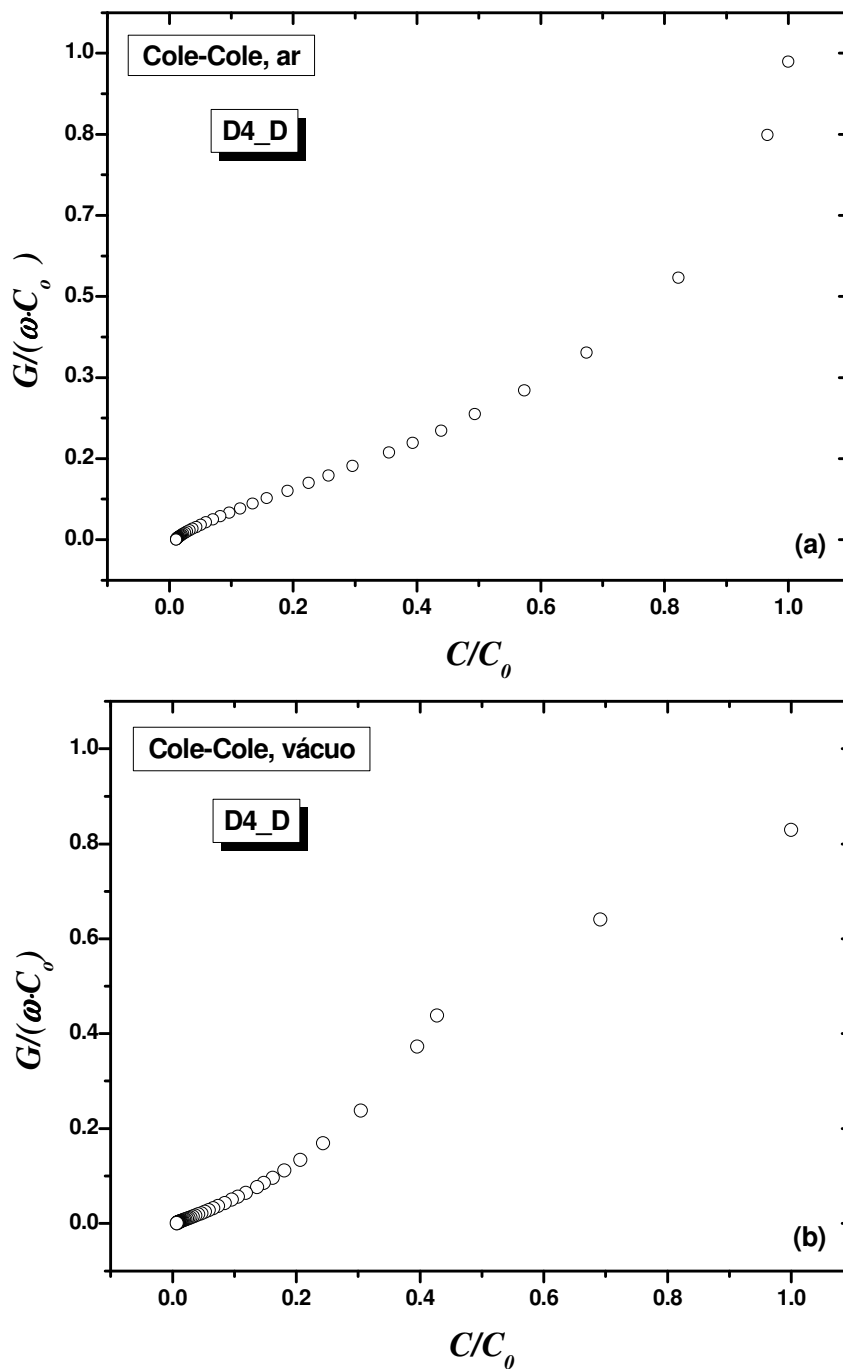


Figura 6.45 – Gráficos Cole-Cole, amostra D4\_D (a) ao ar e (b) em vácuo.

A forma dos gráficos Cole-Cole revela a complexidade da resposta desta amostra a uma tensão alternada. Face a este resultado, os dados obtidos ao ar foram sucessivamente ajustados aos modelos de circuito equivalente descritos na secção 4.3.3, página 89.

Na Figura 6.46 está representado o ajuste do espectro de capacidade da amostra, ao ar, ao modelo simples de dois circuitos RC série – equação (4.110), página 93. É claramente visível que este modelo não descreve adequadamente o comportamento do dispositivo.

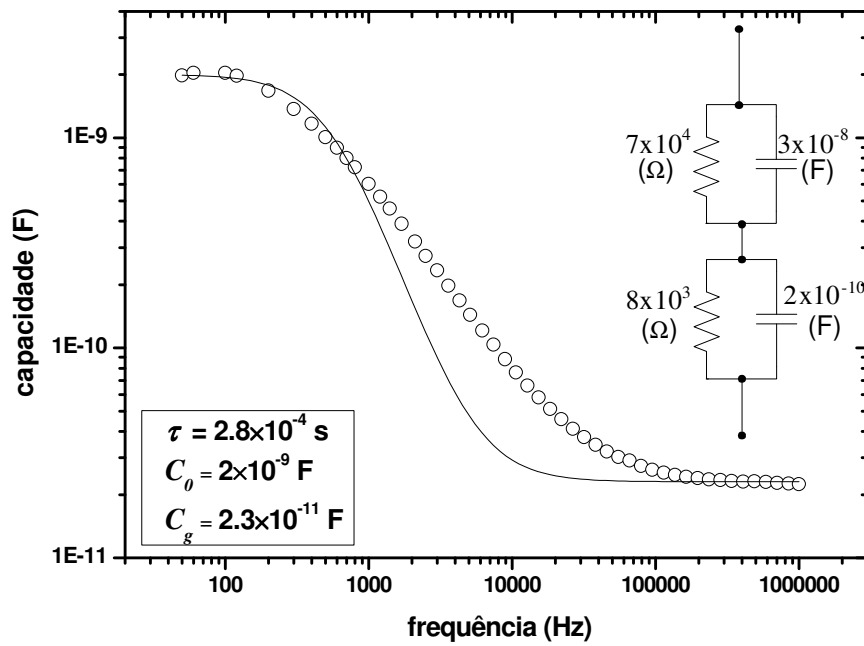


Figura 6.46 – (o) Espectro de capacidade da amostra D4\_D ao ar (—) e melhor ajuste possível ao modelo com dois circuitos RC, equação (4.110).

De seguida, foi tentado um ajuste com a equação que descreve a influência de armadilhas – equação (4.94), página 85. Novamente o ajuste é muito deficiente. Os parâmetros obtidos no ajuste estão incluídos no gráfico - Figura 6.47.

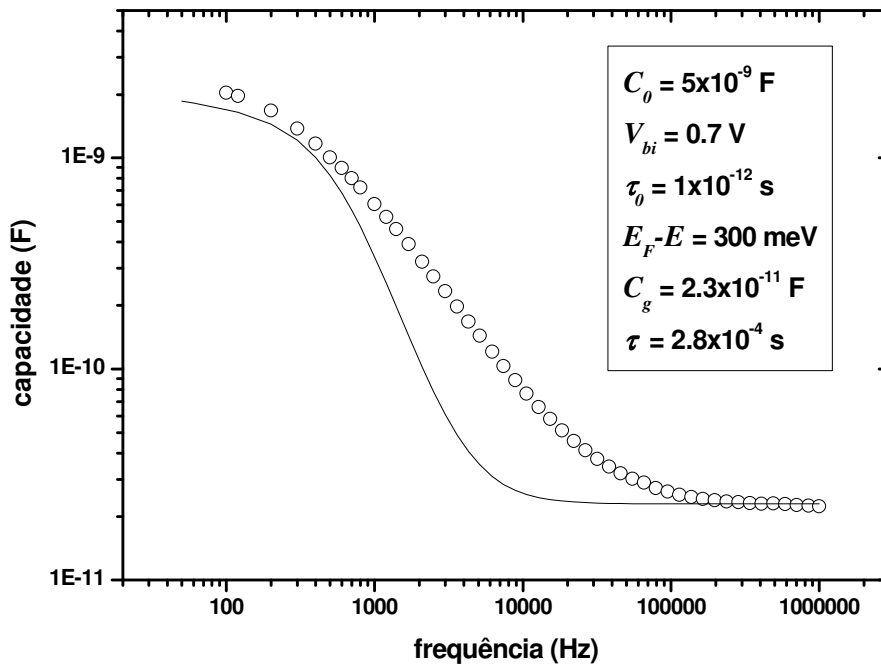


Figura 6.47 – (o) Espectro de capacidade da amostra D4\_D ao ar (—) e melhor ajuste possível ao modelo com dois circuitos RC, na presença de armadilhas – equação (4.94).

Posteriormente, tentou-se o ajuste, sem sucesso, com os modelos que levam em consideração a heterogeneidade do material, descritos na secção 4.3.3.5, página 94.

Finalmente, considerou-se haver dispersão em cada um dos circuitos RC paralelos nestes modelos, descrita pela equação (4.107), página 92. Partindo do circuito representado na Figura 4.32 (página 94), obtiveram-se as seguintes curvas - Figura 6.48:

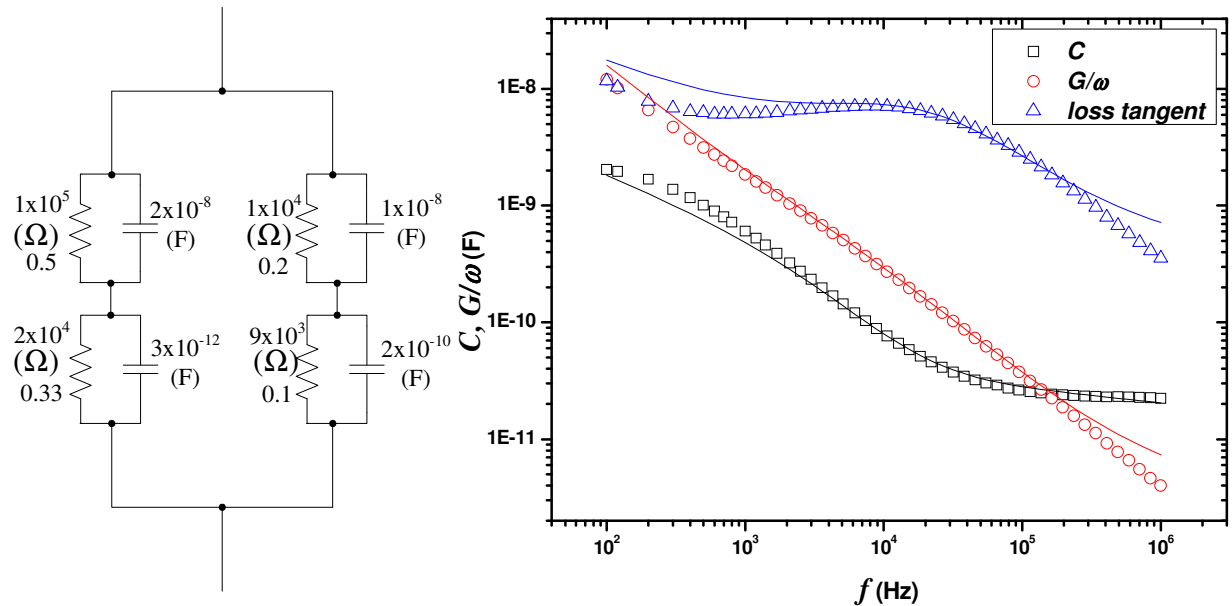


Figura 6.48 – (o) Capacidade, (x) perdas e (Δ) *loss tangent* da amostra D4\_D ao ar (—) e melhor ajuste possível ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos paralelos.

Os valores dos parâmetros obtidos a partir da simulação estão representados no circuito e estão também descritos na Tabela 6.10:

	Zona de depleção		Região neutra	
	grão	fronteira	grão	fronteira
$R$ ( $\Omega$ )	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	$9 \times 10^3$
$C$ (F)	$2 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-12}$	$2 \times 10^{-10}$
$\alpha$	0.5	0.2	0.33	0.1

Tabela 6.10 – Parâmetros do ajuste dos parâmetros da amostra D4\_D ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos paralelos.

Apesar de as curvas aparentarem um ajuste razoável, a análise do gráfico de Cole-Cole revela o contrário - Figura 6.49:

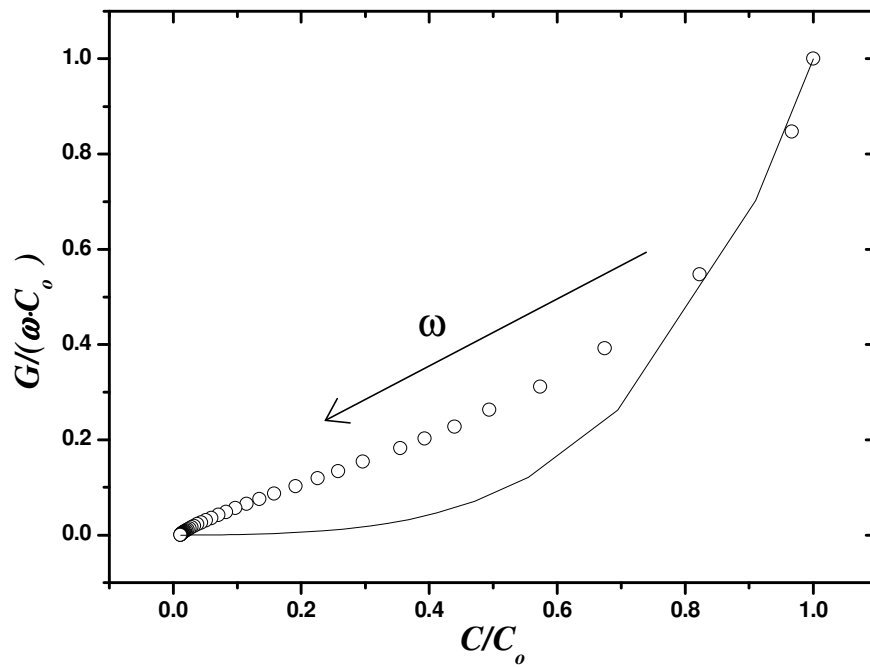


Figura 6.49 – Gráfico Cole-Cole da amostra D4\_D (o) ao ar e (—) ajuste ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos paralelos.

Finalmente, aplicou-se a dispersão às equações que descrevem o circuito da Figura 4.33 (página 96) - Figura 6.50:

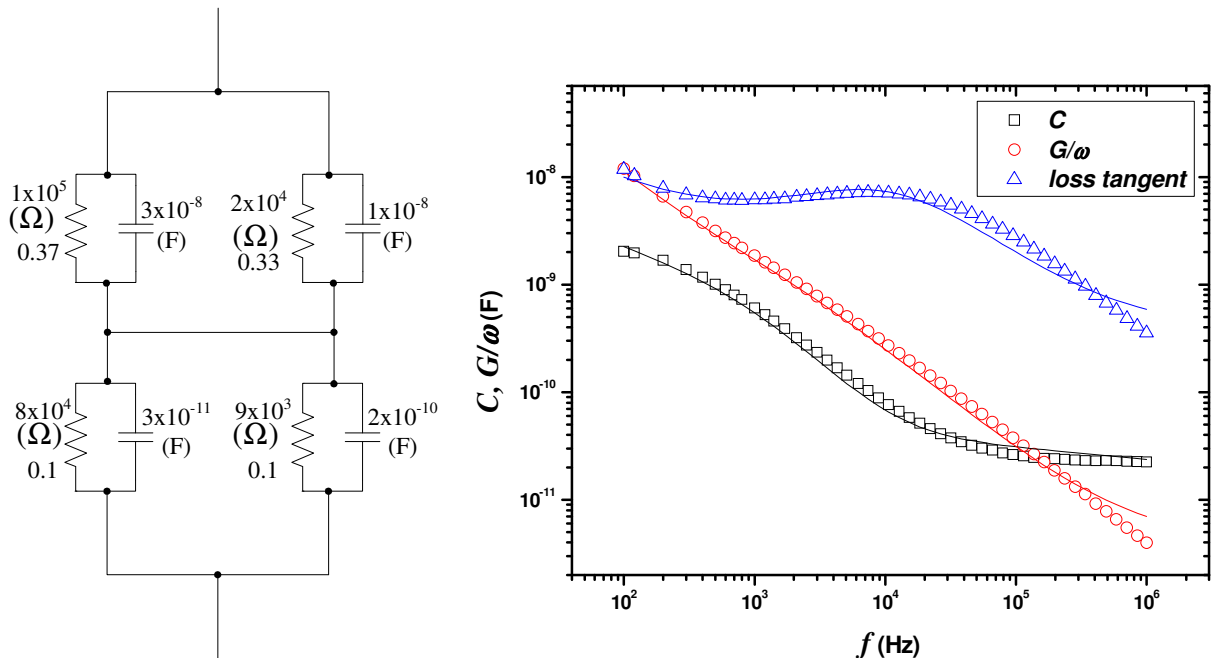


Figura 6.50 – (o) Capacidade, (x) perdas e ( $\Delta$ ) *loss tangent* da amostra D4\_D ao ar (—) e melhor ajuste possível ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos que se influenciam mutuamente.

O ajuste foi bem conseguido com os parâmetros descritos na Tabela 6.11. É de salientar, nestes resultados, que os valores da capacidade na zona de depleção são substancialmente superiores aos valores obtidos na região neutra, e que a resistência do grão é, em ambas as regiões, superior à resistência da fronteira. Assim, estes parâmetros parecem descrever uma situação plausível.

	Zona de depleção		Região neutra	
	grão	fronteira	grão	fronteira
<b>R</b> ( $\Omega$ )	$1 \times 10^5$	$2 \times 10^4$	$8 \times 10^4$	$9 \times 10^3$
<b>C</b> (F)	$3 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-10}$
<b><math>\alpha</math></b>	0.37	0.33	0.1	0.1

Tabela 6.11 – Parâmetros do ajuste dos parâmetros da amostra D4\_D ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos que se influenciam mutuamente.

O ajuste do gráfico Cole-Cole está representado na Figura 6.51, reforçando a ideia de ser este o melhor ajuste possível.

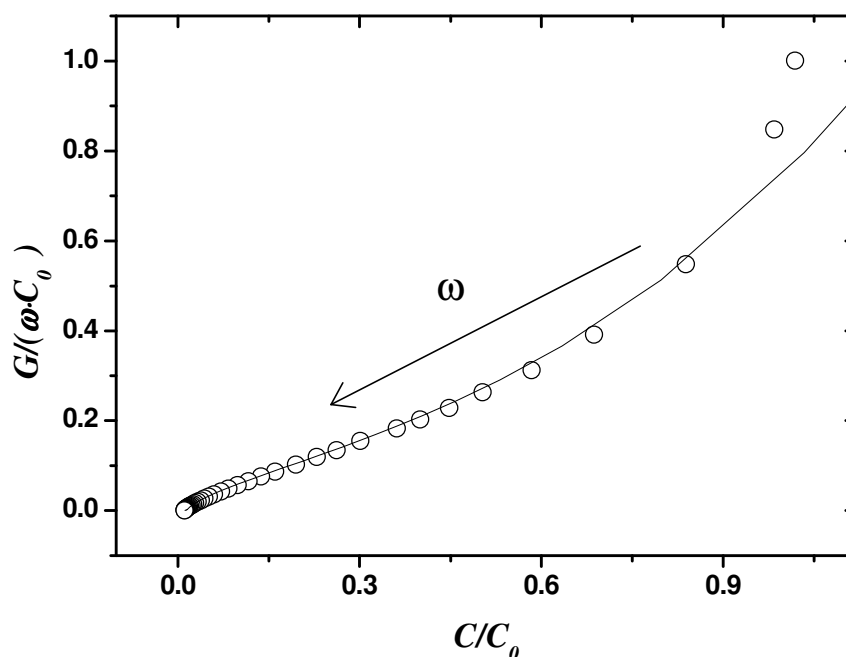


Figura 6.51 – Gráfico Cole-Cole da amostra D4\_D (o) ao ar e (—) ajuste ao modelo com quatro circuitos RC, representando o grão e a fronteira como dois circuitos que se influenciam mutuamente.

De acordo com Jonscher <sup>[4]</sup>, esta forma do gráfico Cole-Cole é comum em materiais com uma forte dispersão a baixas frequências, onde o transporte de carga ocorre

entre estados isolados. Os filmes de diamante policristalinos não estão necessariamente incluídos nesta classe de materiais. No entanto, sem a inclusão do parâmetro  $\alpha$ , um parâmetro empírico que traduz a dispersão dos parâmetros, não foi possível fazer o ajuste com nenhum dos circuitos equivalentes propostos. Talvez, no caso dos filmes de diamante, a origem da dispersão esteja na flutuação do valor da altura da barreira, que foi já tida em conta na análise das medidas  $I-V$  com a temperatura através da utilização de uma gaussiana. Para validar esta hipótese, seria necessário reflectir, nas equações (4.113) a (4.116), página 95 e seguintes, a variação dos valores da resistência e capacidade em torno de um valor médio.

### 6.4.2 Medidas $C-V$ e $G-V$

Na Figura 6.52 pode ver-se a capacidade e condutância em polarização inversa.

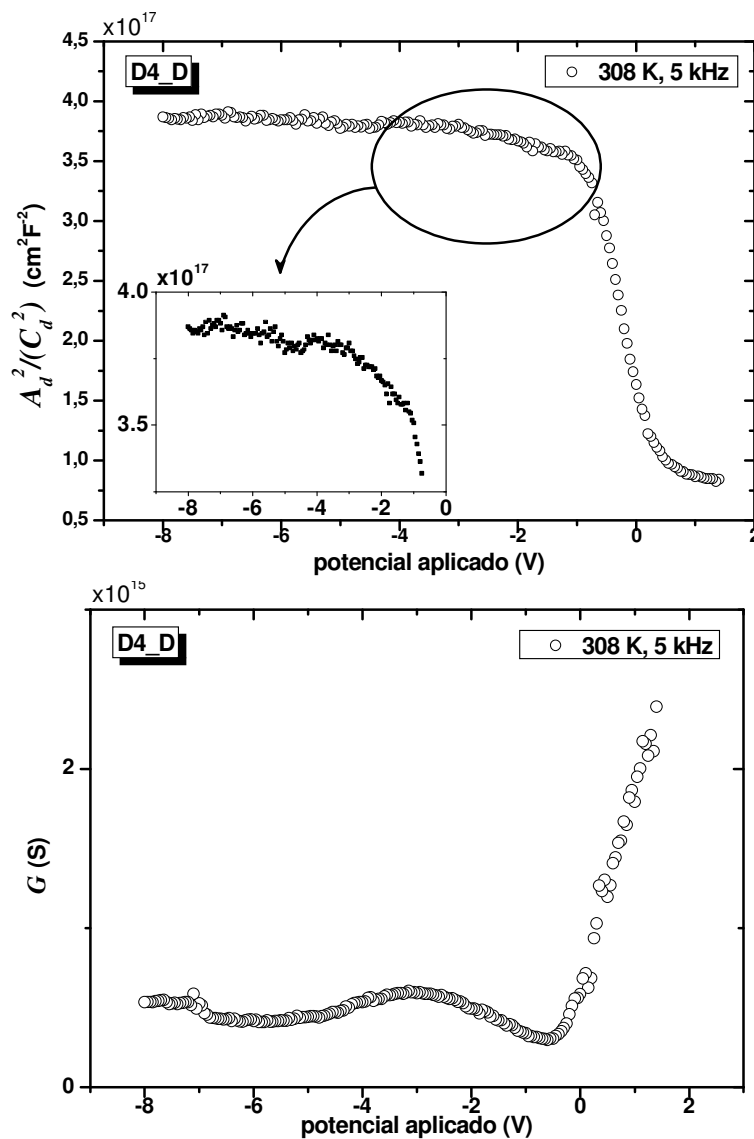


Figura 6.52 – Pico no (a) gráfico Mott-Schottky e na (b) condutância da amostra D4\_D, em polarização inversa.

Estes dados revelam também a presença de estados interfaciais (secção 4.3.2, página 85). O pico no gráfico de Mott-Schottky não é tão perceptível como o pico das perdas, apesar de ser visível na figura anterior. Na Figura 6.53 está representada a variação da condutância com a tensão aplicada, em função da frequência. São claramente visíveis dois picos, correspondentes a dois estados interfaciais distintos, que tendem a deslocar-se para tensões mais baixas à medida que a frequência aumenta. Devido à conhecida baixa resolução do sistema experimental para este tipo de amostras, não foi possível calcular o tempo de escape destes estados a partir dos espectros da *loss tangent*.

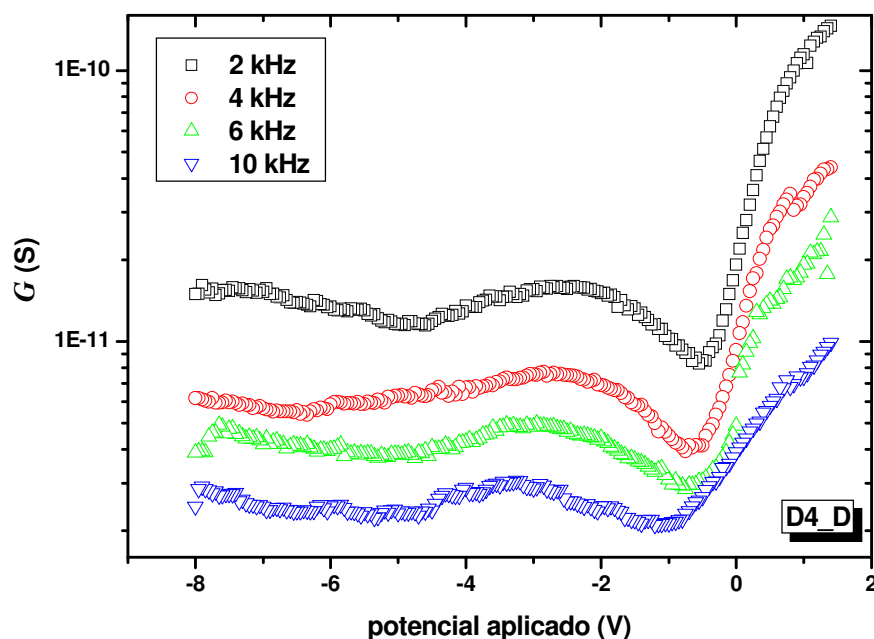


Figura 6.53 – Variação da condutância da amostra D4\_D, à temperatura ambiente, com a tensão aplicada, em polarização inversa; o pico revela a presença de estados interfaciais.

As curvas da capacidade em função da tensão foram também usadas para calcular a densidade de portadores.

Nas amostras D2\_C e D4\_D, encontraram-se dois estados distintos, correspondendo a um nível superficial e a outro profundo - Figura 6.54. Estes gráficos foram obtidos a 5 kHz.



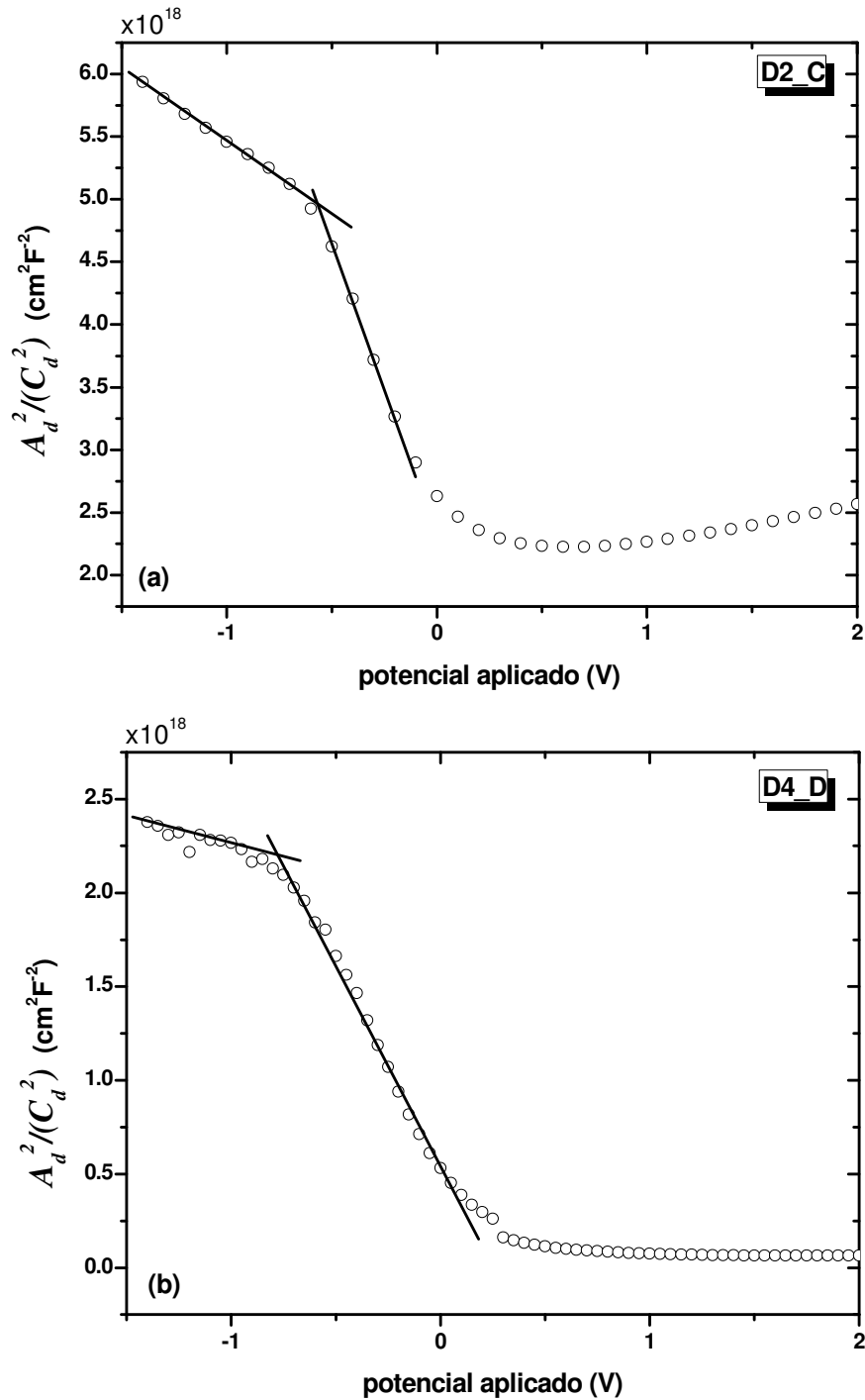


Figura 6.54 – Gráficos de Mott-Schottky das amostras (a) D2\_C e (b) D4\_D: (o) dados experimentais e (—) ajuste a rectas.

Uma vez mais a amostra D4\_D revelou diferenças nas medidas feitas ao ar e em vácuo - Figura 6.55, página seguinte. É de notar que a densidade de portadores é menor em vácuo do que ao ar, o que vai de encontro com a diminuição da corrente em polarização inversa em vácuo (Figura 6.2a, página 144).

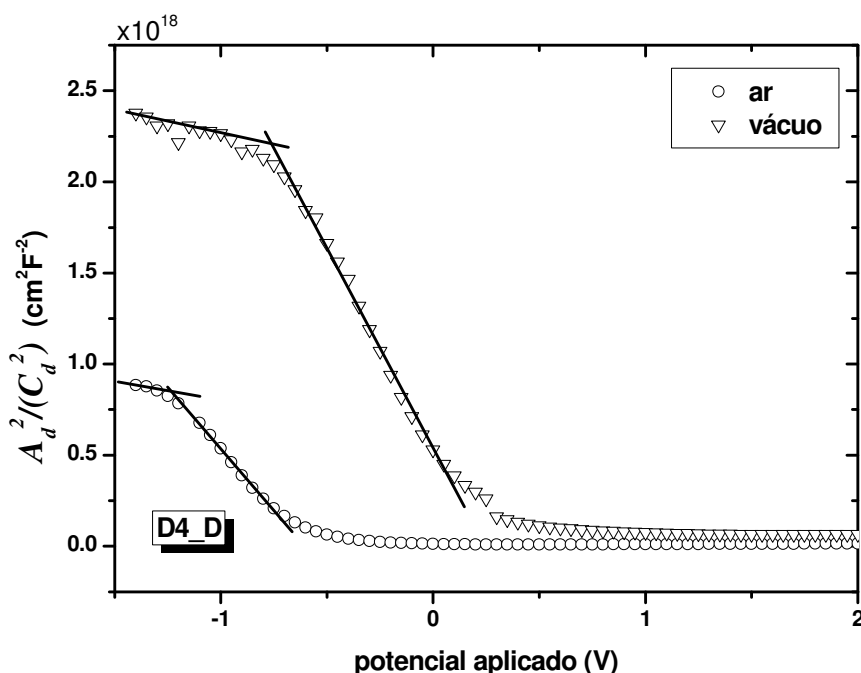


Figura 6.55 – Gráficos de Mott-Schottky da amostra D4\_D (o) ao ar e (∇) em vácuo: dados experimentais e (—) ajuste a rectas.

Na Tabela 6.12 encontram-se os valores da densidade de portadores extraídos destes gráficos.

	Condições	$N_{superficial}$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_{profundo}$ [cm <sup>-3</sup> ]
<b>D2_C</b>	vácuo	$6.19 \times 10^{14}$	$7.16 \times 10^{15}$
<b>D4_D</b>	ar	$2.56 \times 10^{15}$	$6.46 \times 10^{16}$
<b>D4_D</b>	vácuo	$1.82 \times 10^{15}$	$3.86 \times 10^{16}$

Tabela 6.12 – Densidades de portadores dos níveis superficial e profundo, extraídas a partir dos gráficos de Mott-Schottky.

A amostra D1\_C revelou a presença de um terceiro conjunto de estados - Figura 6.56a, a 10 kHz. À partida, o declive da curva para tensões inferiores a aproximadamente -1 V deveria ser menor, pois o aumento da tensão activa mais um nível de estados, aumentando assim a carga que está a responder ao sinal AC. Neste caso acontece precisamente o contrário, pois o declive volta a subir. Analisando agora o gráfico de Mott-Schottky para uma frequência do sinal AC de 1 kHz - Figura 6.56b, o declive diminui gradualmente, como seria de esperar. Isto sugere que o segundo nível tem um tempo de relaxação superior a 100 μs. O aumento de tensão carrega eventualmente este nível, mas quando a frequência aplicada é 10 kHz, os portadores não chegam a ser libertados, pois o tempo envolvido neste processo é superior ao período da excitação aplicada. Assim, após um aumento inicial da carga envolvida, o declive volta a aumentar. Quando a frequência diminui, o período correspondente aumenta, de maneira que o estado é efectivamente carregado e descarregado em cada ciclo de

tensão, pelo que a carga continua a aumentar. O terceiro nível de estados corresponde não a um nível discreto mas a uma distribuição contínua de estados, anteriormente identificada e caracterizada, pois o declive vai diminuindo gradualmente à medida que a tensão aumenta, o que quer dizer que a quantidade de carga envolvida aumenta também.

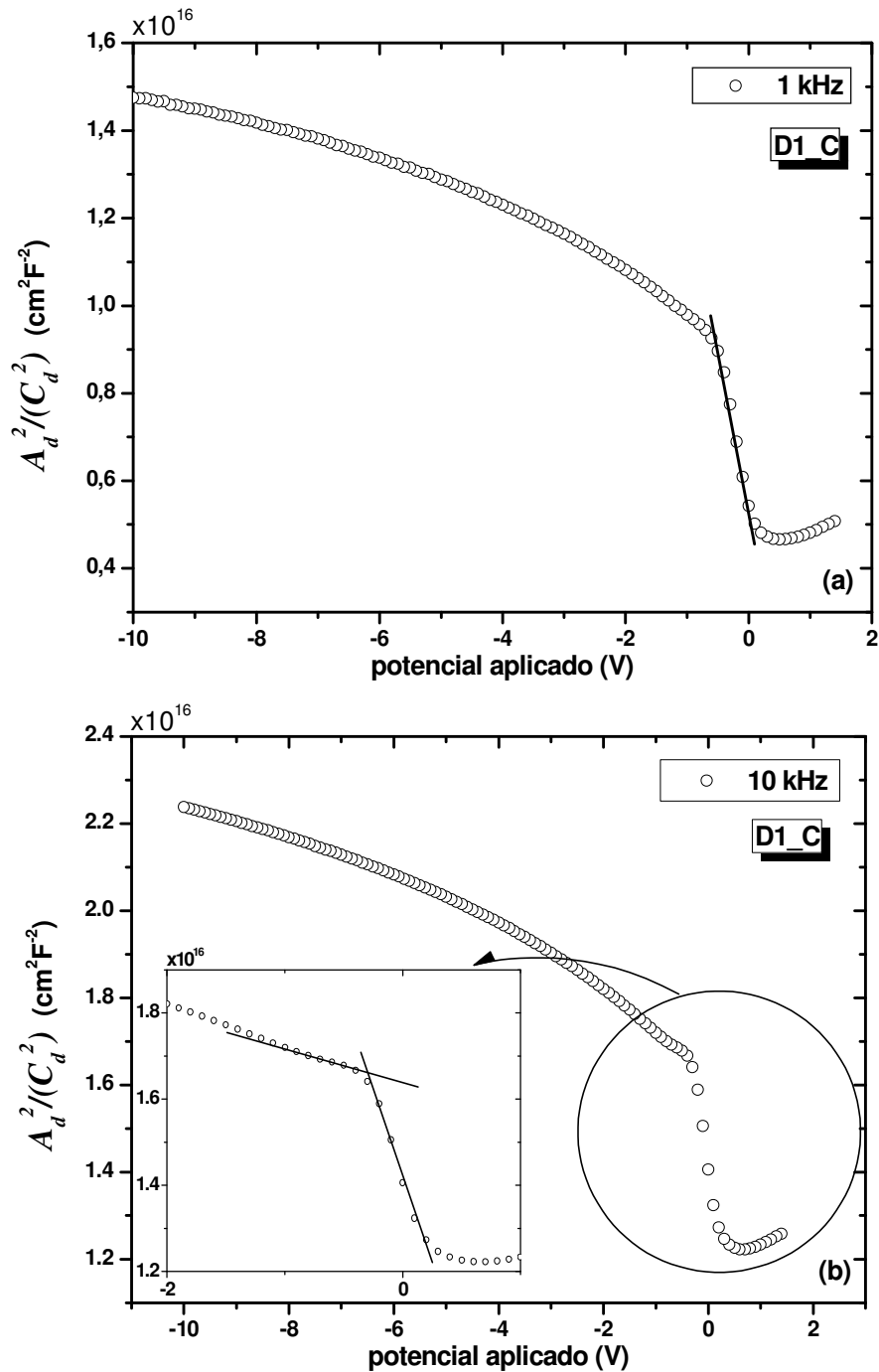


Figura 6.56 – Gráficos de Mott-Schottky da amostra D1\_C, frequência do sinal AC (a) 1 kHz e (b) 10 kHz.

A densidade de portadores calculada deste modo dá origem a valores substancialmente inferiores aos valores extraídos da análise das curvas em polarização inversa. Isto deve-se, provavelmente, ao facto de que outros factores contribuem, de facto, para o aumento da corrente inversa, tal como a presença da camada interfacial. Como estes factores não foram contabilizados, o resultado foi uma sobre-estimativa da densidade de portadores em polarização inversa.

## 6.5 DLTS

Como as medidas DC e AC revelaram a presença de um complexo sistema de estados envolvidos nos mecanismos de condução (em termos de densidade, de distribuição dentro do *gap*, e mesmo em termos de diferentes tempos de captura), a técnica de DLTS foi utilizada nalgumas amostras para a obtenção de dados suplementares. Foi medida a resposta em corrente a degraus de tensão. Esta técnica poderá ser considerada uma alternativa ao Q-DLTS anteriormente descrito, pois, através da resposta em corrente, é possível obter a resposta em termos de carga envolvida nos processos de condução através da equação da definição de corrente,  $I = \frac{dQ}{dt} \Rightarrow Q = \int I \cdot dt$ .

No entanto, devido ao elevado *gap* do diamante, a caracterização de estados profundos envolve temperaturas bastante elevadas, que não foram atingidas durante as medidas. Na gama de temperaturas usada, em princípio apenas será possível estudar os estados mais próximos do nível de Fermi. Houve no entanto uma limitação adicional, em termos do equipamento de medida. Para ser possível medir toda a gama de correntes, optou-se por uma mudança de escala automática o que se traduziu, nalgumas temperaturas, por um "salto" na corrente medida (Figura 6.58a, página 208).

Na Figura 6.57 (página seguinte) e Figura 6.58 (página 208) estão representadas as respostas a degraus ascendentes (entre -1 V e 0 V) e descendentes de tensão (entre 1 V e 0 V), a diferentes temperaturas, da amostra D1\_C, e os ajustes a exponenciais de segunda ordem. As constantes de tempo respectivas são apresentadas na Tabela 6.13 (página 211).

A resposta da amostra D1\_C a um degrau ascendente de tensão a 225 K pode ser ajustada convenientemente por uma exponencial de primeira ordem (ou melhor, por uma exponencial de segunda ordem, mas com as constantes de tempo iguais) - Tabela 6.13. É possível que, a 225 K, a constante de tempo seja tão baixa que a resolução do equipamento não a permita detectar.

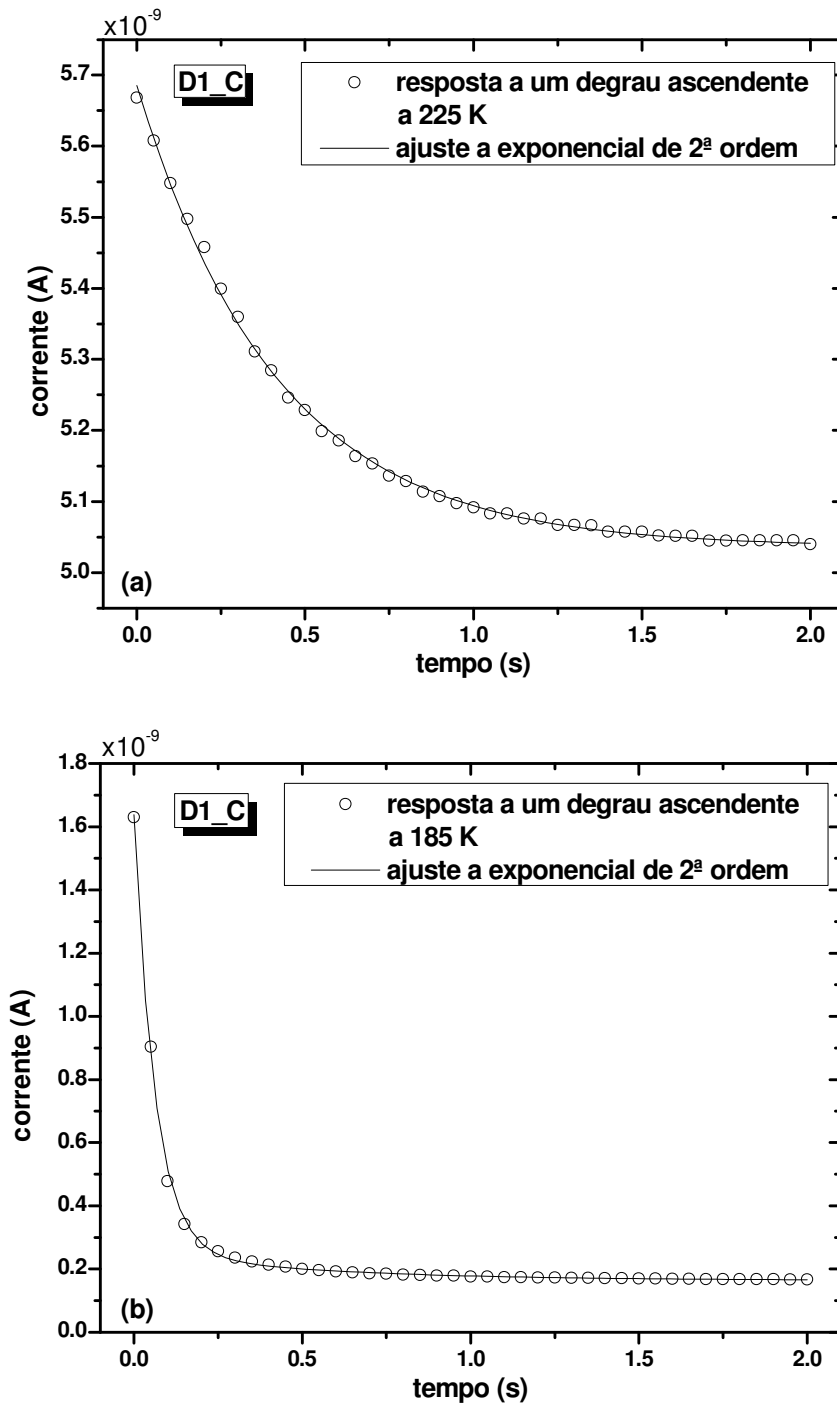


Figura 6.57 – Resposta em corrente a um degrau ascendente de tensão da amostra D1\_C a (a) 225 K e (b) 185 K; (o) dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais de segunda ordem.

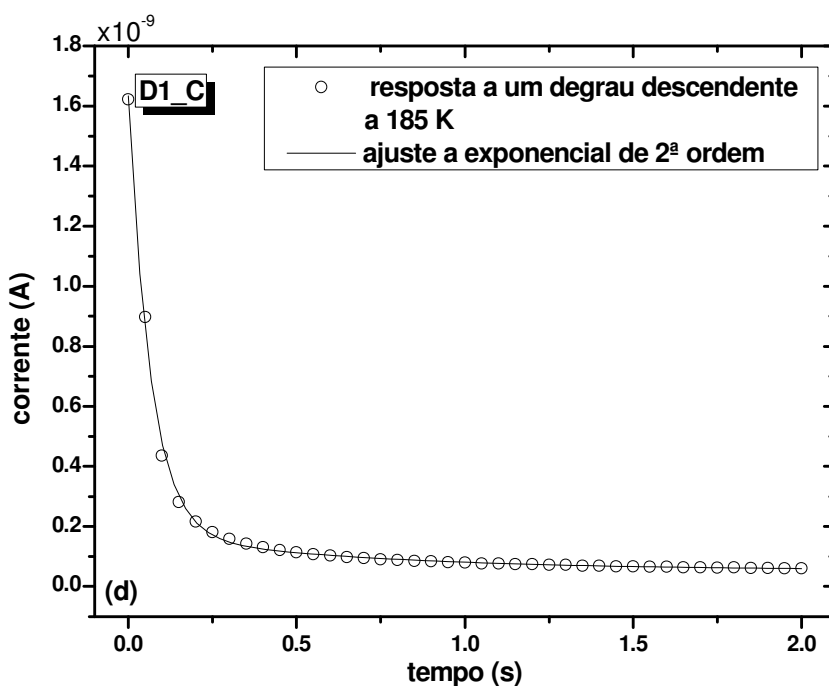
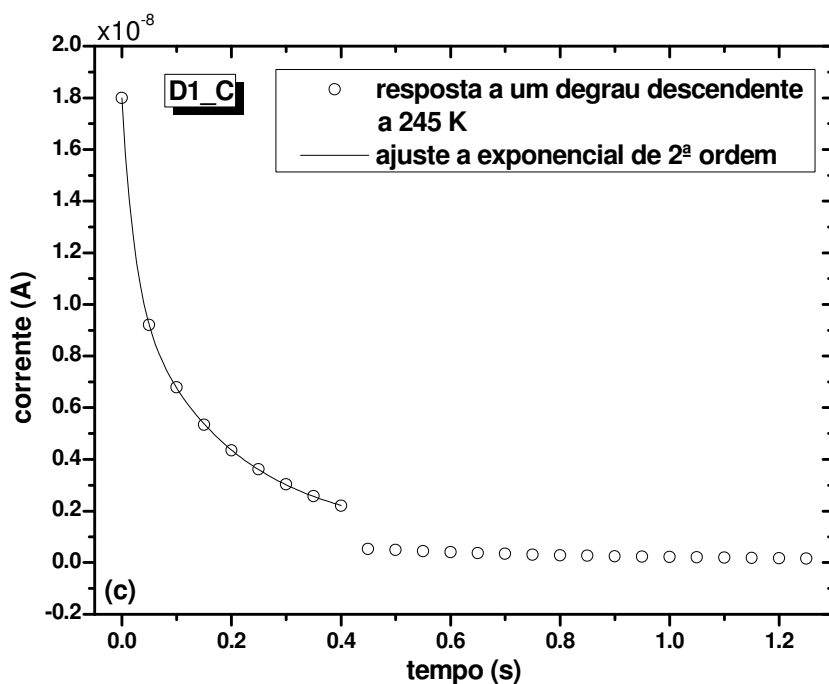


Figura 6.58 – Resposta em corrente a um degrau descendente de tensão da amostra D1\_C a (a) 245 K e (b) 185 K; (o) dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais de segunda ordem.

Na Figura 6.59 (página seguinte) e na Figura 6.60 (página 210) estão representadas as respostas a degraus ascendentes (entre -1 V e 0 V) e descendentes de tensão (entre 1 V e 0 V), a diferentes temperaturas, da amostra D2\_C. Os dados foram novamente ajustados com duas exponenciais decrescentes de segunda ordem e as constantes de tempo respectivas encontram-se na Tabela 6.13 (página 211).

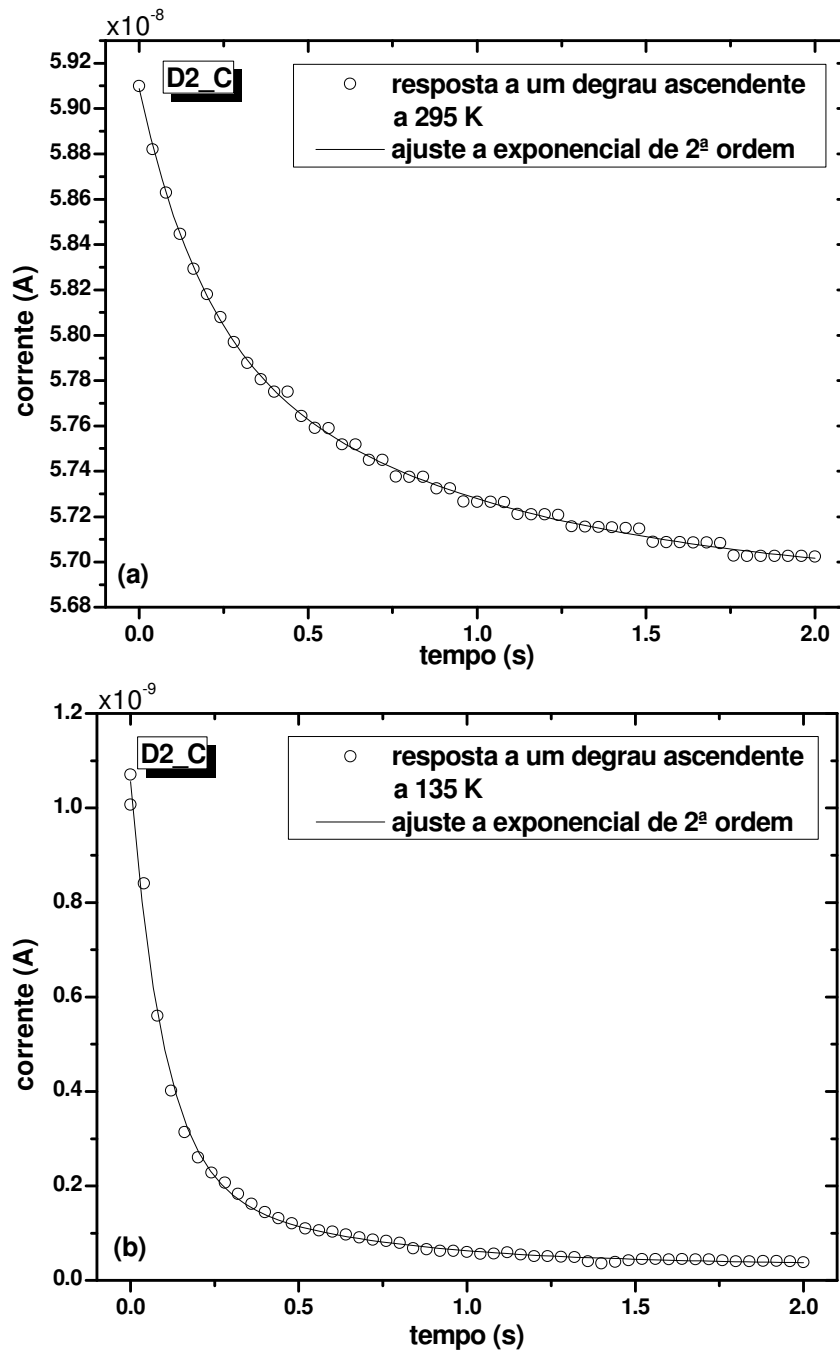


Figura 6.59 – Resposta em corrente a um degrau ascendente de tensão da amostra D2\_C (a) 295 K e (b) 135 K; (o) dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais de segunda ordem.

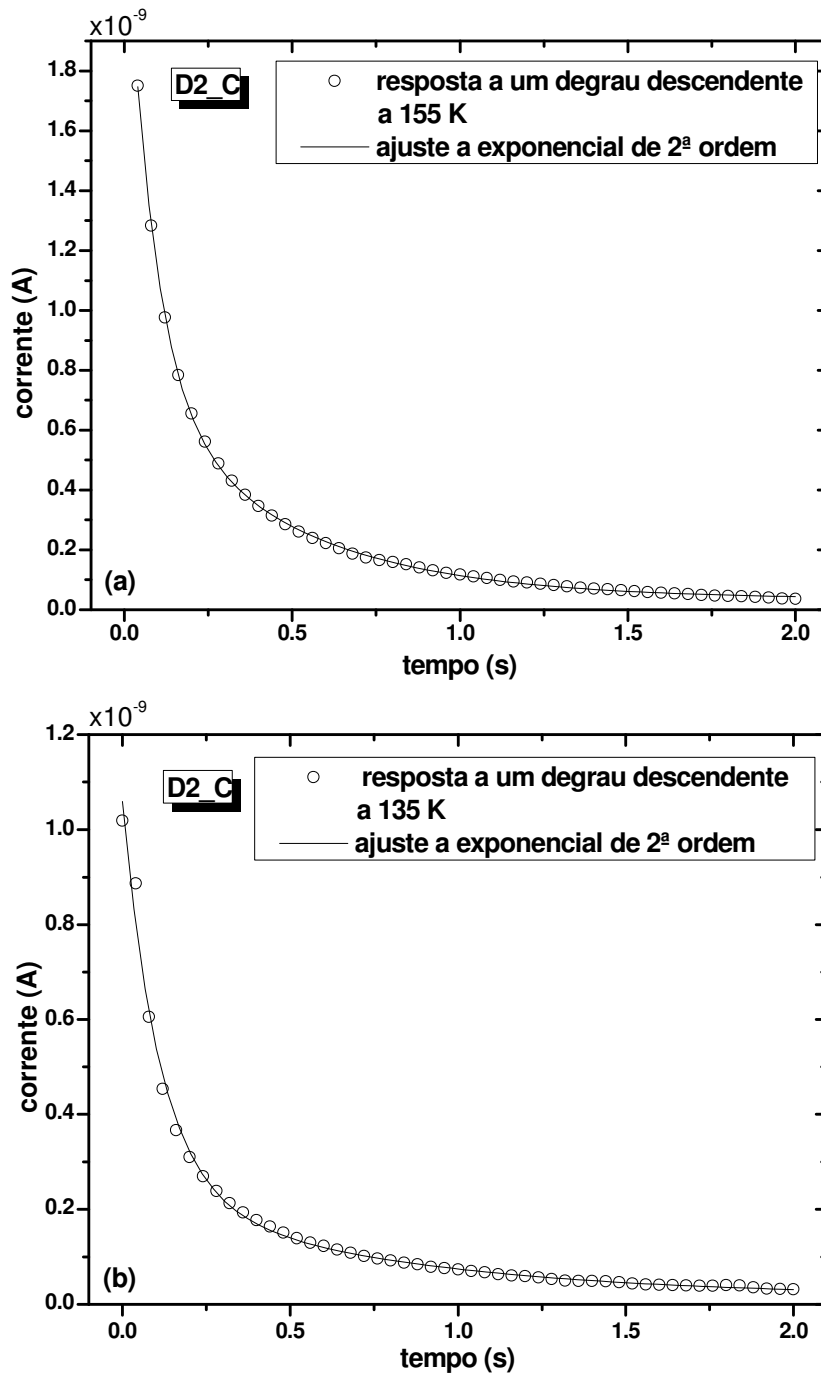


Figura 6.60 – Resposta em corrente a um degrau descendente de tensão da amostra D2\_C (a) 155 K e (b) 135 K; (o) dados experimentais e (—) ajuste a exponenciais de segunda ordem.

Quando o degrau de tensão começa em -1 V, partimos de uma situação em que a amostra está em polarização inversa. Neste caso, os portadores maioritários estão afastados da junção, e os portadores minoritários estão capturados em estados na interface. Quando a tensão se anula, são estes portadores que são gradualmente libertados. Quando o degrau começa em +1 V, a situação inverte-se, e podemos agora observar as taxas de emissão dos portadores maioritários. Verifica-se, genericamente,



que, à medida que a temperatura diminui, as constantes de tempo associadas aumentam. Este facto não será de estranhar se pensarmos que, a uma temperatura inferior, a energia térmica dos portadores diminui, e estes têm uma maior dificuldade em regressar à banda. Curiosamente, na amostra D2\_C, na resposta a um degrau ascendente (abaixo dos 155 k), a constante de tempo mais elevada desaparece, dando origem a uma consideravelmente mais baixa. Uma possível explicação será a existência de três estados distintos. A constante de tempo do estado mais lento, à medida que a temperatura desce, aumenta bastante, e deixa de ser possível extraí-la com a janela temporal escolhida. A constante de tempo do estado mais rápido, por outro lado, aumenta, e começa a ser perceptível nos dados experimentais.

	Tipo de degrau	Temperatura [K]	$\tau_1$ [ms]	$\tau_2$ [ms]	$\tau_3$ [ms]
<b>D1_C</b>	ascendente -1V $\rightarrow$ 0V	225	414	414	--
		185	546	62	--
	descendente 1V $\rightarrow$ 0V	245	188	23	--
		185	657	66	--
<b>D2_C</b>	ascendente -1V $\rightarrow$ 0V	295	920	186	--
		275	1000	211	--
		215	1400	271	--
		155	--	456	80
		135	--	547	98
	descendente 1V $\rightarrow$ 0V	155	450	82	--
		135	740	110	--

Tabela 6.13 – Constantes de tempo extraídas do ajuste das respostas a degraus de corrente a duas exponenciais decrescentes, amostras D1\_C e D2\_C.

É de reter, da tabela anterior, o valor elevado das constantes de tempo envolvidas, traduzindo a existência de estados bastante lentos.

Apesar de, do ponto de vista experimental, devido ao ruído e à gama de temperaturas utilizada não ter sido possível variar a janela de amostragem e a amplitude do degrau, estes resultados suportam as hipóteses anteriores da existência de diferentes estados de defeitos electricamente activos.

## 6.6 TSC

A amostra D2\_C foi a única em que foi possível a caracterização através das correntes TSC. A corrente, em função da temperatura, está representada na Figura 6.61 (página seguinte).

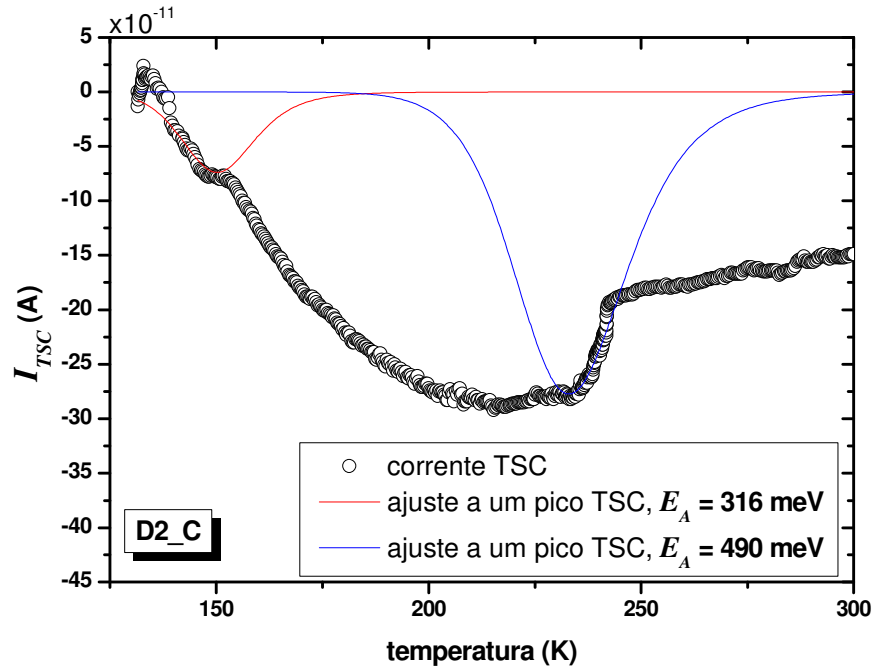


Figura 6.61 – TSC na amostra D2\_C.

O gráfico revela novamente uma estrutura complexa. A uma temperatura de aproximadamente 150 K é visível um pico, a partir do qual se extraiu uma energia de activação de 316 meV. Curiosamente, a corrente continua a aumentar (em valor absoluto), sugerindo de algum modo que estamos em presença não de um estado de energia bem definido mas de uma distribuição contínua de estados dentro do *gap*. Esta hipótese foi já levantada mais do que uma vez, não constituindo por isso surpresa. A 270 K foi calculada uma nova energia de activação, agora de 490 meV.

Assim, este gráfico sugere a existência de estados de energia distribuídos continuamente no *gap*, estando o mais próximo da banda de valência a 316 meV da mesma e o mais afastado a cerca de 490 meV.

## 6.7 Medidas sob iluminação

A amostra D3\_ox foi caracterizada sob iluminação por uma lâmpada de xénon, em vácuo. Novamente foram medidas as curvas  $I$ - $V$  com diferentes tempos de atraso, tendo sido visível o deslocamento da tensão a que ocorre o mínimo de corrente. Considerando este ponto como a origem das curvas  $I$ - $V$ , pode ser extraída, das curvas sob iluminação, a tensão de circuito aberto  $V_{CA}$  e a corrente de curto-circuito,  $I_{CC}$ .

Na Figura 6.62 estão representadas as medidas  $I$ - $V$  da amostras D3\_ox, tiradas com tempos de atraso de 1000 e 100 ms. Sob iluminação, o zero da curva desloca-se no sentido das tensões positivas, ou seja, da polarização directa. O deslocamento da curva, sob iluminação, é cerca de 0.25 V e 0.3 V para 1000 ms e 100 ms de atraso, respectivamente.

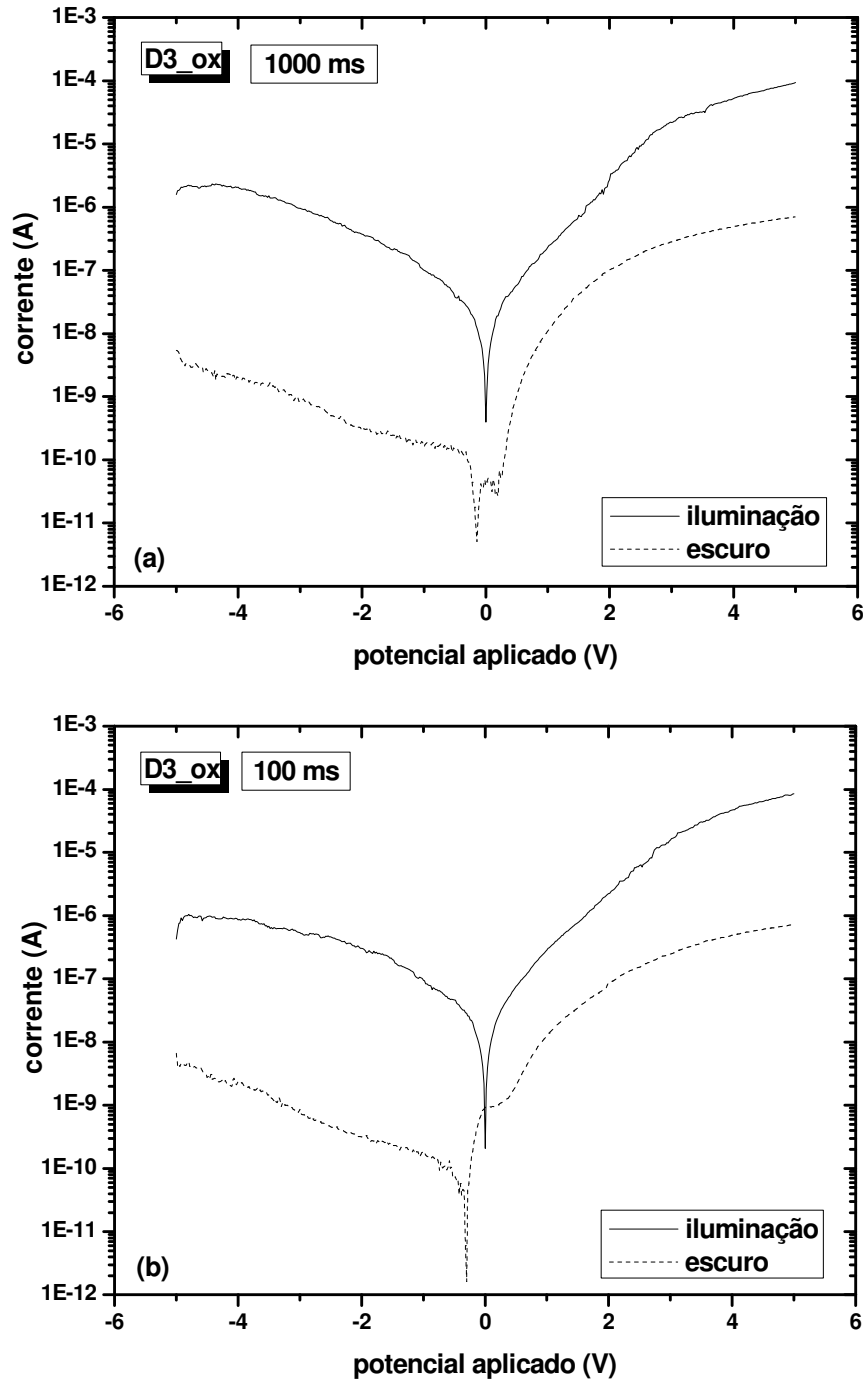


Figura 6.62 – Medidas  $I$ - $V$  da amostra D3\_ox, (--) no escuro e (—) sob iluminação, com um atraso de (a) 1000 ms e (b) 100 ms.

A foto-geração de pares de portadores provoca um aumento considerável da corrente, cerca de 2 ordens de grandeza para polarização directa e 3 ordens de grandeza em polarização inversa. Ignorando o que acontece para baixos potenciais aplicados, esta amostra apresenta o comportamento típico de um fotodíodo.

O *fill-factor* (ver secção 4.6.1, página 105) foi calculado para três atrasos distintos, recorrendo à equação (4.137), página 106 – Figura 6.63 e Figura 6.64. Os parâmetros relevantes estão representados na Tabela 6.14, página 215.

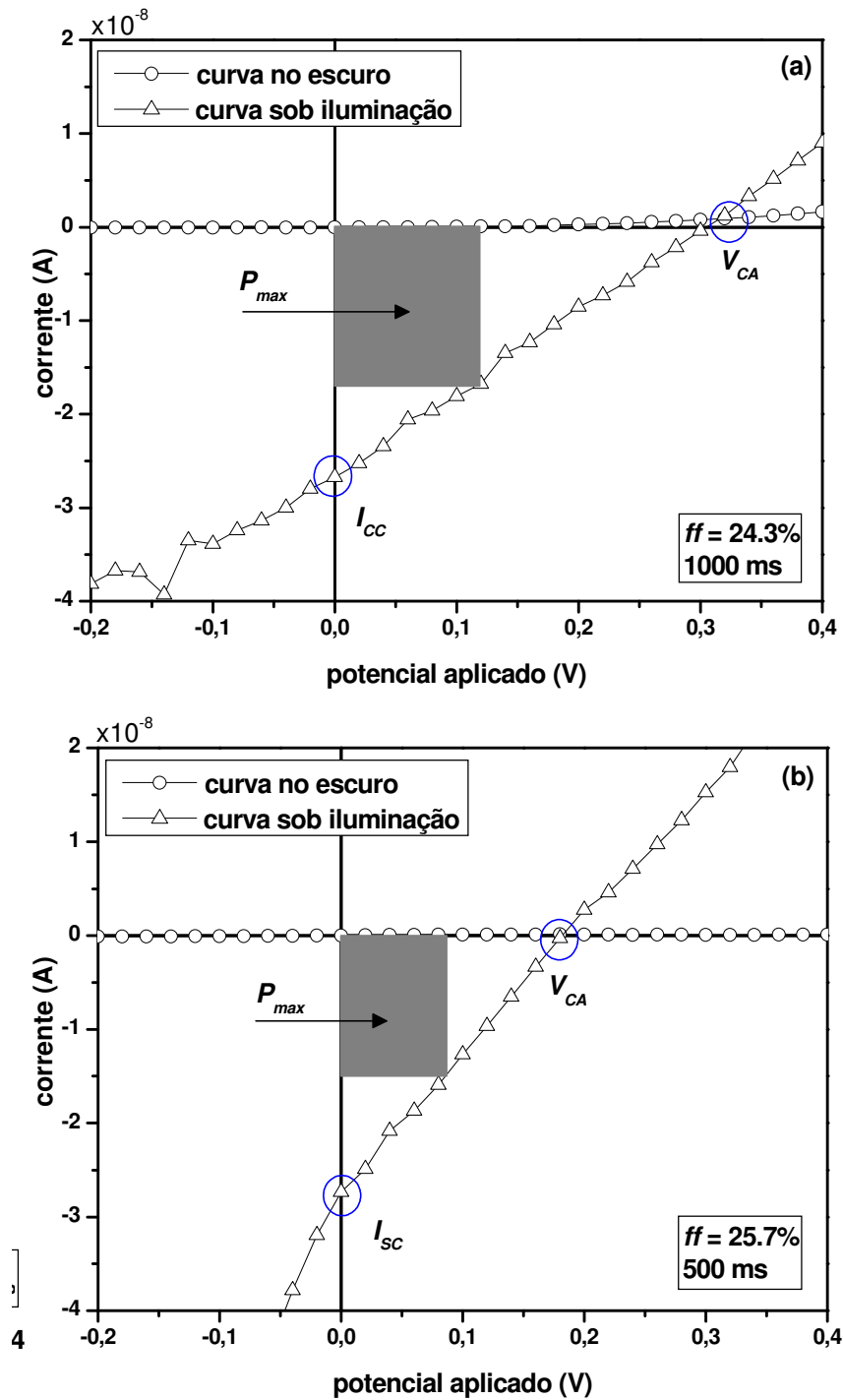


Figura 6.63 – Representação gráfica do *fill-factor* da amostra D3\_ox, com atrasos de (a) 1000 ms e (b) 500 ms.

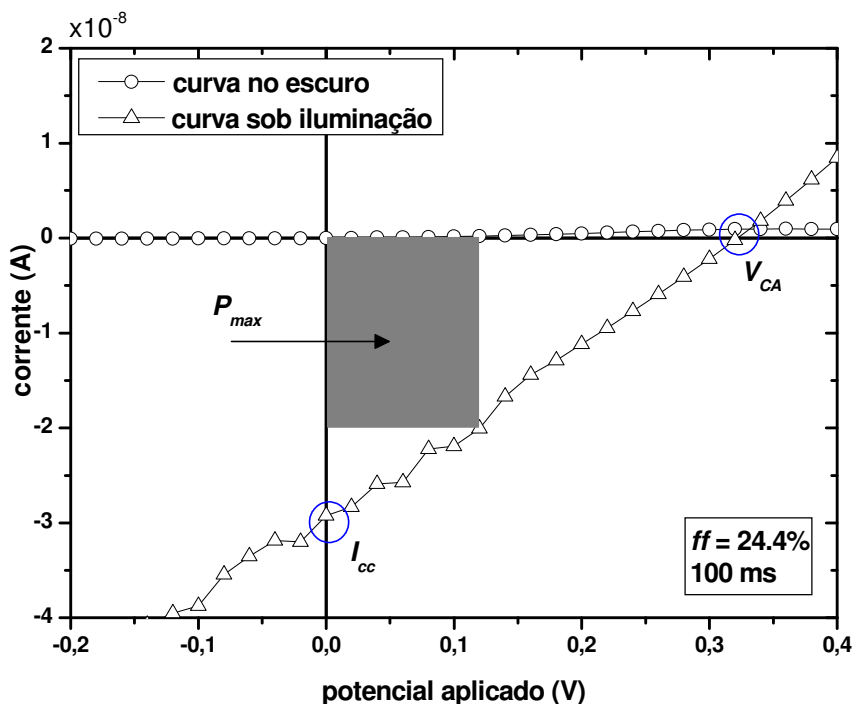


Figura 6.64 – Representação gráfica do *fill-factor* da amostra D3\_ox, com um atraso de 100 ms.

	$V_{CA}$ (V)	$I_{CC}$ (A)	$V_m$ (V)	$I_m$ (A)	$ff$ (%)
<b>D3_ox</b> (100 ms)	0.34	$2.90 \times 10^{-8}$	0.12	$2.01 \times 10^{-9}$	24.4
<b>D3_ox</b> (500 ms)	0.18	$2.73 \times 10^{-8}$	0.09	$1.26 \times 10^{-8}$	25.7
<b>D3_ox</b> (1000 ms)	0.31	$2.67 \times 10^{-8}$	0.12	$1.67 \times 10^{-8}$	24.3

Tabela 6.14 – *Fill-factors* da amostra D3\_ox, calculados com tempos de atraso de 100, 500 e 1000 ms.

A variação do *fill-factor* com o tempo de atraso não é considerável. Dados os valores usuais conseguidos com dispositivos tradicionais de Si e GaAs, com eficiências entre os 15 – 20%, os valores obtidos com esta amostra (cerca de 25%) são bastante promissores.

A iluminação da amostra C1\_A, além de provocar o aumento da corrente em ambas as polarizações, provocou um fenómeno de avalanche, que se supõe ter uma origem térmica, quando a lâmpada de xénon estava localizada a 10 cm da superfície do filme - Figura 6.65. Um primeiro ciclo medido sob iluminação provocou o aumento da corrente cerca de três ordens de grandeza, devido à criação de pares electrão-lacuna por excitação óptica. Um segundo ciclo provocou um novo aumento da corrente, uma ordem de grandeza, seguido da entrada do filme em avalanche cerca dos 6 kV/cm. Uma vez que a proximidade da lâmpada provocou o aquecimento do filme, a entrada

em avalanche deve-se à criação de pares electrão-lacuna por excitação térmica, e não por efeito do campo eléctrico, como nas amostras E1\_D e E3\_D. Um quarto ciclo foi medido, sem limitação de corrente; como resultado, passou uma corrente de 1 A com 20 V aplicados, o que corresponde a uma potência dissipada de 20 W. É de salientar que esta avalanche, apesar de ter provocado a evaporação dos contactos, não destruiu o filme.

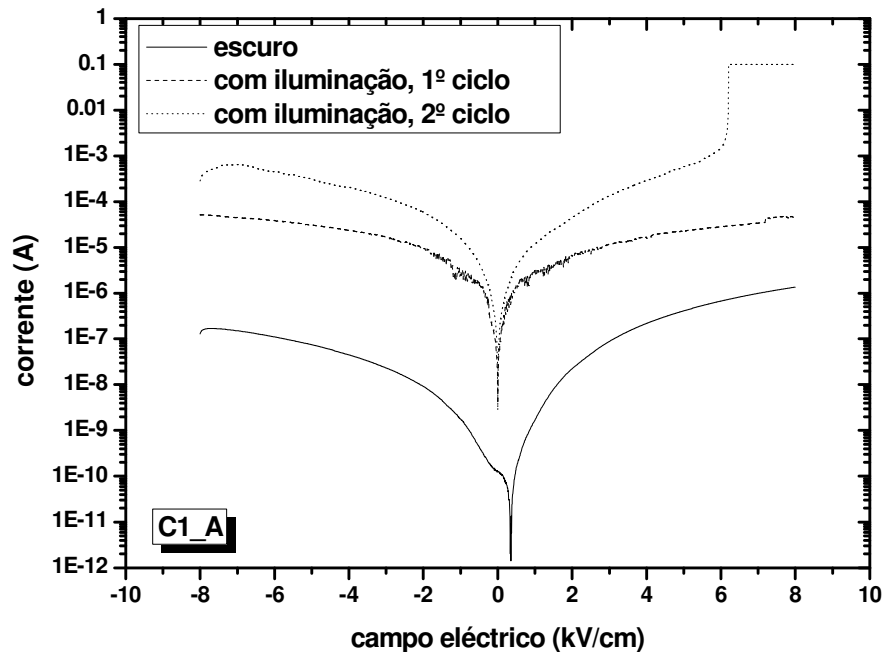


Figura 6.65 – Medidas  $I$ - $V$  sob iluminação e entrada em avalanche, amostra C1\_A.

## 6.8 Um MOSFET

Tendo em atenção as propriedades dos filmes estudados no decorrer deste trabalho, foi construído um protótipo de um transístor de efeito de campo.

Numa primeira tentativa, optou-se por uma estrutura MESFET – os contactos dreno (D – *drain*) e fonte (S – *source*), óhmicos, foram obtidos por evaporação de ouro. A porta (G – *gate*), por seu lado, foi obtida por evaporação de alumínio, que forma um contacto Schottky com a superfície do diamante. No entanto, as elevadas correntes de fugas neste contacto (por todos os motivos anteriormente descritos) impediram o correcto funcionamento do dispositivo.

Optou-se então por uma estrutura tipo MOSFET: metal, óxido, semiconductor. Os dispositivos referenciados na literatura (secção 2.2.2, página 26) foram construídos na face de crescimento. No entanto, a rugosidade da mesma pode ser problemática em termos de disrupção do dieléctrico. Assim, optou-se por utilizar a face de nucleação. A ideia original, que seria construir dois dispositivos semelhantes, no mesmo filme, mas um deles com a face de nucleação previamente exposta a plasma de hidrogénio, foi temporariamente posta de parte pois um problema com o reactor impossibilitou a

exposição ao plasma das amostras mais espessas e, conseqüentemente, mais robustas mecanicamente.

Por outro lado, a impossibilidade de um acesso rápido a métodos de fotolitografia convencionais obrigou à utilização de máscaras mecânicas, com o conseqüentemente enorme tamanho do dispositivo construído (distância entre contactos adjacentes de 200  $\mu\text{m}$ ).

A construção do MOSFET envolveu três passos:

- i) evaporação térmica do óxido de silício (100 nm de espessura);
- ii) evaporação de alumínio, imediatamente a seguir ao óxido (porta);
- iii) evaporação de ouro para o fabrico dos contactos óhmicos (dreno e fonte).

Na Figura 6.66 pode ver-se o esquema do MOSFET construído.

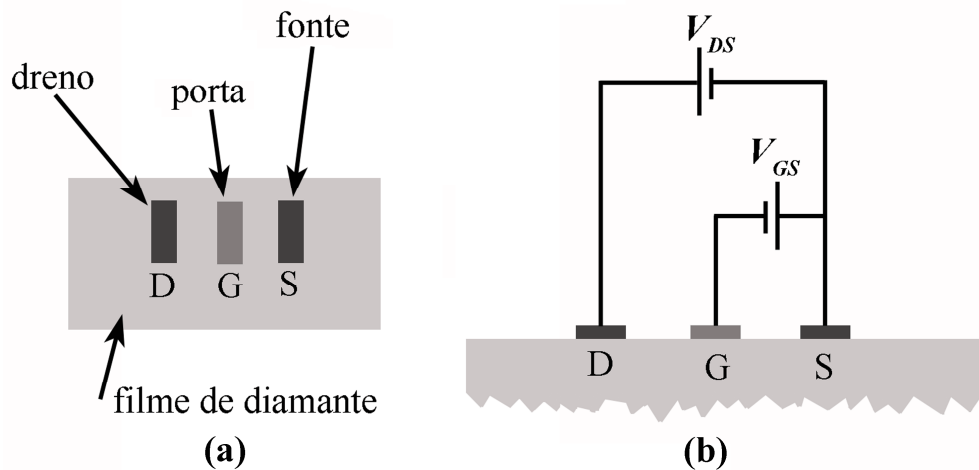


Figura 6.66 – (a) Esquema do MOSFET construído e (b) esquema das ligações eléctricas.

O dispositivo testado, *normally-on*, revelou de facto modulação de corrente. A elevada espessura do filme e a elevada distância entre a fonte e o dreno impediram o *pinch-off* do canal e a saturação da velocidade dos portadores e, conseqüentemente, da corrente  $I_{DS}$ . Numa tentativa de saturar as características, aplicou-se uma tensão  $V_{DS} = 1000\text{ V}$  entre o dreno e a fonte, na ausência de tensão na porta - Figura 6.67, página seguinte. De seguida, aplicou-se uma tensão na porta  $V_{GS} = -1000\text{ V}$ . De facto, a corrente  $I_{DS}$  aumentou, pois o potencial negativo aplicado na porta atraiu os portadores responsáveis pela condução (lacunas), aumentando a sua densidade no canal. No entanto, o campo extremamente elevado entre o dreno e a porta provocou a ruptura do dielétrico, destruindo o transístor. Ficou provado o funcionamento deste dispositivo que, ao ser construído na face de nucleação, não sofre de alguns dos problemas de que os dispositivos construídos na face rugosa de crescimento padecem.

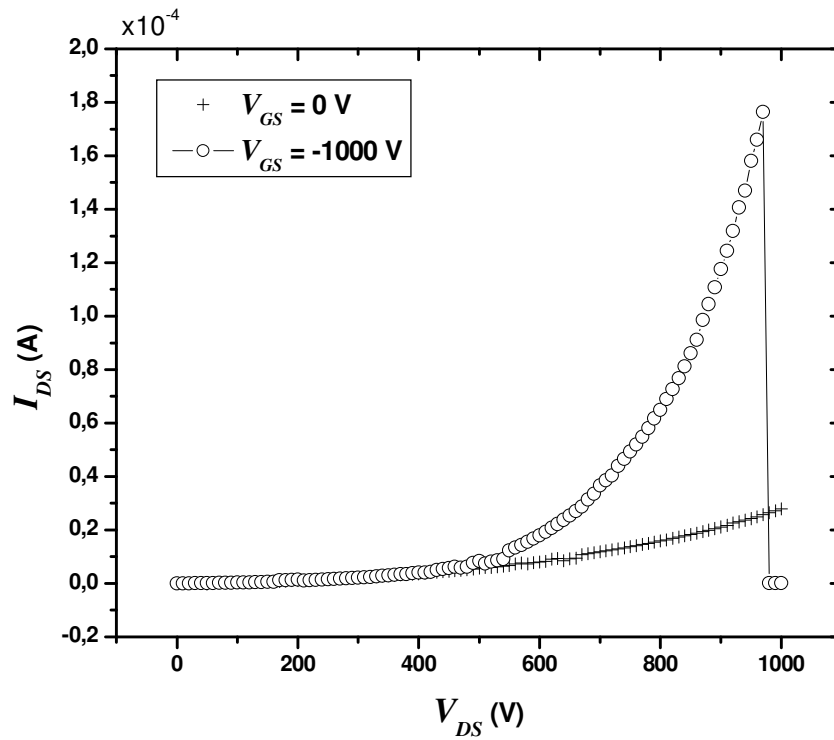


Figura 6.67 – Características eléctricas do MOSFET: (+) sem tensão aplicada na porta; (—o—) tensão aplicada entre a porta e a fonte.

Neste momento está a ser construído um MOSFET, novamente na face de nucleação, mas agora através de processos de fotolitografia convencional.



## 6.9 Bibliografía

- [1] A.M. Rodrigues, H.L. Gomes, P. Stallinga, L. Pereira, E. Pereira, *Electrical characterization of CVD diamond-n+ silicon junctions*, **Diam. Rel. Mat.** 10 (2001) 858-862
- [2] P. H. Nguyen, S. Scheinert, S. Berleb, W. Brütting, G. Paasch, *The influence of deep traps on transient current-voltage characteristics of organic light-emitting diodes*, **Org. Electron.** 2 (2001) 105-120
- [3] A. Bozhko, M. Shupegin, T. Takagi, *Space-charge-limited current in hydrogenated amorphous carbon films containing silicon and oxygen*, **Diam. Rel. Mat.** 11 (2002) 1753-1759
- [4] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Directors Press, London (1983), pp-248

# Propriedades Eléctricas e Morfologia

### 7.0 Introdução

O comportamento eléctrico dos filmes de diamante é condicionado por vários factores.

A qualidade dos filmes será porventura a característica mais óbvia que influencia a resposta destes a um campo eléctrico. No entanto, no decorrer deste trabalho, verificou-se que o comportamento eléctrico depende de outros factores, como o tipo de condução (superficial vs. longitudinal), a face onde os contactos são evaporados (crescimento vs. nucleação) e a qualidade dos contactos eléctricos.

Em todos os filmes foi encontrado um complexo sistema de estados de energia distribuídos continuamente através do *gap*. Em alguns filmes foram também encontrados níveis discretos de energia.

Mais uma vez, foi verificado experimentalmente como as condições atmosféricas e de iluminação condicionam o comportamento dos filmes.

### 7.1 Qualidade dos filmes

A qualidade dos filmes foi estudada através da análise dos espectros Raman dos vários filmes.

A resistividade dos filmes está directamente relacionada com a qualidade dos mesmos. Fixando a geometria dos contactos, verificou-se que as amostras construídas nos filmes de melhor qualidade têm uma resistividade maior - Tabela 6.6 (página 175).

O comportamento dos díodos Schottky construídos afasta-se mais do ideal à medida que a percentagem de diamante diminui, com o aumento tendencial do factor de idealidade, diminuição da altura da barreira e aumento da corrente de fugas. Da aplicação do modelo que descreve um contacto não-homogéneo foram extraídos dois valores de barreiras, um mais elevado, atribuído à interface metal - grão, e um mais

baixo, atribuído à interface metal – fronteira. O aumento da qualidade dos filmes foi acompanhado do aumento da barreira mais elevada e do desvio-padrão associado.

O aumento da percentagem de fases não-diamante veio acompanhado de um aumento da densidade de portadores activados termicamente, provenientes talvez das fases gráficas.

Nalgumas amostras, o aumento do campo eléctrico teve como consequência a entrada em avalanche dos filmes, avalanche esta reversível e não-destrutiva. Uma das possíveis origens poderá estar na elevada presença de hidrogénio nos filmes, detectada pela espectroscopia Raman. A inclusão de um átomo de hidrogénio entre dois átomos de carbono é responsável pelo aparecimento de um electrão desemparelhado num dos átomos, ou seja, pelo aparecimento de uma lacuna. Estas lacunas estão distribuídas por todo o volume dos filmes, preferencialmente nas fronteiras de grão. É possível que o aumento do campo eléctrico provoque a passagem destas lacunas para a banda, por efeito de túnel assistido pelo campo, o que foi suportado pelos dados experimentais. Uma vez mais, a diminuição da qualidade dos filmes torna possível a avalanche a campos eléctricos mais baixos.

## **7.2 Condução transversal vs. condução longitudinal**

Os filmes de diamante policristalinos são intrinsecamente condutores, pois nas fronteiras de grão existem vários defeitos que introduzem estados na banda. Estes estados podem contribuir para a condução, por exemplo, assistindo os portadores na passagem para a banda ou mesmo facilitando processos de *hopping*.

A terminação da superfície com hidrogénio, por outro lado, é responsável pelo aumento superficial da condutividade, facto que tem sido largamente aproveitado para a construção de dispositivos superficiais em diamante homoepitaxial.

Com o objectivo de estudar preferencialmente um ou outro tipos de condução, foram estudadas amostras com os contactos em geometria transversal e/ou longitudinal. Algumas conclusões interessantes e de algum modo surpreendentes foram tiradas desta análise.

Fixando agora a qualidade dos filmes, a resistividade superficial revelou-se inferior à resistividade do volume do filme, isto é, aparentemente a corrente flui com mais facilidade à superfície dos filmes do que através dele. Por outras palavras, a resistividade do “caminho” criado pela terminação com hidrogénio é inferior à resistividade do “caminho” criado pelas fronteiras de grão. Mas, por outro lado, a energia de activação da corrente transversal é inferior à energia de activação da corrente superficial. Assim, a densidade de portadores activados termicamente no interior do filme é superior à densidade de portadores superficiais. Este facto é confirmado pela análise da condutividade diferencial das várias amostras.

Os estados de energia na banda de condução são muitas vezes responsáveis pela captura de portadores, daí serem normalmente referidos como *traps* ou armadilhas. Foi verificado que a densidade destes no volume do filme é superior à densidade superficial. Por outras palavras, aparentemente a densidade de defeitos será maior

dentro do filme do que à superfície. Esta conclusão foi retirada tanto da análise da condutividade diferencial como da densidade de estados próximos do nível de Fermi, extraída a partir das medidas DC. Talvez por este facto, para campos mais elevados, nas amostras com condução superficial a corrente tenda para um regime *trap-free* SCLC, enquanto que nas amostras com condução transversal tende para um regime novamente óhmico.

### **7.3 Face de crescimento vs. face de nucleação**

A terminação da face de nucleação de alguns filmes com hidrogénio, através da exposição a um plasma, permitiu a comparação do desempenho de díodos Schottky construídos em ambas as superfícies.

Independentemente da qualidade dos filmes e da geometria dos contactos (superficial ou transversal), aparentemente o comportamento dos díodos Schottky construídos na face de nucleação aproxima-se mais do ideal, com uma descida do factor de idealidade. Como a espectroscopia Raman revelou uma presença mais elevada de fases não-diamante na face de nucleação, esta melhoria do desempenho dos dispositivos poderá estar relacionada com a menor rugosidade desta superfície.

A superfície onde o alumínio é evaporado afecta também a distribuição de estados, sendo superior, curiosamente, quando o alumínio é evaporado na face de nucleação, apesar de o comportamento rectificador ser melhor nesta superfície.

### **7.4 Influência das condições atmosféricas**

Como é sobejamente referido na literatura, a superfície dos filmes de diamante MPCVD, terminada com hidrogénio, forma uma camada altamente polar que reage com as espécies atmosféricas. Deste modo, faz sentido que a alteração das condições atmosféricas para condições de vácuo, ao eliminar parte das espécies, influencie a condutividade dos filmes.

Em polarização directa, todas as amostras revelaram uma diminuição do valor da corrente com a melhoria das condições de vácuo, correspondente a uma diminuição da densidade de portadores disponíveis para a condução. É possível que as espécies adsorvidas reajam com alguns estados superficiais, passivando-os, isto é, tornando-os inactivos. Em vácuo, estas espécies não estarão presentes e os estados capturam alguns dos portadores, diminuindo assim a corrente em polarização directa.

Em polarização inversa, o efeito não é tão claro. Nalgumas amostras, a corrente aumenta, noutras diminui. De maneira semelhante ao que se passa no efeito de Poole-Frenkel, em que a aplicação de um campo eléctrico elevado faz variar a profundidade efectiva dos estados de energia, talvez algumas das espécies polares adsorvidas influenciem a profundidade de alguns estados superficiais próximos do contacto. Se a profundidade destes aumentar, podemos ter uma diminuição da corrente de fugas, ou um aumento desta última se a profundidade dos estados diminuir.

Independentemente da alteração da amplitude da corrente, o transporte para campos mais elevados não é afectado pelas condições atmosféricas. Como a condutividade diferencial não varia com o nível de vácuo, os estados envolvidos neste efeito devem estar localizados perto do nível de Fermi, sendo portanto profundos. A não variação da condutividade diferencial pode implicar ainda um de dois cenários: ou os estados profundos, que se verificou existirem e influenciarem o fluxo de cargas para campos mais elevados em algumas amostras, não se encontram à superfície física do material, daí não serem afectadas pela presença de espécies atmosféricas, ou estas espécies apenas interagem com os estados de energia mais próximos do nível de Fermi.

O aumento do nível de vácuo teve ainda como consequência uma degradação do desempenho dos dispositivos a frequências mais elevadas. Novamente, a remoção das espécies atmosféricas pode tornar alguns estados lentos electricamente activos.

### **7.5 Qualidade dos contactos vs. desempenho dos dispositivos**

Os contactos eléctricos são um factor crucial no desempenho dos dispositivos, influenciando não apenas o comportamento DC (por exemplo a amplitude da corrente de fugas) mas também o comportamento AC dos dispositivos.

A limpeza prévia das amostras e os cuidados tidos durante a limpeza e ciclo de vácuo da câmara e durante a evaporação, propriamente dita, influenciaram bastante a qualidade dos contactos rectificadores.

Quando os contactos foram crescidos no mesmo ciclo de vácuo, o desempenho dos dispositivos foi influenciado pela morfologia dos filmes. Pelo contrário, dispositivos crescidos no mesmo filme, mas em ciclos de vácuo diferentes, revelaram comportamentos rectificadores distintos. As condições em que os contactos foram evaporados não foram reproduzíveis. A existência de espécies atmosféricas na câmara comprometeu imenso o desempenho dos dispositivos. Fixando o filme, os melhores resultados foram obtidos após limpeza da câmara e com ciclos de vácuo bastante longos (superiores a 24 horas).

No entanto, o vácuo conseguido durante a evaporação dos contactos nalgumas amostras não foi suficientemente, pois parece ter ocorrido um "rearranjo químico" na interface após o primeiro campo eléctrico aplicado. Dada a natureza não reactiva da superfície dos filmes e do próprio metal, isto só faz sentido se algumas espécies adsorvidas (azoto, oxigénio, vapor de água) não tiverem sido eliminadas durante o processo de vácuo.

### **7.6 Resposta à iluminação**

O comportamento dos filmes de diamante sob iluminação mostra a extrema sensibilidade destes à radiação luminosa, abrindo portas à sua utilização, por exemplo, como fotodíodos ou células solares.

A iluminação provocou ainda a avalanche não destrutiva de uma amostra. A lâmpada de xénon usada para iluminar a amostra estava demasiado próxima desta (cerca de 10 cm), pelo que começou a aquecer bastante o filme. Passado algum tempo, a amostra entrou em avalanche. Esta foi não-destrutiva em termos do filme, pois a potência dissipada foi tão elevada que provocou a destruição dos contactos eléctricos.

As elevadas figuras de mérito obtidas com os dispositivos sob iluminação colocam os filmes de diamante num patamar interessante do ponto de vista de aplicações tecnológicas, revelando a potencialidade deste material em ser utilizado efectivamente para o fabrico de dispositivos.

### ***7.7 Controle das propriedades eléctricas macroscópicas***

Através de um controle mais ou menos rigoroso das condições de crescimento dos filmes (em termos de pressão, fluxo de gases, temperatura do substrato e duração da deposição), é possível um controle da morfologia dos filmes, ao nível da espessura, tamanho de grão, rugosidade e textura.

Pelo que foi verificado, todos estes parâmetros morfológicos afectam as propriedades dos filmes. Podemos afirmar que, mantendo todas as outras características num filme, o aumento do tamanho de grão é responsável pelo aumento da percentagem de ligações  $sp^3$  à superfície, "fechando" por outro lado alguns dos canais existentes para o fluxo de portadores através do filme. Isto terá como consequência directa um aumento da resistividade dos filmes, com a consequente descida da corrente.

O controle da textura dos filmes, em termos de orientação cristalográfica preferencial, afectará, por exemplo, a energia de activação dos portadores, que está directamente relacionada com a densidade de portadores existentes para o transporte de corrente. O tipo de defeitos existentes nas fronteiras de grão irá influenciar, entre outras coisas, a sua posição relativamente ao nível de Fermi do material e o seu tempo de relaxação, o que tem uma influência directa na resposta dos filmes a campos alternados.

A percentagem de hidrogénio presente nos filmes é uma consequência directa da velocidade de crescimento. Como foi verificado, a presença desta impureza desempenha um papel fulcral na resposta dos filmes a campos eléctricos elevados, possibilitando inclusivamente a entrada em avalanche não-destrutiva dos filmes.

Por outro lado, a utilização da face de nucleação, previamente exposta a um plasma de hidrogénio, representa uma nova abordagem para o fabrico de dispositivos, permitindo, de uma forma extremamente simples, resolver os problemas da rugosidade da face de crescimento dos filmes, que tem sido apontada como uma desvantagem dos filmes para a construção de dispositivos superficiais.

Obviamente as consequências da variação destes parâmetros não podem ser analisadas de uma maneira tão superficial. De facto, será virtualmente impossível variar apenas uma característica dos filmes, por exemplo o tamanho de grão, sem afectar a rugosidade e mesmo a quantidade e tipo de defeitos presentes nos filmes.

Mas também é verdade que se verifica, inegavelmente, uma tendência para um certo tipo de comportamento em função de algumas características dos filmes, como foi focado no decorrer deste trabalho que se pretendeu ser o mais exaustivo possível, dentro das técnicas de análise à disposição.

Deste modo, não parece de todo descabido afirmar que o controle de alguns dos parâmetros de crescimento dos filmes, com uma consequência directa em certas características morfológicas dos mesmos, fornece um meio simples e imediato de, numa primeira abordagem, controlar as propriedades eléctricas dos dispositivos neles construídos.

## Capítulo 8

### Um olhar para trás

#### **Conclusões**

O diamante policristalino tem sido já utilizado para o fabrico de dispositivos, segundo uma abordagem diferente das seguidas neste trabalho. Os dispositivos têm sido fabricados em filmes bastante espessos (cerca de 500  $\mu\text{m}$ ), com grãos bastante grandes. Assim, o transporte de cargas dá-se superficialmente, através da camada terminada com hidrogénio. Nestes dispositivos, a elevada rugosidade da face de crescimento pode tornar-se problemática em termos, por exemplo, de disrupções do dieléctrico.

Com este trabalho foram propostas duas abordagens distintas.

A primeira é o fabrico de dispositivos em geometrias transversais. Neste caso, como a condução é feita através das fronteiras de grão (e não através da superfície hidrogenada), a qualidade dos filmes pode ser mais baixa. Apesar de, neste caso, a resistividade dos filmes ser tendencialmente superior e a densidade de defeitos presentes ser maior, a densidade de portadores disponíveis é superior. Em aplicações de baixa frequência e elevada potência esta deverá ser uma alternativa a ter em conta.

A segunda, e porventura a mais inovadora, é simplesmente a utilização da face de nucleação, previamente exposta a um plasma de hidrogénio, para o fabrico dos dispositivos. Esta abordagem, que não traz nenhuma complicação adicional em termos tecnológicos, permite resolver o problema da elevada rugosidade dos filmes. De facto, podem ser utilizados filmes espessos, logo mecanicamente robustos, e de baixa qualidade, pois a posterior exposição a um plasma de hidrogénio cria uma camada de elevada condutividade, através da qual se dá o transporte de carga. Curiosamente, a utilização desta superfície traz outra vantagem, a melhoria das propriedades rectificadoras do contacto de alumínio. A baixa rugosidade desta superfície permite, além disso, baixar várias ordens de grandeza a dimensão dos contactos, aproximando o tamanho dos dispositivos do tamanho dos dispositivos fabricados actualmente em



diamante homoepitaxial. A construção de um protótipo de MOSFET nesta face vem provar inequivocamente esta possibilidade.

### ***O que ficou por fazer...***

Apesar de o trabalho de investigação aqui descrito ter sido extremamente absorvente e ter consumido bastante tempo e células cerebrais, muito foi o que ficou por fazer.

As hipóteses levantadas no decorrer desta tese carecem, logicamente e de acordo com o processo científico, de provas irrefutáveis. Se fosse possível prosseguir esta investigação sem limites de tempo ou de equipamento disponível, muitas coisas haveria a estudar.

Em termos de caracterização morfológica, a incorporação de hidrogénio poderia ser estudada com as técnicas de SIMS ou FTIR. O estudo das propriedades da superfície (funções de trabalho, etc.) poderia ser feito com recurso à microscopia de Kelvin Probe. A própria microscopia AFM poderia ser usada para fazer o estudo dos canais superficiais de condução.

Um passo essencial para o estudo das propriedades eléctricas seria a construção de um equipamento próprio para a evaporação de contactos eléctricos em filmes de diamante. Como ficou provado, a simples limpeza química da superfície e boas condições de vácuo durante os processos de evaporação dos contactos não são suficientes para eliminar as espécies adsorvidas à superfície dos filmes.

O estudo do comportamento eléctrico dos dispositivos poderia ser complementado com DLTS a temperaturas elevadas. As medidas por efeito de Hall seriam extremamente importantes, para se poder determinar a mobilidade e a concentração dos portadores.

As medidas AC exaustivas poderiam permitir provar, ou não, a validade da hipótese assumida na secção 6.4.1, página 195, quando se afirma que uma possível origem do parâmetro empírico  $\alpha$  usado nas equações será a não existência de valores perfeitamente definidos para os parâmetros do circuito equivalente, mas antes uma distribuição gaussiana dos mesmos, centrada num valor médio.

As características dos filmes poderiam ser estudadas através de todas as técnicas propostas, variando parâmetros como a percentagem de diamante, o tamanho de grão e a orientação cristalográfica preferencial

Seria extremamente interessante prosseguir também o estudo das propriedades eléctricas da face de nucleação. De facto, esta tem algumas características (a mais óbvia é a sua baixa rugosidade) que a tornam a face de eleição para a construção de dispositivos.

A sensibilidade do diamante policristalino à iluminação não está, de maneira nenhuma, devidamente explorada, sendo uma direcção em que valeria a pena apostar uma pesquisa mais profunda.

Dadas todas as características impressionantes do diamante, este estudo seria com certeza mais do que interessante, e poderia provar uma vez mais a possibilidade de uma electrónica em diamante, com a construção de protótipos de dispositivos. Mesmo sem a tecnologia adequada, seria possível provar o princípio de funcionamento de dispositivos inovadores, sem alguns dos problemas que afectam os dispositivos já existentes.