



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

# **Obtenção e modificação de filmes de diamante CVD dopados com boro**

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

Ruan Carlos Rezende de Souza (ETEP, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: [ruankar@bol.com.br](mailto:ruankar@bol.com.br)

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira (LAS/CTE/INPE, Orientadora)  
E-mail: [neidenei@las.inpe.br](mailto:neidenei@las.inpe.br)

Junho de 2010

## RESUMO

Este trabalho, iniciado em agosto de 2009 tem como objetivo obter filmes de diamante dopado por boro e caracterizá-lo quanto à morfologia da superfície e as propriedades semicondutoras, para aplicações em sensores eletroquímicos. Os filmes foram crescidos sobre substrato de Si (100) tipo p com resistividade de 1-20  $\Omega$ .cm, através do método de deposição química a vapor, ativada por filamento quente de tungstênio, para a síntese de filmes de diamante a baixa pressão. O filme antes do crescimento passou por um processo em que o substrato recebe a deposição de diamante particulado, onde fragmentos micrométricos alojam-se na superfície do substrato, proporcionando o crescimento do filme de diamante. A mistura gasosa no interior do reator foi: hidrogênio e metano. Enquanto a dopagem, ela é feita através de um borbulhador que contém óxido bórico ( $B_2O_3$ ) dissolvido em metanol ( $CH_3OH$ ) na proporção de dopagem desejada. Quando  $B_2O_3$  é dissolvido em  $CH_3OH$ , trimetilborato ( $(CH_3O)_3B$ ) é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionado à fase gasosa de crescimento. Os resultados anteriores do primeiro relatório, já mostraram filmes em função da dopagem. Nesta etapa, a partir de março de 2010 foram realizadas séries de crescimento com variações na quantidade de metano, mantendo-se a dopagem fixa: LOTE 1 (1%  $CH_4$  e 99%  $H_2$ ), LOTE 2 (3%  $CH_4$  e 97%  $H_2$ ), LOTE 3 (5%  $CH_4$  e 95%  $H_2$ ), LOTE 4 (7% e 93% $H_2$ ). Os filmes obtidos foram submetidos por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X e espectroscopia de espalhamento Raman. As análises confirmaram as características de microdiamantes dopados por boro, demonstrando propriedades condutoras e foi possível observar que com o aumento da concentração de metano ocasiona um aumento nas ligações de carbono com hibridização do tipo  $sp^2$ , que tende a piorar a qualidade cristalina do filme de diamante, por apresentar, carbono amorfo. Esses resultados são importantes, pois a continuidade desse estudo visa avaliar a influência do  $sp^2$  na dopagem do filme e como isso pode ser caracterizado por medidas de ângulo de contato e Mott-Schttky plot onde os mesmos serão avaliados após sucessivos ataques em plasma de hidrogênio dentro do objetivo de modificação superficial dos filmes de diamante.

## SUMÁRIO

### LISTA DE FIGURAS

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| <b>1</b>       | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                 | 05 |
| <b>2</b>       | <b>FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS</b> .....                    | 06 |
| <b>2.1</b>     | Modelos de crescimento do diamante CVD.....             | 07 |
| <b>2.2</b>     | Descrição do funcionamento do reator (HFCVD).....       | 09 |
| <b>3</b>       | <b>PARTE EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | 10 |
| <b>3.1</b>     | Equipamentos utilizados.....                            | 11 |
| <b>3.2</b>     | Materiais utilizados.....                               | 11 |
| <b>3.3</b>     | Corte e limpeza do substrato.....                       | 11 |
| <b>3.4</b>     | Processo de “seeding” ou sementeira.....                | 12 |
| <b>3.5</b>     | Técnicas de caracterização.....                         | 12 |
| <b>3.5.1</b>   | Análise morfológica.....                                | 12 |
| <b>3.5.1.1</b> | Microscopia eletrônica de varredura.....                | 13 |
| <b>3.5.2</b>   | Análise estrutural.....                                 | 13 |
| <b>3.5.2.1</b> | Espectroscopia de Espalhamento Raman.....               | 13 |
| <b>3.5.2.2</b> | Difratometria de raios-X.....                           | 14 |
| <b>4</b>       | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                    | 14 |
| <b>4.1</b>     | Crescimento com variação na concentração de metano..... | 14 |
| <b>4.1.1</b>   | Microscopia Eletrônica de Varredura.....                | 15 |
| <b>4.1.2</b>   | Espectroscopia de Espalhamento Raman.....               | 17 |
| <b>4.1.3</b>   | Difratometria de raios-X.....                           | 18 |
| <b>5</b>       | <b>CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS</b> .....              | 19 |
| <b>6</b>       | <b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....                   | 20 |

## LISTA DE FIGURA

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1</b> - Modelo de um reator HFCVD. (A) Entrada de gases; (B) Filamentos de Tungstênio (W); (C) Porta substrato; (D) Saída de Gases; (E) Termopar.....  | 07 |
| <b>Figura 2.2</b> – Arranjo Atômico do Diamante.....   | 07 |
| <b>Figura 2.3</b> - Planos ((100), (110), (111)), aplicados na célula cúbica do diamante.....  | 08 |
| <b>Figura 2.4</b> - Sistema para crescimento de diamante com óxido de boro dissolvido em metanol.....  | 09 |
| <b>Figura 4.1:</b> Lote 1 - (A) Imagem MEV com ampliação de 5000x.<br>(B) Imagem MEV com ampliação de 10000x.<br>Lote 2 - (C) Imagem MEV com ampliação de 5000x.<br>(D) Imagem MEV com ampliação de 10000x.<br>Lote 3 - (E) Imagem MEV com ampliação de 5000x.<br>(F) Imagem MEV com ampliação de 10000x.<br>Lote 4 - (G) Imagem MEV com ampliação de 5000x.<br>(H) Imagem MEV com ampliação de 10000x. .... | 16 |
| <b>Figura 4.2:</b> - Espectros Raman - (A) Lote 1 – 99 % H <sub>2</sub> e 1 % CH <sub>4</sub> .<br>(B) Lote 2 – 97 % H <sub>2</sub> e 3 % CH <sub>4</sub> . (C) Lote 3 – 95 % H <sub>2</sub> e 5 % CH <sub>4</sub> .<br>(D) Lote 4 – 93 % H <sub>2</sub> e 7 % CH <sub>4</sub> . ....  | 17 |
| <b>Figura 4.3:</b> - Difractometria de raios X - (A) Lote 1 – 99 % H <sub>2</sub> e 1 % CH <sub>4</sub> .<br>(B) Lote 2 – 97 % H <sub>2</sub> e 3 % CH <sub>4</sub> . (C) Lote 3 – 95 % H <sub>2</sub> e 5 % CH <sub>4</sub> .<br>(D) Lote 4 – 93 % H <sub>2</sub> e 7 % CH <sub>4</sub> . ....  | 18 |

# 1 INTRODUÇÃO

Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (do inglês “chemical vapor deposition”, sigla CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “high-pressure/high-temperature”, sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural. Ambos os métodos foram desenvolvidos quase ao mesmo tempo, na década de 50. O primeiro relato de produção de diamante pelo homem, por qualquer método, é creditado a William Eversole, da Union Carbide, em 1952 [1]. Com o desenvolvimento e entendimento cada vez maior das técnicas de crescimento, passou-se então a produzir filmes de diamante, sobre os mais variados tipos de substratos [2].

A técnica de síntese de diamante por processo de deposição química a partir da fase vapor chamada CVD, em reatores a pressões baixas, tem despertado um interesse muito grande de pesquisadores do mundo inteiro, uma vez que o diamante é um material com um conjunto único de características. É o mais duro, tem coeficiente de fricção muito baixo, tem a mais alta condutividade térmica, tem um alto grau de transparência óptica (do ultravioleta ao infravermelho), é um material semicondutor que funciona como hospedeiro para dopantes, entre outras características consideradas ideais para aplicações tecnológicas em diversas áreas, como na eletrônica, em circuitos elétricos como dispositivos semicondutores; na mecânica, em partes moveis de mecanismos e dissipadores de calor; e na área óptica, na tecnologia de componentes ópticos de alta potência. A técnica CVD possibilita recobrir diferentes materiais, de grandes áreas e em formatos variados, com filmes de diamante, de forma relativamente simples e barata, vem semeando uma nova tecnologia.

Um estudo mais detalhado se faz necessário para que se possa entender os fenômenos responsáveis para a nucleação e crescimento do diamante nos reatores. O entendimento do mecanismo de crescimento também requer um conhecimento detalhado das características estruturais e das superfícies do diamante, bem como as propriedades atômicas do carbono.

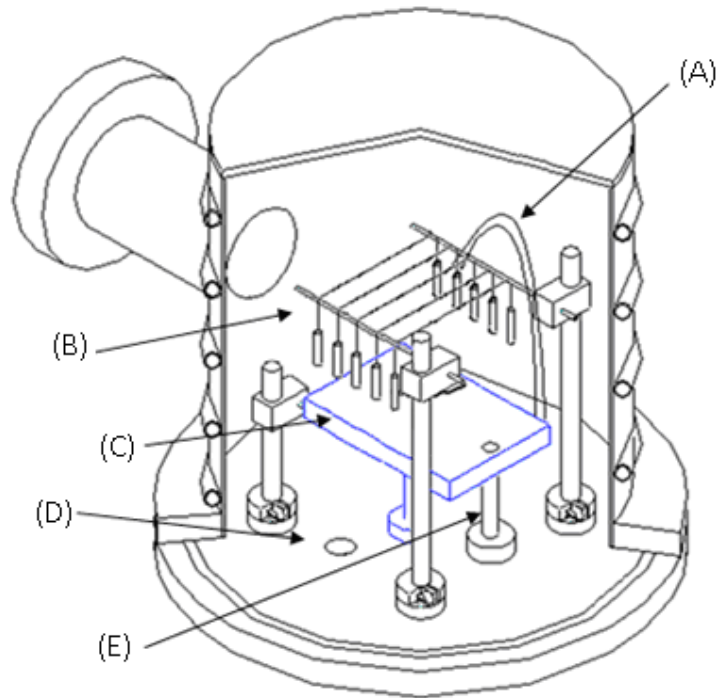
## 2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Em um reator é introduzido uma mistura de gases (reagentes), normalmente composta de hidrogênio, com pequenas concentrações de hidrocarbonetos na maioria das vezes é utilizado o gás metano. Uma parte importante do processo é o uso de um método de ativação de mistura gasosa. O processo de ativação consiste na dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico e também a dissociação dos hidrocarbonetos. O estado ativado é caracterizado por uma composição da mistura gasosa fora do equilíbrio termodinâmico. Não basta apenas a dissociação dos gases componentes da mistura, mas é necessária uma condição que provoque o não equilíbrio termodinâmico, como ocorre com a existência de altas temperaturas na região de ativação. Esta mistura reativa é mantida em um fluxo permanente dentro do reator e atinge o substrato por um sistema de transporte.

A ativação dos gases acontece no reator devido ao calor liberado pelos filamentos de tungstênio, (técnica conhecida como HFCVD (Hot Filament Assited Chemical Vapor Deposition)), quebrando as moléculas dos gases. Há a formação de vários radicais com participação secundária no processo, sendo o átomo de hidrogênio e os radicais  $\text{CH}_3$ , que contribuem preferencialmente no crescimento do diamante.

A deposição do filme de diamante ocorrerá primeiramente com o processo de nucleação, com posterior crescimento e coalescência dos grãos de diamante sobre o substrato. Os grãos começam a crescer a partir de uma camada intermediária de carvão, originada pela reação entre o substrato e os radicais, ou a partir de outros grãos de diamante previamente incorporados na superfície do silício. Estes grãos são incorporados através do processo de preparação do substrato, que ocorre antes do experimento, conhecido como semeadura (do inglês, "seeding"), onde diamante particulado é disperso em n-hexano e num banho de ultrassom, fragmenta-se em grãos menores e penetra na superfície do substrato.

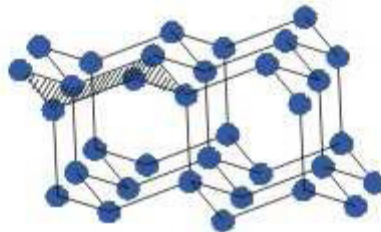
Uma aplicação dos filmes de diamante dopados é na fabricação de eletrodos para uso eletroquímico, onde na presença de outros elementos poluentes, por exemplo, como metais pesados dispersos na água, o eletrodo excitado por corrente elétrica emitiria como resposta um valor de tensão elétrica específica, identificando assim o poluente e o grau de contaminação da água.



**Figura 2.1** - Modelo de um reator HFCVD. (A) Entrada de gases; (B) Filamentos de Tungstênio (W); (C) Porta substrato; (D) Saída de Gases; (E) Termopar

## 2.1 MODELOS DE CRESCIMENTO DO DIAMANTE CVD:

A seguir apresentamos um modelo simplificado das principais reações responsáveis para o crescimento do filme de diamante. O diamante é uma forma cristalina do carbono, apresenta uma estrutura cristalina cúbica. Suas ligações carbônicas são do tipo  $sp^3$ , ou seja, cada átomo de carbono da estrutura está ligado a outros quatro átomos de carbono, formando uma geometria tetraédrica.

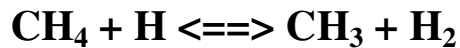


**Figura 2.2** – Arranjo Atômico do Diamante

O entendimento das superfícies do diamante é muito importante, pois as direções de crescimento estão diretamente associadas aos tipos de superfícies ou planos do diamante

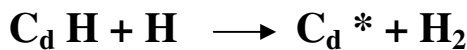
(veja figura 2.3). Os modelos em nível molecular foram propostos por vários pesquisadores. São apresentadas a seguir as reações químicas que ocorrem na fase gasosa:

- Um átomo de hidrogênio do metano é abstraído (roubado) por outro átomo de hidrogênio atômico da fase gasosa, formando um radical metila e um hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>). Como mostra a reação.

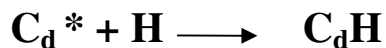


- Vejamos logo abaixo algumas das principais reações da fase heterogênea onde Cd H representa uma ligação da superfície terminada em hidrogênio, Cd \* representa uma posição ativa e Cd CH<sub>3</sub> representa uma radical metila ligado a superfície.

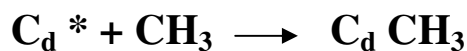
- Abstração de hidrogênio da superfície.



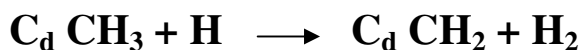
- Recombinação de hidrogênio atômico da fase gasosa com as posições ativas.



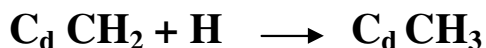
- Adição do radical metila na superfície;



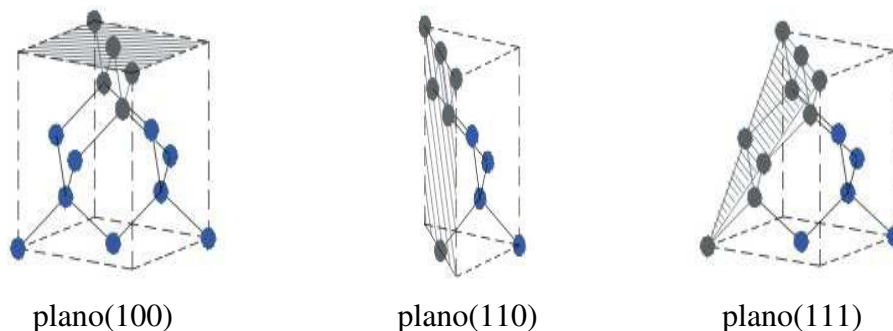
- Abstração de hidrogênio do radical metila ligado a superfície;



- Recombinação de hidrogênio atômico da fase gasosa com CH<sub>2</sub>.



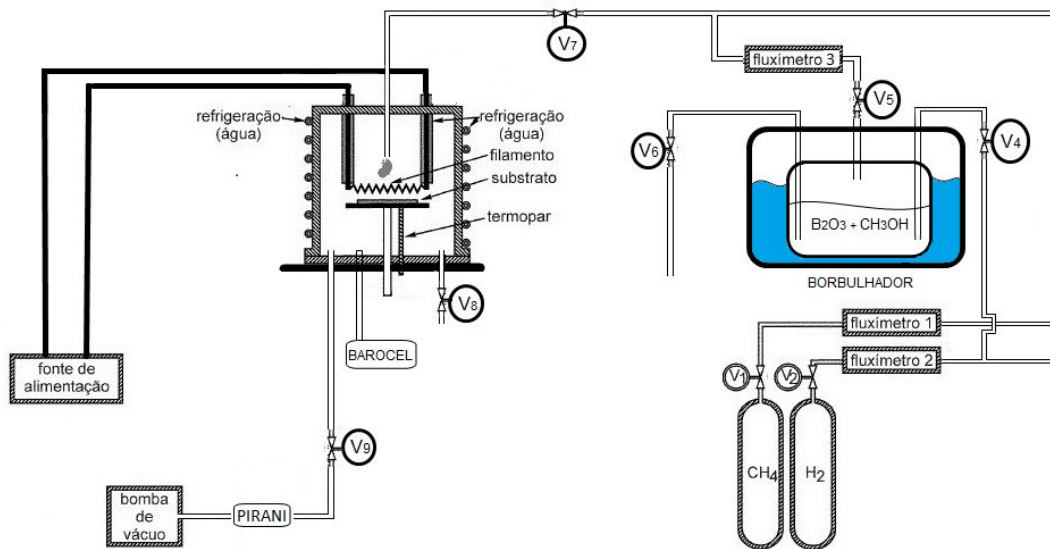
Este processo ocorre sobre toda a superfície formando uma nova camada de diamante que caracteriza a direção de crescimento conhecida como orientação cristalográfica. Pode ocorrer de três formas distintas que são representadas abaixo:



**Figura 2.3** - Planos ((100), (110), (111)), aplicados na célula cúbica do diamante.



## 2.2 DESCRIÇÃO DO FUNCIONAMENTO DO REATOR (HF-CVD)



**Figura 2.4** - Sistema para crescimento de diamante com óxido de boro dissolvido em metanol.

O funcionamento de um reator HFCVD não é muito complexo, etapas importantes devem ser ajustadas para o sucesso do experimento de crescimento de diamante. Inicialmente, antes de utilizar o reator, ele precisa de uma vistoria completa para observar possíveis problemas, como vazamentos na linha de gases, peças fora do lugar, após a vistoria o reator tem que passar por uma limpeza com acetona e jatos de ar para retirada de sujeira (resíduos de carbono) de experimentos anteriores.

O reator precisa ficar em uma atmosfera em que facilite o crescimento do diamante, por isso é essencial que se faça vácuo no interior do reator para que seja retirado o oxigênio (o vácuo é realizado com auxílio de uma bomba de vácuo e controlado pela válvula (V9) e utiliza-se um medidor de pressão PIRANI para saber o valor do vácuo próximo a bomba). Os gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  ficam confinados em cilindros e sua liberação para o sistema é controlada por válvulas (V1 e V2) e aparelhos que controlam e mantêm um fluxo quase que contínuo (fluxímetro 1 e 2), após o vácuo os gases são liberados no interior do reator através da válvula (V7) e a controladora de gases.

A pressão no interior do reator varia dependendo do experimento, por isso é utilizado um barocel para saber a pressão interna do reator e esta pressão é controlada pela válvula (V9) da bomba de vácuo.

Com a pressão adequada ao experimento, uma fonte de corrente contínua, faz com que os filamentos de tungstênio comecem a gerar calor, devido à corrente elétrica que passa pelo filamento, a temperatura do sistema é controlada por esta fonte, com o aumento da corrente os filamentos se tornam incandescente liberando mais calor para o sistema.

Com a pressão e temperatura controladas, inicia-se o processo de dopagem, uma linha adicional de hidrogênio passa através do borbulhador controlado pela válvula (V4) contendo óxido de boro dissolvido em metanol, o qual é arrastado numa concentração que depende da temperatura e pressão de hidrogênio no borbulhador. O fluxo de boro injetado no reator é controlado pelo fluxímetro 3. Após as etapas, com os parâmetros de crescimento ajustados pressão, temperatura, concentração dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , é aguardar o tempo de crescimento do experimento.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL – MATERIAIS E MÉTODOS**

Os filmes de diamante dopados por boro foram crescidos pela técnica CVD em um reator de filamento quente, utilizando a mistura controlada de  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ . Atualmente, os parâmetros experimentais usados no reator de filamento quente são: 8 filamentos de  $\varphi = 0,85 \mu\text{m}$  que atingem a temperatura de 2400 K, temperatura do substrato em torno de 1070 K, tempo de deposição foi 7 h e pressão de 50 Torr. Para a dopagem com boro foi utilizada uma montagem experimental, onde uma linha adicional de  $\text{H}_2$  passa por um borbulhador contendo  $\text{B}_2\text{O}_6$  dissolvido em metanol. O controle de boro foi feito a partir da razão B/C de  $\text{B}_2\text{O}_6$  em metanol acoplado a um rotâmetro que controla o fluxo desse gás na saída do borbulhador em sccm (“standard centimeter cubic per second”).

### **3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS**

- Um reator de aço inox refrigerado, com entrada e saída de gases, suporte para filamentos e porta substrato com altura regulável;
- Um banho de ultrassom;
- Um banho de aquecimento com temperatura controlada;
- 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 termopar;
- Duas fontes de corrente contínua, sendo uma para os filamentos

### **3.2 MATERIAIS UTILIZADOS**

- Acetona;
- n-Hexano;
- Diamante particulado 0.25 $\mu$ m;
- Substratos de Silício tipo p (1 a 20  $\Omega$ cm) 10x10 mm<sup>2</sup>;
- Filamento de tungstênio de 0.85  $\mu$ m de diâmetro;
- Solução de óxido de boro diluído em metanol na concentração de 30000 ppm para dopagem com boro;
- Gás Hidrogênio H<sub>2</sub>;
- Gás Metano CH<sub>4</sub>;

### **3.3 CORTE E LIMPEZA DO SUBSTRATO**

As placas de silício foram cortadas em quadrados de 10x10 mm<sup>2</sup> e depois submetidas a uma limpeza para a remoção da camada de óxido superficial (óxido nativo) das lâminas de silício. Estas camadas devem ser removidas do substrato para que se obtenha um filme de boa qualidade, para fazer a limpeza é necessária uma solução de ácido fluorídrico + água deionizada (HF: H<sub>2</sub>O DI (1:10)) e uma solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2)), primeiramente o substrato é emergido várias vezes em um bécker com solução de (HF: H<sub>2</sub>O DI (1:10)) até a retirada total dos óxidos superficiais, e depois é emergido em outro bécker com solução de (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(1:2)) para realização de um ataque químico, após o ataque o substrato é mergulhado em um bécker com água deionizada para retirada da solução de  $H_2O_2$ :  $H_2SO_4$  (1:2)), após isso ele retorna para a solução de (HF:  $H_2O$  DI (1:10)), e finalmente o substrato é retirado da solução e secado por um jato de nitrogênio gasoso.

### **3.4 PROCESSO DE “SEEDING” OU SEMEADURA**

Um béquer devidamente tampado, contendo o substrato de silício mergulhado em solução n-hexano mais diamante particulado de  $0,25\mu m$  em baixa concentração foi colocado no banho de ultrassom por 5 minutos. Esse processo permite que pequenas partículas de pó de diamante formem uma fina camada sobre o silício que funcionam como “sementes” para o crescimento do filme.

### **3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

São apresentadas as caracterização morfológica e estrutural dos filmes em função de alguns parâmetros de crescimento, entre eles, do nível de dopagem, da concentração de gases, temperatura e tempo de crescimento.

#### **3.5.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA**

A morfologia dos filmes foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Ela é uma ferramenta essencial para o estudo de superfícies, pois permitem a análise de seção de corte transversal da amostra (espessura do filme), diferenciação de fases, trincas e interface.

### **3.5.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

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. (MANNHEIMER, 2002) [5].

### **3.5.2 ANÁLISE ESTRUTURAL**

Nesta análise, avaliaram-se os espectros estendidos obtidos a partir da espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-x.

#### **3.5.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN**

Por ser uma técnica não-destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativas até quantitativa e atingem várias áreas de investigações científicas. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, associada ao espectro de absorção no infravermelho é usada para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuírem às frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, etc. Para o diamante-CVD e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem-se constituído num dos importantes recursos para a caracterização, pois possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. A sensibilidade da técnica para o grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior do que para o diamante. Apesar desta técnica ser denominada como uma técnica de superfície, a profundidade de penetração do laser pode ser de até 5  $\mu\text{m}$ , o que é suficiente para analisar tanto o filme quanto à interface formada com o

substrato. Os fótons incidentes são provenientes de um laser de Ar<sup>+</sup> com potência de 6mW e comprimento de onda  $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ .

### **3.5.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento 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 [3-4].

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados se apresentam através da análise da caracterização morfológica, estrutural e eletroquímica dos filmes de diamante CVD sobre substrato de silício dopado com boro. As análises foram feitas utilizando técnicas como:

### **4.1 CRESCIMENTO COM VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE METANO**

Os filmes de diamante CVD dopado com boro foram crescidos com os seguintes parâmetros.

- Filamento de tungstênio de 0.85  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

- Tempo: 7 horas de crescimento.

- Pressão interna do reator: 50 Torr.

- Solução de Óxido de Boro com concentração de 30000 ppm de B/C dissolvido em metanol.

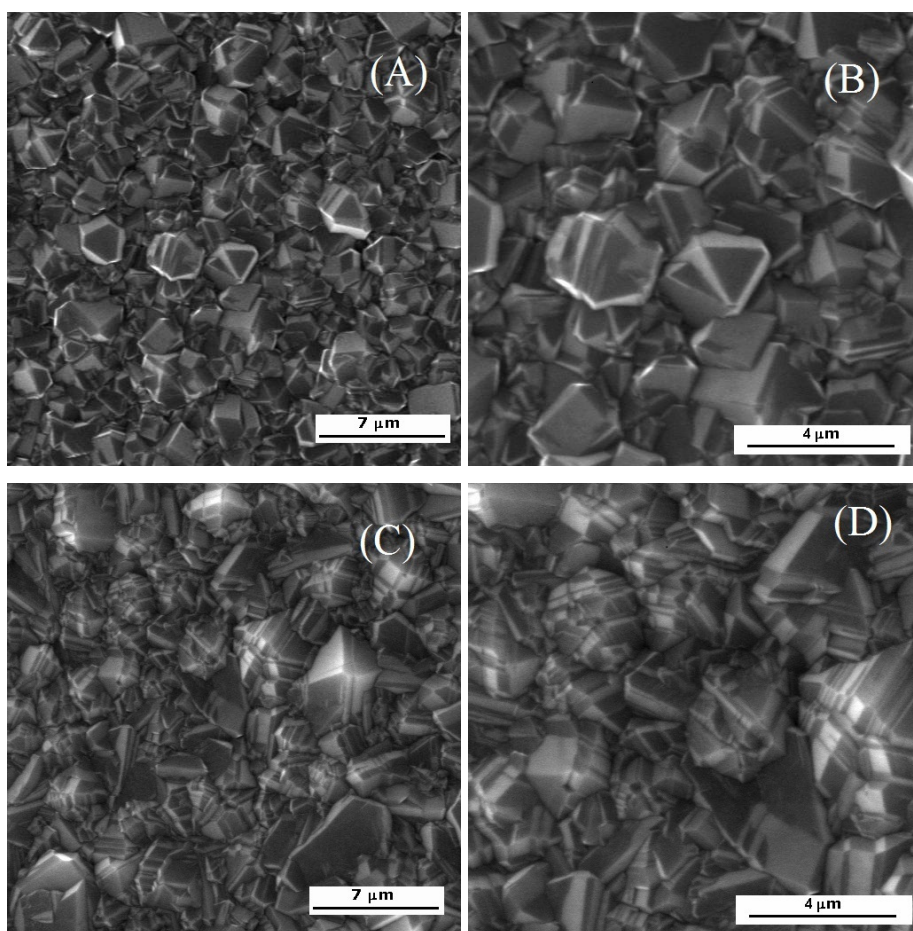
-Fluxo no rotômetro: 100 sccm.

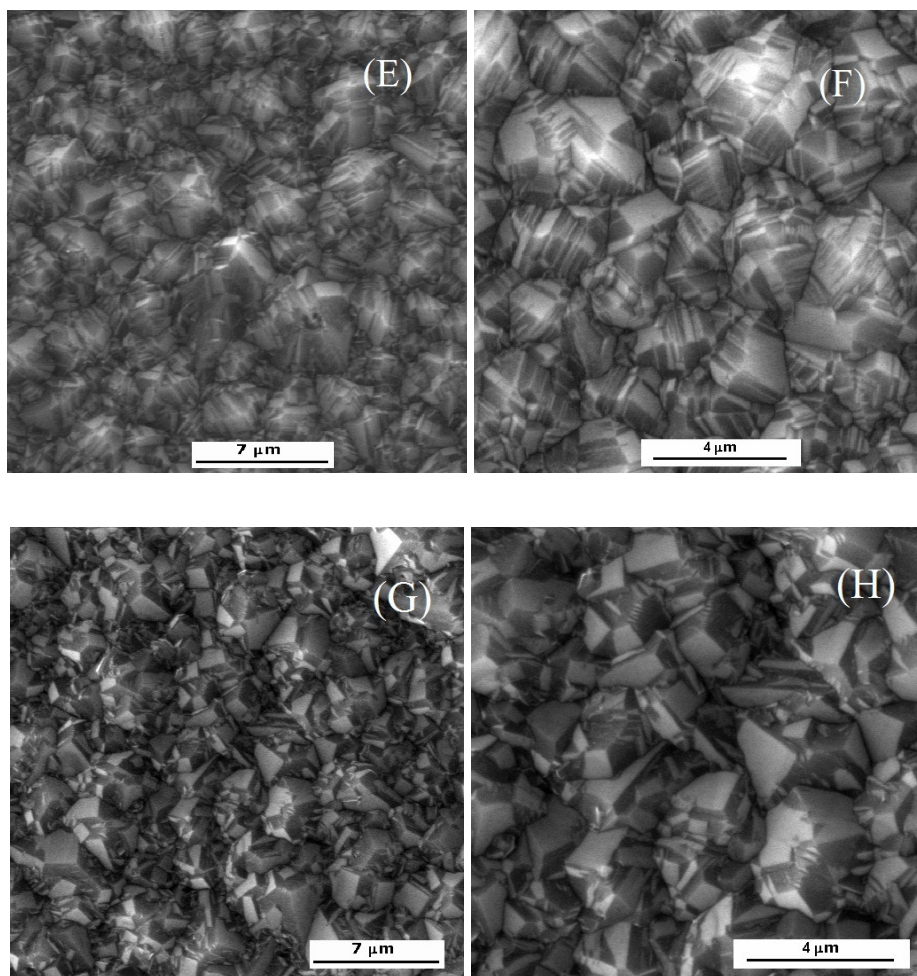
Estes parâmetros foram utilizados para todos os experimentos, diferenciados somente nas concentrações dos gases H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

- Lote 1 – 99 % H<sub>2</sub> e 1 % CH<sub>4</sub>
- Lote 2 – 97 % H<sub>2</sub> e 3 % CH<sub>4</sub>
- Lote 3 – 95 % H<sub>2</sub> e 5 % CH<sub>4</sub>
- Lote 4 – 93 % H<sub>2</sub> e 7 % CH<sub>4</sub>

#### 4.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As figuras (A e B) abaixo demonstram que os cristais dos diamantes estão bem facetados, apresenta um crescimento de grãos irregular, típico de filme de diamante microcristalino. A partir da figura (C e D) demonstram que com o aumento da concentração de CH<sub>4</sub>, os cristais de diamante tende a diminuir, pois a taxa de nucleação é aumentada devido ao CH<sub>4</sub>.





**Figura 4.1:** Lote 1- (A) Imagem MEV com ampliação de 5000x. (B) Imagem MEV com ampliação de 10000x.  
 Lote 2 - (C) Imagem MEV com ampliação de 5000x. (D) Imagem MEV com ampliação de 10000x.  
 Lote 3 - (E) Imagem MEV com ampliação de 5000x. (F) Imagem MEV com ampliação de 10000x.  
 Lote 4 - (G) Imagem MEV com ampliação de 5000x. (H) Imagem MEV com ampliação de 10000x.

#### 4.1.2 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

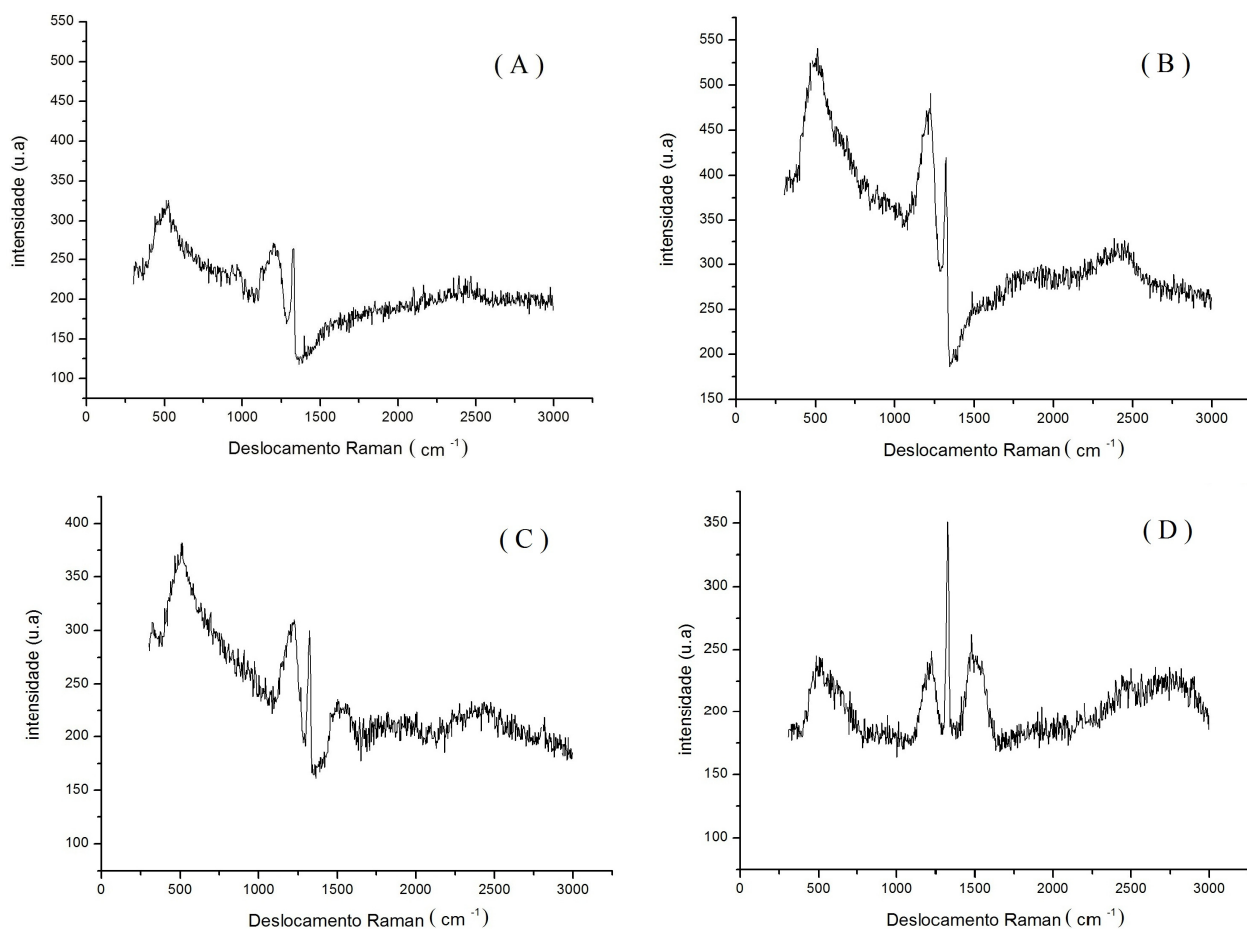
Espectroscopia Raman, que investiga a estrutura dos filmes, identificando a presença de ligações  $sp^3$  e  $sp^2$  em seu interior, fornecendo dados para estudo estresse intrínseco, causado pela incorporação do agente dopante na rede cristalina.

A análise de espectroscopia Raman, apresenta o pico do diamante próximo a  $1332\text{ cm}^{-1}$ , os filmes estão dopados com boro, pois apresenta as bandas em torno de 500 e  $1222\text{ cm}^{-1}$ .



$\text{cm}^{-1}$ , e estas são associadas com a real incorporação do boro na rede cristalina do diamante, através do alargamento da banda em torno de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , é possível estimar a quantidade de boro na rede cristalina do diamante [6].

Com o aumento da concentração de  $\text{CH}_4$  ocorre um aumento nas ligações de carbono com hibridização do tipo  $\text{sp}^2$ , que tende a piorar a qualidade do filme de diamante, por apresentar, carbono amorfo, esta evidenciada pela banda G (banda G do grafite indicando a elevada proporção de carbono  $\text{sp}^2$  ligado ao filme) em torno de  $1560 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.2:** - Espectros Raman - (A) Lote 1 – 99 %  $\text{H}_2$  e 1 %  $\text{CH}_4$ .

(B) Lote 2 – 97 %  $\text{H}_2$  e 3 %  $\text{CH}_4$ . (C) Lote 3 – 95 %  $\text{H}_2$  e 5 %  $\text{CH}_4$ .

(D) Lote 4 – 93 %  $\text{H}_2$  e 7 %  $\text{CH}_4$ .

### 4.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

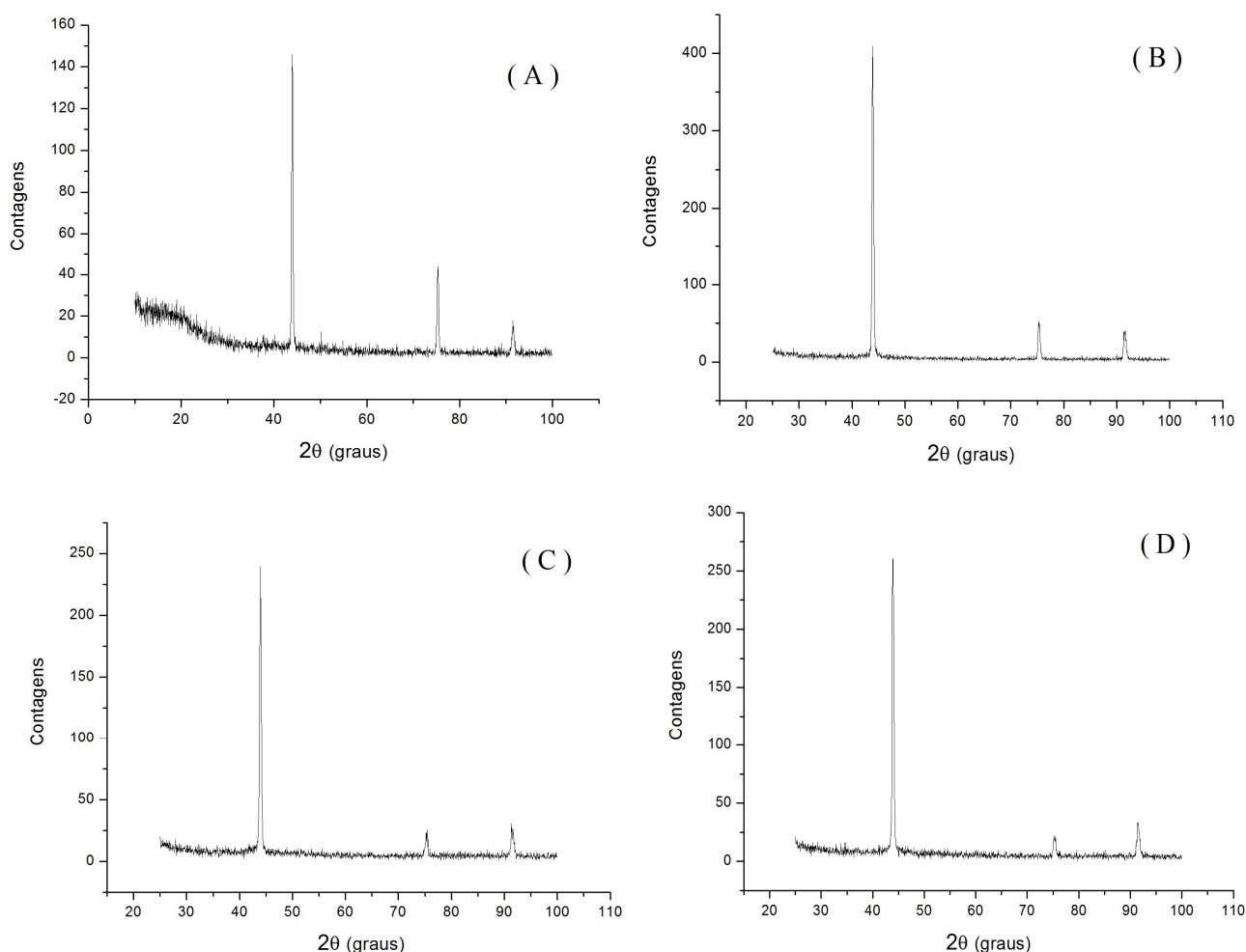
A difração de raios-x foi utilizada usada para investigar a orientação cristalina, composição e estrutura dos filmes. Os resultados apresentam que com o aumento da concentração do CH<sub>4</sub>, ocorre um aumento no plano tipo (111), e uma diminuição nos planos (220) e (311).

Os difratogramas abaixo mostram os tipos de orientação do plano dos cristais do diamante.

-Pico próximo de 43.96° plano tipo (111)

-Pico próximo de 75.36° plano tipo (220)

-Pico próximo de 91.58° plano tipo (311)



**Figura 4.3:** - Difratometria de raios X - (A) Lote 1 – 99 % H<sub>2</sub> e 1 % CH<sub>4</sub>.

(B) Lote 2 – 97 % H<sub>2</sub> e 3 % CH<sub>4</sub>. (C) Lote 3 – 95 % H<sub>2</sub> e 5 % CH<sub>4</sub>.

(D) Lote 4 – 93 % H<sub>2</sub> e 7 % CH<sub>4</sub>.

## **5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS**

A partir desse estudo foi possível analisar um pouco do comportamento dos filmes de diamante CVD dopado por boro em relação a variação nas concentrações de  $\text{CH}_4$ , e consequentemente ver as mudanças na estrutura morfológica e estrutural dos filmes de diamante CVD.

Para trabalhos futuros serão realizados estudos com luz ultravioleta e deposição de partículas metálicas nestes mesmos filmes.

## 6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Angus, J. C. Em *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*; Spear, K. E.; Dismukes, J. P., eds.; John Wiley & Sons: New York, 1994, cap 2.
- [2] Celii, F. G.; Butler, J. E.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1991, 42, 643
- [3] Bish, D. L.; Reynolds, R. C. Sample preparation for X-ray diffraction. In: **Modern Powder Diffraction**. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989, Cap.4, p.73-97. (Reviews in Mineralogy, V.20).
- [4] Cullity, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2.ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978. 555p
- [5] MANNHEIMER W.A. **Microscopia dos materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: epapers, 2002. 226 p.