

ESTUDO DE FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO COM VARIAÇÃO DE ARGÔNIO

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

Denis Angelo da Silva (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq) E-mail:
denis-angelo@hotmail.com.br

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

Junho de 2016

Resumo

O diamante é atualmente um material de grande interesse, não somente na indústria como também na pesquisa, isso devido a suas propriedades, como elevada, dureza mecânica e estabilidade química. Em virtude de sua indisponibilidade, seu custo é consideravelmente elevado, inviabilizando seu uso em determinadas aplicações industriais. Este projeto visa trabalhar com a solução deste problema, que é a produção de filmes de diamante de maneira sintética, já que esse processo diminui o custo final do material. Este trabalho tem como objetivo a produção de filmes de diamante com diferentes concentrações de gás Argônio ($X=0,15,30,45,60$) de modo que se possa compreender o efeito desse elemento nas propriedades finais do material. Após a síntese da primeira série de filmes com variação de argônio, será produzido um segundo conjunto de amostras sob as mesmas condições, tendo como diferencial uma dopagem estrutural a partir de uma solução de metanol. Esta é feita através de um borbulhador que contém óxido bórico (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH) na proporção de dopagem desejada, que neste experimento foi mantida constante em 20.000 ppm na razão de B/C. Quando B_2O_3 é dissolvido em CH_3OH , trimetilborato é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionado à fase gasosa de crescimento. O trabalho se iniciou com um estudo do ambiente no interior do reator de crescimento, buscando determinar condições que tornassem possível a obtenção de filmes espessos e homogêneos. Os filmes foram obtidos pela técnica HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition), utilizando um substrato de Titânio com área de 1 cm^2 e uma atmosfera gasosa formada por 1% de CH_4 e $(X-99)\%$ de H_2 na mistura $Ar/H_2/CH_4$. Os testes foram realizados a temperatura na superfície do substrato por volta de 650°C , com distância entre o filamento de aquecimento e a amostra de 5 mm. Desse modo produziram-se amostras em condições ótimas, variando-se a concentração de Argônio na mistura gasosa. Tais amostras foram analisadas a partir da Espectroscopia RAMAN. As análises confirmaram as características de microdiamantes dopados por boro, demonstrando propriedades condutoras e foi possível observar que o aumento da concentração de Argônio ocasiona um aumento nas ligações de carbono com hibridização do tipo sp^2 . Esses resultados são importantes, pois esse estudo pode avaliar a influência do sp^2 na dopagem do filme e em sua caracterização. Na continuidade do projeto, o metanol foi utilizado variando da mesma maneira a concentração de Argônio. Foi observado que o metanol não influenciou de maneira significativa nos resultados finais dos filmes obtidos.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	4
1.1 Revisão Bibliográfica	4
1.2 Técnicas de Caracterização.....	6
1.2.1 Epectroscopia RAMAN	6
1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	7
1.2.3 Difratometria de Raios X (DRX).....	9
1.3 Funcionamento do reator	10
1.4 Filmes de diamante dopados com boro.....	12
1.5 Objetivos	13
Capítulo 2: Procedimento Experimental	14
2.1 Corte e Jateamento das Amostras	14
2.2 Limpeza e Processo de Seeding das Amostras	14
2.3 Crescimento dos Filmes.....	15
Capítulo 3: Resultados e Discussões.....	15
Capítulo 4 - Conclusões e Trabalhos Futuros	22
4.1 Conclusões	22
4.2 Próximas Etapas.....	23
Referências Bibliográficas.....	23

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Revisão Bibliográfica

O diamante é atualmente um dos materiais mais fascinantes existentes na natureza, é composto por átomos de carbono ligados em uma estrutura tetraédrica cúbica de fase centrada, possuindo ligações covalentes entre os átomos de carbono, como apresentado na figura 1, além de ser o mais duro material de ocorrência natural que se conhece, possui também elevada condutividade térmica e baixo coeficiente de fricção. [1]

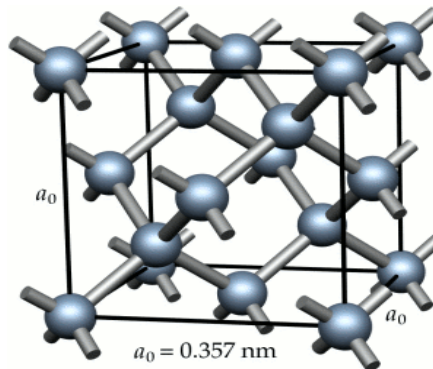


Figura 1 - Estrutura do diamante

O mesmo elemento, o carbono, pode assumir outras estruturas sólidas que variam de acordo com os tipos de ligações. Diferentemente do diamante, o grafite possui um arranjo atômico do tipo sp^2 , cada átomo de carbono da estrutura está ligado a outros três átomos de carbono, com geometria trigonal.

Mas o principal inviabilizador desse material é seu valor econômico, impedindo sua aplicação em diversos casos. Dessa forma surge a produção de diamante de maneira sintética como solução, processo que, além de diminuir os custos finais do produto, permite a manipulação de suas propriedades de acordo com a aplicação futura. Esse fator favorece dessa maneira a aplicação em áreas como a engenharia, eletroquímica, biomedicina, dentre outras.

A síntese de diamante em laboratório teve início na década de 1950 com o uso da técnica HPHT (*High Pressure High Temperature*), de alto custo devido à robustez dos reatores, mas ainda hoje a mais utilizada para produção em escala industrial. Um novo método de fabricação foi desenvolvido por volta dos anos 1980. Neste método,

denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*) o filme de diamante é obtido pelo crescimento de micro cristais (ou nano cristais, como os de que trata este trabalho) sobre a superfície do substrato (geralmente silício), realizado pela deposição gradual de radicais ativos da fase vapor (uma mistura, a baixas pressões, dos gases H_2 e CH_4). Além de ser uma técnica de simples operação, ela permite a obtenção de filmes com elevada qualidade e boa reprodutibilidade, além de propiciar uma taxa de crescimento razoável. [2]

O processo de crescimento dos filmes ocorre através de fortes ligações químicas carbono-carbono (Hibridização do tipo sp^3) que são precursoras do diamante. Todavia, devido à condição metaestável onde são obtidos os filmes, observa-se a presença de ligações mais fracas que acabam gerando a grafite (Hibridização sp^2), que pode ser considerada uma impureza do material.

O principal radical precursor do crescimento dos filmes é o CH_3 , pode-se destacar importância a presença do hidrogênio atômico próximo à superfície da amostra como fundamental, pois ele dispensa o hidrogênio presente nas terminações do substrato, permitindo a incorporação do radical metila por meio do sítio ativo criado nesses locais. A atmosfera do reator é composta ainda pelo gás Argônio (Ar), esse gás modifica o ambiente de crescimento, apesar de não participar diretamente nas reações que ocorrem. Sua participação permite um controle do tamanho do grão e na qualidade dos filmes depositados, pois ele aumenta a quantidade de defeitos, de ligações do tipo sp^2 e de transpoliacetileno. Tal fato ocorre, pois, o gás Argônio aumenta a desordem na estrutura do diamante e dificulta a difusão e decomposição dos gases precursores.

Devido aos avanços tecnológicos de hoje, torna-se possível fazer diamantes ou filmes de diamante com formas e tamanhos diversos, por um custo reduzido, com melhores propriedades físicas, químicas e biológicas [3,4], que atualmente são utilizadas em diversas áreas da ciência dos materiais [5,6]. Considerando que o diamante é o material natural mais duro e mais resistente que se tem conhecimento, pode-se por meio da nanotecnologia expandir e aprimorar suas aplicações e também buscar possíveis aplicações a serem implementadas em problemas atuais, como, biossensores no combate a poluentes, que ainda não são viáveis com a tecnologia atual e que poderiam levar à detecção de contaminantes bacterianos em alimentos e água [7]. Outras aplicações podem incluir o uso destes filmes na fabricação de revestimentos duros, estes possuem baixo coeficiente de

fricção e excelentes propriedades de desgaste [5,6]; dispositivos emissores de elétrons, que podem ser aplicados como fontes de cátodo frio utilizadas em televisores de tela plana [8]; em revestimentos resistentes a impacto [9,10]; na microeletrônica, onde estes filmes dopados apresentam comportamento semicondutivo, tornando-se promissores para a manipulação dos bits quânticos, utilizados na computação quântica [11].

A obtenção de filmes de diamante micro ou nanocristalinos dopados com boro é feita em grande maioria por meio de um reator de plasma de microondas, utilizando como dopante o gás diborano, que é altamente tóxico e necessita de uma série de normas de segurança para sua utilização [12]. Pouco se tem notícia de crescimento de filmes em um reator de filamento quente utilizando óxido de boro ou o diborano numa mistura gasosa de hidrogênio e alta concentração de metano [13].

1.2 Técnicas de Caracterização

Por meio destas técnicas de caracterização se torna possível um estudo mais aprofundado das propriedades dos materiais. Os filmes obtidos neste estudo foram caracterizados a partir da espectroscopia RAMAN com o intuito de compreender sua estrutura. Serão realizados ainda estudos utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X e de difração de Raios X.

1.2.1 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN é uma técnica que utiliza uma fonte de luz monocromática, esse feixe atinge a superfície da amostra, e então é espalhado por ele, gerando assim uma luz com a mesma energia ou energia diferente da incidente. Denomina-se espalhamento elástico, quando a luz espalhada tem a mesma energia, mas esta reflete em pouca informação final, já quando o espalhamento é inelástico, é possível que se obtenha diversas informações importantes sobre o material a partir da diferença de energia entre o feixe incidente e espalhado.

Esta técnica se deu início através do estudo de um feixe de radiação laser incidindo sobre uma amostra, e se espalhando em todas as direções, sendo que parte da radiação foi espalhada com uma frequência diferente da incidente. Este fenômeno foi observado pelo

indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928, dando início ao nome atual. A técnica de espectroscopia RAMAN é utilizada para caracterização de áreas circulares com até 1µm de diâmetro. A Figura 2 ilustra o mecanismo básico de funcionamento da técnica.

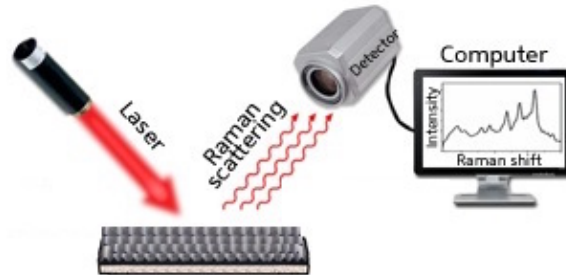


Figura 2 - Mecanismo básico de funcionamento da técnica RAMAN[14].

O estudo estrutural do material ocorrerá deste modo a partir da diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada. Esta diferença entre corresponde à energia de vibração dos átomos da amostra, determinando assim a energia entre eles. Essa técnica possibilita ainda a diferenciação de polimorfos, como o grafite e o diamante. Geralmente a vibração molecular ocorre de diferentes formas, deste modo, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número considerável de componentes espectrais, que necessitam de separação e medição. Ou seja, cada espectro gerado é característico e único de um dado material, sendo que, picos e larguras de picos diferentes indicam estruturas distintas. Dentre as vantagens deste método está o fato da amostra não necessitar de um tratamento prévio, sendo uma caracterização rápida e não destrutiva.

1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura consiste em um feixe fino de elétrons de alta energia emitidos por um filamento de tungstênio, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobina, incide na superfície da amostra, onde, ao ocorrer uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector, que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários.

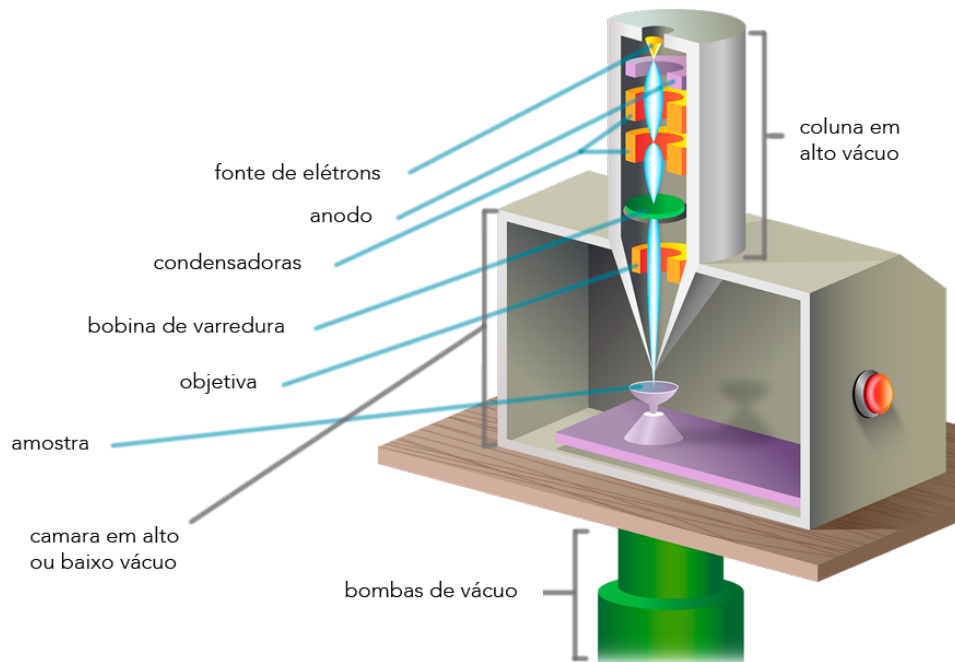


Figura 3 - Componentes de um microscópio eletrônico de varredura [15]

A interação desse feixe com o material também gera a emissão de raios X, que fornece a composição química elemental de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação dos elementos presentes. Deste modo, o MEV é capaz de produzir vários sinais, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, porém a imagem produzida pelos elétrons secundários tem a melhor resolução da superfície da amostra, resultando em uma figura que possui um nível de contraste que auxilia a visualização da microestrutura. As imagens produzidas por elétrons retroespalhados são úteis para a distinção das diferentes composições da amostra analisada. O MEV pode ser operado em uma ampla escala, partindo de 1.000x até 300.000x, dependendo do tipo de equipamento. O equipamento possui um sistema de vácuo para que o feixe de elétrons não interaja com a atmosfera ao redor da amostra. Suas imagens tem uma aparência tridimensional e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra, que faz com que ele seja um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. A preparação das amostras é bastante simples, embora amostras não condutoras devam ser recobertas com carbono ou metalizadas. O MEV distingue-se de um Microscópio Óptico ou um Microscópio de Transmissão (MET) pela maneira como é obtida a imagem. O microscópio óptico e o MET

forneem imagens diretas, ou seja, raios atravessam a amostra, passam por lentes, e formam uma imagem real em uma tela ou virtual em uma ocular. Enquanto isso, o MEV origina imagens indiretas, não existe um caminho ótico entre a amostra e a imagem. A imagem do MEV é formada a partir do mapeamento das interações que ocorrem entre elétrons e a superfície da amostra. [15,16]

1.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de raios X, após a colisão com o elétron, muda sua trajetória, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Assim, cada elétron atua como centro de emissão de raios X. Se os átomos que geram este espelhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, demonstrada na equação 1.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad \text{Eq. 1}$$

Onde n é um número inteiro, d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl) , θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda do feixe, conforme definido na Figura 4.

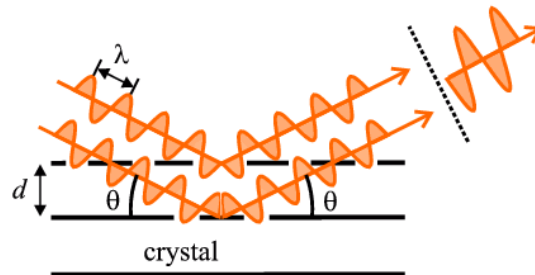


Figura 4 - Exemplificação da difração de raios X com base na lei de Bragg

A difração de raios X permitiu a identificação inequívoca de milhares de fases cristalinas, além de possibilitar o estudo de fases amorfas. A técnica apresenta excelente precisão, com ela é possível detectar variações da ordem de milésimos de Angstroms nos parâmetros de rede. Todavia, o processo apresenta limite de detecção limitado, fases presentes em uma mistura em uma concentração de 1% em volume já são dificilmente detectadas. Abordando sua prática, a técnica consiste na colocação da amostra no difratômetro de raio-X e análise dos dados obtidos, comparando os espectros gerados pelo aparelho com cartas cristalográficas padrões adquiridas através de softwares específicos. Essas cartas cristalográficas contêm a posição (ângulo de difração ou espaçamento interplanar) e a intensidade relativas dos picos de difração, além de outras informações sobre a fase. [17,18]

1.3 Funcionamento do reator

O interior de um reator de crescimento de filmes de diamante, seguindo a técnica HFCVD, é formado por alguns componentes fundamentais: o porta-substrato é o local onde são depositadas as amostras; o porta-filamentos é uma base de sustentação para os filamentos de tungstênio, que funcionam como fonte de calor para o reator, assim como os filamentos, o porta-filamentos é composto por um metal refratário que seja capaz de resistir à elevada temperatura no interior da cabine; a entrada e saída dos gases são locais onde ocorre o fluxo dos gases que irão alimentar o reator e permitir o crescimento do filme. Uma bomba de vácuo é a responsável por manter a pressão interna do reator constante. Por último um termopar, que é responsável por medir a temperatura na superfície do substrato. Assim como ilustrado na Figura 5.

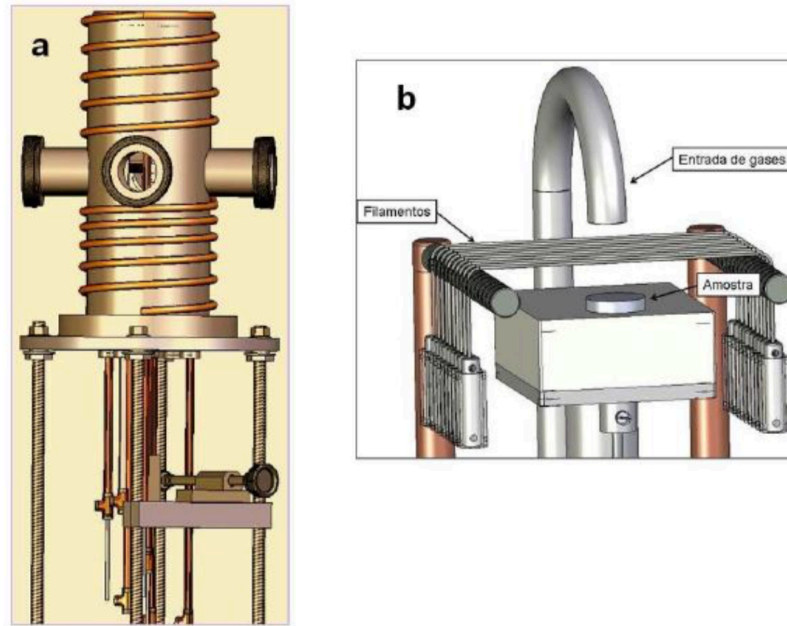


Figura 5 – (a) Reator de HFCVD, com detalhe da parte interna (b). [19]

Externamente, o reator é constituído basicamente por: uma linha de gases que abastece o reator, câmara de reação; bomba de vácuo; borbulhador para a solução dopante; rotâmetro; controladoras de fluxo de gases; e fonte controladora de tensão e corrente elétrica. Um esquema mais detalhado do reator é apresentado na Figura 6.

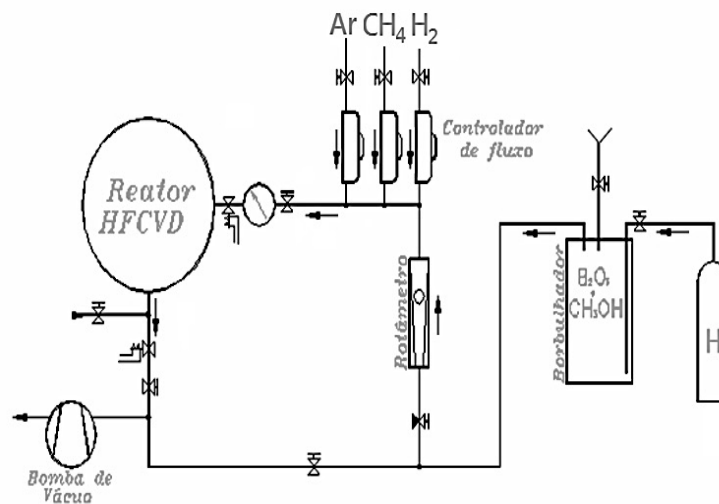


Figura 6 – Esquema representativo do reator

O processo se inicia com o posicionamento das amostras e ajuste dos filamentos, a câmara é então fechada para que se possa iniciar o vácuo em seu interior. Quando a pressão interna atinge um valor mínimo [20], as controladoras de fluxo então são abertas e a pressão é reajustada a um valor, a partir daí esta permanecerá constante durante todo o experimento.

A etapa seguinte consiste em ligar a fonte, através da resistência sofrida pela corrente nos filamentos, estes se tornam incandescentes, aquecendo o interior do reator. Durante esse período de aumento de corrente há grande variação no valor de tensão entre os filamentos, pois nesse momento ocorre uma reação de carbonização dos filamentos de tungstênio, o que altera sua resistência elétrica e mecânica. Ajusta-se a partir deste momento a temperatura do substrato, controlando a corrente elétrica. Tem-se início aqui o crescimento propriamente dito.

1.4 Filmes de diamante dopados com boro

Filmes de diamante produzidos pelo método CVD podem ser dopados com o elemento químico boro para produzir um material semicondutor do tipo p, indo de um material isolante até um com condutividade elétrica metálica, dependendo da concentração de boro [21].

O boro é um elemento trivalente, ou seja, possui três elétrons na última camada para realizar ligações, deste modo quando incorporado a rede cristalina tetraédrica do diamante, de forma substitucional, compartilha ligações com três carbonos, conforme mostra a figura 7 (a). Os três elétrons de valência do boro serão compartilhados com quatro átomos de carbono, porém uma das ligações não será completada, gerando uma lacuna. Um elétron de valência de um átomo de carbono próximo move-se para a posição da lacuna criando um íon de boro preso na estrutura cristalina figura 7 (b). Essa lacuna se comportará como um portador de carga positivo quando um elétron de valência de um átomo vizinho se deslocar para ocupar aquela vaga. Nota-se que o elétron que se desloca para preencher a lacuna não é livre. Do ponto de vista elétrico, tudo se passa como se uma carga positiva de mesmo valor que a carga do elétron estivesse se deslocando no sentido contrário ao movimento do elétron. Desta forma, inicialmente só teremos lacunas livres como portadores de carga, por isso o material é chamado de tipo p.

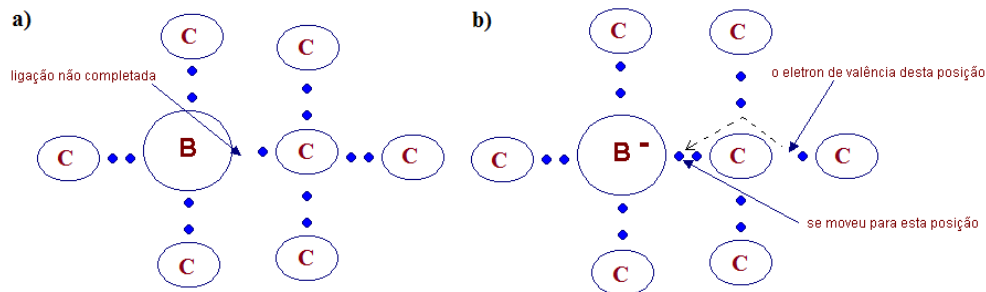


Figura 7 - (a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono (b) lacuna que é preenchida por um elétron de valência de um átomo próximo, gerando um íon negativo preso à estrutura cristalina.

[22]

É importante lembrar que a desordem causada na rede cristalina pelo dopante é quem provoca o efeito de condutividade. Com o aumento do número de defeitos, a desordem introduzida também aumenta, havendo uma sobreposição das bandas de energia [23]. O diamante sem dopagem é um material isolante, pois o GAP de energia que separa a banda de valência da banda de condução é de aproximadamente 5,45 eV [24]. A dopagem com átomos de boro introduz um nível aceitador de elétrons no GAP de energia localizado a ~0,35 eV acima da banda de valência [25].

Outro estudo conseguiu demonstrar que com o aumento da concentração de átomos de boro nos filmes de diamante nanocristalinos há uma mudança no mecanismo de transporte eletrônico [26]. O aumento do nível de dopagem resultou em um aumento na concentração de cargas nos filmes, porém a mobilidade eletrônica caiu com o aumento da concentração de boro. A mobilidade eletrônica está associada ao tempo de colisão entre os elétrons ao se moverem pelo material, sendo maior se o tempo de colisão for maior. A condutividade elétrica é uma consequência da mobilidade eletrônica, sendo assim, um grande número de cargas elétricas com um baixo valor de mobilidade ou uma pequena quantidade de cargas elétricas com um alto valor de mobilidade, podem gerar um mesmo valor de condutividade [23].

1.5 Objetivos

O objetivo deste projeto consistirá em obter filmes de diamante dopados com boro em atmosferas com diferentes concentrações de Argônio. Inicialmente irá ser avaliado o papel da concentração de Argônio nas mudanças morfológicas e estruturais do filme. Além do comportamento da dopagem através do metanol nas diversas características e influências morfológicas que podem surgir no material analisado.

Capítulo 2: Procedimento Experimental

As etapas iniciais do projeto consistiram em uma revisão bibliográfica abordando o crescimento de filmes de diamante pelo processo CVD e as técnicas de caracterização que serão utilizadas no decorrer da pesquisa. Essa etapa possibilitou um entendimento do funcionamento e dos princípios do processo. Após a compreensão dos princípios teóricos, definiram-se os parâmetros ideais para o crescimento dos filmes de diamante. Essas etapas foram também descritas no relatório parcial do projeto. Nesta etapa da pesquisa, realizou-se o crescimento de filmes de diamante tendo o Titânio (Ti) como substrato. Todavia, antes do processo de crescimento, as amostras foram preparadas seguindo a seguinte metodologia.

2.1 Corte e Jateamento das Amostras

Inicialmente as amostras se encontram na forma de chapas de Titânio. Tais chapas foram jateadas com esferas de vidro com o intuito de aumentar a rugosidade superficial da amostra, aumentando a aderência dos filmes no substrato. Em seguida, cortaram-se as chapas em amostras quadradas de 1 cm de lado com o auxílio de uma guilhotina. Desse modo, o material já se encontra nas dimensões necessárias para que ocorra um crescimento homogêneo no interior do reator, podendo-se iniciar o processo de limpeza do substrato.

2.2 Limpeza e Processo de Seeding das Amostras

As amostras são colocadas em um béquer com água deionizada e são submetidas a um banho de ultrassom por 15 minutos. Em seguida, deve-se trocar a água deionizada do recipiente e o processo deve ser repetido por mais 15 minutos, secando-se as amostras com nitrogênio ao final desse período.

A etapa seguinte consiste em submergir as lâminas de titânio em uma solução contendo acetona e novamente é levada para o ultrassom por um período de 30 minutos.

Uma etapa importante antes do crescimento é o *seeding*, nesta fase a amostra é submersa em um Becker contendo pó de diamante, de partículas com 0,25 μm de diâmetro, disperso em hexano, permanecendo no ultrassom por mais 30 minutos.

Ao final do processo de preparo das amostras, estas devem ser armazenadas em um porta amostra adequado, de modo que sua superfície permanecesse livre de impurezas até o crescimento dos filmes.

2.3 Crescimento dos Filmes

Após a realização dos testes e definição dos parâmetros ideais que foram descritos no relatório parcial, realizou-se o crescimento de filmes de diamante em 5 atmosferas gasosas distintas, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Fluxos dos diferentes componentes gasosos no interior do reator (sccm)

Amostras	Fluxo de Ar	Fluxo de H ₂	Fluxo de CH ₄
1	0	99	1
2	15	84	1
3	30	69	1
4	45	54	1
5	60	39	1

Os crescimentos foram realizados em um reator ativado por filamento quente sob uma temperatura de 730°C na superfície do substrato de Titânio. Para o aquecimento do reator e ativação dos gases foram utilizados cinco filamentos de Tungstênio com 125µm de diâmetro, que foram mantidos 5mm acima da amostra de Ti. O tempo de crescimento foi constante e igual a 16 horas para todas as amostras e a pressão no interior da câmara foi de 30 torr.

Capítulo 3: Resultados e Discussões

Durante a fase inicial da pesquisa, encontrou-se uma dificuldade considerável na definição dos parâmetros ideais para o crescimento dos filmes, além de problemas operacionais no reator devido aos vários parâmetros envolvidos em seu funcionamento, os

diversos componentes presentes devem estar alinhados e em perfeitas condições para a obtenção de um filme com características ideais. Desse modo, essa etapa consumiu um período do projeto maior do que foi planejado inicialmente, gerando um atraso no cronograma inicial. Após a definição desses parâmetros e normalização do reator, as amostras foram produzidas e caracterizadas por meio da espectroscopia RAMAN, MEV e DRX. Os resultados obtidos serão descritos a seguir.

A espectroscopia RAMAN permitiu um estudo da estrutura dos filmes produzidos. Para isso, comparou-se o espectro gerado nos filmes com um espectro padrão, obtido a partir de uma amostra de diamante natural. Com este espectro foi possível calibrar o equipamento. O espectro gerado pelo diamante natural pode ser observado na Figura 8.

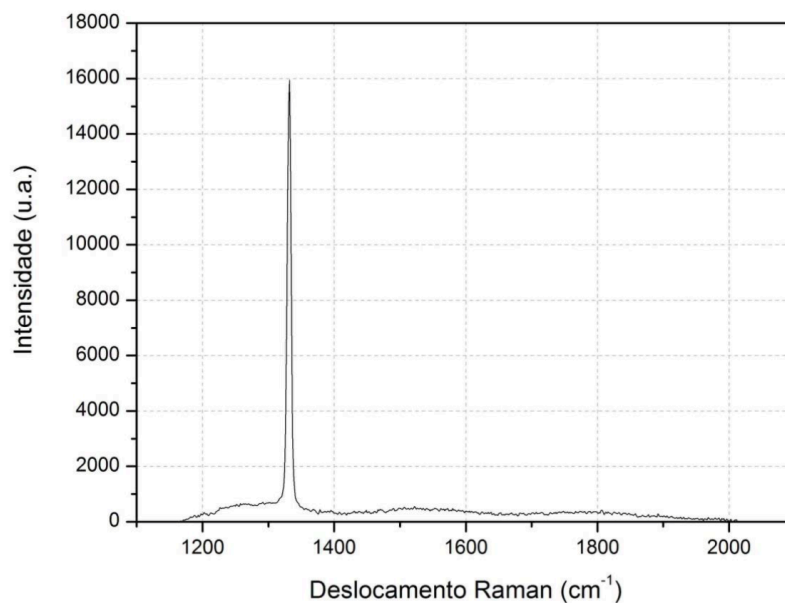


Figura 8 - Espectro obtido a partir de uma amostra de diamante natural

No espectro contido na Figura 8 é possível observar a presença de um único pico bem definido em torno de 1332 cm^{-1} . Esse pico é característico do diamante e sua presença exclusiva na curva gerada demonstra que o material é cristalino e livre de impurezas. As imagens por MEV serão discutidas logo abaixo nas figuras 9,11, 13,15, 17. Os resultados das caracterizações por espectroscopia Raman e difractogramas de Raio X dos filmes estão contidos nas Figuras 10, 12, 14, 16 e 18.

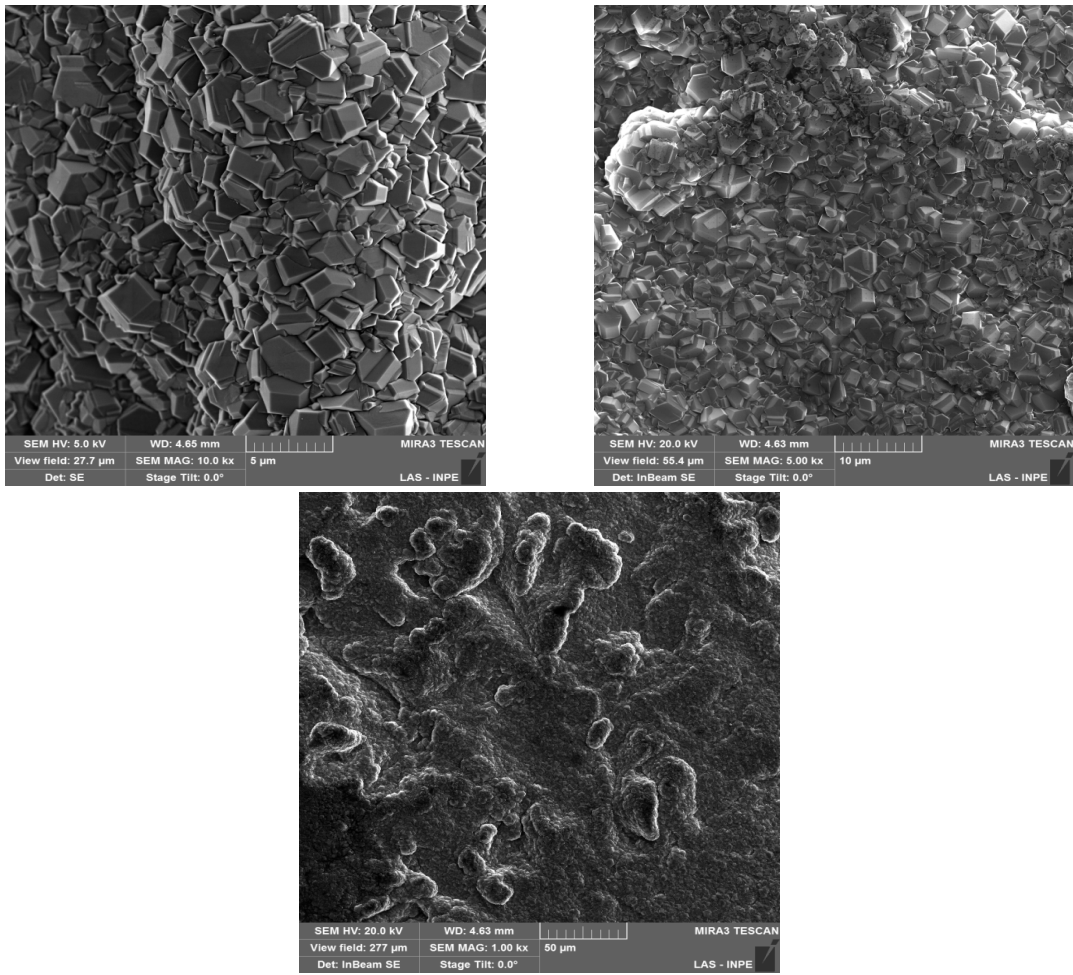


Figura 9 – Imagens MEV para 0% de Argônio para as escalas de 5, 10 e 50 µm.

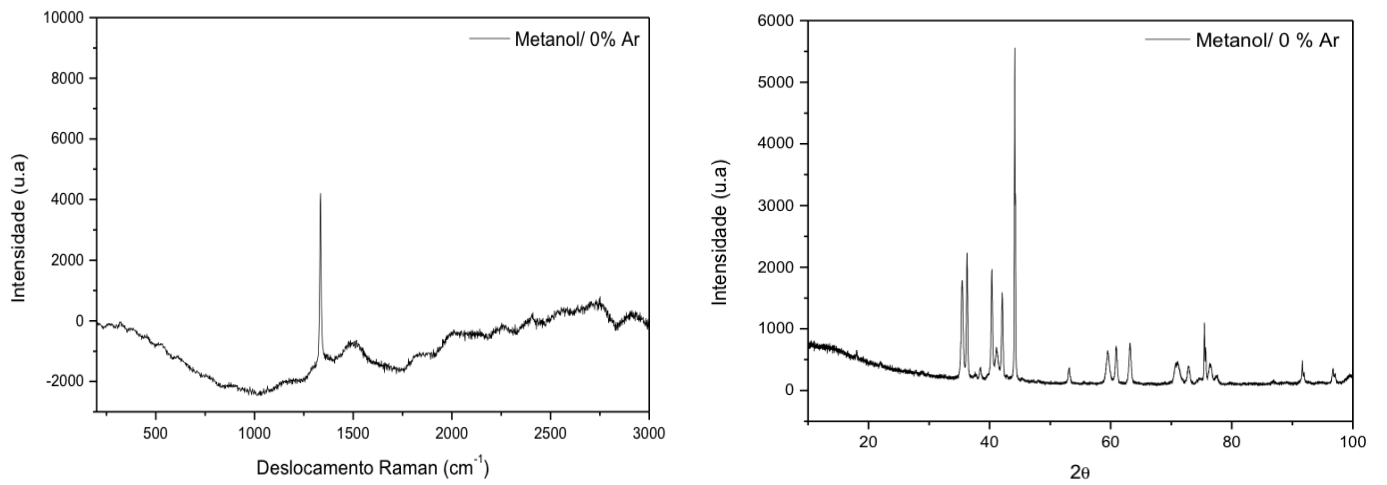


Figura 10 – Espectro Raman e Difractogramas de Raios X para 0% de Argônio.

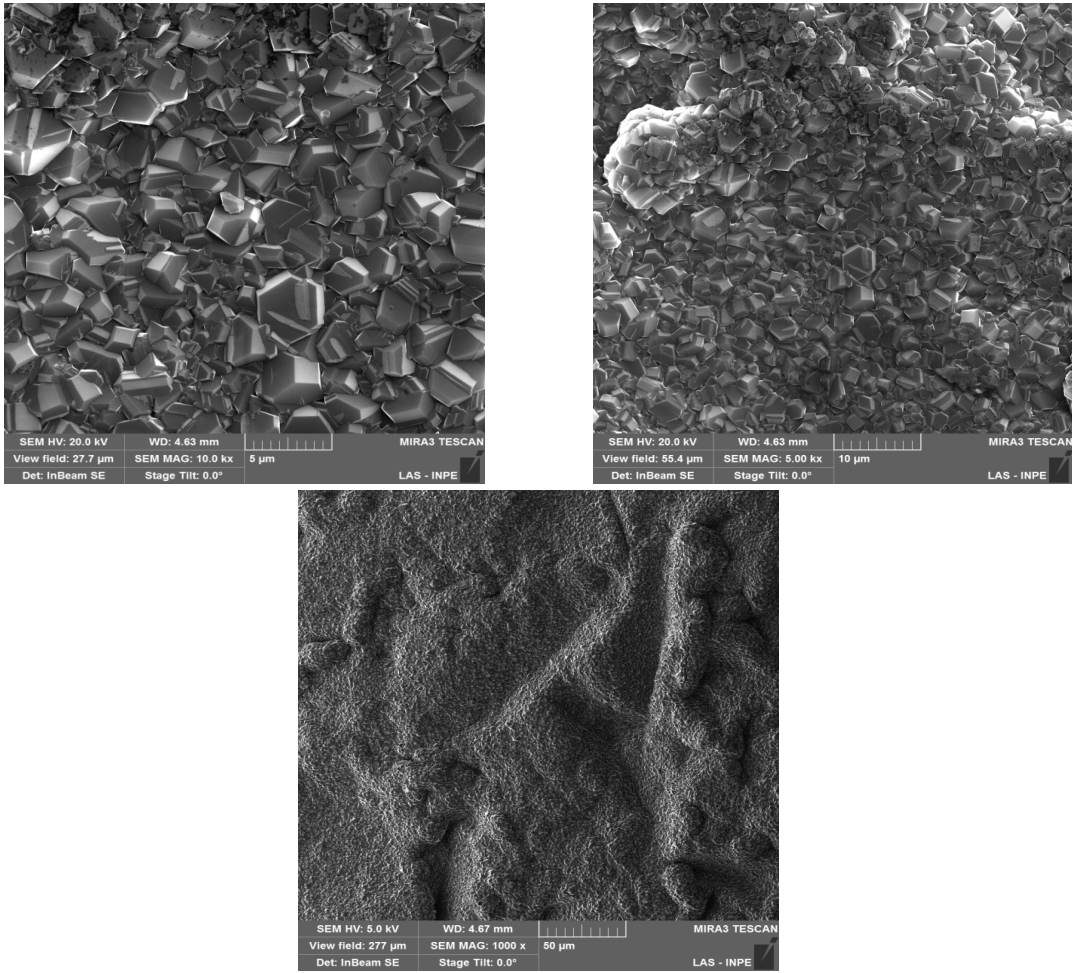


Figura 11 - Imagens MEV para 15% de Argônio para as escalas de 5, 10 e 50 μm .

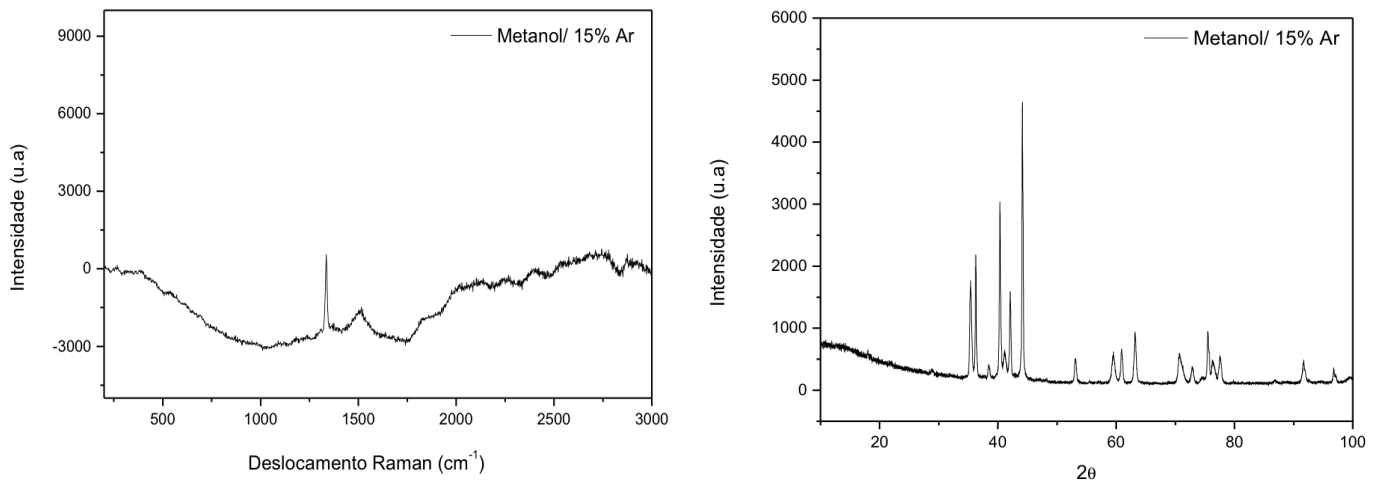


Figura 12 - Espectro Raman e Difratogramas de Raios X para 15% de Argônio.

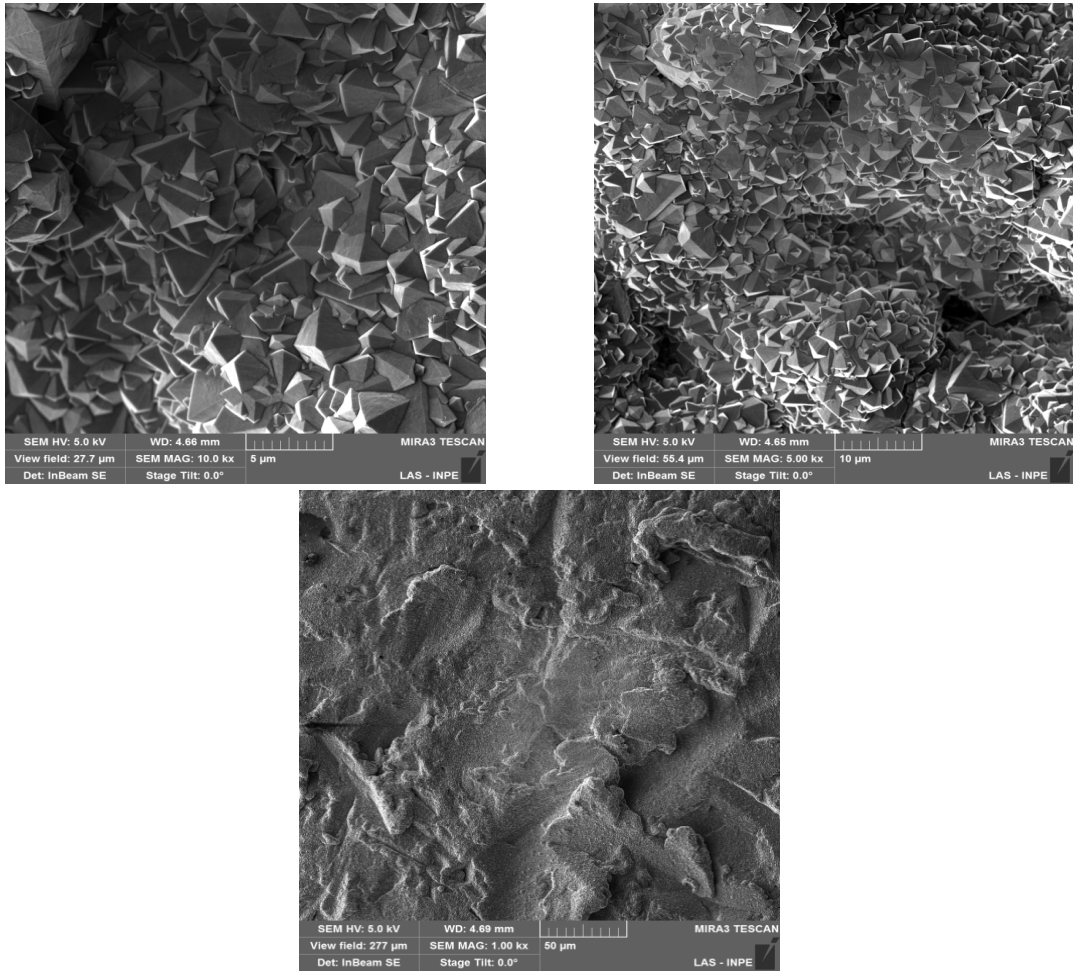
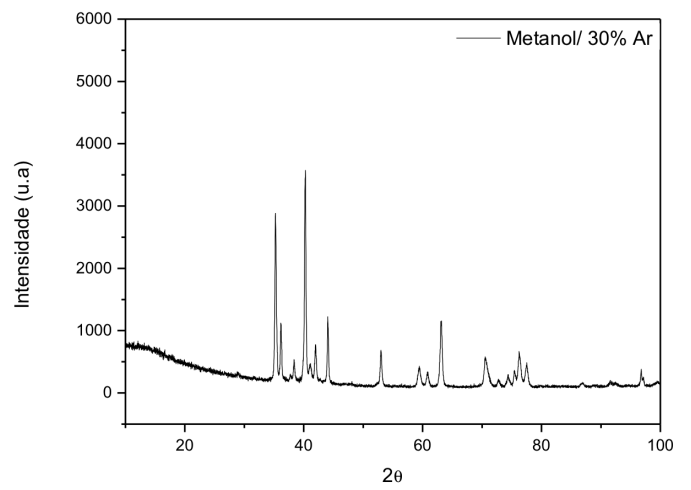
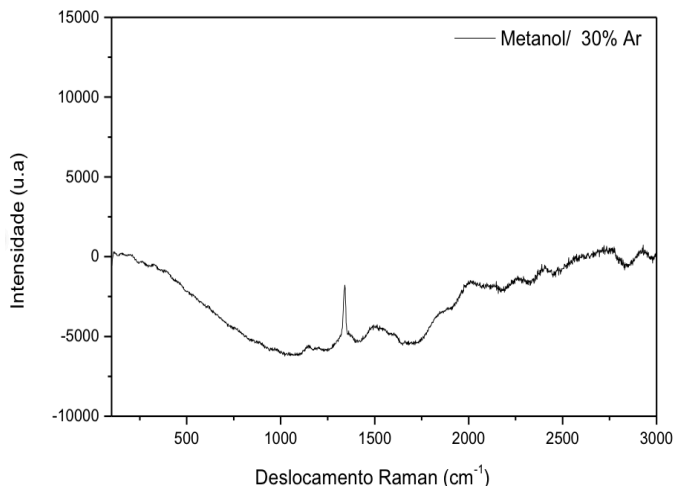


Figura 13 - Imagens MEV para 30% de Argônio para as escalas de 5, 10 e 50 μm.



Figuras 14 - Espectro Raman e Difractogramas de Raios X para 30% de Argônio.

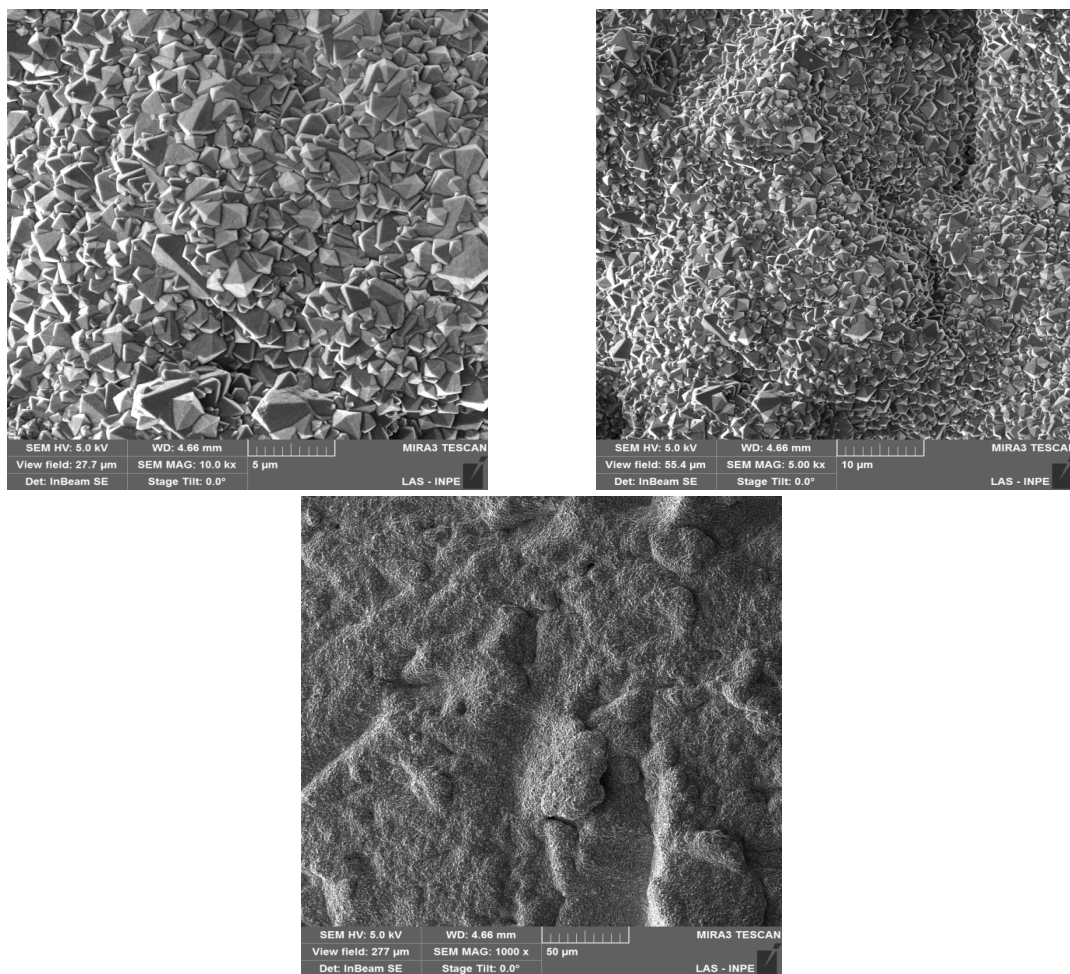


Figura 15 - Imagens MEV para 45% de Argônio para as escalas de 5, 10 e 50 μm .

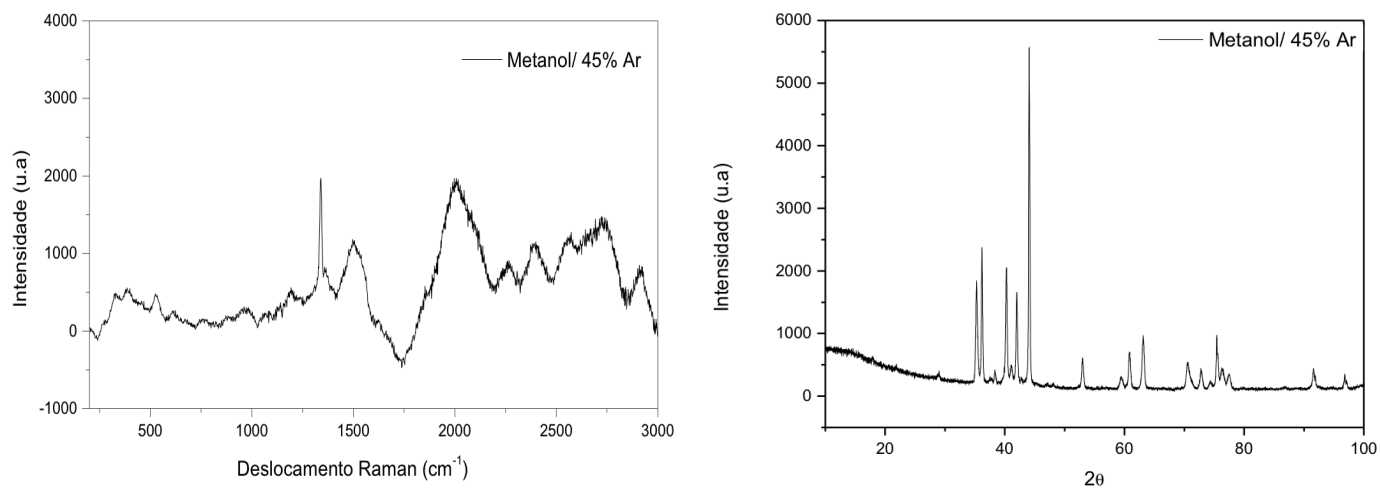


Figura 16 - Espectro Raman e Difratogramas de Raios X para 45% de Argônio.

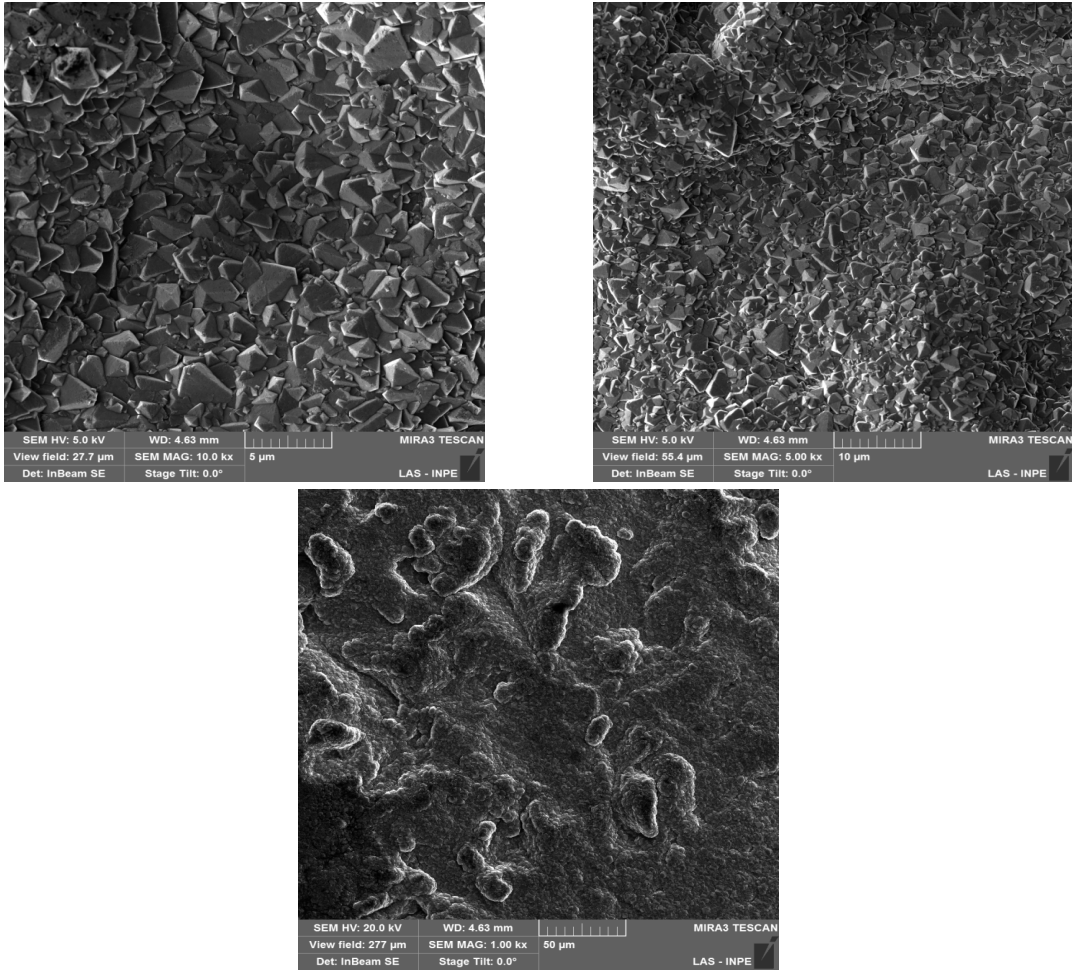


Figura 17 - Imagens MEV para 60% de Argônio para as escalas de 5, 10 e 50 μm .

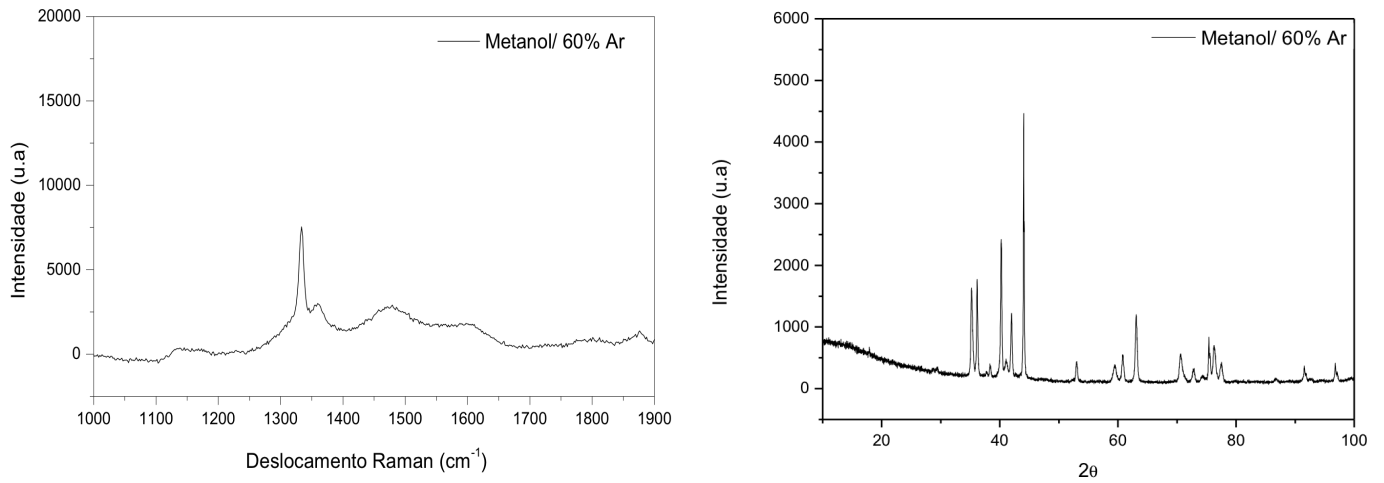


Figura 18 - Espectro Raman e Difratogramas de Raios X para 60% de Argônio.

Pode ser observado que não há uma deposição uniforme, o filme apresentou falhas bem aparentes o que caracteriza que o filme não cobriu todo o substrato. Isto pode ser atribuído a má penetração no fluxo sob o substrato, ou a uma baixa temperatura. No entanto é observado um filme relativamente uniforme sobre a superfície, como ilustrado nas Figuras 9, 11, 13, 15 e 17. É possível constatar pela análise das imagens MEV, a diminuição dos tamanhos de grão com a inserção de gás Ar, a influência será analisada está relacionada a fatores que serão discutidos no próximo relatório.

As análises confirmaram características de file microcristalinos, além disso foi possível observar que o aumento da concentração de Argônio ocasiona um aumento nas ligações de carbono com hibridização do tipo sp^2 ($1350-1620\text{ cm}^{-1}$). Esses resultados são importantes, pois esse estudo pôde avaliar a influência do sp^2 na dopagem do filme e em sua caracterização.

O metanol foi então utilizado variando desta maneira a concentração de Argônio. Os filmes crescidos na presença do metanol serão comparados com filmes crescido sem a presença do metanol. Estes resultados serão analisados no próximo relatório.

O arrasto do boro é feito pelo trimetilborato. A influência do metanol no processo de obtenção do filme será investigada através de dois lotes de filmes, um lote contendo metanol e outro sem o metanol. Nesta etapa do trabalho foram analisados os filmes crescidos com a presença do metanol.

Capítulo 4 - Conclusões e Trabalhos Futuros

4.1 Conclusões

A partir dos estudos realizados obtidos pela Espectroscopia RAMAN, foi possível analisar o efeito que a variação de Argônio (Ar) durante o crescimento gera na morfologia das amostras. Observa-se um aumento na presença de ligações do tipo sp^2 e picos, ou banda, relacionadas ao substrato de titânio. O aumento do fluxo de Ar provoca um rearranjo estrutural que será analisado no próximo relatório através dos difractogramas. Além disso, a introdução do metanol será analisada posteriormente de modo a se avaliar os resultados finais dos filmes obtidos.

4.2 Próximas Etapas

Tomando como base os estudos descritos nesse relatório, os próximos passos da pesquisa consistem em análises XPS, discussão da relação do gás Ar com a diminuição dos tamanhos de grão através do aumento da inserção deste e sua influência nos resultados finais dos filmes obtidos. Os filmes crescidos na presença do metanol serão comparados com filmes crescidos sem a presença do metanol. Estes resultados serão analisados no próximo relatório.

Referências Bibliográficas

[1] GAVINIER, Divani Barbosa. Estudo do Crescimento de Diamante Micro, Nano e Ultra-Nanocristalino Dopado e Modificados com Partículas Metálicas Aplicados como Detectores Eletroquímicos para Análise de Nitrato, Nitrito e Fosfato em Águas Residuais. São José dos Campos: 30 folhas. INPE, 2014.

[2] SOUZA, Fernando Almeida de. Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro: propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas. São José dos Campos: 89 folhas. INPE, 2011.

[3] HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. J. Nanodiamond thin films on titanium substrates. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, p. E59-E65, Dec. 2003.

[4] HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. J. Influence of thin film properties on the electrochemical performance of diamond electrodes *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 590-595, July 2003.

[5] WANG, S. G.; ZHANG, Q.; YOON, S. F.; AHN, J.; WANG, Q.; ZHOU, Q.; YANG, D. J. Electron Field Emission Properties of Nano-, Submicro- and Micro- Diamond Films. *Physics of the Solid State*, v. 193, p. 546-551, Oct. 2002.

- [6] WILLIAMS, O. A.; NESLÁDEK, M. Growth and properties of nanocrystalline diamond films. *Physica Status Solidi (a)*, v. 203, n. 13, p. 3375-3386, Oct. 2006.
- [7] NANOBIOTECNOLOGIA E SAÚDE. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano15.htm>>. Acesso em 4 set. 2011.
- [8] KUMAR, N.; SCHMIDT, H. Semiconductor. *Semiconductor Science and Technology*, v. 71, p. 72-75, 1995.
- [9] CHEN, K. H.; BHUSARI, D. M.; YANG, J. R.; LIN, S. T.; WANG, T. Y.; CHEN, L. C. Highly transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and methane fraction optimization. *Thin Solid Films*, v. 332, p. 34-39, Nov. 1998.
- [10] AZEVEDO, A. F.; CORAT, E. J.; LEITE, N. F.; FERREIRA, N. G.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adherence Measurements of Nanodiamond Thin Films Grown on Ti6Al4V Alloy. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 20, p. 753- 757, 2003.
- [11] PARK, S.; SRIVASTAVA, D.; CHO, K. J. Endo-Fullerene and Doped Diamond Nanocrystallite-Based Models of Qubits for Solid-State Quantum Computers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 1, n. 1, p. 75-81, March 2001.
- [12] GONON, P.; DENEUVILLE, A.; FONTAINE, F.; GHEERAERT, E.; CAMPARGUE, A.; CHENEVIER, M.; RODOLPHE, S. Chemical vapor deposition of B-doped polycrystalline diamond films: Growth rate and incorporation efficiency of dopants. *Journal of Applied Physics*, v. 78, p. 7404-7406, Sept. 1995.
- [13] MAY, P.W.; LUDLOW, W.J.; HANNAWAY, M.; HEARD, P.J.; SMITH, J.A.; ROSSER, K.N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and Related Materials*, v. 17, p. 105-117, 2008.
- [14] FARIA, D.L.A. Entenda o que é Espectroscopia RAMAN. Acesso em: 29/06/2015.

Disponível em: <http://lem.iq.usp.br>.

[15] PADILHA, A.; AMBROZIO, F. Técnicas de análise microestrutural. Tradução . São Paulo (SP): Hemus. 2010

[16] Microscópio Eletrônico de Varredura - S50. Acesso em: 20/04/2015. Disponível em: <http://www.fei.com/products/sem/Inspect-S50-for-Materials-Science/>

[17] Difração de Raios X. Acesso em 20/04/2015. Disponível em: <http://www.ciul.ul.pt/~luisa/PLDTR/DIFRACCAO.pdf>

[18] RODRIGUES, A.G. et al. Espectroscopias no infravermelho, Raman e de fotoluminescência. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.34, n.4. Departamento de Física. UFSCAR, São Carlos, 2012.

[19] CAMPOS, R. A. Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncroton. 2013. 120p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI) Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DFAKJE> - acesso em: Fevereiro, 2016.

[20] Dissertação de Mestrado: Estudo das propriedades elétricas dos filmes de diamante dopado com boro – Jackson Ribeiro de Oliveira – 2012.

[21] WERNER, M.; DORSCH, O.; BAERWIND, H.U.; OBERMEIER, E.; HAASE, L.; SEIFERT, W.; RINGHANDT, A.; JOHNSTON, C.; ROMANI, S.; BISHOP, H.; CHALKER, P.R. Charge transport in heavily B-doped polycrystalline diamond films; Applied Physics Letters, v. 64, p. 595-597, Jan. 1994.

[22] ELETRÔNICA BÁSICA. Eletrônica Básica. Disponível em: <http://www.eletronica24h.com.br/cursoeletronica/cursoEN1/aulas/Aula002.htm>. Acessada em 26 de setembro de 2011.

[23] SWART, J. W. Materiais elétricos: fundamentos e semicondutores. 1. ed. Campinas: UNICAMP, 2004. 400 p

[24] GRUEN, D. M. Nanocrystalline diamond films. Annual Review Materials Science, v.29, p. 211-259, 1999.

[25] MASSARANI, B.; BOURGOIN, J. C.; CHRENKO, R. M. Hopping conduction in semiconducting diamond. *Physical Review B*, v. 17, p. 1758-1769, Feb. 1978.

[26] GAJEWSKI, W.; ACHATZ, P.; WILLIAMS, O.A.; HAENEN, K.; BUSTARRET, E.; STUTZMANN, M.; GARRIDO, J.A. Electronic and optical properties of boron- doped nanocrystalline diamond films. *Physical Review B*, v. 79, Jan. 2009.