



**FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINOS DOPADOS COM
BORO E NITROGÊNIO PARA APLICAÇÕES EM SENSORES
ELETROQUÍMICOS**

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

Fernando Almeida de Souza (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: feralmeiza@hotmail.com

Dr^a. Neidenei Gomes Ferreira (LAS/CTE/INPE, Orientadora)
E-mail: neidenei@las.inpe.br

COLABORADORA

Dr^a. Adriana Faria Azevedo (LAS/CTE/INPE)

Julho de 2009

RESUMO

Este trabalho, iniciado em agosto de 2008 tem como objetivo obter um filme nanocristalino de diamante dopado e caracterizá-lo quanto a morfologia da superfície e as propriedades semi-condutoras, para aplicações em sensores eletroquímicos. A dopagem é feita com boro ou nitrogênio, sendo o filme crescido sobre um substrato de silício, através do método de deposição química a vapor, ativada por filamento quente para a síntese de filmes de diamante a baixa pressão. O filme antes do crescimento passou por um processo de ranhura da superfície com diamante particulado, onde fragmentos nanométricos deste alojam-se na superfície silício. A mistura gasosa padrão utilizada em ambos experimentos foi: metano, argônio e hidrogênio. Para a dopagem com boro, a espessura do filme de nanodiamante obtido nas amostras foi proporcional ao tempo de crescimento, e conforme maior foi esse tempo houve uma diminuição dos aglomerados que deixou a superfície mais plana. Todos os filmes apresentaram uma superfície hidrofílica. Aglomerados de nanocristais, que apresentam maior quantidade de ligações sp^2 no contorno dos grãos e que favorecem as características semi-condutoras, foram obtidos nos filmes crescidos por 6 horas. Este filme teve comportamento quase-reversível, com uma $\Delta E_p = 900$ mV, mas ainda está muito acima do ideal, que é em torno de 60 mV. A janela de potencial ficou em torno de 2,2 V, próximo do valor encontrado na literatura que é 2,5 V. Vale ressaltar que a dopagem destes filmes ainda está muito baixa, o que justifica este comportamento dos eletrodos, por isso, uma maior concentração do dopante boro irá garantir um comportamento semi-condutor ainda maior destas amostras. Estudos experimentais preliminares, utilizando pouca dopagem de nitrogênio, mostraram que os filmes obtidos em temperaturas maiores tendem a grafitizar. Além disso, a influência da porcentagem de argônio na mistura gasosa está relacionada diretamente com a estrutura e condutividade dos filmes. Os filmes obtidos com 75% vol. apresentam um espectro Raman característico de nanodiamantes sem dopagem e não são condutores. Já os filmes com 90% vol. possuem os espectros de nano dopado com nitrogênio similar ao observado na literatura, bem como uma boa condutividade. Da mesma forma que os filmes dopados com boro, será preciso aumentar a dopagem.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	6
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3	CRIAÇÃO DA BASE DE DADOS.....	11
3.1	Técnicas de Caracterização.....	11
3.1.1	Análise Morfológica.....	11
3.1.2	Análise Estrutural	12
3.1.3	Medidas Eletroquímicas	13
3.1.4	Molhabilidade.....	13
3.2	Equipamentos Utilizados.....	14
3.3	Materiais Utilizados.....	15
3.4	Limpeza e Corte do Substrato.....	15
3.5	Processo de Seeding ou Semeadura.....	15
3.6	Deposição do Filme de Nanodiamante Dopado com Boro ou Nitrogênio	16
4	RESULTADOS E ANÁLISES	19
4.1	Dopagens com Boro	19
4.2	Dopagens com Nitrogênio	25
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	30
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

LISTA DE FIGURAS

4.1.a	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras dopadas com Boro com ampliação de 1.000 vezes, (a) NDD01, (b) NDD02, (c) NDD03, (d) NDD04 e (e) NDD06 ..	20
4.1.b	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras dopadas com Boro com ampliação de 20.000 vezes, (a) NDD01, (b) NDD02, (c) NDD03, (d) NDD04 e (e) NDD06.	21
4.2	Espessura dos filmes obtida através da Microscopia Eletrônica de varredura, com ampliação de 15.000 vezes, (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.....	21
4.3	Microscopia de Força Atômica (AFM) das amostras para área de 10x10 μ m e área de 5x5 μ m, (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.	22
4.4	Ângulos de contato das amostras, (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.	23
4.5	(a) Janela de potencial e (b) Reversibilidade das amostras dopadas com boro NDD02, NDD04 e NDD06 obtidas pela Voltametria Cíclica.	24
4.6	Espectroscopia Raman das amostras NDD01, NDD02, NDD04 e NDD06 que foram dopadas com boro.....	25
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras dopadas com Nitrogênio, (a) NDN01, (b) NDN02, (c) NDN03 e (d) NDN04 para ampliação de 20.000x, (e) NDN05 e (f) NDN06 para ampliação de 10.000x.	27
4.8	Espectroscopia Raman das amostras dopadas com nitrogênio, (a) NDN01, (b) NDN02, (c) NDN 03, (d) NDN 04, (e) NDN05 e (f) NDN06.	28
4.9	(a) Janela de potencial das amostras NDN05, NDN06 e (b) Reversibilidade da amostra NDN06, obtidas pela Voltametria Cíclica para as dopagens com nitrogênio.	29

LISTA DE TABELAS

3.1	Parâmetros de crescimento das amostras conforme experimentos realizados para as dopagens com boro.....	17
3.2	Parâmetros de crescimento das amostras conforme experimentos realizados para as dopagens com nitrogênio.....	18
4.1	Rugosidades das amostras em nanômetros por área de 5x5 μm e 10x10 μm	22
4.2	Ângulo de contato em 2 regiões de cada amostra.	23

1 INTRODUÇÃO

Os benefícios do desenvolvimento industrial para o progresso econômico e cultural podem ser otimizados se as conseqüências ao meio ambiente, num sentido amplo, são inteligentemente controladas e monitoradas. A detecção química de diferentes contaminantes é freqüentemente empregada, enquanto a eletroquímica fornece métodos limpos, versáteis e baratos com baixo limite de detecção e alta sensibilidade. Existe uma série de contaminantes presentes nos efluentes, o que torna necessário o desenvolvimento de novos sensores. Os eletrodos de diamante microcristalino dopados com boro ou nitrogênio têm mostrado ser um destes excelentes materiais devido à sua alta resistência à corrosão e dureza, grande faixa de potencial de trabalho para a maioria dos solventes e eletrólitos, alta inércia química e eletroquímica, baixa corrente de fundo, atividade eletroquímica reproduzível sem pré-tratamento e alta condutividade elétrica e térmica^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10}.

Entretanto, com a Nanotecnologia, a obtenção de filmes de grãos em escala nanométrica tem despertado um grande interesse para a comunidade científica. Os filmes finos de nanodiamante têm mostrado um grande destaque, principalmente em aplicações eletroquímicas^{11,12,13,14,15}.

No presente trabalho foi proposto um estudo do processo de obtenção e caracterização de filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro ou nitrogênio, para aplicação em sensores eletroquímicos utilizados no controle de contaminantes de água, que serão obtidos pela técnica HFCVD (“Hot Filament Chemical Vapor Deposition”). Durante o processo de deposição dos filmes, pretendeu-se variar tanto a relação do carbono com hibridização sp^2 e sp^3 , bem como os níveis de dopagem com boro ou nitrogênio. Finalmente, foram feitas análises morfológicas, estruturais e de condutividade, visando estudos fundamentais, utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, espectroscopia de espalhamento Raman, medidas de voltametria cíclica e medidas de molhabilidade (hidrofobicidade).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver novos materiais semicondutores que possam ser aplicados como sensores de detecção de contaminantes. Esses materiais são os filmes de diamante nanocristalino, obtidos com dopagem controlada do tipo p (boro) e do tipo n (nitrogênio), utilizando para o crescimento dos filmes um reator de filamento quente. Embora existam estudos de crescimento e aplicação de filmes de diamante nanocristalino dopados na

literatura, neste trabalho apresentaremos um estudo sistemático desses novos materiais obtidos.

Quando se trata da obtenção destes filmes de diamante nanocristalino, a maioria dos trabalhos utiliza plasma de microondas, tanto para as dopagens com boro ou nitrogênio. No caso do boro é usado como fonte o gás diborano, que é altamente tóxico e necessita de uma série de normas de segurança para sua utilização. Bem como, os poucos autores que crescem filmes em um reator de filamento quente, utilizam óxido de boro ou também o diborano numa mistura gasosa de hidrogênio e alta concentração de metano. Sendo assim, o diferencial deste trabalho foi obter filmes de nanodiamante dopados em reator de filamento quente usando uma mistura gasosa padrão contendo metano, hidrogênio e argônio, e dependendo do dopante escolhido, o gás nitrogênio ou uma solução de óxido de boro em metanol. O uso destas misturas gasosas tem como propósito estudar a influência da variação percentual dos gases na morfologia, estrutura e química de superfície.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O diamante possui uma série de propriedades físicas que o caracterizam como sendo o material mais promissor pro futuro e por isso tem sido estudado tão profundamente. Entre suas propriedades destacam-se a alta dureza, baixo coeficiente de atrito com ele mesmo, baixa taxa de desgaste, alta condutividade térmica, ser um isolante elétrico quase perfeito, além de ser 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, deposição química a vapor, 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 elétrica¹⁶.

Estudos feitos, sabendo-se que o diamante natural tipo IIb é um semicondutor tipo ρ que contém boro, provaram que quando o diamante sintético for dopado com boro ele se revela um excelente semicondutor de banda larga com baixa corrente de fundo, e que sua resistividade elétrica está em função da concentração de boro usado como dopante. A partir disso surgiu a necessidade de criar um diamante sintético dopado de comportamento semicondutor do tipo n, e usando o nitrogênio como dopante, foi que obtiveram os melhores resultados, com o novo material revelando-se também um excelente semicondutor de banda larga com baixa corrente de fundo e com sua resistividade elétrica melhorada com o aumento do dopante.

Neste trabalho, através de experimentos com base na literatura atual, buscou-se desenvolver dois tipos de semicondutores, um tipo p e outro tipo n. Para isso, filmes finos de nanodiamante foram crescidos sobre substratos de silício, tentando unificar os métodos de crescimento para os dopantes boro e nitrogênio, com parâmetros de crescimentos próximos e com uma mesma configuração do reator, para facilitar a obtenção destes em larga escala no futuro.

A técnica de crescimento utilizada neste trabalho foi desenvolvida em 1960 por um grupo japonês e trata-se da deposição química a vapor (do inglês “chemical vapor deposition”, sigla CVD), ativada por filamento quente para a síntese de filmes de diamante a baixa pressão¹⁶. Esta técnica já foi aprimorada por diversos estudiosos sendo muitos deles

brasileiros. Existe outra técnica importante que se assemelha mais a formação natural do diamante que é o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “high-pressure/high-temperature”, de sigla HPHT), mas é pouca utilizada por trabalhar em temperaturas da ordem de 1670 K e pressões da ordem de 5.000.000 KPa enquanto a técnica CVD trabalha com temperaturas em torno de 1270 K e pressões subatmosféricas entre 1 e 10 KPa.

Utilizou-se um hidrocarboneto, o metano CH_4 , como fonte dos radicais necessários para a formação do filme de diamante nanocristalino, numa mistura gasosa contendo argônio e hidrogênio. O uso de um gás inerte, como o argônio, numa alta concentração na mistura gasosa, favorece uma diminuição no tamanho dos grãos, da ordem de nanômetros, pois a quantidade de átomos de hidrogênio disponíveis para reagir é diminuída e os precursores envolvidos na obtenção dos filmes de diamante passam a ser outros, favorecendo um processo de renucleação dos grãos. Os filmes de nanodiamante, mesmo sem serem dopados, apresentam um comportamento semicondutor, pois os aglomerados de nanocristais possuem uma grande quantidade de transpoliacetileno (sp^2) no contorno dos grãos, o que favorece a condutividade do filme. A utilização do argônio, ao invés de outros gases nobres, é feita devido ao menor custo deste comparado com os outros.

Os gases são injetados no reator pela parte superior da câmara de reação, que está sob vácuo, passando pela região de ativação, onde são formados inicialmente hidrogênio atômico, e logo em seguida os radicais, que são os precursores do crescimento de diamante. A ativação dos gases acontece no reator devido ao calor liberado pelos filamentos de tungstênio quebrar as moléculas dos gases. Há a formação de vários radicais com participação secundária no processo, sendo o átomo de hidrogênio e os radicais CH_3 e C_2H_2 , que contribuem preferencialmente no crescimento do diamante. Aparentemente, na presença de altas concentrações do argônio, o radical C_2H_2 , é que passa ser dominante e deste modo favorece o processo de renucleação e que causa a diminuição dos cristais de diamante. Por difusão os íons e radicais chegam ao substrato de silício, o qual está colocado a uma distância previamente definida da região de ativação. Esta distância e a temperatura dos filamentos são controladas ao longo do experimento, pois influenciam no tipo da morfologia do filme, bem como, o tempo de crescimento que tem relação com a espessura do filme formado. O dopante utilizado, neste caso o boro ou o nitrogênio, é injetado simultaneamente com os gases reagentes e vai se arranjando na estrutura cristalina do diamante conforme o filme vai se depositando sobre o substrato.

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 carbetto, 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. E dependendo do tipo de poluente será necessário um sensor de comportamento semicondutor do tipo p ou do tipo n, pois as terminações das ligações na superfície, influenciadas pelo dopante, causam uma maior facilidade de interação de determinados tipos de poluentes, enquanto dificulta essa interação para outros tipos, e assim atendemos uma maior faixa de aplicações com dois tipos de semicondutores.

3 CRIAÇÃO DA BASE DE DADOS

Os filmes de diamante nanocristalinos foram crescidos pela técnica CVD em um reator de filamento quente, utilizando a mistura controlada de Ar/H₂/CH₄. Atualmente, os parâmetros experimentais usados no reator de filamento quente são: 5 filamentos de $\phi = 123$ μm que atingem a temperatura de 2400 K, temperatura do substrato em torno de 970 K, tempo de deposição que variou de 4 a 8 hs e pressão de 4 kPa. Para a dopagem com boro foi utilizada uma montagem experimental, onde uma linha adicional de H₂ passa por um borbulhador contendo B₂O₆ dissolvido em metanol. O controle de boro foi feito a partir da razão B/C de B₂O₆ em metanol acoplado a um rotâmetro que controla o fluxo desse gás na saída do borbulhador em sccm (“standard centimeter cubic per second”). Para as dopagens com nitrogênio, adicionou-se o gás nitrogênio aos outros gases no reator.

3.1 Técnicas de Caracterização

A caracterização dos filmes de diamante nanocristalino obedeceu a sequência descrita abaixo:

- Caracterização morfológica e estrutural em função de alguns parâmetros de crescimento, entre eles, do tipo de dopante, do nível de dopagem, da concentração de gases, temperatura e tempo de crescimento.
- Análises químicas, dos filmes com melhor condutividade, por Voltametria Cíclica. Determinação da faixa de potencial de trabalho e a verificação da resposta dos eletrodos de diamante de acordo com alguns critérios de reversibilidade de reações redox usuais.
- Estudos de molhabilidade: análise da hidrofobicidade e hidrofiliidade.

3.1.1 Análise Morfológica

A morfologia dos filmes foi avaliada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica. Elas são ferramentas essenciais 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.

- Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) como técnica de caracterização tornou-se amplamente utilizada a partir da década de 60. Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. Esta imagem é obtida pela varredura da superfície de uma amostra, com um feixe de elétrons secundários de energia variável de 5 a 50 keV.

- Microscopia de Força Atômica (AFM)

No modo de Força Atômica, uma ponta presa a um cantilever varre a superfície da amostra, através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimentada. Um laser incide sobre o cantilever e é refletido para um conjunto de foto-detectores. O sinal elétrico obtido é realimentado para o computador mantendo constante a deflexão do cantilever (modo de contato) ou a amplitude de oscilação (modo contato intermitente ou não-contato). As correções na altura z são então gravadas juntamente com as respectivas posições x,y da amostra, gerando a imagem topográfica da amostra.

3.1.2 Análise Estrutural

Nesta análise, avaliaram-se os espectros estendidos obtidos a partir da espectroscopia de espalhamento Raman. Estes espectros variaram numa faixa de 300 a 3000 cm^{-1} , onde é possível obter informações sobre o diamante, carbono amorfo e dopagem presentes nos filmes, além de ser possível avaliar as tensões presentes nos filmes.

- Espectroscopia de Espalhamento Raman

Por ser uma técnica não-destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativa 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, atribuir 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 μm , 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⁺ com potência de 6mW e comprimento de onda $\lambda = 514.5 \text{ nm}$.

3.1.3 Medidas Eletroquímicas

Nesta análise foi utilizada a Voltametria Cíclica que forneceu informações sobre a janela de potencial, corrente de fundo, reversibilidade e atividade eletroquímica do eletrodo.

- Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas mais utilizadas para obter informações qualitativas sobre reações eletroquímicas e é a mais versátil para estudo de espécies eletroativas. A capacidade desta técnica resulta na habilidade de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre processos de adsorção. O aparato experimental consiste de três eletrodos: de trabalho (WE), contra-eletrodo (CE) de Pt ou grafite e de referência (RE), sendo os mais comuns de calomelano saturado Ag/AgCl, todos imersos em um único eletrólito. O eletrodo de referência deverá ter um potencial de contato desprezível independentemente do meio o qual é colocado de modo a permitir a medida do potencial de equilíbrio do eletrodo de trabalho (WE) em circuito aberto (EOC). As reações eletroquímicas que estão sendo estudadas ocorrem no eletrodo de trabalho.

3.1.4 Molhabilidade

A energia superficial de um material sólido é de considerável interesse com relação as suas propriedades de adesão e molhabilidade, não apenas pela pesquisa fundamental, mas também para a aplicação do material. Quando um material e um fluido líquido entram em contato, ocorre a formação de uma interface entre eles. Esta interface inclui a superfície do material e os limites imediatamente adjacentes, originando forças intermoleculares de longa-distância, que se opõem ao processo de colisão/adesão e que originam a tensão interfacial. Nem sempre os átomos que compõem a superfície do material estão completamente unidos aos átomos mais próximos e por esta razão estão num estado de energia maior do que os átomos que estão nas camadas mais internas do material. Estas ligações dos átomos da superfície que estão incompletas dão origem a uma energia superficial (γ), que é usualmente

dada em $J.m^{-2}$. Algumas variações na superfície, tais como: superfície hidrogenada ou oxidada, contaminantes superficiais e quantidade de sp^2 nos filmes, podem afetar tanto os mecanismos de molhabilidade, mas também o campo de emissão eletrônica ou condutividade superficial dos filmes de diamante. As medidas do ângulo de contato (θ) têm sido amplamente utilizadas com o objetivo de obter a energia superficial (γ) de um material. Para isso, são usados líquidos cujas componentes de tensão superficial sejam conhecidas. Se a superfície é hidrofóbica, o ângulo de contato será maior que 90° e se for hidrofílica menor que 90° o que significa uma alta energia superficial. Este estudo teve o seu diferencial do ponto de vista da obtenção de resultados sobre as propriedades superficiais de filmes de nanodiamante dopados relacionados diretamente com o posterior comportamento eletroquímico destes materiais.

- Medidas de Molhabilidade

Tensão e energia superficiais levam em consideração o comportamento de líquidos em contato com a superfície de materiais. Uma maneira de quantificar esse comportamento é a medida do ângulo de contato. Quando o líquido utilizado é a água, a medida do ângulo de contato é uma medida de hidrofobicidade do material. O ângulo de contato é o ângulo que a interface líquido/vapor faz com a superfície do sólido no qual a gota repousa. O conceito de ângulo de contato é ilustrado por uma pequena gota de líquido repousando sobre uma superfície plana, onde a gota está sujeita a um equilíbrio termodinâmico envolvendo as três fases (vapor-sólido-líquido) e sua forma depende das energias envolvidas no sistema.

3.2 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 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 e a outra usada para aquecimento extra no caso para as dopagens com nitrogênio;

3.3 Materiais Utilizados

- Acetona;
- n-Hexano;
- Diamante particulado 0.25 μ m;
- Substratos de Silício tipo p (5 a 10 Ω cm) 10x10 mm²;
- Filamento de tungstênio de 125 μ m de diâmetro;
- Solução de óxido de boro diluído em metanol na concentração de 2.000 ppm, apenas para as dopagens com boro;
- Gás Hidrogênio H₂;
- Gás Metano CH₄;
- Gás Argônio Ar;
- Gás Nitrogênio N₂, apenas para as dopagens com nitrogênio;

3.4 Limpeza e Corte do Substrato

As placas de silício foram submetidas a uma limpeza por ácidos para retirada de óxidos, gorduras e outras impurezas, e depois foram cortadas em quadrados de 10x10 mm² para serem feitos os experimentos.

3.5 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 μ m em baixa concentração foi colocado no banho de ultrassom por 60 minutos. Posteriormente o substrato foi colocado em um béquer limpo contendo acetona e devidamente tampado por mais 10 minutos no banho de ultrassom. Os substratos foram retirados e deixados secar no ambiente e apenas os livres de manchas ou borrões foram utilizados.

3.6 Deposição do Filme de Nanodiamante Dopado com Boro ou Nitrogênio

Os experimentos foram realizados alterando-se a distância entre a superfície do substrato e os filamentos, o tempo de crescimento e o uso de um substrato sem seeding para as dopagens com boro, e; a relação percentual entre os gases, o fluxo total de gases e a temperatura do substrato para as dopagens com nitrogênio. O percentual entre os gases utilizados nos experimentos para a dopagem com boro foram 28,31% de H₂, 0,88% de CH₄ e 70,81% de Ar e a solução usada como fonte do dopante, óxido de boro em metanol foi de 2000 ppm, sendo utilizado em todos os experimentos 80 sccm de Argônio, 20 sccm de Hidrogênio e 1 sccm de Metano nos fluxímetros, além se 12 sccm da mistura H₂ mais dopante. Para os experimentos com nitrogênio o percentual de gases variou de 6% a 21,5% de H₂, 1,1% a 2% de CH₄, de 75,3% a 90% Ar e de 2% a 5% de N₂, sendo o fluxo total de 100 ou 200 sccm dependendo do experimento.

- Cinco fileiras de filamentos de tungstênio, distante simetricamente uma da outra, foram definidas e dispostas em cima dos substratos de silício já com seeding realizado, exceto em um determinado experimento com boro, onde não houve esse preparo. Foram utilizadas duas amostras de silício em cada experimento.

- A distância entre a superfície do substrato e os filamentos foi definida, 3mm para o primeiro experimento e depois fixada em 2mm para os posteriores com dopagens com boro, para se ter uma maior temperatura na superfície do substrato. Para as dopagens com nitrogênio essa distância foi fixada em 4 mm, pois foi utilizado uma fonte de aquecimento extra que permitiu aumentar a temperatura da superfície sem mexer na altura dos filamentos.

- O termopar e o porta substratos foram ajustados, um para ficar no mesmo nível que o silício e o outro para ficar no centro, de maneira que as placas de silício fiquem sempre em baixo dos filamentos.

- O reator foi colocado em vácuo inicial de 0,8 torr.

- As quantidades de gases passando foram definidas no controlador de fluxo, conforme cada experimento, Ar, H₂ e CH₄ para as dopagens com boro, ou além desses o N₂ para as dopagens com esse gás, os canais foram abertos um a um, causando uma pressão inicial dentro da câmara do reator.

- A pressão de trabalho foi aumentada para 30 torr.

- A fonte de corrente contínua foi ligada variando-se a corrente vagarosamente até os filamentos acenderem, e depois até chegar à temperatura de trabalho de cada experimento, no caso das dopagens com N₂ a fonte extra foi ligada posteriormente.

- O banho de aquecimento da solução de boro foi ligado e esperou-se chegar a temperatura de trabalho de 30°C, então o rotâmetro foi ajustado para ter uma passagem de 12 sccm de hidrogênio mais a solução de boro e metanol. A pressão foi ajustada novamente para a pressão de trabalho, sendo estes procedimentos necessários apenas para as dopagens com boro.

Apenas depois destes procedimentos, o tempo de experimento passou a ser contado, variando de acordo com o programado para cada experimento.

Tabela 3.1: Parâmetros de crescimento das amostras conforme experimentos realizados para as dopagens com boro.

Amostra	Nº	Data	Parâmetros para Dopagem com Boro								
			Tempo Crescim.	Altura Filament.	%H2	%CH4	%Ar	Dopagem	Seeding	Temperat. Substrato	Fluxo Total
NDD01	1	17/09/08	4h	3mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h(n-Hex+pó) e 0.2hAcet.	650° C	113sccm
NDD02	1	24/09/08	4h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm
NDD02	2	22/10/08	4h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm
NDD02	3	20/10/08	4h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	Sem Seeding	650° C	113sccm
NDD03	1	26/09/08	4h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm
NDD04	1	14/10/08	6h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm
NDD04	2	14/10/08	6h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm
NDD05	1	15/10/08	8h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm
NDD05	2	15/10/08	8h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm
NDD06	3	5/11/08	8h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm
NDD06	4	5/11/08	8h	2mm	28,31	0,88	70,81	2000ppm	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	113sccm

Tabela 3.2: Parâmetros de crescimento das amostras conforme experimentos realizados para as dopagens com nitrogênio.

Amostra	Nº	Data	Parâmetros para Dopagem com Nitrogênio								
			Tempo Crescim.	Altura Filamento	%H ₂	%CH ₄	%Ar	%N ₂	Seeding	Temperat. Substrato	Fluxo Total
NDN01	1	20/20/09	4h	4mm	6,00	2,00	90,00	2,00	1h (n-Hex+pó) e 0.2hAcet.	620° C	200sccm
NDN02	1	12/03/09	4h	4mm	8,00	2,00	85,00	5,00	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	640° C	200sccm
NDN03	1	16/03/09	2,5h	4mm	21,50	1,10	75,20	2,20	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	520° C	93sccm
NDN04	1	20/03/09	4h	4mm	21,50	1,10	75,20	2,20	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	650° C	93sccm
NDN05	1	18/05/09	4h	4mm	6,00	2,00	90,00	2,00	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	500° C	200sccm
NDN06	1	02/06/09	5h	4mm	6,00	2,00	82,00	10,00	1h (n-Hex+pó) e 0.2h Acet.	500° C	200sccm

4 RESULTADOS E ANÁLISES

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

- Microscopia Eletrônica de Varredura, sigla MEV (do inglês, “Scanning Electron Microscopy”, sigla SEM), utilizada para investigar a topografia e morfologia superficiais além da espessura dos filmes depositados.

- Microscopia de Força Atômica (do inglês, “Atomic Force Microscopy”, sigla AFM), usada para avaliar a morfologia superficial, rugosidade e tamanho do grãos.

- 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.

- Molhabilidade, utilizado para definir a superfície como hidrofílica ou hidrofóbica.

- Voltametria Cíclica, utilizada para analisar a janela de potencial e reversibilidade do eletrodo, para cada amostra.

- Resistência elétrica, a medição foi realizada com um ohmímetro, pois é preciso que o filme esteja mais condutivo para ter um comportamento semicondutor.

4.1 Dopagens com Boro

O primeiro parâmetro estudado foi a distância entre o substrato e o filamento (NDD01 e NDD02) com objetivo de avaliar a variação da temperatura de deposição dos filmes sem a necessidade de um aquecimento auxiliar do porta-substrato. Em seguida, com este parâmetro definido, variou-se o tempo de deposição a fim de conseguir obter um filme fechado (NDD02, NDD04 e NDD06).

Comparando as amostras por MEV pode-se notar uma mudança na morfologia entre elas, conforme mostrado nas Figuras 4.1. A amostra NDD01 apresentou aglomerados de grãos menores, e quase imperceptíveis, enquanto a NDD02 o tamanho dos aglomerados já foi mais significativo. Entretanto, o filme da amostra NDD02 não cresceu por completo a ponto de preencher toda superfície, estando com falhas entre os aglomerados. A amostra NDD04 já possui uma superfície completamente fechada, e ainda com a presença de alguns aglomerados. Já a amostra NDD06, os aglomerados diminuíram drasticamente de tamanho, muito similar a superfície observada na amostra

NDD01. Os filmes de diamante, com aglomerados maiores, possuem uma maior quantidade de ligações sp^2 , que favorece a condutividade do filme, deste modo, a morfologia do filme da amostra NDD04 estaria dentro dos padrões esperados.

A amostra NDD03, foi um experimento a parte a fim de observar a influência do processo de preparação da amostra na nucleação. Sendo assim, esta amostra não sofreu o processo de seeding e apresentou um crescimento desordenado e aleatório não fechando o filme por completo, que foi analisado somente por MEV. Este experimento só confirmou a importância do “seeding” na preparação das amostras e que, uma forma de minimizar a influencia do pó de diamante durante a preparação da amostra seria a utilização de pós com granulometrias em escala nanométrica.

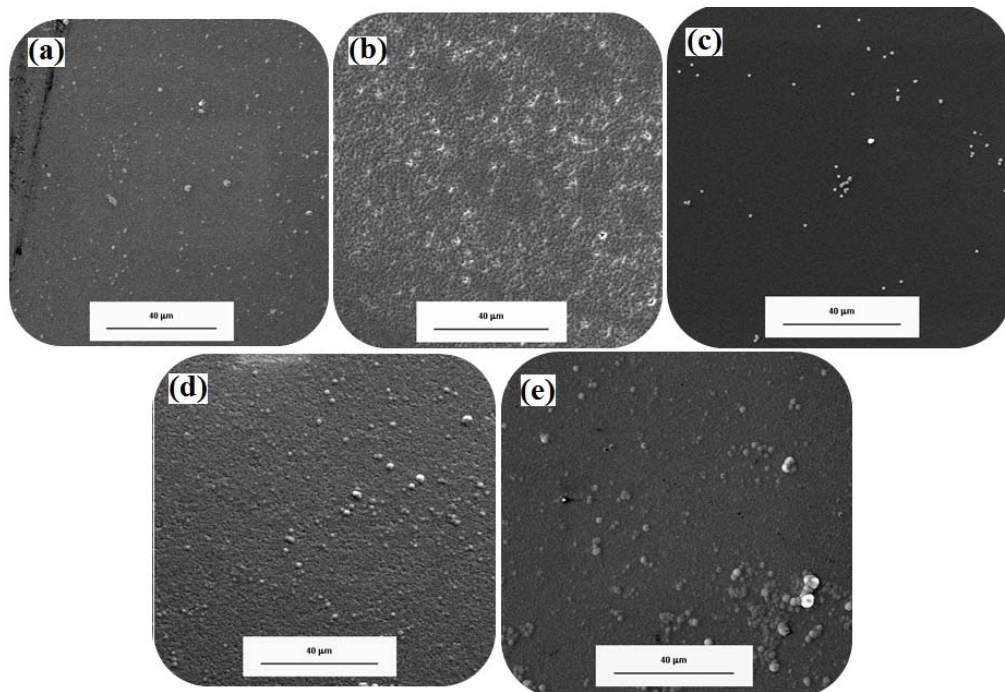


Figura 4.1.a: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras dopadas com Boro com ampliação de 1.000 vezes, (a) NDD01, (b) NDD02, (c) NDD03, (d) NDD04 e (e) NDD06

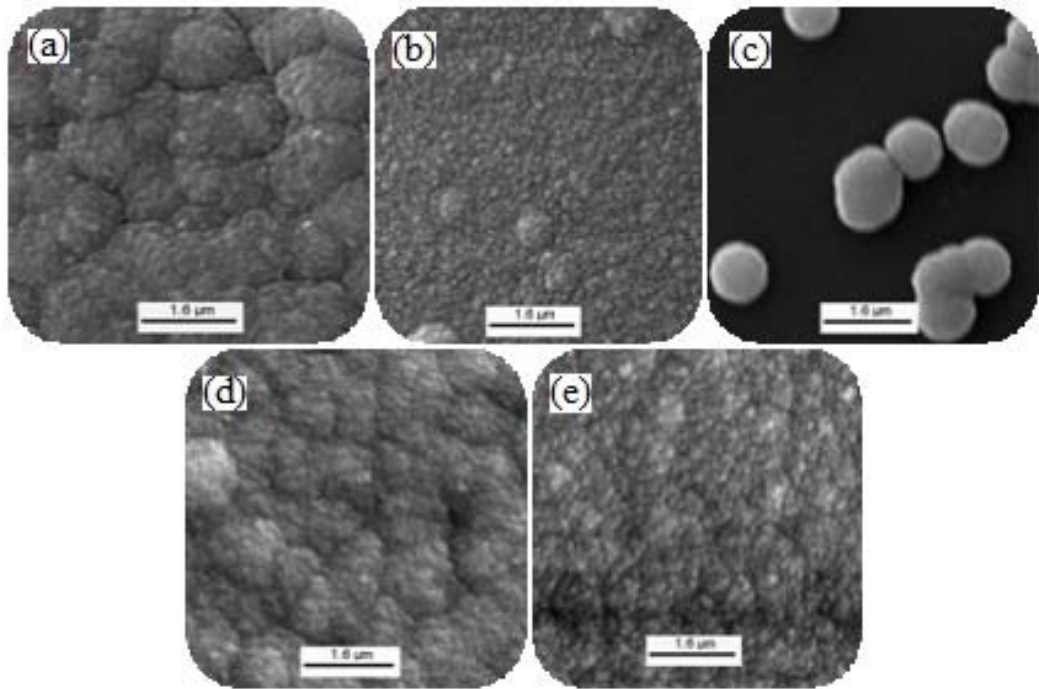


Figura 4.1.b: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras dopadas com Boro com ampliação de 20.000 vezes, (a) NDD01, (b) NDD02, (c) NDD03, (d) NDD04 e (e) NDD06.

Levando-se em conta a espessura das amostras, também obtidas com a técnica do MEV, conforme figura 4.2, pode-se ver claramente, quando se compara as amostras NDD02, NDD04 e NDD06 observa-se que conforme o tempo de crescimento aumentou, a espessura do filme também aumenta. Além disso, quando o tempo do experimento muda de 4 para 8 horas, a espessura do filme dobra de tamanho indicando que a formação da espessura da camada variou na mesma proporção que o tempo.

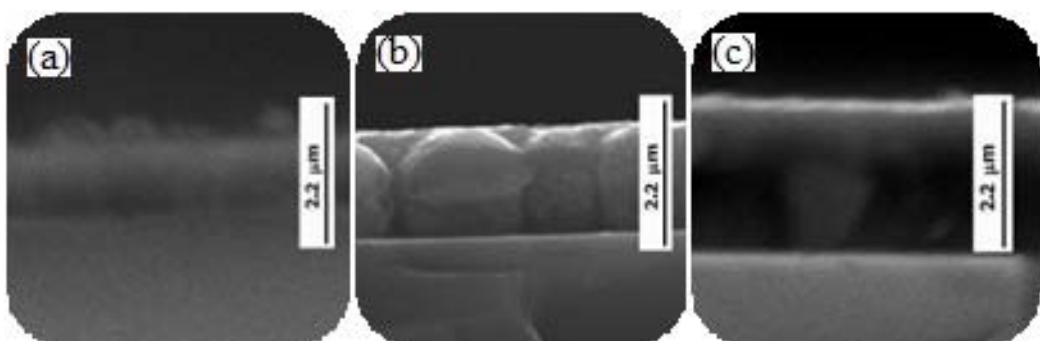


Figura 4.2: Espessura dos filmes obtida através da Microscopia Eletrônica de varredura, com ampliação de 15.000 vezes, (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.

Comparando-se as amostras com mesmos parâmetros, pode-se verificar que a rugosidade equivalente R_q , tabela 4.1, obtida por AFM, decresce conforma o tamanho

dos aglomerados diminui (área de 10x10 μm , pois é mais significativa – Figura 4.3), evidenciando uma superfície mais plana (área de 5x5 μm – Figura 4.3). Deste modo, a análise das imagens 3D do AFM confirma o que já havia sido observado nas imagens obtidas por MEV.

Tabela 4.1: Rugosidades das amostras em nanômetros por área de 5x5 μm e 10x10 μm .

Amostra	Nº	Rugosidade - 5x5 μm			Rugosidade -10x10 μm		
		Rq (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Rmax (nm)
NDD01	1	11,4	8,8	86,1	17,6	12,5	198
NDD02	1	28,5	22,5	274	68,6	54,7	447
NDD04	2	24,2	19,7	221	36,3	28,8	544
NDD06	2	8,8	6,9	86,2	12,7	9,8	113

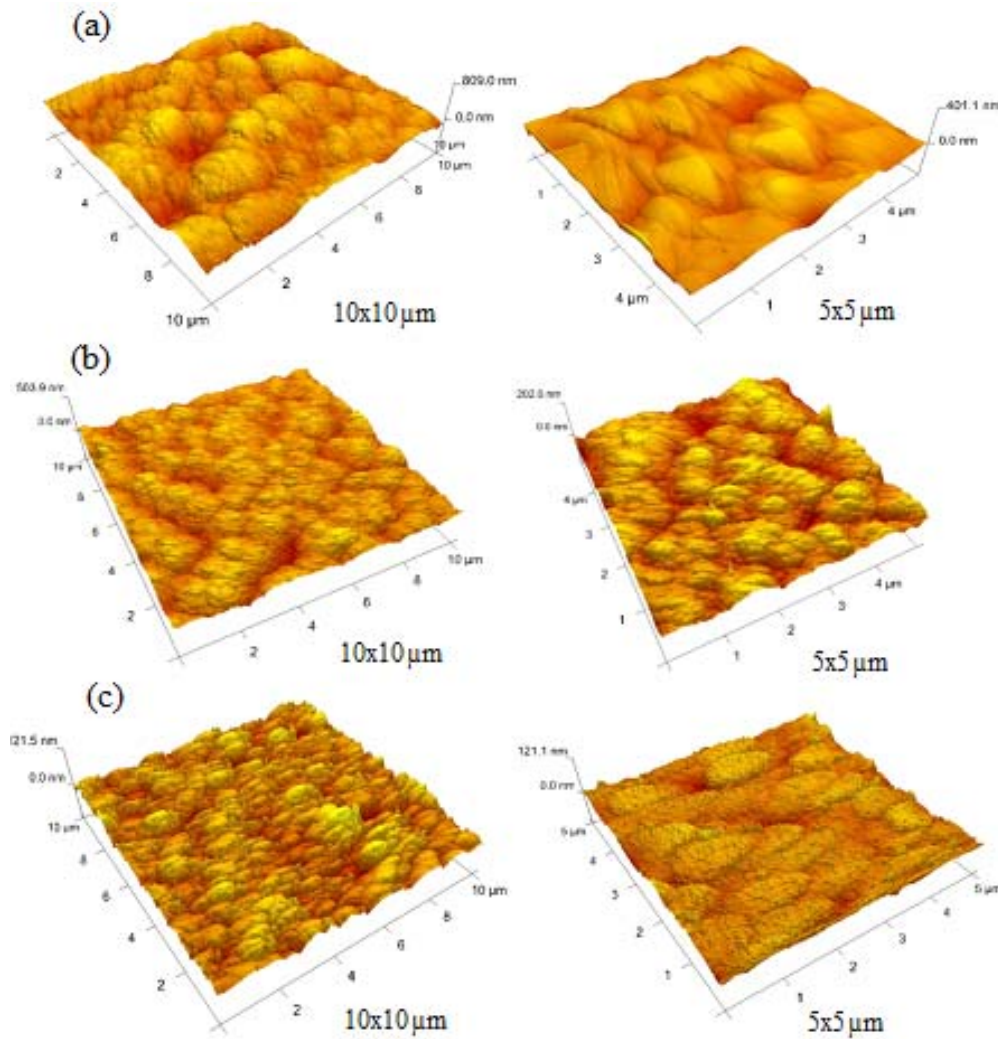


Figura 4.3: Microscopia de Força Atômica (AFM) das amostras para área de 10x10 μm e área de 5x5 μm , (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.

Analisando os dados de molhabilidade, obtidos utilizando como líquido a água deionizada, pode-se definir as amostras como sendo Hidrofílicas, onde o ângulo da gota d'água em contato com a superfície da amostra é menor que 90° (tabela 4.2 e Figura 4.4).

Tabela 4.2: Ângulo de contato em 2 regiões de cada amostra.

Amostra	Ângulo de contato	
	Região 1	Região 2
NDD02	73,5°	71,5°
NDD04	60,4°	62,1°
NDD06	63,8°	65,3°

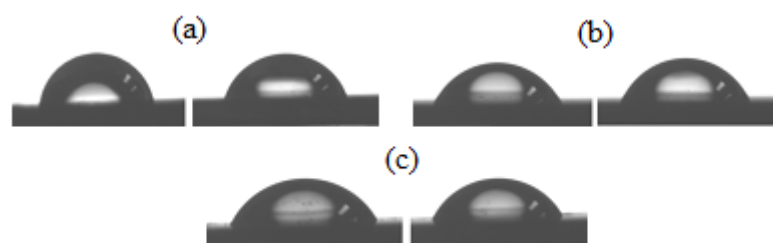


Figura 4.4: Ângulos de contato das amostras, (a) NDD02, (b) NDD04 e (c) NDD06.

Utilizando a análise por voltametria cíclica é possível avaliar a extensão em que um eletrodo pode detectar espécies químicas (janela de potencial) e sua capacidade de oxidar/reduzir as espécies presentes num eletrólito (reversibilidade). Nestas análises foi utilizado uma solução de 0.5M de ácido sulfúrico para avaliar a janela e posteriormente acrescentou-se ferrocianeto de potássio a esta solução para medir a reversibilidade. Todas as análises foram feitas numa velocidade de varredura de 100mV/s, conforme mostrado na Figura 4.5.

A janela de potencial da amostra NDD2 ficou um pouco menor do que as demais, algo em torno de 2.2V, além da presença de dois picos de oxidação e redução. As amostras NDD04 e NDD06 ficaram com um valor de 2.2V que está bem próximo do encontrado para eletrodos de nanodiamante sem dopagem que vale 2,5V. Entretanto, a amostra NDD04 possui uma corrente de fundo mais baixa o que favorece a identificação de espécies que estejam em porcentagens mínimas presente no eletrólito. Quanto à reversibilidade, o diamante dopado, com comportamento semi-condutivo, precisa ser considerado como um material quase-reversível, isto é, tem que atender um

dos critérios que é uma diferença de potencial entre os picos catódicos e anódicos de 60mV por número de elétron. Analisando a reversibilidade das amostras NDD04 e NDD06, que foram reduzidas ou oxidadas em um elétron apenas, conclui-se que estas apresentam comportamento quase-reversível, mas precisam ser melhoradas, pois a amostra NDD04 apresenta 900mV de diferença entre picos anódicos e catódicos e a amostra NDD06 apresenta 700mV, estando assim ambas muito distante do ideal 60mV. A amostra NDD02 apresentou comportamento irreversível.

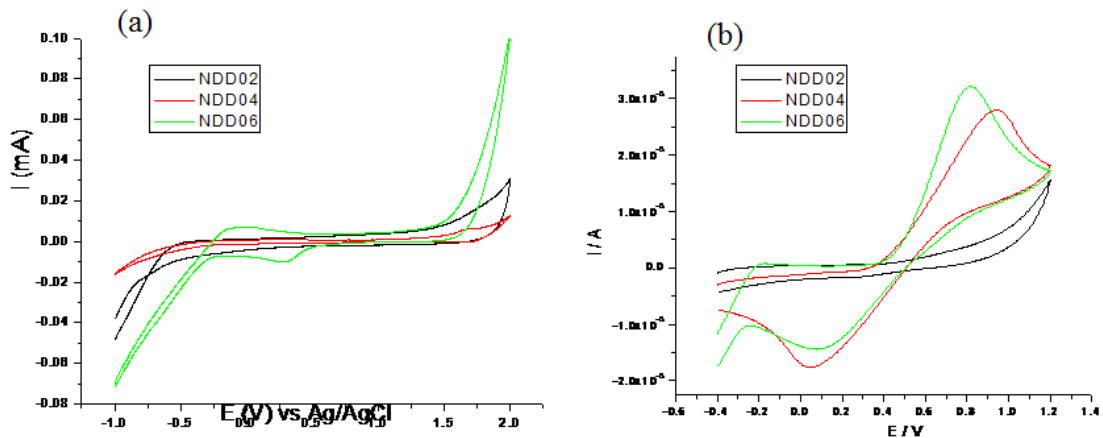


Figura 4.5: (a) Janela de potencial e (b) Reversibilidade das amostras dopadas com boro NDD02, NDD04 e NDD06 obtidas pela Voltametria Cíclica.

As espectroscopias Raman das amostras apresentaram um mesmo comportamento quanto aos picos obtidos, conforme mostrado na Figura 4.6. Isso caracteriza a série das amostras, significando que mesmo havendo mudança na morfologia das amostras, não houve variação na posição dos picos, uma vez que isto já era esperado, pois não houve variação da porcentagem dos gases entre os experimentos. Segundo vários estudos realizados com nanodiamantes, os picos 1150 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} correspondem a banda de transpoliacetileno TPA, que foram identificados em nossas amostras em torno de 1139 cm^{-1} e 1484 cm^{-1} . O pico referente a banda do diamante 1332 cm^{-1} também apareceu na posição em 1330 cm^{-1} . E os picos da banda D (1345 cm^{-1}) e G (1560 cm^{-1}) do grafite que foram identificados em torno de 1350 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} . A única discordância com as teorias mais usuais é em relação a intensidade entre os picos 1490 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , que se encontra invertida do observado na literatura. Também foi observado que a amostra NDD04 apresentou uma maior separação entre os picos do diamante e o da banda D de grafite.

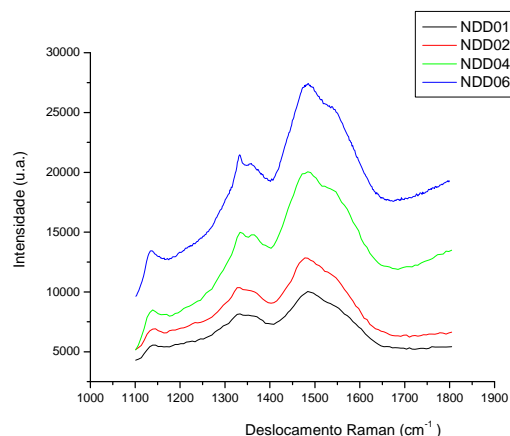


Figura 4.6: Espectroscopia Raman das amostras NDD01, NDD02, NDD04 e NDD06 que foram dopadas com boro.

4.2 Dopagens com Nitrogênio

Estes estudos ainda estão bem preliminares, e principalmente ainda está se buscando a melhor condição experimental. Analisando as microscopias eletrônicas de varredura das amostras que são mostradas na figura 4.7, abaixo deste tópico, podemos afirmar:

As amostras NDN01 não tiveram crescimento regular por todo o substrato. Apresentaram partes mais claras e partes escuras, não houve o fechamento do filme, mas os aglomerados estão arredondados e os cristais formados se caracterizam por serem de nanodiamantes, na parte clara da amostra. Os filmes NDN02 também tiveram o crescimento irregular dos grãos, não fechando o filme por todo o substrato. Aproximando-se das condições experimentais utilizadas na obtenção dos nanodopados com boro, isto é, aumentando a concentração de hidrogênio, diminuindo a concentração de metano e o fluxo total dos gases pela metade, e diminuindo a temperatura do substrato, tudo em relação ao experimento NDN01, e denominando esse experimento de NDN03, não houve o fechamento do filme assim como nas duas amostras anteriores. As amostras NDN04 apresentaram formação de grafite na superfície. Partindo para o experimento NDN05 de mesmas condições que o NDN01 só que com a temperatura na superfície menor e igual ao experimento NDN03, obtivemos filmes com uma granulometria bem pequena, totalmente fechados e sem nenhuma mancha superficial. Este será o ponto de partida para variar os demais parâmetros de deposição.

Uma série de experimentos foi feita variando alguns parâmetros de crescimento, tais como, porcentagem dos gases, temperatura de crescimento, fluxo dos gases, etc. Sendo que, as melhores condições até o momento são a distância de 4 mm entre o substrato e o filamento, 5 horas de crescimento, ~500 °C, fluxo de 200 sccm e porcentagem dos gases 2 e 6% em volume de CH₄ e H₂, respectivamente. A concentração de nitrogênio variou de 2% (amostra NDN05), para 10% (amostra NDN06) em volume e foi compensada pela concentração de argônio. Este tipo de composição gasosa ainda não foi mostrado na literatura e está sendo testado por nós pela primeira vez. Estes resultados ainda são bem preliminares e as caracterizações dos filmes por MEV, Raman e Voltametria Cíclica, estão sendo utilizadas para definir os parâmetros de crescimento que ofereçam filmes de comportamento semi-condutivo.

A partir das imagens MEV, conforme mostrado na Figura 4.7 observa-se a nítida mudança na morfologia de “flat” (amostra NDN05), para uma superfície bem “cauliflower” (amostra NDN06), conforme a concentração de N₂ aumentou de 2% para 10% em volume. Sabe-se na literatura que o aumento da concentração de nitrogênio favorece a diminuição dos grãos, independente da mistura gasosa ou reator utilizado^{20,22}, e pode aumentar o número de defeitos na rede, bem como, a quantidade de carbono com hibridização sp²²¹. Aparentemente, esta mudança na morfologia pode estar relacionada com o número de espécies C-N na fase gasosa. O número destas espécies pode ter aumentado por causa do aumento da razão [N₂]/[H₂], desse modo, melhorando a razão [CN]/[CH₃]. Este radical C-N ao condensar-se na superfície de crescimento pode tomar o papel do hidrogênio atômico na estabilização da superfície de crescimento do diamante pela abstração do hidrogênio das espécies de carbono hidrogenado com ligações sp³, deixando um sítio ativo (C_D) que pode absorver novas espécies C-N ou C-H.

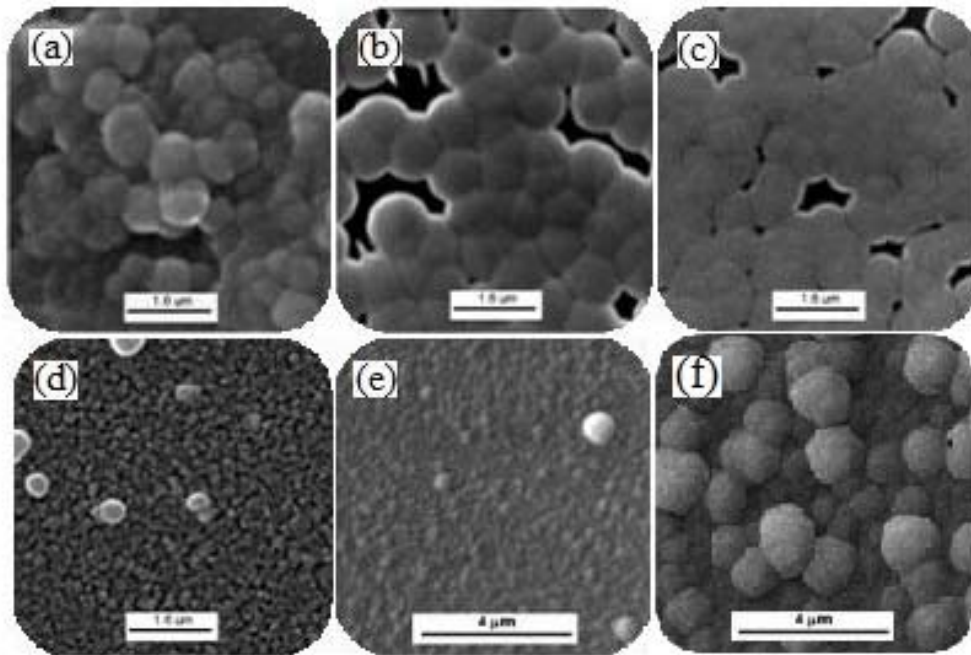


Figura 4.7: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras dopadas com Nitrogênio, (a) NDN01, (b) NDN02, (c) NDN03 e (d) NDN04 para ampliação de 20.000x, (e) NDN05 e (f) NDN06 para ampliação de 10.000x.

Analisando as espectroscopias Raman, conforme figura 4.8, e as resistências elétricas das amostras, figura 4.8, podemos notar que na amostra NDN01 o Raman da parte clara, é característico de nanodiamante dopado com nitrogênio, já na parte escura é característico de grafite. As resistências destas amostras ficaram em torno de 30 Ω , mas não é possível considerar como um filme bom devido a falta de homogeneidade superficial. Os filmes das amostras NDN02, que em relação à anterior, foram obtidos com uma concentração de nitrogênio, mais que o dobro que o NDN01, apresentaram uma maior resistência, 2 k Ω , e os espectros Raman nas partes com nanodiamantes ficaram iguais ao filme NDN01. Para os experimentos NDN03 obteve-se amostras com resistividade de 5 M Ω . Mantendo as mesmas condições que o experimento NDN03 só que voltando à temperatura do substrato para a mesma condição do experimento NDN01, obteve-se filmes totalmente grafitizados (experimento NDN04). Com os experimentos NDN05 obtivemos filmes característicos de nanodiamantes dopados com nitrogênio, mas com um alto valor de resistência 12 k Ω . O fato dos filmes estarem grafitizados e/ou com irregularidades na superfície inviabilizou a realização de outras análises nos experimentos NDN01, NDN02, NDN03 e NDN04.

Os filmes dopados com nitrogênio tendem a ter dois picos predominantes em 1350 e 1550 cm^{-1} ²². Nos filmes NDN05 e NDN06, além dos picos anteriores, também foi observada a presença dos pares do TPA bem como um aumento da banda em 1550 cm^{-1} com o aumento da concentração de nitrogênio, conforme mostrado na Figura 4.8, itens (e) e (f).

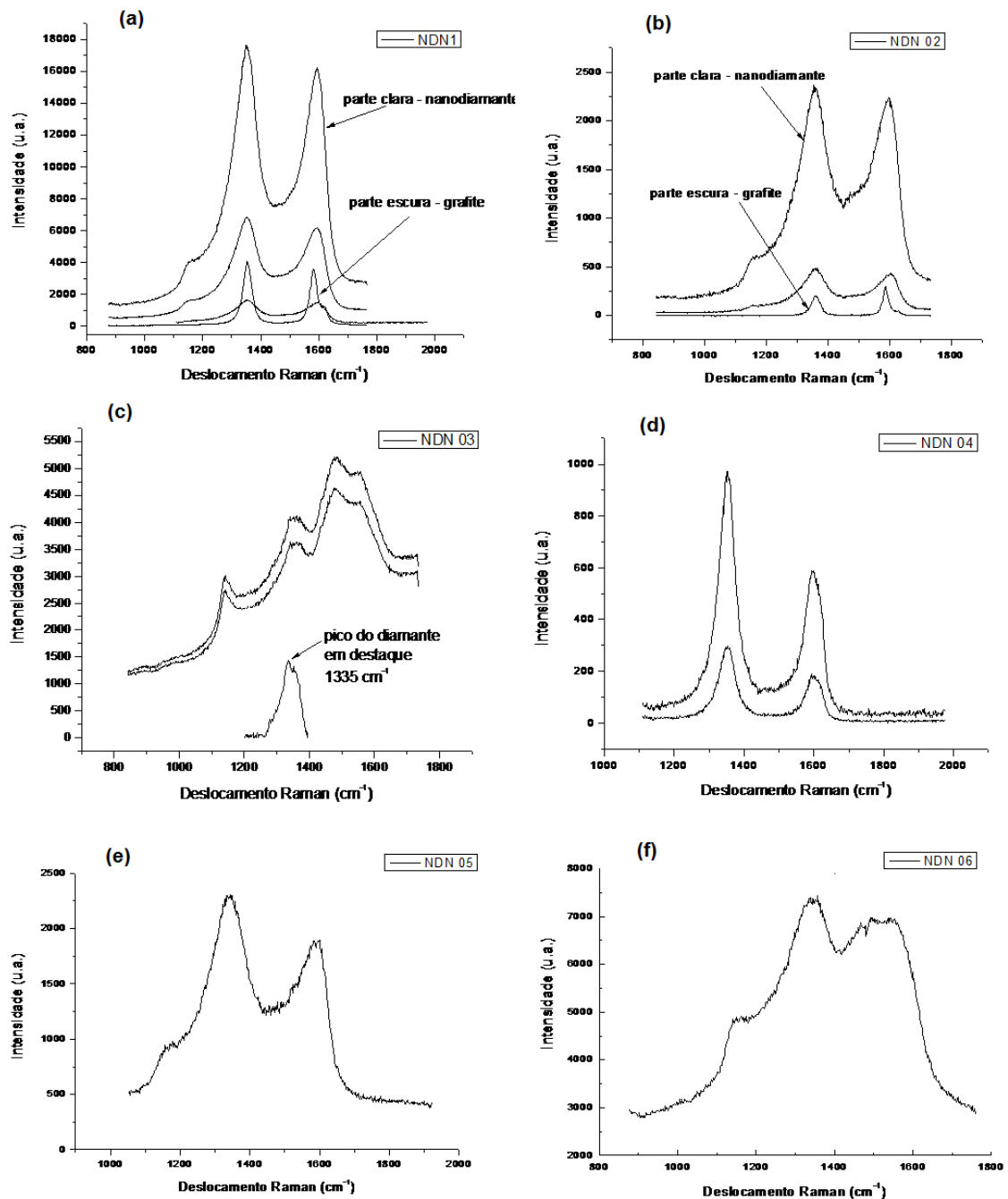


Figura 4.8: Espectroscopia Raman das amostras dopadas com nitrogênio, (a) NDN01, (b) NDN02, (c) NDN 03, (d) NDN 04, (e) NDN05 e (f) NDN06.

Também foram feitas análises eletroquímicas com o auxílio da voltametria cíclica, buscando avaliar a janela de potencial e a reversibilidade dos eletrodos NDN05 e NDN06, conforme mostrado na Figura 4.9. A janela de potencial de ambos ficou em torno de aproximadamente 2,0 V, sendo que as duas amostras possuem uma alta corrente capacitiva. Vale lembrar que os filmes de nanodiamantes sem dopagem apresentam uma janela de 2,5 V, conforme a teoria, o que também inviabiliza os filmes obtidos, já que buscamos com as dopagens janelas de potencial maiores. E a reversibilidade da amostra NDN06, crescida com 10% vol. N₂, apresenta um comportamento quase-reversível (ΔE_p aumenta com o aumento da velocidade de varredura), mas seus valores estão muito afastados do ideal ($\sim \Delta E_p = 60/n$ mV), pois eles variaram de 860 a 1150 mV, conforme aumentou-se a velocidade de varredura.

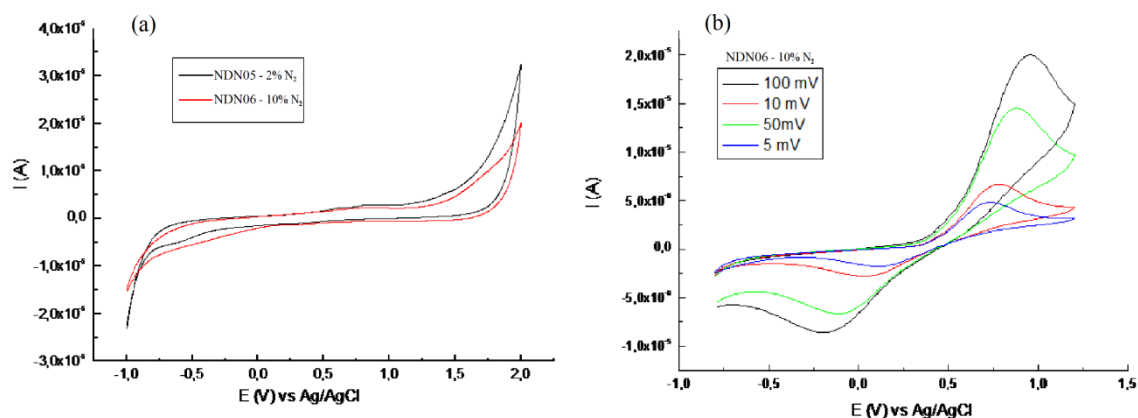


Figura 4.9: (a) Janela de potencial das amostras NDN05, NDN06 e (b) Reversibilidade da amostra NDN06, obtidas pela Voltametria Cíclica para as dopagens com nitrogênio.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Analisando os resultados obtidos nas dopagens com boro, foram definidos os parâmetros de crescimento como sendo os utilizados para obtenção da amostra NDD04. Esta apresentou maior comportamento semicondutor, se comparada com as demais amostras dessa série de experimentos, mas ainda assim possui uma janela de potencial curta (comparada com nanodiamantes sem dopagem), e uma resposta lenta para aplicações eletroquímicas. Segundo a teoria, algumas melhorias podem ser feitas, uma delas é o aumento da concentração do dopante boro para garantir um maior comportamento semicondutor da amostra.

Das amostras dopadas com nitrogênio a NDN05 e NDN06 apresentaram melhor comportamento semi-condutivo, mesmo apresentando morfologias diferentes a semi-condutividade foi praticamente a mesma, mas ainda assim as amostras apresentaram uma grande corrente de fundo (comportamento capacitivo), e janela de potencial curta comparada com nanodiamantes sem dopagem. Então não podemos afirmar que estão definidos os parâmetros de crescimento para estes filmes, novas combinações devem ser testadas buscando diminuir a corrente de fundo, da mesma forma que os filmes dopados com boro, maiores dopagens favorecem um maior comportamento semi-condutivo dos filmes.

Os estudos existentes até o presente momento não descrevem com exatidão os mecanismos de crescimento dos filmes de nanodiamantes quando dopados, nem com boro e nem com nitrogênio, pois a forma de obtenção dos filmes utilizada neste trabalho é única, assim, um entendimento mais profundo dos mecanismos de crescimento favorecerá a obtenção de filmes com melhor comportamento semi-condutivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ N.G. Ferreira, L.L.G. Silva, E.J. Corat, *Diamond Relat. Mater.* 1, 15 (2002).
- ² A.V. Diniz, N.G. Ferreira, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Diamond Relat. Mater.* 12, 577 (2003).
- ³ E.C. Almeida, A.V. Diniz, J.M. Rosolen, V.J. Trava-Airoldi, N.G. Ferreira, *Diamond Relat. Mater.* 14, 679 (2005).
- ⁴ A.F. Azevedo, R.C.M. Barros, S.H.P. Serrano, N.G. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.* 200, 5973 (2006).
- ⁵ I. Duo, C. Lévy-Clement, A. Fujishima, C. Comminellis, *J. Appl. Electrochem.*, 34, 935 (2004).
- ⁶ A.O. Simm, C.E. Banks, S. Ward-Jones, T.J. Davies, N.S. Lawrence, T. G. J. Jones, L. Jiang, R. G. Compton, *Analyst* 130, 1303 (2005).
- ⁷ B. Uslu and S.A. Ozkan, *Anal. Lett.* 40, 817 (2007).
- ⁸ O.E. Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, *Electroanalysis* 19, 1152 (2007).
- ⁹ M.S. Saha, T. Furuta, Y. Nishiki, *Electrochem. Commun.*, 6, 201 (2004).
- ¹⁰ V.A. Pedrosa, L. Codognoto, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Electroanal. Chem.*, 573, 11 (2004).
- ¹¹ S.G. Wang, Q. Zhang, S.F. Yoon, J. Ahn, Q. Wang, Q. Zhou, D.J. Yang, *Phys. Solid State* 193, 546 (2002).
- ¹² Y. Show, M.A. Witek, P. Sonthalia, G.M. Swain, *Chem. Mater.* 15, 879 (2003).
- ¹³ A.E. Fisher, Y. Show, G.M. Swain, *Anal. Chem.* 76, 2553 (2004).
- ¹⁴ A.F. Azevedo e N.G. Ferreira, *Quim. Nova*, 29 (1) 129 (2006).
- ¹⁵ A. Hikavy, P. Clauws, J. Maes, V.V. Moshchalkov, J.E. Butler, T. Feygelson, O. A. Williams, M. Daenen, K. Haenen, *Phys. Stat. Sol.* 203, 3021 (2006).
- ¹⁶ 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).
- ¹⁷ P. W. May, M. N. R. Ashfold, Yu. A. Mankelevich, *Journal of Applied Physics* 101, 053115 (2007).
- ¹⁸ P.W. May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser, *Diamond & Related Materials* 17, 105–117 (2008).
- ¹⁹ R. Haubner, S. Bohr, B. Lux, *Diamond and Related Materials* 8, 171–178 (1999).
- ²⁰ Y.K. Liu a, P.L. Tso, D. Pradhan, I.N. Lin, M. Clark, Y. Tzeng, *Diamond & Related Materials* 14, 2059 – 2063 (2005).
- ²¹ Yu.V. Pleskov, M.D. Krotova, V.V. Elkin, V.G. Ralchenko, A.V. Saveliev, S.M. Pimenov, P.-Y. Lim, *Electrochimica Acta* 52, 5470–5478 (2007).
- ²² S.T. Kshirsagar, R.B. Kshirsagar, P.S. Patil, et al. *Diamond Relat. Mater.* 14, 232 (2005).
- ²³ M. Nesladek, D. Tromson, P. Bergonzo, P. Hubik, et al., *Diamond Relat. Mater.* 15, 607(2006).

