



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

## **ELETRODOS DE DIAMANTE DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM LIMPEZAS DE EFLUENTES**

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

Marcela Dalprat Alegre (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [marcela.dalprat@gmail.com](mailto:marcela.dalprat@gmail.com)

Dra. Neidênei Gomes Ferreira (CTE/LAS/INPE, Orientadora)

E-mail: [neidenei@las.inpe.br](mailto:neidenei@las.inpe.br)

### **COLABORADORES**

Fernanda Lanzoni Migliorini (CTE/LAS/INPE)

Junho de 2010

## RESUMO

Este trabalho, iniciado em março de 2010, tem como objetivo realizar um estudo das propriedades morfológicas e estruturais de filmes de diamante dopados com boro, com diferentes níveis de dopagem, crescidos sobre substratos de Titânio (Ti) para a aplicação de limpeza de efluentes. Os filmes foram depositados pela técnica da deposição química a partir da fase de vapor utilizando um reator de filamento quente. O processo de crescimento de diamante (CVD) consiste na formação de hidrogênio atômico e radicais de hidrocarbonetos dentro de um reator em uma condição de não equilíbrio termodinâmico. Os átomos de carbono dos hidrocarbonetos assim produzidos incorporam-se à superfície metálica proporcionando o crescimento da rede cristalina do diamante. Os substratos utilizados neste trabalho são chapas de Ti nas dimensões de 2,5 x 2,5 cm e 1,0 x 1,0 cm, os quais as superfícies foram limpas com acetona em banho de ultrassom e preparada para o crescimento por semeadura com pó de diamante (0,25 $\mu$ m) suspenso em hexano. Os filmes de diamante foram crescidos com os seguintes parâmetros de crescimento: temperatura entre 620°C-650°C, que através do termopar localizado na superfície do substrato foi possível medir a temperatura durante todo o crescimento, concentração de metano de 2% e de hidrogênio 198% em um fluxo total dos gases de 200 sccm. A pressão do reator foi mantida em 40 torr para um período de crescimento de 7 horas, e a distância entre o filamento e o substrato foi mantida em aproximadamente 5 mm. A variação da dopagem foi realizada pelo controle no fluxo de entrada, no reator, de uma solução de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolvido em metanol (5000, 15000 e 30000 ppm), mantendo este fluxo em 140 sccm que corresponde a uma densidade de portadores entre 10<sup>19</sup> a 10<sup>21</sup> átomos/cm<sup>3</sup>. O estudo do controle da dopagem de filmes de diamante microcristalinos, tem sido realizado com a finalidade de desenvolver eletrodos semicondutores para serem utilizados em processos eletroquímicos. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman. Estas análises em conjunto evidenciaram a formação de filmes morfológicamente homogêneos, bem aderidos à superfície do Ti e caracterizados pelo controle da dopagem.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	4
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	5
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	7
2.1 Reator (CVD) para Crescimento de Diamante Microcristalino.....	7
2.2 Processo de Dopagem.....	8
2.3 O Diamante.....	9
2.4 O Titânio.....	10
2.4.1 Deposição de Diamante Sobre Substratos de Titânio.....	11
2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	12
2.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	12
<b>CAPÍTULO 3 – DESCRIÇÃO DO TRABALHO</b> .....	14
3.1 Equipamentos utilizados.....	14
3.2 Materiais utilizados.....	14
3.3 Limpeza e preparação dos substratos.....	15
3.4 Processo de Seeding ou Semeadura.....	15
3.5 Preparação das concentrações de Dopagem.....	15
3.6 Deposição dos filmes de diamante dopados com boro.....	16
3.7 Desligamento do Reator.....	16
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	14
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO</b> .....	22
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	23

## LISTA DE FIGURAS

1. Esquema do reator de filamento quente para a deposição de diamante CVD.....	8
2. Sistema para crescimento de diamante dopado com boro.....	9
3. Desenho esquemático do mecanismo de formação da tensão extrínseca.....	17
4. Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com diferentes níveis de dopagem.....	19
5. Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com o aumento dos níveis de dopagem, mostrando a diminuição dos grãos.....	20
6. Espectros de espalhamento Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio em diferentes níveis de dopagem .....	21

## 1 INTRODUÇÃO

Os filmes de diamante microcristalino (“Microcrystalline Diamond”– MCD), têm sido estudados como um novo material de potencial tecnológico, devido às suas propriedades únicas, como por exemplo, dureza mecânica, inércia química, condutividade elétrica e térmica, IR-transparência, e alta biocompatibilidade [1,2].

Como o diamante, o Titânio (Ti) tem sido estudado ao longo das últimas seis décadas como um material atrativo para aplicações estruturais e biomédicas. Através de suas excelentes propriedades físico-químicas, este material tem baixa massa específica, é dúctil e possui excelente resistência à corrosão, além de ser um material economicamente viável [3]. Assim, recobrando-se o Ti com materiais como filmes de MCD pode-se melhorar estas propriedades e aumentar as suas aplicações nas áreas industrial, aeroespacial, biológica e eletroquímica.

A técnica mais utilizada para o crescimento de filmes de diamante sobre substratos de titânio é a deposição química a partir da fase de vapor (“Chemical Vapor Deposition”– CVD). O processo de crescimento de diamante (CVD) consiste na formação de hidrogênio atômico e radicais de hidrocarbonetos dentro de um reator em uma condição de não equilíbrio termodinâmico. Os átomos de carbono dos hidrocarbonetos assim produzidos incorporam-se à superfície metálica proporcionando o crescimento da rede cristalina do diamante [4,5].

Uma possibilidade de aplicação dos filmes de diamante em substratos de Ti é a utilização destes como materiais eletródicos. Através do processo de dopagem, por exemplo, com boro (“Boron Doped Diamond”– BDD), pode-se dizer que este material funciona como um aceitador de elétrons, tornando o material com características de semicondutor a semi-metálico. A dopagem com boro tem alcançado bons resultados para aplicações como sensores, tanto em eletrônica do estado sólido como em sensores semicondutores eletroquímicos.

O estudo do controle da dopagem de filmes MCD tem sido realizado com a finalidade de desenvolver eletrodos semicondutores para serem utilizados em processos eletroquímicos. O controle da dopagem é um aspecto importante do trabalho, uma vez que permite a obtenção e o estudo dos filmes para se obter um eletrodo com um nível de dopagem ideal [6]. Neste contexto, são apresentados os resultados de filmes de diamante BDD altamente dopados, com densidade de portadores entre  $10^{19}$  a  $10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup>. São discutidas as características morfológicas e estruturais dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sua qualidade por espectroscopia de espalhamento Raman.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Reator (CVD) para Crescimento de Diamante Microcristalino

A ativação por filamento quente (CVD) consiste do método mais simples para deposição de diamante, sendo o mais amplamente estudado. Suas vantagens são o baixo custo do equipamento necessário e a facilidade de escalonamento para deposição de amostras em grandes áreas e em diferentes geometrias, obtendo filmes de diamante sintéticos depositados em superfícies de diferentes tipos de substratos. Além disso, por ser um processo puramente térmico, em que os processos químicos são relativamente bem conhecidos, vem sendo largamente usado para estudo dos processos fundamentais envolvidos no crescimento de diamante [7]. A partir disso, o mesmo passou a ter aplicações industriais de grande importância, em diversos setores como:

- Mecânico: devido à sua alta dureza, condutividade térmica e força de flexão.
- Eletrônico, óptico e espacial: devido à sua alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alta temperatura de operação, bom isolamento elétrico e boa transparência óptica.
- Médico: devido à inércia química e baixo coeficiente de fricção.
- Eletroquímico: devido ao seu caráter semicondutor quando dopado, alta resistência e ampla janela de potencial de trabalho [8].

Os filmes de diamante microcristalinos foram crescidos através dessa técnica CVD, usando o gás metano ( $\text{CH}_4$ ) diluído em uma mistura de hidrogênio. O reator utilizado para as deposições, desenvolvido pelo grupo DIMARE, consiste de um tubo Pyrex, alojando em sua parte superior sete filamentos retos de tungstênio e um porta-substrato na sua parte inferior. Existem, também, duas conexões no reator, uma superior para entrada dos gases que termina próximo ao filamento e outra inferior, na região do substrato para a exaustão dos gases, que é ligada à bomba de vácuo [7].

A temperatura de crescimento foi atingida com aplicação de corrente, a partir de uma fonte DC Suplitech modelo FA 5040 (fonte CC, 0-50V e 0-40A). A fonte foi utilizada

para o aquecimento dos filamentos através do aquecimento dos eletrodos de cobre que o sustentam. A corrente aplicada nos filamentos foi fixada na faixa de 16A e foi assim mantida, garantindo-se que o aquecimento dos filamentos fosse mantido constante e, por consequência, a quantidade de radicais formadas no mesmo fosse também aproximadamente constante, desde que mantido os outros parâmetros. A temperatura da superfície do substrato foi controlada por um termopar de cromel-alumel, marca Ecil, tipo K com bainha de Inconel de 1/16”, o qual estava posicionado à altura da superfície do substrato.

Como mostrado na Figura 1, a mistura gasosa flui no interior do reator, sendo ativada através de um filamento quente, e alcança a superfície do substrato. O hidrogênio molecular dissocia cataliticamente sobre a superfície do filamento quente para ativar o processo [7].

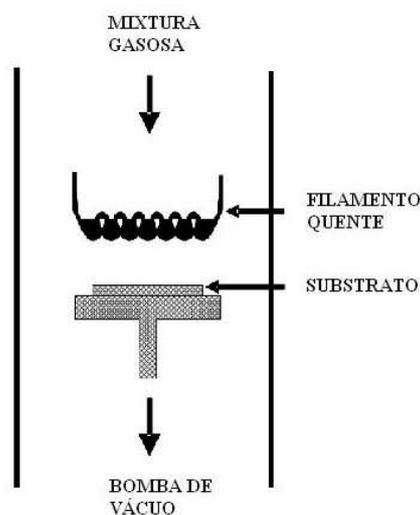


Figura 1 – Esquema do reator de filamento quente para a deposição de diamante CVD [7].

## 2.2 Processo de Dopagem

Neste sistema, uma linha adicional de hidrogênio (1) passa através de um borbulhador contendo óxido de boro dissolvido em metanol numa concentração de 5000, 15000 ou

30000ppm , o qual é arrastado numa concentração que depende da temperatura, pressão no borbulhador e fluxo de hidrogênio. A temperatura do borbulhador foi mantida em 30 °C. Foi utilizado um rotâmetro para o controle deste fluxo para o interior do reator.

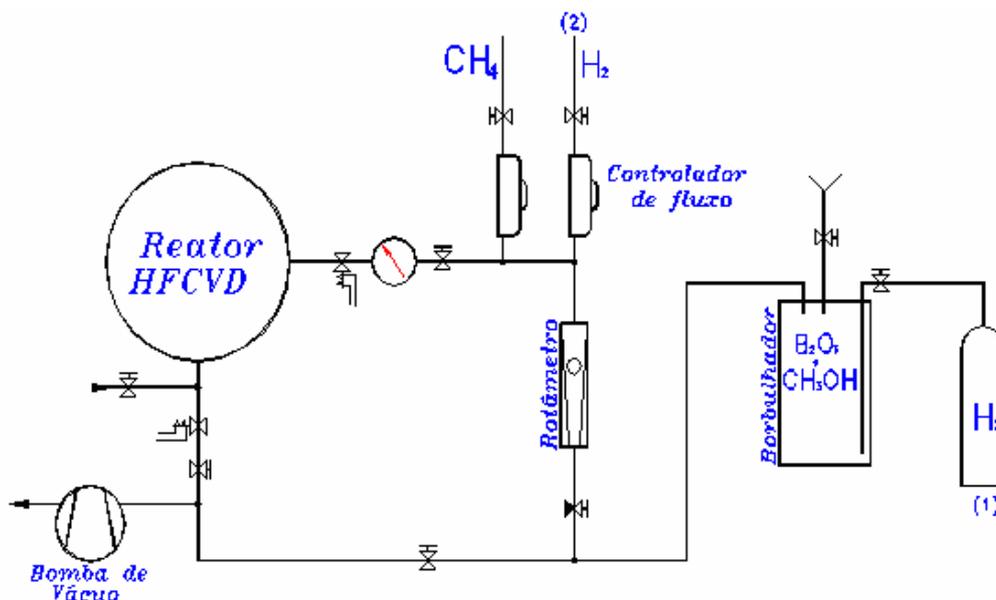


Figura 2 - Sistema para crescimento de diamante dopado com boro [7].

A dopagem com boro foi realizada pela adição de óxido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ao metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) dentro do borbulhador. Quando  $\text{B}_2\text{O}_3$  é dissolvido em  $\text{CH}_3\text{OH}$ , trimetilborato ( $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ ) é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionado à fase gasosa de crescimento [7].

### 2.3 O Diamante

O diamante possui uma série de propriedades físicas que o caracterizam como sendo o material mais promissor para o futuro e por isso tem sido estudado tão profundamente. Entre suas propriedades destacam-se a alta dureza, baixo coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste, alta condutividade térmica, ser um isolante elétrico quase perfeito, difícil de reagir quimicamente com outras substâncias, sendo inerte quimicamente com a maioria delas, e ser também ópticamente transparente desde o comprimento de onda

visível até o ultravioleta. Um diamante natural possui em geral grãos de formato octaédrico, enquanto o diamante sintético obtido neste trabalho, que foi crescido pelo método CVD, apresenta dois planos preferenciais de crescimento de grãos, um em formato cúbico e outro em formato octaédrico. É importante salientar que algumas propriedades do diamante não se alteram com a orientação dos grãos, tais como condutividade térmica e resistência elétrica [8].

## **2.4 O Titânio**

O Titânio é um elemento químico de símbolo Ti, número atômico 22 (22 prótons e 22 elétrons) com massa atômica 47,90 u. Trata-se de um metal de transição leve, forte, cor branca metálica, resistente à corrosão e sólido na temperatura ambiente. O titânio é muito utilizado em ligas leves e em pigmentos brancos.

É um elemento que ocorre em vários minerais, sendo as principais fontes o rutilo e a Ilmenita. Apresenta inúmeras aplicações como metal de ligas leves na indústria aeronáutica, aeroespacial e outras.

Este metal foi descoberto na Inglaterra por William Justin Gregor em 1791, a partir do mineral conhecido como ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Trata-se de um elemento metálico muito conhecido por sua excelente resistência à corrosão (quase tão resistente quanto à platina) e por sua grande resistência mecânica. Possui baixa condutividade térmica e elétrica. É um metal leve, forte e de fácil fabricação com baixa densidade (40% da densidade do aço). Quando puro é bem dúctil e fácil de trabalhar. O ponto de fusão relativamente alto faz com que seja útil como um metal refratário, suportando a altas temperaturas. Ele é tão forte quanto o aço, mas 45% mais leve. É 60% mais pesado que o alumínio, porém duas vezes mais forte. Tais características fazem com que o titânio seja muito resistente contra os tipos usuais de fadiga. Esse metal forma uma camada passiva de óxido quando exposto ao ar, mas quando está em um ambiente livre de oxigênio ele é dúctil. Ele queima quando aquecido e é capaz de queimar imerso em nitrogênio gasoso. É resistente à dissolução nos ácidos sulfúrico e clorídrico, assim

como à maioria dos ácidos orgânicos. O metal é dimórfico com a forma hexagonal alfa mudando para um cúbico beta muito lentamente por volta dos 800 °C [9].

O titânio pode ser aplicado em várias áreas de estudo, como a seguir:

- Indústria química, devido à sua resistência à corrosão e ao ataque químico;
- Indústria naval: o titânio metálico é empregado em equipamentos submarinos e de dessalinização de água do mar;
- Indústria aeronáutica: é usado na fabricação das pás da turbina dos turbofans, turbojatos e turbo-hélice;
- Indústria nuclear: é empregado na fabricação de recuperadores de calor em usinas de energia nuclear;
- Indústria bélica: o titânio metálico é sempre empregado na fabricação de mísseis e peças de artilharia;
- Na metalurgia, o titânio metálico, ligado com cobre, alumínio, vanádio, níquel e outros, proporciona qualidades superiores aos produtos. Outra aplicação, que se dá somente com o rutilo, é no revestimento de eletrodos de soldar.
- Por ser considerado fisiologicamente inerte, o metal é utilizado em implantes [9].

#### **2.4.1 Deposição de Diamante Sobre Substratos de Titânio**

A deposição de filmes de diamante crescidos sobre o Ti e suas ligas pela técnica da CVD tem sido recentemente produzidos com o objetivo de se obter filmes bem aderidos, melhorando assim, as suas propriedades. Entretanto, a aderência dos filmes de diamante sobre substratos de titânio é prejudicada devido a certos fatores relacionados com a natureza da interface formada entre o filme e o substrato durante o crescimento de diamante. O hidrogênio e o carbono gasosos são espécies que podem facilmente se difundir no volume do titânio gerando uma camada intermediária, composta principalmente pelas fases hidreto de titânio, carbeto de titânio, carbono amorfo e grafite. Portanto, com a finalidade de diminuir as tensões envolvidas e ainda aumentar a taxa de nucleação, têm-se optado por um pré-tratamento da superfície, que consiste de

maneira geral em uma incisão mecânica, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade e a área superficial do titânio. Tal incisão pode ser feita através de um jateamento da superfície com esferas de vidro. A superfície assim tratada garante melhor adesão do filme de diamante pela maior área efetiva de reação, aumento da taxa de nucleação e a melhora da ancoragem mecânica. Na sequência, a superfície é limpa com solvente desengordurante em banho de ultrassom e preparada para o crescimento por semeadura com pó de diamante em suspensão de solvente orgânico [7].

## **2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que permite a visualização da superfície de amostras volumosas, através da sua varredura com um feixe de elétrons. A imagem no MEV é gerada pelo mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra analisada. Para tal, esta é varrida por um feixe colimado de elétrons (elétrons primários) e, com o auxílio dos sinais secundários assim originados a intensidade de um tubo de raios catódicos é modulada, gerando a imagem do objeto. Esta técnica possibilita a obtenção de imagens de superfícies polidas e rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução. As imagens produzidas apresentam aparência tridimensional, o que facilita a sua interpretação. A aquisição de sinal digital possibilita o seu processamento, bem como a manipulação e o processamento das imagens [7].

## **2.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A espectroscopia por espalhamento Raman é uma técnica usada para a caracterização de materiais devido sua extrema sensibilidade ao ambiente molecular das espécies analisadas. As vibrações moleculares podem gerar informações estruturais, de orientação e químicas, as quais podem definir o ambiente molecular de interesse com alto grau de especificidade. Os espectros são mais sensíveis ao comprimento, força e arranjo das ligações num material, do que a sua composição química. O espectro Raman

de um cristal responde mais a detalhes de defeitos e desordem do que a traços de impurezas e imperfeições químicas relacionadas.

A espectroscopia Raman é largamente utilizada como uma ferramenta de diagnóstico para avaliação de filmes de diamante depositados pela técnica CVD. A técnica é útil porque cada alótropo do carbono tem uma assinatura Raman claramente identificável. O diamante, por exemplo, apresenta uma vibração de primeira ordem relacionada com o fônnon de simetria T<sub>2g</sub>, o qual é ativo somente no espectro Raman. Esta banda aparece como uma fina linha em 1332 cm<sup>-1</sup> e é a assinatura característica do diamante. A grafite apresenta uma fina e intensa banda em 1580 cm<sup>-1</sup>, a qual tem sido atribuída a um modo E<sub>2g</sub> de estiramento da ligação C-C. Além de identificar cada fase de carbono, a espectroscopia Raman é uma técnica não-destrutiva, requer pouca ou nenhuma preparação da amostra e pode ser feita de forma localizada, ou seja, podem ser analisadas pequenas regiões em um filme heterogêneo. Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS/INPE. A energia de excitação do laser de Ar<sup>+</sup> foi de 2,41 eV, correspondente ao comprimento de onda de 514,5 nm. A profundidade de penetração do laser é da ordem de 5 µm. Essa técnica foi importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes depositados, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino e ainda pode ser utilizada para se estimar a dopagem do filme [7].

### **3 DESCRIÇÃO DO TRABALHO**

Os substratos utilizados neste trabalho consistem em chapas de Ti nas dimensões de 1,0 x 1,0 cm e 2,5 x 2,5 cm, as quais foram submetidas a um crescimento de filme de diamante microcristalino em sua superfície através da técnica CVD em um reator de filamento quente, utilizando uma mistura controlada de  $H_2/CH_4$ . Os parâmetros experimentais utilizados no reator de filamento quente são 7 filamentos de diâmetro  $0,85\mu m$ , temperatura do substrato de  $620^\circ - 650^\circ C$ , período de tempo de deposição de 7 h, e pressão 40 Torr. Para a dopagem com boro foi utilizada uma montagem experimental, onde uma linha adicional de  $H_2$  passa por um borbulhador contendo  $B_2O_3$  dissolvido em metanol. O controle do boro foi feito a partir de um rotâmetro que controla o fluxo desse gás na saída do borbulhador em sccm (“standard centimeter cubic per second”). Com isso, foram feitas amostras com diferentes níveis de dopagem, de 5000, 15000 e 30000ppm, em um fluxo de 140 sccm.

#### **3.1 Equipamentos utilizados**

- Um banho de ultrassom.
- Um reator de aço inox refrigerado, com entrada e saída de gases, suporte para filamentos e porta substrato com altura regulável.
- Um rotâmetro.
- Uma bomba mecânica de vácuo.
- Um controlador de fluxo de gás e fluxímetros.
- Um controlador de pressão.
- Um medidor de temperatura conectado a um termopar.
- Uma fonte de corrente contínua.

#### **3.2 Materiais utilizados**

- Acetona.
- Metanol.

- Uma solução de pó de diamante 0,25 $\mu$ m com hexano.
- Substrato de Titânio de dimensões 1,0 x 1,0 cm e 2,5 x 2,5 cm.
- Filamentos de tungstênio de 0,85 $\mu$ m de diâmetro.
- Solução de óxido de boro dissolvido em metanol nas concentrações de 5000, 15000 e 30000 ppm.
- Gás Hidrogênio H<sub>2</sub>.
- Gás Metano CH<sub>4</sub>.

### **3.3 Limpeza e preparação dos substratos**

As placas de Titânio foram submetidas a um pré-tratamento na sua superfície, que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade. Na seqüência, a superfície foi limpa, sendo colocada em um béquer tampado contendo acetona, e deixada em um banho de ultrassom por 30min, com a finalidade de retirar gorduras e quaisquer outras impurezas.

### **3.4 Processo de Seeding ou Semeadura**

Após a limpeza, com um béquer devidamente tampado, contendo as amostras de titânio mergulhadas em solução de pó de diamante (0,25  $\mu$ m) suspenso em hexano, com baixa concentração, foi deixado em banho de ultrassom por um período de 60min. Posteriormente os substratos foram colocados em outro béquer limpo contendo acetona, também devidamente tampado, por mais 10min no banho de ultrassom para retirar o excesso de pó de diamante.

### **3.5 Preparação das concentrações de Dopagem**

Com uma balança, medir uma massa de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acordo com o nível de concentração da dopagem. Após esse procedimento, em um béquer contendo 200 ml de álcool metílico (metanol), dissolver por completo todo esse óxido de boro, formando uma

mistura homogênea. Em seguida, a solução foi colocada em um borbulhador, para ser controlada através de um rotâmetro.

### **3.6 Deposição dos filmes de diamante dopados com boro**

O procedimento de crescimento de filmes de diamante dopados com boro consiste em colocar os substratos limpos e com “seeding” no porta-amostra do reator, em uma posição simétrica entre eles, ajustando a distância entre os filamentos e as amostras em 5 mm, com uma fileira de 7 filamentos espaçados entre si. Ajustar o termopar, deixando-o no mesmo nível que as amostras de titânio, podendo medir a temperatura durante todo o crescimento. A partir disso, o reator é fechado e liga-se a bomba de vácuo, deixando a uma pressão de aproximadamente 0,5 torr, controlando as quantidades de gases pelo controlador de fluxo, utilizando 4% de CH<sub>4</sub> e 196% de H<sub>2</sub>, para uma concentração de 200 sccm, e depois ajustar então a pressão em 40 torr. Liga-se a fonte, aumentando a corrente lentamente até 16A até os filamentos acenderem, e depois até chegar à temperatura de trabalho de 620°- 650°C, esperando sua tensão estabilizar até aproximadamente 30V, com a finalidade de a amostra sofrer carbonetação em sua superfície, formando núcleos para o posterior crescimento microcristalino de filme de diamante. Com a carbonetação, muda-se a porcentagem dos gases para 2% de CH<sub>4</sub> e 198% de H<sub>2</sub>, para a mesma concentração, começando a contar o tempo de crescimento do filme, de 7 h. Em seguida, com a estabilidade da pressão, abrir a válvula para dopagem, ajustando o rotâmetro para ter passagem de 140 sccm de hidrogênio mais a solução de boro e metanol. E após todo esse processo, supervisionar as condições de crescimentos, verificando se as mesmas estavam estáveis.

### **3.7 Desligamento do Reator**

Após o crescimento, o reator foi desligado, fechando primeiramente as válvulas de funcionamento do rotâmetro e a entrada do gás metano para interromper o crescimento e impedir a formação de fases gráficas durante a diminuição da temperatura. A partir disso, foi diminuído lentamente da corrente, o qual permitiu o desligamento da fonte em

um tempo aproximado de 1 hora e meia. E finalizando, fechar a entrada de gás hidrogênio.

Este processo lento de desligamento do reator foi utilizado para relaxar a tensão térmica e evitar a delaminação e descolamento do filme durante o resfriamento até a temperatura ambiente. Isso é devido ao stress extrínseco, causado por gradientes térmicos como os diferentes coeficientes de dilatação térmica destes dois materiais (Ti e diamante), e outros ainda, relacionados com a formação de fases intermediárias composta principalmente pelas fases hidreto de titânio, carbeto de titânio, carbono amorfo e grafite. Estes fatores em conjunto, fragilizam as amostras e são responsáveis pelos problemas citados.

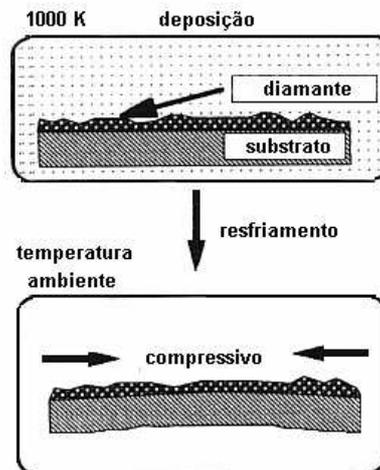
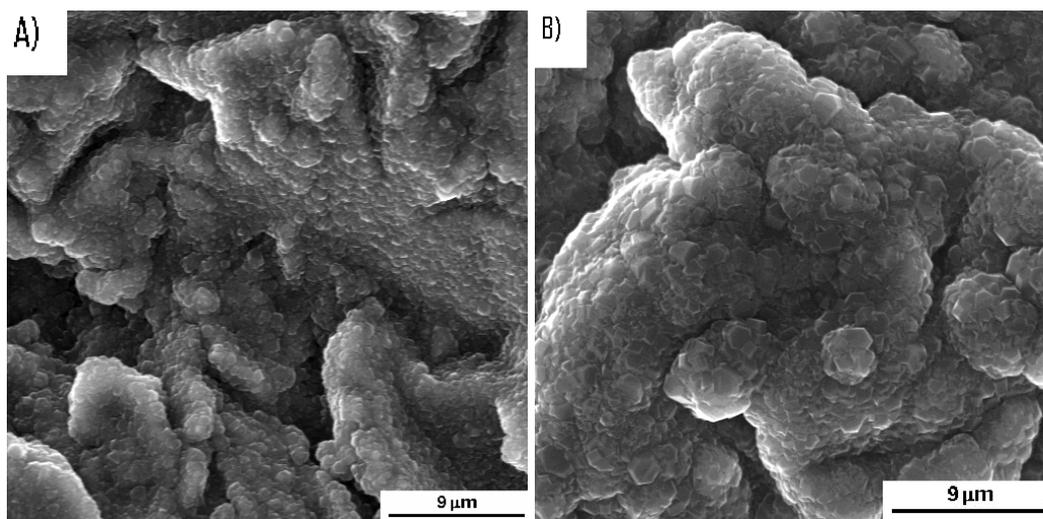


Figura 3 - Desenho esquemático do mecanismo de formação da tensão extrínseca [7].

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo da morfologia dos filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem foi realizado através da análise de micrografias obtidas via MEV. As imagens das amostras se referem aos filmes BDD com a dopagem de 140 sccm. É importante ressaltar que para todas as amostras crescidas, verifica-se uma cobertura total e homogênea do filme BDD ao longo de toda a amostra. O crescimento de diamante sobre substratos de Ti apresenta problemas relacionados com a diferença entre o coeficiente de dilatação térmica destes dois materiais (Ti e diamante) e outros ainda, relacionados com a formação de fases intermediárias como o hidreto de titânio. Estes fatores em conjunto, fragilizam as amostras e são responsáveis pela formação de rachaduras e delaminações nos filmes de diamante [10]. Desta maneira o crescimento de diamante sobre substratos de Ti é, em si, um desafio, o qual se torna maior ainda em se tratando do crescimento de diamante em grandes áreas. Neste caso, os parâmetros experimentais devem ser bem estabelecidos a fim de propiciar uma taxa de nucleação e crescimento de diamante uniforme ao longo de toda a extensão da amostra. Neste trabalho, estes parâmetros foram extensamente estudados de forma que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos sem a presença de delaminações ou rachaduras, como observado nas figuras abaixo.



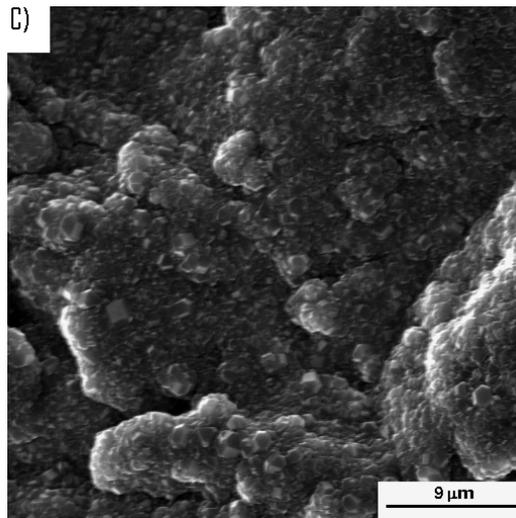
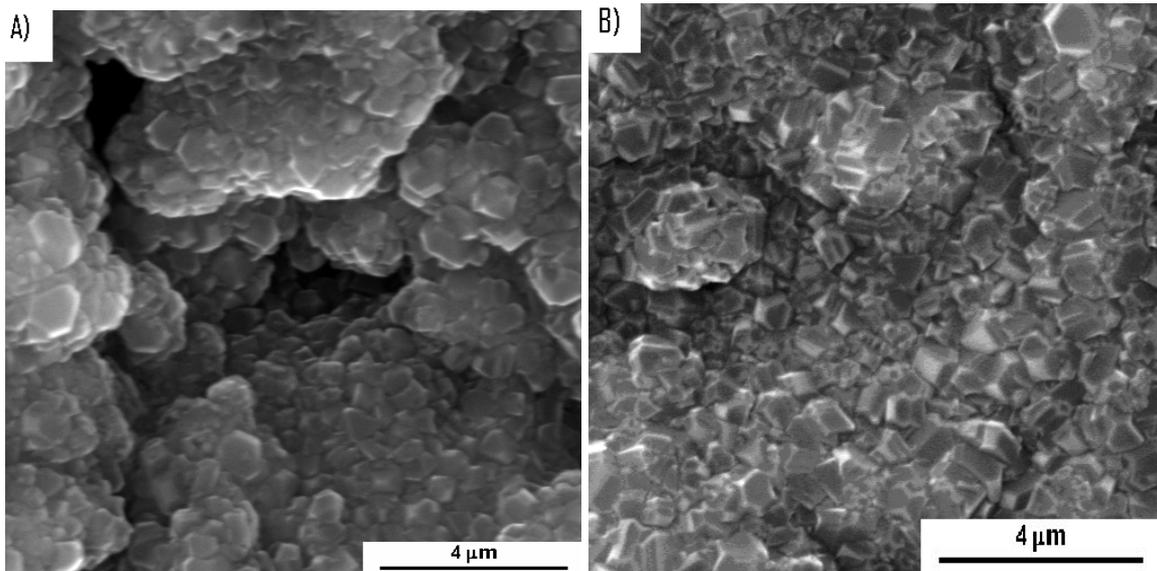


Figura 4: Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com diferentes níveis de dopagem: A) 5000ppm, B) 15000ppm, c) 30000ppm.

Outro aspecto a ser evidenciado na morfologia dos filmes BDD obtidos neste trabalho, é o fato destes filmes mostrarem uma pequena variação na morfologia superficial com o aumento do nível de dopagem pela diminuição do tamanho dos grãos. Este comportamento comprova os resultados observados por outros pesquisadores apresentados na literatura para filmes BDD depositados sobre substratos de silício [11,12]. Não existem estudos na literatura corrente que explorem o crescimento de diamante dopado com boro com variação do nível de dopagem.



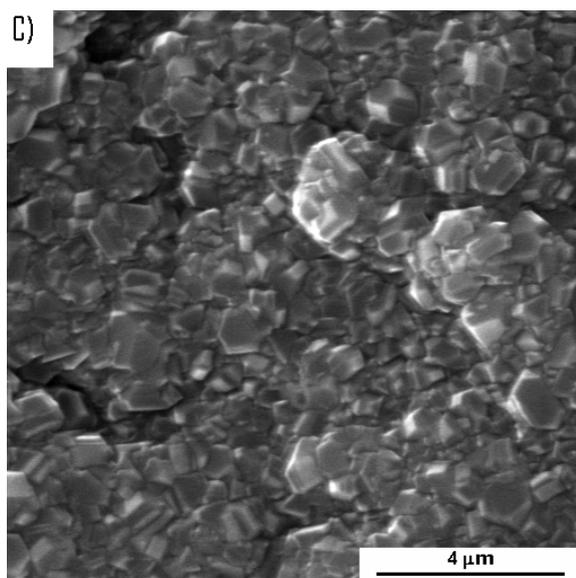


Figura 5: Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com o aumento dos níveis de dopagem, mostrando a diminuição dos grãos: A) 5000ppm, B) 15000ppm, c) 3000ppm.

Os espectros de espalhamento Raman, para filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem obtidos neste trabalho estão apresentados nas imagens abaixo. Os resultados mostram a presença da linha característica do diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Foi observado também, que a partir de concentração mais elevadas de dopagem surge uma banda em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que é devido à presença de uma concentração muito alta de boro na rede cristalina do diamante [11,13], a banda em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às ligações do tipo  $sp^2$ . Além das bandas já citadas, foi observado o aparecimento de uma banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , devido aos modos de vibração de pares de boro, o que pode causar alguma distorção na rede do diamante [14].

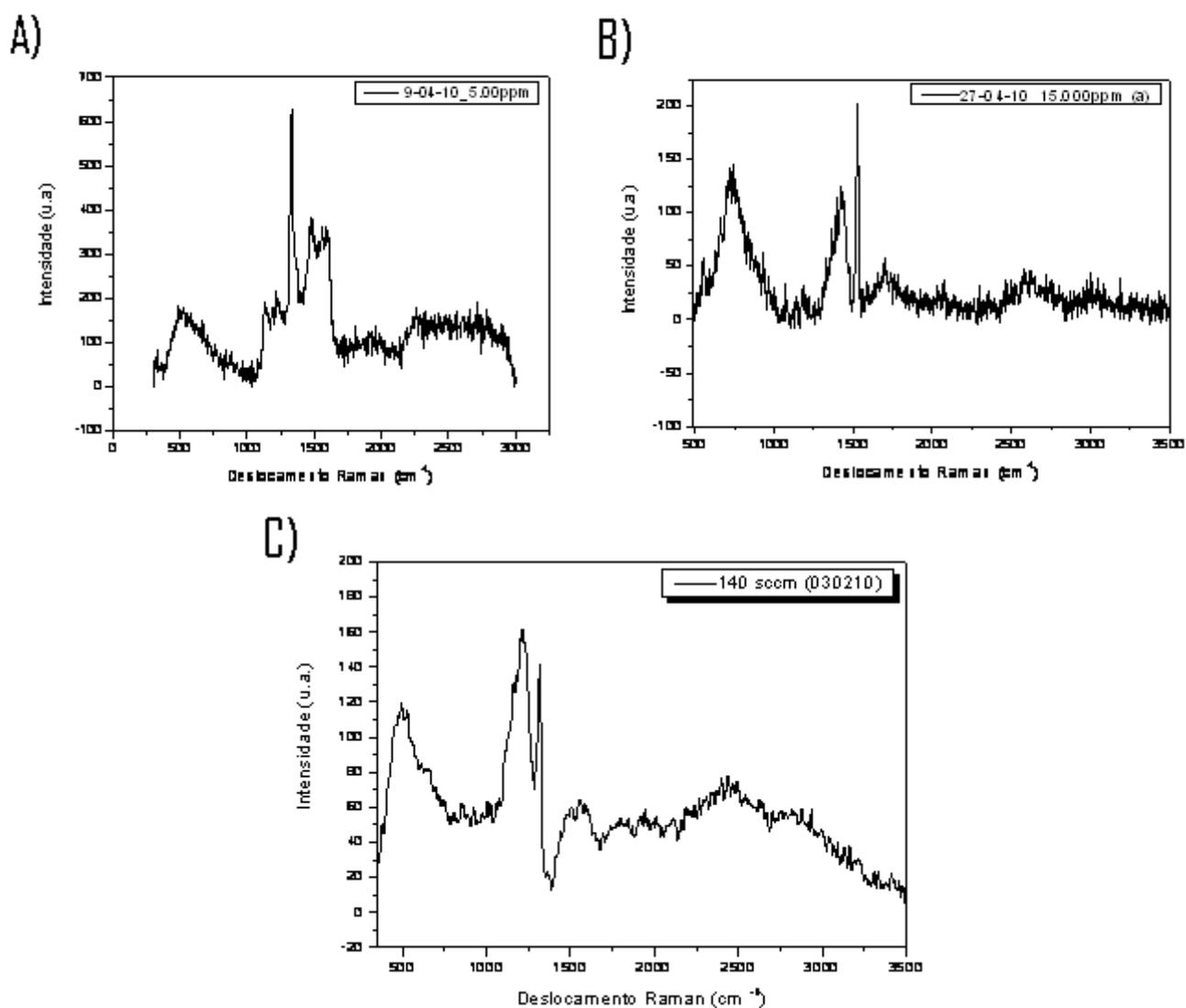


Figura 6: Espectros de espalhamento Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio em diferentes níveis de dopagem: A) 5000ppm, B) 15000ppm, C) 30000ppm.

## **5 CONCLUSÃO**

Mesmo com todos os desafios existentes para o crescimento em substratos de Ti e em grande área foram obtidos filmes de diamante bem aderidos, sem a presença de rachaduras ou delaminações. Através das análises de MEV, foi possível realizar um estudo sobre a morfologia, observando a formação de um filme policristalino com cristais bem facetados. As propriedades estruturais foram confirmadas através das análises de Raman, mostrando a dopagem do material. Outra importante contribuição deste trabalho foi à produção de diamante depositado sobre substratos de titânio obtidos pela dopagem dos filmes com boro com controle da dopagem, o que motiva a sugestão do uso destes como materiais eletródicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E.C. Almeida, A.F. Azevedo, M.R. Baldan, N.A. Braga, J.M. Rosolen, N.G. Ferreira, *Chem. Phys. Lett.* 438 (2007) 47.
- [2] C.S. Abreu, M. Amaral, F.J. Oliveira, A.J.S. Fernandes, J.R. Gomes, R.F. Silva, *Diamond Relat. Mater.* 15 (2006) 2024.
- [3] G. Ryan, A. Pandit, D.P. Apatsidis, *Biomaterials* 27 (2006) 2651.
- [4] P.W. MAY, Yu.A. MANKELEVICH. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and Modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 053115, p. 1-9, Mar. 2007.
- [5] R.F. DAVIS. *Diamond films and coatings: development, properties and applications*. USA: Noyes Publications, 1993, 422 p.
- [6] N.G. Ferreira. L.L.G. Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Diamond and Related Materials: Kinetics Study of Diamond Electrodes at Different Levels of Boron Doping as a Quasi- Reversible Systems*.
- [7] BRAGA, N. A. Filmes de Diamante-CVD sobre substratos de Titânio Puro Poroso: Uma Proposta para Aplicação como Eletrodo. 2008. p. 46 - 80 (INPE-15255-TDI/1340) Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008. Disponível em <<http://mtc-m17.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/03.27.10.41/doc/publicacao.pdf>>;
- [8] R.C.M. Barros, M.C. Ribeiro, P.T. An-Sumodjo, M.S.S. Julião, H.P. Serrano e N.G. Ferreira, *Quim. Nova*, 28 (2) 317-325 (2005).
- [9] Wikipédia, enciclopédia livre. Titânio. Disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Tit%C3%A2nio>>. Acessado em 14 de Junho de 2010
- [10] N.A. Braga, C.A.A. Cairo, E.C. Almeida, M.R. Baldan, N.G. Ferreira. *Diamond e Related Materials: From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium*, 17 (2008) 1891-1896.
- [11] R.J. Zhang, S.T. Lee, Y.W. Lam. *Diamond Related Materials: Characterization of heavily boron-doped diamond films*, 5, 1288 (1996).

- [12] A.F. Azevedo, R.C. Mendes de Barros, S.H.P. Serrano, N.G. Ferreira. Surface & Coatings Technology: SEM and Raman analysis of boron-doped diamond coating on spherical textured substrates, 200 (2006) 5973-5977.
- [13] L.L.G. Silva, N.G. Ferreira, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, K.Iha, Proceedings 196<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu – Hawaii, October 17-22, Diamond VI – Page 518 (1999).
- [14] P.W.May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser. Diamond and Related Materials: Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films, 17 (2008) 105-117.