

EVALDO CHAGAS GOUVÊA

Caracterização de transistores de filme fino produzidos com diamante CVD dopado com nitrogênio

Evaldo Chagas Gouvêa

Caracterização de transistores de filme fino produzidos com diamante CVD dopado com nitrogênio

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho

G719c	Gouvêa, Evaldo Chagas Caracterização de transistores de filme fino produzidos com diamante CVD dopado com nitrogênio / Evaldo Chagas Gouvêa – Guaratinguetá, 2021 85 f. : il. Bibliografia: f. 75-84 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021. Orientador: Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza Coorientador: Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho 1. Transistores de potência. 2. Dispositivos de filme fino. 3. Semicondutores dopados. I. Título. CDU 621.382.3(043)
-------	--

Luciana Máximo

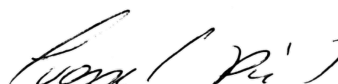
Bibliotecária-CRB-8/3595

Evaldo Chagas Gouvêa

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof.ª. Dr.ª. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. TEOFILO MIGUEL DE SOUZA
Orientador / UNESP/FEG



PROFA. DRA. PALOMA MARIA SILVA ROCHA RIZOI
UNESP/FEG

participou por videoconferência



PROFA. DRA. ELIANA VIEIRA CANETTIERI
UNESP/FEG

participou por videoconferência



PROF. DR. OSIRIS CANCIGLIERI JÚNIOR
PUC/PR

participou por videoconferência



PROF. DR. MÁRCIO ZAMBOTI FORTES
UFF

participou por videoconferência

Junho de 2021

DADOS CURRICULARES

EVALDO CHAGAS GOUVÊA

NASCIMENTO	09.11.1987 – GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	José Irineu de Gouvêa Elza Maria das Chagas Gouvêa
2003 / 2005	Curso Técnico Técnico em Eletrônica no Colégio Técnico Industrial de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista
2007 / 2011	Curso de Graduação Engenharia Elétrica na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista
2015 / 2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

ao meu orientador, *Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza*, e coorientador, *Prof. Dr. Pedro Magalhães Sobrinho*, que jamais deixaram de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível;

aos meus pais *José Irineu e Elza*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos;

à *Júlia Corrêa Reis* e à *Dr^a. Joelma de Oliveira* pela valiosa ajuda na parte experimental desta pesquisa;

ao *Prof. Dr. Luís Rogério de Oliveira Hein*, do Laboratório de Microscopia e Microanálise da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, pelo apoio gentilmente oferecido na execução desta pesquisa;

às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar;

aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, pela dedicação e alegria no atendimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

RESUMO

Transistores de filme fino são uma variação dos transistores MOSFET, porém fabricados com estrutura plana. Vários materiais podem ser usados para produzi-los, incluindo diamante dopado com diferentes elementos, agindo como semicondutor. Diamante dopado com nitrogênio é utilizado para fabricar componentes eletrônicos como MOSFETs. No entanto, não há trabalhos relacionando o uso de diamante dopado com nitrogênio em transistores de filme fino. Nesse trabalho, as características estruturais e elétricas de transistores de filme fino feitos com diamante dopado com nitrogênio são determinadas. Foi feita a deposição de filmes de diamante CVD sobre substrato de silício usando diferentes percentuais de nitrogênio (0%; 0,5% e 1%), em reator de filamento quente. As características estruturais e superficiais dos filmes foram obtidas utilizando microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman. As características elétricas dos transistores de filme fino feitos com diamante CVD foram determinadas a partir das curvas de corrente *versus* tensão dos componentes. Os resultados indicam que os filmes produzidos cresceram uniformemente sobre os substratos, com superfície rugosa e tamanho dos grãos reduzido pela inclusão de nitrogênio. O nitrogênio é incorporado aos filmes de forma intersticial, elevando a resistividade elétrica do diamante. Com 0,5% de nitrogênio, não houve a formação adequada de um transistor de filme fino. Para 1%, obteve-se um transistor de filme fino cuja corrente de dreno é diretamente proporcional à tensão de porta aplicada, mas com relação exponencial entre a corrente de dreno e a tensão dreno-fonte, o que difere da literatura tradicional. O transistor de filme fino é adequado para circuitos de baixa potência, devido aos baixos valores de corrente de dreno do dispositivo.

PALAVRAS-CHAVE: Diamante CVD. Diamante dopado com nitrogênio. Transistor de filme fino. Caracterização elétrica. Reator de filamento quente.

ABSTRACT

Thin-film transistors are a variation of MOSFET transistors but manufactured with a planar structure. Several materials can be used to assemble them, including diamond doped with different elements, acting as a semiconductor. Nitrogen-doped diamond is used to assemble electronic devices such as MOSFETs. However, there are no works relating to the use of nitrogen-doped diamond in thin-film transistors. In this work, the structural and electrical characteristics of thin-film transistors made with nitrogen-doped diamond are determined. The deposition of CVD diamond films over silicon substrates using different percentages of nitrogen (0%; 0.5% and 1%) was done in a hot-filament chemical vapor deposition reactor. The structural and surface characteristics of the films were obtained through scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and Raman spectroscopy. Electric characteristics of diamond-made thin film transistors were got through current-versus-voltage curves of the components. Results point that the films have grown uniformly over the substrates, with a rough surface and reduced grain size due to the incorporation of nitrogen. Nitrogen is incorporated into the films in the interstitial form, raising the electrical resistivity of the diamond. With 0.5% of nitrogen, no thin-film transistor was obtained. Using 1%, a thin-film transistor showing a drain current directly proportional to the gate voltage was obtained, but it showed an exponential relation between drain current and drain-source voltage; this differs from the traditional semiconductor literature. The thin-film transistor is suitable for low-power circuits due to its low drain current values.

KEYWORDS: CVD diamond. Nitrogen-doped diamond. Thin-film transistor. Electrical characterization. Hot-filament chemical vapor deposition reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Quantidade de publicações encontradas nas bases de dados <i>Scopus</i> e <i>Web of Science</i> referentes às buscas do Quadro 1	21
Figura 2	– Quantidade de artigos publicados sobre diamante dopado entre 2010 e junho de 2021	22
Figura 3	– Número de publicações por país sobre diamante dopado entre 2010 e junho de 2021	23
Figura 4	– Classificação dos trabalhos sobre diamante dopado por área do conhecimento, entre 2010 e junho de 2021	24
Figura 5	– Rede bibliométrica para os trabalhos sobre diamante dopado com nitrogênio	25
Figura 6	– Rede bibliométrica do termo <i>diamante dopado com nitrogênio</i>	26
Figura 7	– Bandas de energia em materiais isolantes, semicondutores e condutores	35
Figura 8	– Impurezas substitucionais e intersticiais: (a) substitucional; (b) intersticial.	36
Figura 9	– Bandas de energia em semicondutores dopados tipo n e tipo p	37
Figura 10	– Bandas de energia em semicondutores com dopante profundo	38
Figura 11	– Construção de um MOSFET de depleção	39
Figura 12	– Exemplo de curvas características de um MOSFET de depleção com canal p: (a) curva de entrada; (b) curva de saída	40
Figura 13	– Curvas características reais do MOSFET FJ3303010L	41
Figura 14	– Construção de um transistor de filme fino	41
Figura 15	– Exemplo de curvas características de um transistor de filme fino: (a) curva de entrada; (b) curva de saída	42
Figura 16	– Esquema simplificado de um reator de filamento quente	44
Figura 17	– Exterior do reator de filamento quente utilizado nos experimentos	44
Figura 18	– Interior do reator de filamento quente utilizado nos experimentos	45
Figura 19	– Fluxograma do trabalho	47
Figura 20	– Crescimento do filme de diamante CVD sobre uma pastilha de silício: (a) antes; (b) depois	49
Figura 21	– Esquema de obtenção da curva I-V dos filmes de diamante CVD	50
Figura 22	– Multímetro Instrutherm MD-320	51
Figura 23	– Estrutura do transistor de filme fino com diamante CVD	52

Figura 24	– Circuito de obtenção das curvas características do transistor de filme fino .	53
Figura 25	– Imagens de microscopia SEM de amostra depositada sobre substrato (100), em diferentes ampliações: (a) mil vezes; (b) cinco mil vezes; (c) dez mil vezes	55
Figura 26	– Imagens de microscopia SEM de amostra depositada sobre substrato (111), em diferentes ampliações: (a) mil vezes; (b) cinco mil vezes; (c) dez mil vezes	56
Figura 27	– Efeito do polimento sobre o filme de diamante CVD: (a) região de fronteira do filme de diamante CVD; (b) substrato de silício após o polimento, sem crescimento de filme	57
Figura 28	– Imagens de microscopia AFM de filmes de diamante CVD com teor de nitrogênio de: (a) 0,5%; (b) 1,0%	58
Figura 29	– Gráficos de espectroscopia Raman de filmes de diamante CVD com teor de nitrogênio de: (a) 0,5%; (b) 1,0%	60
Figura 30	– Resistividade elétrica dos filmes de diamante CVD	63
Figura 31	– Famílias de curvas de saída dos transistores com 0,5% de nitrogênio	64
Figura 32	– Curvas características de transistor de filme fino com filme de diamante CVD com 0,5% de nitrogênio: (a) curva de entrada; (b) curva de saída	65
Figura 33	– Fuga de corrente no transistor de filme fino com 0,5% de nitrogênio	65
Figura 34	– Famílias de curvas de saída dos transistores com 1% de nitrogênio	66
Figura 35	– Curvas características de transistor de filme fino com filme de diamante CVD com 1,0% de nitrogênio: (a) curva de entrada; (b) curva de saída	67
Figura 36	– Curvas de saída de transistores da literatura: (a) MOSFET com filme de diamante dopado com boro, canal p; (b) TFT com filme de WSe ₂ , canal n; (c) TFT com filme de Ga ₂ O ₃ , canal n; (d) TFT com filme de SiO ₂ , canal n.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades do diamante CVD e do silício	43
Tabela 2	– Parâmetros de superfície dos filmes de diamante CVD dopado com nitrogênio	59
Tabela 3	– Valor médio de largura à meia altura para diferentes teores de nitrogênio nos filmes de diamante CVD	60
Tabela 4	– Resistência e condutância elétrica dos filmes de diamante CVD	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	– Termos de busca utilizados nas bases de dados <i>Scopus</i> e <i>Web of Science</i> ...	20
----------	---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
CVD	Deposição química a partir da fase vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DLC	Material semelhante ao diamante (<i>Diamond-Like Carbon</i>)
FWHM	Largura à meia altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
HFCVD	Deposição química a partir da fase vapor em reator de filamento quente (<i>Hot-Filament Chemical Vapor Deposition</i>)
HPHT	Alta pressão, alta temperatura (<i>High Pressure High Temperature</i>)
IGZO	Óxido de índio-gálio-zinco (<i>In-Ga-Zn-Oxide</i>)
I-V	Corrente <i>versus</i> tensão
MOSFET	Transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor</i>)
NDD	Diamante dopado com nitrogênio (<i>Nitrogen-Doped Diamond</i>)
sccm	Centímetro cúbico por minuto (<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TFT	Transistor de filme fino (<i>Thin-Film Transistor</i>)
U.A.	Unidade arbitrária

LISTA DE SÍMBOLOS

E_g	<i>Gap</i> de energia ou <i>bandgap</i>
I_D	Corrente de dreno
V_{GS}	Tensão entre <i>gate</i> e fonte
V_{DS}	Tensão entre dreno e fonte
H_2	Gás hidrogênio
CH_4	Gás metano
CH_3OH	Metanol
C_2H_5OH	Etanol
H^+	Hidrogênio atômico
CH_3^-	Radical metila
V	Tensão
I	Corrente
R	Resistência elétrica
ρ	Resistividade elétrica
S	Área de seção reta
l	Comprimento do filme
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
Ag	Prata
V_{CC}	Fonte de tensão variável
V_{CC1}	Fonte de tensão variável
V_{CC2}	Fonte de tensão variável
R_{LIM}	Resistência limitadora
A_1	Amperímetro
V_1	Voltímetro
V_2	Voltímetro
WSe_2	Disseleneto de tungstênio
Ga_2O_3	Óxido de gálio
SiO_2	Dióxido de silício

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA	16
1.2	OBJETIVOS	19
1.3	DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA	20
2.2	APLICAÇÕES DO DIAMANTE DOPADO COM NITROGÊNIO	26
3	TEORIA	34
3.1	CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS SEMICONDUTORES	34
3.2	COMPONENTES SEMICONDUTORES	38
3.3	DIAMANTE ARTIFICIAL CVD	42
3.4	DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD POR REATOR DE FILAMENTO QUENTE	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	VISÃO GERAL	47
4.2	PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS	48
4.2.1	Produção das amostras	48
4.2.2	Análise estrutural dos filmes de diamante CVD	50
4.2.3	Caracterização elétrica dos filmes de diamante CVD	50
4.2.4	Caracterização elétrica do transistor de filme fino com diamante dopado com nitrogênio	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1	AMOSTRAS PRODUZIDAS	54
5.2	CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS FILMES DE DIAMANTE CVD ..	55
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura	55
5.2.2	Microscopia de força atômica	57
5.2.3	Espectroscopia Raman	59
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES DE DIAMANTE CVD	61
5.4	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TRANSISTORES DE FILME FINO COM DIAMANTE CVD	63
5.4.1	Usando filme de diamante CVD com 0,5% de nitrogênio	63

5.4.2	Usando filme de diamante CVD com 1,0% de nitrogênio	66
6	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES DERIVADAS DA TESE	85

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

O diamante é um material natural valorizado há séculos pela humanidade devido às suas características físicas, como brilho intenso, causado pelo alto índice de refração (PRAJZLER et al., 2013; HAUSMANN et al., 2014). Possui alta durabilidade, pois é o material com maior dureza da natureza (SCHWANDER; PARTES, 2011): nenhum outro material pode desgastá-lo, exceto o próprio diamante. Por isso, sua superfície não perde o brilho com o tempo. Além disso, ele é inerte à temperatura ambiente, não reagindo com quaisquer produtos químicos (PINAULT-THAURY et al., 2011). Isso fez com que o diamante fosse inicialmente valorizado como pedra preciosa.

Posteriormente, o diamante passou a ser valorizado por suas características mecânicas. Sua dureza faz com que seja útil em ferramentas industriais de corte e polimento, por exemplo, com durabilidade superior às ferramentas de metal. Suporta grandes forças de compressão, de mais de 1.000 GPa (SAMUDRALA et al., 2016), sendo empregado em experimentos científicos envolvendo pressões extremas, no dispositivo conhecido como *bigorna de diamante* (VOHRA et al., 2015; ISHIMATSU et al., 2016; KLOTZ et al., 2019). Também pode ser utilizado em ótica, como fotodetector (LU; LIN; SHAN, 2018); e na área médica, em próteses temporomandibulares, válvulas cardíacas (NARAYAN; BOEHM; SUMANT, 2011) e implantes dentários (NISTOR; MAY, 2017), graças a sua alta biocompatibilidade (CHEN; ZHANG, 2017), reduzindo a ocorrência de rejeições pelo corpo humano.

Mais recentemente, as propriedades elétricas do diamante passaram a ser exploradas. Apresentando condutividade térmica cinco vezes superior à do cobre (HAN et al., 2014), ele é usado em dissipadores de calor de grande eficiência para dispositivos eletrônicos (CHO; KIM; ERB, 2018; YANG; ZHAO et al., 2019). Além disso, possui altos valores de mobilidade de portadores de carga, baixa constante dielétrica e suporta grandes tensões aplicadas (ANDO; FU, 2019), o que o faz um material atraente para fabricação de componentes eletrônicos, como diodos (DONATO et al., 2020), transistores (YUAN et al., 2019) e supercapacitores (YANG; YU et al., 2019). Pode ser empregado em eletroquímica para análise de compostos, como sensor de produtos químicos e em eletrocatalise (YANG; YU et al., 2019).

O diamante é um material isolante natural, devido a seu grande *bandgap* (UMEZAWA, 2018). Para transformá-lo em semicondutor, de forma que possa ser empregado em dispositivos eletrônicos, é preciso realizar a dopagem do material, com a introdução de

elementos na estrutura do diamante tais como boro, fósforo, enxofre, nitrogênio, entre outros. Boro é o elemento mais utilizado por permitir altos níveis de dopagem e, por consequência, alta condutividade elétrica (YANG; YU et al., 2019).

Nitrogênio também é bastante empregado para dopagem, embora não permita condutividades tão altas como o boro (YANG; YU et al., 2019). Mesmo assim, alguns pesquisadores o utilizam em dispositivos contendo camadas de diamante dopado com nitrogênio (NDD, *Nitrogen-Doped Diamond*). Zkria, Gima e Yoshitake (2017) desenvolveram uma estrutura heterojunção com substrato de silício dopado tipo p e filme de diamante ultrananocristalino dopado com nitrogênio. Eles descobriram que o dispositivo atua como um bom detector de radiação ultravioleta à temperatura de 150 K. Matsumoto et al. (2017) fabricaram um diodo Schottky com diamante levemente dopado com nitrogênio em reator de plasma. Eles conseguiram obter alta densidade de corrente, o que torna o componente adequado para aplicações em eletrônica de potência. Oi et al. (2019) usaram uma camada de NDD para produzir um tipo especial de transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET, *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) vertical. A camada com nitrogênio foi usada como isolante no terminal de porta, agindo de forma mais eficiente que óxido de alumínio, que é o isolante mais utilizado em MOSFETs. Isso permitiu um efeito de campo mais intenso e maior capacidade de controle da corrente do transistor. Iwataki et al. (2020) obtiveram um MOSFET vertical para altas potências miniaturizado, semelhante ao trabalho de Oi et al. (2019), porém o NDD foi usado como parte do canal do transistor. O resultado foi um componente com alta densidade de corrente e baixa resistência de canal, capaz de operar a temperaturas de até 200 °C sem perdas significativas de desempenho.

Há vários outros tipos de componentes eletrônicos além dos citados anteriormente, mesmo que não empreguem diamante em sua composição. Um deles é o transistor de filme fino (TFT, *Thin-Film Transistor*), que é uma variação de MOSFET construído com estrutura plana, estudado por diversos grupos. Nguyen et al. (2015) analisaram as características de transistores de filme fino contendo IGZO (*In-Ga-Zn-Oxide*, óxido de índio-gálio-zinco) com camada passiva. Reportaram que sem camada passiva, o componente apresenta características elétricas instáveis quando exposto ao ar. A passivação do TFT isola suas camadas do ambiente, melhorando suas características elétricas. Kim et al. (2016) examinaram as características elétricas de TFTs IGZO com isolante no terminal de porta feito com dióxido de silício. Eles alegam que o uso de dióxido de silício é mais adequado para produção industrial de transistores de filme fino. Jung et al. (2017) compararam as características de crescimento,

químicas e elétricas de filmes de dióxido de zircônio produzidos a partir de dois processos de deposição diferentes. Para testar as características elétricas, eles utilizaram TFTs IGZO construídos com dióxido de zircônio. Concluíram que transistores feitos com o composto analisado apresentam bom desempenho elétrico, podendo ser aplicados em *displays*. Aman et al. (2018) investigaram a influência da temperatura de deposição e dos gases utilizados nas características elétricas de transistores de filme fino IGZO com camada de passivação. Concluíram que depositar a camada de passivação a uma temperatura diferente do restante do componente melhora o desempenho e confiabilidade do TFT, mesmo a altas temperaturas de trabalho.

Além do IGZO, outros compostos foram investigados para uso em transistores de filme fino. Gong et al. (2016) produziram TFTs com disseleneto de tungstênio por meio de deposição química metalorgânica. Descobriram que o desempenho do transistor depende da espessura da camada de disseleneto. O composto exibiu características de semiconductor tipo p, porém com baixa mobilidade dos portadores de carga, de $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Chen et al. (2019) elaboraram TFTs com óxido de gálio, um composto com o segundo mais alto *bandgap* conhecido entre os semicondutores, atrás apenas do diamante. Pode ser utilizado em aplicações de optoeletrônica ultravioleta e eletrônica de potência. Além disso, eles empregaram um método de deposição por rotação em solução aquosa, que é mais rápido e mais barato que os métodos mais tradicionais de deposição. Obtiveram um componente com mobilidade de $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e características de semiconductor tipo n. Yang et al. (2020) fabricaram capacitores e TFTs de silício por deposição química a plasma em baixas temperaturas, utilizando dióxido de silício como isolante nos componentes. Conseguiram mobilidade de $1,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para o transistor de silício. Ainda, propuseram o uso desta tecnologia para fabricação de componentes sobre substratos flexíveis, como plásticos, para utilização em *displays* flexíveis e microssensores.

Os transistores de filme fino apresentam aplicação em diversas áreas. Alguns exemplos são *displays* e telas flexíveis (CHANG et al., 2020; MITTAL; YADAV; NEGI, 2021), que permitem a construção de dispositivos eletrônicos dobráveis. Circuitos impressos com jato de tinta viabilizam aparelhos eletrônicos vestíveis (*wearable devices*) (JIANG; CHENG; NATHAN, 2019). Pode-se citar também o uso de TFTs em memórias RAM de alta capacidade e tamanho reduzido (DATTA et al., 2019), circuitos lógicos multinível (WAKAYAMA; HAYAKAWA, 2020), amplificadores de baixa potência e alta frequência (CANTARELLA et al., 2020), sensores bioquímicos e células solares (HUANG; WU, 2020).

Apesar de existirem diversos trabalhos separados sobre diamante dopado com nitrogênio e sobre transistores de filme fino e suas aplicações, não há pesquisas sobre TFTs construídos com diamante dopado com nitrogênio. Foram realizadas buscas na base *Scopus* e na *Web of Science* por materiais que contenham os termos *nitrogen-doped diamond* e *thin-film transistor* simultaneamente, presentes no título, no resumo ou nas palavras-chave. As buscas foram limitadas a publicações entre 2010 e junho de 2021. Não houve resultados relevantes sobre o tema em nenhuma das bases de dados pesquisadas.

1.2 OBJETIVOS

Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho é determinar as características estruturais e elétricas de transistores de filme fino feitos com diamante dopado com nitrogênio.

Os objetivos específicos são:

1. Determinar a uniformidade, rugosidade e composição dos filmes de diamante dopado com nitrogênio;
2. Medir a resistividade elétrica dos filmes;
3. Levantar as curvas características de entrada e de saída para transistores de filme fino feitos com filmes de diamante com teor de nitrogênio de 0,5% e 1%.

1.3 DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS

O capítulo 2 (Revisão de Literatura) apresenta uma análise e síntese das principais publicações no escopo desta tese presentes na literatura internacional. O capítulo 3 (Teoria) apresenta conceitos sobre semicondutores e diamante artificial necessários para o entendimento dos termos utilizados neste trabalho. No capítulo 4 (Materiais e Métodos) são explicados, de forma detalhada, os procedimentos empregados na realização dos experimentos. Os resultados obtidos nas análises das amostras produzidas, bem como suas implicações, estão contidos no capítulo 5 (Resultados e Discussões). Um resumo com as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros encontra-se no capítulo 6 (Conclusões).

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta um exame das principais publicações acerca do tema desta tese na literatura internacional. Uma análise bibliométrica das publicações recentes é conduzida, assim como uma síntese das principais aplicações experimentais do diamante dopado com nitrogênio.

2.1 ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

Para analisar a produção científica relevante para esta tese no período entre 2010 e junho de 2021, foram realizadas buscas nas bases de dados *Scopus* e *Web of Science*. Além da limitação de data, as buscas foram restritas a termos presentes apenas no título, resumo ou palavras-chave; os trabalhos devem ter sido publicados apenas por periódicos internacionais em forma de artigo ou *review* e somente no idioma inglês.

A busca por publicações contendo o termo *diamond* na base de dados *Scopus* indicou a existência de 41.579 trabalhos. Na base *Web of Science*, foram localizados 45.664 trabalhos. Devido ao amplo universo de pesquisas que abrangem o uso de diamante, buscas adicionais foram realizadas para reduzir o universo de análise e produzir resultados mais relevantes para esta tese. Dessa forma, os termos mais específicos de busca apresentados no Quadro 1 foram empregados nas duas bases de dados utilizadas.

Quadro 1 - Termos de busca utilizados nas bases de dados *Scopus* e *Web of Science*

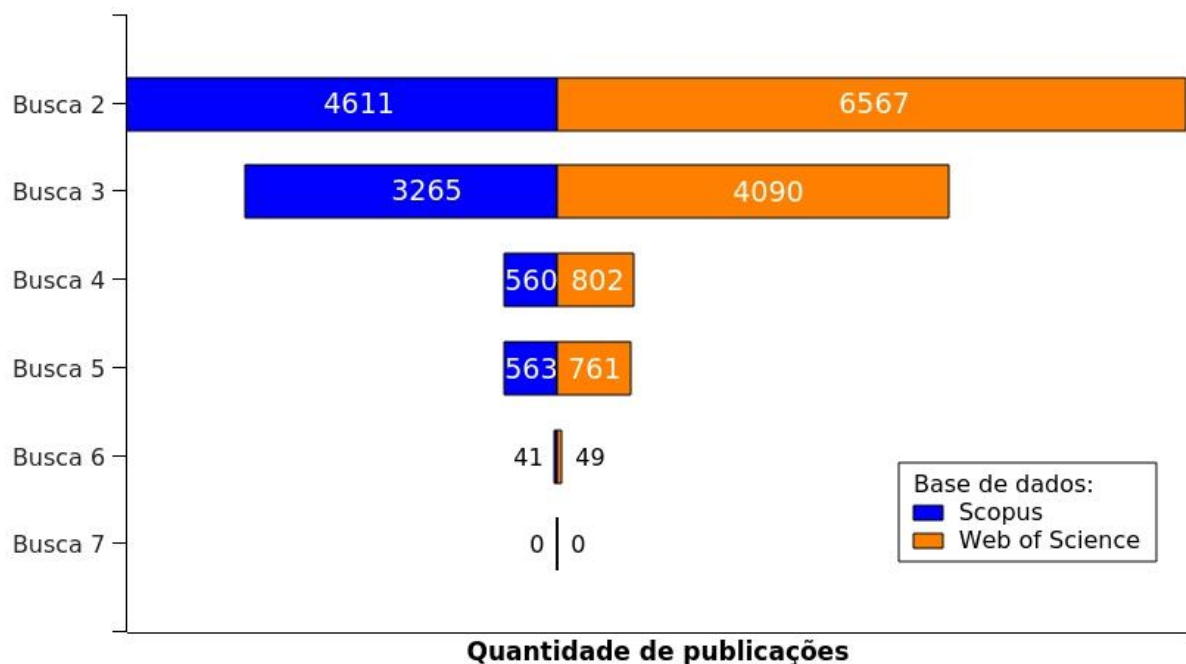
Busca	Termo utilizado
Busca 1	diamond
Busca 2	doped diamond
Busca 3	boron doped diamond
Busca 4	nitrogen doped diamond
Busca 5	diamond transistor
Busca 6	diamond thin-film transistor
Busca 7	nitrogen doped diamond thin-film transistor

Fonte: autoria própria.

A quantidade de resultados retornados pelas Buscas 2 a 7, mais restritas, está ilustrada na Figura 1. Nota-se que, dentro do assunto *dopagem do diamante* (Busca 2), a dopagem com boro (Busca 3) é a mais utilizada; a utilização do nitrogênio como dopante do diamante é bem menos pesquisada (Busca 4). O diamante dopado pode ser empregado na construção de

camadas semicondutoras em componentes eletrônicos, tais como transistores (Busca 5). Dentre os diversos tipos de transistores, o mais comum é o MOSFET. O transistor de filme fino é uma variação do MOSFET, cuja pesquisa é pouco explorada (Busca 6). Quando se combinam as Buscas 4 e 6, tratando de transistores de filme fino construídos com diamante dopado com nitrogênio, não há pesquisas sobre o assunto nos últimos dez anos (Busca 7).

Figura 1 - Quantidade de publicações encontradas nas bases de dados *Scopus* e *Web of Science* referentes às buscas do Quadro 1



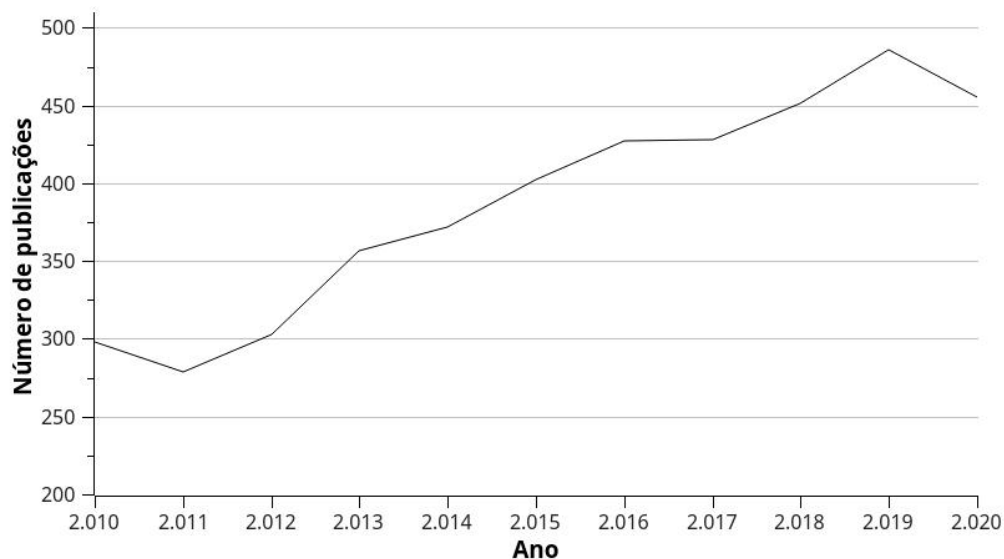
Fonte: autoria própria.

Eliminando-se todas as restrições, o número de resultados encontrados sobre transistores de filme fino com diamante dopado com nitrogênio (Busca 7) é muito baixo. Na base *Scopus*, foram encontrados apenas dois resultados, um artigo de 1992 e um *paper* de conferência (*proceedings*) de 2005. Na base *Web of Science*, houve três resultados: um artigo de 1999 e dois trabalhos de *proceedings* publicados em 1999 e 2005. Não foi possível ter acesso ao texto completo dos trabalhos publicados em conferências.

A quantidade de pesquisas realizadas sobre dopagem do diamante (Busca 2) nos últimos dez anos é significativa mesmo tratando-se de um tema mais restrito, de acordo com os resultados da Figura 2. Há um crescente interesse no assunto, com aumento gradual do número de publicações ao longo dos anos, conforme pode ser visto na Figura 2. Ressalta-se que o número de publicações em 2021 abrange trabalhos publicados até o mês de junho; nos

anos anteriores, as quantidades referem-se ao ano completo. Isso explica a aparente queda do número de publicações em 2021.

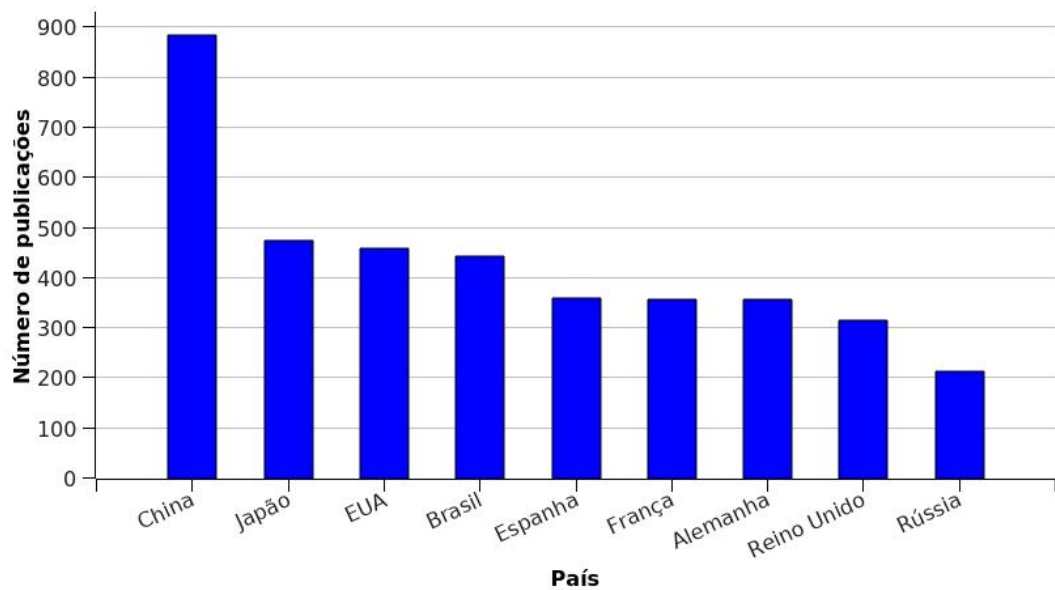
Figura 2 - Quantidade de artigos publicados sobre diamante dopado entre 2010 e junho de 2021



Fonte: autoria própria.

Analisando o conjunto de resultados da Busca 2 por país (Figura 3), considerando apenas nações com mais de 200 publicações, percebe-se que o Brasil tem uma participação significativa nas pesquisas sobre dopagem de diamante. O país fica em quarto lugar, com cerca de 100 publicações a mais que países altamente desenvolvidos, como França e Alemanha. China, Japão e Estados Unidos, respectivamente, lideram o *ranking* de trabalhos publicados.

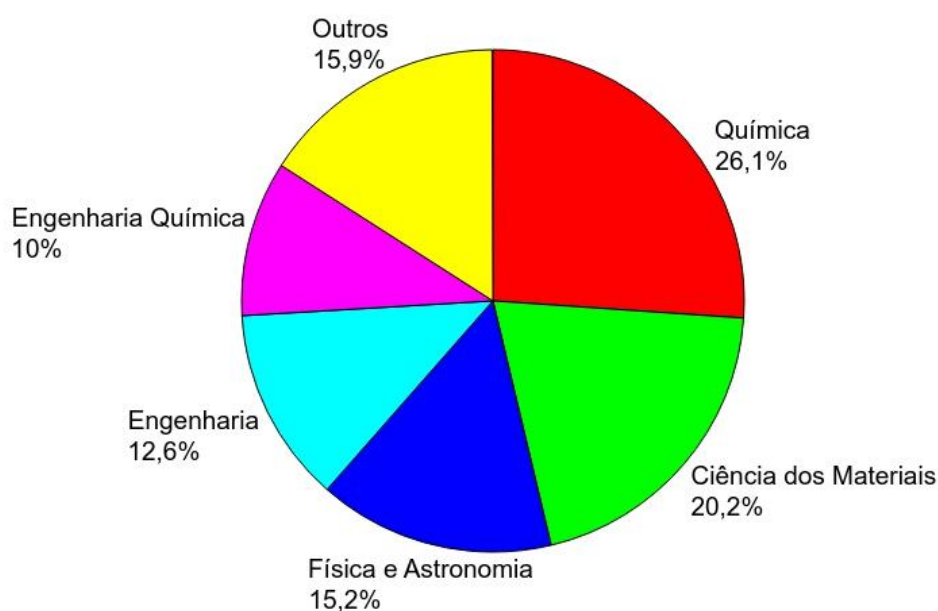
Figura 3 - Número de publicações por país sobre diamante dopado entre 2010 e junho de 2021



Fonte: autoria própria.

Ao classificar os trabalhos pela principal área de conhecimento (Figura 4), o diamante encontra aplicação em Engenharia em 12,6% dos artigos. Essa área engloba o uso em Engenharia Elétrica, na forma de componentes eletrônicos. No geral, o diamante é mais pesquisado para aplicações relacionadas à Química e Engenharia de Materiais. O uso do material para Física e Astronomia ocorre principalmente na construção de sensores de diferentes grandezas.

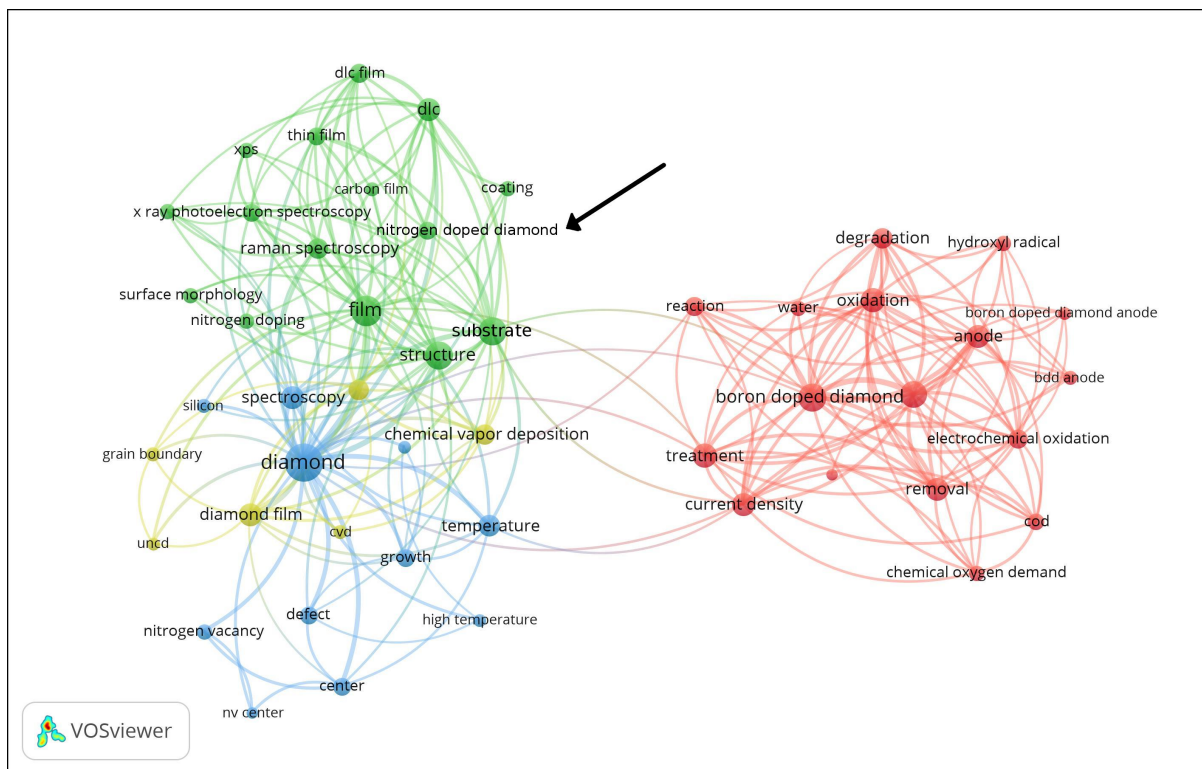
Figura 4 - Classificação dos trabalhos sobre diamante dopado por área do conhecimento, entre 2010 e junho de 2021



Fonte: autoria própria.

O conjunto de resultados sobre diamante dopado com nitrogênio (Busca 4) foi analisado com o *software* VOSviewer (VOSVIEWER, 2020), versão 1.6.15, para identificar a rede bibliométrica de termos mais relevantes e suas conexões. A rede obtida com os 50 termos mais relevantes está ilustrada na Figura 5, na qual o termo *diamante dopado com nitrogênio* é destacado com uma seta na parte superior da imagem. Pode-se observar que, mesmo nos trabalhos sobre dopagem com nitrogênio, há uma forte presença da dopagem com boro, representada pelo agrupamento de termos de cor vermelha à direita da Figura 5. Este agrupamento indica que os artigos que mencionam o termo *boro* utilizam eletrodos (anodos) de diamante dopado com boro para aplicações em química. No agrupamento de cor azul, na parte inferior esquerda da Figura 5, encontram-se termos relacionados ao diamante em geral e suas características de crescimento, como temperatura de crescimento dos filmes e defeitos estruturais, principalmente defeitos ligados ao nitrogênio. No agrupamento de cor verde, na parte superior esquerda da Figura 5, localiza-se o agrupamento associado principalmente ao crescimento de filmes finos de NDD e as técnicas de análise mais usadas.

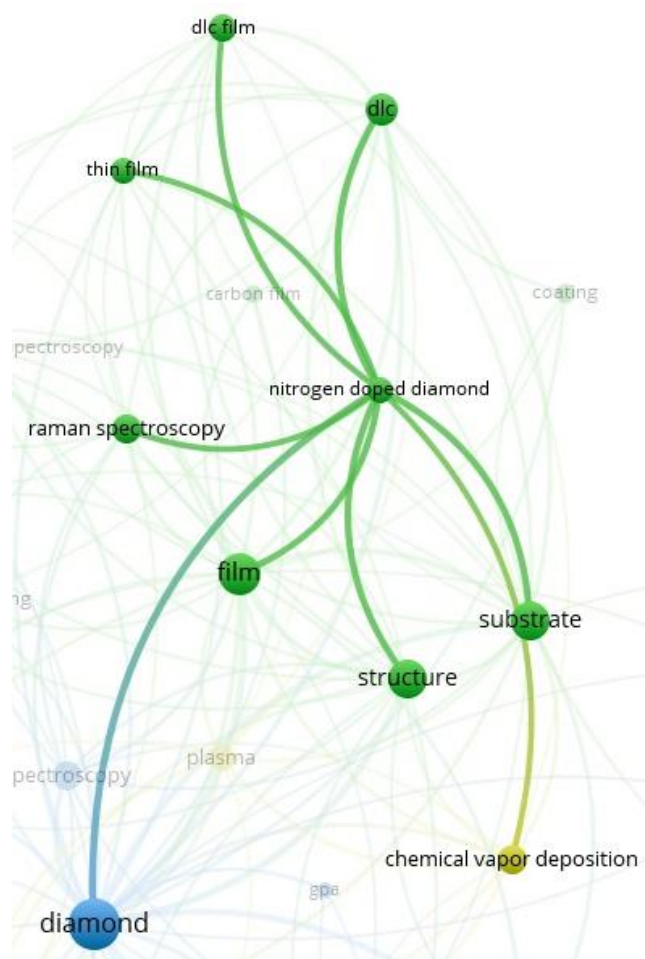
Figura 5 - Rede bibliométrica para os trabalhos sobre diamante dopado com nitrogênio



Fonte: autoria própria.

Examinando com mais detalhes a rede bibliométrica diretamente conectada ao termo *nitrogen doped diamond* (Figura 6), pode-se identificar que pesquisas sobre NDD envolvem seu uso como filmes finos crescidos sobre substratos diversos em reatores de filamento quente. Uma das aplicações mais frequentemente relacionadas ao NDD são os *materiais semelhantes ao diamante* (*diamond-like carbon*, DLC), que estão fora do escopo desta tese. Além disso, a espectroscopia Raman é bastante empregada para análise da estrutura dos filmes de diamante dopado com nitrogênio. Apesar de não ser exibida na Figura 6, existe uma conexão entre o uso de espectroscopia Raman e de microscopia de força atômica para análise dos filmes NDD.

Figura 6 - Rede bibliométrica do termo *diamante dopado com nitrogênio*



Fonte: autoria própria.

2.2 APLICAÇÕES DO DIAMANTE DOPADO COM NITROGÊNIO

O diamante dopado com nitrogênio pode ser produzido por diferentes técnicas de dopagem, isolado ou em conjunto com outros elementos. Embora seja menos utilizado que o boro como dopante do diamante CVD, o NDD tem sido utilizado em diversas aplicações, tais como na área de química, em sensores de grandezas variadas e, em menor escala, em componentes eletrônicos. Porém, grande parte dos trabalhos publicados se concentra em descrever características de filmes de diamante dopados com nitrogênio sob diferentes aspectos, tais como crescimento do filme, propriedades ópticas e elétricas.

Nesta seção, os principais trabalhos experimentais sobre diamante CVD cristalino dopado com nitrogênio publicados em periódicos são sintetizados. Os trabalhos foram obtidos a partir da Busca 4 do Quadro 1. Os resultados mais relevantes para o escopo desta tese foram analisados, dos quais foram excluídos textos que tratam sobre:

- diamante HPHT (*High Pressure, High Temperature*, alta pressão e alta temperatura);
- grafeno;
- *diamond-like carbon e diamond-like material*;
- nanoestruturas de carbono (*nanorods*, nanotubos e similares);
- trabalhos contendo apenas resultados teóricos ou simulações;
- trabalhos publicados em conferências;
- trabalhos que não mencionam dopagem com nitrogênio no resumo (*abstract*).

Boro é o elemento mais utilizado para dopagem de diamante CVD, e é o tema mais presente na literatura sobre diamante dopado. Nitrogênio é menos empregado, mas a dopagem simultânea com os dois elementos fornece resultados interessantes. Issaoui et al. (2019) investigaram o efeito da codopagem de filmes de diamante com boro e nitrogênio. Eles descobriram que o uso de nitrogênio limita a extensão de defeitos estruturais nos filmes dopados com boro e não influencia a velocidade de crescimento dos filmes. Esses autores concluíram que a codopagem produz filmes que são potencialmente adequados para dispositivos eletrônicos de potência.

Outra técnica de dopagem estudada por vários autores é a dopagem delta, que consiste de uma fina camada de diamante com alto nível de dopagem. Chandran et al. (2016) produziram um filme de diamante dopado com nitrogênio com dopagem delta em reator de plasma de radiofrequência. Eles obtiveram nível de dopagem de $1,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ com controle fino da espessura, melhor do que usando a técnica de implantação de íons, que é mais tradicional. Lobaev et al. (2017) estudaram a incorporação de nitrogênio durante a síntese de filmes de diamante em diferentes condições de crescimento em reator de plasma. Concluíram que a dopagem delta permite a criação de centros nitrogênio-vacância de alta densidade com localização precisa em escala nanométrica. Attrash et al. (2018) fabricaram filmes NDD empregando dopagem delta em reator de filamento quente. O nitrogênio foi incorporado ao filme por meio de implantação de íons em plasma de radiofrequência. Esse autores conseguiram níveis de 10^{19} cm^{-3} de dopagem, valor que não é tão alto quanto os resultados de Chandran et al. (2016), mas os filmes apresentaram uma espessura de apenas 33 nm.

Diamante dopado com nitrogênio também pode ser utilizado em química, aumentando a eficiência em processos de redução. Zhang et al. (2014) construíram eletrodos de NDD e grafite para redução eletroquímica de compostos perigosos e compararam o desempenho de cada material. Eles concluíram que os eletrodos de diamante apresentam desempenho superior aos de grafite, realizando a redução eletroquímica de nitrobenzeno com propriedades

eletrocatalíticas superiores. Wanninayake et al. (2020) estudaram o papel do carbono no desempenho de catálise de filmes de diamante dopado com nitrogênio aplicados em reações de redução de CO₂. Eles constataram que a incorporação de nitrogênio nos filmes aumenta a atividade catalítica na redução de CO₂ para CO.

Além da química, o NDD pode ser usado em microscopia eletrônica, como mostrado por Kataoka et al. (2016). Em seu trabalho, os autores elaboraram um emissor de elétrons termoiônico com diamante dopado com nitrogênio. Eles depositaram uma camada de diamante nanocristalino sobre substrato de molibdênio utilizando reator de plasma e uma mistura de gases metano, hidrogênio e nitrogênio. O resultado foi um emissor com densidade de corrente de emissão 18 vezes maior que um emissor de elétrons feito com fósforo.

A utilização do NDD em sensores é frequentemente estudada. O material apresenta potencial para uso em sensores magnéticos, ópticos, de gás e de radiação, entre outras aplicações. Cruz-Zaragoza et al. (2010) analisaram a termoluminescência de filmes de diamante dopados com nitrogênio quando comparados a filmes puros de diamante, reportando que os filmes com nitrogênio exibiram comportamento não linear ao serem expostos a uma fonte radioativa de ⁶⁰Co. Além disso, esses autores concluíram que o filme NDD é altamente sensível à radiação utilizada, sendo útil em sensores de radiação de cobalto. Feng et al. (2015) investigaram as propriedades elétricas de diamante ultrananocristalino dopado com nitrogênio. Nesse estudo, o material apresentou alta sensibilidade (2 ppm) e tempo de resposta rápido à presença de gás metano em temperatura ambiente. Isso faz do diamante ultrananocristalino um bom candidato a sensores de metano. Os autores também afirmam que o sistema pode ser adaptado para sensores de outros tipos de gases.

Sensores para aplicações ópticas foram pesquisados por Hirsch et al. (2018), Majchrowicz et al. (2018) e Kosowka et al. (2019). Hirsch et al. (2018) construíram um interferômetro Fabry-Pérot de baixa coerência com espelho feito de diamante dopado com nitrogênio e com boro. O equipamento desenvolvido se mostrou adequado à medição de amostras biológicas, com volume menor que o que se usa em interferômetros comuns. Além disso, as características de biocompatibilidade do diamante o tornam útil para biossensores. Para analisar amostras de sangue, Majchrowicz et al. (2018) fabricaram um sensor óptico com NDD usando reator de plasma. O filme foi usado como uma camada refletiva, semelhante a um espelho, no sensor principal do interferômetro fabricado. Eles conseguiram medir a concentração de hemoglobina com boa linearidade graças ao uso do diamante dopado com nitrogênio. A linearidade da resposta do filme NDD também foi reportada por Kosowka et al. (2019). Esses autores estudaram o uso de filmes de diamante dopado com nitrogênio como

superfícies refletivas em interferometria para medir o índice de refração de líquidos. Eles concluíram que o sensor empregando NDD apresentou resposta linear, o que facilita a medição.

O diamante exibe características favoráveis para aplicação em magnetometria, sendo alvo de estudos recentes. Gorbachev et al. (2020) estudaram as características de centros nitrogênio-vacância em filmes multicamadas monocristalinos de diamante com nitrogênio. Seus resultados revelaram que as estruturas dos centros nitrogênio-vacância apresentaram grande intensidade de radiação na análise por fotoluminescência realizada. Isso indica que o material é adequado para uso em sensores magnéticos, segundo os autores. Jaffe et al. (2020) cresceram filmes de diamante com nitrogênio utilizando dopagem delta de alta densidade e analisaram suas características. Obtiveram dopagem de $1,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e reportaram que o diamante manteve a cristalinidade, apesar da alta dopagem. Além disso, ao analisar o material com ressonância magnética, ele exibiu alto contraste, o que indica alta sensibilidade a campos magnéticos, afirmam Jaffe et al. (2020). Dessa forma, o material pode ser aplicado em sensores magnetométricos de alta sensibilidade.

Embora haja vários trabalhos aplicando o diamante dopado com nitrogênio, uma parcela significativa dos artigos publicados trata de caracterizar o diamante sob diferentes aspectos, tais como capacidade de difusão de elétrons (HU; JOSHI; KUMAR, 2010) e produção de íons (SMITH et al., 2020). Smith et al. (2020) investigaram a produção de íons negativos por filmes NDD em plasma de deutério. Segundo os autores, filmes com polarização negativa de baixo valor apresentam o dobro de produção de íons que filmes submetidos a altos valores negativos de polarização. Filmes produtores de íons negativos são úteis para espectrometria de massa, aceleradores de partículas e técnicas de processamento de superfícies, de acordo com os autores.

O nitrogênio é a impureza mais presente em diamantes naturais. Quando introduzido no processo de crescimento de diamante artificial, este elemento influencia as propriedades ópticas do material, que são amplamente analisadas por diversos autores. Sun et al. (2011) reportaram um baixo limiar de fotoemissão em diamante nanocristalino dopado com nitrogênio. Dessa forma, os autores sugerem que diamante nanocristalino apresenta potencial para uso em células fotovoltaicas. Liu et al. (2012) investigaram a fotoluminescência de vacâncias de nitrogênio e de silício em filmes de diamante ultrananocristalino dopado com nitrogênio. Eles descobriram que a fotoluminescência emitida pelo filme NDD é maior que a de um filme de diamante não dopado. Ko et al. (2013) confirmaram os resultados de Liu et al. (2012). Zaitsev, Moe e Wang (2018) estudaram filmes NDD tratados com irradiação

eletrônica usando técnicas de fluorescência, concluindo que defeitos nitrogênio-vacância alteram a cor do diamante e o fazem apresentar luminescência em uma ampla faixa de comprimentos de onda. Em outro estudo, Zaitsev et al. (2020) estudaram diamante nanocristalino dopado com diferentes níveis de nitrogênio, focando no efeito do nitrogênio nas cores exibidas pelo diamante. Nesse estudo, Zaitsev et al. (2020) notaram que a dopagem com nitrogênio não foi uniforme. A formação de nanoaglomerados de carbono contendo nitrogênio aumentou consideravelmente a concentração de impurezas nos filmes.

A influência da presença de nitrogênio no processo de crescimento de filmes finos de diamante é um assunto muito analisado na literatura. Lin et al. (2011) estudaram a formação de diamante ultrananocristalino com a adição de nitrogênio. Eles reportaram que a superfície do diamante ficou granular e áspera devido à presença do nitrogênio. Wang et al. (2015) adicionaram boro e nitrogênio à mistura acetona/hidrogênio em um reator de filamento quente para depositar uma camada de diamante em substratos de carbeto de tungstênio. Os resultados desses autores indicam que a dopagem com nitrogênio aumenta a qualidade do diamante. Além disso, a superfície desse filmes ficou granular também, confirmando os resultados de Lin et al. (2011). O aumento da qualidade do diamante com nitrogênio também foi reportado por Wang et al. (2018). Estes autores depositaram camadas de diamante dopado com nitrogênio, boro e fósforo sobre carbeto de tungstênio em reator de filamento quente. Lobaev et al. (2018) analisaram a concentração de nitrogênio, taxa de crescimento do diamante e fluorescência de filmes NDD em diferentes condições de crescimento do filme. Seus resultados foram filmes com nível dopagem de $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Eles notaram que o uso de dopagem delta foi necessário para controlar com precisão a posição dos centros nitrogênio-vacância. Dessa forma, o material fica útil para processamento quântico de informações e também para magnetometria. Zhao et al. (2019) sintetizaram um diamante CVD monocristalino homoepitaxial multicamadas dopado com nitrogênio e analisaram suas características. Segundo esses autores, o filme exibiu grande quantidade de defeitos relacionados ao nitrogênio. Apesar da espessura de 650 nm, o filme CVD exibiu alta dureza, quase três vezes maior que a do substrato HPHT utilizado.

Mais recentemente, Ejalonibu, Sarty e Bradley (2020) investigaram o efeito da dopagem incremental com nitrogênio em diamante policristalino para explicar a dominância de centros nitrogênio-vacância no material. Eles obtiveram filmes com grandes quantidades de carbono amorfo ao usar baixos níveis de nitrogênio no processo de dopagem. Notaram também que, com altos níveis de nitrogênio, houve a formação de centros nitrogênio-vacância carregados negativamente. Além disso, os filmes apresentaram rugosidade baixa, menor que 10 nm, o que

melhora o desempenho do material quando usado em magnetometria. Em um trabalho anterior na mesma linha, Ejalonibu, Sarty e Bardley (2019) acrescentaram que altos níveis de nitrogênio tendem a reduzir a resistividade do filme de diamante. Wu et al. (2020) estudaram os defeitos estruturais, morfologia e características de crescimento de diamante monocristalino na presença de diferentes níveis de nitrogênio. De acordo com esses autores, o nitrogênio aumenta o crescimento e a rugosidade do filme, além de melhorar a qualidade do material, resultado compatível com as pesquisas de Wang et al. (2015) e Wang et al. (2018). Porém, nitrogênio em grandes quantidades leva a um excesso de defeitos estruturais e o crescimento do diamante fica prejudicado, o que se opõe ao resultado de Ejalonibu, Sart e Bradley (2019).

A emissão de campo de filmes de diamante é uma propriedade útil na área de materiais eletrônicos. A emissão de elétrons termoiônica em diamante dopado com nitrogênio foi analisada por Kataoka et al. (2010). Esses autores indicam que os filmes NDD têm um bom potencial para uso em dispositivos eletrônicos de emissão de elétrons. Masuzawa et al. (2011) estudaram as propriedades de emissão de campo de filmes NDD com dimetil-ureia e ureia como fontes de nitrogênio. Seus resultados indicam que somente átomos de nitrogênio incorporados na forma de ligações carbono-nitrogênio aumentam a emissão de campo em filmes NDD. Ao mesmo tempo, uma distribuição uniforme de ligações carbono-nitrogênio resulta em alta resistividade do material. Stryga et al. (2012) investigaram a emissão de campo de elétrons em filmes de diamante sem dopagem e filmes dopados com nitrogênio, concluindo que o filme com nitrogênio aumenta significativamente a emissão em relação ao filme de diamante puro.

Além da emissão de elétrons, outras propriedades elétricas dos filmes NDD são estudadas, tais como propriedades dielétricas e condutividade. Al-Riyami, Ohmagari e Yoshitake (2010) analisaram filmes ultrananocristalinos de diamante dopado com nitrogênio preparados por deposição por pulsos de *laser*. Filmes com 7,9% de nitrogênio apresentaram características de semicondutor tipo n, com condutividade elétrica de $18 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ a 300 K. Esses autores acreditam que a condutividade elétrica ocorreu devido à incorporação de nitrogênio aos limites dos grãos de diamante. Por outro lado, Othman et al. (2014) estudaram o efeito de altas concentrações de lítio e nitrogênio em diamante microcristalino crescido em reator de filamento quente. Eles concluíram que os filmes apresentaram alta resistividade elétrica, sugerindo que o lítio e nitrogênio foram incorporados como espécies eletricamente inativas. Liu et al. (2017) descreveram a qualidade, nível de impurezas e propriedades dielétricas de filmes NDD com diferentes concentrações de nitrogênio, utilizando gás

nitrogênio em reator de plasma. Segundo eles, quanto maior a concentração de gás N_2 utilizada, menor a qualidade dos filmes. As perdas dielétricas apresentaram um pico a uma concentração intermediária de nitrogênio e uma relação complexa entre dielétrico e concentração de nitrogênio. Essa relação foi atribuída ao efeito de compensação dos níveis de impurezas aceitadoras e doadoras do nitrogênio no filme de diamante.

Num resultado surpreendente, Barzola-Quiquia et al. (2019) demonstraram que diamante monocristalino dopado com nitrogênio exibe características de supercondutor a uma temperatura de 25 K e com concentração de nitrogênio abaixo de 200 ppm. O efeito desaparece em temperaturas acima de 25 K, quando o material exibe características não-magnéticas de filmes de diamante sem dopagem. Esses autores atribuíram o efeito supercondutor à presença do nitrogênio e de regiões de defeitos estruturais agindo como impurezas magnéticas.

Embora existam diversas pesquisas sobre diamante dopado com nitrogênio, sua utilização em semicondutores é bem menos estudada. Dos poucos trabalhos encontrados no período, o NDD foi empregado apenas em diodos. Lu et al. (2010) depositaram uma camada de diamante nanocristalino dopado com nitrogênio sobre substrato de silício tipo p, formando um diodo heterojunção. Eles usaram um reator de plasma com uma mistura de gases contendo metano, hidrogênio e nitrogênio. O componente apresentou alta taxa de retificação e densidade de corrente de $1,35 \text{ A/cm}^2$. Segundo os autores, o diodo heterojunção é adequado para dispositivos optoeletrônicos de alto desempenho. Matsumoto et al. (2017) produziram um diodo Schottky com diamante levemente dopado com nitrogênio em reator de plasma. O nitrogênio foi obtido do ar residual na câmara, em lugar de ser introduzido na forma de gás junto com o metano e hidrogênio. Dessa forma, não foi possível controlar com precisão o nível de dopagem. Apesar disso, a camada de diamante com nitrogênio agiu como semicondutor tipo n e foi tão eficiente quanto uma camada de fósforo seria, de acordo com Matsumoto et al. (2017). Recentemente, Zkria et al. (2020) construíram diodos heterojunção de diamante ultrananocristalino dopado com nitrogênio em substrato de silício tipo p por meio de deposição com arco de plasma coaxial. Eles usaram espectroscopia de impedância para analisar a contribuição de cada material nas características elétricas do componente. De acordo com seus resultados, a constante dielétrica do diamante ultrananocristalino é comparável à de um diamante microcristalino, o que indica a contribuição significativa de uma capacitância originada nos grãos do filme com nitrogênio.

Nota-se que o emprego de diamante dopado com nitrogênio para construção de transistores é um tema que recebe pouca atenção na atualidade, apesar das diversas aplicações

que este tipo de componente pode apresentar em eletrônica. Dentro desta área, há grande escassez de informações sobre tipos específicos de transistores, como o transistor de filme fino, o que demonstra um potencial campo aberto para investigações teóricas e desenvolvimento de aplicações práticas com este componente. Nesse sentido, esta tese visa contribuir para a ampliação da base de conhecimento sobre transistores de filme fino construídos com NDD.

Este capítulo apresentou uma análise bibliométrica das publicações e uma síntese das principais aplicações experimentais do diamante dopado com nitrogênio na literatura internacional recente. No próximo capítulo, são apresentados os principais conceitos e definições teóricas sobre semicondutores e diamante CVD.

3 TEORIA

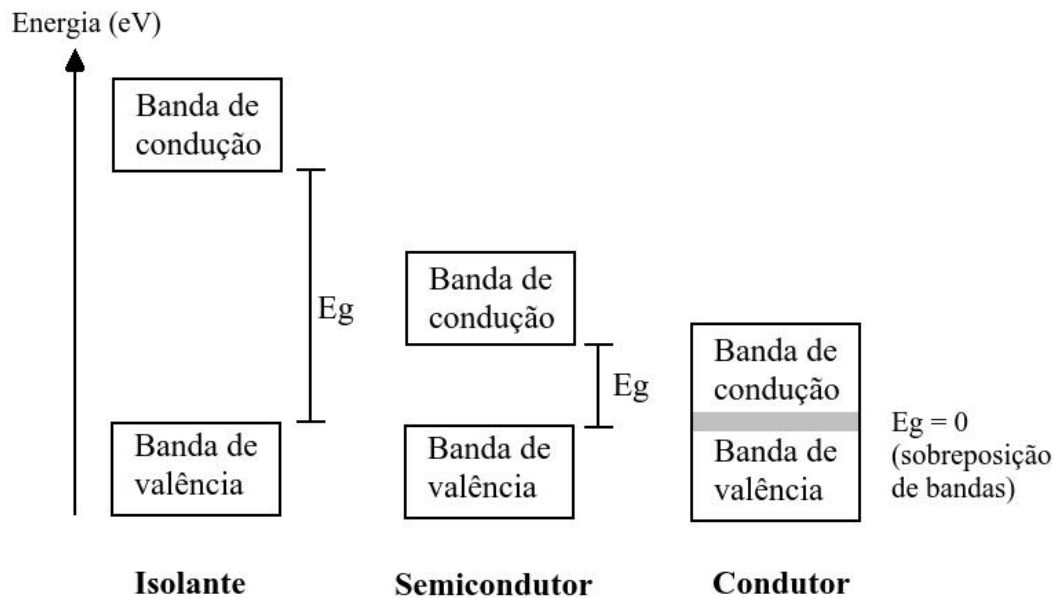
A fim de melhor compreender o significado dos resultados desta tese, neste capítulo são apresentados conceitos básicos sobre semicondutores e diamante artificial. O texto aborda as classificações dos materiais semicondutores, explicando as principais definições do assunto; os princípios de funcionamento de transistores MOSFET e TFT; e as propriedades e processo de fabricação do diamante artificial CVD.

3.1 CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS SEMICONDUCTORES

Os materiais podem ser classificados em condutores, semicondutores e isolantes. O que os diferencia é o valor de seu *bandgap*. Todo elemento químico apresenta um número variável de elétrons na sua camada mais externa, que é denominada *banda de valência*. A palavra *valência* significa que a quantidade de energia necessária para retirar esses elétrons do átomo é a menor possível, pois eles estão mais afastados do núcleo do átomo (HUMMEL, 2011; BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013). Para que haja a condução de corrente elétrica, é preciso que os elétrons da banda de valência adquiriam energia suficiente para circularem livremente pelo material; este estado é chamado de *banda de condução*, no qual os elétrons se tornam portadores de carga elétrica livres.

Entre o topo da banda de valência e a base da banda condução, há um intervalo com níveis de energia intermediários que os elétrons não podem assumir, devido à natureza quantizada (discreta) da energia (HUMMEL, 2011). Esse intervalo, representado na Figura 7, é denominado *gap de energia* ou *bandgap* e seu valor define a natureza do material. O símbolo E_g é comumente usado para representá-lo e sua unidade é o elétron-volt (eV). Um elétron-volt corresponde a $1,6 \cdot 10^{-19}$ J.

Figura 7 - Bandas de energia em materiais isolantes, semicondutores e condutores



Fonte: autoria própria.

Quando o *bandgap* é alto, a quantidade de energia necessária para os elétrons passarem da banda de valência para a de condução é grande. Por consequência, poucos elétrons conseguem se transformar em portadores de carga e a corrente elétrica que pode circular no material é muito baixa. Isso caracteriza um material como isolante elétrico. Os materiais condutores elétricos apresentam uma sobreposição dos níveis de energia das bandas de valência e condução, de forma que os elétrons precisam de muito pouca energia para se transformarem em portadores de carga. Assim, a quantidade de portadores nos condutores é naturalmente grande, o que lhes permite conduzir altos valores de corrente elétrica (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013).

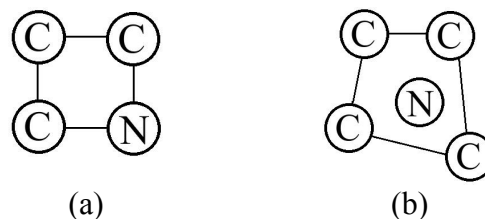
Os materiais semicondutores possuem um *bandgap* com valor menor que os isolantes. Isso significa que os elétrons precisam receber relativamente pouca energia para passarem para a banda de condução e se tornarem portadores livres. Como essa quantidade de energia é pequena, pode-se controlar o nível de condução elétrica destes materiais (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013), fazendo com que sejam úteis na forma de diversos tipos de componentes eletrônicos, de simples resistores a transistores de estrutura complexa. A classificação dos materiais em função do *bandgap* é aplicável tanto para elementos simples quanto para compostos.

Quando os semicondutores são puros, ou seja, sem a introdução de outros elementos na estrutura química, eles são chamados de *intrínsecos*. Por outro lado, quando são adicionados átomos de elementos diferentes na estrutura do semicondutor, chamados de *impurezas* ou

dopantes, ocorrem alterações significativas na configuração das bandas de energia e, consequentemente, no comportamento do semicondutor (HUMMEL, 2011; BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013). Semicondutores com impurezas recebem o nome de *extrínsecos* e são a base de construção da maioria dos componentes eletrônicos.

A forma como as impurezas são incorporadas à estrutura do semicondutor intrínseco influencia no comportamento do material. Impurezas *substitucionais* são aquelas que se ligam quimicamente aos átomos da estrutura do semicondutor intrínseco, conforme pode ser visto na Figura 8a, que exibe um átomo de nitrogênio (dopante) conectado aos átomos de carbono do semicondutor intrínseco. Este tipo de dopante substitui um dos átomos do semicondutor e causa um efeito de condução elétrica no material, tornando-o um semicondutor extrínseco. Por outro lado, impurezas *intersticiais* são caracterizadas por átomos que são incorporados mas não se ligam à estrutura do semicondutor (Figura 8b). Esses dopantes geram poucos portadores de carga devido à falta de ligação direta com os átomos do semicondutor intrínseco. Assim, eles apenas produzem uma distorção da estrutura do semicondutor, sem o efeito de condução elétrica no material.

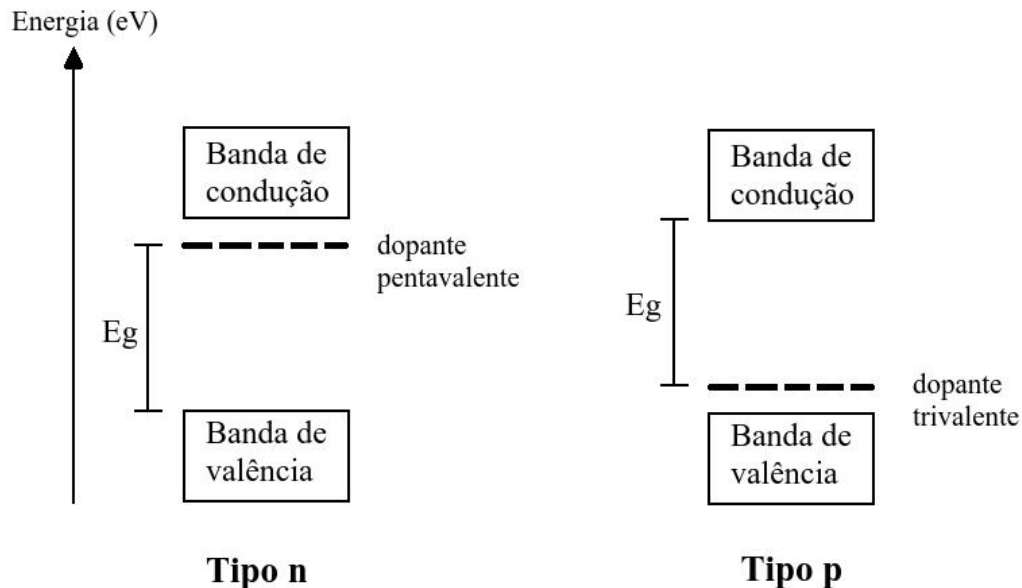
Figura 8 - Impurezas substitucionais e intersticiais: (a) substitucional; (b) intersticial



Fonte: autoria própria.

Existem dois tipos de semicondutores extrínsecos: tipo p (positivo) e tipo n (negativo). O tipo n é formado quando se adicionam elementos pentavalentes na estrutura do semicondutor intrínseco, isto é, elementos que apresentam cinco elétrons na sua banda de valência. Isto é obtido, por exemplo, ao adicionar uma pequena quantidade de fósforo (dopante) ao silício intrínseco. Um dos efeitos desta adição é a geração de um excesso de elétrons com ligação fraca a seus átomos; eles se tornam portadores de carga livres com facilidade ao receber pouca energia externa (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013). O outro efeito ocorre nas bandas de energia, conforme ilustrado na Figura 9: aparece um nível de energia dentro do *bandgap*, pouco abaixo do nível mínimo da banda de condução. Isso reduz a quantidade de energia necessária para um elétron se deslocar da banda de valência para a de condução, ou seja, o dopante diminui o *bandgap* (HUMMEL, 2011).

Figura 9 - Bandas de energia em semicondutores dopados tipo n e tipo p



Fonte: autoria própria.

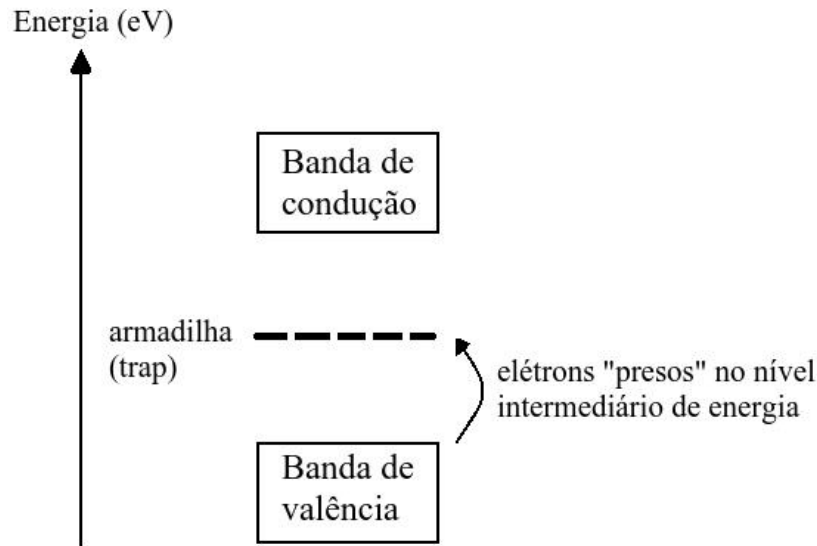
O processo é análogo para semicondutores tipo p, que são criados ao se adicionar elementos trivalentes ao material intrínseco (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013). Por exemplo, a adição de boro (dopante) ao silício faz com que haja um excesso de cargas positivas, denominadas *lacunas*, em circulação no semicondutor. O dopante trivalente também faz surgir um nível de energia intermediário no *bandgap*, mas nesse caso ele situa-se pouco acima da banda de valência (HUMMEL, 2011), como exibido na Figura 9.

Nem todo elemento químico serve como dopante adequado para semicondutores. As impurezas que formam os semicondutores tipo p e tipo n são chamadas de *dopantes rasos*, pois introduzem níveis intermediários de energia no *bandgap* que ficam próximos às bandas de condução ou de valência. Porém, quando a impureza introduz um nível de energia que se situa na parte central do *bandgap* (vide Figura 10), ela é chamada de *dopante profundo* e altera o comportamento do material (SUSSMANN, 2009).

Os elétrons, ao receberem energia externa, tendem a se deslocar da banda de valência para a de condução. Entretanto, o dopante profundo faz com que eles fiquem acomodados no meio do *bandgap*, pois eles encontram um nível estável de energia bem mais baixo que o da banda de condução. Assim, poucos elétrons alcançam a banda de condução, havendo então baixa circulação de corrente elétrica no material, que passa a se comportar como isolante e não mais como semicondutor (SUSSMANN, 2009). Denominam-se *armadilhas* (*traps*, em inglês) os níveis de energia introduzidos no semicondutor extrínseco com dopante profundo,

porque esses níveis de certa forma aprisionam os elétrons no meio do *bandgap*, impedindo-os de se converterem em portadores de carga.

Figura 10 - Bandas de energia em semicondutores com dopante profundo



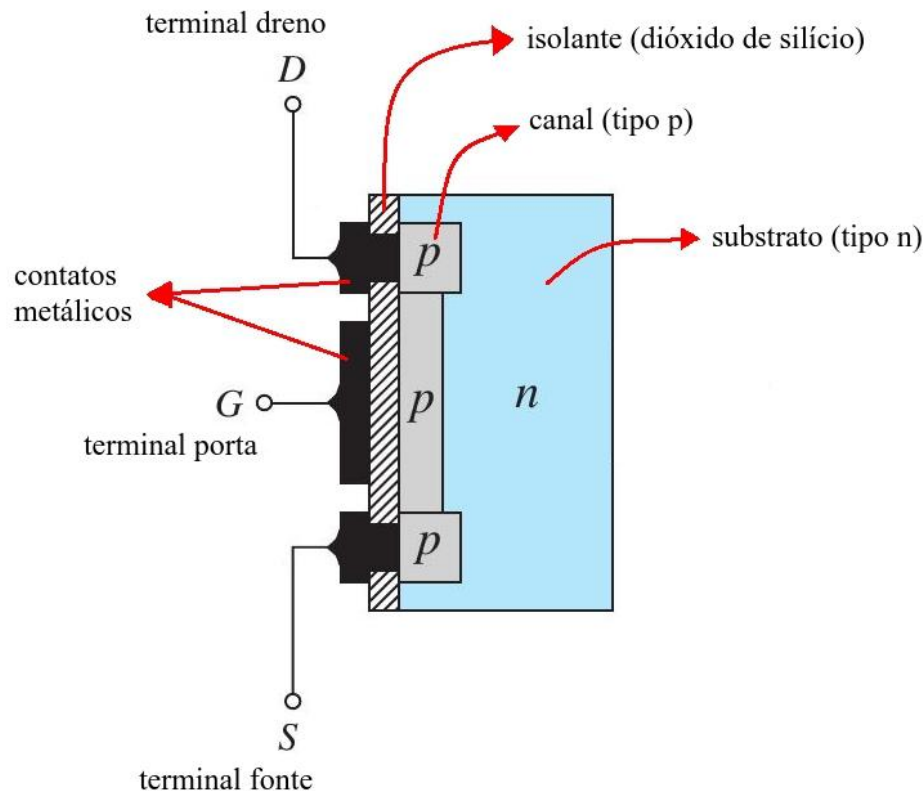
Fonte: autoria própria.

3.2 COMPONENTES SEMICONDUCTORES

O transistor de efeito de campo de metal-óxido-semicondutor (MOSFET, *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) é um componente eletrônico de três terminais no qual a corrente de saída é variável em função da tensão de entrada aplicada ao dispositivo (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013). Pode ser utilizado, entre outros exemplos, em circuitos amplificadores, de chaveamento e circuitos lógicos, tais como memórias e processadores. Existem dois tipos de MOSFET: depleção e intensificação (acumulação). Nesta seção é abordado somente o MOSFET de depleção, porque ele apresenta comportamento semelhante ao transistor de filme fino desenvolvido nesta tese. Sua estrutura básica é composta de várias camadas de semicondutores tipo p e tipo n, na configuração mostrada na Figura 11.

Um substrato espesso de semicondutor tipo n serve como base de construção do MOSFET. Sobre ele é depositada uma camada tipo p, chamada *canal*, cujas extremidades apresentam contatos metálicos e são denominadas terminais de dreno (D, *Drain*) e fonte (S, *Source*). Para controlar a condução do componente, um terceiro terminal metálico, chamado porta (G, *Gate*) é adicionado sobre o canal, porém fica separado deste por uma fina camada de dióxido de silício, que é um material isolante. Assim, não há contato elétrico da porta com o canal (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013).

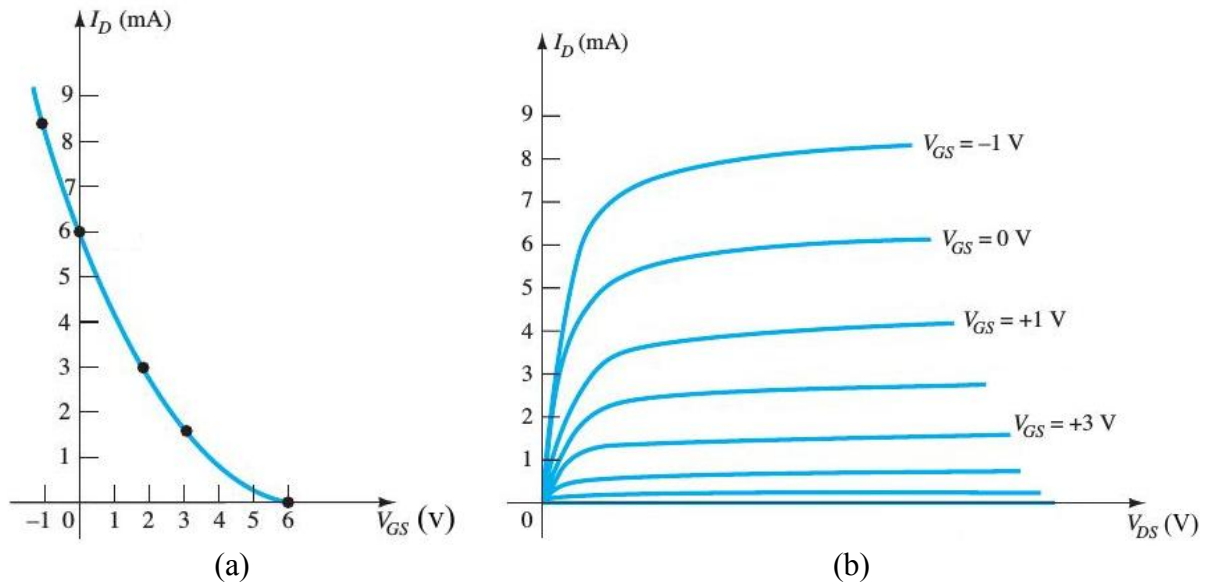
Figura 11 - Construção de um MOSFET de depleção



Fonte: adaptado de Boylestad e Nashelsky (2013).

A corrente que circula entre dreno e fonte no MOSFET (representada por I_D) é controlada pelo valor da tensão de porta aplicada. Quando é aplicada uma tensão negativa de polarização entre *gate* e fonte (V_{GS}), as lacunas presentes no substrato são atraídas para o canal por efeito de campo (SZE; NG, 2007), aumentando a capacidade de condução de corrente entre dreno e fonte. Por outro lado, se uma tensão positiva é aplicada em V_{GS} , as lacunas são repelidas do canal em direção ao substrato, reduzindo a corrente de dreno I_D (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013). Este comportamento é descrito de forma gráfica pelas curvas características do componente da Figura 12: a curva de entrada $I_D \times V_{GS}$, que relaciona a tensão de polarização com a corrente de dreno, e a curva de saída $I_D \times V_{DS}$, que relaciona a tensão entre dreno e fonte com a respectiva corrente de dreno circulante, em função da tensão de polarização. Percebe-se que, quando a tensão V_{GS} é negativa, ocorre um aumento da corrente de dreno I_D ; quando V_{GS} é positiva, acontece uma redução de I_D .

Figura 12 - Exemplo de curvas características de um MOSFET de depleção com canal p:
(a) curva de entrada; (b) curva de saída

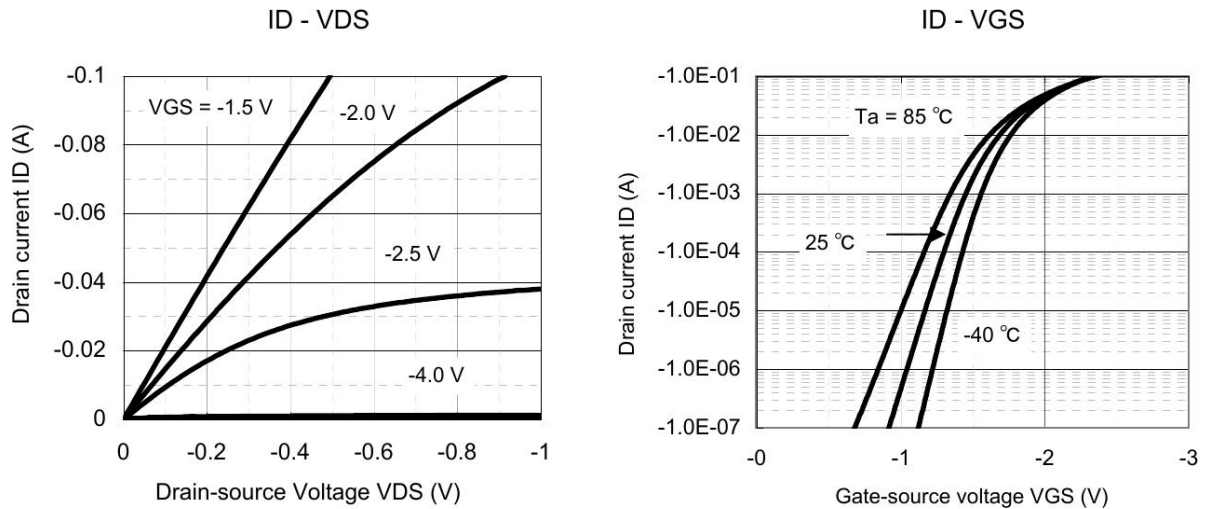


Fonte: adaptado de Boylestad e Nashelsky (2013).

Duas características importantes do MOSFET de depleção são: a existência de um canal normalmente aberto à passagem de corrente de dreno; e as curvas de saída apresentam uma região linear e uma de saturação. Na Figura 12a nota-se que, quando não há tensão de polarização ($V_{GS} = 0$ V), o componente está conduzindo corrente de dreno diferente de zero. Isso significa que o MOSFET de depleção possui um canal normalmente aberto à circulação de corrente, não sendo obrigatória a aplicação de tensão V_{GS} para iniciar seu funcionamento. Basta que haja uma tensão de alimentação V_{DS} fornecida por um circuito externo. Além disso, as curvas de saída da Figura 12b exibem duas regiões de destaque: uma região linear, para baixos valores de V_{DS} , na qual a corrente I_D aumenta linearmente com o aumento da tensão V_{DS} ; e uma região de saturação, para valores mais altos de V_{DS} , em que a corrente I_D fica praticamente constante com a variação de V_{DS} .

A forma como as curvas características do componente são apresentadas pode variar de acordo com o fabricante do MOSFET. A título de exemplo, na Figura 13 são exibidas as curvas características do MOSFET modelo FJ3303010L produzido pela empresa *Nuvoton Technology Corporation Japan* (anteriormente conhecida como Divisão de semicondutores da *Panasonic*).

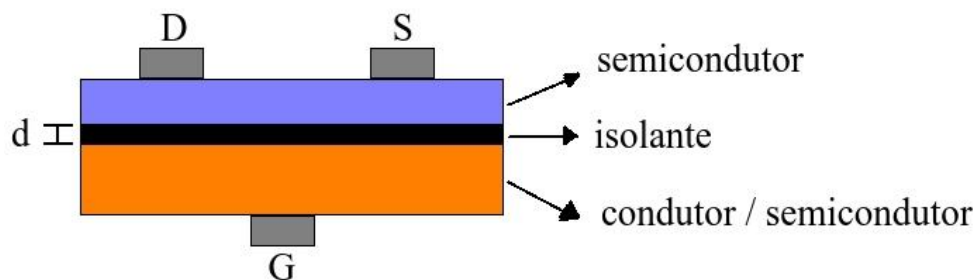
Figura 13 - Curvas características reais do MOSFET FJ3303010L



Fonte: adaptado de Panasonic (2021).

O transistor de filme fino (TFT, *Thin-Film Transistor*) é um tipo de transistor de efeito de campo. Diferencia-se do MOSFET por ter uma construção planar, ou seja, é composto de camadas planas sobrepostas. Sua estrutura básica pode ser vista na Figura 14 e consiste de apenas três camadas: na parte inferior existe um condutor ou semicondutor dopado que age como o terminal de *gate* do componente; no centro há um isolante de espessura d ; e na região superior, uma camada de semicondutor dopado no papel de canal do TFT, na qual se encontram os terminais de dreno e fonte.

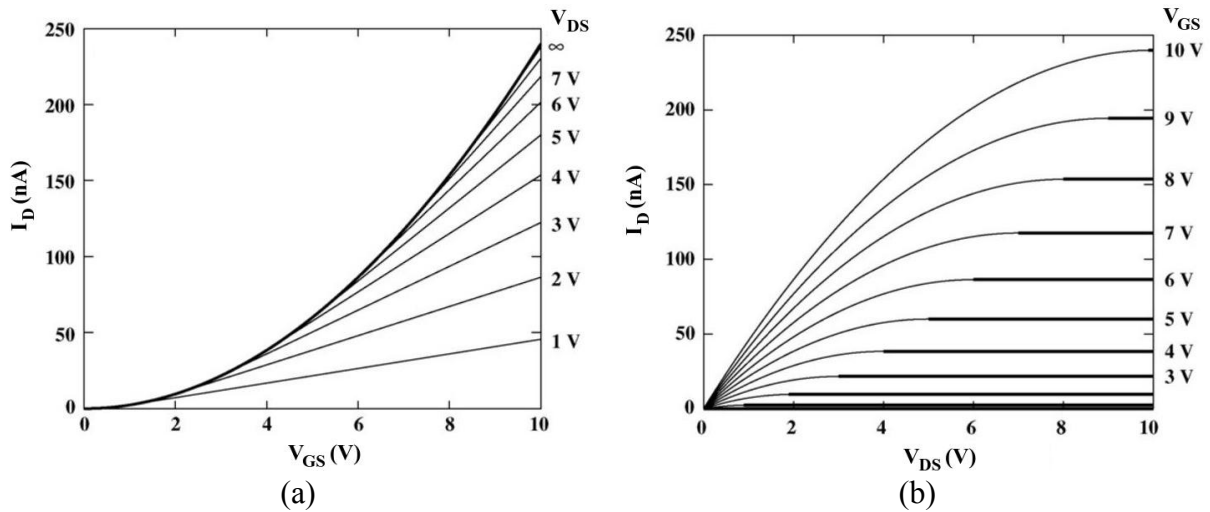
Figura 14 - Construção de um transistor de filme fino



Fonte: autoria própria.

Seu funcionamento se assemelha ao do MOSFET: aplicando uma tensão V_{GS} apropriada, pode-se controlar a corrente I_D circulante pelo canal do transistor, sem contato elétrico com o canal, devido ao efeito de campo entre as camadas. Isso se reflete no formato das curvas características, exibidas na Figura 15. O tipo de semicondutor utilizado nas camadas do TFT determina se a tensão de polarização é positiva ou negativa.

Figura 15 - Exemplo de curvas características de um transistor de filme fino:
(a) curva de entrada; (b) curva de saída



Fonte: adaptado de Stallinga e Gomes (2006a).

O formato da curva de saída do transistor de filme fino é muito semelhante à curva do MOSFET de depleção, possuindo regiões linear e de saturação. Na curva de entrada, porém, nota-se que a relação entre corrente de dreno e tensão V_{GS} é linear para cada valor de tensão V_{DS} aplicado, conforme a Figura 15a. Isso difere da curva de entrada do MOSFET, apresentada na Figura 12a, que mostra uma relação não-linear. Na curva de entrada do TFT, Stallinga e Gomes (2006a) calcularam que, para um caso hipotético com tensão V_{DS} tendendo ao infinito, a relação de entrada tende a ficar não-linear.

3.3 DIAMANTE ARTIFICIAL CVD

O diamante pode ser produzido de forma natural ou artificial. A forma natural ocorre por meio de processos geológicos em altas pressões e temperaturas no interior do planeta. A produção de diamante artificial acontece através de dois processos principais: um é realizado à alta pressão e o outro à baixa pressão. O método de alta pressão e alta temperatura (HPHT, *High Pressure High Temperature*) é o que mais se assemelha ao processo natural de formação de diamantes. O método de deposição química a partir da fase vapor (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) utiliza gases em baixa pressão e aquecidos a altas temperaturas para a formação de um filme de diamante sobre uma superfície. O primeiro diamante sintético foi produzido em 1952 por William G. Eversole, trabalhando na divisão *Linde* da empresa *Union Carbide*, nos Estados Unidos, por meio da técnica CVD aplicada sobre um substrato contendo grãos preexistentes de diamante natural (SPEAR; DISMUKES, 1994).

As propriedades do diamante CVD o tornam um bom material para ser utilizado em semicondutores. A Tabela 1 contém uma comparação das propriedades do diamante CVD com as do silício, que é o material mais utilizado em componentes semicondutores na indústria eletrônica. Pode-se perceber que o diamante CVD monocristalino supera o silício em todas as propriedades descritas.

Tabela 1 - Propriedades do diamante CVD e do silício

Propriedade	Diamante CVD monocristalino	Silício
<i>Bandgap</i> à 300 K (eV)	5,47	1,12
Mobilidade dos elétrons (cm ² /Vs)	4.500	1.400
Mobilidade das lacunas (cm ² /Vs)	3.800	600
Condutividade térmica (W/cm·K)	24	1,5
Velocidade de saturação dos elétrons (10 ⁷ cm/S)	2	0,3
Tensão de ruptura (MV/cm)	10	0,3

Fonte: adaptado de Lu, Lin e Shan (2018).

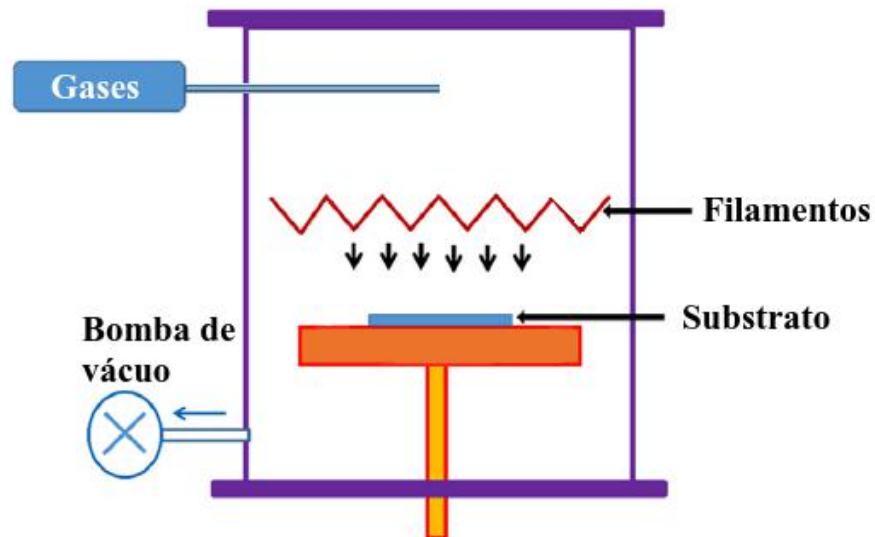
Observa-se que o *bandgap* do diamante CVD é bastante superior ao do silício, o que é benéfico para a estabilidade do semicondutor ao trabalhar em altas temperaturas, segundo Lu, Lin e Shan (2018). Além disso, esses autores mostram que o diamante apresenta mobilidade maior de portadores de carga negativos (elétrons) e positivos (lacunas), sendo bom para construção de dispositivos eletrônicos mais rápidos. Com a evolução no campo da eletrônica, muitos componentes e circuitos ficaram mais velozes, porém precisam dissipar grandes quantidades de calor para operar. Nesse aspecto, o diamante oferece uma excelente alternativa, devido a sua excepcional condutividade térmica. A alta velocidade de saturação pode contribuir para a fabricação de MOSFETs que operam em grandes frequências, por exemplo em circuitos de telecomunicação. Por fim, esses autores afirmam que o diamante é melhor que o silício para ser empregado em componentes eletrônicos que necessitam suportar altas tensões, pois possui tensão de ruptura muito maior.

3.4 DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD POR REATOR DE FILAMENTO QUENTE

A técnica de fabricação de diamante CVD utilizando reator de filamento quente, denominada HFCVD (*Hot-Filament Chemical Vapor Deposition*), baseia-se na deposição de um fino filme de diamante sobre um substrato, que serve como suporte do filme, em um reator operando com altas temperaturas e baixas pressões (PRELAS; POPOVICI; BIGELOW, 1998). O esquema básico de um reator HFCVD pode ser visualizado na Figura 16. Nas

Figuras 17 e 18 pode-se visualizar, respectivamente, o exterior e o interior do reator utilizado para os experimentos, com indicação dos principais elementos do equipamento.

Figura 16 - Esquema simplificado de um reator de filamento quente



Fonte: adaptado de Haque, Pant e Narayan (2018).

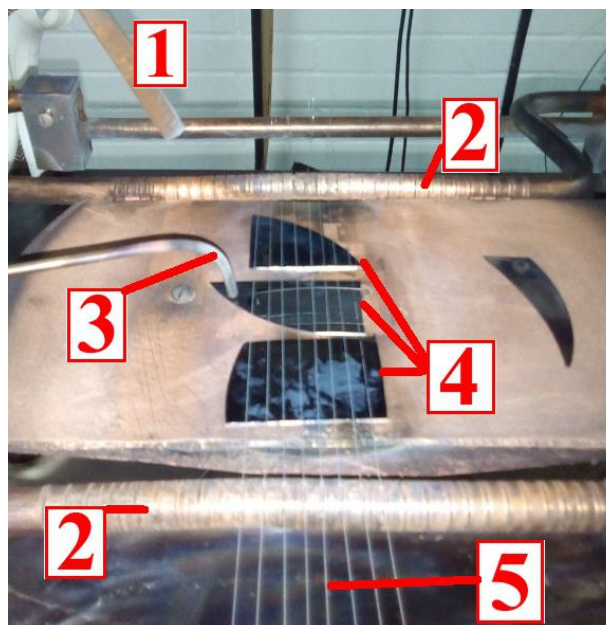
Figura 17 - Exterior do reator de filamento quente utilizado nos experimentos



- 1- Controle dos gases
- 2- Reator
- 3- Controles de operação
- 4- Fonte de energia

Fonte: autoria própria.

Figura 18 - Interior do reator de filamento quente utilizado nos experimentos



- 1- Entrada dos gases
- 2- Eletrodo
- 3- Termopar
- 4- Substrato
- 5- Filamentos

Fonte: autoria própria.

Uma mistura de gases é introduzida na parte superior do reator de filamento quente, sendo geralmente hidrogênio (H_2) e metano (CH_4). Outros compostos que contenham átomos de carbono na sua estrutura podem ser empregados no lugar do metano; por exemplo, álcoois como metanol (CH_3OH) ou etanol (C_2H_5OH) (BARROS et al., 2005). Outros gases podem ser adicionados à mistura básica de hidrogênio e metano, de acordo com as características que se deseja no filme de diamante CVD. O sistema é mantido a baixas pressões por meio de uma bomba de vácuo.

Os gases injetados atingem uma região de alta temperatura próxima aos filamentos, chamada *zona de ativação*, na qual ocorre a dissociação (quebra das ligações) entre os elementos químicos de cada gás. De forma simplificada, há duas reações principais que ocorrem neste sistema. A primeira é a dissociação do gás hidrogênio em hidrogênio atômico (H^+), conforme a equação (1) (BARROS et al., 2005).



O hidrogênio atômico formado é responsável pela decomposição do gás metano e pelo aquecimento do substrato a uma temperatura adequada para a deposição do filme de diamante. Na região próxima ao substrato e longe dos filamentos quentes, ocorre a recomposição do hidrogênio atômico em hidrogênio gasoso, ou seja, a reação inversa da equação (1). Este é um processo altamente exotérmico e que acontece na superfície do substrato, resultando no seu aquecimento e favorecendo a deposição do filme de diamante (BARROS et al., 2005). A faixa de temperatura adequada para crescimento de diamante CVD é de 700 °C a 800 °C.

A segunda reação principal, exibida na equação (2), é a decomposição do gás metano e formação de diversos radicais, sendo o radical metila (CH_3^-) o mais importante para a deposição do filme de diamante CVD. Os demais radicais não contribuem de maneira significativa para o processo; por isso, não estão incluídos na equação (2). O hidrogênio atômico retira um dos átomos de hidrogênio integrantes da molécula de metano (processo de abstração), produzindo radical metila e gás hidrogênio (BARROS et al., 2005).



O radical metila liga-se à superfície do substrato, dando início ao processo de nucleação, que consiste na ligação do CH_3^- aos cristais de diamante presentes no substrato após o polimento da superfície. A ocorrência de sucessivas abstrações do metila retira todos os átomos de hidrogênio do radical, deixando apenas átomos de carbono. O carbono se liga em longas cadeias ao longo da superfície do substrato, produzindo um filme fino contínuo de diamante CVD (BARROS et al., 2005).

Este capítulo apresentou as classificações dos materiais semicondutores, o funcionamento básico de transistores MOSFET e TFT e as propriedades e processo de fabricação do diamante artificial CVD. No próximo capítulo, são explicados os procedimentos utilizados para realizar esta pesquisa.

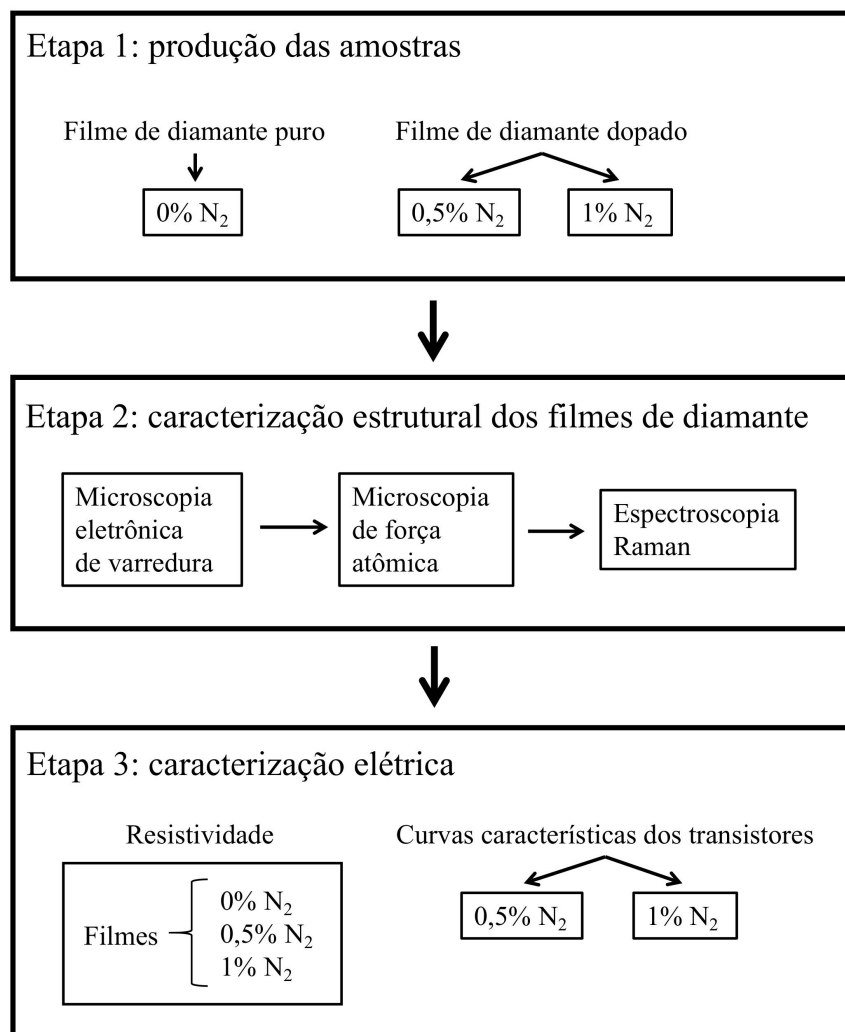
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta, de forma detalhada, os procedimentos empregados para realização dos experimentos e análises do trabalho. São explicados os processos de produção das amostras de filme de diamante CVD dopado com nitrogênio, os métodos usados para análise da estrutura e composição dos filmes obtidos e como foi realizada a caracterização elétrica dos filmes e transistores de filme fino fabricados.

4.1 VISÃO GERAL

O delineamento geral deste estudo está ilustrado na Figura 19. Ele consiste de três etapas principais, cujos detalhes estão descritos na seção 4.2.

Figura 19 - Fluxograma do trabalho



Fonte: autoria própria.

Na etapa 1, foi realizada a produção das amostras. Foi feita a deposição de filmes de diamante CVD sobre substratos de silício, utilizando diferentes percentuais de nitrogênio: 0% para filme puro de diamante; 0,5% e 1% para filmes dopados.

Na etapa 2, as amostras foram submetidas à caracterização estrutural. Primeiro, a uniformidade de crescimento dos filmes foi analisada com microscopia eletrônica de varredura. Depois as características do relevo da superfície foram estudadas com auxílio de microscopia de força atômica. Por fim, a composição dos filmes foi investigada por meio de espectroscopia Raman.

Na etapa 3, as amostras passaram pela caracterização elétrica. Neste estágio, foram coletados dados sobre a resistividade dos filmes de diamante CVD em função dos diferentes teores de nitrogênio utilizados para produção dos filmes usando o método de quatro pontos. Para descrever o funcionamento dos transistores de filme fino, foram levantadas as curvas características de entrada e saída do componente para os teores de nitrogênio de 0,5% e 1%. Isto foi feito usando um circuito tradicional para levantamento de curvas de transistores, descrito na seção 4.2.4.

4.2 PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS

4.2.1 Produção das amostras

Os filmes de diamante CVD foram produzidos por meio de um reator de filamento quente, com substratos de silício HPHT industrializados. Estes substratos são pastilhas (*wafers*, em inglês) de silício semiconductor tipo p, dopado com boro, possuindo orientações cristalinas (100) e (111). Eles apresentam espessura de 0,5 mm.

O reator de filamento quente foi ajustado para trabalhar com pressão de 20 torr e fluxo total de gases de 200 sccm (*Standard Cubic Centimeter per Minute*, centímetro cúbico por minuto), com teor fixo de metano de 1,5% em volume. O teor de nitrogênio foi variado para cada tipo de filme produzido: 0% para filme puro de diamante CVD; 0,5% e 1% para filmes de diamante dopados, que representam camadas semicondutoras tipo n. O teor de gás hidrogênio variou conforme o balanço em volume.

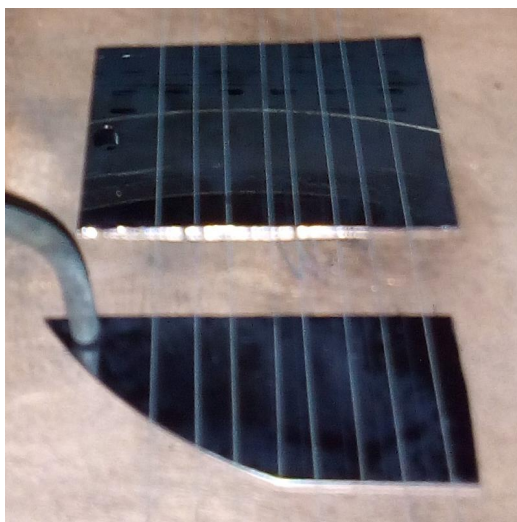
O reator empregou filamentos de tungstênio que aqueceram o substrato a uma temperatura entre 730 °C e 800 °C, medida com um termopar, por um tempo entre quatro e cinco horas de reação. O tempo de reação e a temperatura do substrato variaram em função

das condições físicas e estabilidade química dos filamentos, que mudam de acordo com o tempo de utilização.

As pastilhas de silício foram polidas antes do crescimento do filme no reator, para facilitar o processo de nucleação. O polimento consistiu de um processo manual de abrasão com tecido e pasta para polimento diamantada (EJALONIBU; SARTY; BRADLEY, 2020), contendo grãos de um quarto de micrômetro de tamanho. Em seguida as pastilhas passaram por limpeza ultrassônica para remoção do excesso de pasta na superfície. A limpeza foi realizada com um limpador ultrassônico da marca Instrutherm, modelo LU-200, durante 3 minutos em uma mistura em partes iguais de água destilada e álcool etílico 96° INPM.

Após o crescimento no reator, forma-se um filme de diamante CVD de cor cinza sobre a pastilha de silício, conforme ilustrado na Figura 20. Na Figura 20a, há duas pastilhas de silício polidas com pasta de diamante, prontas para o processo de crescimento de filme no reator. Na Figura 20b são exibidas as mesmas pastilhas após o término do crescimento, cobertas com o filme cinza de diamante CVD. No experimento do qual foram extraídas as imagens da Figura 20, houve a formação de duas linhas verticais de fuligem sobre o platô que sustenta as pastilhas; a fuligem não prejudicou a qualidade dos filmes obtidos.

Figura 20 - Crescimento do filme de diamante CVD sobre uma pastilha de silício: (a) antes; (b) depois



(a)



(b)

Fonte: autoria própria.

4.2.2 Análise estrutural dos filmes de diamante CVD

As características da estrutura dos filmes de diamante CVD foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) e espectroscopia Raman.

A microscopia eletrônica foi utilizada para detectar visualmente se ocorreram falhas de crescimento nos filmes e o formato dos grãos na superfície. A análise foi feita em um microscópio da marca Zeiss, modelo EVO LS-15, com tensão de aceleração de 20 kV, distância de trabalho de 8,5 mm, corrente de feixe de 20 pA e diâmetro de abertura de 30 μm . Ampliações de mil, cinco mil e dez mil vezes foram utilizadas.

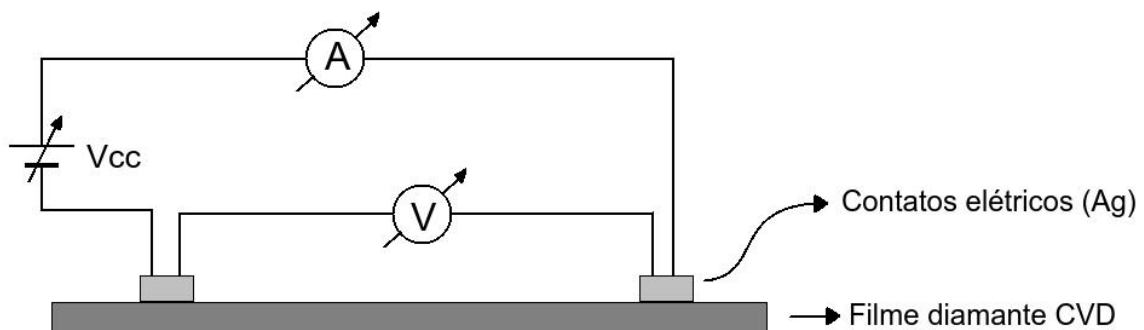
A topografia dos filmes produzidos foi analisada com microscopia de força atômica. O equipamento usado foi um NTEGRA, modelo Aura, operando com taxa de escaneamento de 0,5 Hz, pressão da câmara de 10^{-8} Pa e ponteiros de silício no modo de contato dinâmico.

Para verificar a composição dos filmes de diamante CVD foi empregada a espectroscopia Raman. O equipamento (marca Bruker-Senterra, modelo Infinity 1) utilizou laser de hélio-neônio com comprimento de onda de 785 nm e 50 mW de potência.

4.2.3 Caracterização elétrica dos filmes de diamante CVD

A caracterização elétrica foi feita através do levantamento das curvas de corrente *versus* tensão (I-V) dos filmes obtidos por meio do método de quatro pontos (SCHRODER, 2006), de acordo com o esquema da Figura 21.

Figura 21 - Esquema de obtenção da curva I-V dos filmes de diamante CVD



Fonte: autoria própria.

A fonte de tensão V_{CC} utilizada é uma fonte de tensão contínua variável de 0 a 24 V e capacidade para fornecer até 30 A. As medições de tensão e corrente foram feitas com

multímetros independentes, de mesma marca (Instrutherm) e modelo (MD-320). O amperímetro tem sensibilidade de medir correntes acima de 10 nA, com resolução de 0,1 μ A e precisão de $\pm 0,5\%$; o voltímetro tem sensibilidade de 1 mV com resolução de 10 μ V e precisão de $\pm 0,05\%$. Na Figura 22 é exibido o modelo de multímetro utilizado nas medições.

Figura 22 - Multímetro Instrutherm MD-320



Fonte: Instrutherm (2021).

Em função da rugosidade da superfície do filme de diamante CVD, tinta condutiva contendo prata foi depositada na superfície para a criação de pontos de contato elétrico.

A partir das curvas I-V, pode-se extrair uma equação que represente a relação entre essas grandezas e calcular a resistividade dos filmes utilizando as equações (3) e (4) (SCHRODER, 2006).

$$R = \frac{dV}{dI} \quad (3)$$

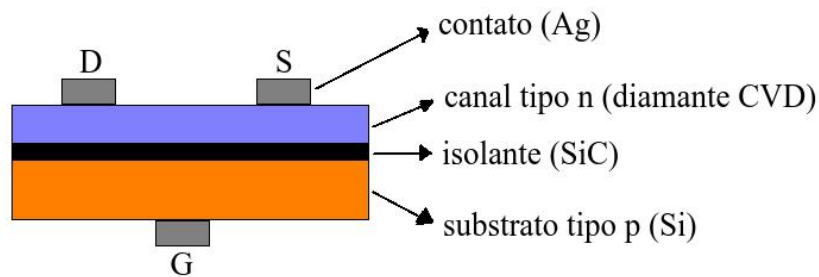
$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (4)$$

sendo V a tensão (em V), I a corrente (em A) e R a resistência elétrica (em Ω) na equação (3). A resistência é usada para calcular a resistividade ρ (em $\Omega \cdot \text{m}$), que depende da área de seção reta S (em m^2) e do comprimento l (em m) do filme. A área S é definida como produto da largura pela espessura (altura) do filme, ambos em m.

4.2.4 Caracterização elétrica do transistor de filme fino com diamante dopado com nitrogênio

A estrutura do TFT (Figura 23) consiste de uma camada de diamante CVD dopado com diferentes teores de nitrogênio depositada sobre um substrato de silício (Si) semiconductor tipo p. O filme age como um semiconductor tipo n; ele é separado do substrato por uma fina camada de carbeto de silício (SiC) sem dopagem, que funciona como isolante elétrico. Os contatos de prata (Ag) sobre o filme de diamante CVD funcionam como os terminais de dreno e fonte do transistor. O contato no substrato age como terminal de porta do componente.

Figura 23 - Estrutura do transistor de filme fino com diamante CVD



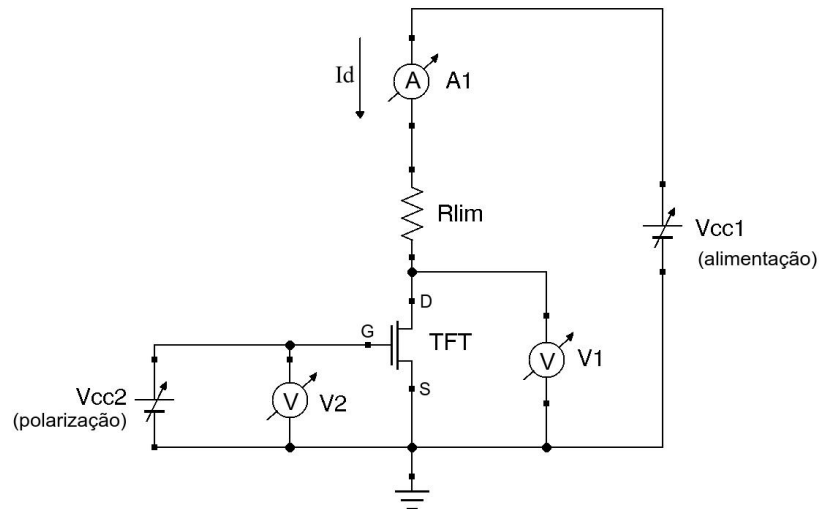
Fonte: autoria própria.

Para obtenção das curvas características de saída $I_D \times V_{DS}$ e de entrada $I_D \times V_{GS}$ do TFT, utilizou-se o circuito mostrado na Figura 24. Este é um circuito básico para extração das curvas características de transistores (SCHRODER, 2006), empregado por diversos equipamentos especializados de análise de semicondutores. A fonte de tensão variável V_{CC1} fornece a tensão de alimentação para o TFT. Ela é ajustável de 0 a 24 V e pode fornecer até 30 A na saída. Uma resistência fixa R_{LIM} foi inserida entre V_{CC1} e o terminal de dreno do componente como medida de segurança: caso ocorresse um curto-circuito no transistor, a resistência R_{LIM} limitaria a corrente circulante pela fonte, evitando danos ao equipamento. O amperímetro A_I mede a corrente de dreno I_D e o voltímetro V_1 mede a tensão entre dreno e fonte V_{DS} . A fonte de tensão variável V_{CC2} aplica uma tensão de polarização entre porta e fonte V_{GS} , que é medida pelo voltímetro V_2 . A fonte V_{CC2} pode fornecer tensão entre 0 e 24 V e corrente de saída de até 20 A. As medições de tensão e corrente foram feitas com multímetros Instrutherm MD-320.

As curvas I-V foram obtidas em temperatura ambiente (300 K), com umidade relativa do ar entre 40% e 50% e sem incidência de luz sobre as amostras, para evitar que a

iluminação alterasse a quantidade de portadores de carga nas camadas semicondutoras via efeito fotoelétrico (SWART, 2008; REZENDE, 2015).

Figura 24 - Circuito de obtenção das curvas características do transistor de filme fino



Fonte: autoria própria.

Este capítulo apresentou os procedimentos detalhados para realização dos experimentos de crescimento de filmes de diamante CVD dopados com nitrogênio e as técnicas empregadas para analisá-los do ponto de vista estrutural e elétrico. No próximo capítulo, são discutidas as interpretações dos resultados obtidos nos experimentos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta as interpretações dos resultados obtidos com a aplicação dos procedimentos descritos no capítulo 4. Discute-se sobre a influência da orientação cristalina dos substratos de silício no crescimento de filmes de diamante e a influência da rugosidade dos filmes na resistência de contato do transistor de filme fino. O efeito da adição de nitrogênio na estrutura cristalina do diamante CVD e na resistividade elétrica do material é explicado do ponto de vista de material e elétrico. Por fim, o comportamento dos transistores de filme fino é analisado para os diferentes teores de nitrogênio empregados no crescimento do diamante.

5.1 AMOSTRAS PRODUZIDAS

No total, foram produzidas 97 amostras de filmes de diamante CVD crescidos sobre substrato de silício. O processo de crescimento em reator de filamento quente apresenta variações e instabilidades que influenciam na qualidade dos filmes. Por exemplo, variações de temperatura de reação provocadas por rompimento de um ou mais filamentos de tungstênio resultaram em filmes de diamante com regiões de falha, sem filme, ou com variação na espessura do filme. Esta é uma ocorrência relativamente comum neste tipo de reator.

As amostras com algum tipo de falha de grande extensão superficial não foram utilizadas para realizar as caracterizações elétricas, pois é necessário que os filmes de diamante CVD sejam o mais uniformes possível para que a resistividade e as curvas características forneçam dados mais confiáveis. Dessa forma, foram selecionadas cinco amostras com teor de 0,5% de nitrogênio e quatro amostras com 1% para realizar a caracterização elétrica das seções 5.3 e 5.4.

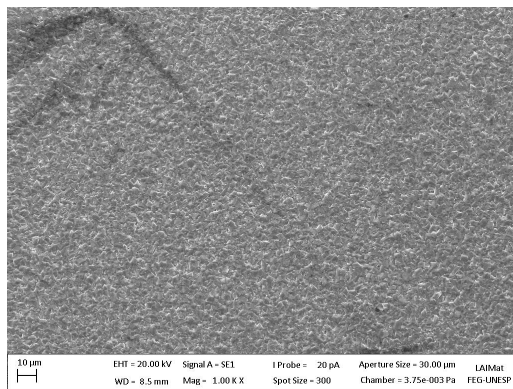
Amostras sem falhas ou com falhas de crescimento apenas nas bordas do filme foram usadas para efetuar a caracterização estrutural da seção 5.2, pois as pastilhas foram cortadas em seções pequenas e apenas a parte central foi empregada nas análises. Foram utilizadas seis amostras na microscopia eletrônica de varredura e seis amostras (três com 0,5% de N₂ e três com 1% de N₂) na microscopia de força atômica. Para a espectroscopia Raman, foi usada uma amostra com 0,5% de N₂ e uma com 1% de N₂, já que a composição dos filmes muda apenas em função dos parâmetros do processo de crescimento no reator HFCVD.

5.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS FILMES DE DIAMANTE CVD

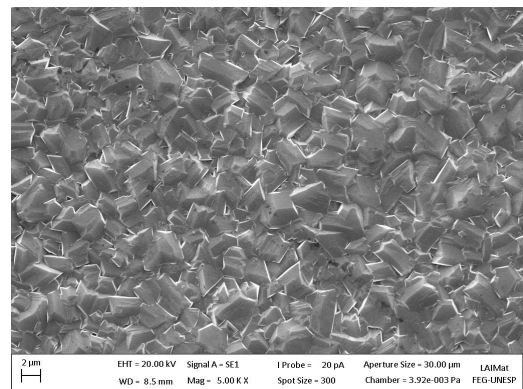
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite avaliar que os filmes de diamante CVD cresceram de maneira uniforme em todas as amostras utilizadas neste trabalho, independentemente da orientação cristalina do substrato. A Figura 25 exibe as fotografias do SEM de um dos filmes depositados sobre substrato de silício com orientação cristalina (100), em diferentes níveis de ampliação. Nota-se que a deposição foi uniforme na área analisada pela imagem, sem a ocorrência de regiões não cobertas com cristais de diamante ou presença de aglomerados de impurezas. Na ampliação máxima, percebe-se que camada é composta de diversos cristais individuais, o que caracteriza um filme policristalino.

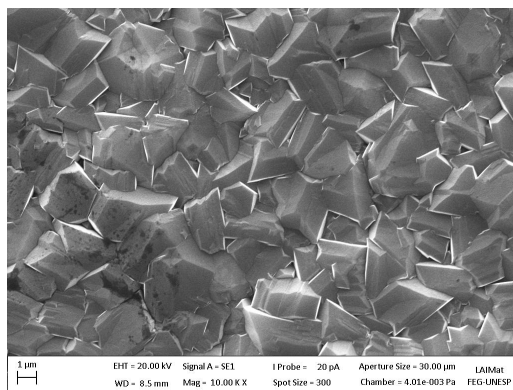
Figura 25 - Imagens de microscopia SEM de amostra depositada sobre substrato (100), em diferentes ampliações: (a) mil vezes; (b) cinco mil vezes; (c) dez mil vezes



(a)



(b)

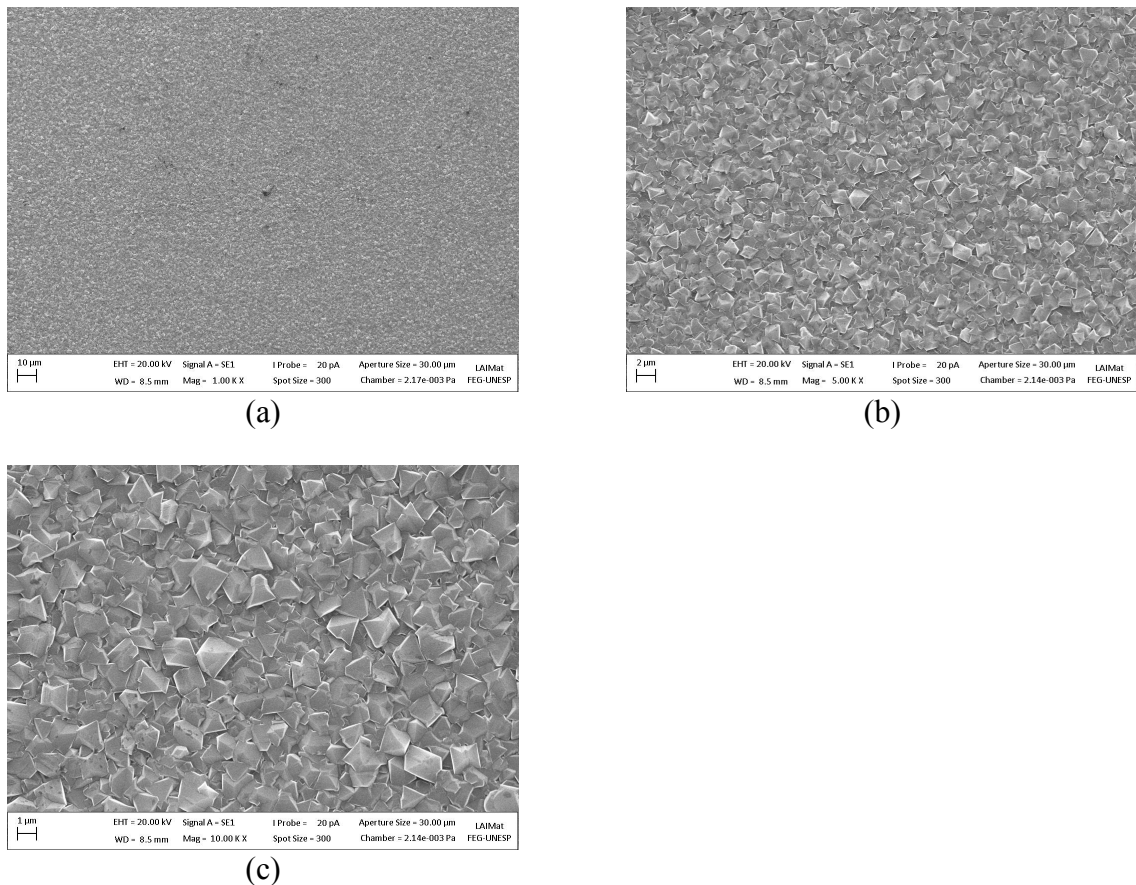


(c)

Fonte: autoria própria.

As amostras depositadas sobre substrato com orientação (111), ilustradas na Figura 26, apresentam características semelhantes àsquelas de orientação (100), com crescimento uniforme do filme sobre toda a superfície do substrato, sem falhas. Assim, a utilização de substratos com diferentes orientações cristalinas não teve impacto significativo sobre a qualidade dos filmes de diamante CVD obtidos.

Figura 26 - Imagens de microscopia SEM de amostra depositada sobre substrato (111), em diferentes ampliações: (a) mil vezes; (b) cinco mil vezes; (c) dez mil vezes



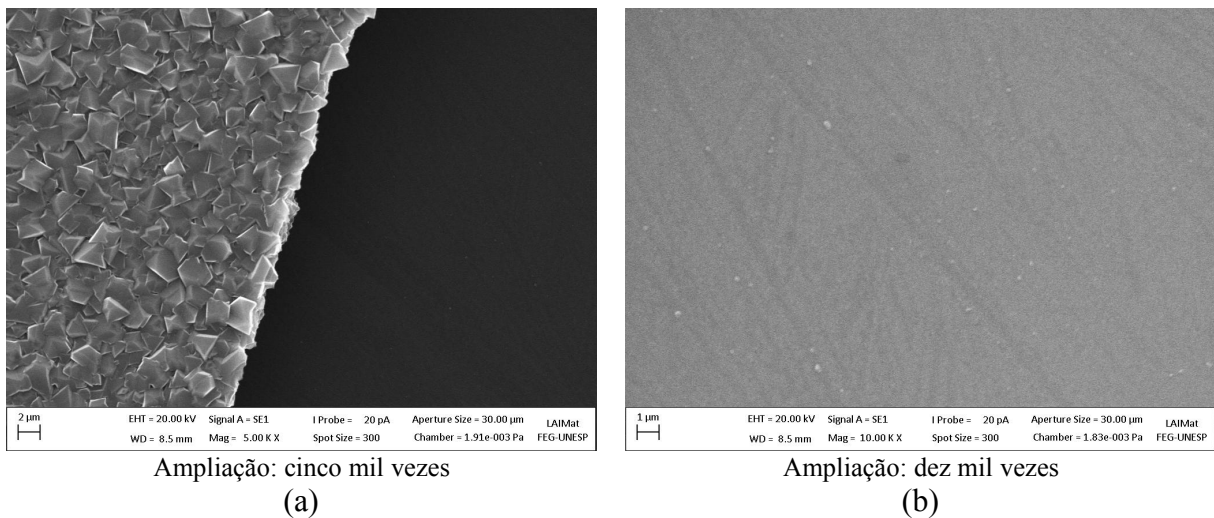
Fonte: autoria própria.

As características de uniformidade apresentadas nas Figuras 25 e 26 estendem-se a todos os filmes depositados sobre silício empregados neste trabalho.

O polimento dos substratos com pasta de diamante facilitou significativamente o processo de crescimento dos filmes de diamante CVD, fornecendo pontos de nucleação para os cristais, como pode ser visualizado na Figura 27. A região à esquerda da Figura 27a apresenta a camada uniforme de cristais de diamante; na região à direita, de tom mais escuro, vê-se apenas o substrato, sem a formação de filme. Assim, constata-se que o que se vê nas Figuras 25 e 26 são filmes de diamante CVD e não apenas substratos sem filme. Ao focar com

o microscópio eletrônico a região do substrato sem filme (Figura 27b), nota-se a presença de linhas tênues na superfície e alguns pontos nessas linhas; elas representam falhas de abrasão, resultado do processo de polimento. Essas falhas criam locais a partir dos quais os primeiros cristais de diamante começam a crescer, iniciando a deposição do filme.

Figura 27 - Efeito do polimento sobre o filme de diamante CVD: (a) região de fronteira do filme de diamante CVD; (b) substrato de silício após o polimento, sem crescimento de filme

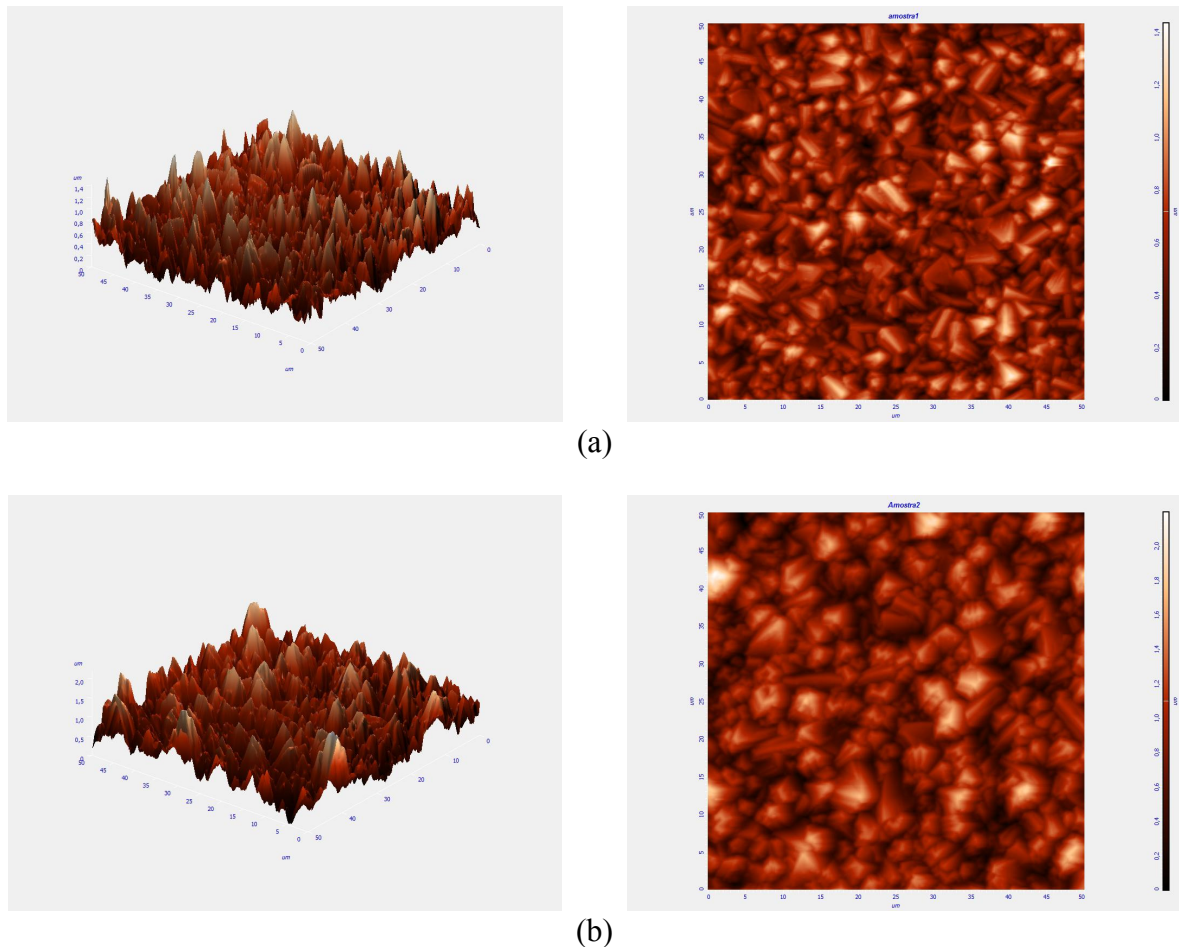


Fonte: autoria própria.

5.2.2 Microscopia de força atômica

A microscopia AFM revela que o nitrogênio não provocou alterações significativas na superfície dos filmes. As imagens da Figura 28 retratam a topografia de superfície de filmes de diamante com diferentes teores de nitrogênio. Percebe-se, na Figura 28, que em geral a superfície dos filmes de diamante CVD é rugosa, com grande quantidade de picos e vales com distribuição aleatória. Além disso, nota-se que com 0,5% de nitrogênio há uma maior quantidade de picos na superfície. À medida que o teor de nitrogênio aumenta, a quantidade e altura dos picos é reduzida, ocorrendo maior formação de aglomerados de grãos de tamanho pequeno. Isso acontece devido à nucleação secundária durante a deposição do filme (CICALA et al., 2017).

Figura 28 - Imagens de microscopia AFM de filmes de diamante CVD com teor de nitrogênio de: (a) 0,5%; (b) 1,0%



Fonte: autoria própria.

A Tabela 2 contém informações sobre a alteração das características de superfície dos filmes. Percebe-se que um aumento da quantidade de nitrogênio resulta em um filme com maior rugosidade; no entanto, a maior parte do relevo da superfície situa-se abaixo da linha média do perfil do filme, indicado pelo coeficiente de assimetria abaixo de 0,5. A presença de aglomerados pequenos causa um maior destaque dos picos altos na superfície do filme com 1% de nitrogênio. Isso é apontado pelo aumento do coeficiente de curtose, que mede a presença de estruturas pontiagudas no material. O pequeno aumento da assimetria no filme com 1% de nitrogênio aponta para uma menor presença de vales na superfície, o que reforça a informação apresentada pela curtose.

A topografia rugosa dos filmes dificulta o contato elétrico eficiente entre o filme e terminais externos. O uso de material líquido para os contatos é preferível, pois o líquido tem área de contato maior nessa situação do que um material sólido, como um contato de cobre rígido, por exemplo. Assim, a opção escolhida para este trabalho foi criar contatos elétricos

feitos de líquido contendo prata; dessa forma, aumenta-se a área de contato efetivo entre o filme e o circuito externo. Logo, a resistência de contato é reduzida e não interfere nas caracterizações elétricas dos filmes.

Tabela 2 - Parâmetros de superfície dos filmes de diamante CVD dopado com nitrogênio

Teor de nitrogênio (%)	Rugosidade média (nm)	Assimetria	Curtose
0,5	156,41	0,452	0,220
1,0	234,48	0,472	0,319

Fonte: autoria própria.

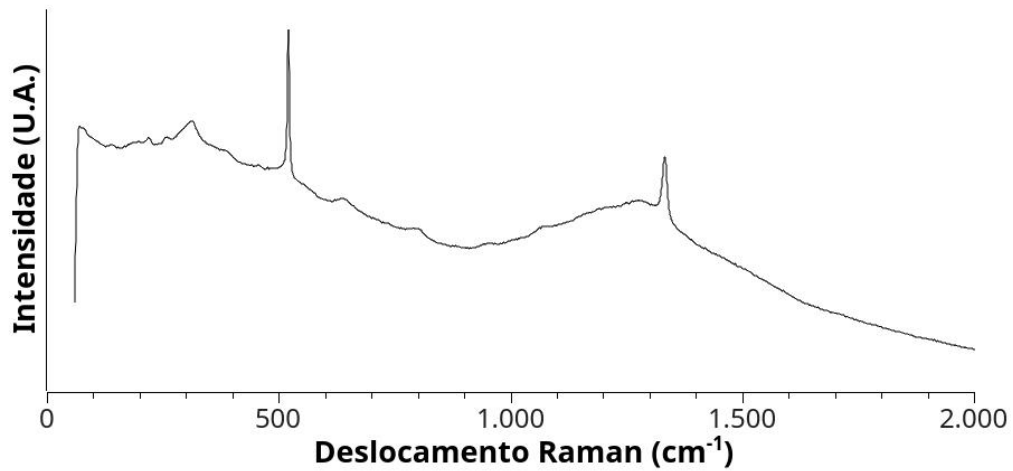
5.2.3 Espectroscopia Raman

Os resultados da espectroscopia Raman indicam que houve a formação de diamante cristalino e que o nitrogênio está na forma intersticial na estrutura do filme. Os gráficos Raman podem ser vistos na Figura 29. Os valores de largura à meia altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) para o pico dos gráficos com deslocamento Raman em 1333 cm^{-1} estão listados na Tabela 3.

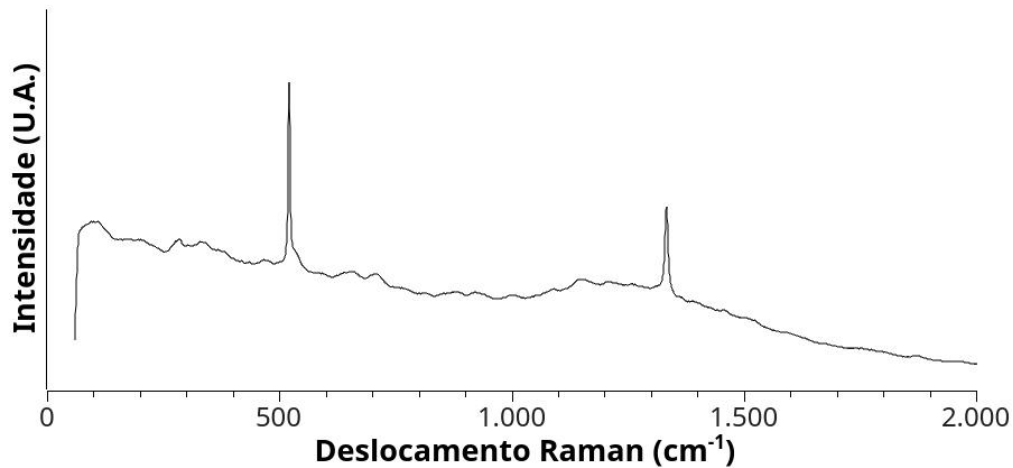
Analisando as informações da Figura 29 e Tabela 3, conclui-se que a variação dos valores médios e desvios-padrão de FWHM é pequena entre as amostras, o que indica que a dopagem com nitrogênio tem pouca influência sobre a qualidade dos filmes de diamante CVD (WANG et al., 2018). Porém, esta influência não é nula; existe uma pequena melhora na qualidade dos filmes para concentrações mais altas de nitrogênio (WANG et al., 2018), fato apontado pela redução dos valores de FWHM com o aumento do teor de nitrogênio utilizado.

A incorporação de silício, mostrada pela presença constante dos picos com deslocamento Raman em 521 cm^{-1} na Figura 29, causa tensão na estrutura do filme e o surgimento de defeitos estruturais (CICALA et al., 2017). O pico Raman em 1333 cm^{-1} representa o diamante cristalino (FICEK et al., 2016). A ausência de outros picos nos gráficos Raman, além dos localizados em 521 cm^{-1} e 1333 cm^{-1} , indica que só houve a formação de diamante cristalino nos filmes, independentemente do teor de nitrogênio utilizado. Não houve a formação de fases gráficas, representadas por picos em 1350 cm^{-1} , 1555 cm^{-1} (HAASE; PETERS; ROSIWAL, 2016; CHERF et al., 2017) e 1580 cm^{-1} (WANG et al., 2018). Também não houve o desenvolvimento de estruturas de trans-poliacetileno, que exibiriam picos em $1140\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ e $1450\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ (HAASE; PETERS; ROSIWAL, 2016).

Figura 29 - Gráficos de espectroscopia Raman de filmes de diamante CVD com teor de nitrogênio de: (a) 0,5%; (b) 1,0%



(a)



(b)

Fonte: autoria própria.
Nota: U.A. = Unidade Arbitrária.

Tabela 3 - Valor médio de largura à meia altura para diferentes teores de nitrogênio nos filmes de diamante CVD

Teor de nitrogênio (%)	Valor médio de FWHM (cm ⁻¹)	Desvio-padrão do FWHM (cm ⁻¹)
0,5	8,50	0,68
1,0	7,33	0,76

Fonte: autoria própria.

Outros pesquisadores chegaram a resultados semelhantes. Okumura, Kanayama e Nishiguchi (2017) fabricaram semicondutores tipo n com diamante CVD por processo de chama de acetileno, utilizando nitrogênio com teor entre 0% e 5%. Embora o processo seja diferente do empregado nesta tese, os resultados desses autores exibiram picos de

deslocamento Raman apenas em 1333 cm^{-1} dentro da faixa entre 1200 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , para as amostras com níveis de nitrogênio de 0,5% e 1%. Este comportamento mostra que houve apenas a formação de filmes de diamante CVD puro.

Porém, quando a concentração de nitrogênio é superior a 0,04% em volume, ocorre seu acúmulo em aglomerados intersticiais (SINGH; CATLEDGE, 2013), o que é apontado pela ausência de um pico em 1190 cm^{-1} na espectroscopia Raman. Este pico é relativo às ligações carbono-nitrogênio no filme (CHERF et al., 2017), que são características de nitrogênio substitucional (vide Figura 7 na seção 3.1). Elementos incorporados de forma substitucional são responsáveis pela geração de portadores de carga elétrica, decorrentes da dopagem do material intrínseco.

Por consequência, pode-se concluir que nas amostras analisadas ocorreu a formação de nitrogênio intersticial. Isso levou a um aumento do estresse no filme de diamante CVD, causando deformações na estrutura cristalina regular, de forma que são gerados poucos portadores de carga. O resultado esperado é um aumento da resistividade elétrica do filme de diamante CVD com nitrogênio em relação ao filme puro. Ou seja, o filme com nitrogênio incorporado deve comportar-se como isolante elétrico.

5.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS FILMES DE DIAMANTE CVD

A partir das curvas I-V dos filmes, pôde-se calcular a resistência e condutância elétricas da camada de diamante (vide Tabela 4) para cada valor de dopagem com nitrogênio, usando-se as equações da seção 4.2.3. Os filmes de diamante têm, em média, uma área com 2 cm de largura por 3 cm de comprimento. A área não é perfeitamente retangular, pois varia de acordo com o formato do substrato de silício utilizado, que é irregular devido ao processo de corte do *wafer*. A espessura dos filmes é de cerca de $5\text{ }\mu\text{m}$, em função da velocidade média de crescimento ($1\text{ }\mu\text{m/h}$), tempo e temperatura de reação.

Tabela 4 - Resistência e condutância elétrica dos filmes de diamante CVD

Teor de nitrogênio (%)	Resistência elétrica (M Ω)	Condutância elétrica (μS)
0,0	$1,87 \pm 0,17$	$0,53 \pm 0,0515$
0,5	$7,97 \pm 0,51$	$0,13 \pm 0,0077$
1,0	$31,35 \pm 1,99$	$0,03 \pm 0,0021$

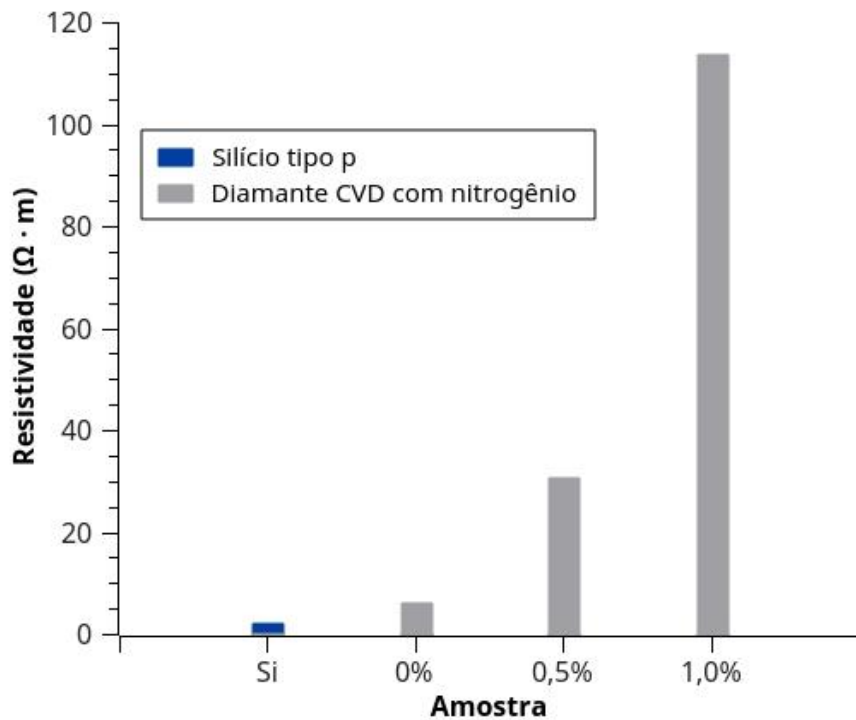
Fonte: autoria própria.

A condutância elétrica é um parâmetro que indica a capacidade de um material conduzir eletricidade. Conforme apresentado na Tabela 4, seu valor é o inverso da resistência elétrica. Nota-se que quanto maior o teor de nitrogênio utilizado, menor a capacidade de condução dos filmes de diamante, ou seja, menor a condutância elétrica.

Com os parâmetros físicos e de resistência obtidos, obtém-se os valores de resistividade elétrica dos filmes exibidos na Figura 30. Nessa figura, a resistividade do substrato de silício é exibida para efeito de comparação com o diamante CVD. É possível ver que a resistividade do filme de diamante CVD puro, sem nitrogênio, é cerca de quatro vezes maior que a do substrato de silício tipo p (dopado com boro), que é um semicondutor. Isso significa que o filme de diamante apresenta características semelhantes a um material isolante elétrico. Além disso, a resistividade dos filmes expressa uma relação aproximadamente quadrática com o teor de nitrogênio: se o percentual de nitrogênio dobra, a resistividade aumenta cerca de quatro vezes. Estes resultados são coerentes com os resultados apresentados na seção 5.2.3.

Portanto, conclui-se que quanto maior a quantidade de nitrogênio usada no crescimento dos filmes, menos condutivos eles ficam. O nitrogênio, quando usado como dopante de diamante CVD, se caracteriza como dopante profundo, com nível de energia 1,7 eV abaixo da banda de condução do diamante (LU et al., 2010; KO et al., 2013). Como seu nível de energia fica próximo à parte central do *bandgap* do diamante, são criadas armadilhas (*traps*) que prendem os elétrons que iriam da banda de valência para a de condução nesse nível intermediário de energia, dificultando a geração de portadores de carga no material semicondutor tipo n. Com poucos portadores de carga na banda de condução, ocorre uma menor circulação de corrente elétrica no material, justificando o comportamento de isolante nas amostras com nitrogênio.

Figura 30 - Resistividade elétrica dos filmes de diamante CVD



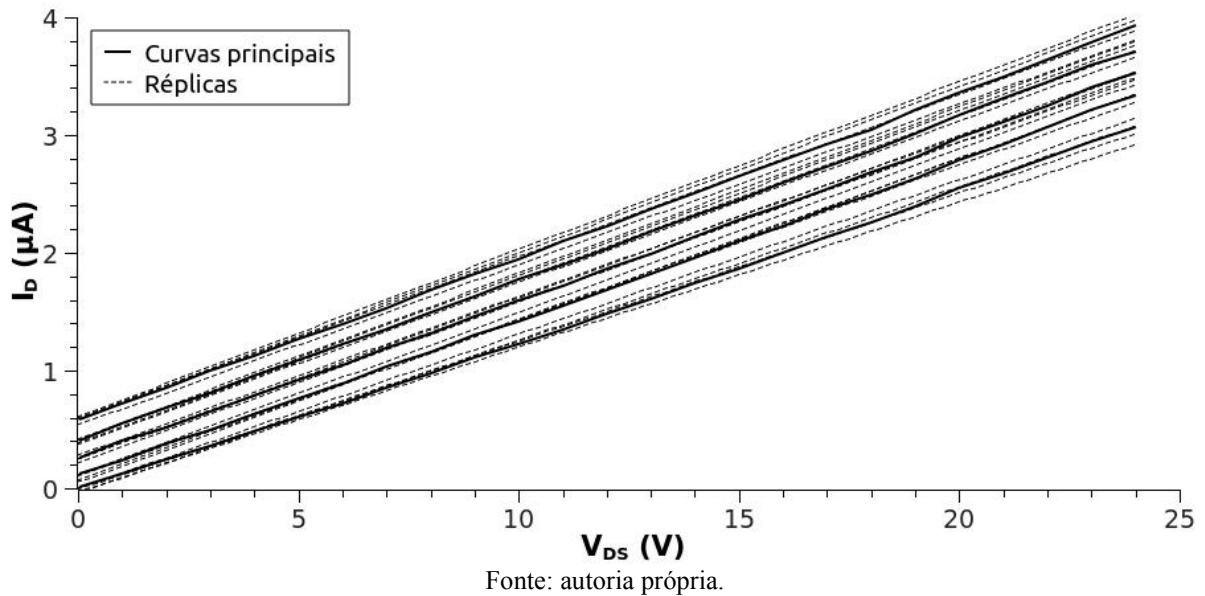
Fonte: autoria própria.

5.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE TRANSISTORES DE FILME FINO COM DIAMANTE CVD

5.4.1 Usando filme de diamante CVD com 0,5% de nitrogênio

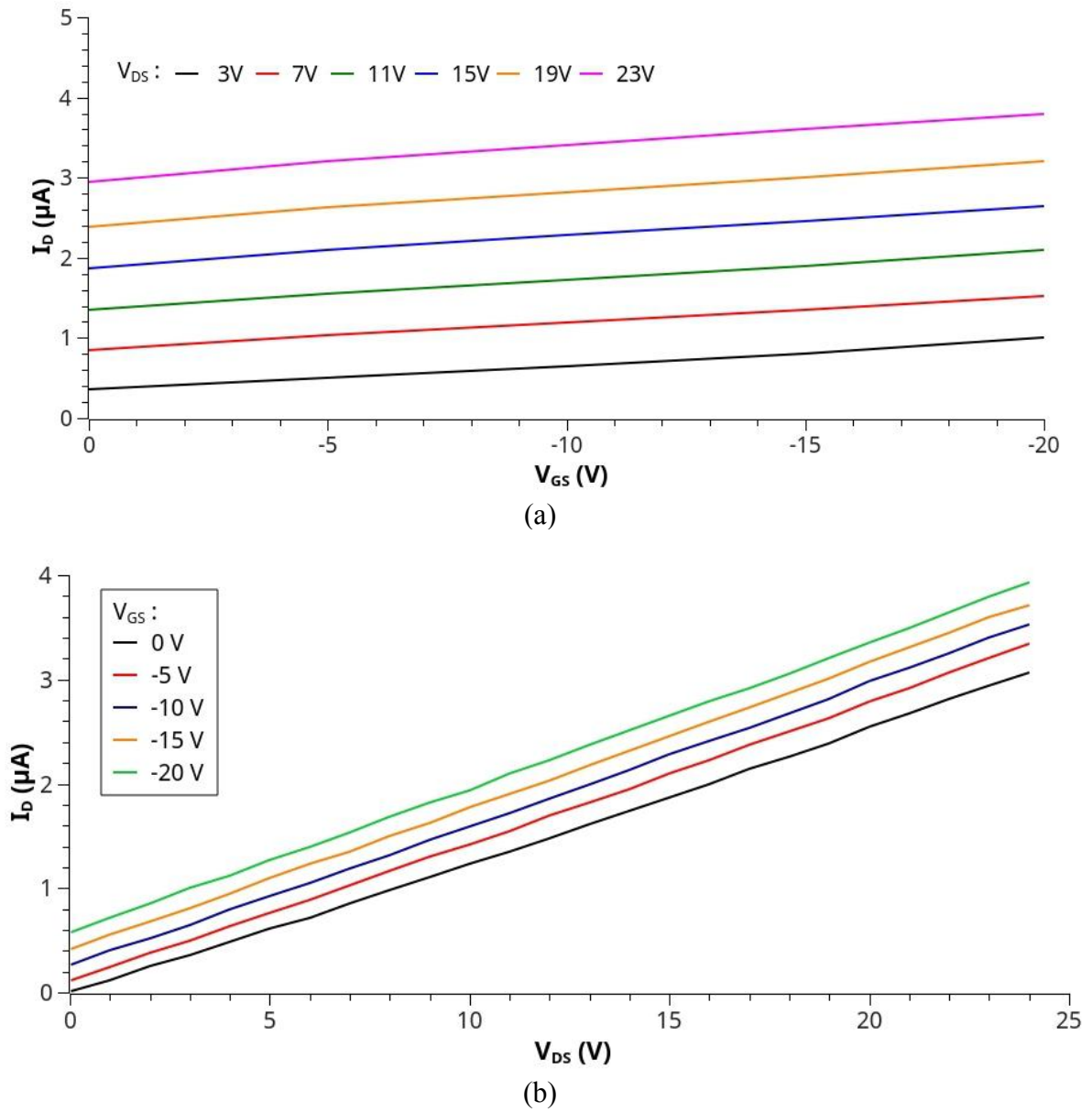
Para um teor de 0,5% de nitrogênio, não houve a formação de um transistor de filme fino. As cinco amostras possuem boa reprodutibilidade, com pequena variação entre as curvas de saída, conforme pode ser visto na Figura 31.

Figura 31 - Famílias de curvas de saída dos transistores com 0,5% de nitrogênio



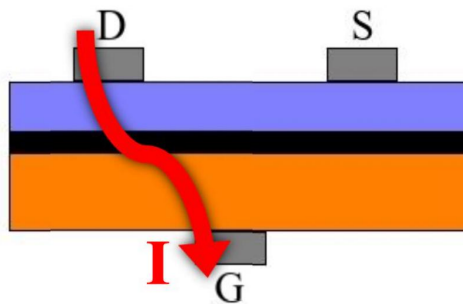
Na Figura 32 são apresentadas as curvas características de entrada ($I_D \times V_{GS}$) e de saída ($I_D \times V_{DS}$) do componente apenas da amostra principal, para evitar o excesso de informações gráficas. Analisando a curva de saída da Figura 32b, nota-se que existe uma corrente de dreno I_D diferente de zero mesmo quando não há tensão de alimentação V_{DS} aplicada ao componente. Isso significa que a tensão de polarização V_{GS} é a responsável pela circulação de corrente I_D . Dessa forma, ocorre a circulação direta de corrente do terminal de dreno, com tensão 0V, para a porta (*gate*), com tensão negativa, conforme ilustrado na Figura 33. Portanto, pode-se concluir que a introdução de 0,5% de nitrogênio na reação de crescimento do filme de diamante CVD impediu a formação de uma fina camada isolante elétrica entre o substrato e o filme, o que permite a passagem de corrente entre dreno e porta. Sendo assim, não é possível produzir um TFT com filme de diamante com 0,5% de nitrogênio; o resultado é apenas um dispositivo com comportamento resistivo. Um resistor possui uma relação linear entre a corrente e a tensão do componente, que é o que pode-se visualizar na Figura 32b. Isso difere da curva de um transistor MOSFET ou TFT, mostradas nas Figuras 12 e 13.

Figura 32 - Curvas características de transistor de filme fino com filme de diamante CVD com 0,5% de nitrogênio: (a) curva de entrada; (b) curva de saída



Fonte: autoria própria.

Figura 33 - Fuga de corrente no transistor de filme fino com 0,5% de nitrogênio

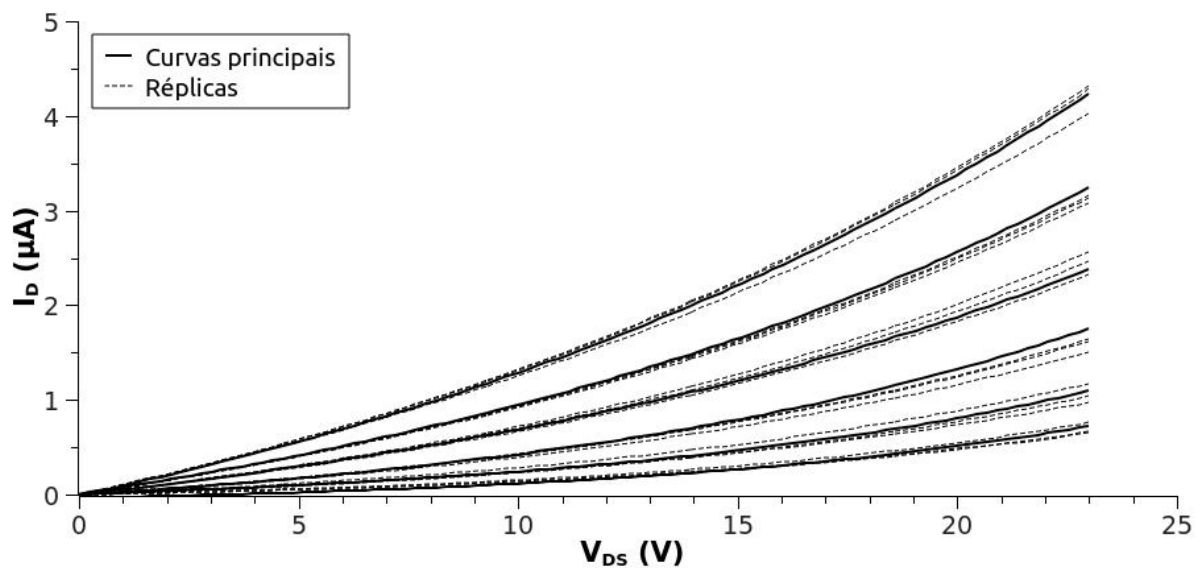


Fonte: autoria própria.

5.4.2 Usando filme de diamante CVD com 1,0% de nitrogênio

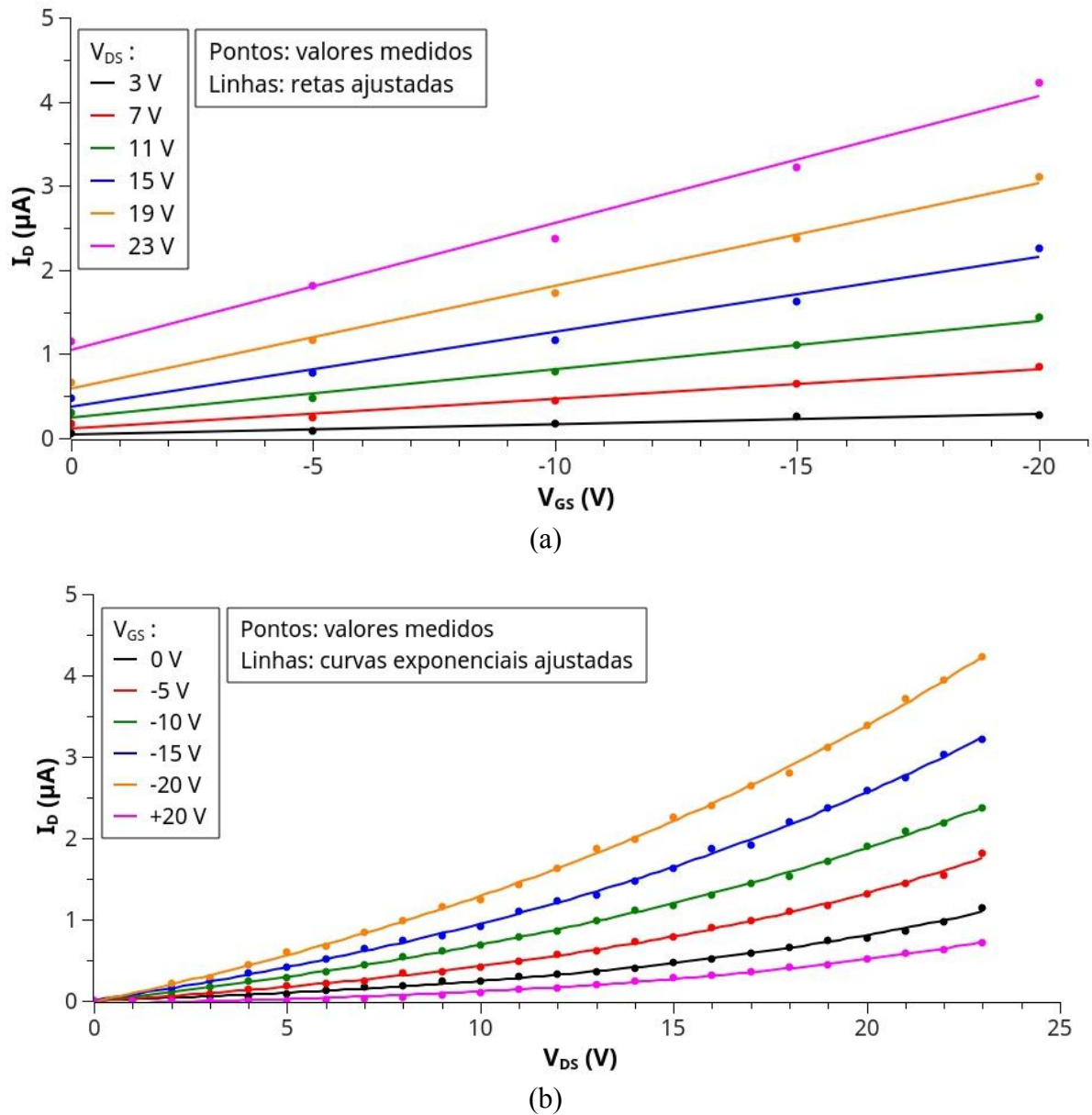
Com 1,0% de nitrogênio na reação, ocorreu a formação de um transistor de filme fino de diamante CVD, mas apresentando características diferentes de um TFT tradicional. Assim como no caso do transistor com 0,5% de nitrogênio, as quatro amostras estudadas mostraram boa reprodutibilidade, com pequena variação entre as famílias de curvas de cada uma, de acordo com o exposto na Figura 34.

Figura 34 - Famílias de curvas de saída dos transistores com 1% de nitrogênio



As curvas de entrada e saída do componente, para a amostra principal, podem ser vistas na Figura 35. Nela são exibidos os valores reais medidos e curvas de regressão que indicam o comportamento de cada conjunto de medições.

Figura 35 - Curvas características de transistor de filme fino com filme de diamante CVD com 1,0% de nitrogênio: (a) curva de entrada; (b) curva de saída



Fonte: autoria própria.

As curvas de entrada mostradas na Figura 35a têm formato coerente com o comportamento tradicional de entrada de MOSFETs de depleção (vide Figura 12). Há uma relação linear entre a tensão de polarização V_{GS} e a corrente de dreno I_D . Para uma mesma tensão de alimentação V_{DS} , quanto mais negativa a tensão V_{GS} aplicada, maior a corrente I_D que irá circular pelo canal do TFT. Além disso, quando a tensão de polarização é zero, existe a circulação de corrente de dreno pelo transistor. Este comportamento é semelhante ao de um MOSFET de depleção, que é um componente que apresenta um canal entre dreno e fonte normalmente aberto para a passagem de corrente. Por consequência, o transistor de filme fino

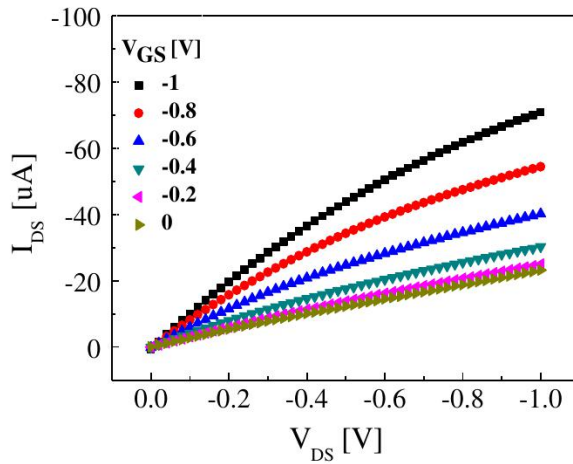
desenvolvido com diamante CVD dopado com nitrogênio à 1,0% opera do mesmo modo que um transistor MOSFET de depleção, em relação à sua curva de entrada.

Analisando as curvas de saída do TFT com 1,0% de nitrogênio, notam-se diferenças com relação ao experimento com 0,5%. Percebe-se que sem tensão de alimentação não ocorre a circulação de corrente de dreno, mesmo com aplicação de tensão de polarização. Isso significa que formou-se uma camada isolante entre o substrato (terminal de porta) e o filme de diamante CVD (onde estão o dreno e a fonte do TFT). Esse isolante deve ser uma fina camada de carbetto de silício, composto intermediário que se forma na fase inicial de crescimento de diamante CVD (PRELAS; POPOVICI; BIGELOW, 1998; SUSSMANN, 2009).

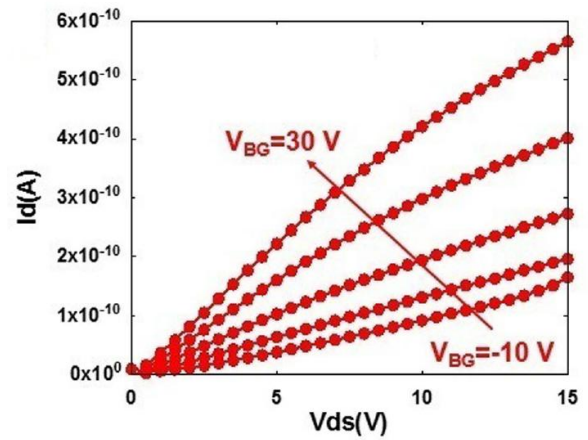
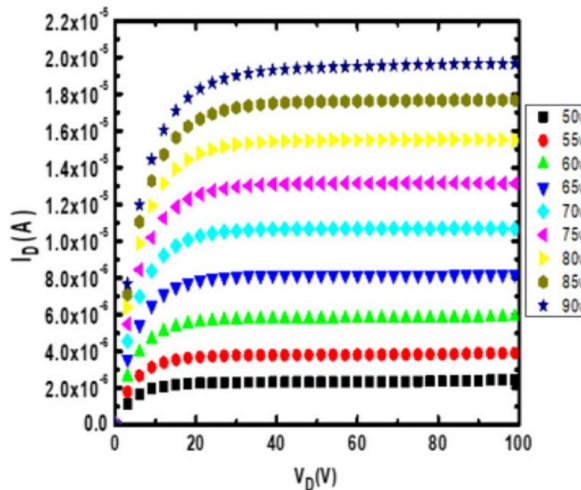
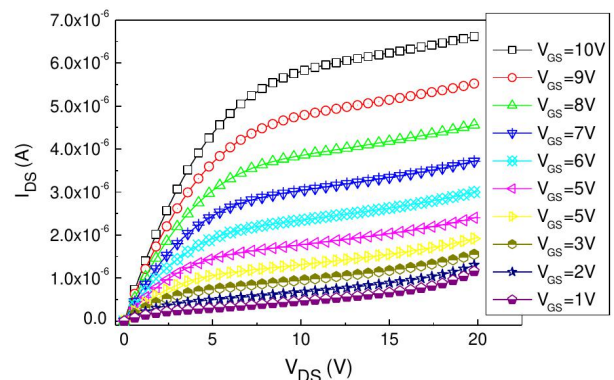
Verifica-se também que tensões de polarização positivas não são relevantes para a operação do componente. Na Figura 35b, é possível perceber que uma tensão V_{GS} de -20 V causa um aumento significativo da corrente I_D , em relação à curva com V_{GS} igual a 0 V. Porém, quando aplica-se uma tensão de polarização de +20V, não ocorre uma redução da corrente de dreno na mesma proporção que a elevação de I_D gerada pela V_{GS} negativa. Desse fato pode-se deduzir que somente tensões negativas devem ser aplicadas no *gate* do transistor, para que ele funcione adequadamente. Isso está ligado ao tipo de semicondutor utilizado no *gate*, que é o substrato de silício tipo p. Tensões V_{GS} negativas aplicadas ao semicondutor tipo p provocam o surgimento de um efeito de campo entre a porta e o canal tipo n do componente, de forma similar ao que ocorre em um MOSFET.

Destaca-se que o comportamento de saída do componente é bem diferente de um MOSFET ou TFT construído com outros compostos e técnicas. Na Figura 36 são exibidas as curvas de saída de alguns transistores da literatura. Apesar de os materiais e parâmetros usados na fabricação de cada componente da Figura 36 serem diferentes, os formatos gerais das curvas de saída são semelhantes, apresentando uma região linear no início da curva e uma região de saturação. O MOSFET da Figura 36a e o TFT da Figura 36b funcionam com tensões negativas de *gate*, o que é compatível com o comportamento do transistor desta tese. Já os componentes das Figuras 36c e 36d operam com tensões V_{GS} positivas, pois são construídos com processos diferentes. Além disso, o MOSFET opera com valores negativos de tensão de dreno, o que difere dos demais transistores por ser feito de diamante dopado com boro e assumir comportamento de semicondutor tipo p. Outra diferença é que a corrente de dreno do MOSFET é significativamente maior que a dos TFTs, pois o uso de boro permite níveis mais altos de dopagem que os demais compostos. Os TFTs da Figura 36 apresentam características de semicondutor tipo n.

Figura 36 - Curvas de saída de transistores da literatura



(a) MOSFET com filme de diamante dopado com boro, canal p

(b) TFT com filme de WSe₂, canal n(c) TFT com filme de Ga₂O₃, canal n(d) TFT com filme de SiO₂, canal n

Fontes: adaptado de: (a) Chang et al. (2021); (b) Gong et al. (2016); (c) Chen et al. (2019); (d) Yang et al. (2020).

A grande quantidade de armadilhas no filme de diamante com nitrogênio altera o comportamento do TFT. Quando o número de *traps* no material é grande, ocorrem anormalidades nas curvas de $I_D \times V_{DS}$ de um transistor de filme fino, segundo Stallinga e Gomes (2006b). Esses autores denominam essas anormalidades de regiões supra-lineares. O efeito ocorre em materiais com grande *bandgap*, como materiais orgânicos, podendo ser estendido a filmes de diamante CVD policristalino, pois o diamante apresenta *bandgap* alto e se comporta de acordo com o modelo desenvolvido pelos autores em seu estudo.

As regiões supra-lineares são caracterizadas por um comportamento exponencial da corrente de dreno em relação à tensão de alimentação V_{DS} , especialmente para baixos valores de V_{DS} . Nesta tese, porém, a região supra-linear se estende até o valor máximo de tensão de alimentação utilizado, 24 V. A causa dessa diferença em relação aos resultados de Stallinga e

Gomes (2006b) é o valor de *bandgap* do material empregado nas simulações realizadas pelos autores: 1,12 eV (silício). Quando se altera o valor do *bandgap* para 5,47 eV (diamante), a região supra-linear estende-se para vários volts, conforme observado na prática nesta tese. Dessa forma, os dados desta tese confirmam a teoria de Stallinga e Gomes (2006b).

Além disso, pode-se observar que a curva de saída do transistor de filme fino desta tese não apresenta uma região de saturação, como ocorre em outros MOSFETs e TFTs. Na região de saturação, espera-se que um aumento da tensão V_{DS} provoque apenas uma pequena elevação da corrente I_D , que permanece praticamente constante. No componente desenvolvido neste trabalho, esse comportamento não ocorre dentro da faixa de tensão de alimentação empregada, o que significa que o transistor tem sua corrente de dreno totalmente controlada pela tensão de porta aplicada ao TFT, numa relação linear. Isso não exclui a possibilidade de o fenômeno de saturação ocorrer; ele pode surgir em tensões mais elevadas, mas este aspecto não pôde ser testado neste estudo devido à limitação da capacidade da fonte de alimentação empregada.

Um fato não esperado foram as baixas correntes de dreno registradas no TFT, na ordem de microamperes. Esperava-se inicialmente que elas fossem na ordem de miliamperes. No entanto, os resultados da resistividade e da espectroscopia Raman revelam que a presença de nitrogênio no filme de diamante CVD faz com que haja grande número de defeitos estruturais e as armadilhas provocam a redução da quantidade dos portadores de carga no filme. Por consequência, a resistividade do material é alta, o que reduz a ordem de grandeza da corrente circulante pelo filme ao se aplicar uma tensão externa.

Os transistores de filme fino da literatura (Figura 36) possuem ordens de grandeza da corrente de dreno semelhantes ou mais baixas do que o componente desta tese. As correntes de dreno são influenciadas pelas dimensões do canal do transistor. Nos exemplos da literatura, os componentes foram fabricados com canais com dimensões na escala de micrômetros e apresentaram correntes na ordem de μA a nA, enquanto que o transistor desta tese foi construído na escala de centímetros (devido a limitações tecnológicas) e exibiu correntes de μA . Isso sugere que, se o TFT deste trabalho fosse construído com canal na escala de micrômetros, ele poderia apresentar correntes superiores aos demais componentes da literatura, mesmo que a presença de nitrogênio reduza a condutividade elétrica do diamante.

Ademais, o aumento na quantidade de *traps* equivale a uma redução da temperatura de trabalho do material (STALLINGA; GOMES, 2006b). Quanto menor a temperatura de operação, menor é a quantidade de portadores de carga no material (no caso, elétrons no filme de diamante). A caracterização elétrica foi realizada à temperatura ambiente (300 K). Disso

resulta que a presença de armadilhas corresponde a um TFT operando em temperaturas abaixo da ambiente, o que leva a circulação de pouca corrente elétrica no material, explicando os valores registrados nas curvas características do componente.

Logo, um transistor de filme fino que utiliza diamante CVD dopado com nitrogênio é um componente que não é adequado para trabalhar em temperatura ambiente. Para uma operação mais eficaz, é necessário aquecer o TFT a altas temperaturas, de forma que haja a geração de maior quantidade de portadores de carga e condução de valores maiores de corrente de dreno. Isso pode ser obtido, por exemplo, com o emprego de um encapsulamento para o transistor com características de isolante térmico, de forma que ao circular uma corrente inicial no componente, o calor gerado seja retido no interior do encapsulamento, facilitando a condução de mais corrente. Este efeito deve ser controlado de forma a não exceder os limites de operação do TFT.

No entanto, o transistor de filme fino desenvolvido é útil para circuitos eletrônicos de baixa potência, oferecendo uma alternativa aos MOSFETs. Com estrutura simples, contendo apenas três camadas planas, o TFT desenvolvido pode ser reduzido a pequenas dimensões, para além dos limites mínimos de um MOSFET tradicional (JIANG; EI-MASRY; HILL, 2016). Seu modelo bidimensional, desenvolvido por Stallinga e Gomes (2006a), considera que apenas a primeira camada atômica é importante para a operação; as demais camadas, acima da primeira, servem para uniformizar a distribuição de dopantes. Dessa maneira, o modelo do componente é bastante simplificado, pois seu funcionamento não depende da espessura da camada de filme de diamante CVD ou do substrato. Isso permite, com as técnicas adequadas, que o TFT seja miniaturizado mantendo suas características elétricas de operação. Este modelo bidimensional é utilizado para transistores de efeito de campo (SEIDEL; KOEHLER, 2008; XU et al., 2011) e transistores de filme fino orgânicos (JIANG; EI-MASRY; HILL, 2016; ANA; NAJEEB-UD-DIN, 2019), podendo também ser usado para transistores de filme fino com diamante CVD, já que o diamante possui alto *bandgap*, assim como os materiais orgânicos estudados por outros autores.

O transistor de filme fino desenvolvido neste trabalho pode ser aplicado, por exemplo, em circuitos pré-amplificadores em sensores ou em circuitos digitais, tais como memórias e circuitos lógicos. Sensores, como por exemplo termopares ou sensores piezoelétricos, produzem um sinal de amplitude muito baixa na sua saída, o que dificulta sua leitura porque ele é da mesma ordem de grandeza do ruído de fundo. O TFT pode ajudar nesta tarefa amplificando o sinal do sensor, deixando-o maior que o nível de ruído, e permitindo ao circuito de medição lê-lo corretamente.

Circuitos digitais também podem se beneficiar deste transistor. Com a tendência de miniaturização dos circuitos e uma demanda por capacidade de processamento cada vez maior, surge a necessidade de memórias de alta capacidade e tamanho reduzido. Nesse sentido, o TFT desenvolvido pode ser empregado nessa aplicação, pois ele pode ser construído em dimensões menores que um MOSFET, o que permite aumentar a densidade de células de memória em uma mesma área do *chip*. Ele também pode ser usado para processadores e outros circuitos lógicos miniaturizados para aplicações em equipamentos vestíveis, como relógios inteligentes.

Se construído sobre substratos flexíveis, o transistor de filme fino abre a possibilidade de telas LED maleáveis. Um exemplo seria a utilização de substratos de plástico resistente a altas temperaturas, sobre os quais pode-se montar circuitos diversos. Isso pode ser aplicado em celulares dobráveis ou telas em lentes de óculos para realidade virtual.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi feita a caracterização estrutural e elétrica de transistores de filme fino produzidos com diamante CVD dopado com diferentes níveis de nitrogênio, depositados sobre substrato de silício em reator de filamento quente.

A caracterização estrutural utilizou as técnicas SEM, AFM e espectroscopia Raman. Os dados da microscopia eletrônica de varredura revelaram que os filmes de diamante CVD cresceram de maneira uniforme sobre o substrato empregado. Com a microscopia de força atômica foi possível ver que a inclusão de nitrogênio na reação reduziu o tamanho dos grãos de diamante formados. A superfície dos filmes é, no geral, rugosa, o que aumenta a resistência de contato elétrico. As informações da espectroscopia Raman indicaram que o nitrogênio foi incorporado aos filmes de diamante CVD de forma intersticial, produzindo poucos portadores de carga e elevando a resistividade elétrica do material.

A caracterização elétrica mostrou que os filmes dopados com nitrogênio se comportam como isolantes elétricos: quanto maior o teor de nitrogênio, maior a resistividade do filme e, por consequência, menor a condutividade elétrica do material. A quantidade de nitrogênio usada na deposição dos filmes de diamante CVD influenciou significativamente no comportamento dos transistores fabricados. Com 0,5% de nitrogênio, não houve a formação adequada de um TFT. Para 1%, o dispositivo operou como um transistor, mas o fato de o nitrogênio ser um dopante profundo do diamante alterou o comportamento das curvas características. O dopante profundo introduziu grande quantidade de armadilhas no *bandgap* do diamante, provocando uma relação exponencial entre a tensão V_{DS} e a corrente I_D e a ausência de uma região de saturação na curva de saída. Na curva de entrada, o transistor exibiu uma relação linear: quanto mais negativa a tensão V_{GS} aplicada, maior a corrente de dreno. Apesar disso, a presença de nitrogênio no filme reduziu o valor da corrente I_D para a faixa de microamperes à temperatura ambiente. Isso faz com que o TFT com diamante dopado com nitrogênio não seja adequado para eletrônica de potência, mas sim para circuitos de baixa potência. Ele pode ser empregado em circuitos pré-amplificadores de sensores, memórias, circuitos lógicos de alta capacidade e tamanho reduzido e circuitos flexíveis, como telas LED, se construídos sobre substratos maleáveis.

Sugere-se, para trabalhos futuros:

a) investigar as características de transistores de filme fino com teores diferentes de nitrogênio;

b) realizar a caracterização do componente em diferentes condições de temperatura e umidade do ar, para verificar se parâmetros ambientais influenciam o funcionamento do transistor;

c) fabricar transistores de filme fino sobre substratos flexíveis e verificar se as características mecânicas são favoráveis nesse arranjo;

d) executar uma análise técnico-econômica sobre o custo-benefício da utilização de diamante artificial CVD na produção de componentes eletrônicos.

REFERÊNCIAS

- AL-RIYAMI, S.; OHMAGARI, S.; YOSHITAKE, T. X-ray photoemission spectroscopy of nitrogen-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 19, n. 5–6, p. 510–513, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.023>. Acesso em: 29 out. 2020.
- AMAN, S. G. M. *et al.* Influence of deposition temperature and source gas in PE-CVD for SiO₂ passivation on performance and reliability of In-Ga-Zn-O thin-film transistors. **IEEE Transactions on Electron Devices**, New York, v. 65, n. 8, p. 3257–3263, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1109/TED.2018.2841978>. Acesso em: 15 fev. 2020.
- ANA, F.; NAJEEB-UD-DIN. An analytical modeling approach to the electrical behavior of the bottom-contact organic thin-film transistors in presence of the trap states. **Journal of Computational Electronics**, New York, v. 18, n. 2, p. 543–552, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1007/s10825-019-01314-6>. Acesso em: 12 mar. 2020.
- ANDO, T.; FU, X. A. Materials: silicon and beyond. **Sensors and Actuators, A: Physical**, Lausanne, v. 296, p. 340–351, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2019.07.009>. Acesso em: 11 abr. 2020.
- ATTRASH, M. *et al.* Hydrogen retention and nitrogen distribution in delta-doped diamond films. **Materials Today Communications**, Oxford, v. 17, p. 413–418, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.10.010>. Acesso em: 29 out. 2020.
- BARROS, R. C. M. *et al.* Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 317–325, 2005. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000200024>. Acesso em: 8 maio 2017.
- BARZOLA-QUIQUIA, J. *et al.* Unconventional magnetization below 25 K in nitrogen-doped diamond provides hints for the existence of superconductivity and superparamagnetism. **Scientific Reports**, London, v. 9, n. 1, p. 8743, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-45004-6>. Acesso em: 29 out. 2020.
- BOYLESTAD, R. L.; NASHELSKY, L. **Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos**. 11. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013. 766 p.
- CANTARELLA, G. *et al.* Review of recent trends in flexible metal oxide thin-film transistors for analog applications. **Flexible and Printed Electronics**, Bristol, v. 5, n. 3, p. 033001, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2058-8585/aba79a>. Acesso em: 30 jun. 2021.
- CHANDRAN, M. *et al.* Fabrication of a nanometer thick nitrogen delta doped layer at the sub-surface region of (100) diamond. **Applied Physics Letters**, New York, v. 109, n. 22, p. 221602, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1063/1.4971312>. Acesso em: 29 out. 2020.
- CHANG, T. C. *et al.* Flexible low-temperature polycrystalline silicon thin-film transistors. **Materials Today Advances**, Amsterdam, v. 5, p. 100040, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100040>. Acesso em: 30 jun. 2021.

- CHANG, Y. H. *et al.* Over 59 mV pH⁻¹ sensitivity with fluorocarbon thin film via fluorine termination for pH sensing using boron-doped diamond solution-gate field-effect transistors. **Physica Status Solidi A**, Berlin, v. 218, n. 5, p. 2000278, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssa.202000278>. Acesso em: 11 jul. 2021.
- CHEN, D. *et al.* Thin-film transistors based on wide bandgap Ga₂O₃ films grown by aqueous-solution spin-coating method. **Micro and Nano Letters**, Stevenage, v. 14, n. 10, p. 1052–1055, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1049/mnl.2018.5825>. Acesso em: 15 fev. 2020.
- CHEN, X.; ZHANG, W. Diamond nanostructures for drug delivery, bioimaging, and biosensing. **Chemical Society Reviews**, London, v. 46, n. 3, p. 734–760, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1039/c6cs00109b>. Acesso em: 15 abr. 2020.
- CHERF, S. *et al.* Nitrogen and hydrogen content, morphology and phase composition of hot filament chemical vapor deposited diamond films from NH₃/CH₄/H₂ gas mixtures. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 638, p. 264–268, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.060>. Acesso em: 11 fev. 2020.
- CHO, H. J.; KIM, Y. J.; ERB, U. Thermal conductivity of copper-diamond composite materials produced by electrodeposition and the effect of TiC coatings on diamond particles. **Composites Part B: Engineering**, Kidlington, v. 155, p. 197–203, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.014>. Acesso em: 15 abr. 2020.
- CICALA, G. *et al.* Electrical current at micro-/macro-scale of undoped and nitrogen-doped MWPECVD diamond films. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 426, p. 456–465, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.132>. Acesso em: 11 fev. 2020.
- CRUZ-ZARAGOZA, E. *et al.* Dose rate effects on the performance of MWCVD diamond films as TL gamma radiation dosimeter. **Physica Status Solidi A**, Berlin, v. 207, n. 8, p. 1944–1948, 2010. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1002/pssa.200925361>. Acesso em: 29 out. 2020.
- DATTA, S. *et al.* Back-end-of-line compatible transistors for monolithic 3-D integration. **IEEE Micro**, Los Alamitos, v. 39, n. 6, p. 8–15, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/MM.2019.2942978>. Acesso em: 30 jun. 2021.
- DONATO, N. *et al.* Diamond power devices: state of the art, modelling, figures of merit and future perspective. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, v. 53, n. 9, p. 093001, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ab4eab>. Acesso em: 11 abr. 2020.
- EJALONIBU, H. A.; SARTY, G. E.; BRADLEY, M. P. Optimal parameter(s) for the synthesis of nitrogen-vacancy (NV) centres in polycrystalline diamonds at low pressure. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Norwell, v. 30, n. 11, p. 10369–10382, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1007/s10854-019-01376-z>. Acesso em: 29 out. 2020.
- EJALONIBU, H. A.; SARTY, G. E.; BRADLEY, M. P. The effect of step-wise surface nitrogen doping in MPECVD grown polycrystalline diamonds. **Materials Science and**

Engineering: B, Lausanne, v. 258, p. 114559, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114559>. Acesso em: 29 out. 2020.

FENG, P. *et al.* Methane induced electrical property change of nitrogen doped ultrananocrystalline diamond nanowires. **Applied Physics Letters**, New York, v. 107, n. 23, p. 233103, 2015. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1063/1.4937267>. Acesso em: 29 out. 2020.

FICEK, M. *et al.* Ellipsometric investigation of nitrogen doped diamond thin films grown in microwave CH₄/H₂/N₂ plasma enhanced chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, New York, v. 108, n. 24, p. 241906, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1063/1.4953779>. Acesso em: 11 fev. 2020.

GONG, Y. *et al.* Thin film transistors using wafer-scale low-temperature MOCVD WSe₂. **Journal of Electronic Materials**, Warrendale, v. 45, n. 12, p. 6280–6284, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1007/s11664-016-4987-2>. Acesso em: 15 fev. 2020.

GORBACHEV, A. M. *et al.* Formation of multilayered nanostructures of NV sites in single-crystal CVD diamond. **Technical Physics Letters**, New York, v. 46, n. 7, p. 641–645, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1063785020070093>. Acesso em: 29 out. 2020.

HAASE, A.; PETERS, A.; ROSIWAL, S. Growth and thermoelectric properties of nitrogen-doped diamond/graphite. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 63, p. 222–226, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2015.10.023>. Acesso em: 11 fev. 2020.

HAN, Y. *et al.* Enhancement of hotspot cooling with diamond heat spreader on Cu microchannel heat sink for GaN-on-Si device. **IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology**, Piscataway, v. 4, n. 6, p. 983–990, 2014. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1109/TCPMT.2014.2315234>. Acesso em: 15 abr. 2020.

HAQUE, A.; PANT, P.; NARAYAN, J. Large-area diamond thin film on Q-carbon coated crystalline sapphire by HFCVD. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 504, p. 17–25, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.09.036>. Acesso em: 25 jul. 2019.

HAUSMANN, B. J. M. *et al.* Diamond nonlinear photonics. **Nature Photonics**, London, v. 8, n. 5, p. 369–374, 2014. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.72>. Acesso em: 15 abr. 2020.

HIRSCH, M. *et al.* Low-coherence interferometer with nanocrystalline diamond films with potential application to measure small biological samples. **Physica Status Solidi A**, Berlin, v. 215, n. 22, p. 1800244, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1002/pssa.201800244>. Acesso em: 29 out. 2020.

HU, Q.; JOSHI, R. K.; KUMAR, A. Electrons diffusion study on the nitrogen-doped nanocrystalline diamond film grown by MPECVD method. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 256, n. 21, p. 6233–6236, 2010. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.147>. Acesso em: 29 out. 2020.

HUANG, T. T.; WU, W. Inkjet-printed wearable nanosystems for self-powered technologies. **Advanced Materials Interfaces**, Weinheim, v. 7, n. 12, p. 2000015, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/admi.202000015>. Acesso em: 30 jun. 2021.

HUMMEL, R. E. **Electronic properties of materials**. 4th ed. New York: Springer, 2011. 488 p.

INSTRUTHERM. **Multímetro digital modelo MD-320**. Especificações técnicas do equipamento. Disponível em: <https://www.instrutherm.com.br/multimetro-mod-md-320>. Acesso em: 9 jul. 2021.

ISHIMATSU, N. *et al.* Applications of nano-polycrystalline diamond anvils to X-ray absorption spectroscopy under high pressure. **High Pressure Research**, New York, v. 36, n. 3, p. 381–390, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1080/08957959.2016.1205048>. Acesso em: 15 abr. 2020.

ISSAOUI, R. *et al.* Defect and threading dislocations in single crystal diamond: a focus on boron and nitrogen codoping. **Physica Status Solidi A**, Berlin, v. 216, n. 21, p. 1900581, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1002/pssa.201900581>. Acesso em: 29 out. 2020.

IWATAKI, M. *et al.* Over 12000 A/cm² and 3.2 mΩcm² miniaturized vertical-type two-dimensional hole gas diamond MOSFET. **IEEE Electron Device Letters**, New York, v. 41, n. 1, p. 111–114, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1109/LED.2019.2953693>. Acesso em: 11 abr. 2020.

JIANG, C.; CHENG, X.; NATHAN, A. Flexible ultralow-power sensor interfaces for E-skin. **Proceedings of the IEEE**, New York, v. 107, n. 10, p. 2084–2105, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/JPROC.2019.2936105>. Acesso em: 30 jun. 2021.

JAFFE, T. *et al.* Novel ultra localized and dense nitrogen delta-doping in diamond for advanced quantum sensing. **Nano Letters**, Washington, v. 20, n. 5, p. 3192–3198, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05243>. Acesso em: 29 out. 2020.

JIANG, L.; EI-MASRY, E.; HILL, I. G. Static and dynamic modeling of organic thin-film transistors for circuit design. **Microelectronics Journal**, Amsterdam, v. 53, p. 1–7, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2016.04.012>. Acesso em: 12 mar. 2020.

JUNG, H. *et al.* Comparative study on growth characteristics and electrical properties of ZrO₂ films grown using pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition and plasma-enhanced atomic layer deposition for oxide thin film transistors. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, New York, v. 35, n. 3, p. 031510, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1116/1.4982224>. Acesso em: 13 fev. 2020.

KATAOKA, M. *et al.* Thermionic electron emission from nitrogen-doped homoepitaxial diamond. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 19, n. 2–3, p. 110–113, 2010. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2009.09.002>. Acesso em: 29 out. 2020.

KATAOKA, M. *et al.* Enhanced thermionic electron emission from a stacked structure of phosphorus-doped diamond with a nitrogen-doped diamond surface layer. **Physica Status**

- Solidi A**, Berlin, v. 213, n. 10, p. 2650–2653, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1002/pssa.201600173>. Acesso em: 29 out. 2020.
- KIM, J. K. *et al.* Electrical characteristics of a-IGZO TFTs with SiO₂ gate insulator prepared by RF sputtering. **Journal of Display Technology**, New York, v. 12, n. 3, p. 268–272, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1109/JDT.2015.2490744>. Acesso em: 15 fev. 2020.
- KLOTZ, S. *et al.* On intensities in high pressure neutron powder diffraction using single and polycrystalline diamond anvils: small versus large sample volumes. **High Pressure Research**, New York, v. 39, n. 1, p. 185–189, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1080/08957959.2019.1579806>. Acesso em: 15 abr. 2020.
- KO, T. Y. *et al.* Strong photoluminescence from N-V and Si-V in nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond film using plasma treatment. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 35, p. 36–39, 2013. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2013.03.009>. Acesso em: 12 fev. 2020.
- KOSOWSKA, M. *et al.* Doped nanocrystalline diamond films as reflective layers for fiber-optic sensors of refractive index of liquids. **Materials**, Basel, v. 12, n. 13, p. 2124, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.3390/ma12132124>. Acesso em: 29 out. 2020.
- LIN, C.-R. *et al.* Formation of ultrananocrystalline diamond films with nitrogen addition. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 20, n. 3, p. 380–384, 2011. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2010.12.015>. Acesso em: 29 out. 2020.
- LIU, Y. *et al.* Microwave plasma-assisted photoluminescence enhancement in nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond film. **AIP Advances**, Melville, v. 2, n. 2, p. 022145, 2012. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1063/1.4727743>. Acesso em: 29 out. 2020.
- LIU, Y. *et al.* Dielectric properties of nitrogen-doped polycrystalline diamond films in Ka band. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 76, p. 68–73, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2017.04.009>. Acesso em: 29 out. 2020.
- LOBAEV, M. A. *et al.* Influence of CVD diamond growth conditions on nitrogen incorporation. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 72, p. 1–6, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.011>. Acesso em: 29 out. 2020.
- LOBAEV, M. A. *et al.* NV-center formation in single crystal diamond at different CVD growth conditions. **Physica Status Solidi A**, Berlin, v. 215, n. 22, p. 1800205, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1002/pssa.201800205>. Acesso em: 29 out. 2020.
- LU, D. *et al.* Fabrication and characteristics of nitrogen-doped nanocrystalline diamond/p-type silicon heterojunction. **Nano-Micro Letters**, Heidelberg, v. 2, n. 1, p. 56–59, 2010. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.5101/nml.v2i1.p56-59>. Acesso em: 12 fev. 2020.
- LU, Y. J.; LIN, C. N.; SHAN, C. X. Optoelectronic diamond: growth, properties, and photodetection applications. **Advanced Optical Materials**, Weinheim, v. 6, n. 20, p. 1800359, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1002/adom.201800359>. Acesso em: 11 abr. 2020.

MAJCHROWICZ, D. *et al.* Nitrogen-doped diamond film for optical investigation of hemoglobin concentration. **Materials**, Basel, v. 11, n. 1, p. 109, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.3390/ma11010109>. Acesso em: 29 out. 2020.

MASUZAWA, T. *et al.* Correlation between low threshold emission and C–N bond in nitrogen-doped diamond films. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, New York, v. 29, n. 2, p. 02B119, 2011. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1116/1.3569821>. Acesso em: 29 out. 2020.

MATSUMOTO, T. *et al.* Diamond Schottky-pn diode using lightly nitrogen-doped layer. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 75, p. 152–154, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2017.03.018>. Acesso em: 29 out. 2020.

MITTAL, P.; YADAV, S.; NEGI, S. Advancements for organic thin film transistors: structures, materials, performance parameters, influencing factors, models, fabrication, reliability and applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Oxford, v. 133, p. 105975, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105975>. Acesso em: 30 jun. 2021.

NARAYAN, R. J.; BOEHM, R. D.; SUMANT, A. V. Medical applications of diamond particles & surfaces. **Materials Today**, Amsterdam, v. 14, n. 4, p. 154–163, 2011. Disponível em: [https://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70087-6](https://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70087-6). Acesso em: 15 abr. 2020.

NGUYEN, T. T. T. *et al.* Impact of passivation conditions on characteristics of bottom-gate IGZO thin-film transistors. **IEEE Journal of Display Technology**, Piscataway, v. 11, n. 6, p. 554–558, 2015. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1109/JDT.2015.2396476>. Acesso em: 15 fev. 2020.

NISTOR, P. A.; MAY, P. W. Diamond thin films: giving biomedical applications a new shine. **Journal of the Royal Society Interface**, London, v. 14, n. 134, p. 20170382, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1098/rsif.2017.0382>. Acesso em: 15 abr. 2020.

OI, N. *et al.* Normally-off two-dimensional hole gas diamond MOSFETs through nitrogen-ion implantation. **IEEE Electron Device Letters**, New York, v. 40, n. 6, p. 933–936, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1109/LED.2019.2912211>. Acesso em: 11 abr. 2020.

OKUMURA, Y.; KANAYAMA, K.; NISHIGUCHI, H. Synthesis of n-type semiconducting diamond films in acetylene flame with nitrogen doping. **Proceedings of the Combustion Institute**, Philadelphia, v. 36, n. 3, p. 4409–4417, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.158>. Acesso em: 11 fev. 2020.

OTHMAN, M. Z. *et al.* Incorporation of lithium and nitrogen into CVD diamond thin films. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 44, p. 1–7, 2014. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2014.02.001>. Acesso em: 29 out. 2020.

PINAULT-THAURY, M. A. *et al.* N-type CVD diamond: epitaxy and doping. **Materials Science and Engineering B: Solid-state materials for advanced technology**, Lausanne, v. 176, n. 17, p. 1401–1408, 2011. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2011.02.015>. Acesso em: 27 abr. 2017.

PRAJZLER, V. *et al.* Design and investigation of properties of nanocrystalline diamond optical planar waveguides. **Optics Express**, Washington, v. 21, n. 7, p. 8417-8425, 2013. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1364/OE.21.008417>. Acesso em: 15 abr. 2020.

PRELAS, M. A.; POPOVICI, G.; BIGELOW, L. K. **Handbook of industrial diamonds and diamond films**. New York: Marcel Dekker, 1998. 1214 p.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 4. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2015. 440 p.

SAMUDRALA, G. K. *et al.* Nanocrystalline diamond micro-anvil grown on single crystal diamond as a generator of ultra-high pressures. **AIP Advances**, Melville, v. 6, n. 9, p. 095027, 2016. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1063/1.4964299>. Acesso em: 15 abr. 2020.

SCHRODER, D. K. **Semiconductor material and device characterization**. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 779 p.

SCHWANDER, M.; PARTES, K. A review of diamond synthesis by CVD processes. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 20, n. 9, p. 1287–1301, 2011. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2011.08.005>. Acesso em: 9 ago. 2019.

SEIDEL, K. F.; KOEHLER, M. Modified Lampert triangle in an organic field effect transistor with traps. **Physical Review B**, New York, v. 78, n. 23, p. 235308, 2008. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.235308>. Acesso em: 12 mar. 2020.

SINGH, S.; CATLEDGE, S. A. Silicon vacancy color center photoluminescence enhancement in nanodiamond particles by isolated substitutional nitrogen on {100} surfaces. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 113, n. 4, p. 044071, 2013. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1063/1.4783958>. Acesso em: 17 abr. 2020.

SMITH, G. J. *et al.* Enhancing surface production of negative ions using nitrogen doped diamond in a deuterium plasma. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 53, n. 46, p. 465204, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aba6b6>. Acesso em: 29 out. 2020.

SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P. **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. New York: John Wiley & Sons, 1994. 663 p.

STALLINGA, P.; GOMES, H. L. Modeling electrical characteristics of thin-film field-effect transistors I: trap-free materials. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 156, n. 21–24, p. 1305–1315, 2006a. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.09.015>. Acesso em: 12 mar. 2020.

STALLINGA, P.; GOMES, H. L. Modeling electrical characteristics of thin-film field-effect transistors II: effects of traps and impurities. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 156, n. 21–24, p. 1316–1326, 2006b. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.09.008>. Acesso em: 12 mar. 2020.

STARYGA, E. *et al.* Electron emission from nitrogen-doped polycrystalline diamond/Si heterostructures. **Materials Science-Poland**, Warsaw, v. 30, n. 4, p. 390–397, 2012. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.2478/s13536-012-0041-0>. Acesso em: 29 out. 2020.

SUN, T. *et al.* Combined visible light photo-emission and low temperature thermionic emission from nitrogen doped diamond films. **Applied Physics Letters**, New York, v. 99, n. 20, p. 202101, 2011. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1063/1.3658638>. Acesso em: 29 out. 2020.

SUSSMANN, R. S. **CVD diamond for electronic devices and sensors**. Chichester: John Wiley & Sons, 2009. 571 p.

SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2008. 376 p.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of semiconductor devices**. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. 815 p.

UMEZAWA, H. Recent advances in diamond power semiconductor devices. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Oxford, v. 78, p. 147–156, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2018.01.007>. Acesso em: 11 abr. 2020.

VOHRA, Y. K. *et al.* High pressure studies using two-stage diamond micro-anvils grown by chemical vapor deposition. **High Pressure Research**, New York, v. 35, n. 3, p. 282–288, 2015. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1080/08957959.2015.1053881>. Acesso em: 15 abr. 2020.

VOSVIEWER. **VOSviewer: visualizing scientific landscapes**. Versão do *software* 1.6.15. Disponível em: <https://www.vosviewer.com>. Acesso em: 2 ago. 2020.

WAKAYAMA, Y.; HAYAKAWA, R. Antiambipolar transistor: a newcomer for future flexible electronics. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 30, n. 20, p. 1903724, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201903724>. Acesso em: 30 jun. 2021.

WANG, L. *et al.* Effect of pressure on the growth of boron and nitrogen doped HFCVD diamond films on WC–Co substrate. **Surface and Interface Analysis**, London, v. 47, n. 5, p. 572–586, 2015. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1002/sia.5748>. Acesso em: 29 out. 2020.

WANG, L. *et al.* The optimization of the doping level of boron, silicon and nitrogen doped diamond film on Co-cemented tungsten carbide inserts. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 550, p. 280–293, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.018>. Acesso em: 29 out. 2020.

WANNINAYAKE, N. *et al.* Understanding the effect of host structure of nitrogen doped ultrananocrystalline diamond electrode on electrochemical carbon dioxide reduction. **Carbon**, Elmsford, v. 157, p. 408–419, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.022>. Acesso em: 29 out. 2020.

WU, G. *et al.* Evolution of defects, morphologies and fundamental growth characteristics of CVD diamond films induced by nitrogen addition. **Materials Today Communications**,

Oxford, v. 25, p. 101504, 2020. Disponível em:
<https://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101504>. Acesso em: 29 out. 2020.

XU, Y. *et al.* Modeling of static electrical properties in organic field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 110, n. 1, p. 014510, 2011. Disponível em:
<https://dx.doi.org/10.1063/1.3602997>. Acesso em: 12 mar. 2020.

YANG, K. *et al.* Inductively coupled plasma chemical vapor deposition for silicon-based technology compatible with low-temperature (≤ 220 °C) flexible substrates. **Physica Status Solidi A**, Berlin, v. 217, n. 5, p. 1900556, 2020. Disponível em:
<https://dx.doi.org/10.1002/pssa.201900556>. Acesso em: 15 fev. 2020.

YANG, N.; YU, S. *et al.* Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications. **Chemical Society Reviews**, London, v. 48, n. 1, p. 157–204, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1039/c7cs00757d>. Acesso em: 11 abr. 2020.

YANG, Q.; ZHAO, J. *et al.* A diamond made microchannel heat sink for high-density heat flux dissipation. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 158, p. 113804, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.113804>. Acesso em: 15 abr. 2020.

YUAN, X. *et al.* Recent progress in diamond-based MOSFETs. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, Beijing, v. 26, n. 10, p. 1195–1205, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1007/s12613-019-1843-4>. Acesso em: 11 abr. 2020.

ZAITSEV, A. M.; MOE, K. S.; WANG, W. Defect transformations in nitrogen-doped CVD diamond during irradiation and annealing. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 88, p. 237–255, 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2018.07.017>. Acesso em: 29 out. 2020.

ZAITSEV, A. M. *et al.* Nitrogen-doped CVD diamond: nitrogen concentration, color and internal stress. **Diamond and Related Materials**, Amsterdam, v. 105, p. 107794, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107794>. Acesso em: 29 out. 2020.

ZHANG, Q. *et al.* Nitrogen-doped diamond electrode shows high performance for electrochemical reduction of nitrobenzene. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 265, p. 185–190, 2014. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.065>. Acesso em: 29 out. 2020.

ZHAO, Y. *et al.* The interface and mechanical properties of a CVD single crystal diamond produced by multilayered nitrogen doping epitaxial growth. **Materials**, Basel, v. 12, n. 15, p. 2492, 2019. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.3390/ma12152492>. Acesso em: 29 out. 2020.

ZKRIA, A.; GIMA, H.; YOSHITAKE, T. Application of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films for ultraviolet detection. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, Berlin, v. 123, n. 3, p. 167, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1007/s00339-017-0798-4>. Acesso em: 11 abr. 2020.

ZKRIA, A. *et al.* Impedance spectroscopy analysis of n-type (nitrogen-doped) ultrananocrystalline diamond/p-type Si heterojunction diodes. **Physica Scripta**, Stockholm, v. 95, n. 9, p. 095803, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/1402-4896/aba97e>. Acesso em: 29 out. 2020.

APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES DERIVADAS DA TESE

Este Apêndice lista os meios de divulgação dos resultados desta tese.

- Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido):

GOUVÊA, E. C.; MAGALHÃES SOBRINHO, P.; SOUZA, T. M. Diodo com diamante CVD dopado com nitrogênio. In: WORKSHOP DE ENGENHARIA MECÂNICA E DE PRODUÇÃO, 3., 2019, Guaratinguetá. **Anais...** Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, 2019. p. 38-41.

GOUVÊA, E. C.; MAGALHÃES SOBRINHO, P.; SOUZA, T. M. Electrical Characteristics of Large-Area Nitrogen-Doped HFCVD Diamond Fims. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA, 40., 2019, Guaratinguetá. **Anais...** Guaratinguetá: Sociedade Brasileira do Vácuo, 2019.

- Pedido de patente:

AGÊNCIA UNESP DE INOVAÇÃO. Evaldo Chagas Gouvêa, Júlia Corrêa Reis, Teófilo Miguel de Souza. **Diodos semicondutores com filmes de diamante CVD dopados com nitrogênio depositados sobre silício tipo p**. BR AUIN 17CI047, 29 set. 2017.