

INSTITUTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
CURSO DE FÍSICA

INCORPORAÇÃO DE BORO NO DIAMANTE CVD PELO SUBSTRATO

LÍVIA ELISABETH VASCONCELLOS DE SIQUEIRA BRANDÃO

UFRGS
Instituto de Física
Biblioteca

PORTO ALEGRE
2007

LÍVIA ELISABETH VASCONCELLOS DE SIQUEIRA BRANDÃO

INCORPORAÇÃO DE BORO NO DIAMANTE CVD PELO SUBSTRATO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para
obtenção do grau de Bacharel em Física pela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Naira Maria Balzaretto, Dra. - Orientadora

PORTO ALEGRE

2007

AGRADECIMENTOS

A contribuição das entidades e pessoas abaixo relacionadas foi de fundamental importância para a realização deste trabalho. A elas meu agradecimento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade a mim oferecida.

Ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por viabilizar meu ingresso ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) efetivando a execução deste trabalho.

Ao Laboratório de Resistividade e ao Doutor Daniel Lorscheitter Baptista pela contribuição direta oferecida.

Aos professores do Curso de Física pelos conhecimentos fornecidos.

À minha orientadora, Professora Doutora Naira Maria Balzaretto, pela paciência, carinho, dedicação e incentivo dispensados no processo de orientação e acompanhamento.

Aos profissionais que ofereceram informações e subsídios, em especial à Doutora Márcia Maria Lucchese, emitindo valiosas contribuições.

Àqueles que de alguma forma, dispensaram o seu tempo para a viabilização deste trabalho.

Aos meus colegas, pelo incentivo e troca de experiências.

À minha família pelo estímulo, apoio e compreensão pela minha ausência neste período.

RESUMO

Este trabalho está relacionado ao estudo sistemático da inserção de boro em filmes de diamante CVD (deposição química a vapor) através do substrato com o intuito de crescer filmes dopados com alta concentração de boro que passem da qualidade de isolante a semicondutor e, eventualmente, a supercondutor. Recentemente foi observado que, quando a concentração de boro no diamante CVD atinge valores elevados, este apresenta propriedades supercondutoras. Geralmente a incorporação de boro na estrutura do filme é obtida através de fonte gasosa (tóxica) no processo CVD. Propõe-se conceber um procedimento alternativo de incorporação de boro no diamante, em alta concentração. Para tal investigação foram testados alguns substratos compostos. Submeteu-se esse substrato a um polimento com pasta diamantada com o objetivo de ajudar a nucleação do filme, que cresce aderido ao substrato. A análise do filme resultante foi feita por: espectroscopia Raman, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), reação nuclear e, também, técnicas de análise de resistividade. Os resultados indicam a incorporação de boro pelo filme. O espectro Raman medido é semelhante ao encontrado na literatura, associado à incorporação de uma grande quantidade de boro ($\sim 10^{20}$ átomos/cm³). O padrão de difração de raios X revela a presença de diamante, com um pico alargado, e ácido bórico, corroborando a presença de boro. Este composto é facilmente formado quando boro é exposto à atmosfera oxidante. Resultados de reação nuclear confirmam a incorporação de boro nos filmes de diamante.

Palavras-chave: diamante, dopagem com boro, diamante CVD dopado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	4
2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA INVESTIGAÇÃO.....	5
2.1 O CARBONO.....	5
2.1.1 Estado natural.....	5
2.1.2 Formas alotrópicas e propriedades: Diamante x Grafite.....	5
2.2 O BORO.....	7
2.2.1 Ácido bórico.....	9
2.2.2 Carbetos de boro.....	9
2.3 A ZIRCÔNIA.....	10
3 FILMES DE DIAMANTE CVD.....	10
3.1 O PROCESSO CVD.....	11
3.1.1 Deposição do diamante.....	11
3.2 FILMES DE DIAMANTE CVD DOPADOS COM BORO.....	12
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	13
4.1 O EQUIPAMENTO.....	13
4.2 OS SUBSTRATOS.....	14
4.2.1 Descrição dos substratos.....	14
4.2.2 Preparação dos substratos.....	15
4.3 O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO.....	16
4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	16
5 TESTE EXECUTADOS.....	18
➤ 1º TESTE E 2º TESTE.....	18
➤ 3º TESTE.....	19
➤ 4º TESTE.....	19
➤ 5º TESTE.....	19
6 RESULTADOS.....	20
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	31

1 INTRODUÇÃO

É possível produzir filmes de diamante por meio da utilização da técnica de deposição química a vapor (do inglês “chemical vapor deposition”, sigla CVD), na qual o substrato geralmente encontra-se a temperaturas da ordem de 1300K e em pressões baixíssimas, da ordem de 1000 a 10000 Pa¹. O substrato convencionalmente utilizado é o silício.

Devido à importância tecnológica dos filmes de diamante, os quais são utilizados em: recobrimento de ferramentas de corte para indústrias, aplicados em lâminas cirúrgicas, na produção de substratos para indústria microeletrônica, em janelas óticas e sensores de radiação entre outras, o interesse pelo aprimoramento das técnicas de sua produção resultou num enorme desenvolvimento do processo CVD. Essa técnica é bastante utilizada por permitir crescimento dos filmes em substratos variados através de procedimentos bem estabelecidos.

A possibilidade de incorporar dopantes nos filmes de diamante CVD permite produzir filmes semicondutores do tipo p (dopados com boro) ou do tipo n (dopados com nitrogênio), para uma série de aplicações em várias áreas da ciência²⁻⁸. Tal dopagem pode ser executada por implantação iônica, por difusão térmica após o crescimento do filme e por dissolução de um dopante num solvente durante o crescimento do filme. Vários podem ser os elementos possíveis para executar a dopagem, como: nitrogênio, fósforo, enxofre, boro e seus derivados, dentre outros.

O diamante natural é um material isolante com resistividade da ordem de 10^{13} - $10^{16}\Omega\text{cm}$. Filmes de diamante não dopados, terminados em hidrogênio, possuem resistividade da ordem de $10^6\Omega\text{cm}$, o que, para semicondutores, ainda caracteriza um valor alto de resistividade^{31,32}.

Sabendo que o diamante tipo IIb contém boro em sua estrutura e caracteriza um semicondutor do tipo p, Pofèrl *et al*⁹, na década de 70, cresceram o primeiro diamante dopado com boro a baixas pressões a partir de um derivado gasoso do boro, utilizando como substrato o diamante natural. Em 1986, Fujimori *et al*¹⁰ obtiveram pelo processo CVD, num reator de plasma por microondas, um filme policristalino dopado com boro utilizando um substrato de silício de resistividade menor que $0,01\Omega\text{cm}$ e fonte gasosa contendo boro.

Recentemente foi descoberta a supercondutividade em filmes de diamante dopados com altas concentrações de boro pelo método de altas pressões/altas temperaturas¹¹ e pelo método de deposição química a vapor por reator assistido por plasma de microondas¹². Em baixas temperaturas e com concentração de boro elevada, da ordem de $10^{20}\text{B}/\text{cm}^3$, o filme apresenta propriedades supercondutoras.

Geralmente a incorporação de boro na estrutura do filme é obtida através de fonte gasosa no processo CVD. A proposta desse trabalho é conceber um procedimento alternativo de incorporação de boro no diamante, em alta concentração, a partir do substrato. Para tanto foram investigados alguns substratos compostos contendo boro. Os filmes resultantes da deposição foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (“scanning electron microscopy”, SEM), espectroscopia Raman, difração de Raios-X (“X-Ray diffraction”, XRD), técnicas de resistividade e Reação Nuclear (RNA).

2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA INVESTIGAÇÃO

2.1 O CARBONO

Apesar de constituir apenas 0,14% da crosta terrestre, é o elemento químico fundamental dos seres vivos terrestres. Possui a propriedade excepcional de formar compostos em que seus átomos se unem diretamente formando cadeias carbônicas de comprimento variável e com três tipos de hibridização. É devido a essa propriedade que o número de compostos de carbono já conhecidos é maior do que todos os outros elementos somados sem haver um fator limitante das possibilidades de síntese de novos compostos do mesmo.

2.1.1 Estado natural

O carbono ocorre na natureza tanto na forma livre como na forma combinada. Na forma livre pode se apresentar como:

- diamante: forma mais pura de carbono
- grafite: pureza variável e próxima do estado puro
- carvão de pedra: grau de pureza variável

No estado combinado se apresenta constituindo compostos como:

- na forma de gás carbônico (CO_2)
- carbonatos minerais: mármore, pedra calcária, dolomitas, dentre outros.
- petróleo e gases naturais, constituídos principalmente de compostos de carbono e hidrogênio, como o metano (CH_4), o hexano (C_6H_{14})
- substâncias fundamentais dos seres vivos: gorduras, óleos e proteínas.

2.1.2 Formas alotrópicas e propriedades: Diamante X Grafite

O diamante e a grafite constituem dois materiais diferentes constituídos do mesmo elemento (alotropia). A diferença entre eles reside na estrutura cristalina (Figura 1). Na rede cristalina do diamante cada átomo é o centro de um tetraedro retangular, nos vértices do qual estão situados quatro dos outros átomos de carbono situados à mesma distância de 1,54 Å. Na grafite a rede cristalina é constituída de camadas de átomos superpostos paralelamente. Numa camada cada átomo está envolvido (a 1,42 Å) e ligado por covalência a três outros átomos “coplanares” fazendo entre si ângulos iguais. É uma estrutura lamelar em que cada átomo de carbono se localiza num vértice de hexágonos regulares interligados e com arestas em comum ao longo do plano e formando moléculas gigantes. As camadas distam uma da outra 3,4 Å e se unem através de fracas forças de ligação química.

No diamante as quatro formas de valência de cada átomo estão uniforme e igualmente distribuídas, o que dá ao cristal o caráter de molécula gigante regular e simetricamente desenvolvida. Este tipo de estrutura é responsável pela sua enorme dureza (dureza 10 na escala de Mohs). O diamante é a mais dura de todas as substâncias conhecidas. Isto significa que ele risca todas as substâncias e não é riscado por nenhuma. Desta propriedade se origina seu nome, que em grego significa indomável.

Ao contrário do diamante, a estrutura da grafite se constitui na acumulação de camadas sobrepostas relativamente distantes. Esta distância é devida às fracas forças de ligação entre elas. Isto explica a fácil clivagem da grafite, especialmente verificada quando riscamos um papel com lápis de grafite. A grafite apresenta a baixa dureza de 0,5 a 1,0 da escala de Mohs.

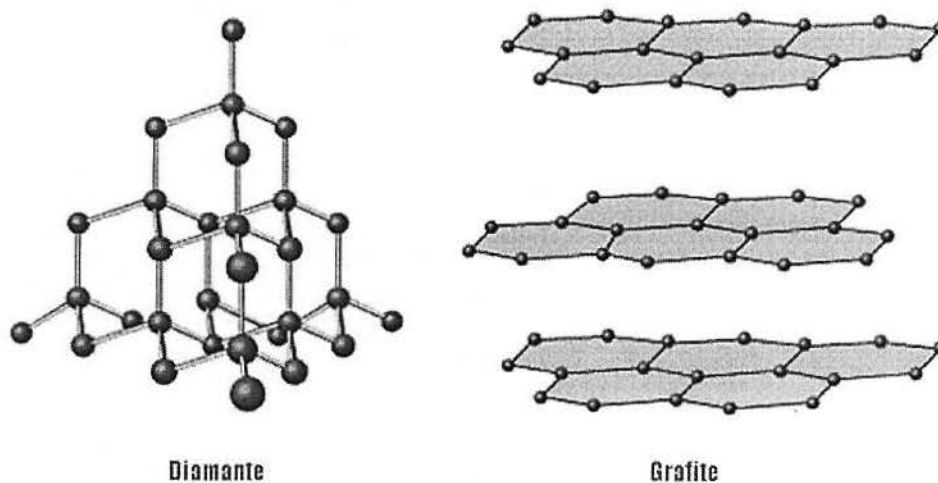


Figura 1: Estrutura cristalina do diamante e da grafite.

Uma consequência de distribuição mais compacta dos átomos no diamante do que na grafite aparece na densidade, que é de $3,52\text{g/cm}^3$ no diamante e de apenas $2,2\text{g/cm}^3$ na grafite.

As diferenças estruturais entre as duas formas alotrópicas se refletem também nas propriedades elétricas. No diamante cada carbono está ligado a quatro outros átomos por quatro pares de elétrons: os orbitais de seu nível de valência estão lotados, o que bloqueia a liberdade de seus elétrons ou de outros elétrons se deslocarem entre os átomos da rede. Em consequência o diamante não é condutor de eletricidade, ou seja, é isolante.

De outro lado a grafite é bom condutor de eletricidade, o que pode ser explicado pela existência de um elétron de valência livre, já que os outros três estão ocupados nas ligações com três carbonos do mesmo plano. Na grafite um dos orbitais do nível L (ou 2) de valência tem, pois, apenas um elétron, o que permite a livre circulação do mesmo através de átomos de carbono e em consequência há condução de corrente elétrica pela grafite.

Outras propriedades ímpares do diamante: possui um baixo coeficiente de atrito com outros materiais e com ele mesmo, é um ótimo condutor de calor, ou seja, apresenta alta condutividade térmica. Em condições normais de temperatura e pressão o diamante é quimicamente inerte ao ataque com ácidos e qualquer outro produto químico. Quanto às propriedades óticas, o diamante totalmente puro é incolor, é transparente para comprimentos de onda na região do visível e do ultravioleta. Outras propriedades podem ser comparadas na Tabela 1.

<i>Propriedades</i>	<i>Diamante</i>
Número atômico	6
Peso atômico	12,01
Densidade (g cm ⁻³) (23°C)	3,52
Volume atômico (ml)	5,3
Ponto de fusão (°C)	4000
Ponto de ebulição (°C)	4727
Força de flexão (psi) (23°C)	427 000
Condutividade térmica (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	20
Constante dielétrica	5,5
Temperatura máxima de operação (°C)	1900
“Band gap” (eV)	5,45
Dureza (kg mm ⁻²)	10 000

Tabela 1: Propriedades diversas de interesse tecnológico do diamante¹³.

2.2 O BORO

Este elemento faz parte dos elementos da coluna 3A ou 13 da tabela periódica. Possui três elétrons no nível de valência, em decorrência do que funciona em seus compostos como trivalente. É o único de seu grupo que contém apenas um nível interno, o que lhe confere propriedades físicas e químicas distintas das apresentadas pelos outros elementos do mesmo grupo (Tabela 2).

NÍVEL	K	L		M			N				O			P		
		2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	
Boro	2	2	1													B
Alumínio	2	2	6	2	1											Al
Gálio	2	2	6	2	6	10	2	1								Ga
Índio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1					In
Tálio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1	Tl

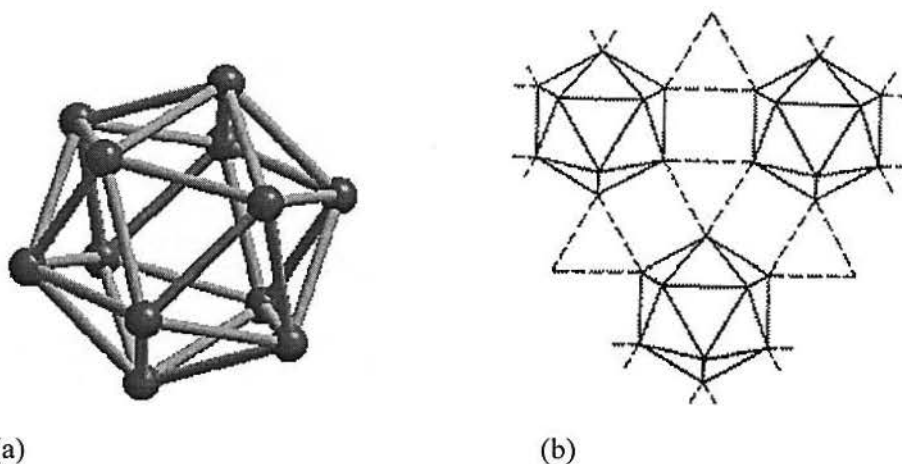
Tabela 2: Distribuição eletrônica dos elementos da coluna 13 (3A)²⁵.

Comparando o boro aos outros elementos de seu grupo percebe-se que o mesmo apresenta um comportamento diferenciado. Por exemplo, enquanto os outros elementos tendem a formar os cátions de compostos iônicos, o boro tende a formar compostos homopolares e a se comportar como ânion nos compostos iônicos.

As propriedades de um material dependem também de sua estrutura cristalina. A estrutura do boro pode ser visualizada na Figura 2. Algumas de suas propriedades físicas encontram-se na Tabela 3.

<i>Constantes físicas</i>	<i>Boro</i>
Número atômico	5
Peso atômico	10,82
Densidade (g/cm ³)	2,34
Volume atômico (ml)	4,31
Raio atômico (Å)	0,9
Resistividade (μΩ.m)(300K)	1,8 x 10 ¹²
Estrutura cristalina (na sua forma mais comum)	romboédrica
Ponto de fusão (°C)	2180
Ponto de ebulição (°C)	3650
Condutividade térmica (300K)	0,270 W/ cm.k

Tabela 3: Propriedades físicas do boro^{25,26}.



(a)

(b)

Figura 2: A estrutura do boro elementar. (a) O arranjo de 12 átomos de boro em um aglomerado B₁₂. (b) O boro consiste em estruturas interconectadas de aglomerados B₁₂, que produzem um sólido muito duro e de alto ponto de fusão.

O metal preparado por redução de B₂O₃ (óxido de boro) com sódio é chamado boro amorfo e se apresenta sob a forma de um pó castanho.

O boro cristalizado obtido por resfriamento de mistura fundida com alumínio é transparente e quase tão duro quanto diamante, possuindo densidade igual a 3,3 g/cm³.

Apresentado sob esta forma é um metal de muito baixa condutividade elétrica, quando a temperaturas ordinárias. Entretanto, sua condutividade aumenta com a temperatura; por isso o boro é considerado semiconductor, do mesmo modo que o germânio e o silício.

Possui também baixa reatividade a temperaturas comuns não reagindo com cloro, bromo e outros oxidantes. É, entretanto, atacado pelo flúor a frio, pelos outros halogênios e pelo oxigênio à quente. Ácidos oxidantes transformam-no em ácido bórico (H₃BO₃). Quando aquecido em arco voltaico o boro reage com carvão produzindo carbeto de tetraboro (B₄C).

Com relação a sua tendência em formar compostos instigantes, pode-se citar um dos seus grupos de compostos, os boranos. Trata-se de hidretos de boro, compostos voláteis que lembram as séries de compostos de hidrogênio com carbono e de hidrogênio com silício.

Surpreendentemente não existe o hidreto mais simples, que seria BH_3 . Mas existem B_2H_6 (gasoso – utilizado nos reatores CVD), B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} (todos líquidos) e $B_{10}H_{14}$ (sólido).

Estes estranhos compostos se inflamam quando em presença do ar produzindo misturas escuras e de composições desconhecidas. Os boranos se decompõem pelo aquecimento nos seus elementos constituintes, reagem com água dando ácido bórico e libertando hidrogênio.

O boro em seus compostos binários combina-se com metais, constituindo a parte negativa do composto enquanto nas suas combinações com ametais forma substâncias tipicamente moleculares ou covalentes como são os haletos de boro (BF_3 e BCl_3).

2.2.1 Ácido bórico (H_3BO_3)

Conhecido também pelo nome químico de ortoborato de hidrogênio, é um ácido médio que existe na forma de cristais incolores ou sob a forma de um pó branco.

Com relação à reatividade:

- é estável à temperatura ambiente e é volatilizado pelo vapor de água ou arrastado por ele sem decomposição.

- incompatível com álcalis, anidrido acético ou potássio.

A Tabela 4 apresenta algumas informações sobre suas propriedades.

<i>Propriedades</i>	Ácido bórico
Ponto de fusão (°C)	169
Densidade relativa	1,435 a 15° C
Solubilidade	Água e etanol

Tabela 4: Propriedades do ácido bórico²⁵.

2.2.2 Carbetto de boro ($B_{12}C_3$)

É um material cerâmico, de cor preta, de grande importância tecnológica por apresentar elevada dureza (só perde para o diamante) apresenta alta estabilidade química e térmica em atmosfera não oxidante, e baixa densidade. Na tecnologia nuclear este composto tem sido amplamente utilizado como material absorvedor de nêutrons e moderador de reações radioativas em consequência da sua alta seção de choque de captura de nêutrons. Devido a sua alta dureza ele também tem sido empregado na fabricação de abrasivos e de almofariz e pistilo para trituração de materiais muito duros, além de coletes e proteções à prova de bala para veículos. A Tabela 5 apresenta algumas propriedades do carbetto de boro.

É possível sinterizar peças de B_4C a partir de pó em altas temperaturas. Como a temperatura de fusão deste material é extremamente elevada, são necessárias temperaturas na faixa de 2200°C em atmosfera controlada para realizar a sinterização. Este método permite produzir peças de B_4C com perfis diversificados, como blocos, tubos e cilindros com baixa densidade. Também se pode utilizá-lo para produzir outros compostos de boro e para difundir-lo por superfícies metálicas para utilização em revestimentos.

<i>Propriedades</i>	<i>Carbeto de boro</i>
Boro/teor de carbono	77, 28, 21,72 wt %
Estrutura cristalina	Romboédrica
Densidade	2,51 g cm ⁻³
Ponto de fusão (°C)	2450
Ponto de ebulição (°C)	3500
Seção de captura de nêutrons	6 x 10 ⁻²² cm ²
Capacidade calorífica molar	52,3 J/mol K
Expansão térmica (20-800°C)	5 x 10 ⁻⁶ °C
Condutividade térmica (25°C)	0.29 - 0.67 J cm ⁻¹ s ⁻¹ C ⁻¹
Resistividade elétrica (25°C)	0,1 – 10 Ω cm
Dureza (Mohs)	9,5 +
Reatividade química	Inerte à maioria dos ácidos minerais e álcalis

Tabela 5: Propriedades do carbeto boro²⁵.

2.3 A ZIRCÔNIA (ZrO₂)

A zircônia é um material cerâmico que, à temperatura ambiente, possui estrutura monoclinica. Para altas temperaturas, as estruturas estáveis são tetragonal e cúbica, ambas com maior densidade que a monoclinica. Estas fases mais densas de alta temperatura podem ser retidas metaestavelmente à temperatura ambiente através da adição de óxidos como Magnésia (MgO), Cálcia (CaO), Ítria (Y₂O₃) e Céria (CeO₂). Dependendo da concentração destes óxidos, a zircônia se torna parcialmente estabilizada (PSZ), contendo as estruturas tetragonal e cúbica retidas metaestavelmente, ou totalmente estabilizada (TSZ), com apenas a estrutura cúbica retida. A zircônia parcialmente estabilizada apresenta uma tenacidade elevada devido a mecanismos de retenção de trincas associados a ilhas de fase tetragonal presentes na matriz cúbica.

Neste capítulo foram apresentadas as propriedades básicas dos elementos, carbono e boro. No próximo capítulo será feita uma descrição sobre o processo de deposição dos filmes de diamante.

3 FILMES DE DIAMANTE CVD

A primeira técnica de síntese de diamante consistiu em submeter grafite à alta temperatura e pressão em regiões onde a fase diamante é termodinamicamente estável. Devido à elevada barreira cinética da transformação grafite → diamante, a fase diamante é retida metaestavelmente nas condições de pressão e temperaturas ambientes. Há aproximadamente três décadas surgiu uma técnica alternativa para a síntese de diamante em alta temperatura e baixa pressão, por deposição química a vapor. Em condições normais de temperatura e pressão, a grafite é a fase estável, enquanto que em alta pressão o diamante é a fase estável. As condições de pressão e temperatura para o processo CVD estão localizadas onde o diamante se encontra no estado metaestável, e a grafite é a forma estável do carbono cristalino. A deposição dos filmes ocorre fora do equilíbrio termodinâmico.

O diamante CVD apresenta estrutura policristalina com dois planos preferenciais de crescimento de grãos: octaédrico e cúbico. As propriedades mecânicas, ópticas e elétricas dos filmes são determinadas pelas condições de deposição no processo CVD.

Quanto à utilização desse diamante, a aplicação industrial dos filmes vem cada vez crescendo mais em diversos setores, como¹³:

- mecânico: devido à sua alta dureza e condutividade térmica.
- eletrônico, óptico e espacial: devido à sua alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alta temperatura de operação, bom isolamento elétrico e boa transparência ótica.
- médico: devido à inércia química e baixo coeficiente de fricção.
- eletroquímico: devido ao seu caráter semicondutor quando dopado, alta resistência química, ampla janela de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo.

Na Figura 3 podemos visualizar um filme de diamante CVD auto-sustentado, bem como suas respectivas superfícies.

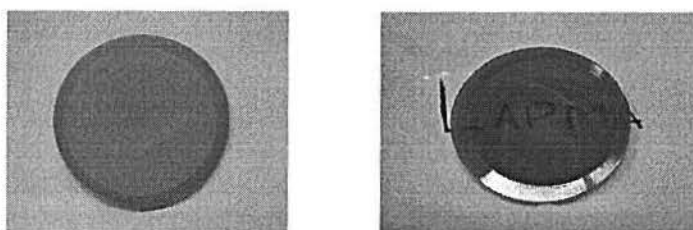


Figura 3: Filmes de diamante CVD depositados sobre zircônia.

3.1 O PROCESSO CVD

A técnica utilizada no processo CVD para deposição de filmes de diamante sobre um substrato ocorre a partir da ativação de uma mistura gasosa contendo carbono e hidrogênio em grande quantidade (tipicamente 99 at.%) . Os reatores geralmente utilizados nesse processo para ativação dos gases podem ser de três tipos:

- reator CVD por filamento: um filamento aquecido dissocia as moléculas da mistura gasosa à sua volta, fornecendo as condições necessárias para a deposição de diamante.
- reator CVD por tocha: a energia da tocha dissocia as moléculas, mesmo à pressão ambiente, produzindo diamante, porém em uma pequena área de deposição, limitada pelo tamanho da tocha.
- reator CVD por plasma: as fases gasosas são dissociadas por plasma gerado por radiofrequência, descarga por corrente contínua ou microondas.

3.1.1 Deposição do diamante

O processo, como pode ser visto na Figura 4, inicia com a ativação dos gases injetados no reator. Os reagentes gasosos utilizados, geralmente, são metano (CH_4) e hidrogênio (H_2), podendo ser acrescentados outros reagentes como fonte de carbono, frações de oxigênio ou compostos halogenados com o intuito de melhorar a qualidade final dos filmes e suas taxas de crescimento e nucleação. Esse processo de ativação se dá via plasma, tocha ou filamento dependendo do tipo de reator utilizado. Como resultados dessa ativação são formados hidrogênio atômico e o radical metila (como mostrado nas reações abaixo), o qual é considerado o principal precursor do crescimento de diamante CVD. Outros radicais também são formados, mas não seriam as principais espécies reativas envolvidas no processo.

As espécies resultantes da ativação são transportadas por um fluxo forçado, por difusão ou convecção, através do reator em direção ao substrato, o qual é colocado à certa distância da região de ativação. Inicia-se, portanto o processo de nucleação, coalescência e crescimento dos grãos do filme policristalino, sobre o substrato empregado. O crescimento dos grãos se dá a partir de uma camada intermediária de carvão, originada pela reação entre o substrato e o radical metila, ou a partir de outros grãos de diamante previamente inseridos no substrato por um pré-tratamento (em geral, polimento com pasta diamantada, que deixa "sementes" de diamante no substrato, facilitando a nucleação). A deposição adicional serve para aumentar a espessura do filme através do aumento de tamanho dos grãos.

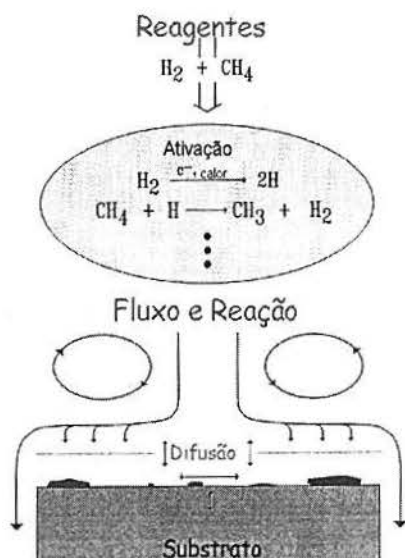


Figura 4: Desenho esquemático do processo de deposição

3.2 FILMES DE DIAMANTE CVD DOPADOS COM BORO

O carbono é um elemento com valência quatro, como o silício. É possível dopar a estrutura do diamante com nitrogênio (valência cinco) ou boro (valência três), tornando-o semicondutor do tipo n ou p, respectivamente, à semelhança do que ocorre com o silício. Para inserção de boro como elemento dopante no diamante, as tecnologias usuais são a implantação iônica e o método CVD utilizando uma fonte gasosa de boro. Em ambos os processos é possível controlar a quantidade de boro a ser inserida na estrutura do diamante. Entretanto, a implantação é um processo de alta energia que pode induzir defeitos indesejados na estrutura dos grãos de diamante, enquanto a deposição pelo método CVD com fonte gasosa de boro, em geral utiliza um gás, B_2H_6 , com elevada toxicidade.

Neste trabalho o objetivo foi estudar um procedimento alternativo de incorporar boro no filme de diamante CVD utilizando o substrato como fonte de átomos para a dopagem. Na procura de um substrato ideal para tal tecnologia, foram feitos testes de inserção de boro em alguns substratos compostos como: zircônia com ácido bórico, grafite com boro amorfo e carvão de boro.

No próximo capítulo serão descritos o procedimento experimental adotado e as técnicas analíticas utilizadas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 O EQUIPAMENTO

O método escolhido para efetuar o crescimento dos filmes de diamante incorporados por boro foi deposição química a vapor via microondas (*Microwave Chemical Vapor Deposition – MWCVD*). O equipamento usado foi um equipamento comercial ASTEX, *AX5000 Plasma Deposition Source*, localizado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – IF/UFRGS. O modelo inclui uma fonte de potência para geração das microondas na frequência de 2,45GHz (A5000), acoplada a uma câmara de deposição para substratos com até 5 cm de diâmetro, sobre uma mesa de altura regulável. Neste reator, Figura 6, o fluxo de entrada dos gases é controlado, podendo atingir uma pressão de até 120 Torr. A fonte para geração das microondas funciona com potência de até 5kW gerada por um magnetron, dispositivo que funciona baseado no movimento de elétrons frente à influência combinada de campos elétricos e magnéticos, produzindo radiação na frequência de microondas.

Essa radiação segue pelo guia de ondas e entra através da janela de quartzo na câmara de reação feita de aço, contendo gases em permanente fluxo. Todo o sistema é refrigerado por circulação de água gelada, inclusive o porta-amostra de molibdênio. A energia da microonda é transferida às moléculas, dissociando o gás e formando o plasma.

O plasma permanece confinado na região central da cavidade, onde se encontra o substrato para deposição do filme e pode ser visualizado através de janelas na câmara de reação. O substrato é colocado na câmara sobre uma mesa móvel, cuja altura é ajustável. O controle de fluxo de entrada e saída de gases na câmara é automático e necessário para garantir a pressão adequada de forma a manter o plasma estável cuja temperatura pode chegar a 5000°C.

No substrato onde é depositado o filme, a temperatura é medida por um pirômetro óptico, acoplado à câmara de reação através de uma pequena janela superior. O pirômetro utilizado funciona de forma tal que é “transparente” à temperatura do plasma, medindo apenas a temperatura do substrato abaixo do plasma. O pirômetro usado, Williamson série 9000, trabalha com dois comprimentos de onda muito próximos: 2,1 e 2,4µm que corresponde ao intervalo de temperatura de 650°C – 1200°C. Neste intervalo de comprimentos de onda, a temperatura do plasma, que se situa entre 2000°C e 5000°C, não interfere nas medidas de temperatura. Os pirômetros que medem dois comprimentos de onda minimizam os erros de medidas quando se têm meios que interferem na refletividade da amostra. No caso do MWCVD, a janela de quartzo, o ambiente da câmara (que não é completamente transparente) e a própria emissividade do filme que é alterada enquanto ele está crescendo, são fatores interferentes.

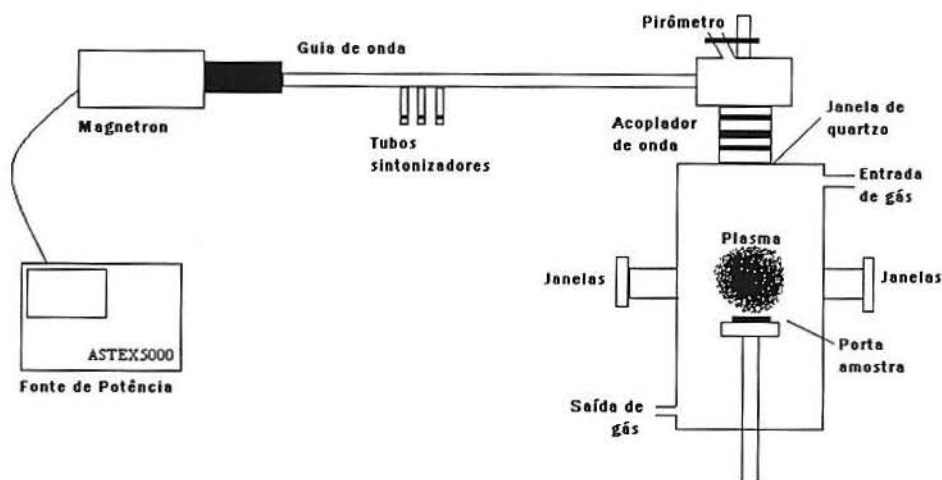


Figura 5: Esquema do reator utilizado na deposição.

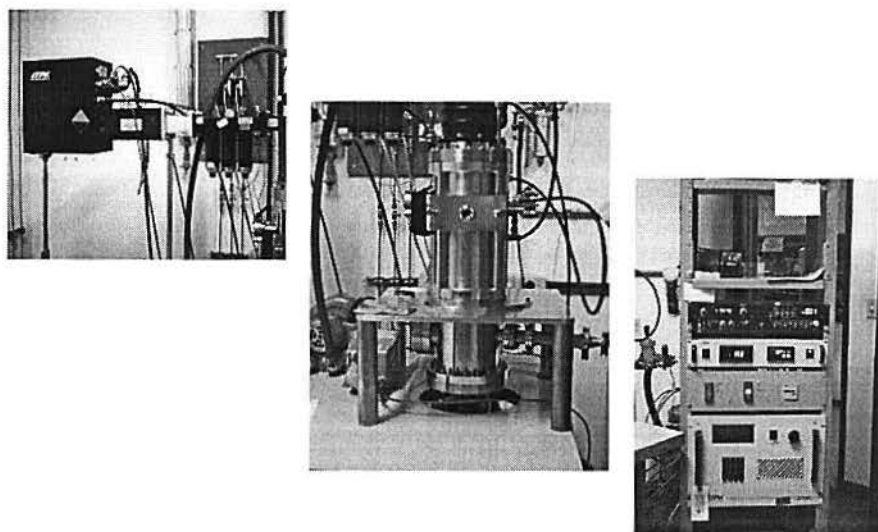


Figura 6: Reator CVD utilizado nas deposições.

4.2 OS SUBSTRATOS

4.2.1 Descrição dos substratos

A escolha de um substrato para o processo CVD deve levar em conta as condições extremamente agressivas do plasma, com as várias espécies atômicas presentes em temperaturas elevadas. Os materiais cerâmicos, em geral, são refratários e resistem a estas condições. Além disso, o substrato deve ter propriedades térmicas semelhantes as do diamante pois a deposição ocorre em temperaturas elevadas e, durante o processo de resfriamento, uma contração térmica diferenciada pode ser responsável pela ruptura do filme. Estes fatores foram levados em consideração na seleção dos materiais utilizados neste trabalho.

Com exceção do substrato de carvão de boro, os demais foram produzidos a partir de misturas em peso, conforme informações da Tabela 6:

	Matriz	Fonte de boro	Proporções em peso da fonte de boro (%)
1	Zircônia parcialmente estabilizada com ítria	Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	30 50 75 90
2	Zircônia parcialmente estabilizada com ítria	Pó de boro amorfo	0,5 1,0
3	Grafite	Pó de boro amorfo	5 10
4	Carbeto de boro	-	Pré-sinterizado Sinterizado

Tabela 6: Substratos investigados e respectivas fontes de boro

4.2.2 Preparação dos substratos

Com exceção dos substratos de carbeto de boro que foram produzidas no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – IF/UFRGS por Janete Eunice Zorzi e Águeda Maria Turatti, os demais substratos utilizados foram produzidos por mim, neste trabalho, a partir da sinterização ou pré-compactação de pós, gerando pastilhas circulares.

Inicialmente os pós eram pesados e colocados em uma matriz metálica cilíndrica (“*bushing*”) utilizada para compactação das amostras em uma prensa manual. Os compactos resultantes deste procedimento possuíam 26 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Aqueles constituídos de zircônia eram sinterizados em alta temperatura (1600°C durante 2 horas). Os de grafite eram apenas compactados.

O processo de sinterização utilizado para os substratos de zircônia e carbeto de boro promove a ligação entre as partículas do pó através da difusão que ocorre durante o aquecimento à temperatura em torno de 70% da temperatura de fusão do material. O material sinterizado é mais resistente e com volume menor do que quando apenas compactado.

As amostras de carbeto de boro seguiram o seguinte procedimento de produção:

- Amostra não sinterizada (pré-sinterizada):

Foi adicionada uma porcentagem em peso de carbono amorfo de 3µm ao pó de B₄C. Essa adição foi feita em moinho de alta energia (PM 100) por 30 minutos a 100rpm. Depois foi adicionada uma porcentagem de aditivos orgânicos (ceras, parafinas). A amostra foi moída em almofariz de ágata e compactada. Os aditivos, que são auxiliares para compactação, foram removidos em leito de pó de alumina, com atmosfera normal, a 300°C. Estes substratos são denominados de “pré-sinterizados” na tabela 6 acima.

- Amostra sinterizada:

Após a pré-compactação, neste caso os substratos foram sinterizados a 2250°C por 120 minutos, em atmosfera inerte.

Confeccionados, os substratos podem ser submetidos ou não a um pré-tratamento com pasta diamantada, o que ajuda o processo de nucleação do filme no processo CVD. Com exceção dos substratos de zircônia, alguns dos outros substratos envolvidos neste estudo sofreram um polimento durante 1 minuto com pasta diamantada (JP4 de 4µm) inserindo, nos mesmos, sementes de diamante.

Desta maneira os substratos estão prontos para a deposição. Antes de serem colocados no reator, é necessário colá-los com cola de nitreto de boro hexagonal - h-BN (esta cola é uma mistura de h-BN em pó com um pouco de álcool polivinílico, PVA, ambos

diluídos em água) sobre o porta - amostra de molibdênio, próprio do equipamento MWCVD, pois devido às turbulências devidas ao plasma a amostra pode sofrer um deslocamento.

4.3 O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

Para o processo de deposição foram feitos alguns testes que serão aqui descritos. É importante destacar que em alguns dos substratos testou-se a inserção de gás oxigênio no processo de deposição juntamente com metano e hidrogênio. O procedimento utilizado nos experimentos será descrito a seguir.

Para iniciar o processo de deposição é preciso fazer vácuo na cavidade ($\sim 0,1 Torr$) e, depois, inserir hidrogênio a uma pressão de $10 Torr$ e um fluxo de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, com a fonte de potência liberando uma energia de 500 W . A microonda gerada atravessa a janela de quartzo, é refletida no interior da cavidade e através de um ajuste manual das ondas refletidas, atinge-se o regime estacionário, acendendo o plasma.

O aumento manual da potência do equipamento vem acompanhado de um aumento manual da pressão de hidrogênio e do fluxo, provocando aumento da temperatura do plasma e da superfície da amostra, que é monitorada através do pirômetro ótico. Estudos mostram que a faixa ideal de temperatura do substrato para crescimento de filmes de diamante via CVD é de 700°C a 1000°C . A condutividade térmica do substrato, que por um lado está em contato com a base refrigerada, e por outro está em contato com o plasma, determina sua taxa de aquecimento e sua temperatura. Quanto menor a condutividade térmica, maior a temperatura do substrato para determinada potência do plasma. É por isto que a potência emitida para alcançar a temperatura de deposição varia para cada substrato e por isto a relevância do monitoramento da temperatura pelo pirômetro.

Somente depois de alcançada a potência adequada para cada processo de deposição é que são inseridos os demais gases no interior da cavidade, no nosso caso, metano e oxigênio (para alguns substratos), aumentando a temperatura do plasma, em torno de 10%. Segundo a literatura, as condições ideais para o crescimento de bons filmes de diamante oscilam entre 98,5 – 99% de hidrogênio e 1-1,5% de metano. Trabalhamos com fluxos de **hidrogênio a 300sccm** (sccm: standart centimeter cubic minute: correspondente a unidade de fluxo padrão, equivalente a centímetro cúbico por minuto), **metano a 30sccm** e **oxigênio a 3sccm**, descritos como **300:30: 3**, respectivamente hidrogênio, metano e oxigênio.

As espécies originadas na decomposição dos gases são levadas à superfície do substrato pelo gradiente térmico, uma vez que o plasma é extremamente quente e a base do porta-amostra é refrigerada por circulação de água externa. O tempo de deposição determina a espessura do filme, porém a taxa de deposição depende de outros fatores.

Terminado o processo de deposição, corta-se o fluxo de metano e oxigênio, baixa-se lentamente a temperatura do plasma diminuindo a potência do reator e a pressão de hidrogênio. Uma variação abrupta destes parâmetros pode ocasionar tensões de origem térmica no filme. Durante o resfriamento do processo, o filme de diamante fica exposto ao plasma de hidrogênio que promove uma limpeza adicional na superfície do mesmo.

Para os substratos investigados neste trabalho, espera-se que o boro migre, por difusão, do substrato para o interior do filme durante o processo de nucleação e crescimento devido às elevadas temperaturas envolvidas.

4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Muitas técnicas podem ser utilizadas para a análise morfológica e estrutural dos filmes de diamante dopados¹³. As técnicas utilizadas neste trabalho foram: microscopia eletrônica de varredura (“scanning electron microscopy”, SEM), espectroscopia Raman, difração de Raios-X (“X-Ray diffraction”, XRD), técnicas de resistividade e reação nuclear

(RNA).

Microscopia eletrônica de varredura: técnica utilizada para investigar topografia e morfologia superficial. As vantagens de se trabalhar com esta técnica são sua alta resolução, alto aumento (50-40.000X) e a aparência tridimensional das imagens. O equipamento utilizado foi o do Centro de Microscopia Eletrônica - UFRGS – marca JEOL 5800.

Espectroscopia Raman: Consiste no espalhamento inelástico da luz incidente pela matéria que, após o processo de interação com os átomos do meio, pode apresentar frequências maiores ou menores que a original. A frequência vibracional é obtida da diferença entre as frequências da radiação incidente e da radiação espalhada e constitui o espectro Raman. Em geral há vários modos normais de vibração no material, dando origem a várias linhas Raman. Essa técnica de investigação da microestrutura dos filmes identifica a presença de ligações sp , sp^2 e sp^3 em seu interior, fornecendo dados para estudo de estresse intrínseco, causado pela incorporação do agente dopante na rede cristalina do diamante. Os espectros foram obtidos em um microespectrômetro composto de um laser He – Ne 10mW ($\lambda = 632,8$ nm) como fonte de excitação, um microscópio Olympus para focalizar o feixe do laser sobre um ponto da amostra e um monocromador Jobin Ivon HR 320 precedido de um filtro “super Notch Plus” usado para eliminar a contribuição do espalhamento Rayleigh. O detetor é do tipo CCD (“*Charged Coupled Device*”) de 1024 canais refrigerado a nitrogênio líquido. Este equipamento foi construído no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – IF/UFRGS.

O diamante apresenta um pico Raman estreito e bem definido, em torno de 1332cm^{-1} . A grafite policristalina apresenta 2 bandas em torno de 1330cm^{-1} e 1580cm^{-1} (Figura 7). No caso do estudo de filmes de diamante é possível obtermos informação sobre o nível de tensão acumulada no filme através do deslocamento e do alargamento do pico Raman do diamante.

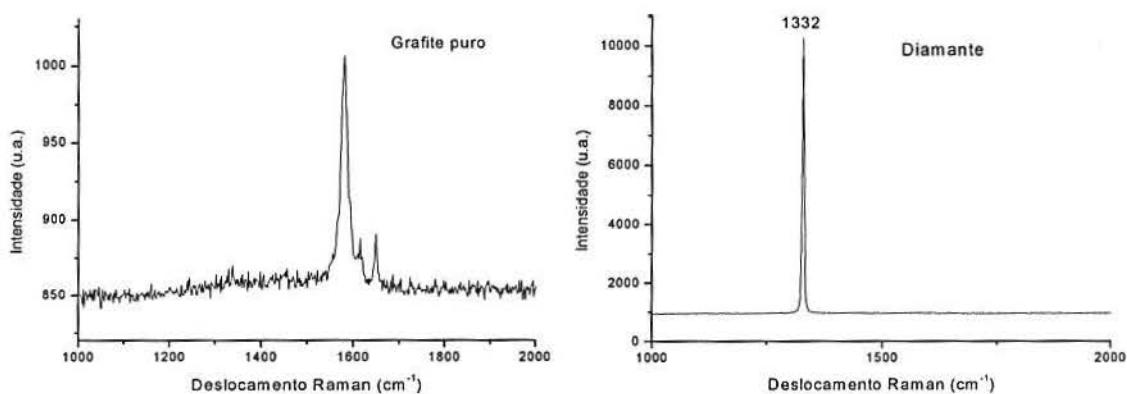


Figura 7: Espectro Raman de um monocristal natural de grafite puro e do diamante.

A técnica de espectroscopia Raman tem sido utilizada para caracterização da concentração de boro nos filmes de diamante já que o espectro de um filme dopado exibe características bastante distintas do espectro do diamante não dopado, como pode ser visto na Figura 8 a seguir:

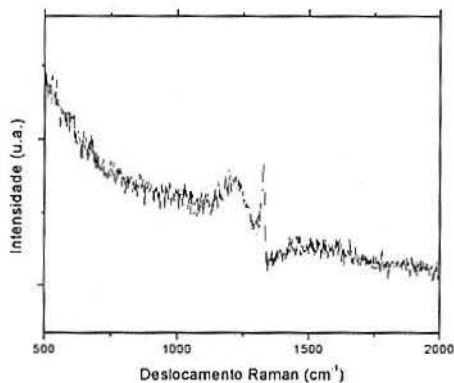


Figura 8: Espectro Raman característico de um filme de diamante dopado^{23,28-30}.

Os fatores responsáveis pelo surgimento das novas bandas no espectro Raman têm sido estudado, porém ainda não existe um consenso sobre o assunto. A assimetria do pico do diamante, em 1332 cm^{-1} , vem sendo atribuída à interferência Fano induzida pela interferência quântica entre o estado discreto do fônon e o contínuo eletrônico¹⁴⁻¹⁷. Com relação ao aparecimento da banda em torno 1200 cm^{-1} Bou e Vandembulcke¹⁸ sugerem que ela pode ser devida à grafite desordenada. Gonon *et al*¹⁹ sugerem que as bandas em torno de 1200 cm^{-1} e 500 cm^{-1} são causadas pela relaxação das regras de seleção associadas com o vetor de onda; isto é sustentado pelo fato das duas posições de banda concordarem com os dois máximos da densidade de estados de fônons do diamante. Já Koichi Ushiwaza *et al*²⁰ relatam que a dependência da intensidade de dispersão da banda não segue a dependência de ω^4 onde ω é a frequência de excitação da luz do laser e fizeram uma correlação entre o espectro característico dessas bandas e a incorporação de boro, sugerindo que o resultado de dispersão eletrônica do Raman é causada por impureza de estados eletrônicos induzidos também deve ser levado em conta para uma interpretação correta do aparecimento das bandas.

Difração de Raios – X: usada para investigar a estrutura cristalina e a composição de fases dos filmes. A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente. A caracterização das amostras por difração de Raios – X foi realizada com um Difratorômetro Siemens, *Kristalloflex D500*, localizado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – IF/UFRGS, utilizando a linha K_{α} do cobre, cujo comprimento de onda é de $1,5418\text{ \AA}$, filtrada com um monocromador de grafite.

Reação Nuclear: neste método provoca-se uma interação de um núcleo com outro núcleo de um projétil devidamente escolhido e, em seguida, analisa-se as propriedades dos elementos formados após a interação. Uma colisão nuclear, usualmente, apresenta no estágio inicial um núcleo-projétil *a* num certo estado quântico α (energia, momento angular, paridade, etc.), incidindo sobre um núcleo-alvo *A* num certo estado quântico α' . Quando a colisão produz dois ou mais componentes finais, em que pelo menos um deles é diferente dos componentes originais, então temos uma reação nuclear: $A(a,b)B$ ²⁷. Para detecção de boro nos filmes de diamante, é possível utilizar a reação $B^{11}(p, \gamma)C^{12}$, ou seja, prótons incidindo sobre átomos de boro geram átomos de carbono com emissão de raios γ . A detecção destes raios γ serve para estimar a quantidade de átomos de boro presentes na estrutura do filme. Essa técnica foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica – IF/UFRGS.

5 TESTES EXECUTADOS

➤ 1º TESTE E 2º TESTE

O primeiro teste de inserção de boro foi feito com o substrato composto de zircônia parcialmente estabilizada com ítria e ácido bórico enquanto o segundo foi feito com zircônia e boro amorfo.

Infelizmente as amostras não resistiram à etapa de sinterização em alta temperatura quebrando-se, trincando-se, abaulando-se e empenando-se (Figura 9). Isto não tornou possível o processo de deposição e filmes de diamante CVD não foram depositados sobre essas amostras.

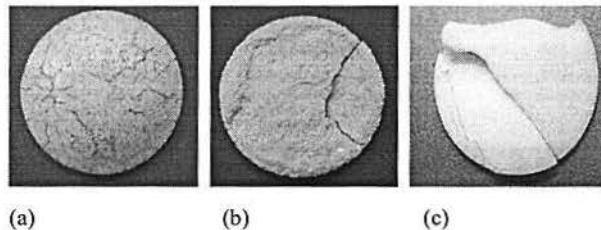


Figura 9: Resultado do aquecimento em forno das amostras de: (a) 30% ácido bórico/ zircônia em peso (b) 50% ácido bórico/ zircônia em peso (c) boro amorfo/zircônia.

➤ 3º TESTE

Este teste foi feito com a zircônia sinterizada sem boro. Depois de sinterizado, o substrato foi submetido a um polimento com pó de boro amorfo e, no reator, circundou-se a amostra, no porta-amostra de molibdênio, com pó de boro amorfo. Dessa maneira executou-se a deposição de diamante CVD neste substrato.

Para o procedimento de deposição foram utilizados como gases reagentes: metano, hidrogênio e oxigênio; o tempo de deposição foi de 4 horas.

➤ 4º TESTE

Para este teste foram feitos substratos compostos de grafite e boro amorfo, conforme dados da Tabela 6. Após a compactação, as amostras receberam um pré-tratamento com pasta diamantada JP-4 por 1 minuto cada uma.

Nestes substratos foram feitos testes com e sem a inserção de gás oxigênio durante a deposição, e para diferentes tempos de deposição: 7 horas, 4 horas e 2 horas e meia.

➤ 5º TESTE

Para esse teste utilizaram-se substratos de B_4C sinterizados e não – sinterizados, conforme Tabela 7.

Substrato	sinterização	Pré-tratamento	Tempo de deposição
A	Pré- sinterizado	-----	4 horas e 30 minutos
B	Pré- sinterizado	Polido com spray de diamante (0,25 μ m)	8 horas
C	Sinterizado	-----	30 minutos
D	Sinterizado	-----	1 hora
E	sinterizado	Polido com pasta diamantada JP-04 por 1 minuto	4 horas

Tabela 7: Substratos de carbeto de boro relacionados ao tipo de pré-tratamento sofridos e tempo de deposição.

6 RESULTADOS

Acerca dos testes 1 e 2, não houve deposição sobre os substratos ali investigados devido à fratura dos mesmos durante o processo de sinterização. A razão para o comportamento dos mesmos está relacionada à alta reatividade do ácido bórico com a atmosfera à alta temperatura, no primeiro teste, e, no segundo teste, à formação de ácido bórico a partir do boro amorfo durante a sinterização em altas temperaturas em atmosfera oxidante. A pressão das bolhas do gás oriundo do ácido bórico acaba rompendo catastróficamente a matriz de zircônia (Figura 9), impedindo a utilização deste substrato.

Entretanto, para o substrato de zircônia parcialmente estabilizada, sinterizada, polida e circundada por boro amorfo (teste 3), conseguimos a deposição de filme de diamante auto-sustentado. Sua análise foi feita somente por técnicas de resistividade, executadas pelo Laboratório de Resistividade do Instituto de Física da UFRGS com o objetivo de verificar o êxito na incorporação de boro pelo filme de diamante. O filme apresentou comportamento de semicondutor, porém com uma resistividade ainda bastante elevada, da ordem de 50 Ω .m numa temperatura de 160K.

Os filmes de diamante do teste 4, correspondente a substratos de grafite com boro amorfo, nuclearam e cresceram aderidos ao substrato, sendo que na amostra que continha 5% de boro amorfo em peso, houve produção de grãos de até 15 μ m. Resultados de difração de raios - x e espectroscopia Raman acusaram a presença de diamante e boro para todos os substratos deste teste.

- Difração de raios x

As figuras 10,11 e 12 apresentam os difratogramas para as amostras de grafite com boro e de carbeto de boro, onde é possível comprovar a deposição de diamante. A Figura 10 corresponde a uma amostra da grafite pura, para efeito de comparação.

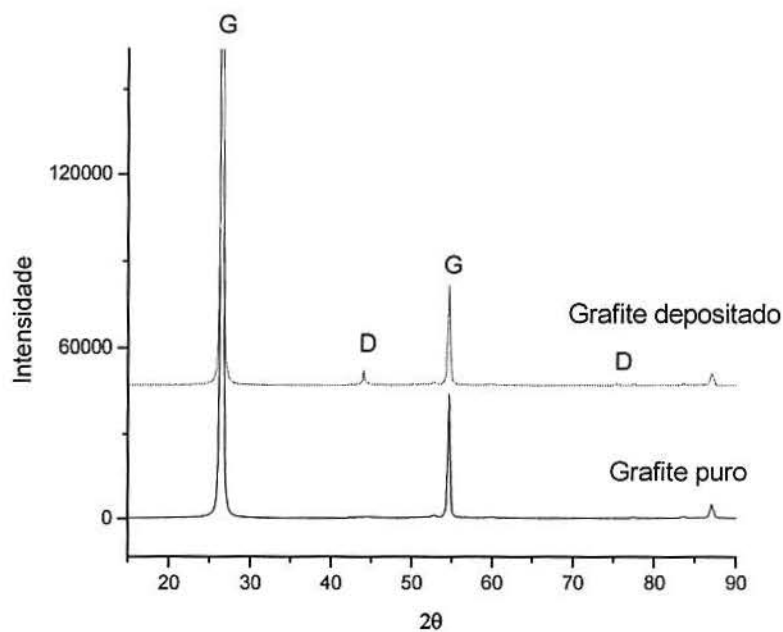
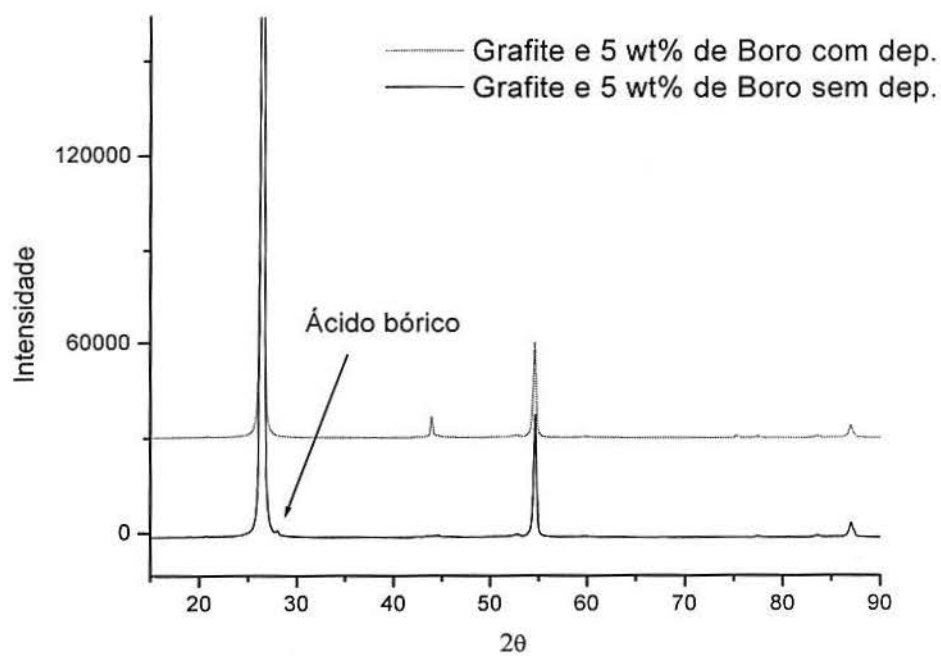


Figura 10: Difratoograma de grafite puro antes (em preto) e após a deposição do filme de diamante (em vermelho). G representa picos de grafite e D, de diamante.

(a)



(b)

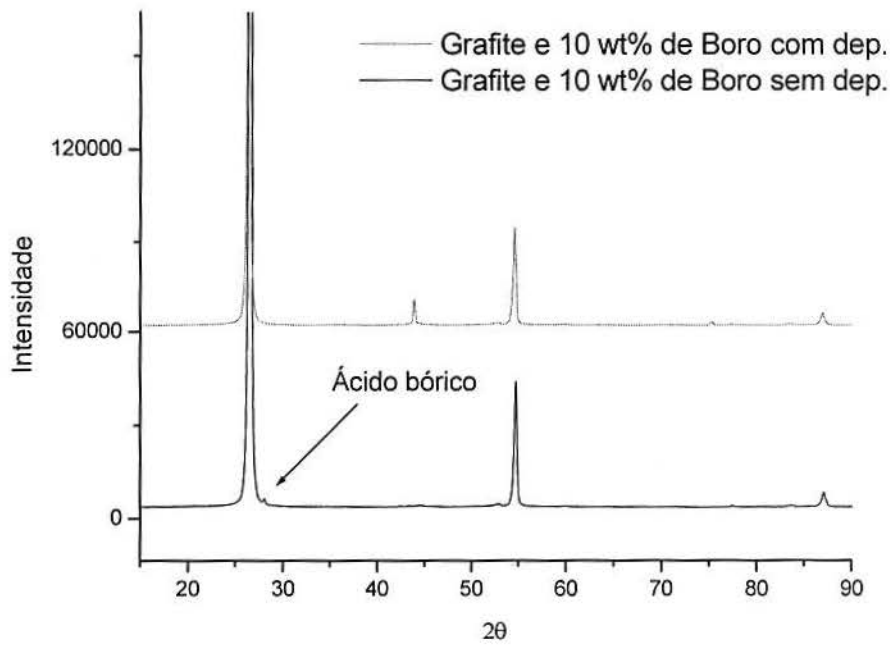
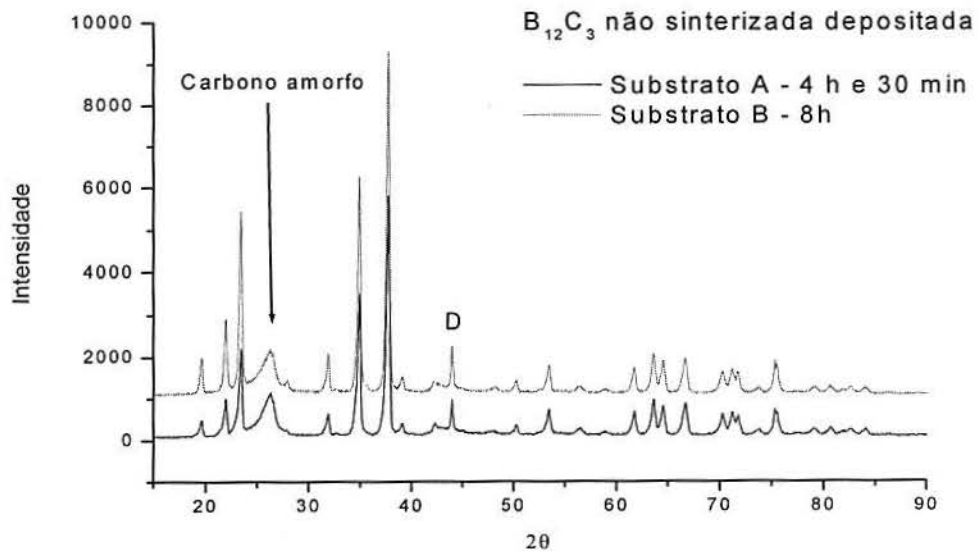


Figura 11: Difratogramas dos substratos de grafite com boro amorfo: (a) 5% boro amorfo/grafite em peso antes e depois da deposição (b) 10% boro amorfo/grafite em peso antes e depois da deposição.

(a)



(b)

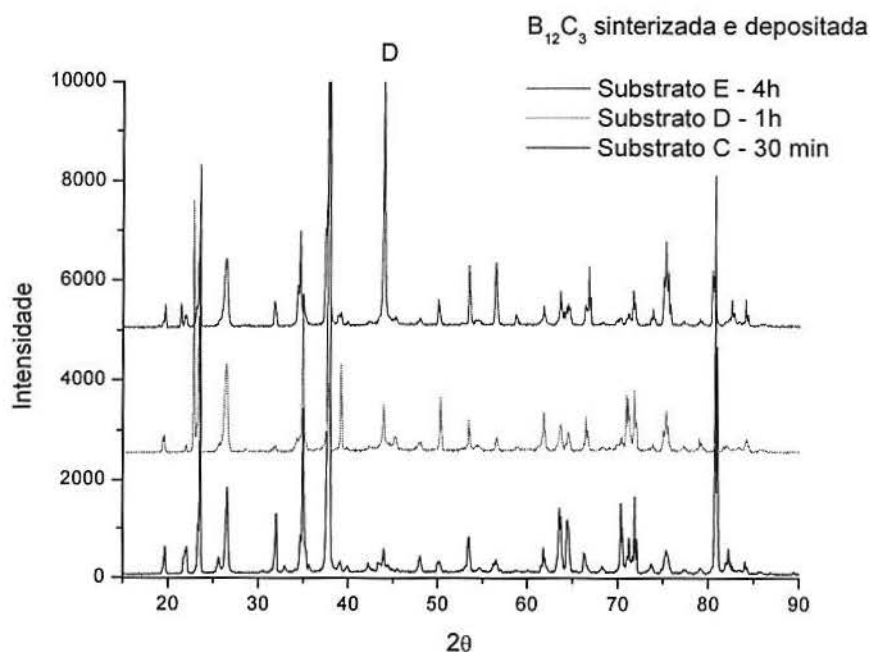


Figura 12: Difratogramas dos substratos de carbeto de boro ($B_{12}C_3$): (a) Amostras não sinterizadas ($B_{12}C_3 + 3,5\% C$) e depositadas por: 4 horas e 30 minutos (preto) e 8 horas (vermelho). (b) Amostras sinterizadas ($B_{12}C_3 +$ grafite) e depositadas por: 30 minutos (preta), 1 hora (vermelha) e 4 horas (azul). Os picos correspondem à fase $B_{12}C_3$.

Para as amostras de carbeto de boro, os diversos picos de difração, além dos picos referentes ao diamante, corresponde à estrutura de $B_{12}C_3$. Na amostra não sinterizada é possível verificar a presença de uma banda larga referente ao carbono amorfo introduzido na pré-sinterização. Após sinterizado, o substrato apresenta um pico correspondente à grafite devido ao excesso de carbono presente no substrato. Em ambos os casos, entretanto, foi possível depositar filmes de diamante, que ficaram aderidos ao substrato. A Figura 12 indica que a fração de diamante é proporcional ao tempo de deposição.

- Espectroscopia Raman

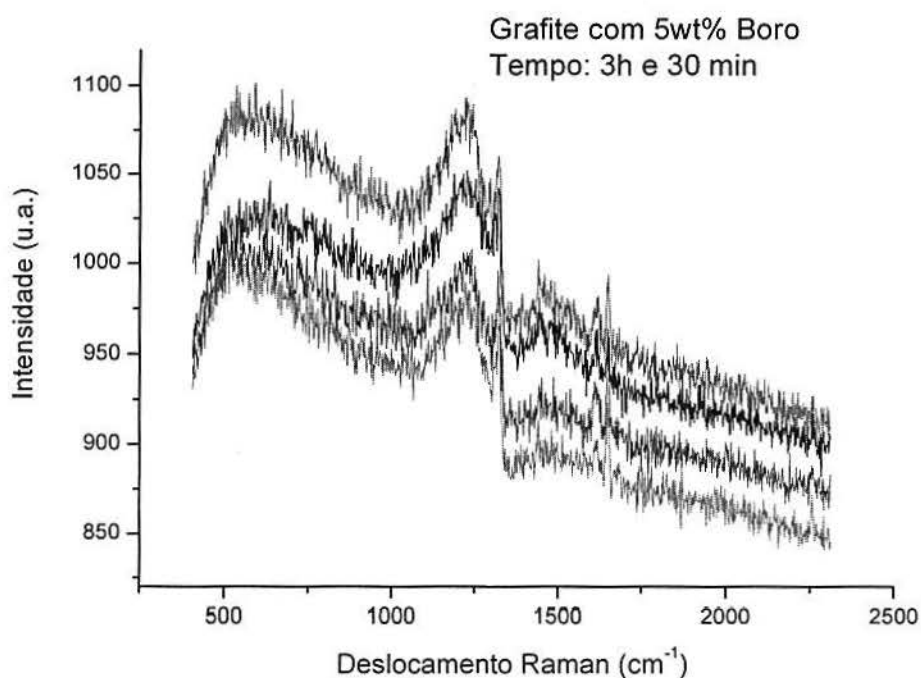
Durante a realização das medidas percebemos que a incorporação de boro nos filmes de diamante favorecia a formação de ácido bórico na superfície dos mesmos a partir da interação do boro com a atmosfera. Este ácido, por sua vez, pode ser removido através de um banho com metanol.

Os espectros medidos para os filmes depositados em substratos de grafite com boro e preservados da interação com a atmosfera são apresentados nas Figuras 13 e 14. Comparando com os espectros encontrados na literatura, correspondentes à alta concentração de boro (figura 8), constatamos que, para o substrato de grafite com 5% de boro, o filme de diamante depositado durante 3h30min com metano, hidrogênio e oxigênio, tem uma elevada concentração de boro incorporada. Para um tempo maior de deposição, a intensidade do pico Raman relacionado ao diamante aumenta. O espectro correspondente à amostra com 10% de boro não indica uma maior incorporação de boro. Provavelmente isso se deve a um efeito de saturação na incorporação de boro.

Observando o espectro dos filmes depositados decorrentes do teste 5, para as amostras de carbeto de boro pré-sinterizadas, (Figura 15) percebe-se que há bandas D e G associadas a

grafite desordenado, juntamente com o pico do diamante, principalmente para a deposição de 8 h de duração. Provavelmente a presença do carbono amorfo nestes substratos interferiu no processo de nucleação do diamante, favorecendo a fase grafitica. Já o espectro Raman do filme depositado durante 30 min ou 1 h no substrato sinterizado (Figura 16) apresenta o perfil atribuído a uma elevada concentração de boro no filme de diamante.

(a)



(b)

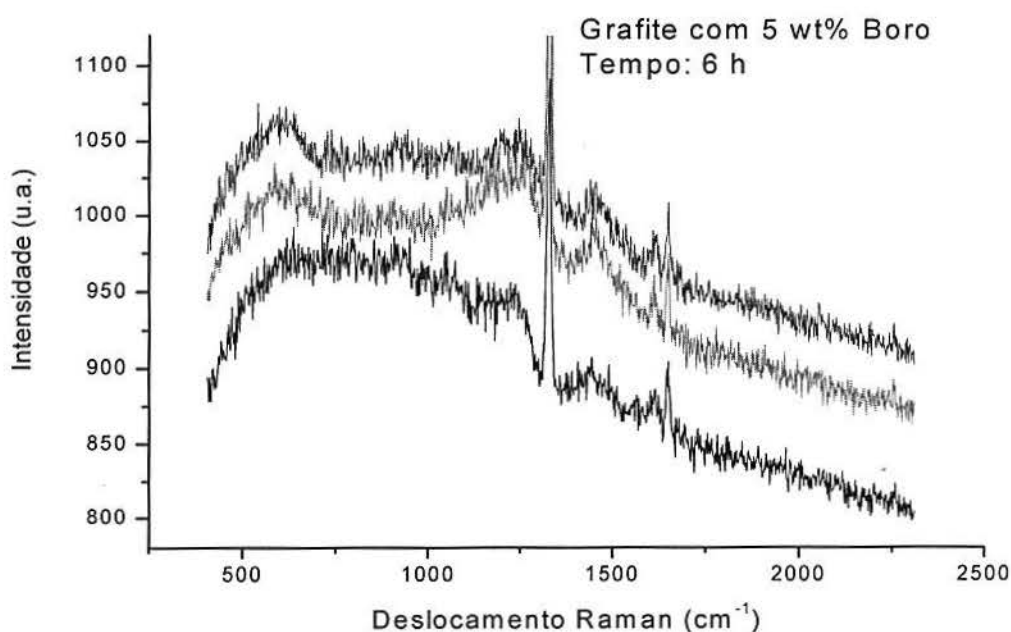


Figura 13: Espectros Raman da amostra de grafite com 5% de Boro em peso depositada por (a) 3 horas e 30 minutos sob atmosfera de hidrogênio, metano e oxigênio, e (b) 6 horas sob atmosfera de hidrogênio e metano.

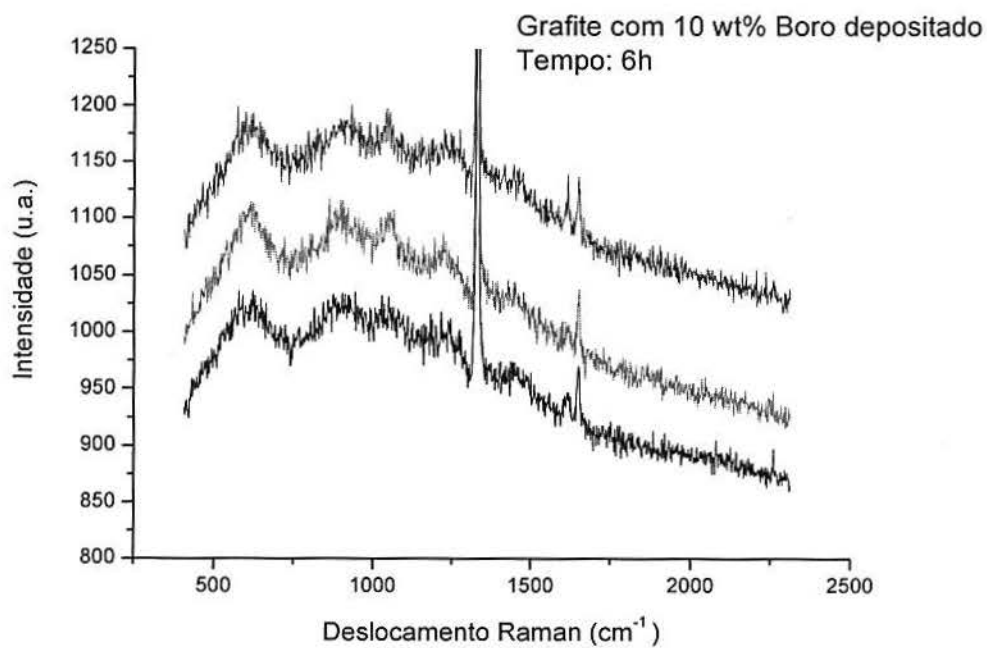
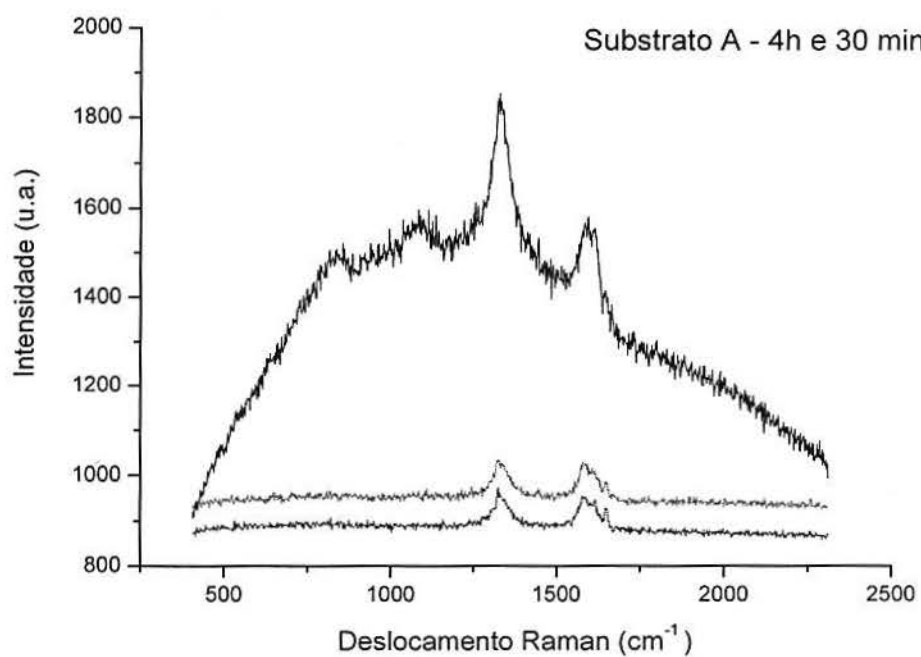


Figura 14: Espectros Raman da amostra de grafite com 10% de Boro em peso depositada por 6 horas sob atmosfera de hidrogênio e metano.

(a)



(b)

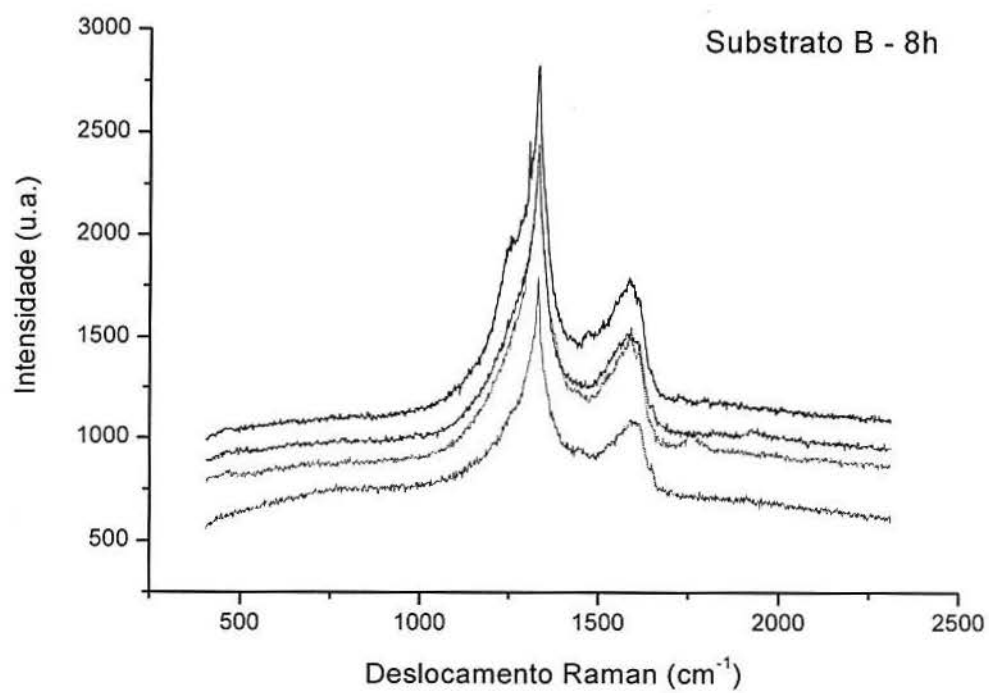
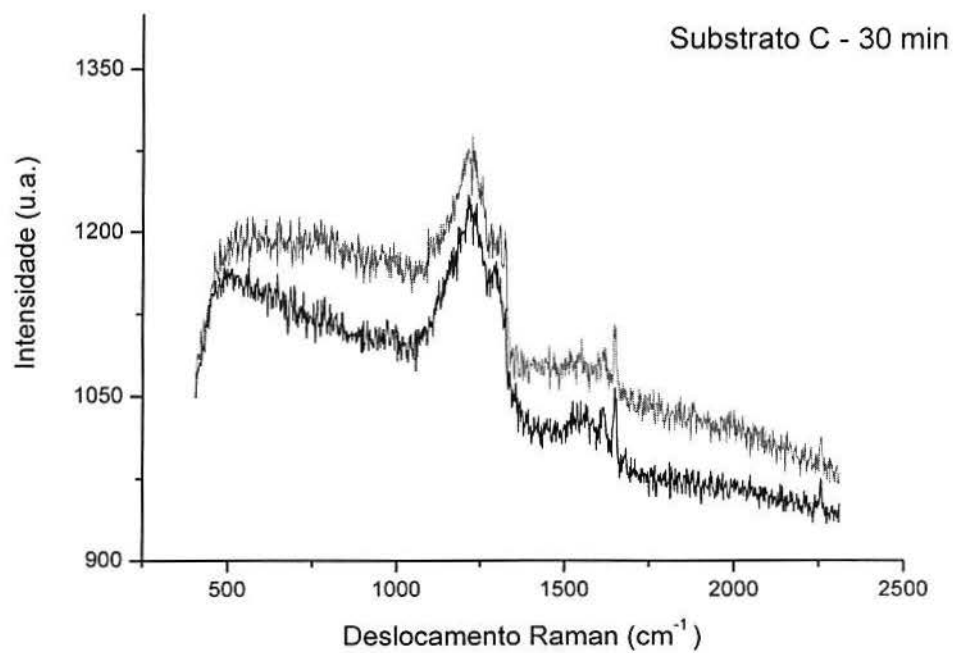


Figura 15: Espectros Raman da amostra de carbeto de boro (B_{12}C_3) não sinterizada e depositada por (a) 4 horas e 30 minutos, e (b) 8 horas (substrato B).

(a)



(b)

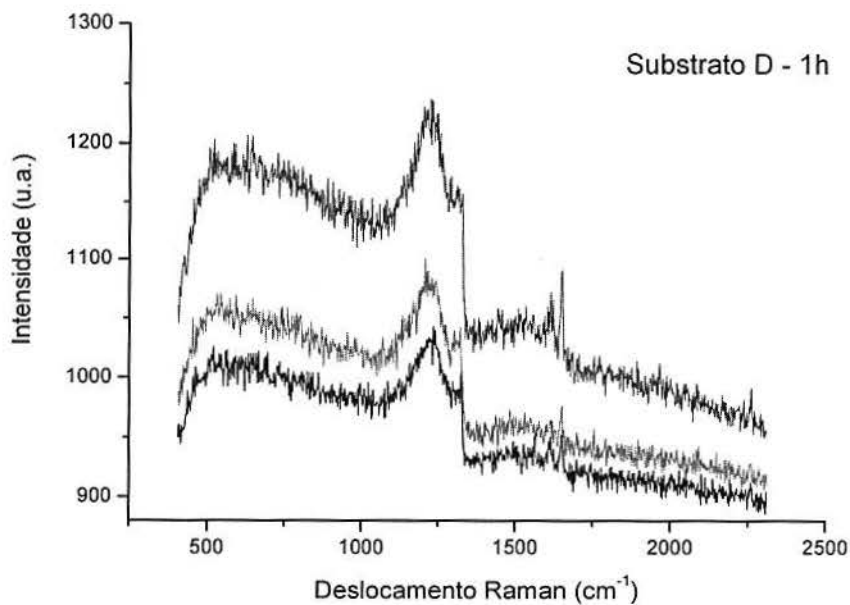


Figura 16: Espectros Raman da amostra de carbeto de boro ($B_{12}C_3$) sinterizada e depositada por (a) 30 minutos (substrato C), e (b) 1h (substrato D).

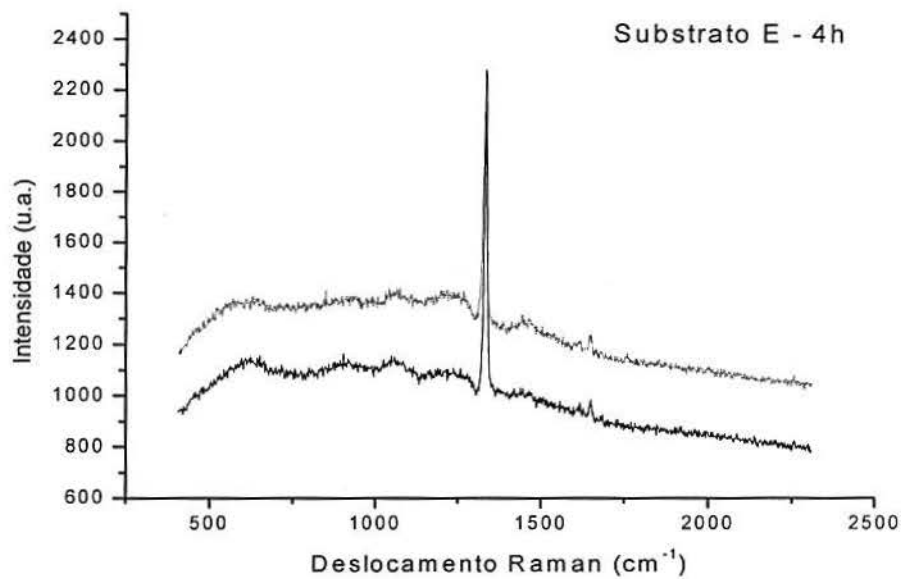


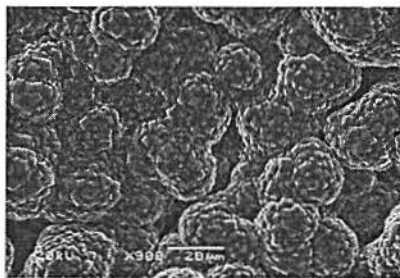
Figura 17: Espectro Raman da amostra de carbeto de boro sinterizada e depositada por 4 horas (substrato E).

A Figura 17 mostra o espectro para as amostras de carbeto de boro sinterizadas, com deposição durante 4 h no qual a intensidade do pico referente ao diamante aumenta apreciavelmente.

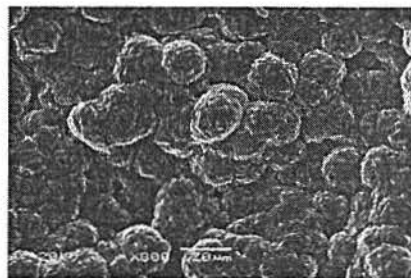
- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura:

A Figura 18 apresenta uma comparação entre a morfologia dos grãos de diamante depositados sobre substrato de grafite puro, grafite com 5% de boro e grafite com 10% de boro. Em todos os casos, são mostradas imagens para a região central e das bordas do filme, onde o acoplamento com o plasma é mais intenso e, portanto, a temperatura é mais elevada. É possível observar as diferenças na morfologia e na densidade de nucleação de cada caso.

(a)

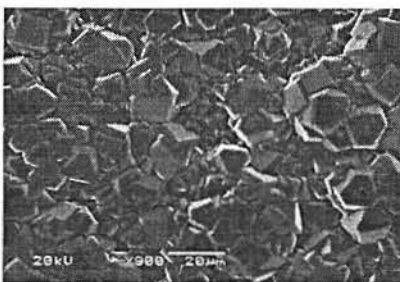


Borda 20 μm

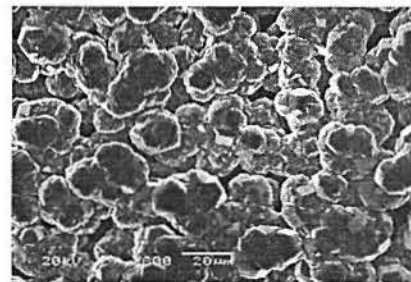


Centro 10 μm

(b)

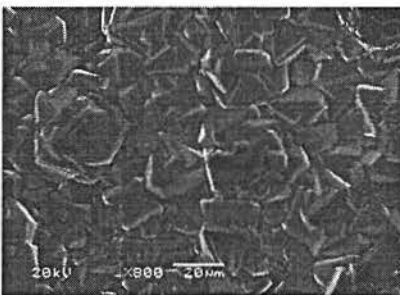


Borda 20 μm

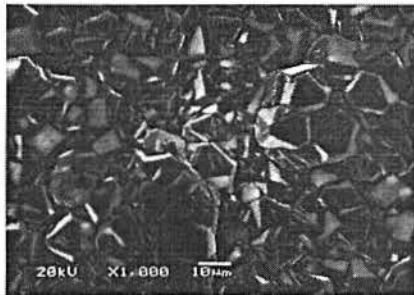


Centro 20 μm

(c)



Borda 20 μm



Centro 10 μm

Figura 18: (a) Imagens de MEV da borda e do centro da amostra de grafite puro num tempo de deposição de 7 horas. (b) MEV da borda e do centro do substrato composto de 5% boro amorfo/grafite num tempo de deposição de 7 horas. (c) MEV da borda e do centro do substrato composto de 10% boro amorfo/grafite num tempo de deposição de 7 horas.

As Figuras 19 e 20 mostram imagens para os filmes depositados nos substratos de carbeto de boro pré-sinterizado e sinterizado, respectivamente, com diferentes ampliações. Neste caso é possível identificar a melhor cristalinidade dos grãos depositados no substrato sinterizado em comparação ao pré-sinterizado, o que está em acordo com os resultados de espectroscopia Raman.

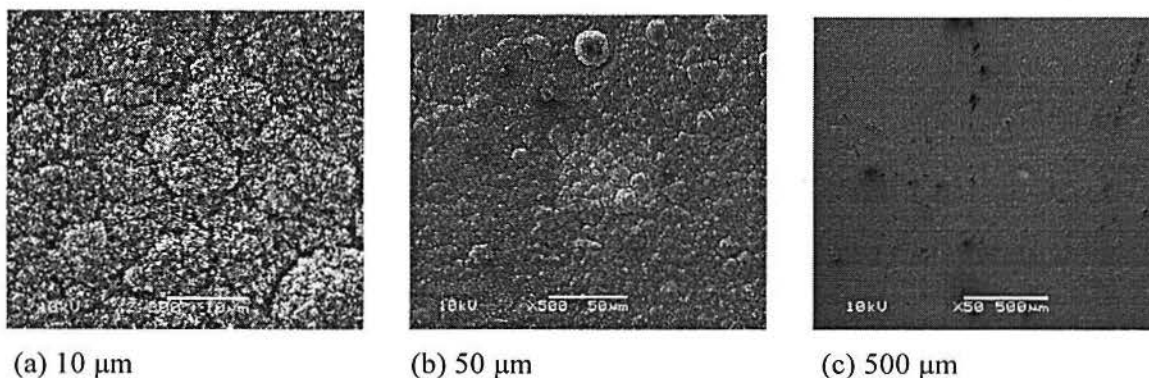
(a) 10 μm (b) 50 μm (c) 500 μm

Figura 19: Amostra de carbeto de boro (B_{12}C_3) não sinterizada e depositada por 8 horas (substrato B).

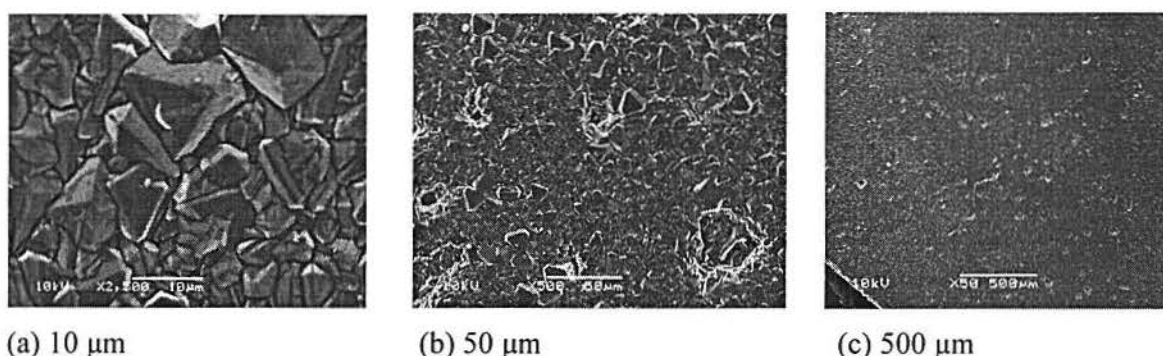
(a) 10 μm (b) 50 μm (c) 500 μm

Figura 20: Amostra de carbeto de boro (B_{12}C_3) sinterizada e depositada por 30 minutos (substrato C).

- Reação Nuclear:

Os resultados obtidos por reação nuclear (RNA), indicam que a maior concentração de boro nos filmes foi obtida para substratos de grafite com 5% de boro depositado por 3 horas e 30 minutos e de carbeto de boro (B_{12}C_3) sinterizado, corroborando os resultados de espectroscopia Raman.

A reação escolhida para essa análise foi $\text{B}^{11}(\text{p}, \gamma)\text{C}^{12}$, ou seja, um alvo de boro sendo bombardeado por prótons e originando carbono e partículas gama. A energia da partícula incidente para essa reação ocorrer foi 163 keV. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 21.

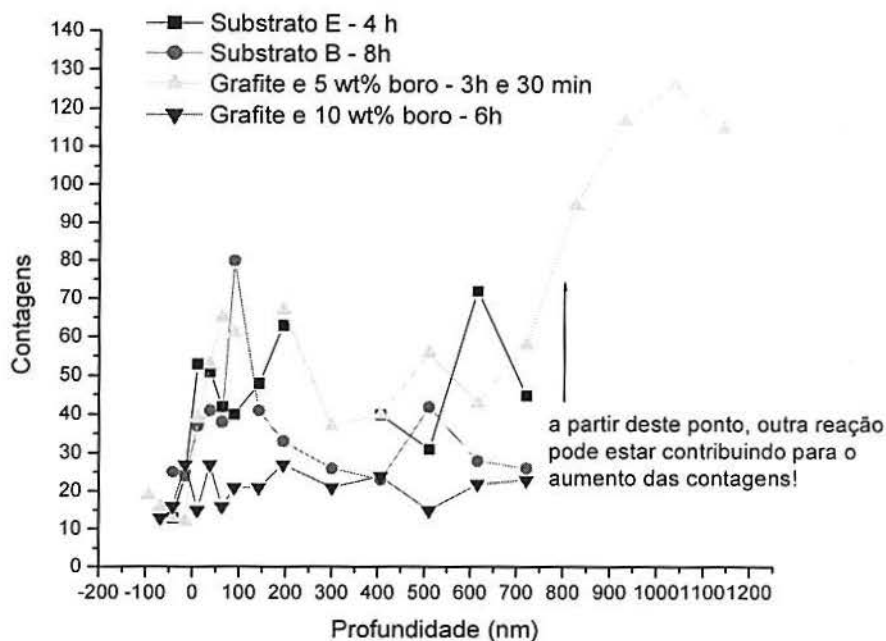
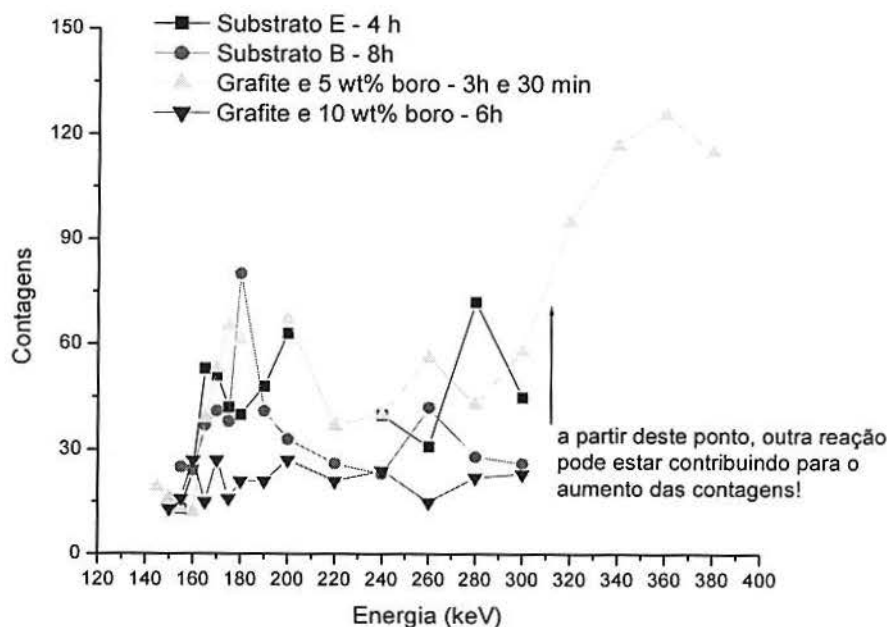


Figura 21: Espectros obtidos por meio de reação nuclear para as amostras mais representativas e que relaciona as contagens de partículas detectadas na reação às energias das mesmas e profundidade.

É importante ressaltar que as medidas de reação nuclear foram realizadas na superfície do filme que não estava em contato com o substrato. A profundidade típica de análise, conforme mostram os gráficos acima, é da ordem de $1\ \mu\text{m}$. Nada se pode afirmar sobre a distribuição dos átomos de boro ao longo da espessura do filme (na faixa de 5 a $10\ \mu\text{m}$). Entretanto, é razoável supor que, devido à alta temperatura do substrato durante o processo CVD, a distribuição de boro deve ser homogênea ao longo da espessura. Os

resultados de reação nuclear permitem afirmar que há átomos de boro na superfície do filme oposta à interface com o substrato.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, procuramos incorporar boro a filmes de diamante depositados por CVD utilizando o substrato como fonte de boro, com o objetivo de encontrar uma tecnologia alternativa ao uso da fonte gasosa de boro. A principal motivação para este trabalho é a recente descoberta que altas concentrações de boro na estrutura do diamante o transformam de isolante em supercondutor.

Substratos diferentes contendo boro foram testados na busca de uma fonte ideal. Os resultados apresentados pelo substrato composto de zircônia parcialmente estabilizada e ácido bórico não foram satisfatórios devido a não resistência dessas amostras à sinterização. Já o substrato de zircônia polida e circundada por boro amorfo apresentou um filme de diamante com resistividade bastante elevada até mesmo para semicondutores, apesar de ter apresentado boro incorporado na estrutura, em baixas concentrações. O interesse na investigação da zircônia como substrato residia no fato da mesma possuir a vantagem de não apresentar aderência pelo filme ao substrato.

Já os substratos de grafite/boro amorfo e carbetos de boro mostraram-se interessantes para o fim desejado. Seria conveniente desenvolver estudos adicionais para tentar o crescimento de filmes de diamante dopados com boro que passem à qualidade de supercondutores. A caracterização das propriedades elétricas destes filmes está em andamento. Considerando os resultados obtidos por espectroscopia Raman, é bastante provável que os filmes produzidos nestes substratos apresentem caráter supercondutor.

REFERÊNCIAS

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. Pleskov, Y. V.; Sakharova, A. Y.; Krotova, M. D.; Bouilov, L. L.; Spitsyn, B. V.; **J. Electroanal. Chem.** 1987, 228, 19.
3. Mort, J.; Kuhman, D.; Machonkin, M.; Morgan, M.; Jansen, F.; Okumura, K.; LeGrice, Y. M.; Nemanich, R. J.; **Appl. Phys. Lett.** 1989, 55, 1121.
4. Swain, G. M.; Ramesham, R.; **Anal. Chem.** 1993, 65, 345.
5. Ramesham, R.; Askew, R. F.; Rose, M. F.; Loo, B. H.; **J. Electrochem. Soc.** 1993, 140, 3018.
6. Swain, G.M.; **Adv. Mater.** 1994, 6, 388.
7. Reuben, C.; Galun, E.; Cohen, H.; Tenne, R.; Kalish, R.; Muraki, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Butler, J. M.; Lévy-Clément, C.; **J. Electroanal. Chem.** 1995, 396, 233.
8. Zhu, J. Z.; Yang, S. Z.; Zhu, P. L.; Zhang, X. K.; Zhang, G. X.; Xu, C. F.; Fan, H. Z.; **Fresenius J. Anal. Chem.** 1995, 352, 389.
9. Poferl, D. J.; Gardner, N. C.; Angus, J. C.; **J. Appl. Phys.** 1973, 44, 1428.
10. Fujimori, N.; Imai, T.; Doi, A.; **Vacuum.** 1986, 36, 99.
11. E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov, **Nature.** 428, 2004, 542.
12. Y. Takano, M. Nagao, K. Kobayashi, H. Umezawa, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, H. Kawarada; **Cond-mat.** 0406053
13. Barros, R. C. M.; Ribeiro, M. C.; Na-Sumodjo, P.T.; Julião, M.S.S.; Serrano, S.H.P.; **Quim. Nova.** 2005, 317-325.
14. Ager, J. W., III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M.A. Plano, M.I., Landstrass, **Appl. Phys. Lett.** 66, 1995, 616
15. G. Abstreiter, M. Cardona, A. Pinczuk, in: M. Cardona, G. Gurtheradt (Eds.), **Light Scattering in Solids IV**, vol. 54, 1984, Landstrass, **Appl. Phys. Lett.** 66, 1995, 616. p. 5.
16. F. Cerdeira, T.A. Fjeldly, M. Cardona, **Phys. Rev. B** 8. 1973. 4734.

17. G. Buckley, T.D. Moustakas, L. Ye, J. Varon, **J. Appl. Phys.** **66**. 1989. 3595.
18. P. Bou, L. Vandebulcke, **J. Electrochem. Soc.** **138**. 1991. 2991.
19. P. Gonon, E. Gheeraert, A. Deneuveille, F. Fontaine, L. Abello, G. Lucazeau, **J. Appl. Phys.** **78**. 1995. 7059.
20. Ushiwaza, K. Watanabe, K.; Ando, T.; Sakaguchi, I.; Nishitani-Gamo, M.; Sato, Y.; Kanda, H. **Diamond Related Materials**. 1998. 1719-1722.
21. Roy, M.; Dua, A. K.; Nuwad, J.; Girija, K. G.; Tyagi, A. K.; Kulshreshtha S. K.; **J. Appl. Phys.** **100**, 2006, 24506
22. May, P.W.; Rosser K.N.; Fox N.A. ; Younes C.M.; Beardmore G. **Diamond Related Materials**, 1997, 450-455
23. Silva, L. L. G.; Corat, E. J.; Barros, R. C. M.; Trava-Airoldi, V. J.; Leite, N. F.; Iha, K. 1999.
24. Lucchese, M. M.; **Estudo Exploratório Da Deposição De Filmes De Diamante Em Alguns Substratos Cerâmicos**. Porto Alegre, 2002. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
25. Saffioti, W.; **Fundamentos De Química: Química geral, inorgânica e fisicoquímica**. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1968.
26. Kittel, C.; **Introduction To Solid State Physics**. New York : John Wiley & Sons., 1996.
27. Chung, K.C.; **Introdução à Física Nuclear**. Rio de Janeiro: ed. UERJ., 2001.
28. Zhang, R.J.; Lee, S.T.; Lam, Y.W. *Diamond Related Materials*, v.5, p. 1288-1294, 1996.
29. Colineau, E.; Gheeraert, E.; Deneuveille, A. *Diamond Related Materials*, v.6, p. 778-782, 1997.
30. Silva, L.L.G.; Corat, E.J.; Barros, R.C.M.; Trava – Airoldi, V.J.; Leite, N.F.; Iha, K. *Materials Research*, v.2, n.2, Apr 1999.
31. Davidson, J. L.; Spear, K. E.; Dismukes, J. P.; **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. ed. John Wiley & Sons., 1994, p. 356.
32. Brett, C. M. A.; Brett, A. M. O.; **Electrochemistry: principles, methods and applications**; Oxford University Press: Oxford, 1993, p. 131.