



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



# **Caracterização Morfológica e Estrutural de Diamante Micro- e Nano-cristalino do Dopado com Nitrogênio/Boro**

RELATÓRIO DO PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

PIBIC/CNPq/INPE

Processo: 142955/2013-2

**Luiz Carlos Rosa (UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq)**

E-mail: *luizrosa.baldan@gmail.com*

**Antônio Fernando Beloto (LAS/INPE, Orientador)**

E-mail: *beloto@las.inpe.br*

**JULHO de 2014**

## Sumário

|  |   |
|--|---|
| 1 - INTRODUÇÃO .....   | 1 |
| 2 – OBJETIVOS .....  | 1 |
| 3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA OS FILMES DE DIAMANTE DOPADO ..... | 1 |
| 3.1 – FUNCIONAMENTO DO REATOR .....                                  | 1 |
| 3.2 – FILAMENTO QUENTE .....   | 2 |
| 3.3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                                  | 3 |
| 3.4 – SOLUÇÃO DOPANTE .....  | 3 |
| 3.5 – CRESCIMENTO DO FILME .....                                     | 4 |
| 4 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLOGICA .....                    | 4 |
| 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                    | 4 |
| 6 – BIBLIOGRAFIA .....   | 7 |

## 1 – Introdução

O Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), conta com o Laboratório Associados de Sensores (LAS), que é constituído por vários grupos que atuam em diferentes áreas e entre esses grupos está o Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonos (LABEMAC), o qual possui uma ampla experiência na produção e caracterização de filmes de diamantes dopados para uso na área ambiental. Possuindo equipamentos modernos a pesquisa passa por um grande avanço na degradação de compostos orgânicos, evoluindo a cada pesquisa com resultados satisfatórios. Neste relatório serão apresentados os resultados de filmes crescidos sobre tela de titânio com o objetivo de se estudar a viabilidade do mesmo como eletrodo para um reator de fluxo horizontal.

## 2 – Objetivos

Este projeto tem como objetivo o crescimento de filmes de diamantes microcristalinos dopados com Boro. Esses filmes serão obtidos através da técnica de deposição química via fase vapor em um reator de filamento quente (*HF-CVD Hot Filament Chemical Vapor*). Foi aplicadas as condições experimentais já usadas pelo nosso grupo e descritas no relatório anterior. Os filmes serão caracterizados quanto a sua morfologia e estrutura, usando técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de espalhamento Raman e difração de Raios-X. Esses filmes serão usados como eletrodos em um reator de fluxo horizontal, este reator ainda esta em fase de projeto. Mas estamos testando os eletrodos a serem utilizados. Estes eletrodos serão alocados dentro de um tubo, disposto um ao lado do outro, ligados em uma fonte. Este filme é uma tela, onde o composto ser degradada irá passar entre o filme aumentando assim a área de ação, pois o mesmo irá passar por vários destes eletrodos ao longo do tubo horizontal.

## 3 – Procedimento experimental para os Filmes de Diamante Dopado

### 3.1 - Funcionamento do reator

O reator de crescimento dos filmes de diamante, seguindo a técnica HFCVD, é constituído basicamente por: uma linha de gases que abastece o reator, câmara de reação; bomba de vácuo; borbulhador para solução dopante; rotâmetro; controladoras de fluxo de gases; e fonte controladora de tensão / corrente elétrica. Um esquema do reator é apresentado na figura 01. Maiores detalhes também podem ser obtidos no relatório anterior.

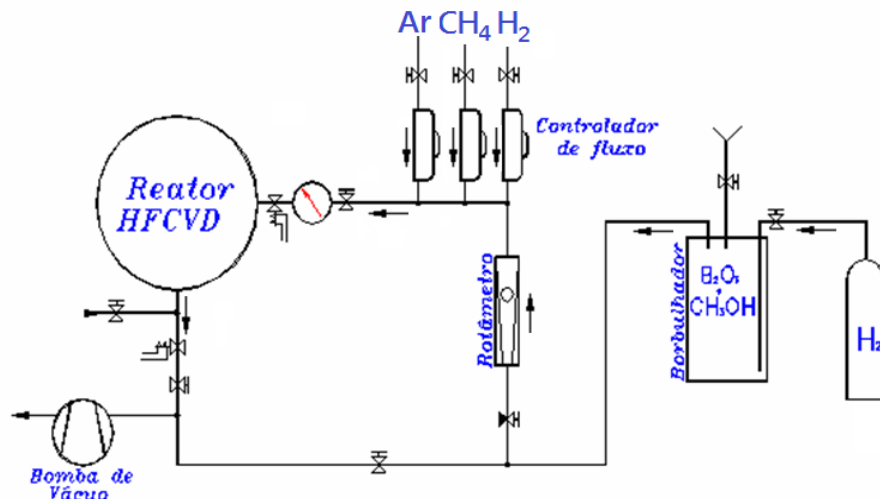


Fig. 01 linha de gases que abastece o reator

Com as amostras devidamente posicionadas e os filamentos ajustados, a câmara é fechada e faz-se vácuo em seu interior. Quando a pressão interna atinge um valor em torno de 35 torr, as controladoras de fluxo são abertas e a pressão é reajustada a um valor que será constante durante todo o experimento este valor deve ficar em torno de 40 torr para todo o crescimento[1].

Ajustada a pressão, a fonte é ligada, deve ser observado que o sistema esteja devidamente refrigerado antes deste procedimento, e a corrente nos filamentos sofre pequenos incrementos até estes se tornarem incandescentes. Durante esse período de aumento de corrente ocorre uma reação de carbonização dos filamentos de tungstênio, o que altera a sua resistência elétrica e mecânica ocasionando um aumento do potencial. Com todos os filamentos “acesos” e não havendo mais variações significativas na tensão, ajusta-se a temperatura do substrato (controlando a corrente elétrica). Aqui começa o tempo de crescimento propriamente dito.

### 3.2 – Filamento quente

O papel fundamental do filamento é fornecer energia suficiente para ocorrer à dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico e a dissociação das espécies de hidrocarbonetos. O filamento reage com o metano e sofre uma carbetação, esse consumo gera na superfície um carbeto de tungstênio (WC), aumentando assim a quantidade de carga que pode fluir pelos filamentos e fornecer uma energia maior para o sistema. Os reagentes podem atingir o substrato por uma combinação de processos de transporte como fluxo convectivo ou fluxo difusivo. Os radicais e outras espécies reagem sobre a superfície do substrato, iniciando o processo de crescimento do filme[2].Figura 2

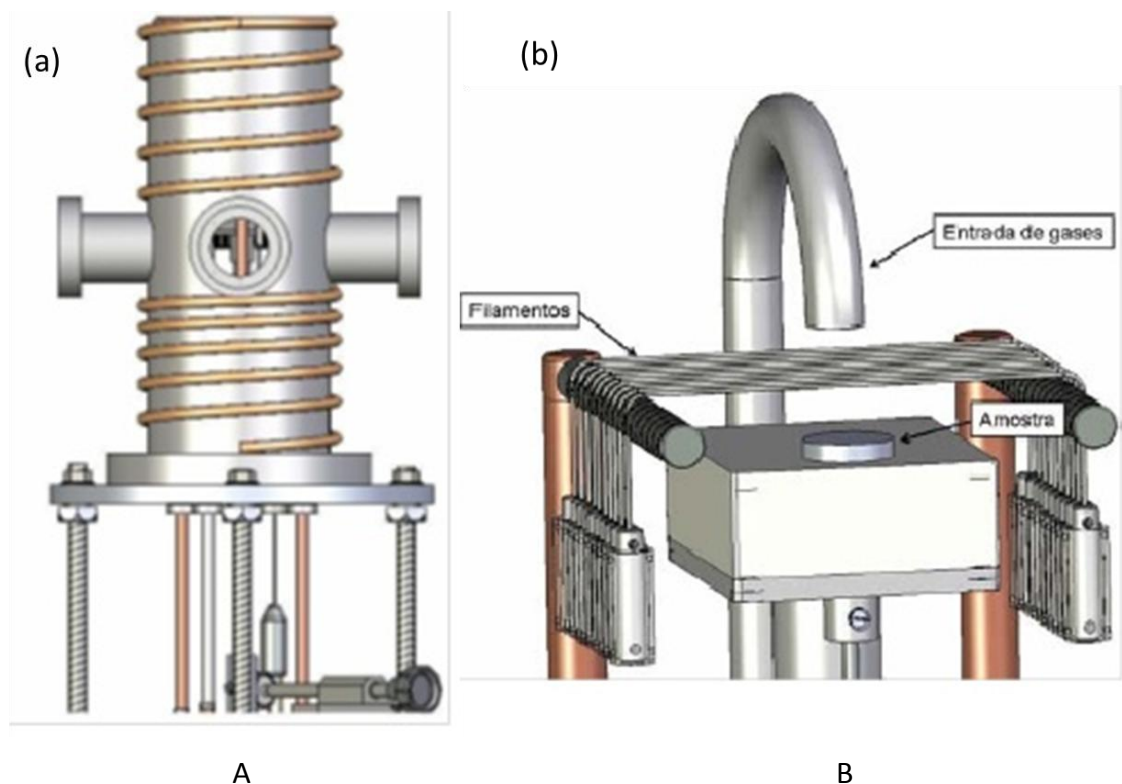


Fig. 02 – Reator HF-CVD(A) parte externa (B) parte interna

### 3.3 – Preparação das amostras

Para a obtenção dos filmes foi utilizado uma telada Titânio jateado, depois de cortadas no tamanho de 2,5 x 2,5 cm foram submersas em um Baker contendo água deionizada e levada no ultrassom por 15 minutos e repetida mais uma vez, em outro Baker contendo acetona e novamente foi levada para o ultrassom por 30 minutos, uma etapa importante antes do crescimento é o seeding, onde a amostra é submersa em um Baker contendo um pó de diamante no tamanho de 0,25  $\mu\text{m}$  disperso em hexano e levada para o ultra som por 30 minutos e em seguida a amostra foi virada e realizado o seeding na outra face da amostra por 30 minutos, esse processo aumenta a taxa de nucleação do filmes.

### 3.4 – Solução dopante

Para preparar a solução dopante com 30.000 ppm é necessário uma balança de precisão, pesar 0,5346 g de Oxido de Boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), em um balão volumétrico acrescentar o  $\text{B}_2\text{O}_3$  e metanol para se obter 200 ml de solução.

Esta solução vai fazer parte da linha do fluxo dos gases( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) que entra no reator para se obter um filme dopado.

### 3.5 – crescimento do filme

Foi realizado o crescimento de duas amostras com o tempo de 6 horas cada, com fluxo de  $\text{CH}_4$  de 1 % e  $\text{H}_2$  de 99%, com temperatura de 630 °C, pressão de 40 torr, com 5 filamentos de tungstênio de 85  $\mu\text{m}$  e com distância de 5 mm entre o filamento e o substrato.

Em cada ponta da amostra foi colocado quatro substrato de titânio com dimensão de 3mm<sup>2</sup> servindo de base para que o crescimento do filme se desse ao redor de toda superfície.

## 4– Caracterização estrutural e morfológica

O Microscópio eletrônico de varredura conhecido como MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação de energia emitida pelos elétrons . O princípio do funcionamento consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento de tungstênio(eletrodo negativo) mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 e 30 KV. Essa variação de voltagem permite a aceleração dos elétrons , e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio(eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo negativo. A correção do percurso dos feixes é realizado pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva e ajusta o foco ao eletrodo, os eletrons capturados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com um feixe eletrônico. A cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra e a área da tela do tubo.[3]

## 5 – Resultados e Discussões

Estes resultados preliminares mostram que, para um crescimento de 6 horas foi obtido um filme que cobriu quase que a totalidade do substrato. Pode ser observado que mesmo os cantos, e entre bifurcações do substrato houve a deposição do filme de diamante. Detalhes destes crescimentos podem ser vistos nas Figuras 3A e 3B. As figuras 3A e 3B referem-se à parte superior do substrato. A parte inferior do mesmo não foi totalmente coberto e apresenta falhas que devem ser corrigidas. A Figura

4mostra duas imagens, sendo a 4A revela uma imagem do canto do substrato, e a imagem 4B mostra um início do processo de nucleação. A Figura 5 mostra o verso do filme. Pode ser observado que não há uma deposição uniforme, porém o filme apresenta falhas bem aparentes. Isto pode ser atribuído a não penetração no fluxo sob o substrato. No entanto é observado um filme uniforme sobre a superfície. Uma possível solução deste problema seria fazer um crescimento mais longo. A Figura 6 mostra o filme sobre uma região plana. Pode ser observado que o filmes apresenta uma morfologia bem aglomerada em forma de couve flor. A figura 6 mostra 3 diferentes aumentos 1000x, 5000x e 10000x. Foram feitas ainda o RX destas amostras, porém os resultados estão sendo analisados e constarão no próximo relatório.

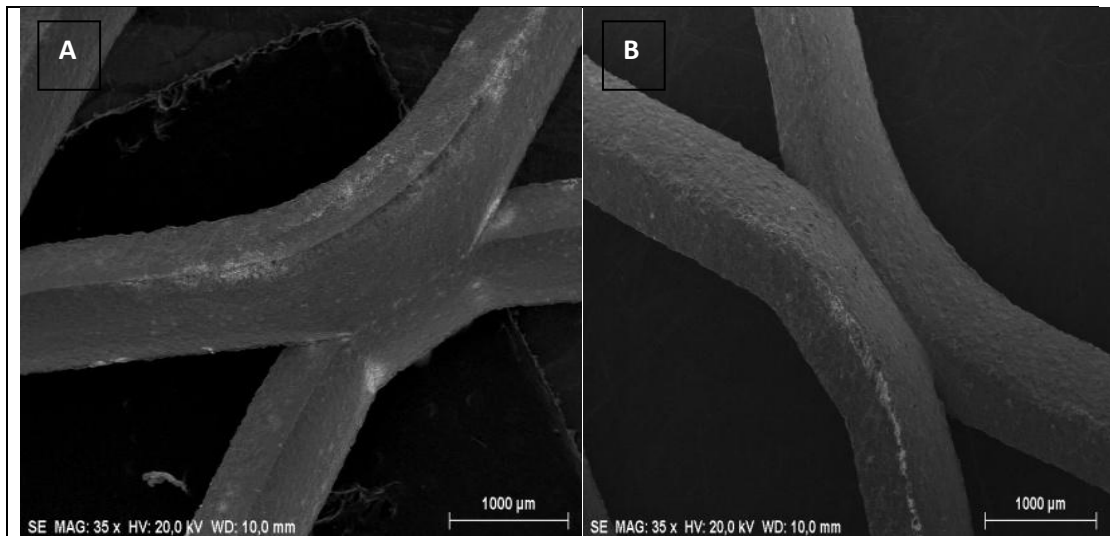


Figura 3A e 3B - Filmes de Diamante Dopado sobre a Tela de Titânio –Figura 3A mostra em detalhe, a deposição dos filmes nos cantos e a Figura 3B mostra em detalhe a bifurcação dos filmes todo recoberto.

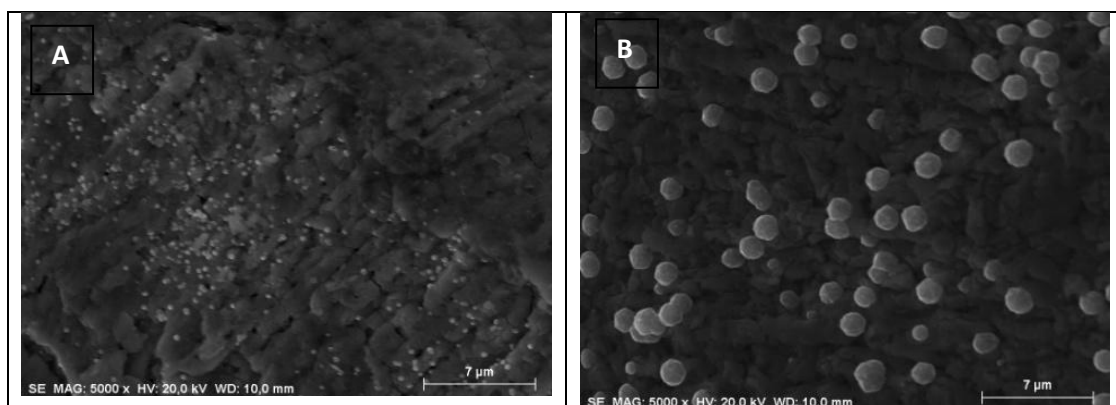


Figura 4A e 4B - Filmes de Diamante Dopado sobre a Tela de Titânio – Figura 4A mostra em detalhe, a deposição do filme nos cantos com um aumento de 5000x. A Figura 4B mostra em detalhe o início de uma nucleação.



Figura 5 – Detalhe do filme crescido no verso do substrato

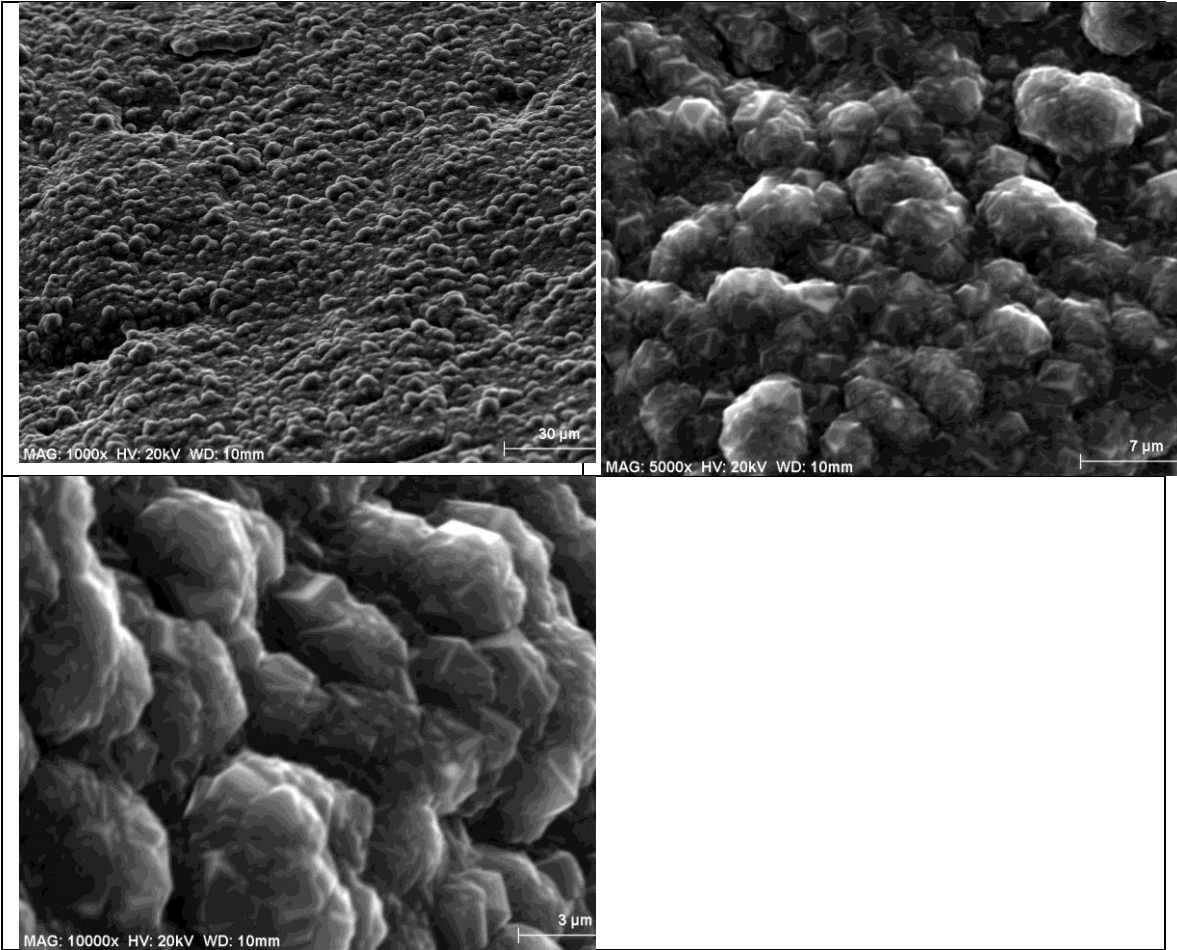


Figura 6. Detalhe do filme crescido sobre o substrato de titânio numa região plana do filme. Figura 6A(1000X), Figura 6B(5000x) e Figura 6C (10000x).



## 6 - Bibliografia

- [1] - Fernanda Lanzoni Migliorin – Dissertação de mestrado - 24 de fevereiro de 2011.
- [2] - Viviane Ribeiro de Siqueira – Dissertação de mestrado - 28 de fevereiro de 2005.
- [3] - CALLISTER, Ciência e engenharia dos materiais, Edição 7, Rio de Janeiro