



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



## **CRESCIMENTO DE FILME DE DIAMANTE EM SUBSTRATO DE TITÂNIO E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO FILME**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**

**Dener Reis Gomes (ETEP, Bolsista PIBIC/CNPq)**  
E-mail: *dener.chan@gmail.com*

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

**Julho de 2014**

## SUMÁRIO

	Pág.
<b><u>1. OBJETIVO</u></b> .....	1
<b><u>2. JUSTIFICATIVA</u></b> .....	1
<b><u>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b> .....	1
<u>3.1 O Diamante</u> .....	1
<u>3.2 O Método HFCVD</u> .....	2
<u>3.3 Funcionamento do Reator</u> .....	2
<u>3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u> .....	3
<u>3.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman</u> .....	3
<b><u>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u></b> .....	4
<u>4.1 Preparação das Amostras</u> .....	4
<u>4.1.1 Limpeza</u> .....	4
<u>4.1.2 Seeding</u> .....	4
<u>4.2 Crescimento do Filme de Diamante</u> .....	4
<u>4.3 Caracterização Morfológica e Estrutural dos Filmes</u> .....	5
<u>4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u> .....	5
<u>4.3.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman</u> .....	7
<u>4.3.3 Difração de Raios-x</u> .....	8

## 1. OBJETIVO

Criar eletrodos de diamante dopado com boro, sob condições específicas de crescimento e dopagem, utilizando substrato de titânio, através do processo de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente ("*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*" - HFCVD).

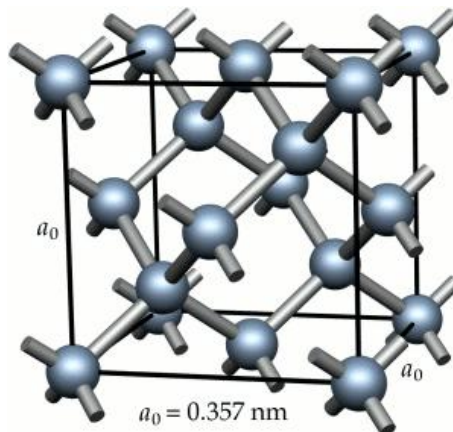
## 2. JUSTIFICATIVA

O diamante é um material com uma estrutura simples e constituído por apenas um elemento, o carbono. Ele começou a ser estudado devido as suas propriedades ímpares e podendo ser aplicado nas mais diversas áreas. É um material duro, possui uma alta resistência à abrasão, são ótimos condutores térmicos, são isolantes de corrente elétrica, e também são inertes quimicamente em até aproximadamente 800° C. Os diamantes sintéticos, no entanto, podem ter variações em seu comportamento estrutural de acordo com as necessidades requeridas, podendo obtê-los com algumas propriedades diferentes e/ou melhores do que as do diamante natural. Uma das propriedades que podem ser adquiridas é a capacidade de conduzir corrente elétrica através deste material. A possibilidade de dopar o diamante e então alterar sua característica de um material isolante para um material semiconductor abre um amplo caminho para aplicações em dispositivos eletrônicos.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 O DIAMANTE

O diamante é composto por átomos de carbono ligados em uma estrutura tetraédrica cúbica de fase centrada, como visto na figura 3.1.



**Figura 3.1**

Ele possui ligações covalentes entre os átomos de carbono e a forma como eles estão ligados conferem ao diamante características elétricas, mecânicas e ópticas extremas quando comparado com outros materiais encontrados na natureza, sendo o mais duro material de ocorrência natural. Seus átomos de carbono estão ligados fortemente e são relativamente leves, condicionando o diamante a valores de condução de calor superior aos dos metais. Em temperatura ambiente, o diamante conduz quatro vezes mais calor que o cobre, conferindo assim o título de ótimo condutor térmico.

### 3.2 O MÉTODO HFCVD

O processo CVD por filamento quente, ou simplesmente HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*), oferece uma oportunidade de se explorar muitas propriedades físicas desejáveis dos diamantes. O processo está sendo amplamente usado para produzir filmes de diamantes sintéticos depositados em diversos tipos de substratos, proporcionando um potencial de aplicação muito vasto. A técnica HFCVD consiste na formação de um filme fino e sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor. O papel fundamental do filamento é fornecer energia suficiente para ocorrer à dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico. Em altas pressões ocorre a dissociação do hidrogênio nas proximidades do filamento, enquanto a baixas pressões a superfície do filamento age como catalisador para a adsorção do hidrogênio molecular e dessorção do hidrogênio atômico.

Atualmente, este método é muito utilizado por ser uma técnica muito difundida e economicamente viável, permitindo o crescimento dos filmes em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos, e utilizar reatores de construção e manuseio simplificado.

### 3.3 FUNCIONAMENTO DO REATOR

Tendo a técnica HFCVD como referência, o equipamento é constituído basicamente por uma linha de gases que abastece o reator, câmara de reação onde as amostras são introduzidas junto aos filamentos, bomba de vácuo, borbulhador para a solução dopante, rotâmetro, controladoras de fluxo de gases, e fonte controladora de tensão e corrente elétrica. Um esquema do reator é representado na figura 3.3.

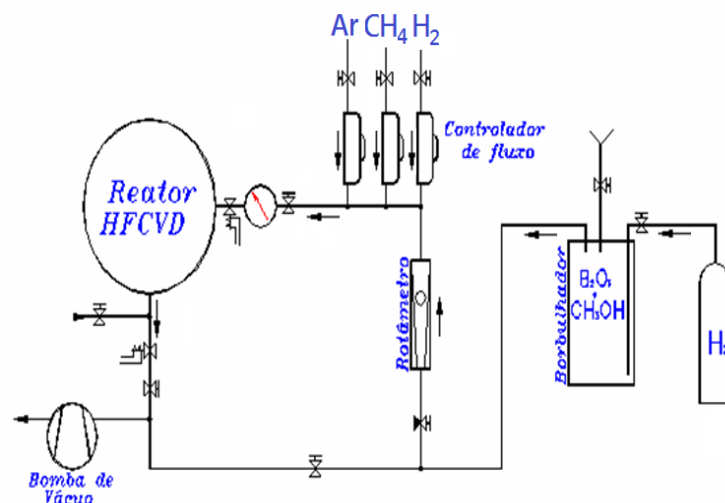


Figura 3.3

Com as amostras devidamente posicionadas e os filamentos ajustados, a câmara é fechada e é feito o vácuo em seu interior. Quando a pressão interna atinge o valor desejado, as controladoras de fluxo são abertas e a pressão é reajustada a um valor que será constante durante todo o experimento.

Ajustada a pressão e respeitando o mecanismo de resfriamento do reator, a fonte é ligada e a corrente nos filamentos sofre pequenos incrementos até estes se tornarem incandescentes. Durante esse período, há grande variação no valor de tensão entre os filamentos, pois nesse momento ocorre uma reação de carbonização dos filamentos de tungstênio, o que altera sua resistência elétrica e mecânica. Com todos os filamentos acesos e não havendo mais variações significativas na tensão, ajusta-se a temperatura do substrato controlando a corrente elétrica, dando início ao processo de crescimento do filme.

### **3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. A principal função do MEV é produzir uma imagem tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com feixe de elétrons. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial, permitindo verificar a morfologia do substrato e da interface. A forma e o tamanho dos grãos na superfície de uma amostra podem ser visualizados com riqueza de detalhes, sendo estes impossíveis de serem alcançados em um microscópio ótico.

### **3.5 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN**

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização do diamante-CVD, com a possibilidade de identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula, num determinado estado inicial de energia. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, ou seja, a frequência da luz espalhada difere daquela que incidiu sobre a amostra. Essa técnica será muito 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 também os diferentes níveis de dopagem alcançados.

## **4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Para a realização desse trabalho, foi utilizado como substrato o Titânio (Ti) com dimensões de 2,5x2,5 cm e a técnica CVD em um reator de filamento quente para a criação do filme de diamante.

### **4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

Para que o filme cresça de forma aderente ao substrato, é necessário submetê-lo a um procedimento denominado seeding (semeadura). Contudo, este processo exige que as amostras sejam limpas através de um processo químico que consiste em remover as impurezas contidas em suas superfícies.

#### **4.1.1 LIMPEZA**

A princípio, as amostras foram submersas em água deionizada dentro de um Becker, que em seguida foi posto em banho-ultrassom por 15 minutos. Este processo é feito duas vezes. Depois de secas, elas foram colocadas em um Becker com quantidade suficiente de acetona para cobri-las e postas em banho-ultrassom por mais 30 minutos.

#### **4.1.2 SEEDING**

Para facilitar significativamente a taxa de nucleação do filme, uma vez que os radicais ativados na fase vapor reagem ao encontrarem as incrustações na superfície do titânio dando início à formação dos primeiros cristais, as amostras já limpas foram submetidas ao seeding utilizando a técnica de ranhuras com pó de diamante de 0,25  $\mu\text{m}$  suspenso em hexano, onde permaneceram em banho-ultrassom por 1 hora. Esse processo permite que pequenas partículas de pó de diamante formem uma fina camada sobre o titânio que funcionam como “sementes” para o crescimento do filme.

### **4.2 CRESCIMENTO DO FILME DE DIAMANTE**

Para a deposição do filme, foi utilizado o método de crescimento CVD por filamento quente (HFCVD), que consiste de uma câmara de vácuo bombeada continuamente através de uma bomba de vácuo, enquanto os gases são medidos em taxas controladas, sendo que para esse trabalho foi utilizada uma mistura gasosa constituída de 198,5% de  $\text{H}_2$  e 1,5% de  $\text{CH}_4$ , em um fluxo total de 200 sccm (centímetro cúbico por minuto - “*standard centimeter cubic minute*”). A temperatura e a pressão foram mantidas em 630° C e 40 Torr, respectivamente. Foram utilizados 5 filamentos de tungstênio de 85  $\mu\text{m}$  justapostos a uma distância de 5mm em relação ao substrato. Este material foi escolhido por ser capaz de resistir às condições internas do reator e sofrer poucas reações com o processo de gás. Para dopagem, o  $\text{B}_2\text{O}_3$  (20000 ppm) foi utilizado como solução em um fluxo de 60 sccm, que foi arrastada com  $\text{H}_2$  em um borbulhador a 30° C. As amostras permaneceram aproximadamente 16 horas dentro do reator

e foram cuidadosamente retiradas a fim de evitar rachaduras em sua superfície em função da diferença no coeficiente de dilatação do Titânio em relação ao filme de diamante.

#### Parâmetros de crescimento:

Amostra	Tempo de Crescimento (horas)	CH <sub>4</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	Pressão (torr)	Temperatura (°C)	Nº de Filamentos Ø 85µm	Temp. do Borbulhador (°C)	Dopagem (ppm)	Fluxo Rotâmetro (sccm)
A	16	1,5	198,5	40	630	5	30	20000	60
B	16	1,5	198,5	40	630	5	30	20000	60

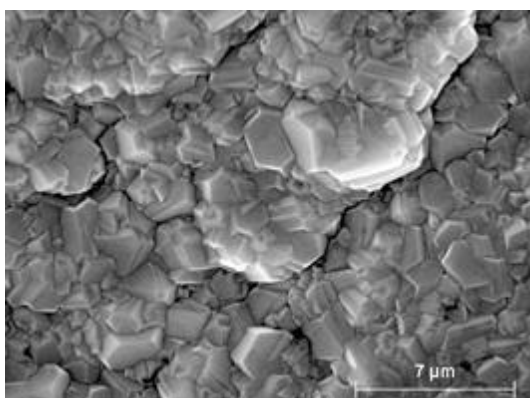
### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS FILMES

Para o estudo das caracterizações morfológica e estrutural dos filmes foram utilizadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Espalhamento Raman. Essas técnicas foram importantes para o estudo do crescimento dos filmes dopados com boro, pois foi possível analisar as características morfológicas, bem como a qualidade dos mesmos.

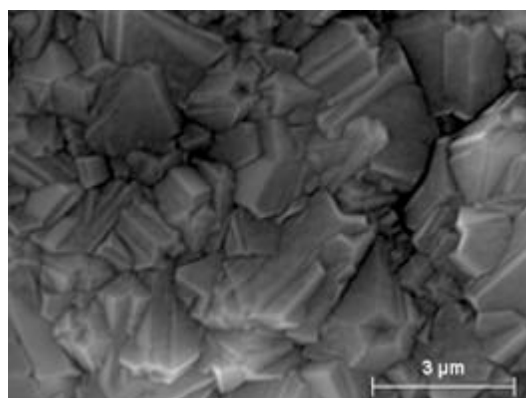
#### 4.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises MEV foram realizadas em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE). Foram feitas análises com aproximações e escalas distintas.

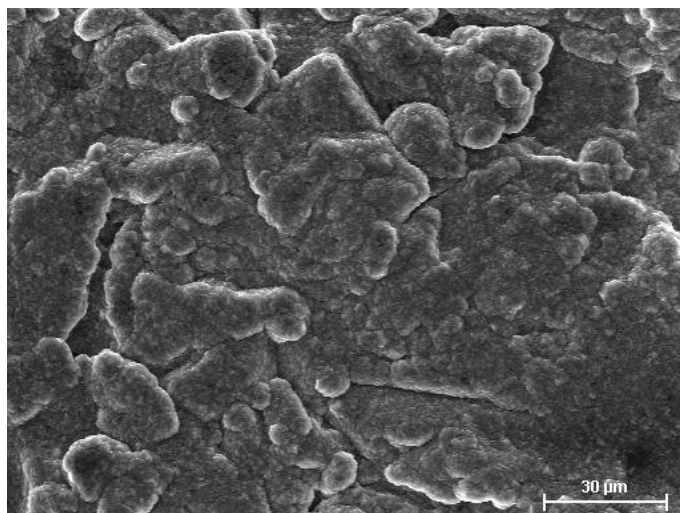
Nas figuras com ampliação de 5000x e 10000x é possível ver, com riqueza de detalhes, os grãos de diamante facetados em tamanhos e formas irregulares, pequenas manchas escuras que indicam a presença de grafite, além do brilho característico dos elétrons explicitando a presença de dopagem nas amostras. Já nas de 1000x, o filme pode ser visto de forma homogênea, com relevos e depressões ressaltando a rugosidade em sua superfície.



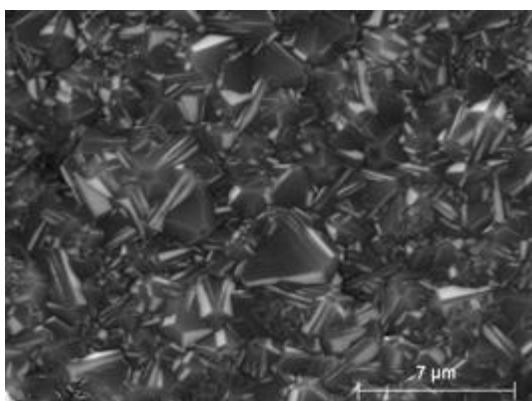
Amostra (A) com ampliação de 5000x



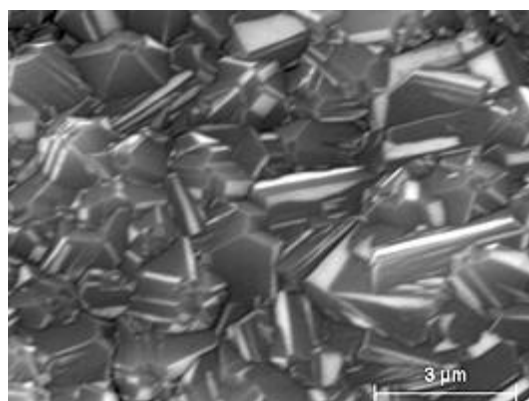
Amostra (A) com ampliação de 10000x



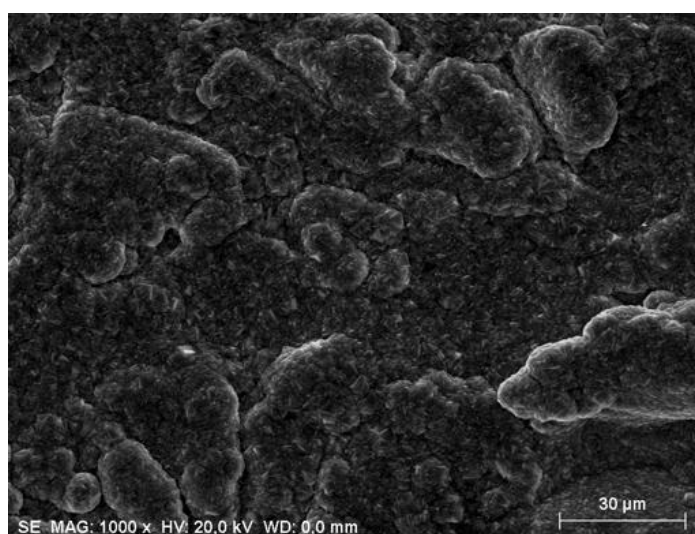
**Amostra (A) com ampliação de 1000x**



**Amostra (B) com ampliação de 5000x**



**Amostra (B) com ampliação de 10000x**



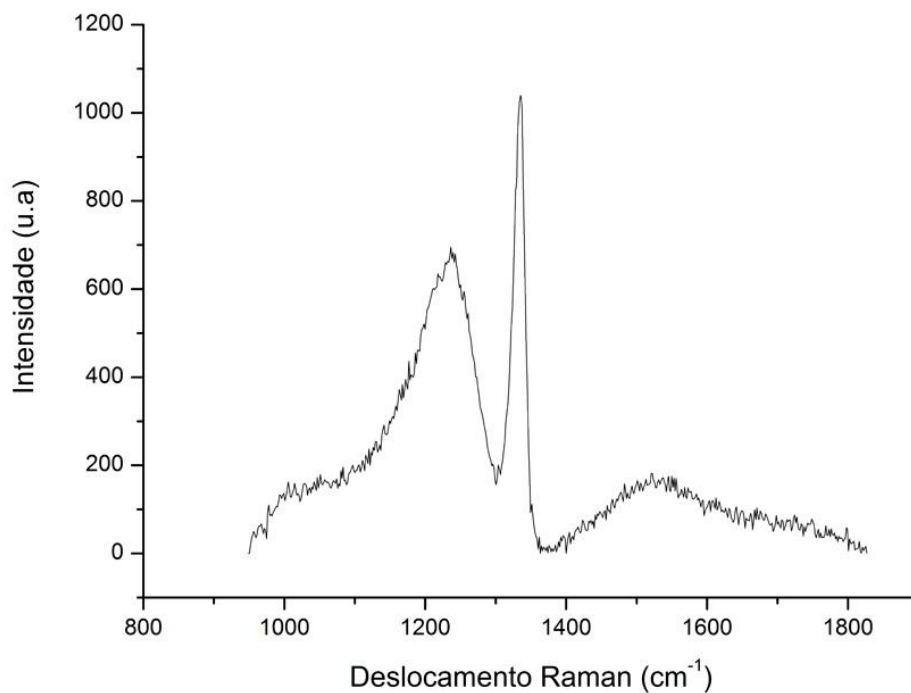
**Amostra (B) com ampliação de 1000x**



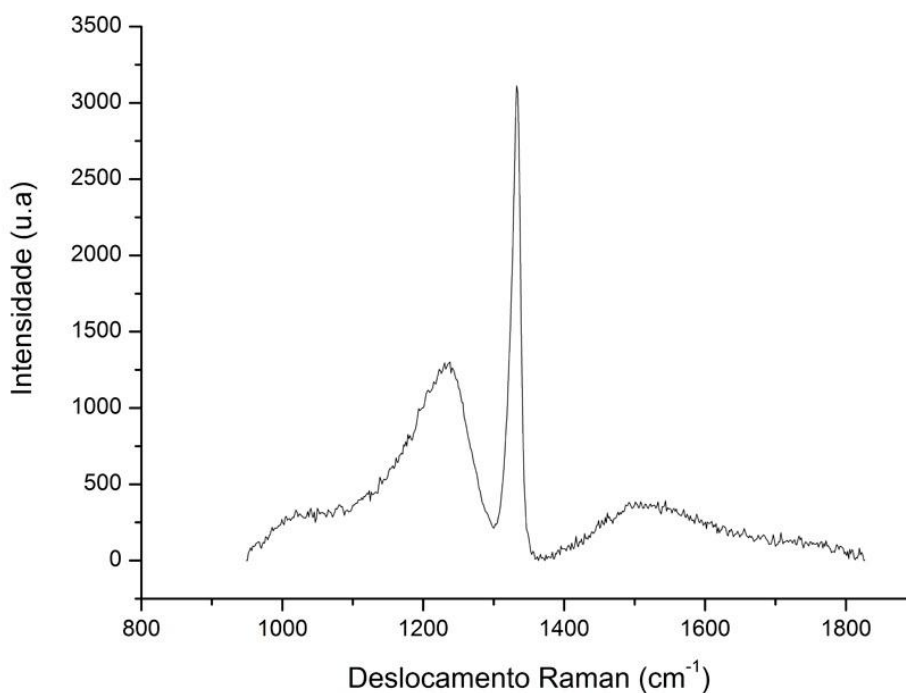
### 4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

As análises foram realizadas através da técnica de espectroscopia de espalhamento Raman (Raman Scattering Spectroscopy), registrados por um microscópio Renishaw 2000 trabalhando com um laser de argônio (514,5 nm), instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

A análise de espectroscopia Raman demonstrou graficamente picos atinentes ao diamante e à dopagem. O diamante apresenta pico próximo a  $1332\text{ cm}^{-1}$  e as bandas de dopagem em torno de  $500$  e  $1222\text{ cm}^{-1}$ , sendo estas associadas com a real incorporação do boro na rede cristalina do diamante. Nos gráficos das amostras A e B são evidenciados os picos de dopagem e diamante em suas respectivas bandas.



**Amostra (A)**

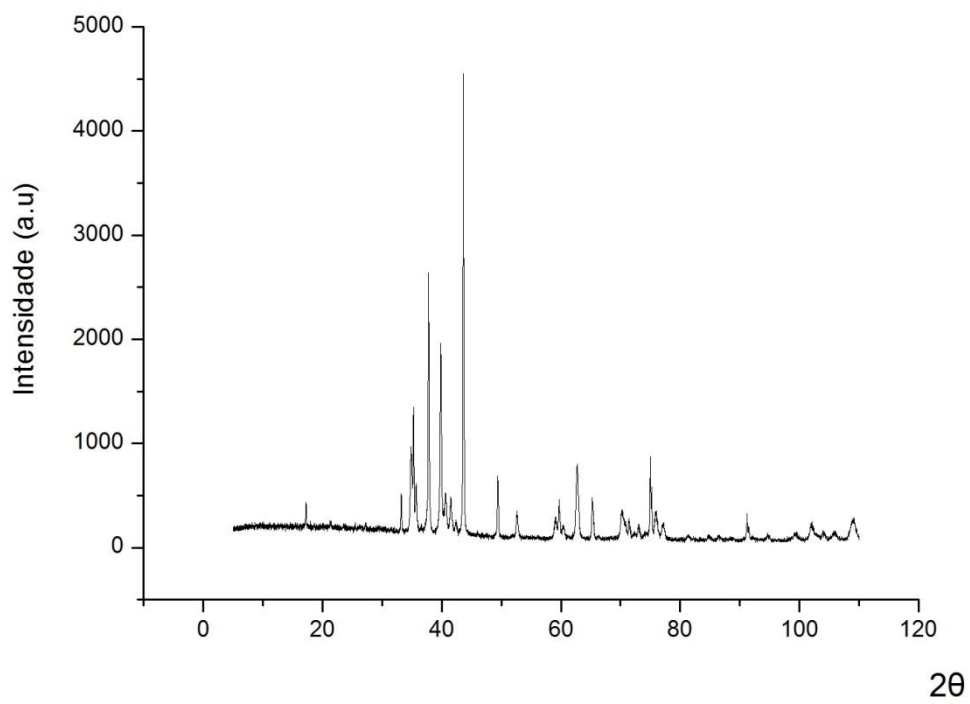


**Amostra (B)**

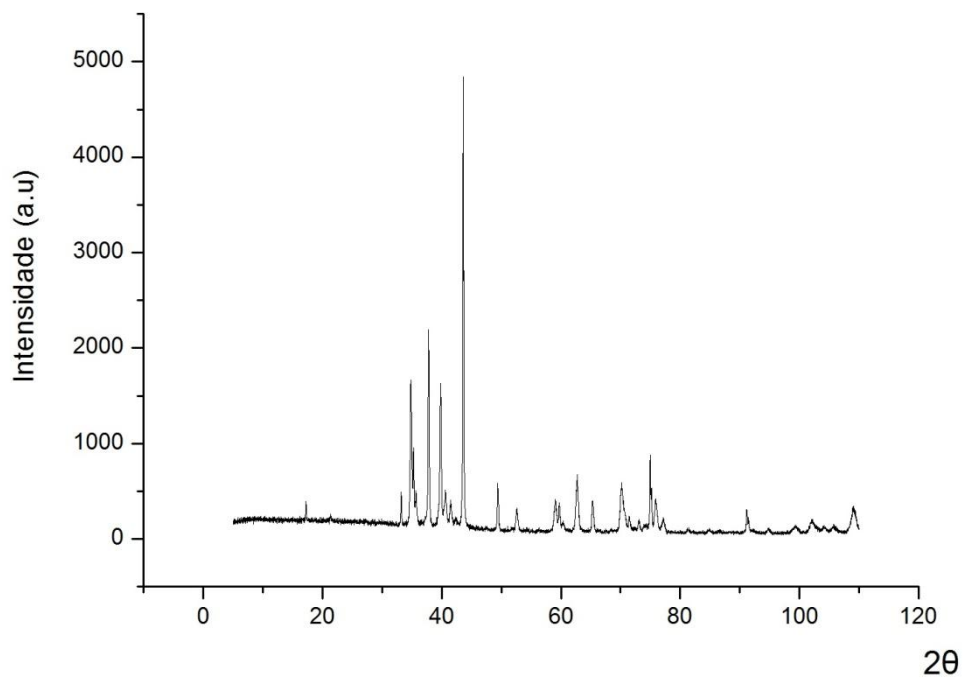
### 4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para a realização dessas medidas utilizou-se um difratômetro de Raios X de alta resolução Philips X' Pert MRD, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

Através da Difração de Raios X, foi possível obter informações relacionadas com à estrutura cristalina e a qualidade cristalina do diamante dopado com boro, além de ser uma técnica não destrutiva. Por meio desta técnica identificam-se as fases de um material policristalino e determinam-se as quantidades relativas destas fases pelas intensidades dos picos de difração. Os Raios X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos. A incidência de Raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções, onde a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. A condição para obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg, segundo o qual, quando Raios X encontram um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos dentro do cristal. Abaixo, podem ser vistos, os gráficos atinentes às amostras A e B que foram obtidos por meio da difração de raios-x e que serão interpretados posteriormente.



**Amostra (A)**



**Amostra (B)**

## 5. CONCLUSÃO

A partir desse estudo me foi introduzido processos que visam desde a preparação do material até a sua caracterização. Por meio do seeding convencional descrito neste trabalho, as amostras foram preparadas para receberem o filme de diamante usando o método HFCVD. Com a caracterização dos filmes por meio do MEV foi possível analisar e realizar um estudo sobre sua estrutura morfológica, bem como as propriedades estruturais e presença de dopagem evidenciada através das análises de Raman. Esse trabalho contribuiu para produção de eletrodos diamante que serão utilizados por membros do grupo com aplicação na degradação e análise de soluções tóxicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rezende de Souza, Ruan Carlos (2010), "**Obtenção e modificação de filmes de diamante CVD dopados com boro**", *Relatório final de iniciação científica pelo CNPq*. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- [2] Lanzoni Migliorini, Fernanda (2011), "**Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil**", *Dissertação de mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores*. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- [3] Ribeiro de Oliveira, Jackson (2012), "**Estudo das propriedades elétricas dos filmes de diamantes dopados com boro**", *Dissertação de mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores*. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- [4] Rosa, Luiz Carlos (2013), "**Caracterização morfológica e estrutural de diamante micro- e nano-cristalino dopado com nitrogênio/boro**", *Relatório parcial de iniciação científica pelo CNPq*. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais