

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**



**INCORPORAÇÃO DE BORO EM DIAMANTE CVD ATRAVÉS
DE DIFERENTES SUBSTRATOS**

Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, Dezembro de 2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**INCORPORAÇÃO DE BORO EM DIAMANTE CVD ATRAVÉS
DE DIFERENTES SUBSTRATOS***

Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão

Dissertação realizada sob a orientação da Prof^a. Dra. Naira Maria Balzaretto, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2009

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento às entidades e pessoas abaixo relacionadas, sem as quais não seria possível a concretização deste trabalho.

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

Ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) que viabilizou a execução deste trabalho.

Ao Laboratório de Resistividade, ao Laboratório de Conformação Nanométrica, ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) pela contribuição direta oferecida.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) por viabilizar efetivamente este trabalho.

À Professora Doutora Naira Maria Balzaretto não só pela competente orientação e acompanhamento no desenvolvimento deste trabalho, mas também pela construção da minha veia científica a qual foi despertada e lapidada com sua ajuda durante seis anos de convivência diária. Também a agradeço pela paciência, carinho, dedicação e preocupação em continuar sempre me incentivando a querer entender sempre mais da natureza na qual estamos inseridos. O meu muito obrigado por ser a minha grande referência científica.

À Professora Doutora Márcia Maria Lucchese que juntamente com a Professora Naira iniciou-me no universo científico, ensinando-me cada detalhe importante durante a execução de um trabalho experimental. Agradeço também sua participação na execução deste estudo, o qual foi iniciado com muito afinco, há alguns anos atrás, por nós.

Ao Professor Doutor Altair Sória Pereira que também compartilhou desses seis anos de convivência diária participando ativamente deste trabalho e emitindo valiosas contribuições para o mesmo, sempre procurando incentivar e somar para o meu desenvolvimento profissional.

Ao Professor Doutor Paulo Pureur os meus agradecimentos por ter me iniciado neste projeto bem como pela sua grande disponibilidade sempre que solicitado. A sua contribuição foi imensurável.

Ao Doutor Shay Reboh pelas preciosas informações e subsídios compartilhados e por me apresentar ao fascinante mundo que o microscópio eletrônico de transmissão pode nos revelar.

Aos colegas do LAPMA pela colaboração científica prestada além da amizade confiada. Em especial ao técnico Otelo J. Machado pela enorme dedicação, atenção e carinho a mim dispensados.

Aos meus colegas da pós-graduação pelo incentivo e troca de experiências.

Aos meus amigos de longa e recente data e ao meu noivo Jesum pelo grande auxílio prestado, estímulo e paciência.

À minha família, em especial meus pais e irmã, pelo constante estímulo, apoio, confiança, paciência e compreensão pela minha grande ausência neste período.

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

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 O DIAMANTE	13
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE DIAMANTE CVD	16
2.3 O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD	16
2.3.1 Nucleação	18
2.3.2 Considerações Acerca Da Interface Substrato – Filme.....	18
2.3.3 Crescimento.....	21
2.4 DOPAGEM DO FILME DE DIAMANTE CVD COM BORO	22
2.4.1 Dopagem <i>In Situ</i>	23
2.4.2. Dopagem <i>Ex Situ</i>	27
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1 O EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR.....	29
3.2 OS SUBSTRATOS	32
3.2.1 Substratos de Zircônia Parcialmente Estabilizada.....	33
3.2.2 Substratos de Grafite e Substratos Compostos de Grafite e Boro.....	35
3.2.3 Substratos de Boro Amorfo	36
3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS PARA A DEPOSIÇÃO	36
4 TÉCNICAS ANALÍTICAS	39
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	39
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	41
4.3 MICROSCOPIA ÓTICA.....	44
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	44
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	45
4.6 MICROSCOPIA POR FEIXE DE ÍONS FOCALIZADOS (MFIB).....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 SUBSTRATOS DE ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA COM ÍTRIA	49
5.2 SUBSTRATOS DE GRAFITE E SUBSTRATOS COMPOSTOS DE GRAFITE/BORO.....	63
5.3 SUBSTRATOS DE BORO AMORFO	86
6 CONCLUSÕES.....	91

ANEXOS	93
ANEXO A	93
ANEXO B	96
ANEXO C	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
APAT	Altas Pressões e Altas Temperaturas
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DBFIB	<i>Dual Beam Focused Ion Beam</i>
DRX	Difração de Raios x
EDS	<i>Energy dispersive x ray</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
h-BN	Nitreto deBoro Hexagonal
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LAPMA	Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados
LMIS	<i>Liquid Metals Source</i>
LE	Lupa Estereoscópica
Me	Metais
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFIB	Microscopia por Feixe de Íons Focalizados
MO	Microscopia óptica
MWCVD	<i>Microwave chemical vapor deposition</i>
NRA	Reação nuclear não ressonante
PVA	Álcool polivinílico
SBFIB	<i>Single Beam Focused Ion Beam</i>
SIMS	<i>Secondary Ions Mass Spectroscopy</i>
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
ZrO ₂ PE	Zircônia Parcialmente Estabilizada

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a inserção de boro em filmes de diamante crescidos via deposição química a vapor (CVD) e propõe-se a conceber uma rota alternativa de incorporação de boro por fonte sólida, em alta concentração, a partir do substrato de deposição.

Num primeiro grupo de experimentos estudou-se o comportamento dos filmes depositados em zircônia parcialmente estabilizada, traçando procedimentos específicos de pré-tratamento dos substratos. Num segundo grupo de experimentos objetivou-se estudar a incorporação de boro em filmes crescidos em substratos de grafite e substratos compostos de grafite/boro amorfo e grafite/boro cristalino. Num terceiro grupo de experimentos foi testada a deposição dos filmes em substratos de boro amorfo.

Foram utilizadas diferentes técnicas de análise, sendo que aqueles filmes crescidos sobre zircônia, além de auto-sustentados, apresentaram boa cristalinidade e alta incorporação de boro. Ainda pôde ser observado nesses filmes: texturização, defeitos cristalinos e segregação de ordem nanométrica. Os filmes oriundos do segundo grupo de análise cresceram fortemente aderidos e nos permitiram caracterizar a região de interface filme-substrato a partir de um ataque químico realizado nos mesmos. Foi identificada uma concentração ótima de boro a ser misturada à grafite no substrato para obter filmes altamente dopados. É indiferente utilizar boro amorfo ou cristalino no processo, como apontado pelos resultados. Para o grupo de substratos de boro amorfo, nas condições estudadas, não foi possível a nucleação de diamante.

ABSTRACT

This work presents a study about boron doping of diamond films grown by chemical vapor deposition (CVD) and proposes an alternative route of boron incorporation by solid source, in high concentration, from the substrate of deposition.

In the first group of experiments the behavior of the films deposited in partially stabilized zirconia was studied, tracing specific procedures of pre-treatment of substrate. In the second group of experiments it was studied the boron incorporation in films grown in substrates of graphite and substrates of graphite/amorphous boron and graphite/crystalline boron. In the third group of experiments the deposition of the films in amorphous boron substrates was investigated.

Different techniques of analysis were used, being that those films that had been grown on zirconia, beyond self-supporting, showed good crystallinity and high incorporation of boron. It could be observed in those films: texturization, crystalline defects and segregation of nanometric order. The films deriving from the second group of analysis had grown strongly adhered to substrate and made possible the characterization of region between substrate-film from a chemical treatment realized on them. It was identified a saturation limit of the concentration of boron to be mixed to graphite in the substrate to get highly doped films. It is indifferent to use amorphous or crystalline boron during the process, like showed by the results. To the group of amorphous boron substrates, in the studied conditions, it was not possible to nucleate diamond.

1 INTRODUÇÃO

Desde tempos remotos estendendo-se aos dias atuais o diamante sempre despertou interesse. Inicialmente sua aplicação era restrita à exploração da beleza da gema natural, limitando-se a artefatos preciosos. Com a evolução dos tempos, as propriedades dos materiais foram sendo estudadas e descobriu-se ser o diamante um material ímpar por reunir diferentes propriedades físicas e químicas relevantes ao ponto de vista tecnológico. Desta forma, o interesse dos pesquisadores na síntese de diamante só veio aumentando, pois pode ser aplicado em diversos setores industriais: i) mecânico, devido à sua alta dureza, condutividade térmica, baixo coeficiente de atrito e reduzida taxa de desgaste; ii) eletrônico, opto - eletrônico, ótico e espacial, devido à sua alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alto ponto de fusão, alta resistência elétrica e transparência do visível ao ultravioleta; iii) médico, devido ao baixo coeficiente de fricção e ao fato de ser quimicamente inerte nas condições normais de pressão e temperatura; iv) eletroquímico, devido ao seu caráter semicondutor, podendo até mesmo se tornar um supercondutor ^[1] quando dopado, alta resistência química e ampla janela de potencial de trabalho ^[2-11].

Estudos relacionados à formação do diamante natural culminaram em dois métodos para a síntese de diamante: utilização de alta pressão e alta temperatura (APAT) e deposição química a vapor (CVD – do inglês *chemical vapor deposition*). A primeira síntese de diamante a baixas pressões ocorreu em 1952 e é creditada a William Eversole, da *Union Carbide* ^[3]. Em 1955, o método APAT foi desenvolvido pela *General Electric*. Neste processo, grafite é transformado em diamante na presença de um catalisador ^[3]. Devido à elevada barreira cinética da transformação grafite \longleftrightarrow diamante, a fase diamante é retida metaestavelmente nas condições de pressão e temperatura ambientes. Paralelamente ao desenvolvimento da técnica APAT, o método CVD foi sendo desenvolvido e aprimorado, viabilizando o crescimento de filmes para recobrimentos ou auto-sustentados. Inicialmente os processos de deposição se restringiam ao crescimento unicamente de grãos, sobre grãos pré-existentes de diamante ou a partir de outro material à base de carbono ^[3]. Com o aprimoramento das técnicas de crescimento, a produção de filmes de diamante de alta qualidade sobre os mais variados substratos difundiu-se ^[3-6].

O processo CVD, no qual se trabalha em condições fora do equilíbrio termodinâmico, ou seja, em temperaturas da ordem de 1270K e pressões muito baixas da

ordem de 1000 a 10000Pa consiste, fundamentalmente, na deposição química de um gás carbonáceo diluído em hidrogênio sobre um substrato. Esta mistura gasosa é ativada para produzir, principalmente, hidrogênio atômico e radicais carbonáceos a partir dos quais, condensam grãos de diamante, num substrato que se encontra sob um gradiente térmico em relação à mistura gasosa (vapor). A ativação dos gases pode ser efetuada por um processo auxiliado por filamento quente; processo auxiliado por plasma via microondas, radiofrequência ou descarga de corrente contínua ou processos de tocha (tocha de plasma e tocha de oxi-acetileno).

O substrato é peça substancial, pois sobre ele ocorrerá a nucleação e o crescimento do diamante. Silício é o substrato convencional no qual é possível obter altas taxas de nucleação e crescimento em determinadas condições de deposição e pré-tratamentos adequados. Outros materiais têm sido estudados como alternativas ao silício no processo de deposição, pois para aplicações específicas o substrato influencia diretamente no produto final. Porém, é preciso cautela na escolha do material a ser utilizado, pois ele será submetido a condições severas de operação como: baixas pressões, elevadas temperaturas (~ 800 – 1000°C) e atmosfera extremamente reativa. Além de suportar condições extremas, este material deve assistir a nucleação e crescimento dos filmes.

Incorporar dopantes em 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 ciência ^[12-18]. Tal dopagem pode ser executada por implantação iônica, difusão térmica após o crescimento do filme e dissolução de um dopante num solvente durante o crescimento do filme. Devido ao seu reduzido tamanho, boro consegue ser incorporado facilmente à densa rede cristalina do diamante e origina um material semicondutor do tipo - p em concentrações $[B] \approx 10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, atuando como impureza aceitadora ^[19] com energia de ativação $\epsilon_B = 0,37\text{eV}$. Quando incorporado em altas concentrações ($[B] > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) o sistema apresenta transição isolante – metal ^[20]. Em meados do ano de 2004 foi descoberta a supercondutividade em filmes de diamante dopados com altas concentrações de boro ($\sim 10^{21} \text{ át/cm}^3$) pelo método APAT e pelo método CVD assistido por plasma de microondas ^[1,21-23].

Nesse contexto, o presente trabalho consiste num estudo sistemático acerca da incorporação de boro em filmes policristalinos de diamante CVD, cuja fonte de dopante utilizada no processo se encontra na fase sólida alocada no próprio substrato de deposição. É necessário destacar que existe na literatura referências à utilização de fonte sólida de boro para dopagem de filmes de diamante, porém o procedimento de dopar o filme via substrato é

inovador. Portanto, escolhemos substratos que se adequassem à técnica utilizada e ao objetivo requerido e investigamos a resposta obtida na utilização deles, bem como o comportamento apresentado pelos filmes. Dentre os resultados obtidos, podemos afirmar que obtivemos uma rota alternativa de incorporação de boro em filmes de diamante CVD.

A organização deste trabalho será feita da seguinte forma: no segundo capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre diamante, síntese de diamante CVD, técnica de deposição química a vapor, nucleação, crescimento e dopagem do filme de diamante. O capítulo 3 apresenta a descrição do equipamento CVD utilizado na deposição dos filmes, o detalhamento dos substratos utilizados na investigação, a preparação dos mesmos e a manipulação de todo o procedimento experimental. No capítulo 4 as técnicas empregadas na caracterização das amostras são descritas sucintamente. O quinto capítulo será dividido em três subcapítulos, os quais apresentarão isoladamente os resultados obtidos nos diferentes substratos estudados. No sexto capítulo são apresentadas as conclusões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O DIAMANTE

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: sp^1 , sp^2 e sp^3 , conforme mostrado na Figura 2.1.

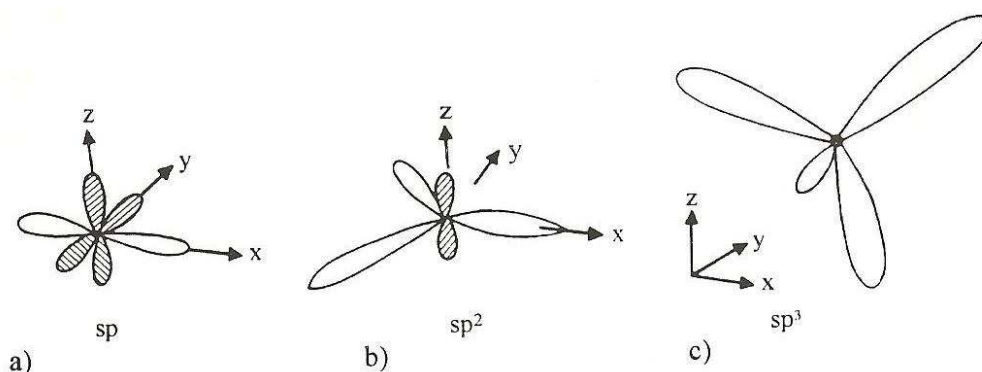


Figura 2.1: Diferentes hibridizações do carbono: a) sp , b) sp^2 e c) sp^3 .

O carbono, quando puro, pode aparecer em diversas formas alotrópicas, cristalinas ou amorfas. As formas cristalinas do carbono são: diamante, grafite, cristais de C_{60} (fulerita); e entre as formas amorfas podemos citar: fibras de carbono, carbono vítreo, carbono amorfo, fuligem, carvão, entre outros.

As propriedades das diversas formas alotrópicas dependem do tipo de hibridização dos átomos de carbono, ou seja, da configuração eletrônica em que se encontram seus átomos.

O diamante apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (FCC), constituída por átomos de carbono com hibridização sp^3 . Na Figura 2.2a podem-se observar as estruturas cristalinas do diamante, cúbica e hexagonal. Na estrutura cúbica, 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. Vista do plano (111), a estrutura é composta por camadas horizontais de átomos, que apresentam um empilhamento do tipo ABCABC... Este tipo de estrutura é responsável pela sua enorme dureza (dureza 10 na escala

de Mohs). Desta propriedade se origina seu nome, que em grego significa indomável. Raramente o diamante ocorre de outra forma denominada de lonsdalita, com simetria hexagonal e sequência de empilhamento do tipo ABAB...

A grafite é a forma estável de carbono cristalino nas condições normais de pressão e temperatura e consiste de átomos com hibridização sp^2 . A estrutura da grafite é mostrada na Figura 2.2b e se constitui na acumulação de camadas sobrepostas relativamente distantes. Nas camadas, um átomo de carbono está ligado a outros três a 120° , formando uma rede hexagonal com ligações extremamente fortes. As camadas se empilham na sequência ABAB e a ligação entre elas é devida às fracas forças de Van der Waals. Isso explica a fácil clivagem da grafite e confere as propriedades lubrificantes dela.

O carbono amorfo pode se apresentar de variadas formas: fuligem, carbono vítreo, fibras de carbono, filmes de carbono, etc. nas quais os átomos de carbono estão ligados por hibridizações sp^2 e sp^3 .

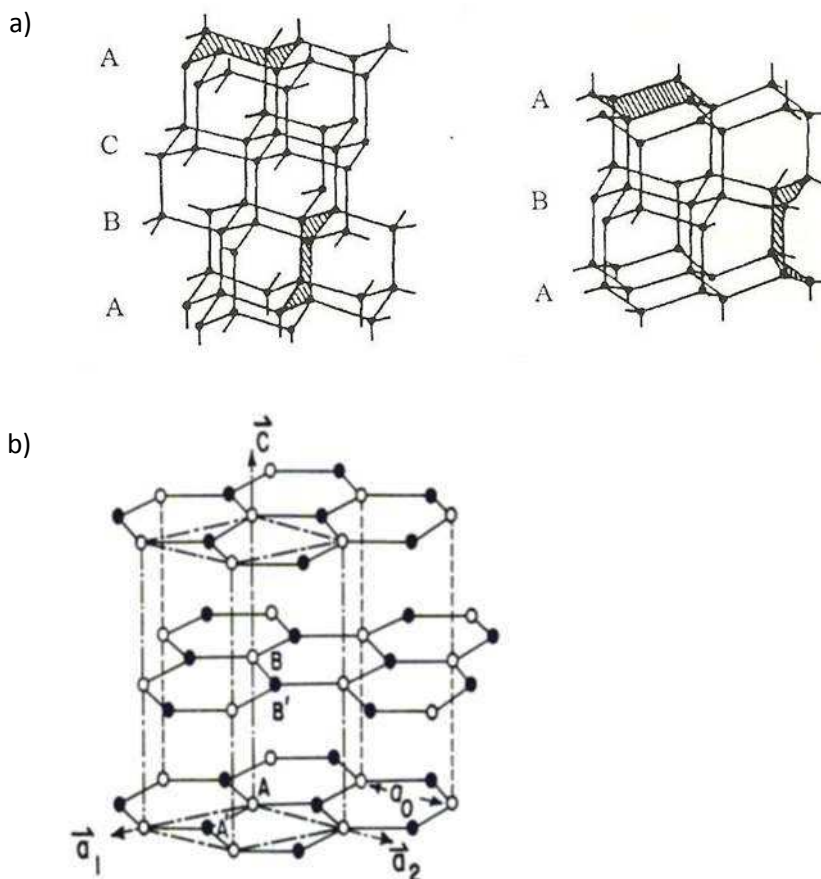


Figura 2.2: a) Estruturas cristalinas do diamante: cúbica e hexagonal. b) Estrutura cristalina da grafite.

Dentre as fases alotrópicas do carbono, o diamante reúne um universo de propriedades: possui um baixo coeficiente de atrito com outros materiais e com ele mesmo,

apresenta alta condutividade térmica (quatro vezes maior que o cobre), em condições normais de temperatura e pressão é quimicamente inerte ao ataque com ácidos e qualquer outro produto químico. Quanto às propriedades óticas, o diamante apresenta um elevado intervalo proibido de energia, o que o faz transparente para comprimentos de onda na região do visível até o ultravioleta, entre outras.

O interesse pela síntese de diamante começou em 1772 quando Lavoisier e, posteriormente Tennant estabeleceram que o diamante fosse uma forma cristalina do carbono puro [24-26]. As evidências geológicas indicam que o diamante natural é formado em condições de alta temperatura e alta pressão. A Figura 2.3 mostra as condições de temperatura e pressão para a estabilidade termodinâmica do diamante.

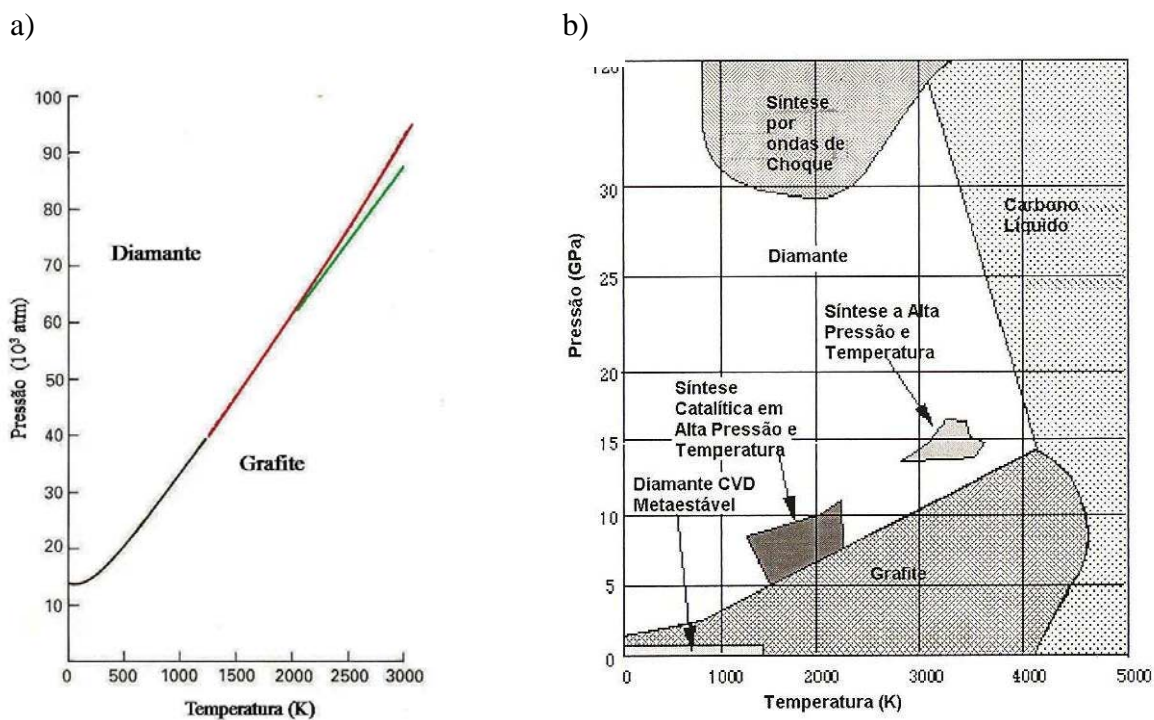


Figura 2.3: a) Linha de equilíbrio diamante-grafite: (—) calculada por Berman e Simon [27,28]; (—) calculada posteriormente por Berman [28, 29]; (—) extrapolação linear proposta por Berman e Simon. b) Diagrama de fases do carbono [30].

Pela Figura 2.3, podemos perceber que 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 síntese de diamante podem ser dispostas em diferentes regiões no diagrama de fases pressão-temperatura, como mostra a Figura 2.3b.

As condições de pressão e temperatura para o processo CVD ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico, pois estão localizadas onde o diamante se encontra no estado metaestável, e a grafite é a forma estável do carbono cristalino. A condição de

metaestabilidade faz que com que a síntese do diamante se torne possível, pois a cinética do crescimento desempenha um papel relevante.

A possibilidade da síntese do diamante na região de estabilidade da grafite é baseada na pequena diferença de energia livre entre o diamante e a grafite nas condições normais de temperatura e pressão, tal que há uma probabilidade finita que ambos possam nuclear e crescer simultaneamente nas condições em que predominem os fatores cinéticos favoráveis [11].

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE DIAMANTE CVD

A técnica de deposição química a vapor é usada para produção de filmes e consiste, basicamente, na condensação de espécies gasosas quimicamente ativadas sobre um substrato. Neste processo, o material depositado difere totalmente do material de origem. Uma das aplicações dessa técnica é a síntese de filmes de diamante, que pode ser executada por diferentes métodos auxiliados por: filamento, tocha ou plasma. A diferença entre esses métodos reside na forma como ocorre a ativação da mistura gasosa, que para o diamante é composta por carbono e hidrogênio em grande quantidade (tipicamente 99 at.%).

No método auxiliado por filamento, um filamento aquecido dissocia as moléculas da mistura gasosa à sua volta, fornecendo as condições necessárias para a deposição de diamante. Para o método auxiliado 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. No método auxiliado por plasma, as fases gasosas são dissociadas por plasma gerado por radiofrequência, descarga por corrente contínua ou microondas [31]. O método auxiliado por plasma gerado por microondas será detalhado no capítulo 2, pois este é o método utilizado neste trabalho.

2.3 O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD

O processo de deposição de diamante por CVD inicia-se pela inserção de gases reagentes dentro da câmara de um reator, geralmente 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. Esses reagentes são ativados via plasma, tocha ou filamento

dependendo do reator utilizado. As espécies químicas oriundas da ativação são fortemente dependentes da natureza e da quantidade do gás inserido, pressão e temperatura no interior do reator. Através de um fluxo forçado, por difusão ou convecção, ocorre o direcionamento das espécies ativas ao substrato, que no processo via plasma, é continuamente resfriado. A partir do contato com o substrato ocorre a formação do carbono depositado na forma de diamante e grafite. A Figura 2.4 esquematiza o procedimento detalhado acima. A taxa de nucleação e aderência ao substrato dependem diretamente da interação das espécies ativas com a superfície do substrato, sendo uma função complexa da temperatura do substrato, da sua estrutura e da composição das espécies ativas. O hidrogênio atômico desempenha um papel essencial no processo, pois privilegia o crescimento dos grãos de diamante frente aos de grafite.

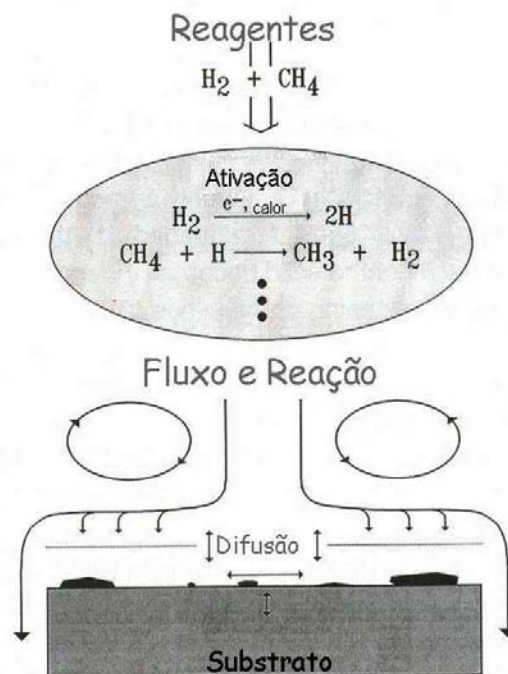


Figura 2.4: Esquema do processo de deposição de diamante por CVD [32].

Enfim, o processo de deposição de filmes via CVD apresenta duas etapas: nucleação e crescimento do filme. Na primeira etapa surgem os primeiros grãos de diamante. Estes grãos crescem com a contínua adição de átomos de carbono do ambiente e acabam se tocando e cobrindo a superfície (coalescência). Depois disso, ocorre o efetivo crescimento do filme em espessura. Essas etapas serão discutidas em detalhe a seguir.

2.3.1 Nucleação

A etapa de nucleação do diamante CVD vem sendo estudada há anos, porém seu processo ainda não está completamente entendido ^[33]. De resultados de trabalhos anteriores ^[34] sabe-se que há dependência da nucleação com a composição inicial da mistura de gases injetados no início do procedimento de deposição e com a temperatura e estrutura do substrato. Além disso, fatores como topografia inicial do substrato ^[35] e ocorrência de um pré-tratamento do mesmo a partir da inserção de sementes de diamante mediante um polimento de sua superfície com abrasivos diamantados ^[36,37] possuem forte influência nessa etapa.

É durante a nucleação que propriedades como tamanho de grão, orientação de grão relativa ao substrato e grau de aderência são determinadas, influenciando diretamente as propriedades óticas, mecânicas e elétricas do filme resultante. Esses são fatores relevantes à aplicabilidade do filme.

O mecanismo de deposição de diamante CVD é complicado e ocorre fora do equilíbrio termodinâmico. Há concorrência entre a formação de diferentes fases como grafite, diamante, carbono amorfo, reações com o substrato, cada uma com uma determinada energia livre ^[36]. Modelos mais simples e representativos como a teoria clássica da nucleação ^[38] auxiliam no entendimento do processo ilustrando a fenomenologia envolvida na nucleação. Porém, o mecanismo de nucleação do diamante CVD é muito mais complexo e a literatura contém vários estudos mais elaborados acerca dessa nucleação de diamante sem substrato a partir da fase gasosa ^[26, 39- 44] e também acerca da nucleação quando a deposição é realizada sobre um substrato ^[45-48].

2.3.2 Considerações Acerca Da Interface Substrato – Filme

O substrato é peça importante na deposição do filme, pois além de ter que resistir às condições severas ao qual é submetido no reator CVD ele influencia diretamente a nucleação do filme e, conseqüentemente, a aderência do mesmo.

Para compreender o que ocorre na interface substrato-filme precisamos nos ater ao fato de que o substrato encontra-se submetido a um gradiente térmico. A superfície em contato com o plasma atinge temperaturas entre 800°C – 1000°C, enquanto a superfície em contato com o porta-amostra atinge temperaturas da ordem de 200°C em função da

refrigeração. Essa refrigeração do substrato é necessária no processo ativado por plasma para garantir que a temperatura da superfície do mesmo permaneça num valor que viabilize o crescimento de diamante. O filme nucleará, e posteriormente, crescerá na superfície em contato com o plasma. Ao cessar o crescimento, todo o conjunto é resfriado lentamente e recolocado nas condições normais de pressão e temperatura. Portanto, é importante ser criterioso na escolha do substrato, pois após o resfriamento ele sofrerá contração térmica. Como o diamante possui um coeficiente de expansão térmica pequeno, uma tensão de compressão será causada no filme podendo até mesmo acarretar numa delaminação do mesmo.

A aderência ou não do filme ao substrato é, portanto, um fator dependente da natureza do substrato utilizado, bem como da nucleação do filme. Quanto maior a densidade de núcleos melhor será a aderência do filme ao substrato, pois o contato do filme com o substrato se dá somente nos pontos de nucleação ^[49]. Lux e Haubner ^[50] afirmam que o substrato ideal para crescimento de um filme bem aderido deve possuir reatividade com hidrogênio e carbono, ser dissolvente de carbono, possuir baixa pressão de vapor, formar uma camada estável na interface substrato-filme e ainda possuir coeficiente de expansão térmica análogo ao do diamante. Do ponto de vista de Goodwin e Butler ^[51], para crescer filmes aderentes, é necessário que o substrato seja capaz de formar uma camada fina de carvão a qual teria a função de minimizar a tensão compressiva causada na interface oriunda da contração do filme após o resfriamento do sistema.

Outro fator que constitui um alvo de atenção é a exposição da superfície do substrato a um plasma reativo. De acordo com Lucchese ^[52], o hidrogênio atômico e molecular e as espécies carbonáceas causam reações, especialmente em cerâmicas, modificam superfícies metálicas e retardam a nucleação do diamante, o crescimento e a coalescência do filme. Lux e Haubner ^[50] propõem uma classificação para os materiais que constituem candidatos a substratos da seguinte forma: i) materiais que formam carbeto, onde os metais refratários se incluiriam; ii) materiais que dissolvem carbono como Fe, Co, Ni e Pt. A Figura 2.5 esquematiza as reações possíveis para substratos metálicos ou óxidos propostas pelos autores ^[50].

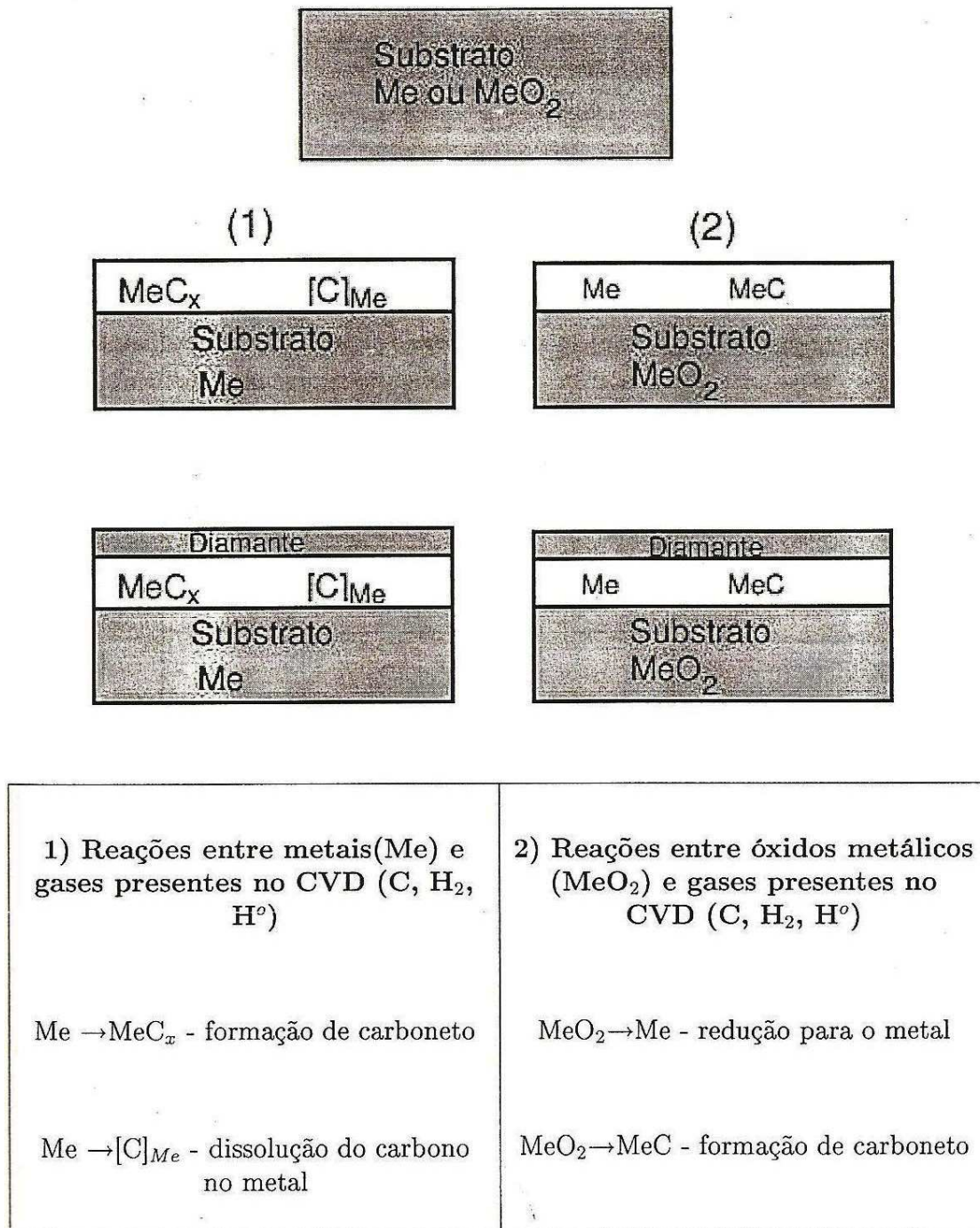


Figura 2.5: Esquema proposto por Lux e Haubner ^[50] para as reações possíveis de ocorrência em substratos metálicos ou óxidos.

Há observação por parte de outros autores de camadas intermediárias de grafite, carbeto metálico e carbono amorfo formadas na interface substrato-filme quando o substrato não é diamante ^[53,54].

Neste trabalho, substratos de natureza cerâmica e metálica foram cuidadosamente escolhidos, pois têm participação direta no objetivo do mesmo.

2.3.3 Crescimento

O efetivo crescimento do filme (espessura) ocorre depois da etapa de coalescência e somente é finalizado ao término do experimento. Cada plano cristalográfico do diamante exibe uma taxa de crescimento distinta o que ocasiona o crescimento de um filme policristalino apresentando diferentes morfologias. A variação da morfologia dos grãos de diamante está relacionada à concentração do gás carbonáceo utilizado na deposição e à temperatura do substrato ^[55]. À medida que o filme cresce em espessura um aumento na rugosidade do filme é observado como consequência dessa variação. A Figura 2.6 mostra a variação de morfologia dos grãos de diamante.

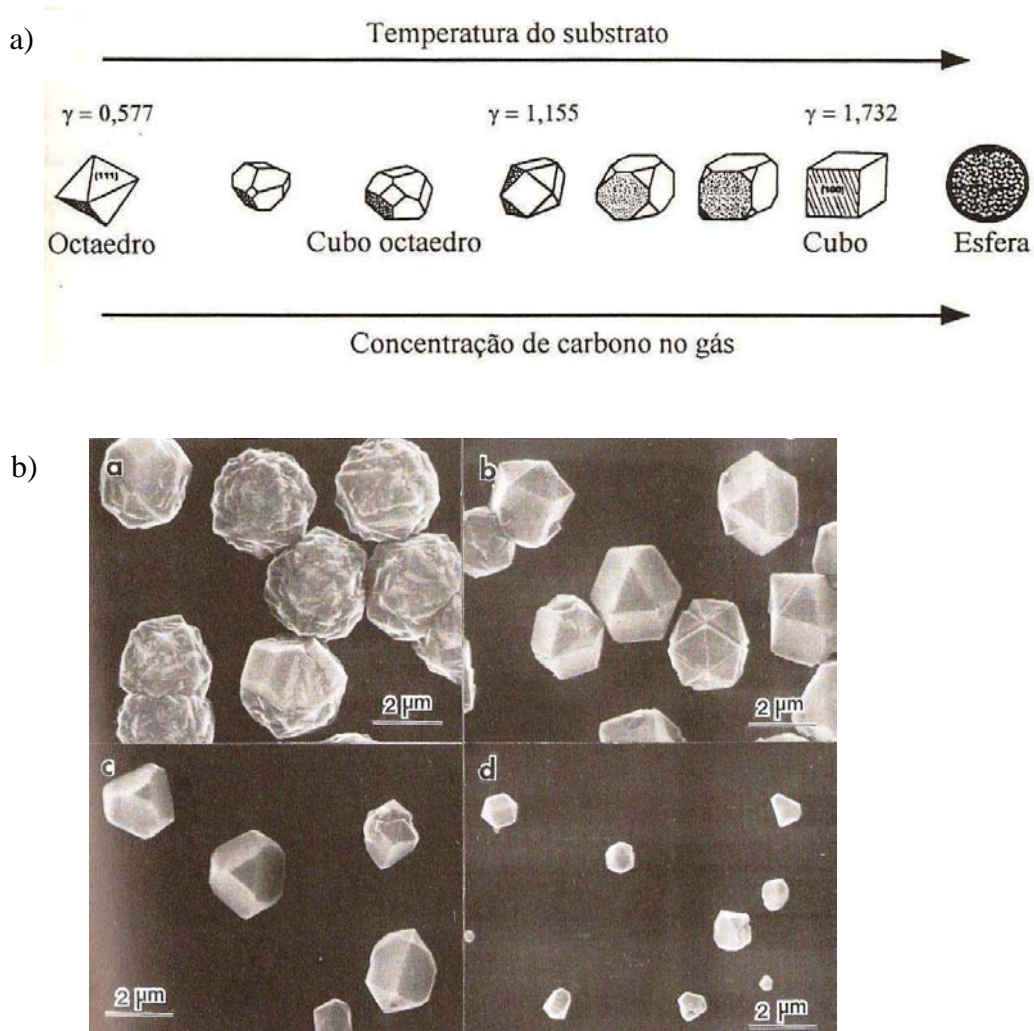


Figura 2.6: a) Variação morfológica dos grãos de diamante em função da temperatura do substrato e da concentração carbonácea do gás ^[11]. b) Cristais de diamante crescidos por deposição a vapor usando diferentes concentrações de metano: a) 2%; b) 1%; c) 0,67%; d) 0,5% ^[28,56].

2.4 DOPAGEM DO FILME DE DIAMANTE CVD COM BORO

Filmes de diamante CVD, além de reunir a gama de propriedades já citadas, apresentam o comportamento de semicondutor, com elevado intervalo proibido de energias, equivalente a 5,5eV. Incorporar dopantes em filmes de diamante CVD permite produzir filmes semicondutores do tipo - p ou do tipo - n, para uma série de aplicações em várias áreas da ciência [12-18]. Tal dopagem pode ser executada *in situ*, por dissolução de um dopante num solvente durante o crescimento do filme ou *ex situ*, por implantação iônica ou difusão térmica após o crescimento do filme.

Nos últimos 20 anos, a dopagem de filmes de diamante CVD durante o processo de deposição tem sido estudada com um primeiro propósito de crescer filmes de diamante que apresentem certa condutividade elétrica e possam ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Outra motivação para tal investigação consiste no estudo dos efeitos estruturais que seriam causados ao diamante pela inclusão de dopantes ou impurezas à sua rede cristalina.

O diamante possui uma rede extremamente densa, por ter uma alta concentração atômica, $[C] = 1,763 \times 10^{23}$ átomos/cm³. Portanto, a incorporação substitucional em sua rede de dopantes neutros em concentrações eletrônicas usuais àquelas para obtenção de semicondutores extrínsecos, torna-se limitada a poucos átomos específicos. As impurezas mais promissoras para essa incorporação seriam boro e nitrogênio. Porém, é sabido que o elemento boro tem se mostrado um dopante eletricamente ativo no diamante. Por ser um aceitador, ou seja, é uma impureza capaz de aceitar um elétron a partir da banda de valência originando uma lacuna, ele torna o diamante um material tipo - p, com energia de ativação igual a 0,37eV, no qual lacunas estão presentes em maior concentração que elétrons. Portanto, diamantes suficientemente dopados com boro podem ser utilizados numa faixa de temperatura bem ampla para realizar uma condução do tipo - p.

Quando boro é incorporado ao diamante em concentrações $[B] \approx 10^{17} - 10^{19}$ cm⁻³, ele origina um material semicondutor. Quando incorporado em altas concentrações ($[B] > 10^{20}$ cm⁻³) o diamante apresenta transição isolante – metal [20]. Recentemente foi descoberta a supercondutividade em filmes de diamante dopados com altas concentrações de boro ($> 10^{21}$ cm⁻³) e crescidos tanto pelo método de altas pressões/altas temperaturas (APAT) quanto pelo método CVD assistido por plasma de microondas [1,21-23].

Átomos de nitrogênio incorporados substitucionalmente à rede do diamante, constituem impurezas doadoras com energia de ativação de 1,7eV, o qual origina a condução tipo - n, na qual o número de elétrons na banda de condução excede o número de lacunas na banda de valência, em temperatura ambiente. A importância de sua incorporação ao diamante reside na forte influência exercida sobre as propriedades estruturais e a velocidade de crescimento dos filmes de diamante CVD ^[57]. Para atingir a condução tipo - n, muitos outros dopantes como lítio, sódio, enxofre e fósforo foram propostos ^[58]. Koizumi *et al* ^[59] obtiveram resultados em condução tipo - n para filmes de diamante CVD crescidos homoepitaxialmente e dopados com fósforo, apresentando energia de ativação de 0,43eV. Esses resultados ainda necessitam confirmação e não é do escopo deste trabalho o estudo da dopagem de diamante com impurezas de nitrogênio. Restringiremo-nos somente à dopagem de diamante CVD com boro no processo *in situ*.

2.4.1 Dopagem *In Situ*

Boro pode ser administrado durante o processo de deposição na forma sólida, líquida ou gasosa, sendo que, usualmente é utilizado na forma gasosa. O único composto gasoso de boro estável à temperatura ambiente é o diborano. O primeiro relato de dopagem de filmes de diamante com boro a baixas pressões ocorreu em 1973 e são de autoria de Pofertl *et al* ^[60], os quais utilizaram diborano como fonte de dopante e grãos de diamante natural como substrato. As taxas de crescimento obtidas foram muito baixas, da ordem de $4 \times 10^{-5} \mu\text{mh}^{-1}$, em comparação com o que se consegue atualmente, da ordem de $100 \mu\text{mh}^{-1}$.

Em 1986, Fujimori *et al* ^[61] cresceram diamante policristalino dopado com boro sobre substrato de silício pela técnica CVD e, como já haviam feito Pofertl *et al* ^[60], também obtiveram cristais únicos depositados e crescidos sobre diamante usando reator assistido por plasma. As contribuições diretas oferecidas por estes autores foram o aumento na taxa de crescimento para $2,5 \times 10^{-4} \mu\text{mh}^{-1}$, além de determinação da resistividade como função da concentração de boro usado como dopante. Os valores obtidos para resistividade foram menores que $0,01 \Omega\text{cm}$ e os autores sugeriram que boro age como um dopante mais efetivo quando incorporado durante a deposição da fase gasosa, no processo CVD, do que quando o filme é dopado *ex situ* ou é obtido por APAT ^[2].

Outros trabalhos foram desenvolvidos utilizando diborano ^[13,62-75], porém ele constitui um composto altamente tóxico e, por isso, investigações acerca de outras fontes de dopantes nas formas sólida e líquida que fossem menos tóxicas, foram iniciadas.

Como fontes líquidas de boro, vários trabalhos empregando ácido bórico (H_3BO_3), éster cíclico de boro ^[76] e trimetilborato ($(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$) ^[77-80] foram conduzidos. Como fontes sólidas, foram feitos estudos empregando pó de boro ^[81,82], trióxido de boro ^[76,81-85] e carbetto de boro (B_4C) ^[86].

Estas fontes alternativas de boro, nas formas sólida e líquida, devem ser aquecidas ou dissolvidas em líquidos de alta pressão como o metanol, para elevar suficientemente sua pressão de vapor.

Para controlar a concentração de boro no gás reagente, os pesquisadores que trabalharam com B_2O_3 dissolvidos em metanol, trimetilborato e éster cíclico de boro necessitaram aperfeiçoar o reator utilizado na deposição, enquanto que aqueles que fizeram uso de fontes sólidas somente as colocaram próximas ao substrato de deposição e aqueceram-nas para promover a difusão de boro para a superfície de crescimento do filme de diamante ^[62].

A incorporação de boro substitucional na rede do diamante durante o processo de deposição está diretamente relacionada à orientação de crescimento dos grãos e à textura oriunda da morfologia dos filmes de diamante. Spysyn *et al* ^[87] perceberam ao crescer monocristais de diamante dopados, que ocorre uma elevada incorporação de boro em cristais da família de planos cristalinos {111}. Samlenski *et al* ^[88] confirmaram esse resultado ao quantificar por técnicas de reação nuclear (NRA) a concentração de boro em filmes homoepitaxiais. A probabilidade de incorporação, por eles apontada, é de uma ordem de grandeza maior na família de planos {111} que na família {100}. Resultados similares foram obtidos por Locher *et al* ^[89] ao analisarem filmes de diamante policristalinos de diferentes texturas e dopados com boro, por espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS). Umezawa *et al* ^[90] reiteraram esses resultados, ao observarem defeitos no crescimento dos grãos de filmes de diamante homoepitaxiais do tipo dímeros de boro (B-B), os quais se formam mais facilmente nas famílias {111} que nas famílias {100}. Os autores explicam que, quando há elevada concentração de boro por parte da fonte de dopante aplicada no processo, o crescimento do diamante (100) e (111) ocorrerá de modos diferentes. No crescimento do diamante (100), os cristais podem conter compósitos de boro-carbono e, durante o crescimento eles se depositarem de modo a produzir uma superfície de dímeros que funcionarão como degraus de crescimento. Neste modo de crescimento, pares de B-B serão formados com igual probabilidade ao longo da direção [111], expandindo a rede homoganeamente. Por outro lado, no crescimento do diamante (111), pares de B-B serão proibidos ao longo da direção [111] e só poderão ser formados com igual probabilidade ao

longo das direções $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}1\bar{1}]$ e $[\bar{1}11\bar{1}11]$, como pode ser visto no modelo proposto pelos autores (Figura 2.7). Conseqüentemente, uma maior densidade de pares B-B pode ser formada na família $\{111\}$ do que na família $\{100\}$ com concentrações de boro equivalentes ^[90].

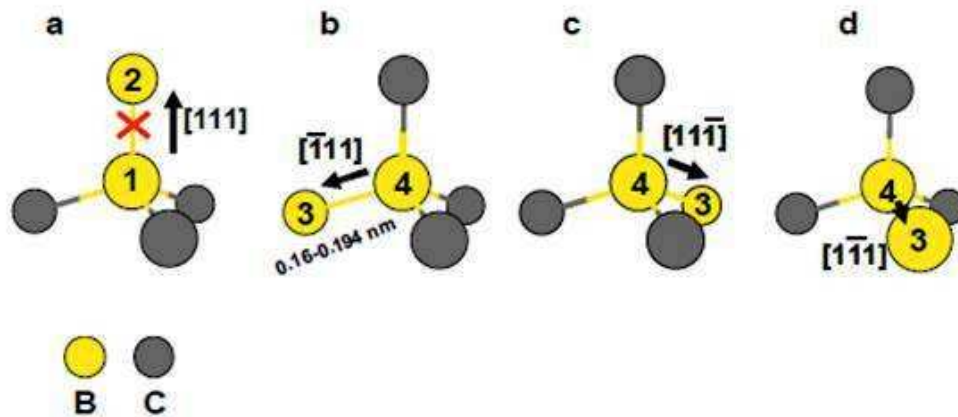


Figura 2.7: Esquema do modo de crescimento do diamante (111) com dímero de boro. a) Direção proibida para a formação do dímero de boro. b), c) e d) Direções possíveis de crescimento de dímeros de boro ^[90].

A incorporação de boro pela rede do diamante, na forma intersticial, segundo Bourgeois ^[91] não ocorre de forma relevante quando comparado à formação de dímeros, pois a energia de formação dos defeitos intersticiais é maior que a energia de formação dos dímeros de boro, o que faz deles favoráveis energeticamente ^[92]. Simulações computacionais demonstram que as ligações B-C são alongadas e C-C são comprimidas quando na presença desses defeitos, o que poder ser representado geometricamente na Figura 2.8:

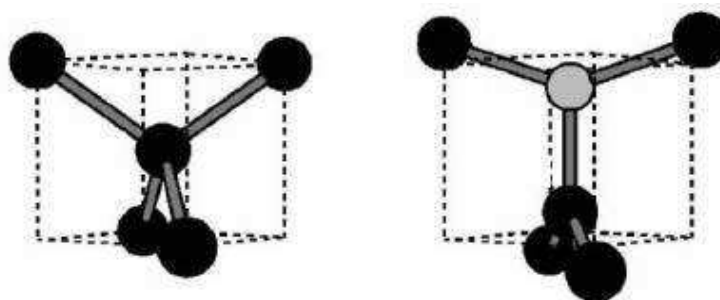


Figura 2.8: Em (a) representação do diamante sem defeito intersticial enquanto em b) é representado o defeito em cinza ^[91].

Com base nestes resultados, o diamante altamente dopado com boro pode ser descrito com uma distribuição aleatória de átomos de boro isolados, substitucionais, e com uma contribuição de dímeros.

A textura do filme de diamante pode ser regida por um único parâmetro, segundo Werner e Locher [62]. α , o parâmetro de crescimento, determina a forma do grão de diamante, a textura do filme policristalino e também a estabilidade contra defeitos estruturais tipo *twinning* (geminção). Experimentalmente depende da concentração do gás carbonáceo envolvido no processo, da temperatura do substrato de deposição e de dopantes inseridos durante o processo, como o boro. É definido matematicamente por:

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{v_{100}}{v_{111}} \quad (1)$$

na qual, v_{100} corresponde à taxa de crescimentos dos planos (100) e v_{111} à taxa de crescimento dos planos (111).

Wild *et al* [93] simularam e experimentaram a dependência da textura de filmes de diamante CVD e suas possíveis morfologias com a concentração do gás carbonáceo e temperatura de deposição, distinguindo três regimes de crescimento como pode ser visto na Figura 2.9. Ao variar α , foi possível encontrar faces (100) estáveis com relação à *twinnings* para $2 < \alpha < 3$, enquanto que faces (111) são estáveis quando $1 < \alpha < 1,5$.

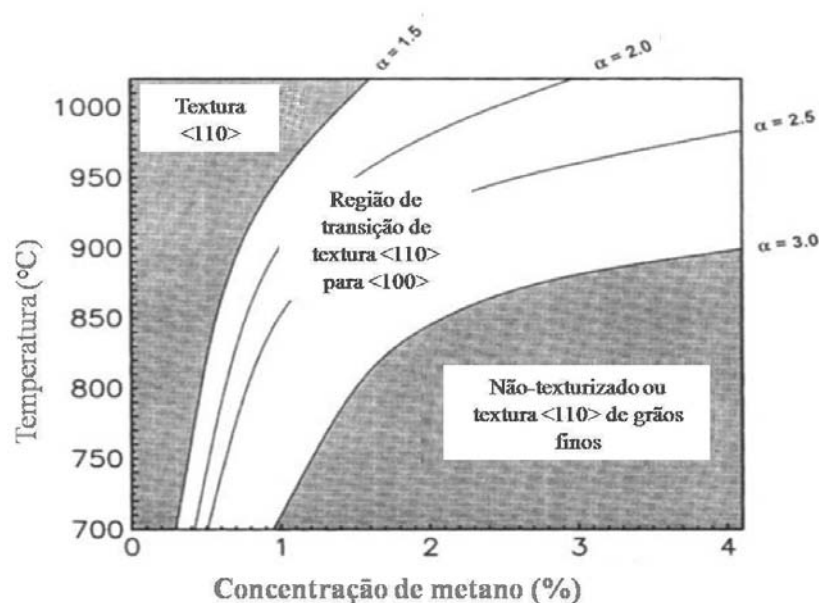


Figura 2.9: Dependência da textura do filme de diamante e morfologia dos grãos com a concentração de metano e temperatura de deposição [93].

Impurezas como boro e nitrogênio podem ser usadas para manipular o parâmetro de crescimento para regiões de crescimento estável. Boro diminui α ao aumentar a taxa de crescimento nas faces (111) [62].

Vários estudos de âmbito cristalográfico continuam a investigar a incorporação de boro ao diamante e o efeito causado por ela à rede cristalina do mesmo [68, 86,94-96].

No Brasil, as investigações acerca de filmes de diamante dopados com boro *in situ*, foram introduzidas pioneiramente em 1999 por meio do trabalho de Ferreira *et al* [97]. Desde então, esta área de pesquisa difundiu-se em vários laboratórios de pesquisa de nosso país, sendo alvo de interesse do grupo de pesquisa no qual estou inserida a partir de 2005. Atualmente, o número de colaboradores de áreas afins vem crescendo, dando prosseguimento à publicação de novos trabalhos que vêm contribuindo cada vez mais no desenvolvimento desta área e no avanço tecnológico.

2.4.2. Dopagem *Ex Situ*

A dopagem *ex situ* compreende a difusão térmica após o crescimento do filme e a implantação iônica. Difundir termicamente dopantes em diamante requer altas temperaturas devido ao baixo coeficiente de difusão em temperaturas moderadas. Chepurov *et al* [98] atestaram que a difusão de boro em diamante por distâncias da ordem de centenas de micrometros é dificilmente obtida. Esse resultado está de acordo com o que foi apontado por Popovici *et al* [82], os quais observaram difusão numa distância de ~1,5 μm em temperaturas de 900°C a 2000°C e calcularam uma difusividade de boro em diamante no valor de $4,2 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Apesar desses fatores, conseguiu-se uma dopagem com boro satisfatória em 1991 por Tsai *et al* [99] na fabricação de um Transistor de Efeito de Campo de Semicondutor e Metal (MESFET).

Implantação iônica tem sido o método de dopagem escolhido pelo setor microeletrônico na tecnologia de silício. Embora apresente resultados interessantes, a implantação causa prejuízos estruturais graves nos materiais e faz necessário um procedimento de *annealing* para remover alguns dos estragos causados e ativar eletricamente os implantes.

A implantação no diamante diferencia-se bastante daquela efetuada no silício, pois o diamante pode apresentar grafitização, amorfização ou defeitos pontuais tipo aglomerados após a implantação. As energias de implantação utilizadas para o diamante variam de dezenas a centenas de keV e a entrada de íons energéticos em sua rede ocasiona a criação de vacâncias e átomos de carbono intersticiais. Devido ao fato de que os coeficientes de difusão para a maioria das impurezas viáveis ao diamante são bastante baixos, altas temperaturas para o

procedimento de *annealing* (para remoção dos estragos) são necessárias. Quando a temperatura durante a implantação é significativamente aumentada, também ocorre um aumento da dose de implantação limite a partir da qual ocorrerá amorfização do material [100].

Braunstein *et al* [101], ao implantarem Sb em monocristais naturais de diamante, observaram uma desordem que crescia linearmente com a dose de íons implantada e saturava para doses maiores que $1,5 \times 10^{14}$ Sb/cm². A saturação de desordem acima de uma dose limite de íons é interpretada em termos da formação de uma fase amorfa na região defeituosa por ação da implantação.

Fontaine *et al* [102] investigaram o efeito da implantação mediante uma análise por espectroscopia Raman. Para doses abaixo da dose limite, o espectro Raman é dominado por um pico estreito centrado em 1332 cm⁻¹, típico do diamante. Para doses acima da dose limite, o pico em 1332 cm⁻¹ desaparece e o espectro fica dominado por bandas largas em 1350 e 1520 – 1550 cm⁻¹, interpretados como carbono amorfo ou carbono desordenado. Simultaneamente, a resistividade elétrica das amostras implantadas foram medidas e apresentaram uma estreita queda para doses acima da limite, confirmando uma transição de fase ocorrida.

A formação de uma fase cristalina grafítica contínua foi observada após *annealing* das amostras acima de 400°C, onde amorfização foi observada. Uma vez que as ligações sp³ do diamante foram quebradas, os átomos de carbono reverteram-se às ligações sp² mais estáveis, originando uma fase cristalina de natureza grafítica.

Num outro estudo realizado por Fontaine [103], a formação de defeitos na rede a partir da implantação utilizando doses acima do limite para a amorfização foi estimada em torno de 10²¹ cm⁻³.

Outros métodos para tentar corrigir os estragos causados pela implantação foram desenvolvidos, porém a ativação de dopantes de boro no diamante ficou abaixo de 10% [62, 104, 105].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 O EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR

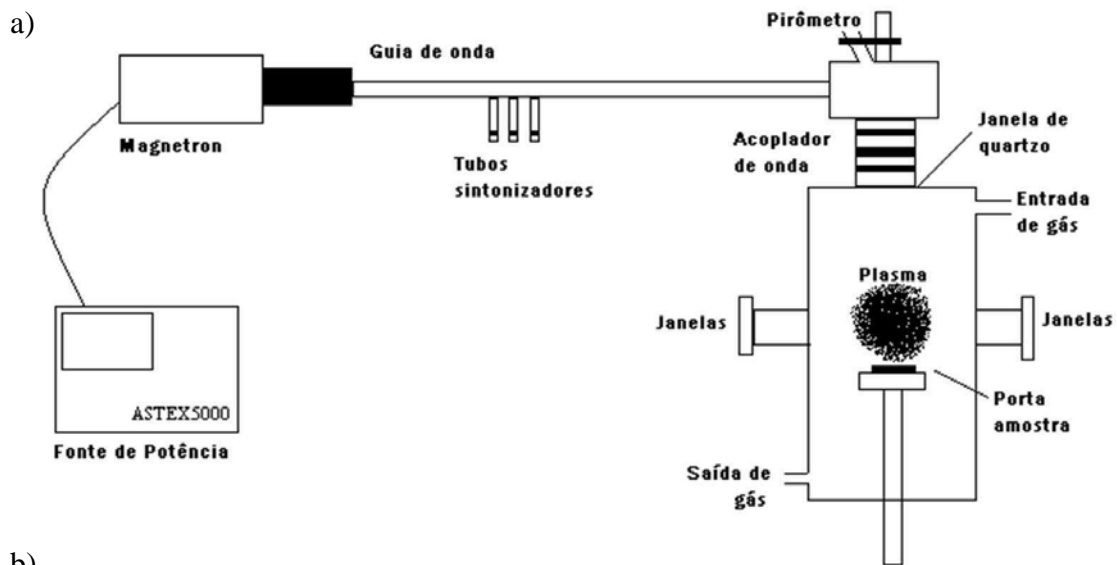
O método escolhido para crescer filmes de diamante dopados com boro foi deposição química a vapor via microondas (*Microwave Chemical Vapor Deposition – MWCVD*). Foi utilizado um equipamento comercial ASTEX, *AX5000 Plasma Deposition Source*, localizado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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 5cm de diâmetro, sobre uma mesa de altura regulável. 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 que conterá as espécies químicas reativas. O plasma, cuja temperatura pode chegar a 5000°C, 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.

Neste reator, esquematizado e ilustrado nas Figuras 3.1a e 3.1b ^[106, 107], o fluxo de entrada e saída dos gases é controlado automaticamente e é necessário para garantir a pressão adequada dos gases na câmara, de forma a manter o plasma estável.

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.



b)

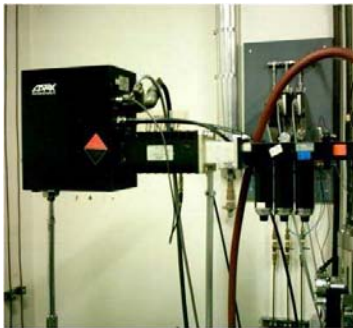


Figura 3.1: a) Esquema do reator utilizado na deposição. b) Reator CVD utilizado nas deposições ^[107].

2.1.1 O Funcionamento Do Equipamento

Inicia-se o funcionamento do equipamento após colocar o substrato no porta-amostra e inseri-lo na câmara de deposição. O sistema é colocado sob vácuo ($\sim 0,14$ Torr) e insere-se hidrogênio na câmara, a uma pressão de 10Torr, num fluxo de 50sccm (*standard centimeter cubic minute*, correspondente a unidade de fluxo padrão, equivalente a centímetro cúbico por minuto) e com a fonte de potência liberando uma energia de 500W. Dessa forma, a microonda gerada atravessa a janela de quartzo, é refletida no interior da cavidade e através de um ajuste manual da componente refletida atinge-se o regime estacionário, acendendo o plasma. O processo tem continuidade com o aumento manual da potência do equipamento, da pressão de hidrogênio e do fluxo o que acarreta num aumento da temperatura do plasma e da superfície da amostra, monitorada pelo pirômetro ótico. Depois de alcançada a potência adequada para cada processo de deposição é que são inseridos os demais gases, no nosso caso, metano, aumentando em $\sim 10\%$ a temperatura do plasma. As espécies reativas originadas do processo de ativação são conduzidas à superfície do substrato pelo gradiente térmico entre o plasma e a superfície do substrato e tem-se origem a nucleação e crescimento do filme de diamante. Terminado o processo de deposição, corta-se o fluxo de metano e diminui-se lentamente a potência do reator e a pressão do hidrogênio. Uma variação abrupta desses parâmetros pode ocasionar tensões térmicas no filme. Durante o resfriamento, o filme fica exposto ao plasma de hidrogênio que promove uma limpeza adicional na superfície do mesmo.

A temperatura ideal para o crescimento de filmes de diamante CVD é em torno de $700^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ ^[11]. A condutividade térmica do substrato, que fica em contato com a base refrigerada do equipamento, determina sua taxa de aquecimento e sua temperatura. Quanto maior a condutividade térmica, menor a temperatura do substrato para determinada potência do plasma. Por isso, a potência emitida para alcançar a temperatura de deposição varia para cada substrato e por isto a importância do monitoramento da temperatura pelo pirômetro.

Nesse trabalho não utilizamos oxigênio como gás reagente, pois de acordo com Roy *et al*^[108] o oxigênio atuaria como impureza, uma vez que ele possui um raio covalente ($r_{\text{O}} = 0,66r_{\text{O}} = 0,66 \text{ \AA}$), menor que o do carbono ($r_{\text{C}} = 0,77 \text{ \AA}$) e menor que o do boro ($r_{\text{B}} = 0,88 \text{ \AA}$). Dessa forma, ele seria incorporado substitucionalmente e produziria um stress do tipo compressivo na rede do diamante, tendendo a diminuir o seu parâmetro de rede.

As condições utilizadas no reator MWCVD foram: potência do reator de 2,5kW, pressão de 70 Torr no interior da câmara de reação, hidrogênio e metano como gases reagentes com fluxos de 300 e 30sccm, respectivamente. O tempo de deposição variou para cada grupo de substratos utilizados.

3.2 OS SUBSTRATOS

A escolha de um substrato deve considerar fatores como a alta reatividade química que será encontrada no ambiente CVD, bem como as condições severas de pressão e temperatura a que será submetido. Portanto, toda cautela é necessária ao se levantar possíveis materiais candidatos a substrato.

O critério de escolha do substrato, neste trabalho, obedeceu a um raciocínio no qual manipularíamos substratos abrangendo os extremos das espécies desejadas no objetivo de dopagem com boro de filmes de diamante, ou seja, excesso de carbono e excesso de boro, e um substrato que atuasse como fator neutro nesse quadro. Dessa forma, reunimos três grupos de substratos (Figura 3.2): i) como extremo de carbono, a opção escolhida foram substratos de grafite que contivessem pequenas quantidades de boro; ii) como extremo de boro, optamos por substratos que contivessem somente boro; iii) como substrato neutro, substratos de zircônia parcialmente estabilizada (ZrO_2 PE).

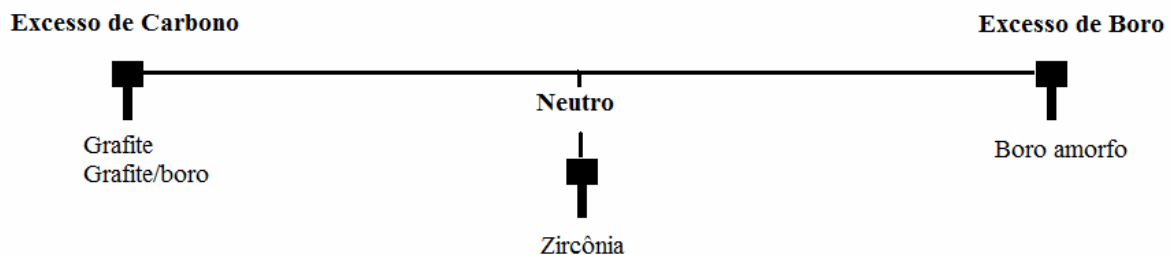


Figura 3.2: Esquema da estratégia utilizada na escolha dos materiais componentes dos substratos empregados neste trabalho.

3.2.1 Substratos de Zircônia Parcialmente Estabilizada

Substratos de dióxido de zircônio, conhecido como zircônia, foram escolhidos como fator neutro mediante o trabalho realizado por Lucchese *et al* ^[109], no qual havia obtenção de filmes de diamante puro, auto-sustentados, de ótima qualidade ao utilizarem esse substrato.

A zircônia é um material cerâmico, o qual atende às necessidades primárias de utilização no processo CVD. Nas condições de temperatura ambiente até 1170°C, possui estrutura monoclinica. De 1170°C a 2370°C, a fase estável é a tetragonal. A partir de 2370°C até seu ponto de ebulição (2680°C ± 15°C) a fase estável é a cúbica. Na Figura 3.3 podem-se observar as fases da zircônia e na tabela 3.1 estão relacionados seus parâmetros estruturais.

Tabela 3.1: Estruturas cristalinas da zircônia e seus parâmetros de rede ^[47].

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetro de rede (Å)	a = 5,516 b = 5,191 c = 5,304 $\beta = 98,9^\circ$	a = 5,094 c = 5,177	a = 5,124

As fases mais densas de alta temperatura, tetragonal e cúbica, 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 desses 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.

Nesse estudo, trabalhamos com a zircônia comercial em pó marca TOSOH estabilizada parcialmente com ítria, a qual possui 3% em mol de estabilizante. Um diagrama de fases da zircônia em função da concentração de ítria e da temperatura é apresentado na Figura 3.4.

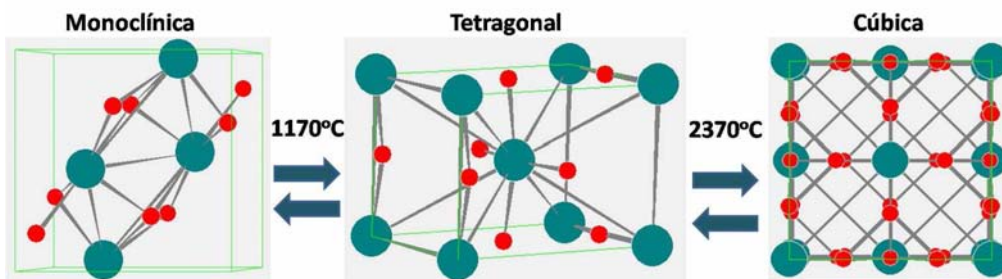


Figura 3.3: Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos maiores equivalem aos átomos de zircônio e os círculos menores aos átomos de oxigênio).

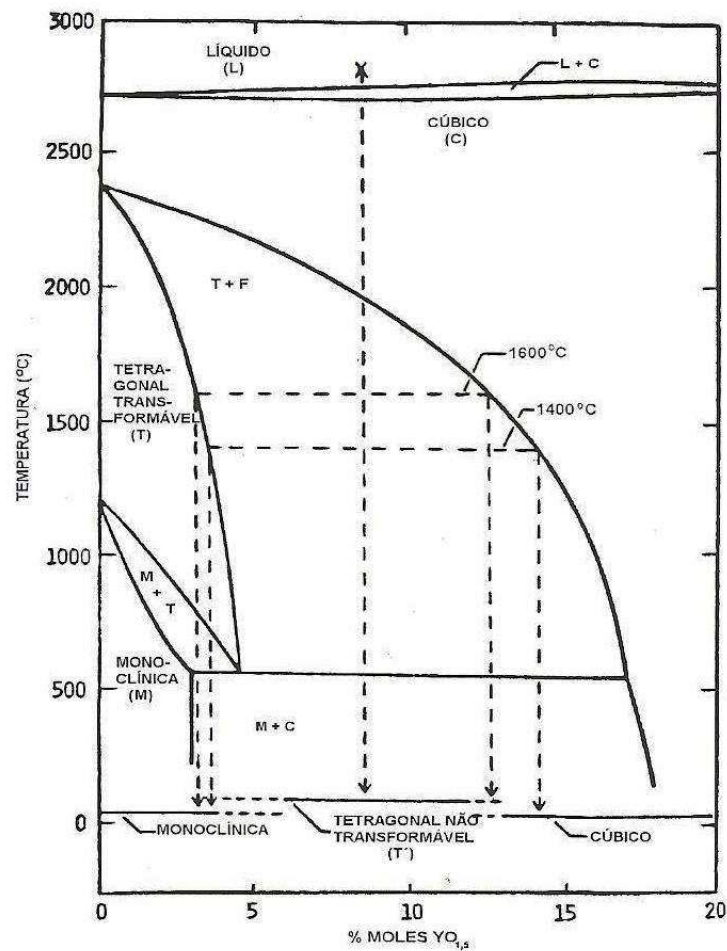


Figura 3.4: Diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria ^[110].

Os resultados obtidos por Lucchese *et al* ^[106,109] mostraram que a ZrO_2 PE resiste a gradientes térmicos e assim a muitas deposições, ou seja, esse substrato pode ser reutilizado por diversas vezes, sempre ocorrendo nucleação e crescimento de diamante. Porém, após a

primeira deposição a coloração esbranquiçada da zircônia dá lugar a um aspecto metálico brilhante (Figura 3.5) e ele torna-se condutor elétrico. As análises acusam formação de carbeto de zircônio (ZrC) na superfície do substrato em contato com o plasma.

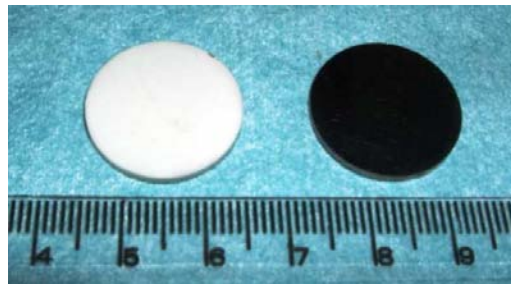


Figura 3.5: Zircônia apenas sinterizada (coloração esbranquiçada) e após deposição (aspecto metálico).

Neste trabalho, os substratos de ZrO_2 PE utilizados foram aqueles nos quais a primeira deposição já havia ocorrido, ou seja, aqueles em cuja superfície houve formação de carbeto de zircônio. A produção desses substratos foi feita por mim e por Márcia Maria Lucchese no LAPMA, segundo protocolo estabelecido pelo fabricante do pó para obtenção de um bom corpo sinterizado. Inicialmente é feita uma compactação no interior de uma matriz metálica cilíndrica (“*bushing*”), por compressão uniaxial (~ 16 MPa), de uma mistura de zircônia parcialmente estabilizada, com tamanho de grão micrométrico (0,5 - 1,0 μ m), e ligantes orgânicos, necessários para a conformação inicial da peça. Uma pastilha circular de 26mm de diâmetro e 2mm de altura é obtida e é queimada a 1000°C por 1h no ar, para remoção dos ligantes, utilizando uma rampa lenta de aquecimento para evitar a formação de trincas durante a extração do material orgânico. Em seguida, a peça é sinterizada à 1600°C durante 2h, de forma a promover 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 e que resulta num compacto com boas propriedades mecânicas^[111]. Além disso, a pastilha final apresenta uma redução apreciável de dimensões: o diâmetro chega a 20mm e a espessura a 1,6 – 1,8mm. A fonte de boro é alocada ao substrato durante o procedimento de preparação de amostra e será abordada posteriormente.

3.2.2 Substratos de Grafite e Substratos Compostos de Grafite e Boro

Para estudarmos a incorporação de boro em filmes de diamante CVD utilizando substratos grafíticos, foram realizados três tipos de testes diferentes. No primeiro teste, o qual será nomeado Grupo D, foram preparados substratos que continham diferentes porcentagens em peso de boro amorfo com relação à grafite: 1, 3, 5, 7 e 10 wt% de boro amorfo^[107]. No

segundo teste, nomeado Grupo E, foram confeccionados dois tipos diferentes de substratos: i) 10wt% de boro amorfo + 90wt% de grafite; ii) 10wt% de boro cristalino + 90wt% de grafite. Essa porcentagem foi escolhida como forma de garantir um excesso de boro alocado no substrato. Além desses substratos, foi adicionado a esse teste o substrato de grafite e 5wt% de boro amorfo do Grupo D. O terceiro teste, nomeado Grupo F, consistiu em confeccionar substratos compostos somente por grafite que sofreriam um pré-tratamento com boro amorfo. Substratos contendo somente grafite e sem qualquer pré-tratamento com boro foram produzidos de forma a atuarem como referência.

Após pesagem e moagem dos pós, as misturas eram colocadas em um “*bushing*” para compactação em uma prensa manual, por compressão uniaxial. Os compactos resultantes deste procedimento eram de formato circular e possuíam dimensões de 8 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. O pré-tratamento realizado nessas amostras anterior à deposição será descrito posteriormente.

O pó de grafite utilizado na confecção das amostras foi o Micrograf 9925MP produzido pela Nacional Grafite e possuía um diâmetro médio de 21,7 μm , enquanto o pó de boro amorfo utilizado foi produzido pela *Strem Chemicals* com diâmetro médio menor que 1 μm . O pó de boro cristalino utilizado no processo foi produzido pela *Aldrich Chemical Company* e possuía um diâmetro médio de 90 μm .

3.2.3 Substratos de Boro Amorfo

Esse grupo de substratos situa-se na extremidade em que temos excesso de boro, como também pôde ser visto na Figura 3.2. A produção dessas amostras é semelhante à dos substratos compostos de grafite/boro. Foram confeccionadas pastilhas circulares de massa igual a 1,7g, 8mm de diâmetro e 1mm de espessura mediante compactação uniaxial de pó de boro amorfo em uma prensa manual.

3.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS PARA A DEPOSIÇÃO

Confeccionados, os substratos podem ser submetidos ou não a um pré-tratamento de sua superfície para auxiliar o processo de nucleação do filme no processo CVD.

Foi durante este pré-tratamento que a fonte de boro foi alocada nos substratos de zircônia parcialmente estabilizada. Os substratos de ZrO_2 PE foram divididos em três grupos

segundo pré-tratamento ao qual foram submetidos: Grupos A, B e C. Estas informações podem ser vistas de forma resumida na tabela 3.2.

As pastilhas do Grupo A sofreram um polimento durante 1 minuto com pasta diamantada (JP4 de 4 μ m) inserindo, nas mesmas, sementes de diamante. Antes de serem colocadas no reator, é necessário colar os substratos 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 as amostras podem sofrer um deslocamento. Nessas pastilhas foram crescidos filmes puros de diamante. As amostras do Grupo B sofreram o mesmo polimento que aquelas do Grupo A, entretanto, depois da pastilha colada no porta-amostra, espalhou-se 0,027g pó de boro amorfo ao redor dela. Nestas pastilhas foram crescidos filmes de diamante dopados. As pastilhas do Grupo C sofreram, primeiramente, um polimento durante 1 minuto com pasta diamantada (JP4 de 4 μ m) como as anteriores. Em seguida foram polidas com pó de boro amorfo por 1 minuto. Sem limpá-las após esse último polimento elas foram coladas sobre o porta-amostra e pó de boro amorfo (0,027g) foi espalhado ao redor da pastilha de ZrO₂ PE. Nessas pastilhas também foram crescidos filmes dopados, porém a concentração de boro na fonte dopante para esse grupo é maior.

Tabela 3.2: Grupos nos quais foram divididos os substratos de ZrO₂ PE de acordo com o pré-tratamento aplicado e sua montagem no porta-amostra do reator.

ZrO₂ PE	Polimento da superfície	No porta –amostra
Grupo A	Pasta diamantada JP4	- Cola h-BN
Grupo B	Pasta diamantada JP4	- Cola h-BN - Pó de boro amorfo ao redor da pastilha
Grupo C	Pasta diamantada JP4 Pó de boro amorfo	- Cola h-BN - Pó de boro amorfo ao redor da pastilha

Os substratos de grafite sofreram pré-tratamentos diferentes de acordo com o teste que estava sendo empregado. As amostras do Grupo D sofreram um polimento com pasta diamantada (JP 1/2 – 0,5 μ m). Já aquelas do Grupo E sofreram um polimento com pó de boro amorfo. No Grupo F foi empregado um polimento com pó de boro amorfo, sendo que a fonte de boro nesse teste seria justamente esse boro empregado no pré-tratamento das amostras. Essas informações encontram-se resumidas na tabela 3.3.

Para colocar os substratos dentro do reator, foi preparada uma fina película de pó de grafite (cama de grafite) sobre a qual o substrato será repousado com o intuito de garantir que amostra fique fixa à base do porta-amostra e evite de ser envolvida nas correntes de convecção ocorridas durante o processo. Dessa forma, o porta-amostra é inserido no interior da câmara de deposição e inicia-se o processo propriamente dito.

Tabela 3.3: Grupos nos quais foram divididos os substratos de grafite e grafite/boro de acordo com o polimento da superfície aplicado e sua montagem no porta-amostra do reator.

Testes/Amostras	Polimento da superfície	No porta –amostra
Grupo D Grafite + (1, 3, 5, 7, 10wt% boro amorfo)	Pasta diamantada JP1/2	Cama de pó de grafite
Grupo E <i>Grafite + 5wt% boro amorfo (Grupo D)</i> Grafite + 10wt% boro amorfo Grafite + 10wt% boro cristalino	Pó de boro amorfo	Cama de pó de grafite
Grupo F Grafite	Pó de boro amorfo	Cama de pó de grafite

Os substratos de boro amorfo, como dito anteriormente, não sofreram pré-tratamento de superfície, mas foram colocados de formas diferentes no porta-amostra (tabela 3.4). Seguindo o modelo anterior dos substratos de grafite, foram preparadas películas diferentes para repousar os substratos de boro amorfo: películas de pó de boro amorfo e de pó de grafite (cama de boro e cama de grafite). Foram utilizados pós de boro e grafite nessas camas para verificar se esse parâmetro consistia numa variante para o sistema.

Tabela 3.4: Grupos nos quais foram divididos os substratos de boro de acordo com o polimento da superfície aplicado e sua montagem no porta-amostra do reator.

Substratos	Polimento da superfície	No porta –amostra
Boro amorfo - BCG	-	Cama de pó de grafite
Boro amorfo - BCB	-	Cama de pó de boro amorfo

4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

O conjunto de técnicas empregadas na caracterização das amostras obtidas foi: Difração de Raios -X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia por Feixe de Íons Focalizados (MFIB). Antes das análises pelas técnicas anteriormente citadas, as amostras foram observadas em uma lupa estereoscópica Metrimplex Hungary – PZO Labimex.

Paralelamente a este trabalho, desenvolveu-se o mestrado acadêmico de Rafael Fernando Pires, o qual estudou entre vários tópicos, o comportamento elétrico dos filmes de diamante dopados com boro a partir da técnica de 4 pontas utilizando o equipamento Physical Property Measurement System\Model 6000-Quantum Design, módulo resistividade ^[112].

Tanto os filmes de diamante obtidos quanto os substratos de deposição constituem alvos de análise, porém o tipo de análise empregada dependerá fortemente do produto final obtido após executadas as deposições. A principal dificuldade advém da natureza dos filmes de diamante dopados. A necessidade de detecção de boro dentre uma rede carbonácea constitui um grande obstáculo, pois além de se tratar de dois elementos muito leves, isto é, dopante leve numa matriz também leve, eles apresentam propriedades químicas afins por serem vizinhos na tabela periódica.

Uma breve descrição das técnicas empregadas neste trabalho é desenvolvida abaixo.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios x é uma prática não destrutiva e eficaz na investigação da estrutura cristalina dos compostos quando há ordem de longo alcance. Basicamente, a difração de raios x consiste num fenômeno de espalhamento no qual os átomos da rede de um determinado material espalham raios x incidentes em todas as direções, porém em algumas direções os feixes espalhados estarão completamente em fase e reforçarão um ao outro originando os feixes difratados (interferência construtiva). Para que ocorra a difração, é necessário que a diferença de caminho ótico percorrido pelos raios refletidos seja múltipla de seus comprimentos de onda. Essa condição é dada pela Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

na qual, d é a distância interplanar da amostra, θ é o ângulo de difração, n é o número inteiro correspondente à ordem de difração (no nosso caso igual a 1) e λ o comprimento de onda do raio x incidente. Um esquema pode ser visto na Figura 4.1.

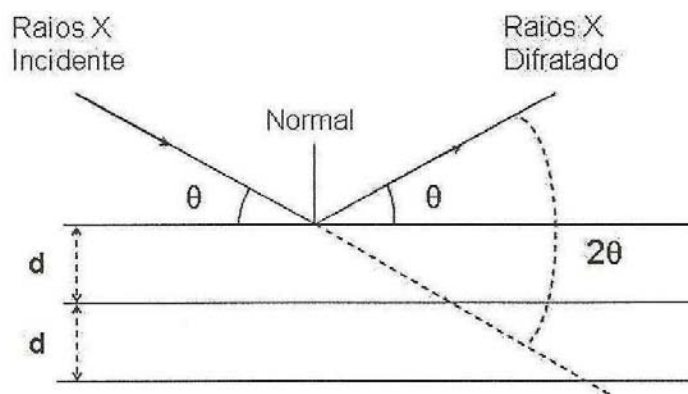


Figura 4.1: Esquema do fenômeno da difração.

Portanto, a difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente.

O método difratométrico empregado é o método do pó, o qual utiliza raios x monocromáticos e amostras policristalinas ou reduzidas a um pó fino. Maiores detalhes quanto à difração de raios x pela matéria podem ser obtidos na literatura ^[113].

O difratograma é obtido na geometria de parafocalização, na qual fonte, amostra e detector encontram-se sobre um mesmo círculo. Na obtenção do difratograma a condição de parafocalização é mantida, movendo-se o detector de um ângulo θ , e a amostra de $\theta/2$ resultando numa varredura angular. A caracterização das amostras por difração de raios x por dispersão angular foi feita utilizando a linha K_{α} do cobre (1,5418Å) filtrado com um monocromador de grafite num difratômetro Siemens, Kristalloflex D500, com o tubo operando em 35kV e 20mA.

Os difratogramas foram analisados utilizando os programas Crystallografica Search Match e Powder Cell 2.4^a.

^a Programa disponível em: www.ccp14.ac.uk

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que permite obter informações acerca da estrutura cristalina por meio das medidas das vibrações da rede. O efeito Raman pode ser explicado tanto pela teoria clássica quanto pela teoria quântica. Contudo, a teoria clássica apresenta limitações e para contorná-las utiliza-se a teoria quântica. Tomando-a, tem-se que a incidência de uma radiação em uma molécula seguida de uma reemissão pode resultar em 3 possibilidades:

- 1) espalhamento clássico ou Rayleigh: a molécula é excitada no seu estado fundamental ($h\nu_0$) e após liberar energia retorna para o mesmo estado energético, ou seja, após a absorção do fóton, a radiação espalhada possui a mesma frequência da radiação incidente;
- 2) espalhamento Raman Stokes: a molécula é excitada no estado fundamental ($h\nu_0$) e ao liberar energia vai para um estado vibracional de energia superior ($h\nu_1$) a do estado fundamental, ou seja, a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente;
- 3) espalhamento Raman Anti-Stokes: a interação ocorre com a molécula já num estado excitado ($h\nu_1$) e ao liberar energia vai para o estado fundamental ($h\nu_0$), ou seja, a frequência da radiação espalhada é maior que a da incidente.

As frequências da radiação espalhada são características dos modos vibracionais do material e, geralmente, há vários modos normais de vibração no material que originam várias linhas Raman. Geralmente, utiliza-se luz visível de comprimento de onda arbitrário, cuja frequência é distante daquelas das vibrações do átomo. A diferença entre a frequência da radiação incidente e a da radiação espalhada constitui o espectro Raman, cuja intensidade é $\sim 10^{-8}$ vezes menor que a intensidade incidente. Esta é uma maneira de transpor para a região do visível informações que seriam obtidas no infravermelho. Essas diferenças correspondem às frequências de vibração dos átomos no material da amostra. Uma representação dos efeitos citados acima é ilustrada na Figura 4.2 para um material composto de silício.

O espalhamento Raman, bem como outras espectroscopias de espalhamento de luz, está sujeito a regras de seleção que se originam da conservação do vetor de onda durante o processo de espalhamento e são consequência direta da existência de translação da rede como elemento de simetria, de modo que:

$$\vec{k}_e = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad \vec{k}_e = \vec{k}_i \pm \vec{q} \quad (3)$$

na qual, \vec{k}_e é o vetor da radiação espalhada, \vec{k}_i o vetor da radiação incidente e \vec{q} o vetor de onda do fônon envolvido. O sinal – (+) aplica-se ao espalhamento Stokes (anti-Stokes).

Os valores da equação (3) são confinados à primeira zona de Brillouin (ZB), e as magnitudes dos vetores de onda são pequenos quando comparados com um vetor qualquer da ZB. Assim, para conservar \vec{k} , as excitações criam ou aniquilam fônons com vetores de onda com magnitudes muito próximas de zero, isto é, muito próximas ao centro da ZB (ponto Γ). Deste modo, de muitas excitações existentes para todos os \vec{k} dentro da ZB, somente pode-se investigar por meio de espalhamento de luz, as excitações para $\vec{k} \cong 0$ $\vec{k} \cong 0$. A mesma restrição se aplica a muitas outras espectroscopias óticas. Maiores informações podem ser obtidas na literatura [114-117].

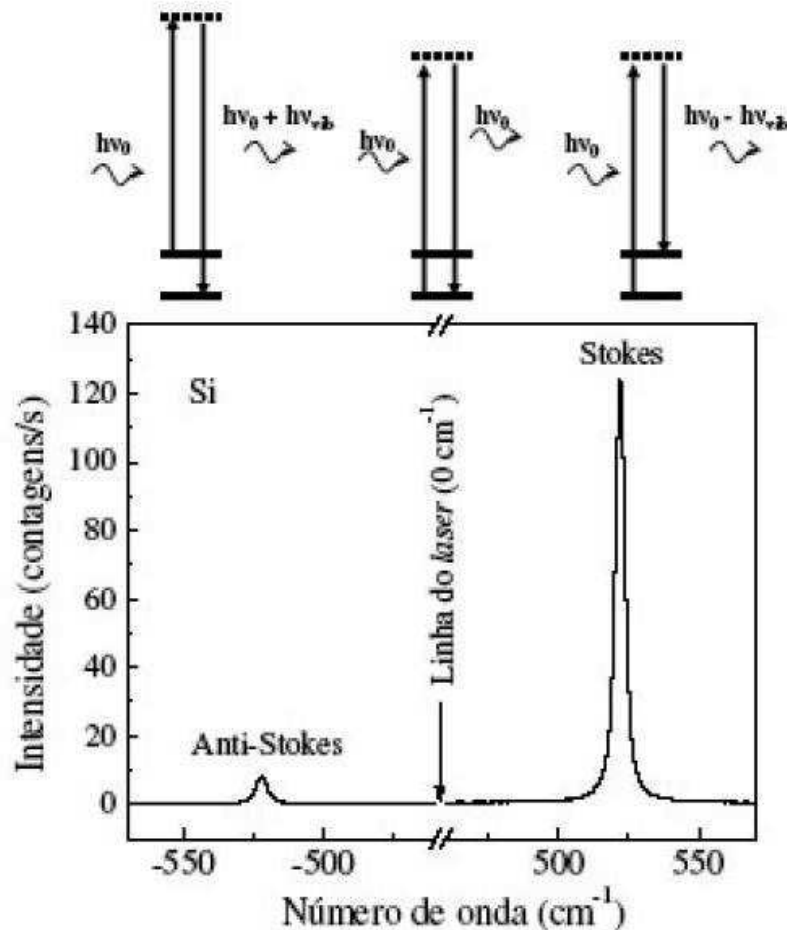


Figura 4.2: Representação do efeito Raman: a amostra pode espalhar radiação eletromagnética sem perda de energia (banda Rayleigh), ou de forma inelástica (banda Stokes), ou de forma que modos vibracionais previamente excitados relaxem para estados de mais baixa energia (banda anti-Stokes) [114].

A espectroscopia Raman tem sido usada para identificar as diferentes fases do carbono cujos espectros são distintos ^[118,119]. Em filmes de diamante, a informação obtida a partir dessa espectroscopia nos permite obter informação sobre o nível de tensão acumulada no filme através do deslocamento e do alargamento do pico típico do diamante (1332 cm⁻¹). Tensões tipo compressivas deslocam o pico para a região de maiores números de onda, enquanto tensões trativas, em sentido contrário ^[120]. O stress interno do filme pode ser aferido pelo alargamento e pelo deslocamento do pico Raman comparado à posição do pico do diamante natural seguindo equação proposta por Grimsditch *et al* ^[121,122]:

$$\frac{\Delta W}{\Delta P} = 3,2 \frac{cm^{-1}}{GPa} \quad (4)$$

na qual ΔW é a diferença na posição do pico Raman característico do diamante entre o filme produzido e de um monocristal de diamante enquanto ΔP indica a tensão intrínseca correspondente, responsável pelo deslocamento do pico.

A concentração de boro incorporado ao diamante também pode ser estimada a partir de ajustes matemáticos realizados em bandas bem definidas em torno de 500 cm⁻¹ observadas em espectros de filmes de diamante CVD dopados com boro. Para tanto, essa banda é ajustada utilizando uma combinação de curvas Gaussiana e Lorentziana seguindo o procedimento indicado por Bernard *et al* ^[71]. Usando a relação abaixo é possível estimar o nível de dopagem dos filmes:

$$[B]cm^{-3} = 8,44 \times 10^{30} e^{-0,048W(cm^{-1})} \quad (5)$$

na qual [B] corresponde à concentração de boro incorporado ao diamante e W corresponde ao centro da componente Lorentziana da curva ajustada.

No presente trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada para atestar: o crescimento de diamante, a incorporação de boro por sua rede, a qualidade dos filmes depositados e dimensionar o nível de tensão acumulada por eles. Os espectros foram obtidos em um microespectrômetro composto de um laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) como fonte de excitação, um microscópio Olympus para focalizar o feixe do laser sobre um ponto da amostras e coletar o sinal retroespalhado, e um monocromador Jobin Ivon HR 320 precedido de um filtro super Notch Plus usado para eliminar a contribuição do espalhamento Rayleigh. O detector é do

tipo CCD (*Charged Coupled Device*) de 1024 canais refrigerados a nitrogênio líquido. Esse equipamento foi construído no LAPMA. Medidas realizadas no INMETRO foram feitas utilizando como fonte de excitação um laser de Ar ($\lambda = 514 \text{ nm}$) para atestar a incorporação de boro pelos filmes e aferir o nível de tensão intrínseco dos filmes.

4.3 MICROSCOPIA ÓTICA

As espécies obtidas após deposição nos diferentes substratos utilizados foram analisadas opticamente num microscópio ótico Carl Zeiss, AXIOTECH 25HD. Por não apresentar uma profundidade elevada de foco e uma resolução em torno de $1\mu\text{m}$, essa microscopia apenas nos permite uma análise preliminar da morfologia e tamanho de grão dos filmes obtidos.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Nesse tipo de microscopia, incide-se um feixe de elétrons acelerados sobre a amostra que varre a superfície que está sendo analisada. Apesar de 99% da energia dos elétrons ser dissipada sob a forma de calor, a interação do feixe com a superfície nos permite obter elétrons retroespalhados, elétrons secundários e outros eventos a partir dos quais é possível obter informações sobre a topografia da superfície da amostra. A Figura 4.3 apresenta um esquema adaptado ^[123] que representa esses eventos, sendo que para cada um é necessário um sistema de detecção apropriado.

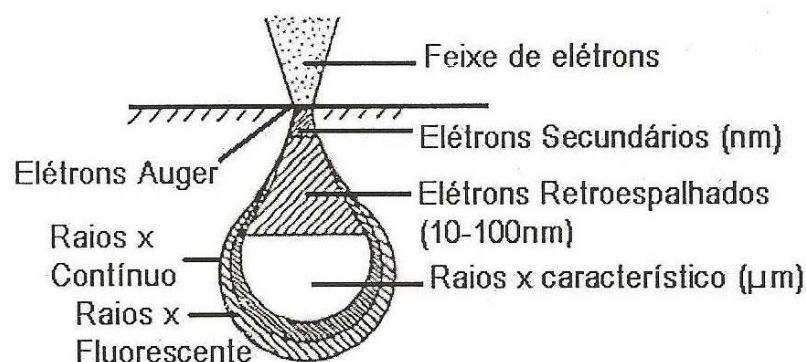


Figura 4.3: Esquema das regiões onde ocorre cada evento a partir da incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra.

O sinal obtido a partir dos elétrons secundários emitidos (*secondary electrons – SE*) é fraco, pois esses elétrons são de baixa energia, mas nos permitem obter imagens

correspondentes a uma fina camada da superfície. Por serem muito sensíveis ao relevo da superfície da amostra são eficientes para análises topográficas, razão pela qual esse tipo de imagem é amplamente utilizado ^[124]. Quanto maior o número atômico da substância que compõe a superfície da amostra, maior será a emissão e, conseqüentemente, o brilho.

Os elétrons retroespalhados (*backscattering electrons – BE*) têm energia maior, permitindo revelar informações de camadas mais profundas em relação à superfície da amostra. Além disso, também possibilitam identificar diferenças na composição química da amostra ^[125], pois o número atômico da substância que compõe a superfície e o ângulo de incidência do feixe de elétrons interfere diretamente no número e na direção de espalhamento dos elétrons retroespalhados. Em conseqüência, um elemento com maior *Z* apontará uma região com maior brilho, formando uma imagem correspondente à distribuição desse elemento na zona analisada ^[126]. Entretanto, isso não define o elemento. Caso a imagem seja obtida por corrente absorvida, o efeito é inverso, ou seja, um elemento com maior *Z* absorverá menos elétrons resultando numa região mais escura correspondente à distribuição desse elemento na região analisada.

A interação do feixe com a amostra também proporciona a emissão de raios x característicos. A partir de um espectrômetro é possível captar os raios x emergentes da amostra, separá-los em comprimentos de onda ou em níveis de energia característicos (dispersão em energia – EDS) e medir suas intensidades. Isso permite a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos químicos em regiões selecionadas da amostra ^[127].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas foram realizadas no microscópio JEOL JSM6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Sua análise nos permitiu investigar o tamanho médio dos grãos e suas morfologias, a topografia das amostras, a ocorrência de defeitos cristalinos e texturização.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão possibilita a obtenção de informações acerca da microestrutura de sólidos a partir da forte interação de um feixe de elétrons com a espécie a ser analisada. Por isso, o uso dessa técnica é restrito a amostras suficientemente finas que permitam que o feixe incidente consiga atravessá-la. A espessura ideal para análise depende do material do qual a amostra é composta e da informação que se deseja obter, podendo a espessura da mesma variar entre 10 e 500nm.

Uma boa amostra seria aquela que contivesse regiões assaz finas que preservassem a microestrutura original do material ^[128]. Na maioria dos casos as amostras das quais se deseja análise não apresentam a espessura requerida e, portanto, técnicas de preparação de amostras são utilizadas para conduzi-las à espessura ideal antes de serem levadas ao microscópio.

As imagens obtidas por MET são consequência da correta manipulação dos componentes do microscópio, o qual essencialmente acelera um feixe de elétrons contra uma amostra suficientemente fina. O feixe é caracterizado por sua coerência espacial e temporal. A coerência espacial está relacionada às trajetórias dos elétrons, as quais devem ser semelhantes e devem incidir no alvo uniformemente e unidirecionalmente. Já a coerência temporal requer que a dispersão em energia dos elétrons seja muito pequena, da ordem de $\Delta E/E \approx 10^{-6}$ $\Delta E/E \approx 10^{-6}$. A interação do feixe com a amostra resulta numa distribuição não uniforme de elétrons emergentes que nos possibilitam avaliar as características químicas e estruturais da mesma. O armazenamento das informações obtidas é feito eletronicamente (gravação da imagem obtida na câmera CCD) ou através de gravação por emulsão química (negativos). A imagem obtida corresponde a uma projeção planar das linhas, áreas e volumes característicos de elementos componentes da microestrutura da amostra analisada, distribuídos em toda a espessura da mesma. Consequentemente podem ocorrer superposições das imagens de domínios individuais. A origem do contraste nas imagens obtidas advém de fatores como: orientação cristalográfica, zonas de deformação elástica e plástica, precipitados e/ou cavidades contidos na amostra e diferenças de espessura, de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons.

Maiores informações podem ser obtidas na literatura ^[129-132].

Neste trabalho, os filmes de diamante constituíram os alvos de análise para MET e foi necessário um polimento iônico com feixe de argônio (*ion milling*) para atingirmos a espessura ideal de análise. As imagens foram obtidas num microscópio JEM 2010 operando em 200 kV, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

4.6 MICROSCOPIA POR FEIXE DE ÍONS FOCALIZADOS (MFIB)

Há aproximadamente 20 anos, microscópios de feixes de íons focalizados vinham sendo utilizados exclusivamente na indústria microeletrônica. Nos últimos anos, esses equipamentos estão sendo encontrados em laboratórios de pesquisa em materiais, pois foram descobertos como grandes aliados na análise e manipulação dos materiais investigados.

Esse microscópio opera em diversos modos e constitui uma gama de aplicações além daquelas microscópicas como: preparação e caracterização de cortes transversais amostrais, preparação de amostras para microscópios eletrônicos de transmissão e microscópios de força atômica, confecção de padrões nanométricos, usinagem de materiais em micro e nano escala, desbaste de superfícies, deposição de materiais e construção de microestruturas 3D ^[133-140].

Inicialmente, os sistemas FIB eram desenvolvidos sendo constituídos somente pela coluna iônica (SBFIB – *Single Beam*). Subsequentemente foram desenvolvidos sistemas FIB incorporados de uma coluna eletrônica além da iônica (DBFIB – *Dual Beam*) que possibilitaram a utilização dos mesmos como microscópios eletrônicos de varredura além de superar algumas limitações que os SBFIBs apresentavam. Um esquema da combinação das duas colunas do equipamento em questão pode ser visualizado na Figura 4.4a. Essa nova configuração possibilitou além das inúmeras aplicações já citadas, o acoplamento de espectrômetros de raios x dispersivos em energia (EDS) e sistemas de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para estudos químicos e cristalográficos.

O funcionamento de um sistema FIB é similar ao de um microscópio eletrônico de varredura, porém é utilizado um feixe de íons. Para obtenção desse feixe, é utilizada uma fonte líquida de íons metálicos (LMIS – *liquid metal ions source*) na qual o metal gálio é aquecido e quando liquefeito “molha” uma ponteira de tungstênio (raio ~ 2 – 5 µm). Por ação de um campo elétrico aplicado (10^8 V/cm) na ponteira, e consequente balanceamento de forças, ocorre ionização e emissão de íons de 2 – 5 nm de diâmetro ^[136]. Um esquema demonstrativo de LMIS pode ser visto na Figura 4.4b. Existem vários elementos e ligas metálicas que podem ser utilizadas na fonte de íons, porém o mais comumente utilizado é o gálio por uma série de razões: i) baixo ponto de fusão (29,8°C), o que minimiza reações de interdifusão entre o líquido e a ponteira de W; ii) baixa volatilidade na temperatura de fusão, o que conserva a cota de metal, garantindo um maior tempo de vida; iii) sua baixa energia de superfície promove um comportamento viscoso na ponteira de W; iv) sua baixa pressão de vapor permite a utilização de gálio na forma pura ao invés de liga metálica, o que garante um maior tempo de vida já que o líquido não evapora; v) excelentes propriedades mecânicas, elétricas e de vácuo; vi) suas características de emissão permitem uma intensidade angular alta com baixa perda energética ^[136]. Esses íons são acelerados a uma energia entre 5 – 50 KeV e focalizados por lentes eletrostáticas: baixas voltagens produzem imagens com excelente contraste enquanto altas voltagens são utilizadas para desbaste de uma área específica.

A desvantagem da utilização dessa técnica reside no efeito destrutivo causado à amostra após irradiação pelo feixe de íons. Ao colidir com a amostra, os íons de gálio

altamente energéticos removem átomos da superfície (*sputtering*) que podem ser redepositados em outras regiões. Além disso, pode ocorrer a implantação iônica de gálio dentre alguns nanômetros de profundidade da amostra e conseqüentemente amorfizar a superfície da mesma.

Neste trabalho, foi utilizado um sistema DBFIB para observação topográfica e morfológica, além da realização de desbaste iônico e observação direta de regiões de interesse. Para esses fins foi utilizado um equipamento JEOL JIB – 4500 MultiBeam System localizado no Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS.

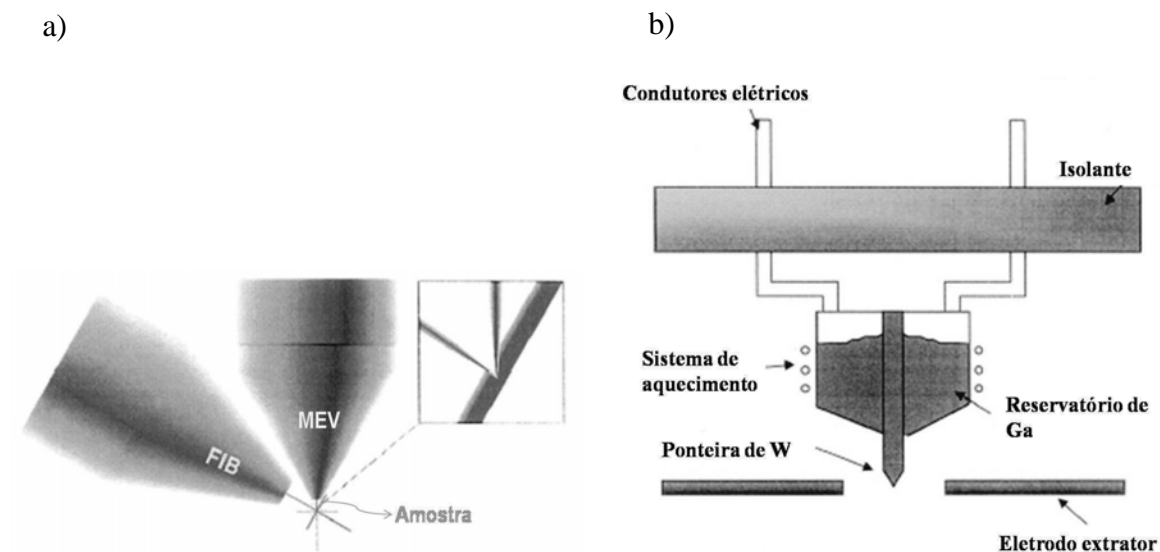


Figura 4.4: a) Configuração de um sistema DBFIB. A coluna MEV e a coluna FIB possuem um ponto coincidente na amostra que permite obter micrografias enquanto se executa um desbaste com o FIB (monitoramento em tempo real). b) Esquema de LMIS ^[136].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo será subdividido de maneira a facilitar a compreensão dos resultados obtidos a partir deste trabalho para cada substrato utilizado durante o processo experimental.

Todos os erros de medida listados em tabelas, nesse trabalho, foram calculados a partir do desvio padrão de cinco medidas realizadas durante a análise numérica de cada parâmetro investigado.

5.1 SUBSTRATOS DE ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA COM ÍTRIA

Lucchese *et al* ^[52, 106] realizou um estudo detalhado acerca de deposição de filmes de diamante CVD em substratos cerâmicos, sendo o substrato de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (ZrO₂ PE) o foco de um destes trabalhos, no qual foi apresentado uma gama de resultados acerca do próprio substrato de deposição e dos filmes de diamante sem dopagem oriundos dele. Uma grande vantagem apontada pela autora na utilização deste substrato reside no fato de os filmes crescerem auto sustentados, o que permitiu análise da superfície do filme que fica em contato com o substrato (lado liso) e a superfície que fica em contato com o plasma reativo (lado rugoso), como pode ser visualizado na Figura 5.1.

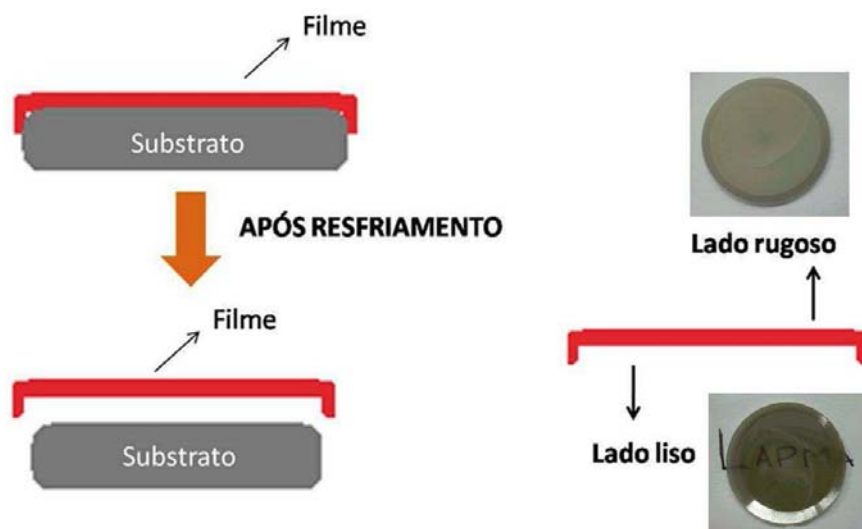


Figura 5.1: À esquerda, um esquema do desprendimento do filme da superfície do substrato após o resfriamento. À direita, a especificação das suas superfícies do filme auto sustentado.

Os substratos foram preparados para a deposição como explicado no capítulo 2, sendo que os filmes obtidos a partir dos substratos do Grupo A funcionarão como padrões de comparação para os filmes que sofreram o processo de dopagem (Grupos B e C) e possuíam espessura variando entre 5 – 10 μm determinada pelo tempo de deposição.

- Difração de raios x:

Utilizando essa técnica na caracterização dos filmes obtidos foi possível atestar, para os três grupos envolvidos, o crescimento das famílias de planos cristalinos {111}, {220} e {311} do diamante de sistema cristalino cúbico, como pode ser visto no difratograma apresentado na Figura 5.2.

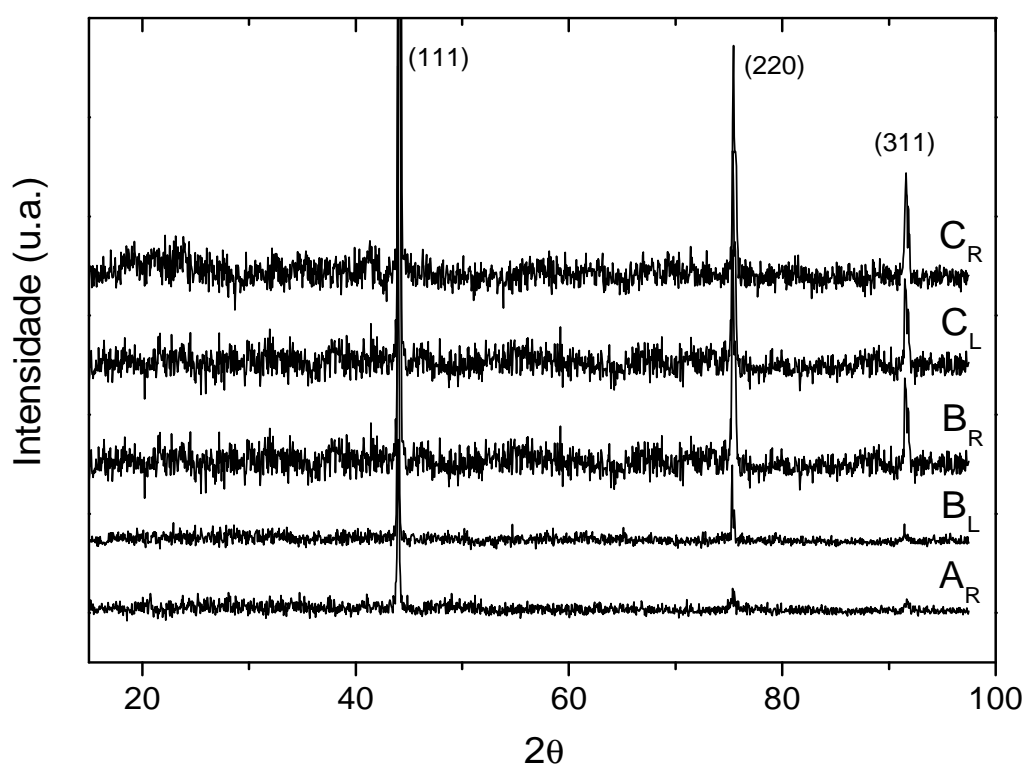


Figura 5.2: Difratograma dos filmes de diamante CVD dos grupos A, B e C. A nomenclatura do subíndice refere-se ao lado liso (L) e ao lado rugoso (R).

Bourgeois ^[91] cresceu filmes de diamante homoepitaxiais dopados com boro e observou um aumento do parâmetro de rede do diamante para as famílias de planos {100}, {110} e {111}, conseguindo até mesmo estimar a taxa de dopagem de seus filmes a partir desse aumento. Neste trabalho, para os filmes de caráter policristalino dos Grupos B e C, não foram observadas alterações no parâmetro de rede do diamante, já que as variações aparecem a partir da terceira casa decimal e não podemos garantir tamanha precisão de análise (tabela 5.1).

Tabela 5.1: A tabela indica os planos cristalinos atestados para os filmes dos grupos A, B e C com o respectivo ângulo de Bragg e os valores de parâmetro de rede calculados para cada um. Os algarismos em vermelho são para indicar a imprecisão nas medidas.

Amostra	Plano cristalino	$2\theta(^{\circ})$	Parâmetro de rede (a_0)
A _R	(111)	43,998 ± 0,004	3,561 ± 0,004
B _L	(111)	43,974 ± 0,002	3,563 ± 0,002
B _R	(111)	43,990 ± 0,002	3,562 ± 0,002
C _L	(111)	44,070 ± 0,002	3,556 ± 0,002
C _R	(111)	44,133 ± 0,002	3,551 ± 0,002
A _R	(220)	75,355 ± 0,017	3,564 ± 0,017
B _L	(220)	75,293 ± 0,005	3,567 ± 0,005
B _R	(220)	75,313 ± 0,007	3,566 ± 0,007
C _L	(220)	75,410 ± 0,008	3,562 ± 0,008
C _R	(220)	75,430 ± 0,015	3,561 ± 0,015
A _R	(311)	91,640 ± 0,040	3,562 ± 0,040
B _L	(311)	91,458 ± 0,011	3,567 ± 0,011
B _R	(311)	91,470 ± 0,011	3,567 ± 0,011
C _L	(311)	91,549 ± 0,014	3,565 ± 0,014
C _R	(311)	91,628 ± 0,023	3,562 ± 0,023

- Espectroscopia Raman:

A Figura 5.3 reúne os espectros Raman medidos em ambas as superfícies (lisa e rugosa) dos filmes do Grupo A. Os picos estreitos localizados em $1333,7 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ e $1334,2 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ correspondem, respectivamente, ao modo vibracional do diamante das duas superfícies do filme do Grupo A. A banda larga compreendida entre 1440 e 1470 cm^{-1} está relacionada a carbono não – diamante, oriundo do próprio processo de deposição, remanescente nas fronteiras de grão do filme ^[118, 120, 141-144]. A diferença mínima encontrada entre os espectros das duas superfícies dos filmes do Grupo A indica que a cristalinidade dos mesmos é bastante homogênea ao longo de toda sua espessura. A alta luminescência percebida nesses espectros está relacionada à presença de defeitos cristalinos nesses filmes.

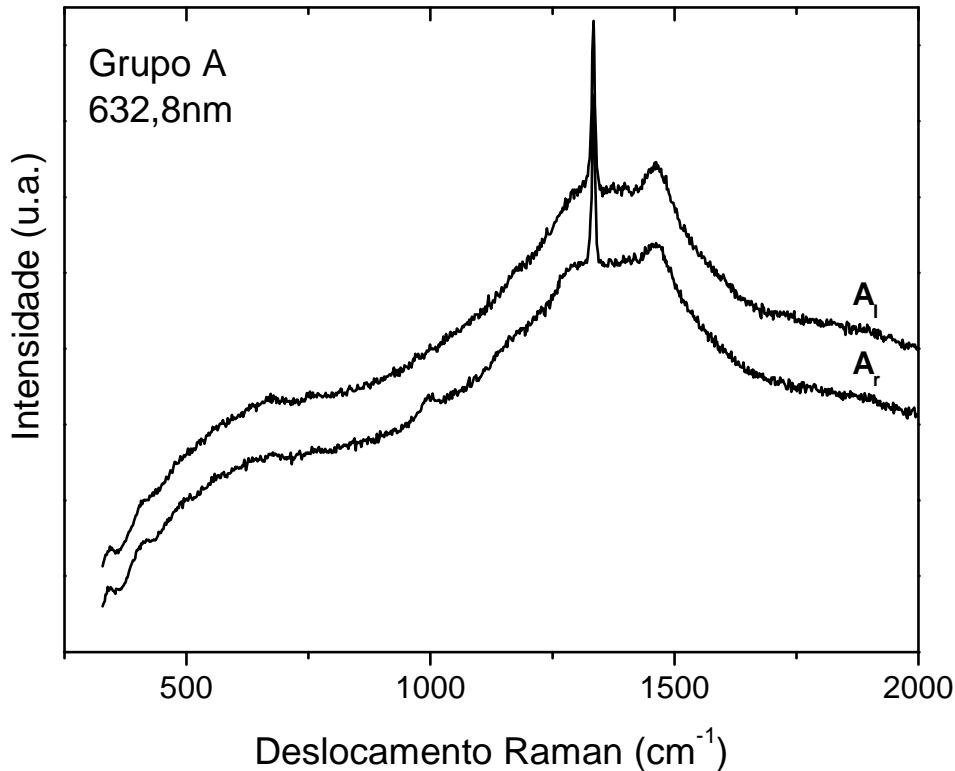


Figura 5.3: Espectros Raman dos filmes do Grupo A (filmes crescidos sem dopagem) medidos com laser He-Ne (632,8 nm).

Os espectros Raman de filmes de diamante dopados com boro com concentrações superiores a 10^{20} B.cm⁻³ apresentam modificações significativas quando comparados a espectros Raman de filmes não dopados, relacionadas ao início da condutividade metálica, consequência da alta dopagem. Essas modificações também podem ser percebidas de forma moderada nos espectros de filmes que incorporam concentrações de boro menores que 10^{20} B.cm⁻³. As figuras 5.4.a e b mostram os espectros obtidos para os filmes dos Grupos B e C – filmes que sofreram dopagem. A partir desses espectros ficam evidenciadas as modificações anteriormente discutidas, que ocorrem a partir da incorporação de boro em filmes de diamante, sendo que os resultados obtidos para o Grupo C indicam uma alta incorporação de boro pelos filmes, o que está relacionado ao pré-tratamento dos substratos de deposição.

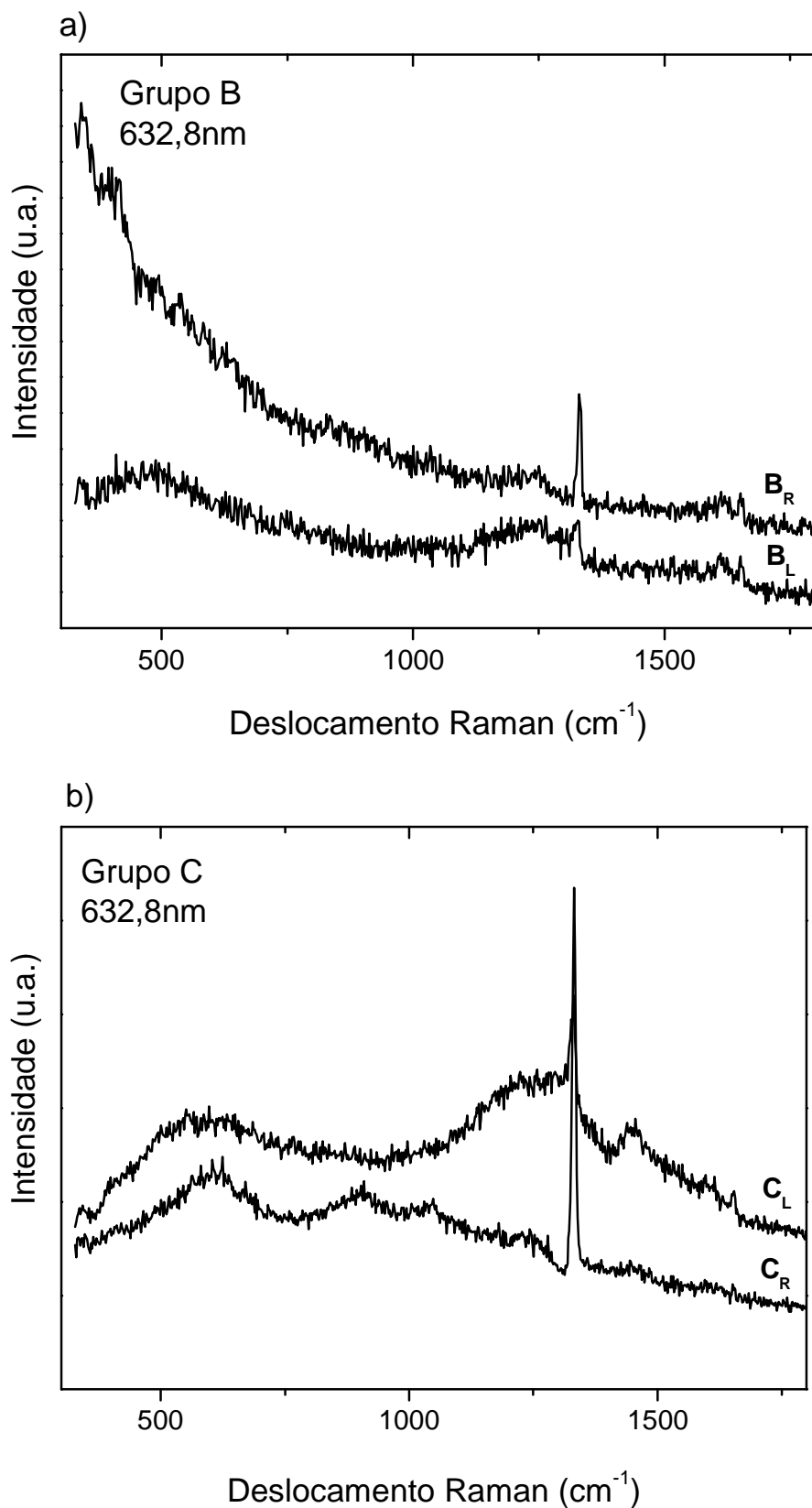


Figura 5.4: Espectros Raman dos filmes relativos à: (a) Grupo B (substrato de deposição posicionado próximo a pó de boro amorfo) e (b) Grupo C (substrato de deposição posicionado próximo a pó de boro amorfo e polido com o mesmo pó) medidos com laser He-Ne (632,8 nm).

O pico simétrico Lorentziano característico do diamante não – dopado transforma-se numa linha tipo Fano assimétrica [67,69-72,78] seguida do pico típico da estrutura diamante. O efeito de ressonância (absorção de energia) Fano é produzido quando existe um acoplamento entre um estado discreto (um modo de vibração) e um estado contínuo (junção dos níveis eletrônicos). Esse tipo de perfil de linha acusa uma forte assinatura da existência do acoplamento elétron/fônon, pois ocorre uma interferência quântica entre o modo ótico Raman - ativo da zona central e o contínuo de estados eletrônicos induzidos pela elevada concentração de dopante [69, 72, 145-147]. A relação entre a assimetria dessa linha e a concentração de boro incorporada por filmes de diamante é ilustrada no Anexo A.

Outros sinais associados à incorporação de boro na rede cristalina do diamante são o deslocamento do pico característico do diamante para menores números de onda com o aumento da concentração de boro e o aparecimento de uma banda larga próxima a 500 cm^{-1} [69, 72, 90, 91, 145-149]. Nessa banda não ocorre o efeito Fano, pois os estados eletrônicos e vibracionais não são acoplados nesta frequência. A origem dessas bandas características de alta dopagem, não está perfeitamente compreendida. Existem estudos empíricos e *ab initio* acerca da exposição de filmes de diamante altamente dopados a um plasma de deutério, nos quais tais bandas são detectadas e correlacionadas a falhas de ligações químicas entre boro e hidrogênio (B_nH_n) dos agregados de boro [91,148]. Outros estudos experimentais associam a origem dessas bandas a modos vibracionais locais de dímeros de boro na fase diamante que causariam distorções na rede do diamante ao redor desses defeitos isolados [70, 92, 145], além de outros pesquisadores que fazem associação à presença de carbono sp^2 na rede [150]. Sendo assim, Bernard *et al* [71] afirma, empiricamente, ser possível estimar a concentração de boro existente na fase diamante a partir dos espectros Raman utilizando um método de convolução da banda próxima a 500 cm^{-1} com uma combinação de curvas Gaussiana e Lorentziana, procedimento esse detalhado no Anexo A.

Usualmente tal estimativa é desenvolvida utilizando a técnica de Espectroscopia de Massa por Íons Secundários (SIMS), porém essa técnica estimará a concentração total de boro existente no filme, enquanto que a partir do método desenvolvido para os resultados Raman, somente a concentração de boro incorporado à fase diamante será estimada [145]. Essa informação é bastante relevante, pois a taxa de incorporação de boro em filmes de diamante policristalinos varia de acordo com o setor de crescimento do filme.

Bourgeois [91] relatou que espectros obtidos no ultravioleta não apresentam o perfil de linha Fano. Outros pesquisadores também já observaram que o aparecimento da linha Fano depende do comprimento de onda do laser utilizado [89, 146, 151-154].

Com o intuito de verificar esse fato nos filmes crescidos pela rota proposta, foram desenvolvidas medidas Raman utilizando um laser de comprimento de onda diferente daquele anteriormente utilizado. Os espectros obtidos com um laser de Ar, para os filmes crescidos em substratos que se encontravam em contato com a maior concentração do boro na fonte dopante (Grupo C), podem ser visualizados na Figura 5.5.

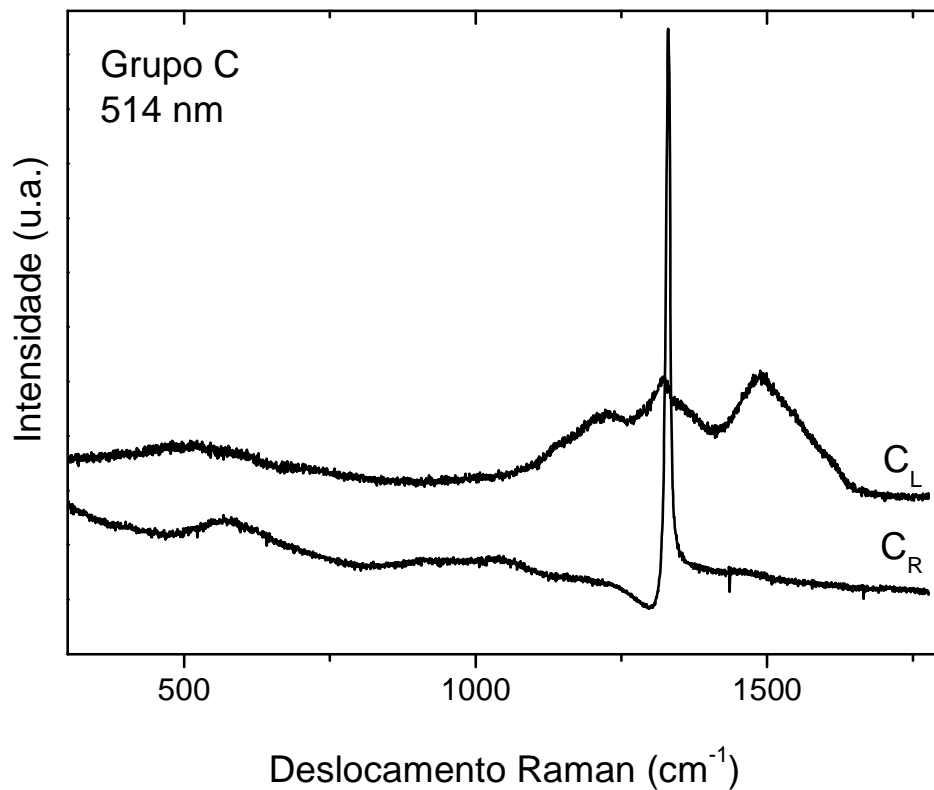


Figura 5.5: Espectros Raman dos filmes relativos ao Grupo C medidos com laser Ar (514 nm).

A tabela 5.2 lista os dados numéricos extraídos dos espectros Raman e permite estabelecer um comparativo entre os grupos de filmes que sofreram dopagem e aqueles que não a sofreram. As posições dos picos Raman juntamente com suas larguras à meia-altura (FWHM – *full width at half maximum*) são listadas para as duas superfícies dos filmes envolvidos nesse estudo, e fica evidenciado para os filmes que sofreram dopagem, o deslocamento do pico típico do diamante para números de onda menores bem como o alargamento do mesmo.

Tabela 5.2: Dados obtidos a partir dos espectros Raman dos Grupos A, B e C.

Amostras	Pico Raman (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Tensão (GPa)	Concentração de boro (cm ⁻³)	Concentração de portadores (cm ⁻³)	Resistividade T = 300K (Ω.m)
A _L	1333,7±0,1	7 ± 0,03	0,4	0	~ 9,1 x 10 ¹⁰	3,48 x 10 ³
A _R	1334,2±0,1	7,7 ± 0,03	0,6	0		
B _L	1326,5±0,8	13,7±0,25	-1,8	~ 10 ²¹	~ 1,1 x 10 ¹⁸	1,32 x 10 ⁻³
B _R	1331,7±0,1	8,6 ± 0,05	-0,2	--		
C _L (HeNe)	1328,8±0,9	9,67±0,59	-1,1	~ 10 ¹⁹	~ 1,1 x 10 ²⁰	3,5 x 10 ⁻⁴
C _R (HeNe)	1331,7±0,2	7,44 ± 0,4	-0,2	~ 10 ¹⁸		
C _L (Ar)	--	--	--	~ 10 ¹⁹	-----	-----
C _R (Ar)	1330,2±0,2	8,1 ± 0,4	-0,7	~ 10 ¹⁸		

A quarta coluna da tabela lista a tensão intrínseca dos filmes calculada a partir da regra proposta por Grimsditch *et al* ^[122] – equação (4) situada na página 47. Para todos os filmes dopados a tensão é do tipo trativa^[72]. Ao se comparar os valores das tensões para as duas superfícies dos filmes, percebe-se serem da mesma ordem. A quinta coluna lista a concentração de boro estimada a partir do método proposto por Bernard a partir da banda na região de 500 cm⁻¹ ^[71] – equação (5) situada na página 47. Para a superfície rugosa da amostra do Grupo B, a banda nesta região não está bem definida, prejudicando a avaliação da concentração de boro. Os resultados indicam que a concentração de boro estimada para o lado liso dos filmes é maior que aquela estimada para o lado rugoso dos mesmos.

Ao contrário do que ocorre para os filmes do Grupo A, os filmes dos Grupos B e C não apresentam homogeneidade cristalina ao longo de sua espessura (Figuras 5.4 a e b). Outro resultado que fica evidenciado a partir dos espectros Raman é que a luminescência oriunda de defeitos cristalinos é muito maior para os filmes não dopados do que para aqueles que sofrem dopagem. Uma possível explicação para esse resultado residiria no fato de que na fase inicial da nucleação do diamante na presença de boro ocorre diminuição da taxa de nucleação das fases não – diamante, responsáveis pela luminescência ^[155]. A sexta e sétima colunas listam os valores relativos a números de portadores obtidos por Efeito Hall e o valor da resistividade desses filmes medidos pelo aluno Rafael F. Pires em seu trabalho mestrado ^[112]. Comparando os valores por ele obtidos e aqueles estimados percebe-se haver uma correlação entre eles,

sendo o método de Bernard uma boa estimativa para a concentração de boro incorporada aos filmes.

- Microscopias:

Nesta seção serão reunidos os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia por feixe de íons focalizados (MFIB) para os filmes dos Grupos A e C com o intuito de investigar microscopicamente o efeito originado da incorporação de boro pelo diamante.

A Figura 5.6 foi obtida por FIB e mostra o substrato de zircônia utilizado na deposição dos filmes por efeito de canalização dos íons de Gálio, o qual é ocasionado pelas diferentes orientações cristalográficas dos grãos da zircônia.

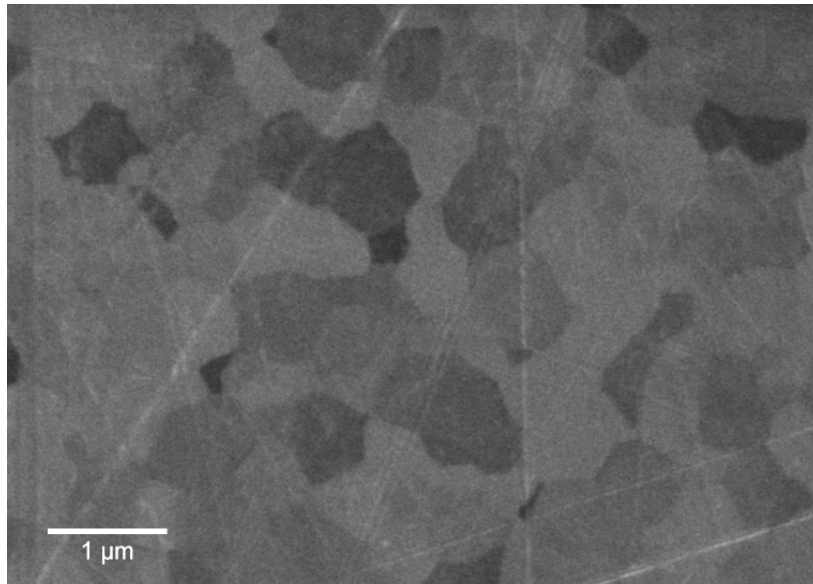
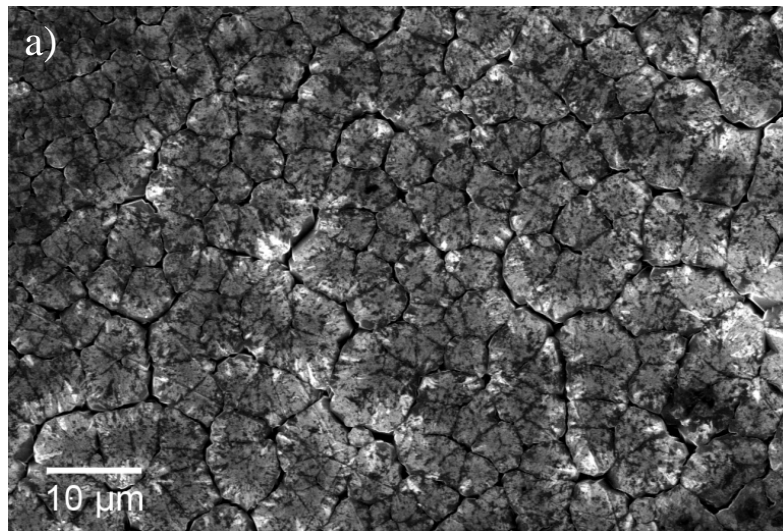


Figura 5.6: Superfície do substrato de ZrO_2 PE obtida por MFIB.

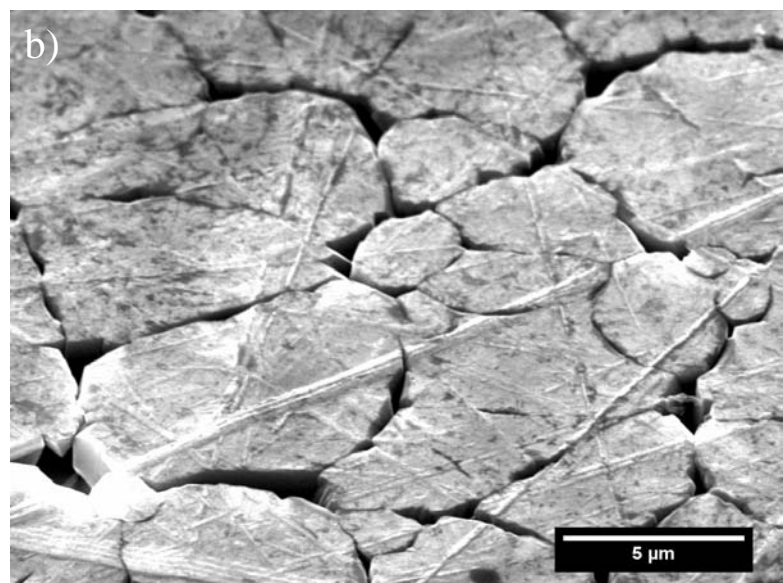
As imagens obtidas por MEV e MFIB para o lado liso do filme (Figuras 5.7 a – c) acusam a réplica da superfície do substrato cerâmico para o filme de diamante dopado (Grupo C). Esse efeito de réplica já havia sido detectado por Lucchese ^[52] utilizando microscopia de força atômica (AFM) para filmes de diamante crescidos sem dopagem. É possível perceber a imitação, pelo filme, dos contornos de grão do substrato, dos riscos oriundos do pré-tratamento do mesmo e dos defeitos (vazios entre grãos) – Figuras 5.7 b e c. Além disso, se pode observar na imagem adquirida por MFIB, na região entre grãos, as “paredes” laterais dos grãos de diamante.



MEV – Filme Grupo C



MEV – Filme Grupo C



MFIB – Filme Grupo C

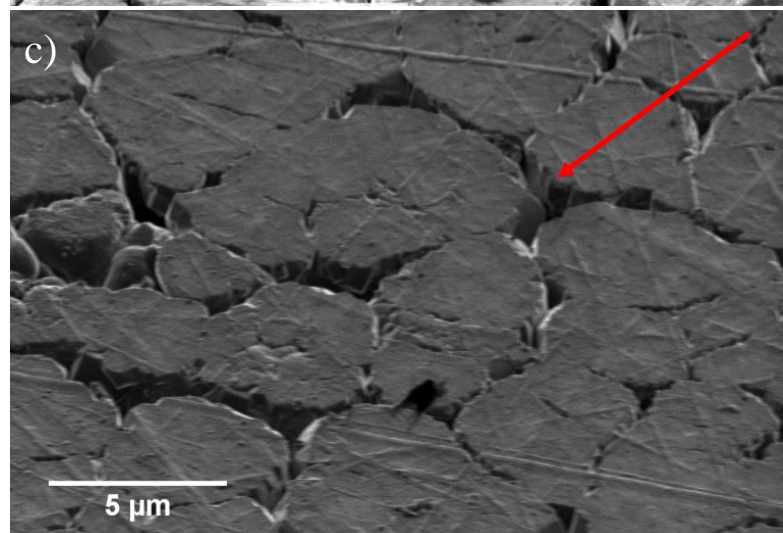


Figura 5.7: a) Imagem MEV do lado liso do filme dopado com alta concentração de boro na fonte dopante (Grupo C) ilustrando a réplica do substrato de ZrO_2 P.E.; b) e c) Imagens MEV e MFIB do filme do Grupo C que revelam os detalhes do lado liso do mesmo.

As análises da superfície lisa dos filmes por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução evidenciam o caráter policristalino dos filmes (Figura 5.8), o qual foi comprovado por difração de elétrons.

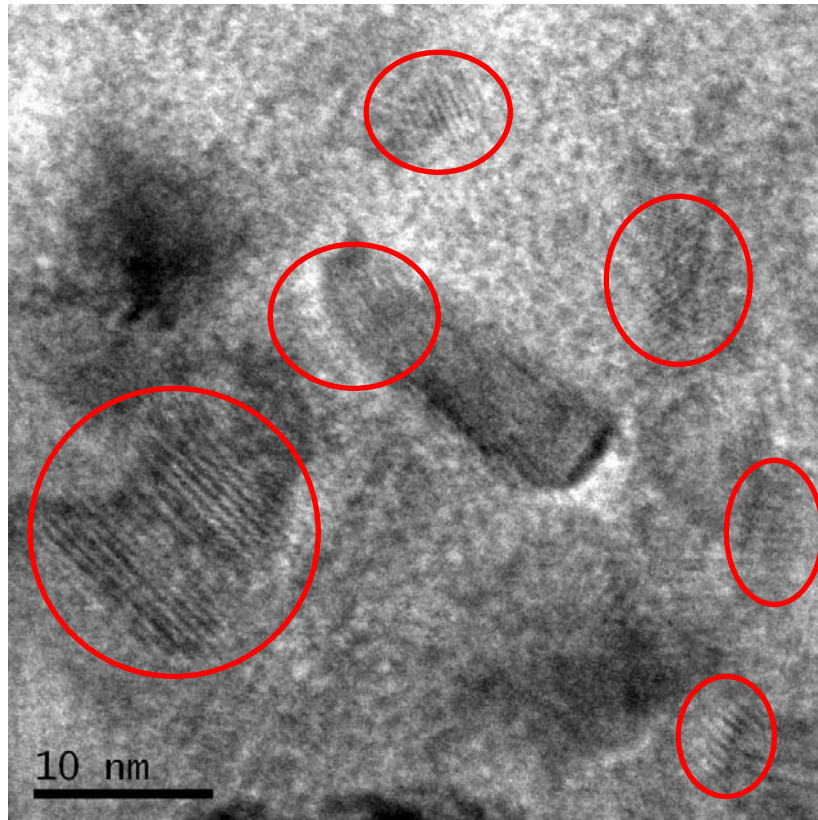
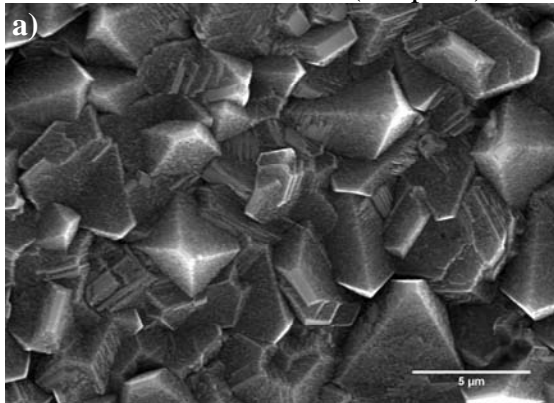


Figura 5.8: Imagem HRTEM do filme de diamante puro.

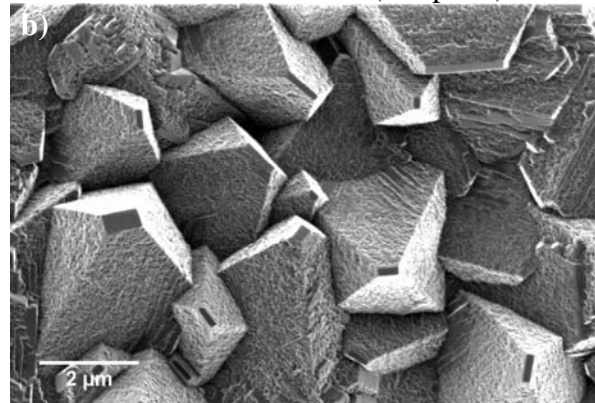
A partir das imagens MEV e MFIB do lado rugoso dos filmes puro e dopado percebe-se a morfologia típica de filmes de diamante e o total fechamento do filme crescido em ZrO_2 P.E. (Figuras 5.9 a –d). Outro fato percebido através dessas imagens, é que nos filmes puros as faces que se encontram na orientação preferencial de crescimento do filme são lisas enquanto que as outras faces do cristal apresentam um aspecto rugoso bem revelado. Nos filmes dopados esse aspecto rugoso não é observado em qualquer das faces, o que está intimamente correlacionado à incorporação de dopantes, como alertado no capítulo 2, no qual foi discutido o parâmetro de crescimento do filme.



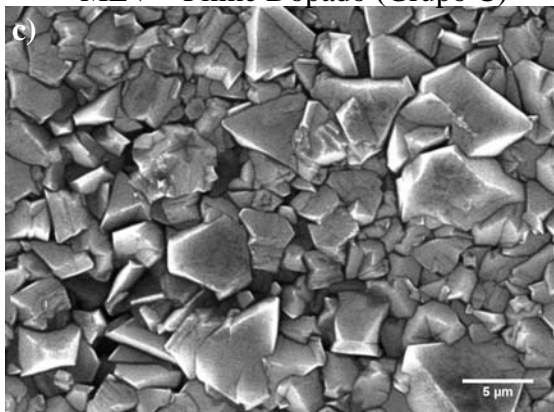
MEV – Filme Puro (Grupo A)



MFIB – Filme Puro (Grupo A)



MEV – Filme Dopado (Grupo C)



MFIB – Filme Dopado (Grupo C)

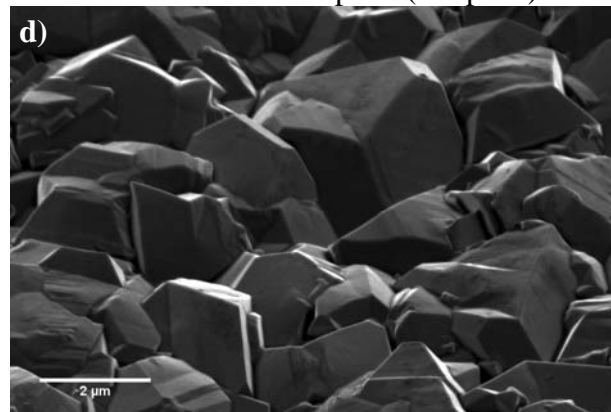


Figura 5.9: Imagens MEV e MFIB do lado rugoso dos filmes puros e dopados (Grupo A e C) que revelam a morfologia típica de filmes de diamante e destacam o aspecto rugoso das faces de crescimento não – preferencial dos filmes puros.

O parâmetro de crescimento, entre outras funções, rege a estabilidade contra defeitos estruturais tipo *twinning*. Estudos anteriores ^[93] estabeleceram que ao variar o parâmetro de crescimento (α), é possível encontrar faces (100) estáveis com relação à *twinnings* para $2 < \alpha < 3$, enquanto que faces (111) são estáveis quando $1 < \alpha < 1,5$. O parâmetro de crescimento dos filmes aqui analisados variou em torno de 2,5 e 3, o que ocasionou a formação de *twinnings* nas faces (111), o que pode ser comprovado pelas imagens de MEV e MFIB obtidas tanto para os filmes puros quanto para aqueles dopados - Figuras: 5.9d e 5.10.

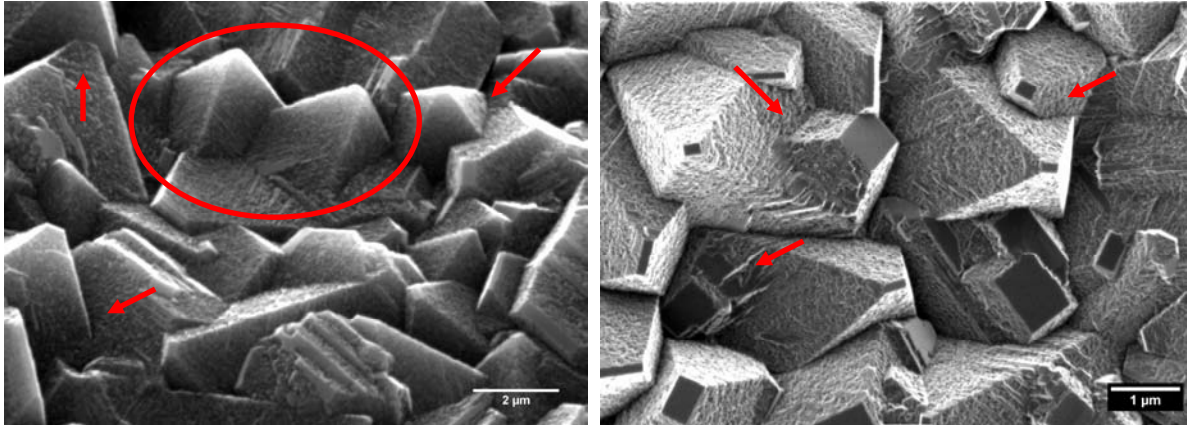


Figura 5.10: Imagens MFIB da superfície rugosa dos filmes puros que revelam a formação de defeitos tipo *twinning*.

A presença de defeitos cristalinos pôde ser percebida nos filmes puros e dopados, na mesma proporção, a partir das três técnicas de análise de microscopia, sendo que por MET percebem-se defeitos tipo falhas de empilhamento, discordâncias e *twinnings* bem pronunciados (Figura 5.11).

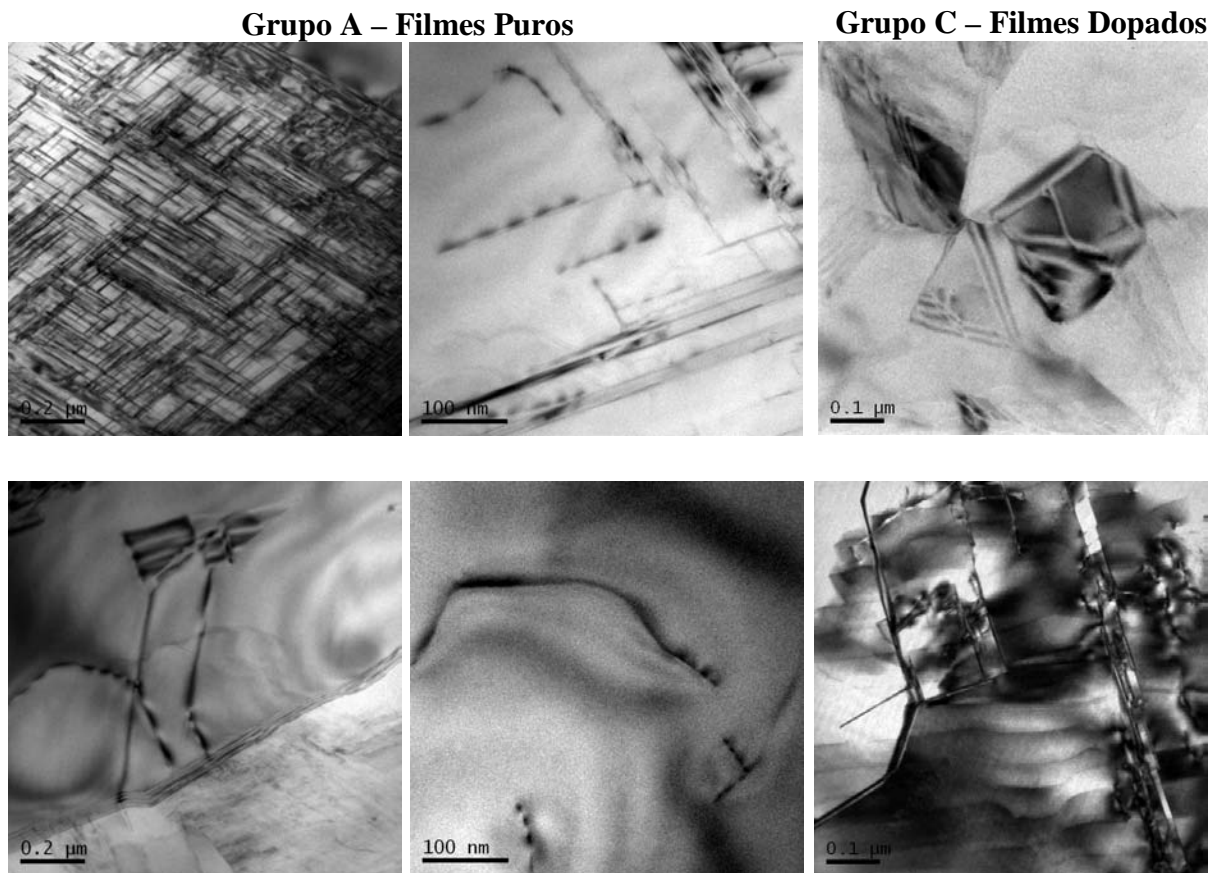


Figura 5.11: Imagens de MET que ilustram os tipos de defeitos encontrados em filmes de diamante puros e dopados (Grupos A e C).

A partir de um processo de desbaste pelo feixe de íons de Gálio na superfície lisa do filme de diamante dopado com maior concentração de boro na fonte dopante (Grupo C) e conseqüente observação da mesma, constatou-se grande homogeneidade na região intragranular desses filmes, não sendo observada qualquer segregação em escala micrométrica (Figura 5.12a). Porém, numa análise por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, nota-se a ocorrência de segregação em escala nanométrica que possivelmente está relacionada à presença do boro na estrutura do diamante, pois tal segregação não foi observada em filmes de diamante puros crescidos nas mesmas condições. Esse tipo de segregação é um resultado inovador, pois ainda não tinha sido observado por outros pesquisadores da área ^[156].

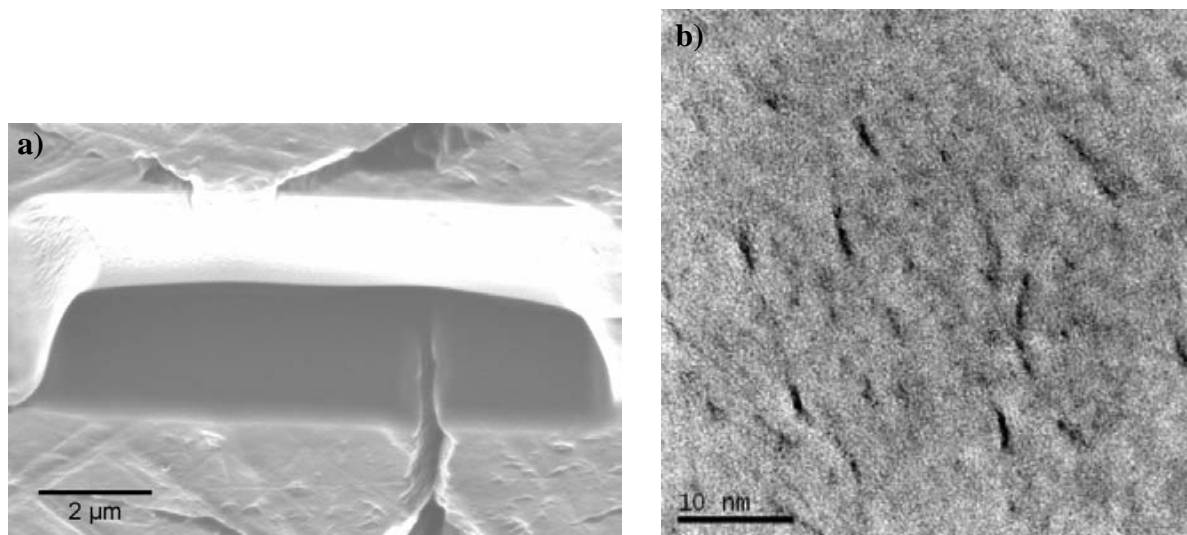


Figura 5.12: a) Imagem MFIB da região intragranular do filme altamente dopado com boro (Grupo C) após desbaste com feixe de íons. b) Imagem HRTEM da precipitação nanométrica detectada em filmes altamente dopados (Grupo C).

Neste momento, podemos destacar outro resultado comprovado ao utilizar a técnica FIB: resistência do material ao emprego de feixes de íons. Filmes de diamante puros ou dopados são extremamente resistentes ao emprego de feixe de íons de Gálio, sendo de difícil observação efeitos de redeposição de material ao realizar desbaste iônico, ou amorfização de superfície, a qual usualmente ocorre durante o processo de imageamento por feixe de íons (Figura 5.13a). Por outro lado, o substrato cerâmico de zircônia é facilmente atacado pelo feixe de íons e quase que de imediato detectamos a amorfização da superfície da mesma, como pode ser observado na Figura 5.13b, na qual é detectado um arredondamento dos cantos do retângulo, a coalescência das letras desbastadas e as franjas de interferência.

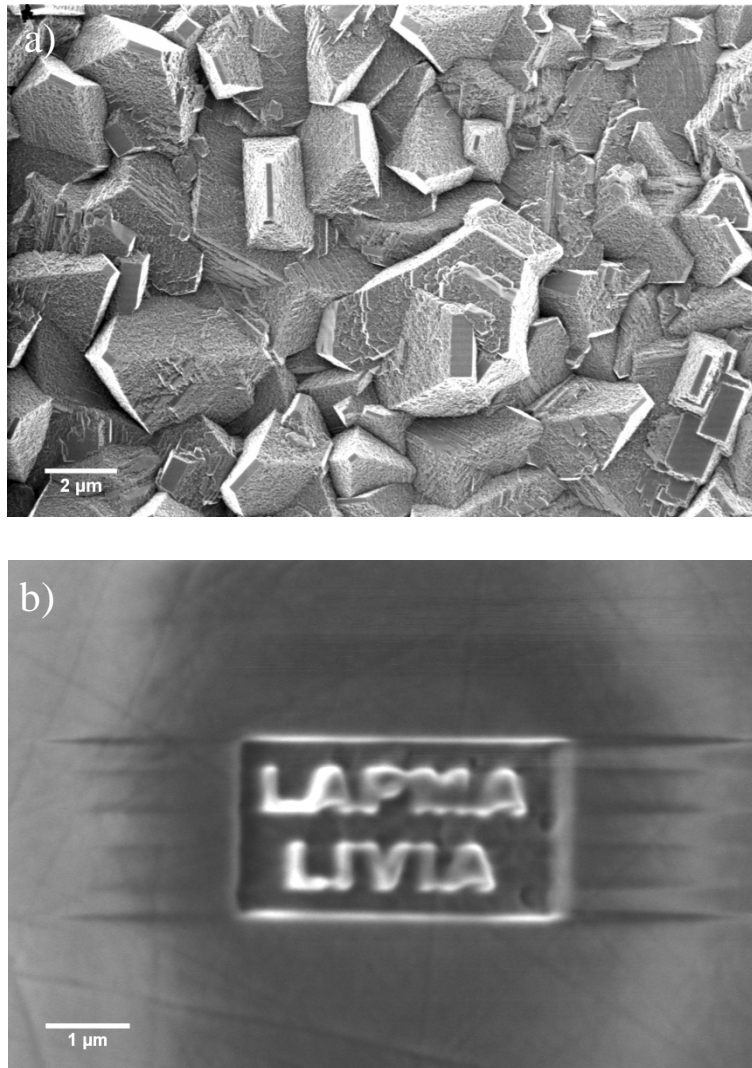


Figura 5.13: a) Superfície rugosa do filme puro sem sinais de amorfização. b) Conseqüência de desgaste iônico na superfície da ZrO_2 PE.

Nos anexos B e C podem ser vistas outras imagens obtidas por microscopia que apresentam o aspecto rugoso das faces de crescimento não-preferencial dos filmes de diamante em detalhe, bem como a comprovação da ocorrência de segregação nos filmes dopados (alternação de contraste ao alterar o foco da imagem).

5.2 SUBSTRATOS DE GRAFITE E SUBSTRATOS COMPOSTOS DE GRAFITE/BORO

O interesse em realizar os testes que compõem o Grupo D residiu em detectar a diferença obtida nos filmes depositados a partir de diferentes concentrações de boro amorfo no substrato de grafite, sendo elas: 1, 3, 5, 7 e 10 wt% de boro amorfo. Já no teste que

compõe o Grupo E, o interesse consistiu em atestar a ocorrência ou não da incorporação de boro pelos filmes a partir de análise nas duas superfícies dos filmes produzidos, lisa e rugosa, as quais serão obtidas a partir de um ataque químico, pois os filmes crescem fortemente aderidos no grafite. Dessa forma, foi possível obter filmes desprendidos do substrato de crescimento. Tal ataque é realizado com ácido sulfúrico e dicromato de potássio, sendo a concentração de 4,4g/l. O volume utilizado foi 20 ml, ou seja, a solução foi composta de 20 ml de ácido e a 88 mg de dicromato. Essa solução é aquecida, sendo a temperatura indicada de 45-60 °C. Dependendo da amostra, a taxa de limpeza será maior ou menor. Outro ataque, com 5 ml de ácido é feito de forma que se possa garantir a extinção do grafite no filme. No final deste processo químico teremos o filme de diamante livre do substrato.

O teste nomeado Grupo F foi realizado com o interesse de testar se ocorreria incorporação de boro pelos filmes mediante somente um pré-tratamento das pastilhas de grafite com pó de boro. Foi realizado um ataque químico da mesma maneira que aquele realizado no Grupo E para obterem-se as duas superfícies dos filmes de diamante e analisar o resultado obtido.

Nesta seção os resultados obtidos serão tratados separadamente, de acordo com cada teste desenvolvido. Não foram realizadas medidas elétricas para esses filmes em virtude da fragilidade das amostras.

GRUPO D:

- Difração de raios X:

Utilizando essa técnica na caracterização dos filmes aderidos ao substrato foi possível atestar o crescimento das famílias de planos cristalinos {111}, {220} e {311} do diamante de sistema cristalino cúbico, como pode ser visto no difratograma apresentado na Figura 5.14. Além do diamante, foram detectados os picos de difração correspondentes à estrutura cristalina da grafite. A nomenclatura das amostras foi definida como: GP – filmes crescidos em substratos que continham somente grafite, GB X (X = 1, 3, 5, 7, 10wt% boro amorfo) – filmes crescidos em substratos que continham diferentes porcentagens de boro amorfo.

Para os filmes obtidos neste teste, não foram observadas alterações significativas no parâmetro de rede do diamante, já que as variações aparecem a partir da terceira casa decimal, e como já dito anteriormente, não podemos garantir tamanha precisão de análise (tabela 5.3)

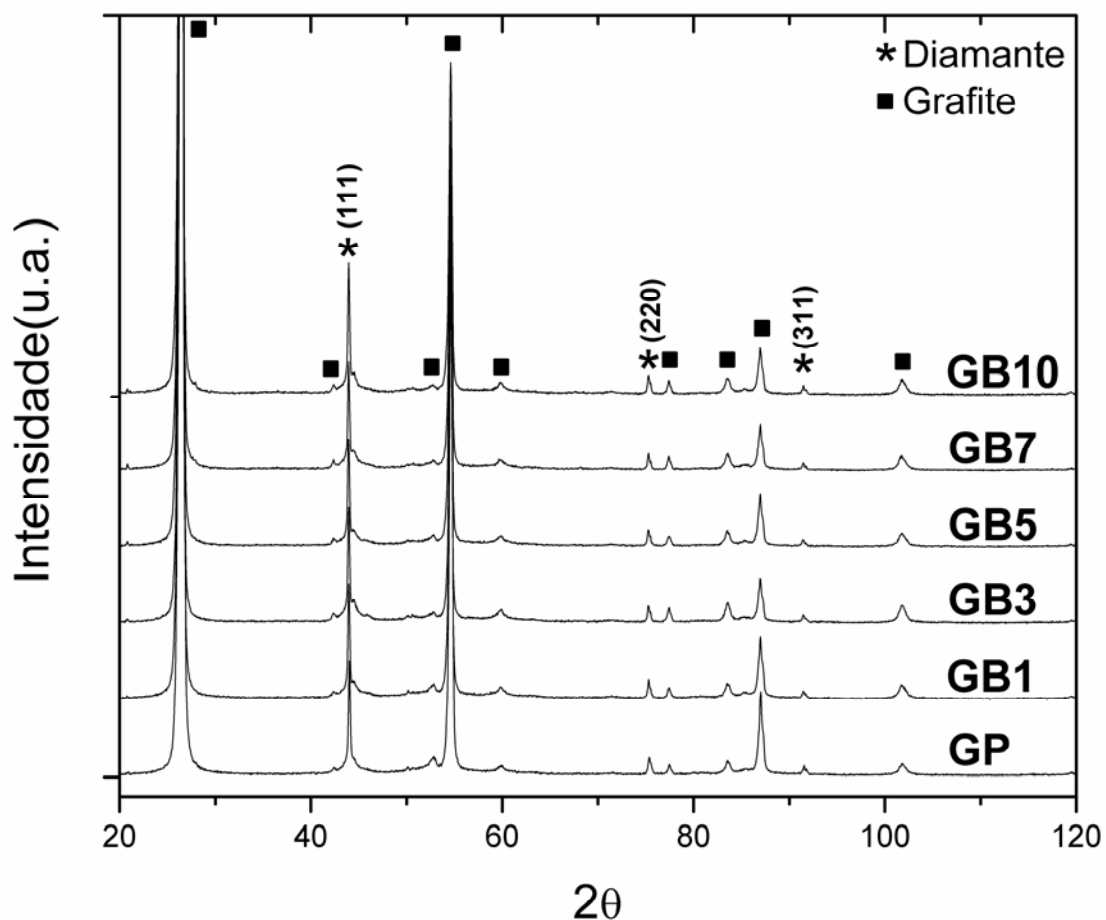


Figura 5.14: Difratoograma dos filmes de diamante CVD referente às amostras do Grupo D.

Tabela 5.3: A tabela indica os valores de parâmetro de rede calculados para cada o pico preferencial do diamante para as amostras envolvidas nesse teste. Os algarismos em vermelho são para indicar a imprecisão citada anteriormente.

Filme depositado em:	Plano cristalino do diamante	2θ (°)	Parâmetro de rede do diamante (a_0)
Grafite	(111)	$44,022 \pm 0,001$	$3,559 \pm 0,001$
Grafite + 1wt% boro amorfo	(111)	$43,967 \pm 0,001$	$3,563 \pm 0,001$
Grafite + 3wt% boro amorfo	(111)	$43,956 \pm 0,001$	$3,564 \pm 0,001$
Grafite + 5wt% boro amorfo	(111)	$43,942 \pm 0,001$	$3,564 \pm 0,001$
Grafite + 7wt% boro amorfo	(111)	$43,950 \pm 0,001$	$3,564 \pm 0,001$
Grafite + 10wt% boro amorfo	(111)	$43,957 \pm 0,001$	$3,564 \pm 0,001$

- Espectroscopia Raman:

A Figura 5.15 mostra um espectro típico de um filme de diamante crescido sem dopagem sobre um substrato de grafite. O filme cresce fortemente aderido ao substrato e, portanto, essa medida diz respeito à superfície do filme que permaneceu em contato com o plasma reativo.

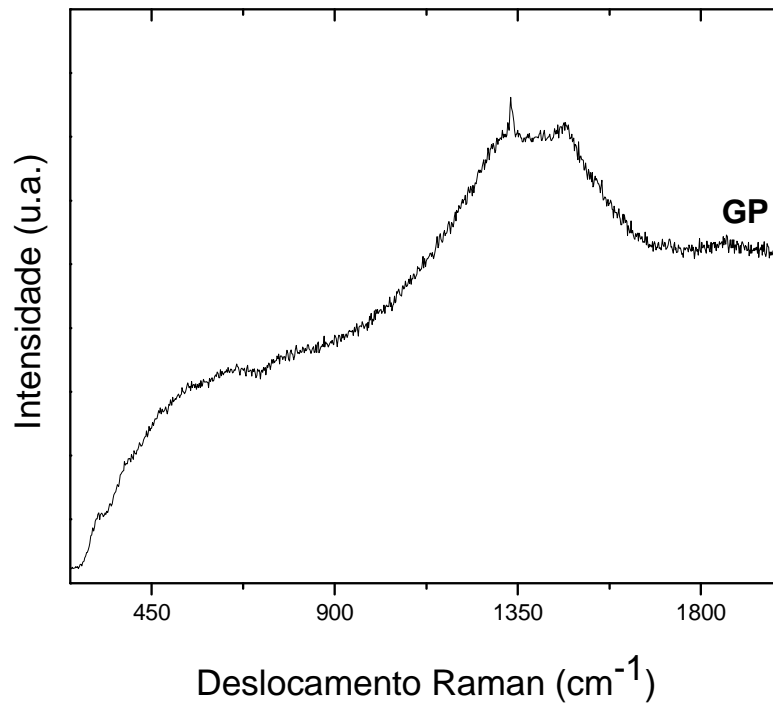


Figura 5.15: Espectro Raman de um filme de diamante puro aderido ao substrato de grafite, medido com laser He-Ne (632,8 nm).

O pico estreito localizado em $1333,55 \pm 0,12 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo vibracional do diamante enquanto a banda compreendida entre $1430 \text{ e } 1480 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada a carbono não - diamante remanescente nas fronteiras de grão do filme ^[118, 120, 141-144], da mesma forma como ocorre no substrato de zircônia.

A Figura 5.16 reúne os espectros Raman medidos para as amostras que compõem o Grupo D. São apresentados em separado o espectro de filmes de diamante dopados crescidos sob grafite + 5wt% de boro amorfo e os espectros dos filmes crescidos sobre os outros substratos de grafite + xwt% de boro amorfo ($x = 1,3,7,10$), com o objetivo de facilitar a visualização de todos os espectros.

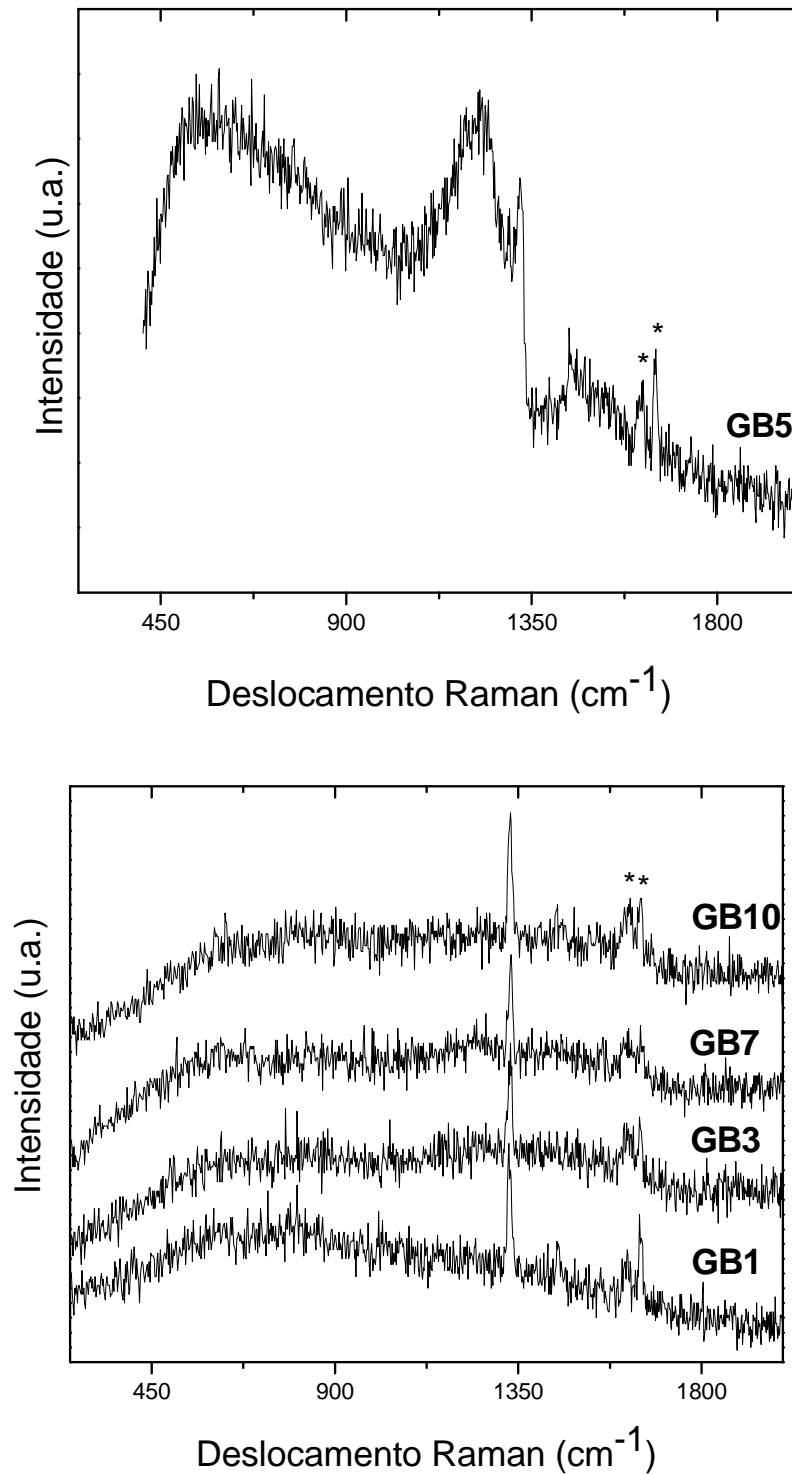


Figura 5.16: Espectros Raman dos filmes do Grupo D medidos com laser He-Ne (632,8 nm).

* Os picos que se encontram sinalizados por asteriscos na Figura 5.16 representam linhas oriundas do monitor de vídeo utilizado durante a análise.

Na Figura 5.16 percebem-se claramente as modificações ocorridas para os filmes crescidos em substratos que continham diferentes concentrações de boro, sendo que para o filme depositado no substrato que continha 5 wt% de boro amorfo, a diferenciação é significativamente abrupta se comparada aos espectros do filme crescido somente em grafite e aos espectros daqueles filmes crescidos em substratos que continham 1, 3, 7, e 10 wt % de boro amorfo. Tais modificações obedecem ao que se espera para filmes altamente dopados com boro: aparecimento de uma intensa linha Fano atuando fortemente no pico típico do diamante e presença da banda próxima a 500cm^{-1} . Fica, portanto, evidenciada a incorporação de boro nos filmes crescidos nesse substrato composto por 5 wt% de boro amorfo (GB5). Em contrapartida, essas alterações não se manifestam de forma tão significativa nos outros filmes crescidos sob substratos que também continham boro amorfo em menor ou maior quantidade, o que nos indica que há uma quantidade ótima de boro a ser incorporado à grafite, no substrato, de forma que permita a incorporação do mesmo na estrutura do diamante.

A tabela 5.4 lista as posições dos picos Raman juntamente com suas larguras à meia-altura (FWHM – *full width at half maximum*) para os filmes crescidos em todos os substratos compostos aqui investigados.

Tabela 5.4: Dados obtidos a partir dos espectros Raman do Grupo D.

Filmes crescidos sobre:	Pico típico do diamante (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Tensão (GPa)	Concentração de boro (cm^{-3})
Grafite	$1333,5 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,4$	0,4	0
Grafite + 1wt% boro amorfo	1328 ± 1	$11,6 \pm 0,3$	- 1,3	$\sim 10^{18}$
Grafite + 3wt% boro amorfo	1330 ± 1	$12,1 \pm 0,3$	-0,7	$\sim 10^{18}$
Grafite + 5wt% boro amorfo	$1323,5 \pm 0,1$	$16,3 \pm 0,3$	-2,8	$\sim 10^{20}$
Grafite + 7wt% boro amorfo	$1332,12 \pm 0,9$	$11,2 \pm 0,2$	-0,1	$\sim 10^{17}$
Grafite + 10wt% boro amorfo	$1329,7 \pm 0,4$	$13,1 \pm 0,2$	- 0,8	$\sim 10^{17}$

A partir dos dados obtidos para o teste em questão, percebe-se que para os filmes que cresceram sobre um substrato que continha boro, o pico típico do diamante deslocou-se para vetores de onda menores e sofreu um alargamento, sendo que para o filme oriundo do

substrato composto com 5 wt% de boro amorfo, tal deslocamento e alargamento destaca-se significativamente daquele ocasionado nas outras amostras.

A quarta coluna da tabela lista a tensão intrínseca dos filmes calculada a partir da regra proposta por Grimsditch *et al* ^[122] – equação (4) situada na página 47, como para o caso da zircônia. Para todas as amostras, com exceção do filme crescido no substrato que continha 5 wt% de boro amorfo, a tensão é negligenciável, sendo que para os filmes dopados o deslocamento para vetores de onda menores equivalem a uma tensão do tipo trativa ^[72].

A quinta coluna lista a concentração de boro estimada a partir do método proposto por Bernard ^[71] – equação (5) situada na página 47. Os resultados estimados para os filmes corroboram a hipótese levantada anteriormente de que existe uma concentração ótima de boro a ser misturada ao substrato de grafite, a qual promove a incorporação do mesmo à estrutura do diamante. É interessante destacar que naqueles substratos que continham maior concentração de boro amorfo alocada no substrato (7 wt% e 10 wt%) a concentração de boro estimada para o filme é menor que aquelas obtidas para os substratos que continham menor concentração de boro alocada.

Outro resultado obtido a partir dos espectros Raman é que a luminescência é muito maior para os filmes não dopados do que para aqueles que sofrem dopagem, como no caso da zircônia.

- Microscopia Eletrônica de Varredura:

Serão apresentadas micrografias relativas aos filmes: i) sem dopagem, ou seja, crescidos sobre substrato de grafite; ii) dopados crescidos sobre substrato composto com 5 wt% de boro amorfo; iii) dopados crescidos sobre substrato composto com 10wt% de boro amorfo. As outras amostras não serão mostradas, pois aqueles filmes crescidos sobre substratos com 1 e 3 wt% de boro amorfo apresentaram um comportamento microscópico análogo ao filme do substrato com 5wt%, e os filmes crescidos sobre o substrato que continha 7 wt% de boro amorfo apresentaram comportamento microscópico semelhante ao filmes depositados sobre o substrato que continha 10 wt%.

Na Figura 5.17 visualizam-se as micrografias referentes ao filme sem dopagem. Na micrografia 5.17a percebe-se claramente o crescimento dos cristais em formato couve-flor, o que é tipicamente observado em filmes depositados num ambiente com excesso de carbono. Excesso esse oriundo das pastilhas de grafite. A Figura 5.17b nos permite observar o aspecto rugoso ocorrido nas faces de crescimento não preferencial dos cristais, bem como a formação preferencial dos defeitos tipo *twinning* nas faces (111) ^[93].

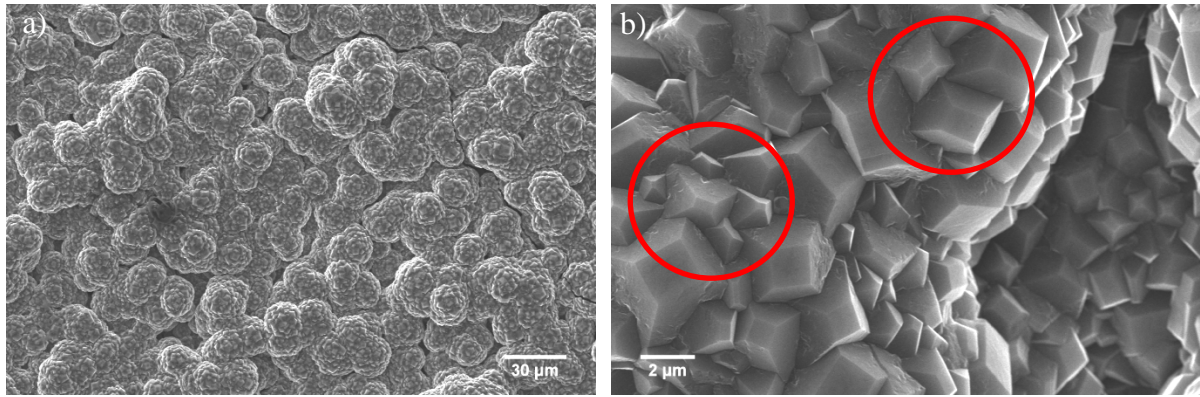


Figura 5.17: a) Crescimento tipo couve-flor de filmes de diamante puros. b) No detalhe, aspecto rugoso nas faces de crescimento não-preferencial e formação de defeitos cristalinos tipo *twinning*.

Na Figura 5.18 podem ser observadas as micrografias dos filmes de diamante dopados com boro que apresentam morfologia diferenciada daquela dos filmes sem dopagem.

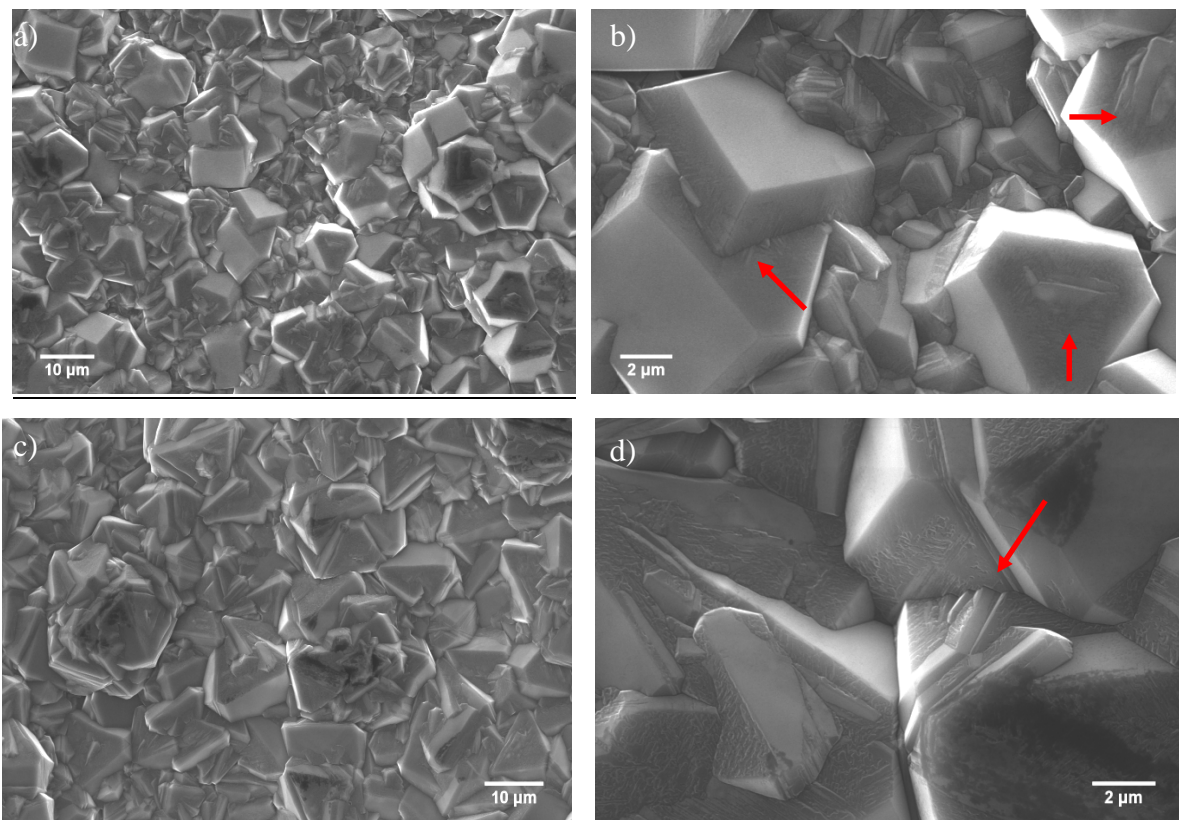


Figura 5.18: a) e b) Micrografias (MEV) referentes aos filmes provenientes do substrato composto com 5wt% de boro amorfo. c) e d) Micrografias (MEV) referentes aos filmes provenientes do substrato composto com 10wt% de boro amorfo.

Ao contrário do comportamento apresentado pelos filmes dopados em substratos de zircônia, a incorporação de boro nos filmes do Grupo D não promoveu a extinção completa

do aspecto rugoso das faces de crescimento não-preferencial dos cristais. Os defeitos tipo *twinning*, também são observados para filmes dopados do Grupo D, provavelmente relacionados ao excesso de carbono oriundo do próprio substrato.

GRUPO E:

Neste grupo os substratos com filmes de diamante aderidos foram previamente atacadas com ácido e os filmes foram desprendidos dos substratos de forma a possibilitar o estudo das duas superfícies dos filmes. Como citado no capítulo 3, o substrato de grafite + 5wt% de boro amorfo foi adicionado ao Grupo E em virtude dos resultados por ele apresentados. Devido a isso, o filme proveniente do mesmo sofreu ataque químico e sua superfície lisa foi investigada.

- Difração de raios X:

Por meio de difração de raios x foi possível atestar o crescimento das famílias de planos cristalinos {111}, {220} e {311} do diamante de sistema cristalino cúbico para ambas as superfícies de todos os filmes inseridos nesse Grupo, como pode ser visto nos difratogramas apresentados na Figura 5.19 e Figura 5.20. A nomenclatura das amostras foi definida como: GBA_Y ($Y = L$ ou R = superfície lisa ou superfície rugosa) – filmes crescidos em substratos que continham 10wt% de boro amorfo, GBC_Y ($Y = L$ ou R = superfície lisa ou superfície rugosa) – filmes crescidos em substratos que continham 10wt% de boro cristalino e GB5 – filmes crescidos em substratos que continham 5wt% de boro amorfo (Grupo D).

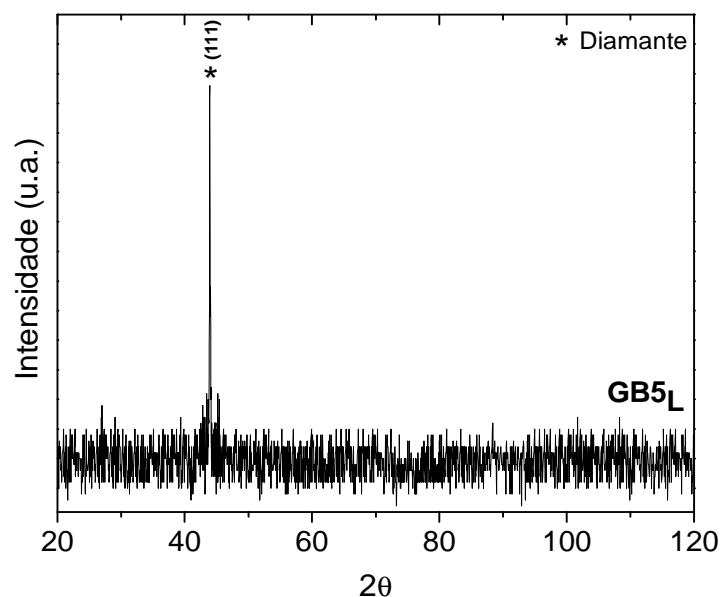


Figura 5.19: Difratograma do filme de diamante crescido no substrato que continha 5wt% de boro amorfo (Grupo D).

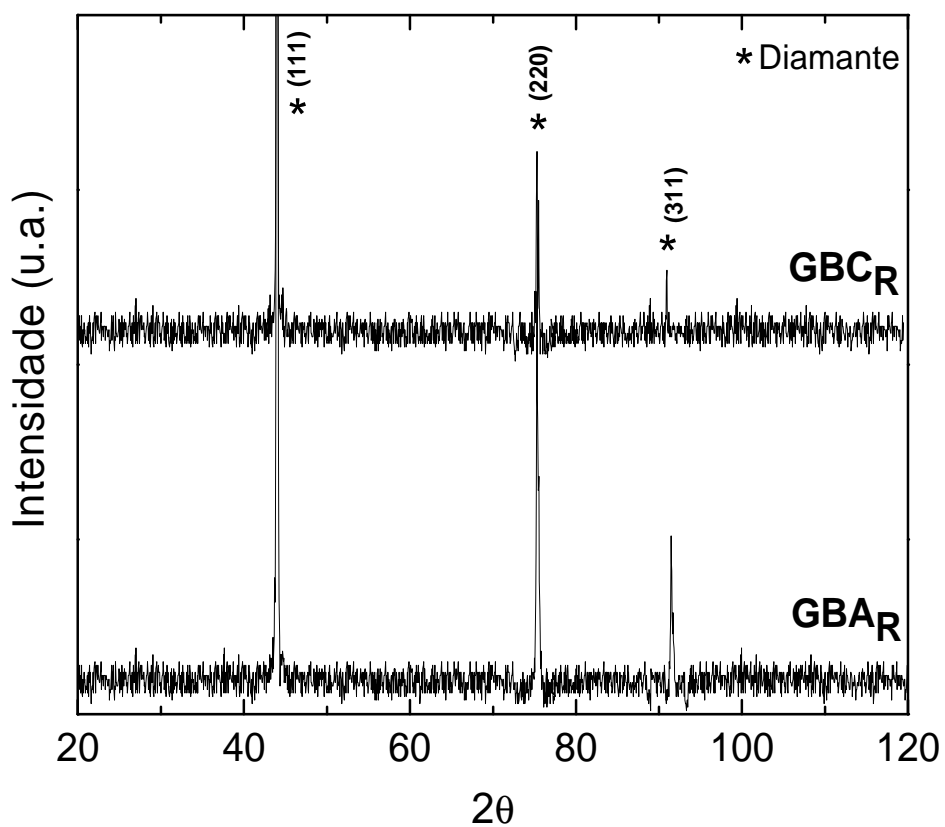
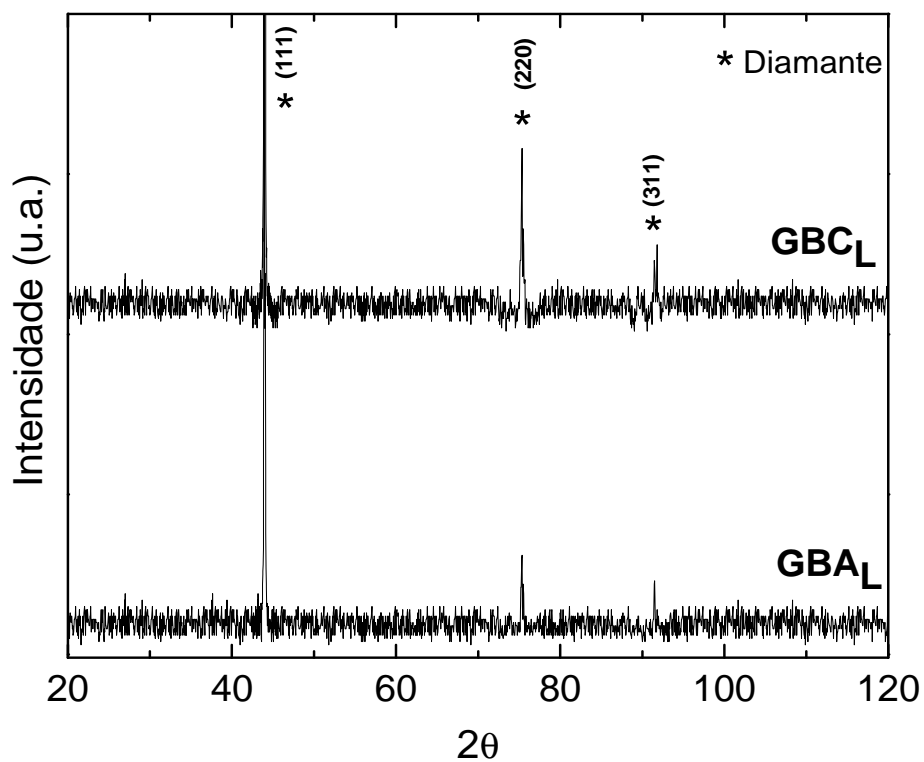


Figura 5.20: Difratoformas das superfícies lisas e rugosas dos filmes de diamante crescidos em substratos que continham 10wt% de boro amorfo e 10wt% boro cristalino.

Também nesse teste não foram observadas alterações significativas no parâmetro de rede do diamante, pelas mesmas razões já explicadas anteriormente (tabela 5.5).

Tabela 5.5: A tabela indica os valores de parâmetro de rede calculados para os picos do diamante para as amostras envolvidas nesse teste. Os algarismos em vermelho são para indicar a imprecisão citada anteriormente.

Filme depositado em:	Plano cristalino do diamante	2 θ (°)	Parâmetro de rede do diamante (a ₀)
GB5 _L	(111)	43,94 ± 0,03	3,567 ± 0,03
GBA _L	(111)	43,93 ± 0,01	3,567 ± 0,01
GBA _R	(111)	43,95 ± 0,01	3,565 ± 0,01
GBC _L	(111)	43,93 ± 0,02	3,566 ± 0,02
GBC _R	(111)	43,95 ± 0,01	3,565 ± 0,01
GBA _L	(220)	75,32 ± 0,02	3,566 ± 0,02
GBA _R	(220)	75,31 ± 0,01	3,566 ± 0,01
GBC _L	(220)	75,32 ± 0,03	3,566 ± 0,03
GBC _R	(220)	75,23 ± 0,01	3,567 ± 0,01
GBA _L	(311)	91,43 ± 0,01	3,567 ± 0,01
GBA _R	(311)	91,43 ± 0,02	3,567 ± 0,02
GBC _L	(311)	91,44 ± 0,03	3,567 ± 0,03
GBC _R	(311)	91,47 ± 0,01	3,567 ± 0,01

- Espectroscopia Raman:

As Figuras 5.21 – 5.23 reúnem os espectros Raman medidos para as amostras que compõem o Grupo E. São apresentados em separado os espectros das superfícies lisas e rugosas dos filmes de diamante dopados crescidos sob grafite + 10wt% de boro amorfo e boro cristalino com o objetivo de facilitar a visualização clara de todos os espectros.

Na Figura 5.21 nota-se, facilmente, tratar-se de um filme de diamante altamente dopado com boro em função do aparecimento das modificações típicas de espectros de filmes de diamante que incorporam altas concentrações de boro.

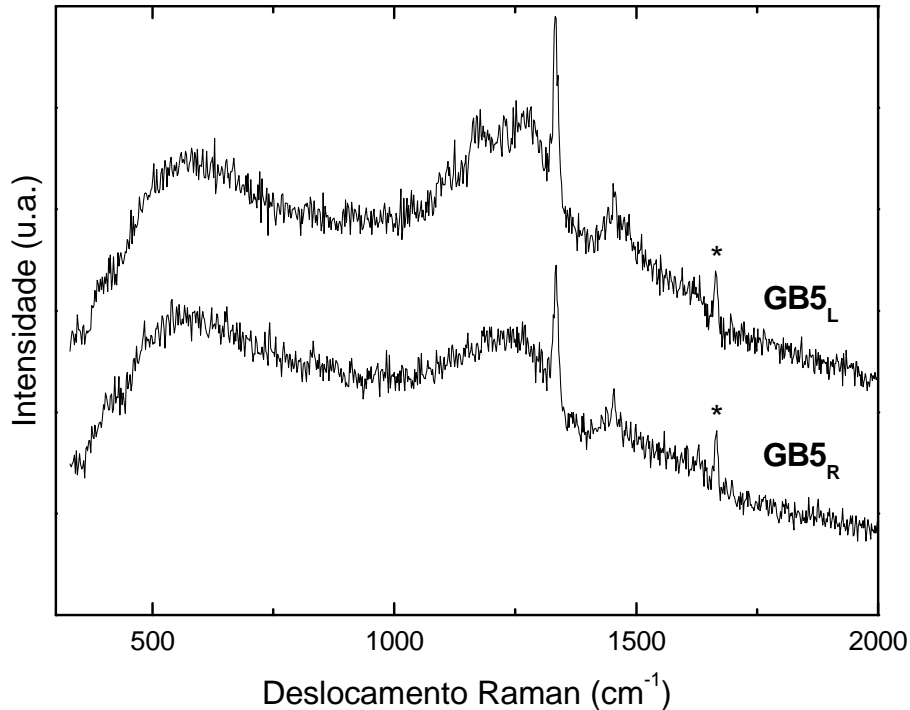


Figura 5.21: Espectros Raman das superfícies lisa e rugosa dos filmes de diamante crescidos e desgrudados dos substratos de grafite que continham 5wt% de boro amorfo.

* Os picos que se encontram sinalizados por asteriscos representam linhas oriundas do monitor de vídeo utilizado durante a análise

A Figura 5.22 refere-se aos espectros dos filmes crescidos sobre o substrato que continha 10wt% de boro amorfo, sendo que no espectro 5.22a foram diferenciadas duas regiões bem distintas na mesma superfície lisa do filme. O espectro GBA^b_L destaca duas bandas largas em torno de 1350cm^{-1} e 1610cm^{-1} , as quais estão relacionadas a grafite microcristalino – bandas D e G^[119], pois apesar do ataque químico realizado ainda remanesceram partes do substrato de grafite aderidos ao filme, os quais poderão ser observados nas micrografias obtidas para esses filmes. Por outro lado, o espectro GBA^a_L apresenta o pico do diamante e outro pico em torno de 1590cm^{-1} mais salientado, relacionado ao Pico G do grafite^[119]. Já o espectro relativo à superfície rugosa desse filme (Figura 5.22b) acusa um pico típico do diamante bastante intenso além de sinais leves de incorporação de boro, como a presença das bandas próximas a 500cm^{-1} e 1200cm^{-1} e a linha Fano um tanto quanto fraca próxima ao pico do diamante.

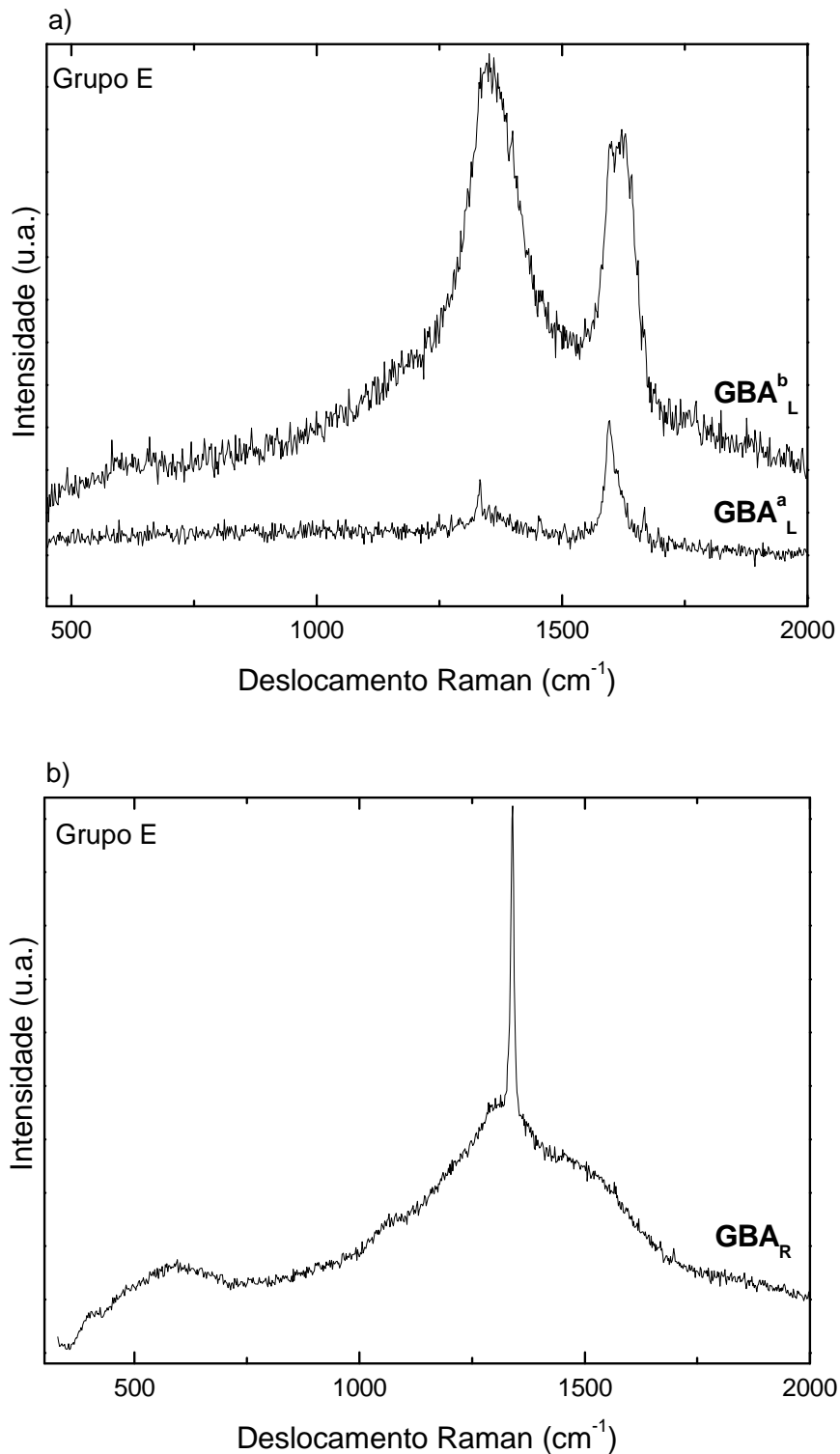


Figura 5.22: Espectros Raman das superfícies lisa (a) e rugosa (b) dos filmes de diamante crescidos e desgrudados dos substratos de grafite que continham 10wt% de boro amorfo (Grupo E).

O mesmo tipo de comportamento é observado para os filmes crescidos em substratos que continham boro cristalino (Figura 5.23), com a presença de grafite do substrato (banda G) ainda aderido aos filmes, como pode ser observado nas micrografias obtidas.

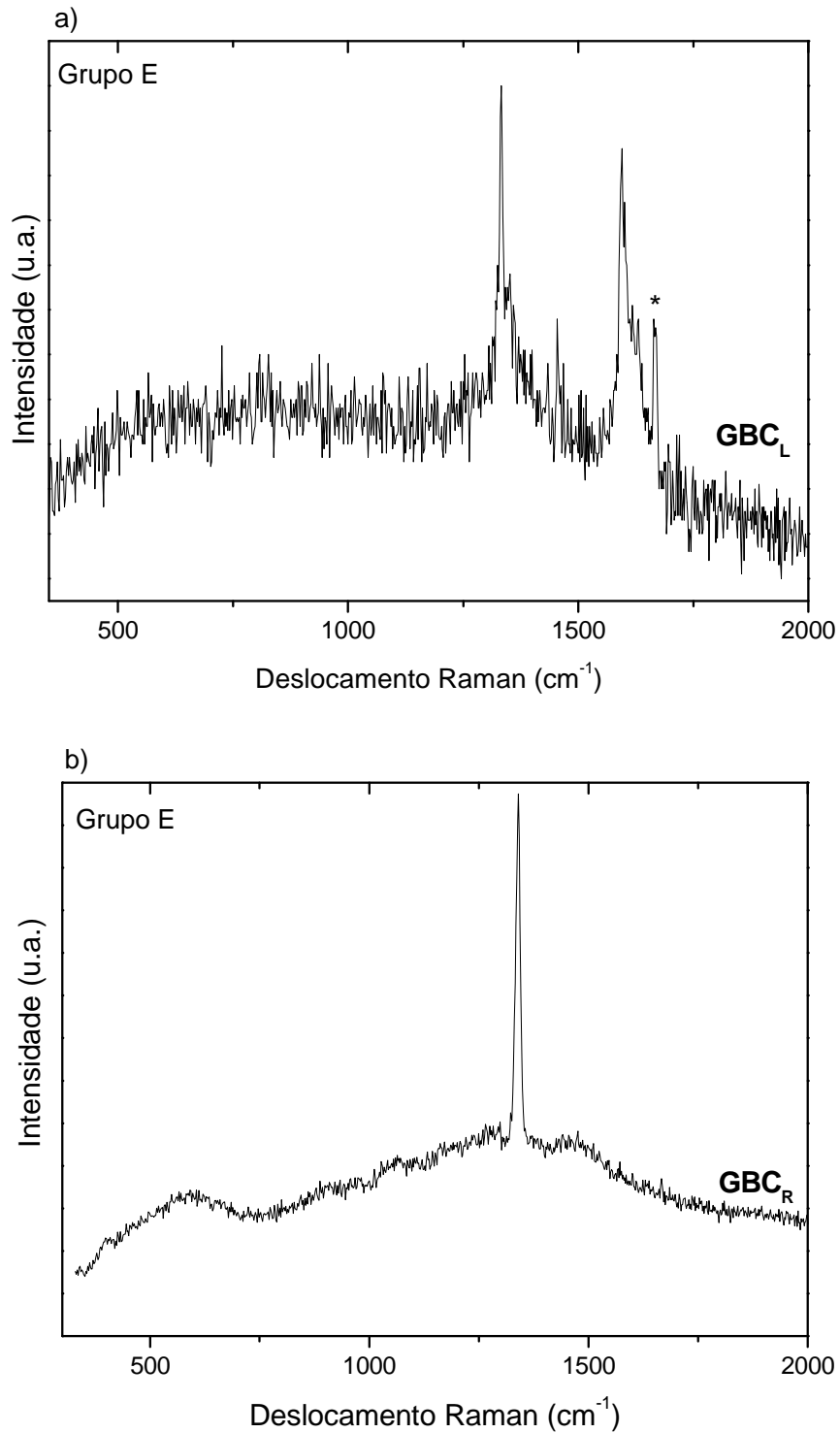


Figura 5.23: Espectros Raman das superfícies lisa (a) e rugosa (b) dos filmes de diamante crescidos e desgrudados dos substratos de grafite que continham 10wt% de boro cristalino (Grupo E).

* Os picos que se encontram sinalizados por asteriscos nas Figuras 5.10 b e 5.10 c representam linhas oriundas do monitor de vídeo utilizado durante a análise.

Devido à grande diferença entre os espectros das duas superfícies dos filmes crescidos e desgrudados dos substratos que continham 10wt% de boro amorfo ou cristalino (Figuras 5.22 e 5.23), não podemos afirmar que a cristalinidade dos mesmos é homogênea ao longo de toda sua espessura, mas podemos observar diminuição da luminescência no espectro do filme dopado comparado ao filme puro.

O nível de tensão intrínseca dos filmes do Grupo E, a estimativa de concentração de boro incorporado e os posicionamentos dos picos bem como sua largura à meia altura (FWHM – *full width at half maximum*) estão reunidos na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Dados obtidos a partir dos espectros Raman do Grupo E.

Filmes crescidos Sobre:	Pico típico do diamante (cm⁻¹)	FWHM (cm⁻¹)	Tensão (GPa)	Concentração de boro (cm⁻³)
GB5 _L	1333,35 ± 0,05	11,5 ± 0,7	0,3	~ 10 ¹⁹
GBA _L	1332,69 ± 0,3	9,4 ± 1,0	0,1	-----
GBA _R	1339,30 ± 0,01	8,3 ± 1,5	2,1	~10 ¹⁸
GBC _L	1332,65 ± 0,01	6,2 ± 0,4	0,1	-----
GBC _R	1339,37 ± 0,01	13,2 ± 0,2	2,2	~10 ¹⁹

A partir dos dados obtidos para os filmes do Grupo E, percebe-se que somente para a superfície rugosa dos filmes que cresceram sobre os substratos que continham 10wt% de boro amorfo e cristalino, o pico típico do diamante deslocou-se bruscamente para vetores de onda maiores, ocasionando, portanto, um alto valor de tensão intrínseca para esses filmes. A natureza dessa tensão seria compressiva já que o deslocamento se deu para vetores de onda maiores ^[72] e estaria relacionada ao ataque ácido executado nesses filmes. Já para a superfície lisa, pode-se dizer que a tensão é praticamente inexistente, já que não houve um deslocamento apreciável do pico do diamante. A tensão estimada para o filme crescido no substrato que continha 5wt% de boro amorfo é negligenciável, de natureza compressiva ^[72].

A estimativa da concentração de boro incorporada pelo filme a partir do método proposto por Bernard ^[71] nos aponta que o resultado obtido para a face lisa do filme depositado no substrato com 5wt% de boro amorfo, está bem próximo daquele já obtido anteriormente para a superfície rugosa desse filme. Já os resultados obtidos para os filmes

oriundos da dopagem com boro amorfo e cristalino se assemelham bastante aos resultados já obtidos para os filmes depositados em zircônia, o que nos indica que utilizar boro amorfo ou cristalino na dopagem é indiferente, já que o efeito produzido por ambos é praticamente o mesmo.

- Microscopias:

Os filmes crescidos nos substratos de grafite + 10wt% de boro amorfo/boro cristalino foram analisados, depois de atacados quimicamente, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia por feixes de íons focalizados (MFIB). Foi possível aferir a espessura desses filmes atacados condicionando a amostra como na Figura 5.24a, a qual ficou em torno de 20 μ m. Considerando o tempo de deposição de 4 horas e a taxa média de crescimento de 5 μ m/h, esse valor de espessura está de acordo com o esperado.

A observação das estruturas relativas ao diamante nas micrografias obtidas é bastante complicada, pois como dito anteriormente, o grafite não erradicado totalmente do filme a partir do ataque químico dificulta tal visualização, como pode ser visto nas Figuras 5.24 b,c e d, nas quais ficam evidenciados os *flakes* de grafite e os agregados de diamante.

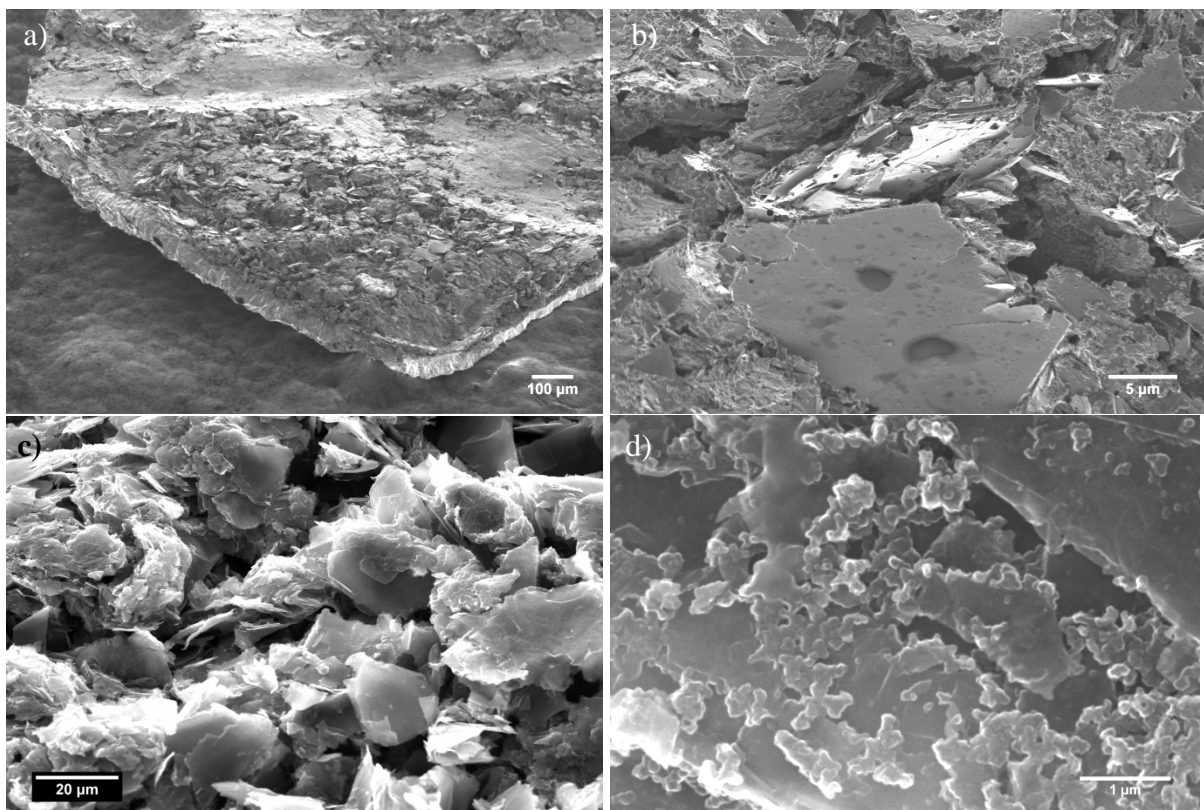


Figura 5.24: a) Configuração utilizada para medir a espessura do filme por MEV/FIB. b) Micrografia obtida por FIB para o lado liso do filme dopado com boro cristalino. c) e d) Micrografias obtidas por MEV para o lado liso do filme dopado com boro amorfo.

A superfície rugosa desses filmes apresenta, como no Grupo D, morfologia tipo couve-flor típica de ambientes com excesso de carbono. A Figura 5.25 revela as micrografias referentes ao filme crescido sobre o substrato que continha boro amorfo e mostra que os filmes estão fechados com grãos ainda em crescimento juntamente com grãos já bem cristalizados e relativamente grandes. O comportamento para os filmes crescidos em substratos que continham boro cristalino foi semelhante e não serão mostrados.

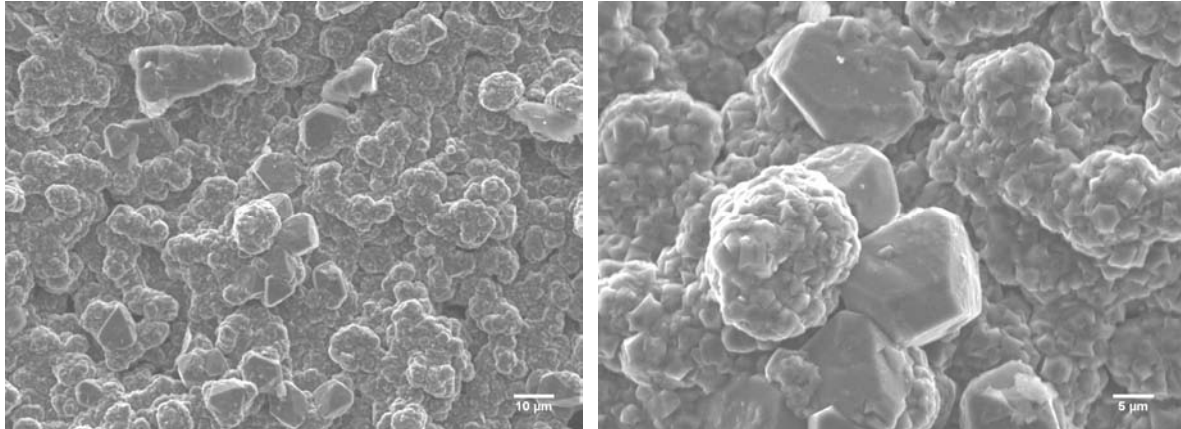


Figura 5.25: Micrografias obtidas por MEV para o lado rugoso do filme crescido sobre o substrato que continha boro amorfo.

GRUPO F:

Neste grupo filmes de diamante CVD foram depositados em substratos de grafite compactado pré-tratado por um polimento com pó de boro amorfo, com o objetivo de testar tal polimento como fonte de dopagem para os filmes. Para verificar tal incorporação os filmes foram desprendidos dos substratos por meio de ataque ácido segundo procedimento utilizado para os filmes do Grupo E.

- Difração de raios X:

Por meio de difração de raios x foi possível atestar o crescimento das famílias de planos cristalinos {111}, {220} e {311} do diamante de sistema cristalino cúbico para ambas as superfícies dos filmes que compõem esse Grupo, como pode ser visto no difratograma apresentados na Figura 5.26. A nomenclatura das amostras foi definida como: F_Y (Y = L ou R = superfície lisa ou superfície rugosa).

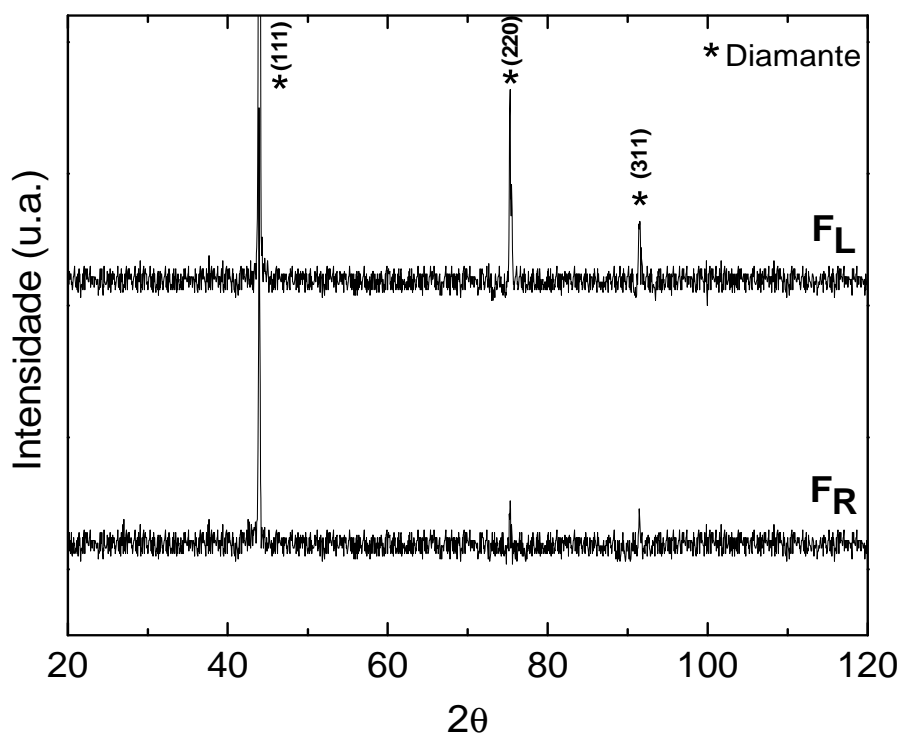


Figura 5.26: Difratoograma referente às superfícies lisa e rugosa dos filmes desprendidos do substrato – Grupo F.

Também nesse teste não foram observadas alterações significativas no parâmetro de rede do diamante, pelas mesmas razões já explicadas anteriormente (tabela 5.7).

Tabela 5.7: A tabela indica os valores de parâmetro de rede calculados para os picos do diamante para as duas superfícies dos filmes envolvidos nesse teste. Os algarismos em vermelho são para indicar a imprecisão citada anteriormente.

Filme depositado em:	Plano cristalino do diamante	2θ (°)	Parâmetro de rede do diamante (a ₀)
F _L	(111)	43,918 ± 0,001	3,568 ± 0,001
F _R	(111)	43,926 ± 0,004	3,567 ± 0,004
F _L	(220)	75,279 ± 0,002	3,567 ± 0,002
F _R	(220)	75,275 ± 0,001	3,568 ± 0,001
F _L	(311)	91,455 ± 0,001	3,567 ± 0,001
F _R	(311)	91,469 ± 0,002	3,567 ± 0,002

- Espectroscopia Raman:

A Figura 5.27 apresenta os espectros Raman medidos para as duas superfícies dos filmes do Grupo F. Percebe-se que, como ocorrido nos filmes do Grupo E, para a superfície

lisa do filme detecta-se grafite microcristalino ^[119], devido ao aparecimento de duas bandas largas em torno de 1345 cm⁻¹ e 1605 cm⁻¹, típicas bandas D e G do grafite policristalino. Esse fato pode ser facilmente conectado a não completa remoção do grafite oriundo do substrato de deposição, pelo ataque químico realizado. Tal conexão pode ser comprovada a partir da visualização dos *flakes* de grafite nas micrografias obtidas para essa superfície do filme.

Por outro lado, a superfície rugosa desse filme indica fortemente a presença da estrutura do diamante pelo aparecimento de um intenso e fino pico em 1338, 414 cm⁻¹. Apesar da ausência da linha Fano próxima ao pico do diamante, há sinais de incorporação de boro devido ao aparecimento das bandas próximas a 500 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹. A estimativa dessa incorporação pelo método proposto por Bernard ^[71] e o valor calculado para a tensão intrínseca da superfície rugosa desse filme estão listados na tabela 5.8.

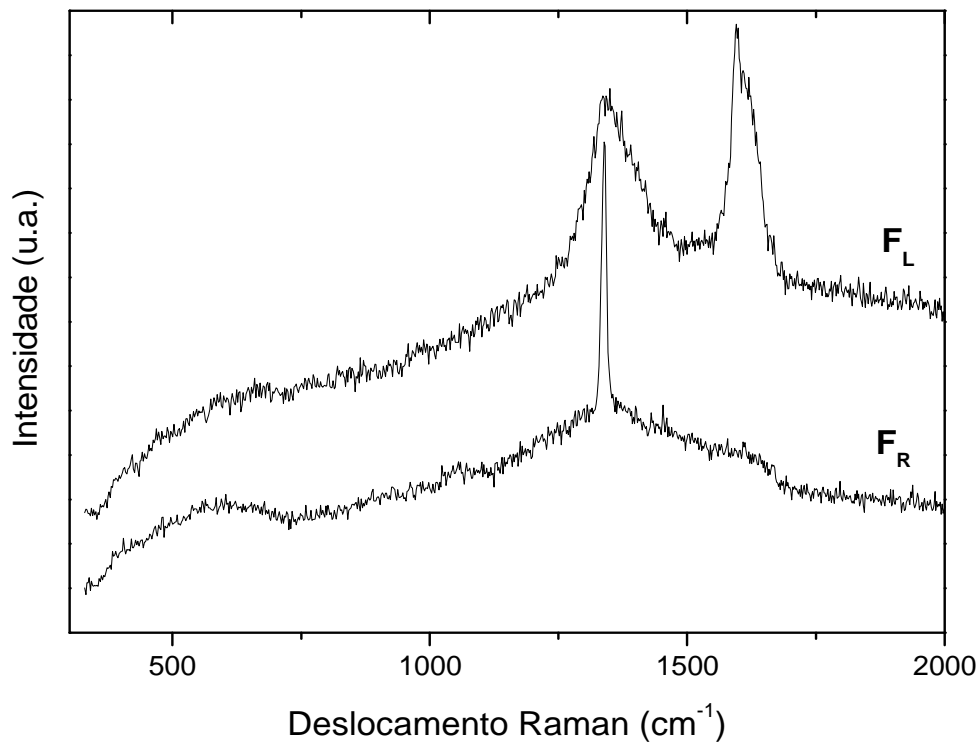


Figura 5.27: Espectros Raman dos filmes do Grupo F, sendo F_Y (Y= L (superfície lisa) e R (superfície rugosa).

Tabela 5.8: Dados obtidos a partir dos espectros Raman da superfície rugosa do filme do Grupo F.

Filme	Pico típico do diamante (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Tensão (GPa)	Concentração de boro (cm ⁻³)
F _R	1338, 414 ± 0, 001	10 ± 1	2	~ 10 ¹⁸

Percebe-se um grande deslocamento do pico típico do diamante para vetores de onda maiores o que acarreta uma tensão intrínseca apreciável de natureza compressiva. A estimativa da concentração de boro incorporada pelo filme nos aponta um resultado próximo àqueles obtidos para os filmes dopados a partir da incorporação de uma concentração em peso de boro amorfo ou cristalino junto ao substrato de grafite e também àqueles obtidos para os filmes depositados em zircônia. Um diferencial entre eles seria a dificuldade em atestar e estimar a concentração de boro incorporada na superfície lisa dos filmes que crescem em substratos que contêm grafite, já que não foi possível removê-lo completamente da superfície lisa dos filmes. Outro fato que se repete nesse Grupo e que foi observado também no Grupo E, é a diferença entre os espectros das duas superfícies do filme, o que não nos permite afirmar que a cristalinidade dos mesmos é homogênea ao longo de toda sua espessura, apesar da mesma sofrer melhoras se comparada àquela do filme sem dopagem, em função da diminuição da luminescência no espectro do filme dopado.

- Microscopias:

Nesse teste, os filmes após serem desprendidos quimicamente dos substratos de crescimento foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia por feixe de íons focalizados (MFIB). Também foi possível aferir a espessura dos filmes de diamante desse grupo como foi feito no Grupo E, utilizando o mesmo tipo de configuração (Figura 5.24a). O valor medido acusa uma espessura em torno de 20 μ m.

Ao contrário do que ocorreu para os filmes do grupo E, foi possível visualizar estruturas relativas ao diamante aderidas ao grafite remanescente do substrato. Tais observações possibilitaram a visualização de como se dá o crescimento do filme de diamante na região de interface filme/substrato. Os *flakes* de grafite parecem recobrir toda a superfície lisa do filme, como pode ser visto nas micrografias obtidas por MEV e MFIB (Figuras 5.28 a e b), porém ao observarem-se esses *flakes* em detalhe percebe-se a formação de uma espécie de “tapete estruturado” e conjuntos de bolas estruturadas que cobrem a lâmina de grafite (Figuras 5.28 c e d). Essas formações podem ser vistas em maior detalhe nas Figuras 5.18 e à h.

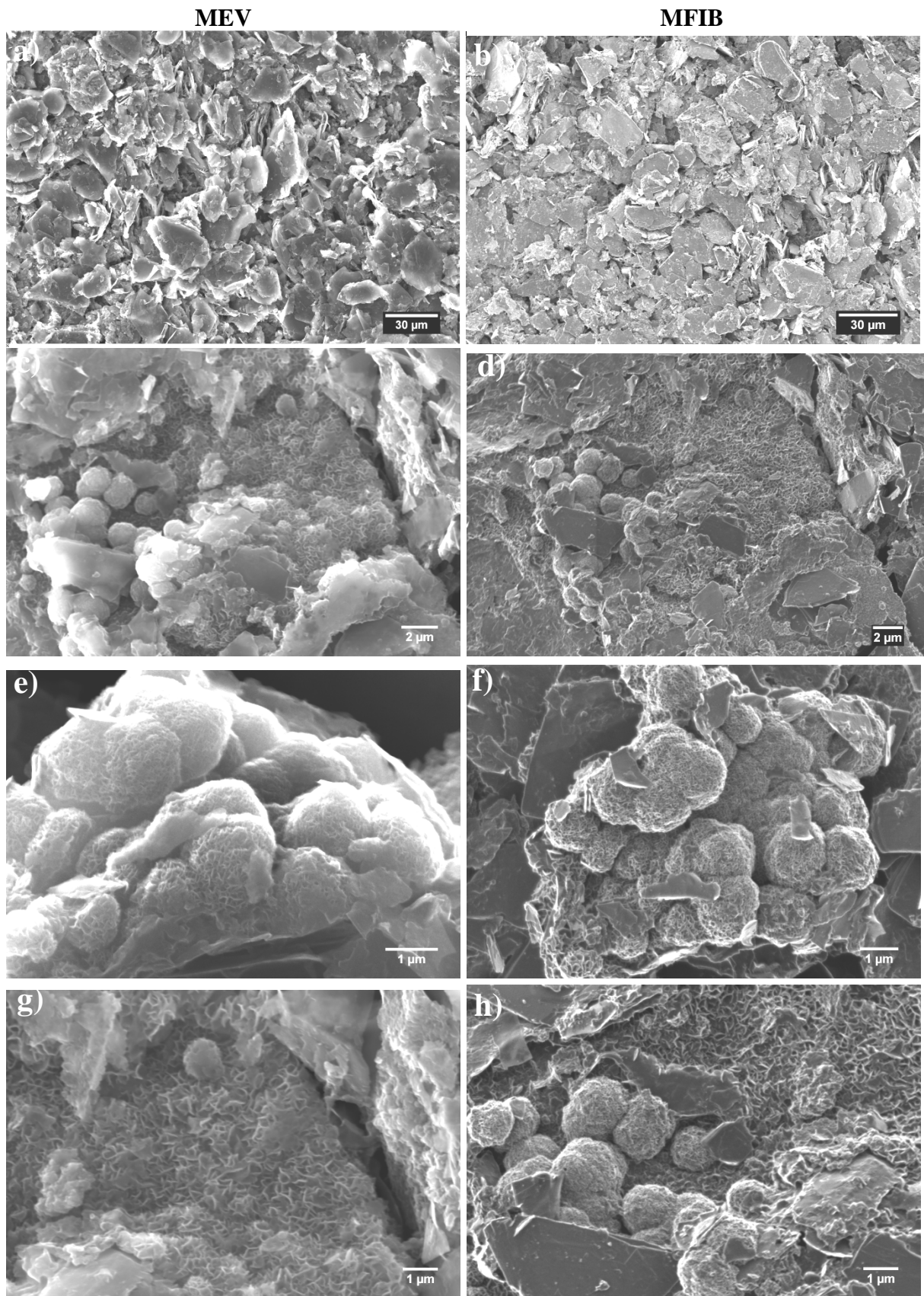


Figura 5.28: Imagens MEV e MFIB do lado liso dos filmes do Grupo E: a) e b) *Flakes* de grafite recobrimdo toda a superfície lisa do filme; c) e d) Formação de um “tapete estruturado” e conjuntos de bolas estruturadas cobrindo a lâmina de grafite; e) – h) Maior detalhamento das estruturas citadas anteriormente.

Acompanhando o crescimento da formação tipo bola, percebe-se que ao prosseguir seu desenvolvimento, tem-se a formação do diamante tipo couve-flor, que ao incorporar cada vez mais carbono continua seu processo de crescimento e origina os cristais de morfologia conhecida do diamante como pode ser visto na Figura 5.29. É interessante perceber que a nucleação de novos grãos de diamante se dá em sítios preferenciais, isto é, os grãos preferem nuclear nos próprios “ramos” da couve-flor a nuclear em locais ainda não populados (Figura 5.29 c).

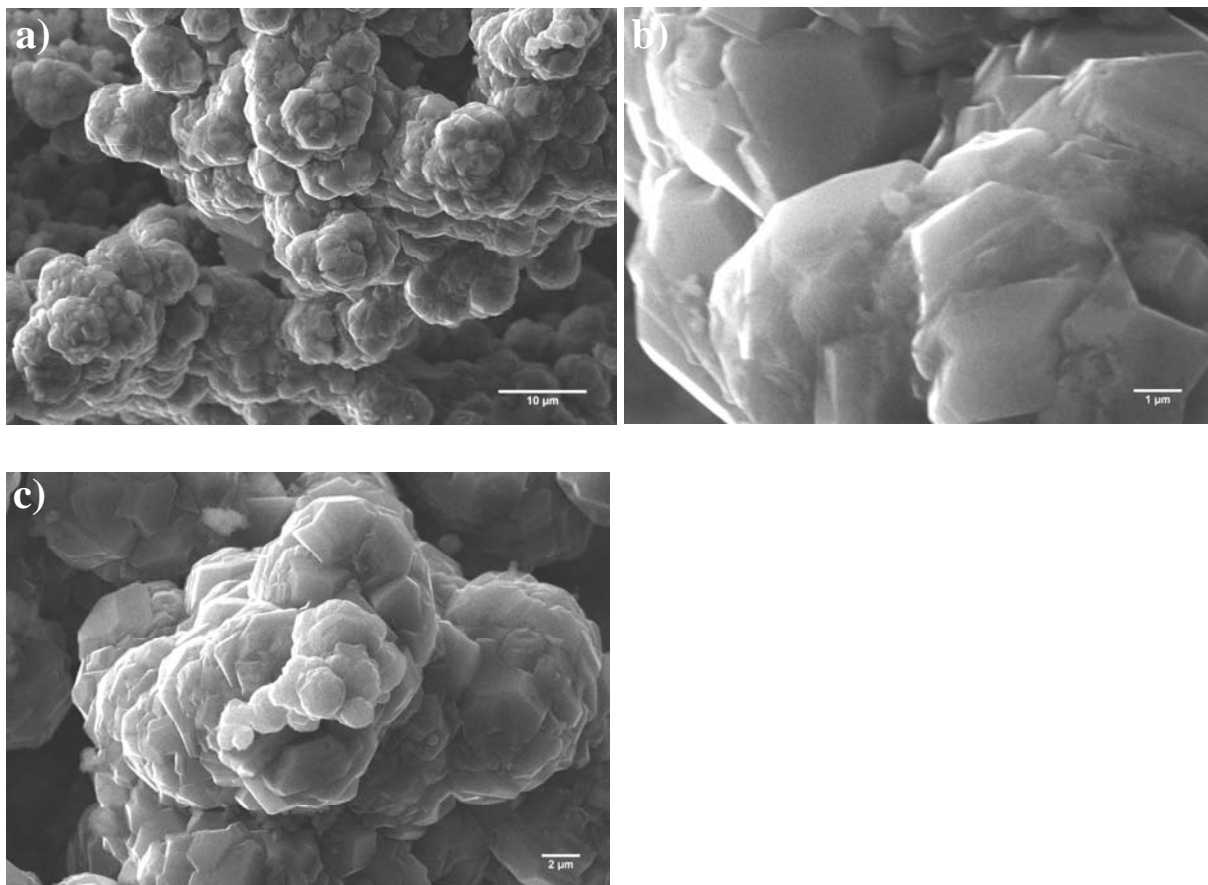


Figura 5.29: Imagens MEV do acompanhamento do crescimento das formações detectadas no lado liso dos filmes do Grupo E.

A interface filme-substrato não apresenta uma região bem definida como pode ser visto na Figura 5.30. O crescimento inicia-se sobre qualquer *flake* de grafite e segue a formação do filme como proposta anteriormente, sem se conseguir definir claramente uma região relativa ao substrato, uma à interface e outra ao filme de diamante.

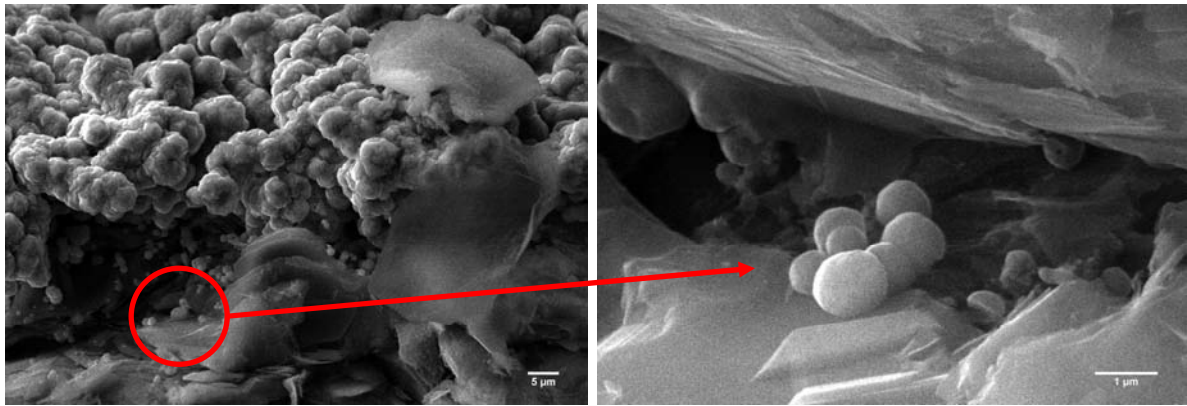


Figura 5.30: Imagens MEV da interface filme – substrato (Grupo F) revelando o início do crescimento do filme de diamante sobre qualquer *flake* de grafite sem uma região interfacial bem definida.

A estruturação que constitui ambas as estruturas é a mesma (Figura 5.31 c) e sofre um processo de amorfização ao serem observados por alguns segundos pelo feixe de íons de Gálio. Esse tipo de morfologia é típica de *nanowalls* ^[157,158]. Portanto, as micrografias nos indicam que o crescimento do filme de diamante na região de contato com o substrato gráfitico ocorre da seguinte maneira: primeiramente são originados os *nanowalls*, os quais crescem e formam um “tapete estruturado”. Esse “tapete”: aumenta de espessura com a adição de átomos de carbono e condiciona-se no formato de bolas estruturadas, as quais se unem e formam as estruturas tipo couve-flor. Combinando tempo de deposição, abundância de átomos de carbono e temperatura o diamante consegue formar cristais com as morfologias já conhecidas ^[55].

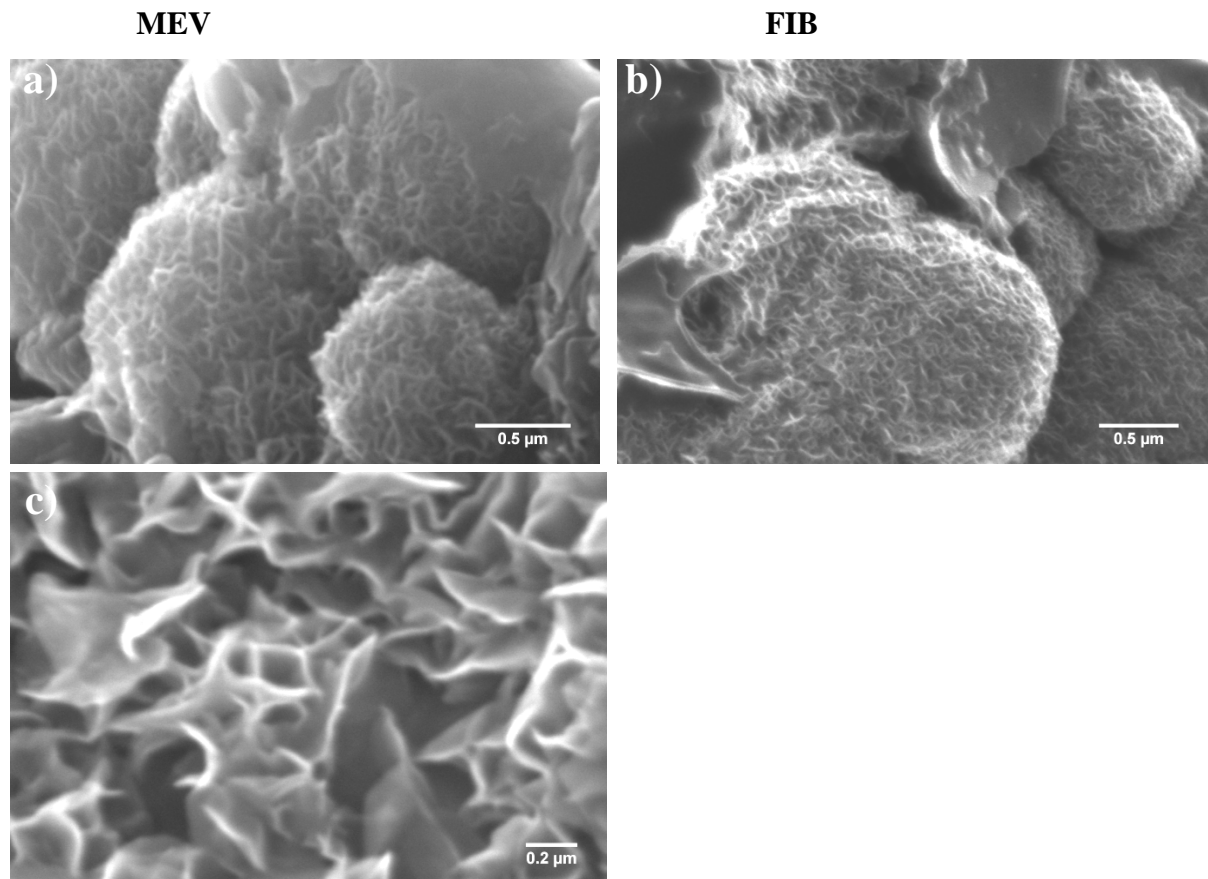


Figura 5.31: Estrutura de bolas (a) MEV e (b) MFIB. (c) Morfologia típica de *nanowalls* que compõem o "tapete estruturado" e as bolas.

5.3 SUBSTRATOS DE BORO AMORFO

Como explicado no capítulo 3, foram produzidos substratos que apenas contivessem boro amorfo em sua composição com o objetivo de testar o crescimento de diamante na presença de um excesso de boro. Para esse teste, foram feitas deposições por tempos de diferentes para averiguar o efeito do tempo de deposição na incorporação de boro ou não aos filmes. Os tempos com que se trabalhou foram: 2, 4, 6, e 8 horas de deposição para os dois conjuntos de amostras: BCB (boro sobre cama de boro) e BCG (boro sobre cama de grafite).

O resultado obtido das deposições foram camadas de aparência metálica aderidas ao substrato de boro, como pode ser visto na Figura 5.32.

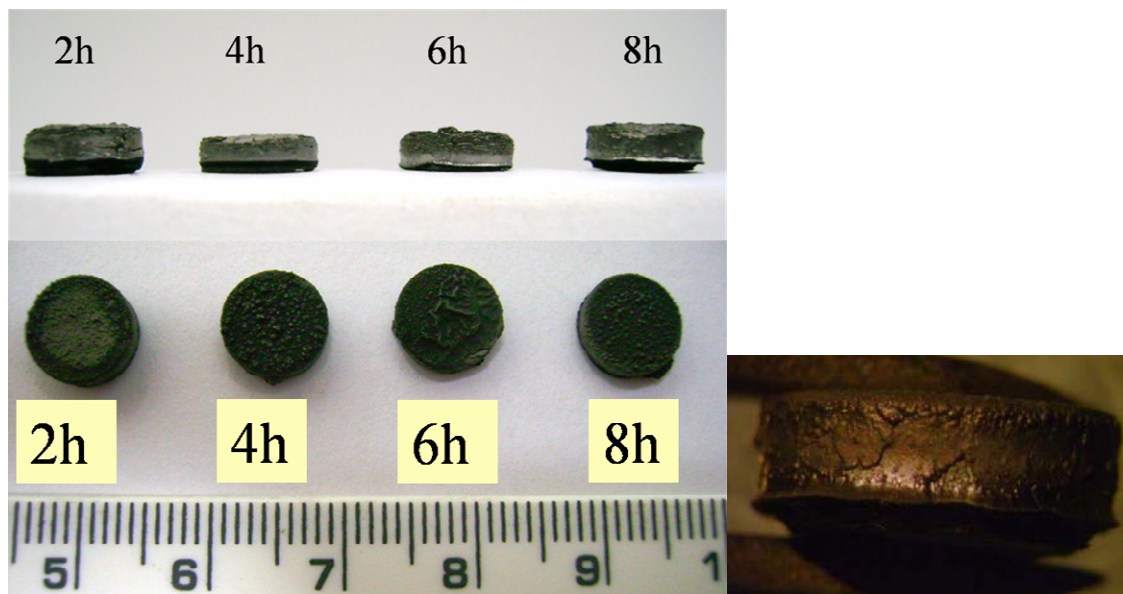


Figura 5.32: Fotografia das amostras depositadas sobre boro amorfo por tempos diferentes (Grupo BCB). Na esquerda, fotografia do depositado obtida por lupa estereoscópica.

As amostras como saíram do reator foram analisadas por lupa estereoscópica, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Após essas análises, numa tentativa de separar o depositado de aspecto metálico do substrato de boro amorfo, as amostras saídas do reator (Figura 5.32) foram deixadas, por alguns minutos, em água destilada com o objetivo de solubilizar o que restava da pastilha de boro amorfo e obter o depositado isolado. Percebeu-se, portanto, que o depositado era uma casca que revestia a pastilha de boro amorfo. As cascas oriundas dos dois grupos de amostras foram moídas em almofariz e o pó resultante analisado por difração de raios x.

Os resultados relativos ao depositado, antes de ser colocado em água, serão mostrados primeiramente.

- Espectroscopia Raman:

A Figura 5.33 mostra o espectro geral obtido para todas as amostras envolvidas nesse grupo, independentes da cama sobre a qual o substrato fora colocado. Não foram detectados modos vibracionais relativos ao diamante ou à grafite.

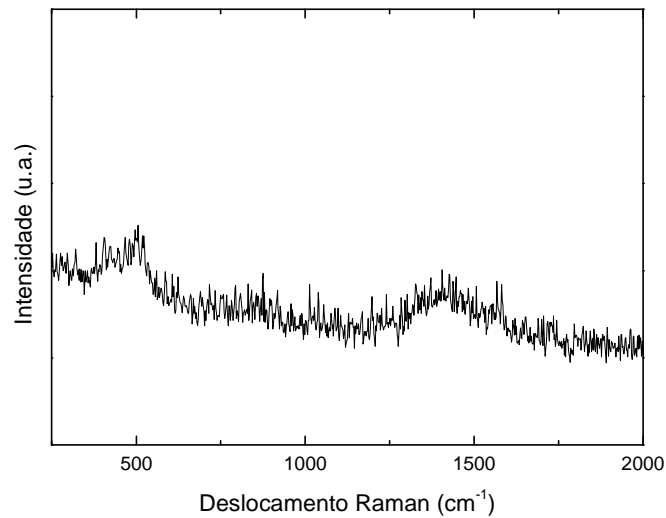


Figura 5.33: Espectro Raman geral obtido para os filmes depositados sobre boro amorfo.

- Microscopias:

As amostras dos dois grupos testados foram analisadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figuras 5.34 mostra as imagens obtidas no microscópio ótico para os grupos BCB e BCG após deposição por 2 horas. O comportamento observado para as outras amostras do grupo apresentaram a mesma morfologia granular e o mesmo tipo de deformação. A morfologia típica de cristais de diamante não foi observada.

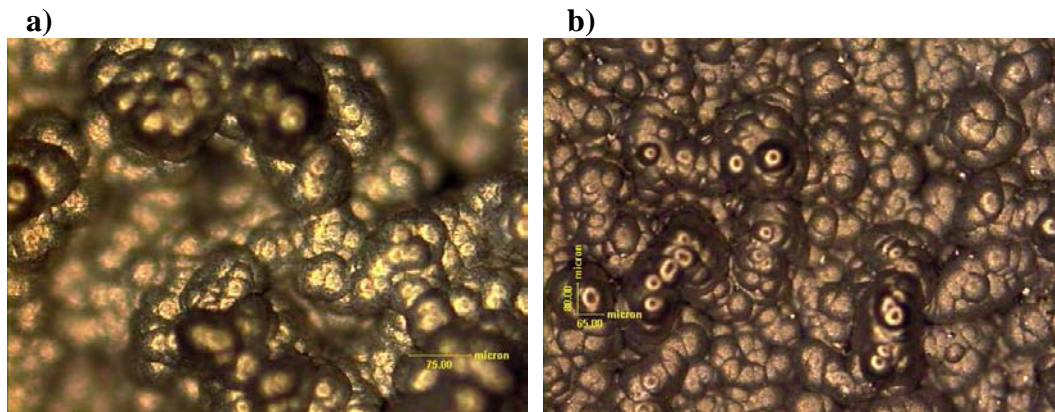


Figura 5.34: a) e b) Imagens obtidas a partir do microscópio ótico para as amostras dos grupos BCB e BCG, respectivamente, por 2 horas.

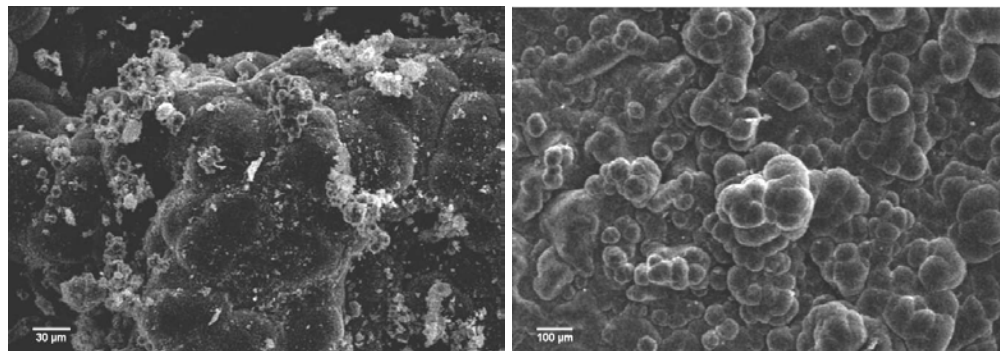
A Figura 5.35 mostra as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura, para cada tempo de deposição de cada grupo de amostras. É possível perceber mais facilmente a presença de deformações sinuosas comentadas anteriormente. Esse tipo de deformação é observada em filmes finos prestes a delaminar ou que possuam alta tensão intrínseca, como discutido por Freund e Serush^[159] e não será discutido aqui, pois não constitui o objetivo deste

trabalho. Também nessas micrografias não é observada a morfologia típica de filmes de diamante.

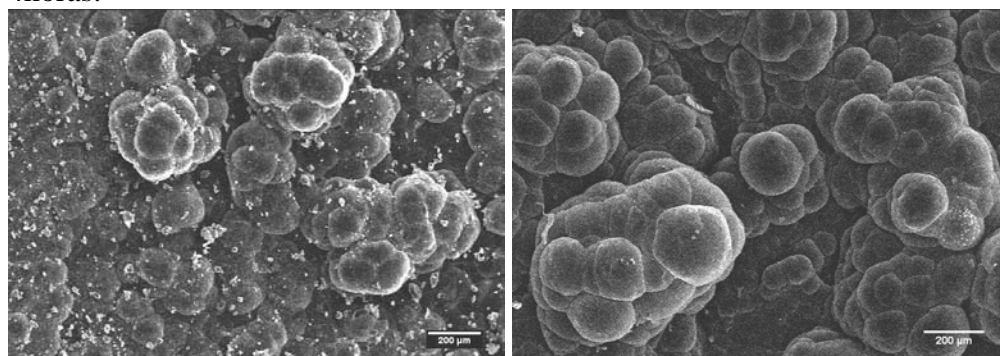
BCB

BCG

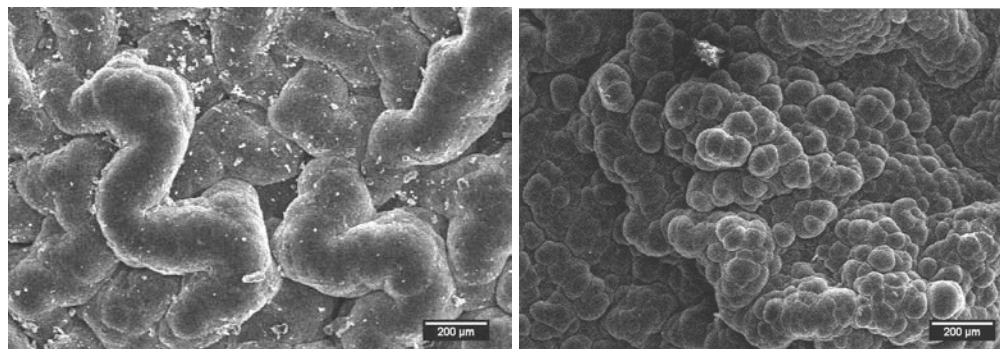
2 horas:



4 horas:



6 horas



8 horas

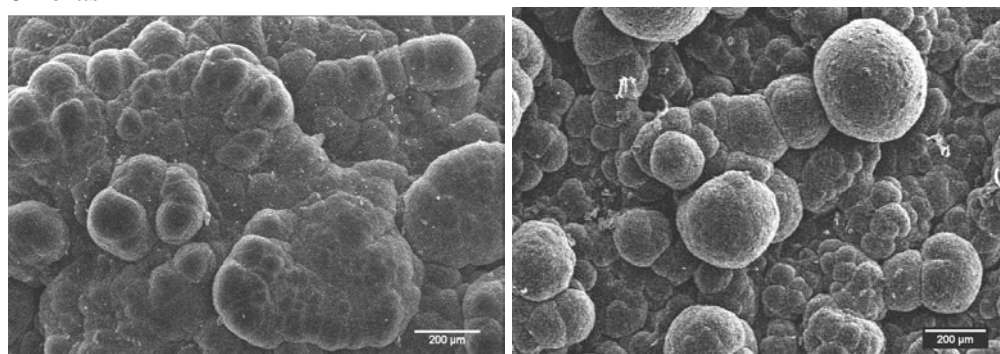


Figura 5.35: Micrografias obtidas para filmes dos grupos BCB e BCG em diferentes tempos de deposição.

- Difração de raios x:

A caracterização por difração de raios x dos pós obtidos a partir da moagem das cascas metálicas dos dois grupos de amostras acusa a presença das seguintes estruturas cristalinas: boro, grafite, carbeto de boro e ácido bórico (Figura 5.36).

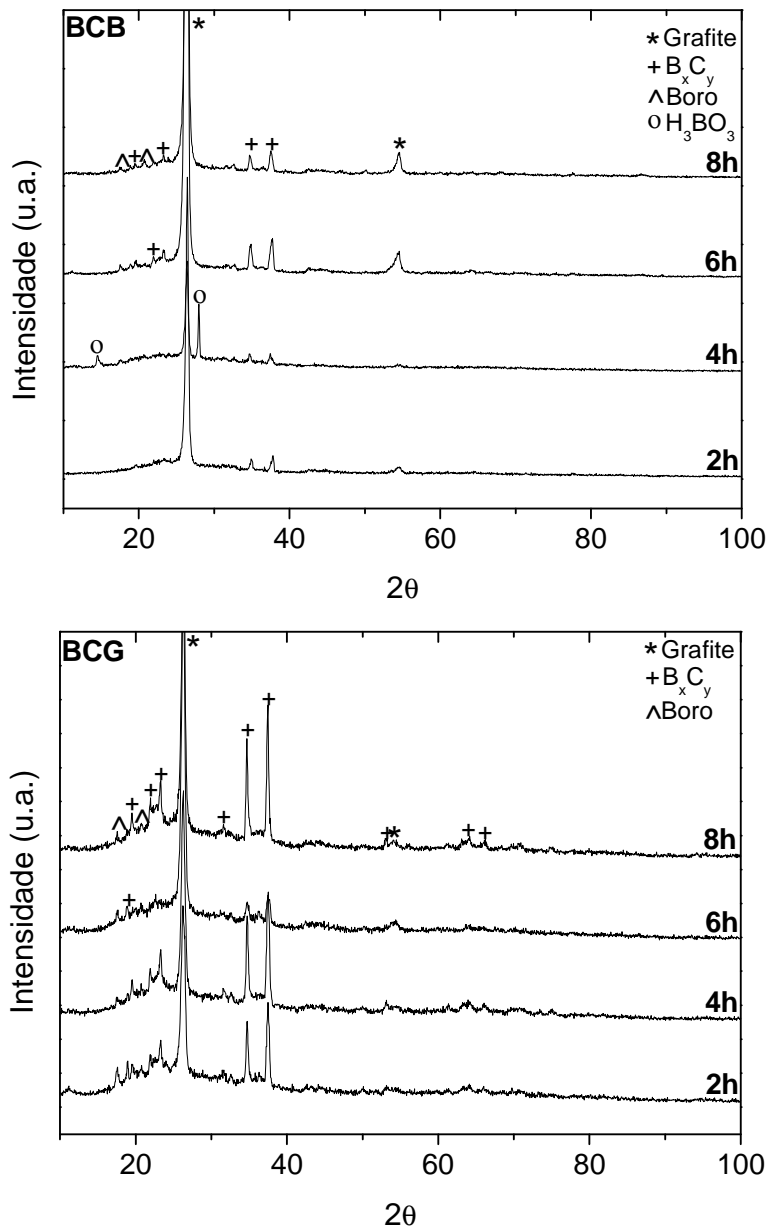


Figura 5.36: Difrátogramas obtidos a partir dos pós oriundos das amostras dos grupos BCB e BCG.

A estrutura cristalina do diamante também não foi detectada por difração de raios x (Figura 5.36). Conclui-se, portanto, que não ocorre nucleação de diamante em substratos de boro amorfo, independentemente da cama utilizada.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho objetivou-se desenvolver um estudo estrutural sobre a incorporação de boro em filmes de diamante CVD, propondo-se a estabelecer uma rota alternativa para a dopagem com boro por fonte sólida desses filmes, em alta concentração, a partir do substrato de deposição.

No desenvolvimento deste estudo foram testados três conjuntos de substratos: zircônia parcialmente estabilizada com ítria, boro e compostos de grafite/boro amorfo e grafite/boro cristalino. A fonte sólida de dopante foi alocada distintamente em cada conjunto de substratos e os resultados obtidos nesses testes foram analisados.

Para o conjunto de substratos de boro amorfo, os resultados acusam que, nas condições estudadas, esse material não permite a nucleação de diamante e, portanto, não constitui um candidato a substrato de crescimento de filmes de diamante dopados com boro.

O conjunto de substratos de zircônia PE, Grupos A, B e C, é revelado pelos excelentes resultados obtidos. As grandes vantagens da utilização desse substrato residem na possibilidade de reutilização da pastilha de zircônia para novas deposições e no crescimento auto-sustentado dos filmes de diamante, o que viabiliza a investigação das duas superfícies do filme (lisa e rugosa) e a consequente aplicação tecnológica dos mesmos. A caracterização dos filmes dopados crescidos nesse substrato acusa a formação de diamante com boa cristalinidade e alta incorporação de boro pelos filmes. Um resultado inovador obtido consistiu da observação de segregação nanométrica por microscopia eletrônica de transmissão nos filmes altamente dopados a qual não aparece em filmes puros e ainda não foi observada por pesquisadores da área.

No caso dos substratos compostos de grafite e boro os filmes cresceram fortemente aderidos e, mesmo utilizando um ataque químico para removê-los, o grafite não consegue ser totalmente extinto do filme. Esse fato constitui uma desvantagem na utilização desse conjunto de substratos. Os resultados obtidos indicam que existe uma concentração ótima de boro amorfo (5wt%) para ser misturada à grafite na confecção do substrato de forma a crescer filmes altamente dopados com boro. Para os filmes provenientes dos substratos com 10wt% de boro amorfo e boro cristalino, os resultados são semelhantes àqueles obtidos para os filmes depositados em zircônia, o que nos indica que utilizar boro amorfo ou cristalino na dopagem é indiferente, já que o efeito produzido por ambos é praticamente o mesmo. Imagens obtidas

por microscopia eletrônica de varredura e microscopia por feixe de íons focalizados permitiram a observação microscópica da formação inicial dos cristais de diamante sobre substratos de grafite.

Resumindo, os resultados obtidos mostraram ser possível crescer filmes de diamante altamente dopados com boro em substratos compostos de grafite/boro e zircônia PE. Como explicado no capítulo 3, a caracterização elétrica dos filmes desses dois conjuntos de substratos foi desenvolvida paralelamente a este trabalho, consistindo do mestrado acadêmico de Rafael Fernando Pires ^[112], que comprovam a incorporação de boro através da drástica redução da resistividade elétrica dos filmes produzidos.

A rota alternativa para a dopagem de filmes de diamante CVD com boro por fonte sólida, em alta concentração, a partir do substrato de deposição é viável como indicada pelos resultados. Os melhores resultados foram obtidos para o substrato de ZrO₂ PE.

Quanto às perspectivas de trabalhos futuros seriam possíveis:

- i) um estudo mais aprofundado acerca da segregação nanométrica observada nos filmes altamente dopados com boro crescidos em zircônia PE;
- ii) testar novas técnicas de análise como Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios x (XPS) e Espectroscopia de Massa por Íons Secundários (SIMS) nos filmes altamente dopados crescidos em zircônia PE para analisar a composição química das duas superfícies dos filmes e estimar a concentração de boro incorporada pelo filme;
- iii) investigar sistematicamente a formação da transição grafite/*nanowalls*/ diamante;
- iv) estudar detalhadamente o produto obtido a partir dos substratos de boro amorfo;
- v) investigar pré-tratamentos para o substrato de boro amorfo que viabilizem o crescimento de diamante.

ANEXOS

ANEXO A

Espectroscopia Raman constitui a técnica de maior importância na investigação de filmes de diamante dopados com boro, pois a partir das modificações apresentadas pelos espectros pode-se saber se houve ou não incorporação de boro à rede do diamante e qual a ordem de incorporação pelos filmes.

Filmes dopados com boro apresentam um espectro típico do qual se percebe:

- linha tipo Fano assimétrica anterior ao pico do diamante;
- deslocamento do pico do diamante para números de onda menores;
- aparecimento de uma banda larga próxima a 500 cm^{-1} ;
- quando altamente dopado, aparecimento de uma banda próxima a 1000 cm^{-1} .

A figura A1 adaptada ^[69], mostra que quanto maior a incorporação de boro pelo filme, mais deslocado torna-se o pico do diamante e mais acentuada torna-se a linha tipo Fano.

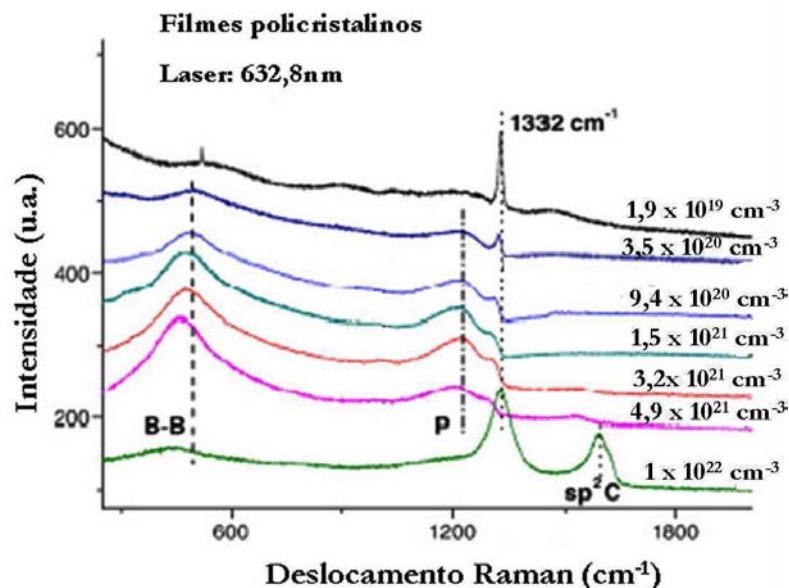


Figura A1: Modificação do espectro Raman em função da incorporação de boro (medida por SIMS) por filmes policristalinos de diamante CVD ^[69].

Bernard *et al* ^[71], propuseram um método de natureza empírica para estimar a concentração de boro incorporado pelo filme, a partir de um ajuste matemático da banda em

500 cm^{-1} . Foi percebido que quanto mais boro era incorporado pelo diamante, mais deslocada para números de onda menores tornava-se a banda próxima a 500 cm^{-1} . Tal banda possui o topo *flat* e, portanto, permite um ajuste que é realizado da seguinte forma:

- 1) Desconta-se o ruído dos espectros;
- 2) Ajusta-se a banda com uma curva Gaussiana e uma curva Lorentziana.

Exemplificando esse método:

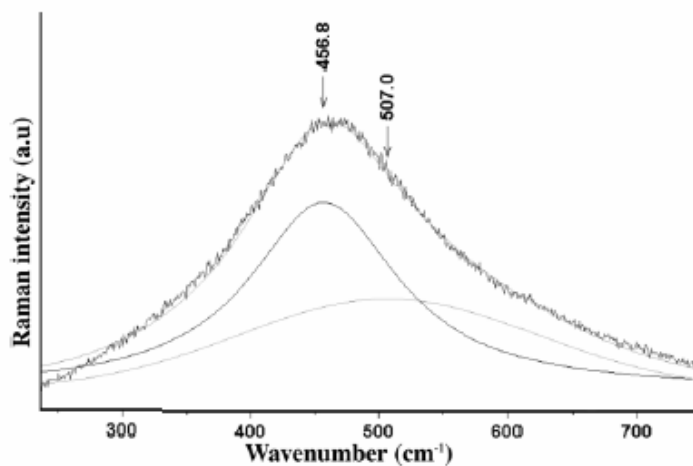


Figura A2: Exemplificação de um ajuste matemático da banda de 500 cm^{-1} feita por Bernard *et al* ^[71].

Na Figura A.2 foi feito um ajuste para uma concentração de boro em relação à de carbono da ordem de $B/C = 8000\text{ ppm}$. O ajuste feito possui a componente Lorentziana (W_L) centralizada em $456,8\text{ cm}^{-1}$ e a componente Gaussiana (W_G) em 507 cm^{-1} . Bernard *et al* ^[71] perceberam que não havia correlação entre o aumento da concentração de boro e a componente Gaussiana do ajuste, porém quanto mais se aumentava a concentração de boro frente a de carbono mais deslocada tornava-se a componente Lorentziana. Os pesquisadores, portanto, plotaram um gráfico do logaritmo da concentração de boro incorporada pelo filme *versus* o deslocamento da componente Lorentziana e perceberam uma variação exponencial de $\log [B]$ com $-0,048W_L$ (Figura A3).

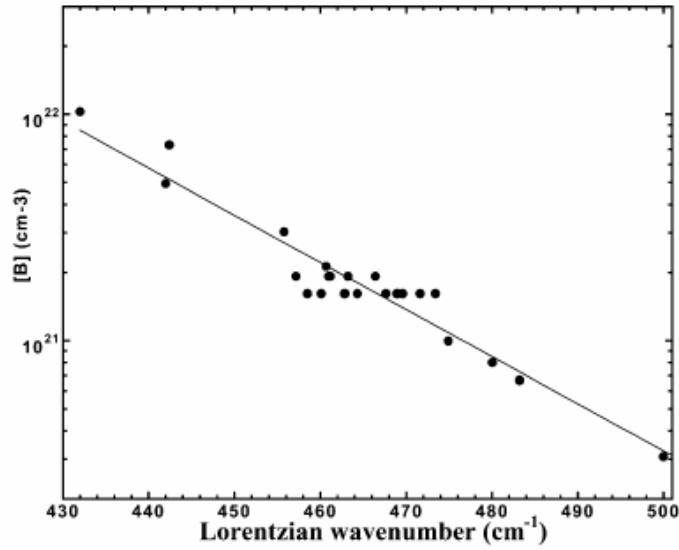


Figura A3: Gráfico de log[B] x componente Lorentziana do ajuste matemático proposto^[71].

Esse método é utilizado como ferramenta para estimar a concentração de boro pelos filmes de diamante sendo que um erro máximo na determinação de W_L de $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$ acarretaria numa máxima inacurácia na estimativa da concentração de boro de um fator aproximadamente 2 como pode ser percebido na Figura A3. A equação definida para este ajuste, portanto é:

$$[B]cm^{-3} = 8,44 \times 10^{30} e^{-0,048W_L(cm^{-1})}$$

ANEXO B

Neste anexo serão apresentados conjuntos de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão que comprovam a formação de segregação nanométrica nos filmes de diamante altamente dopados crescidos em zircônia PE. Sabe-se da literatura ^[129] que ao sairmos da condição de foco para as condições de abaixo do foco (*underfocus*) e acima do foco (*overfocus*), os contornos da região que se precipita e o seu interior alteram os tons de cinza que enxergamos, apresentando-se da seguinte maneira:

- *underfocus*: contornos aparecem pretos e o interior do contorno aparece branco.
- *overfocus*: contornos aparecem brancos e o interior do contorno aparece preto.

Esse efeito pode ser visualizado na Figura B1 que reúne conjunto de imagens de regiões distintas da amostra.

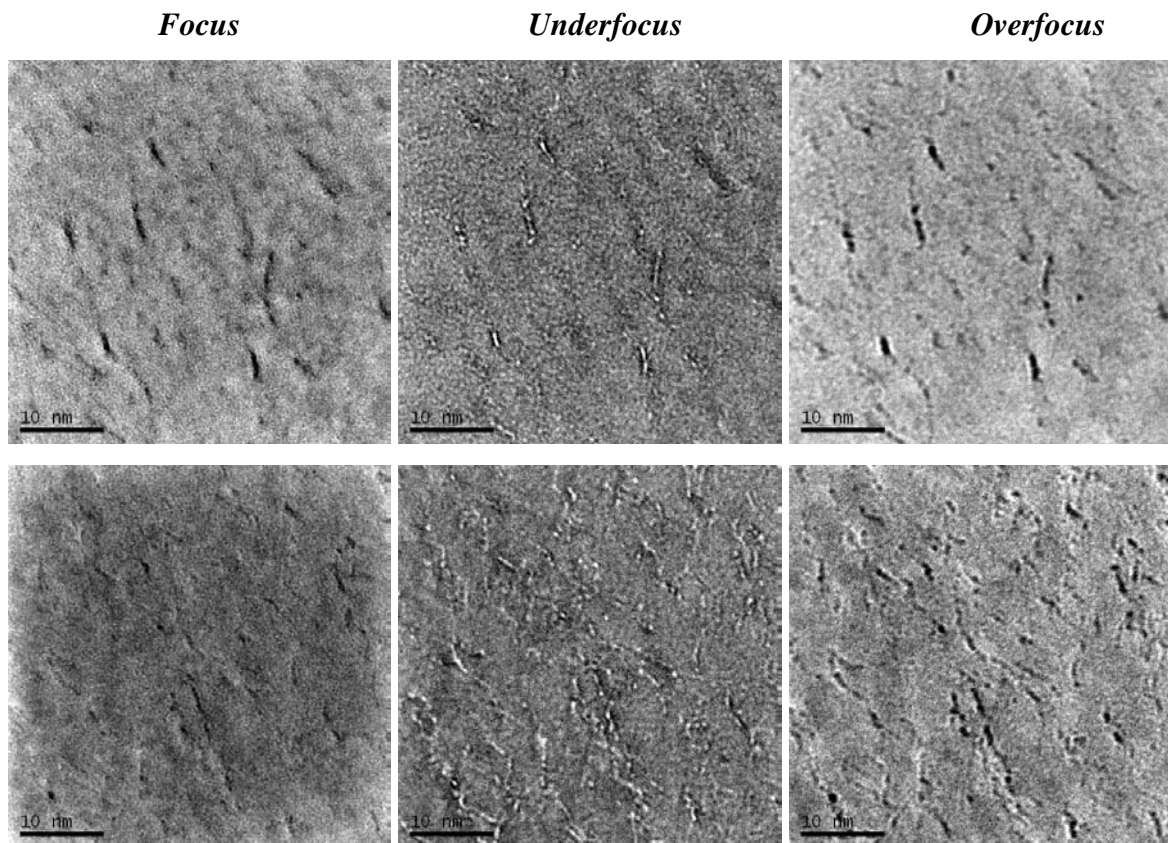


Figura B.1: Conjunto de imagens obtidas em condições de focos distintas por MET para os filmes altamente dopados com boro crescidos em zircônia PE.

ANEXO C

Neste anexo serão mostradas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura que permitem observação em detalhe da textura existente nas faces de crescimento não preferencial dos cristais de diamante.

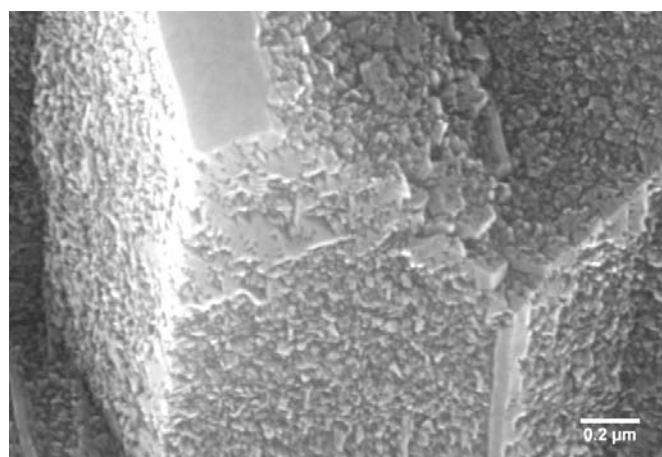
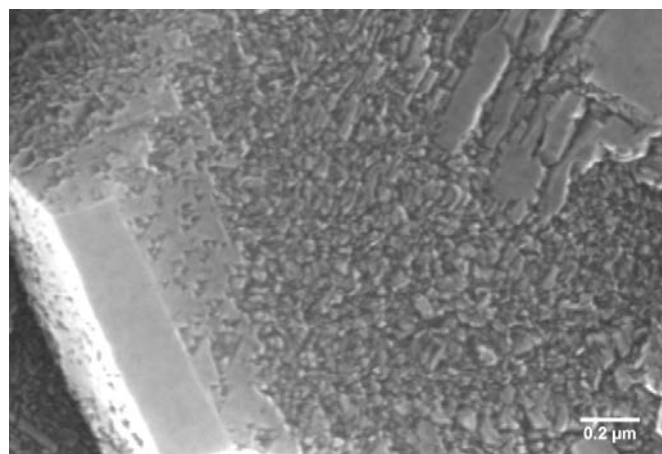
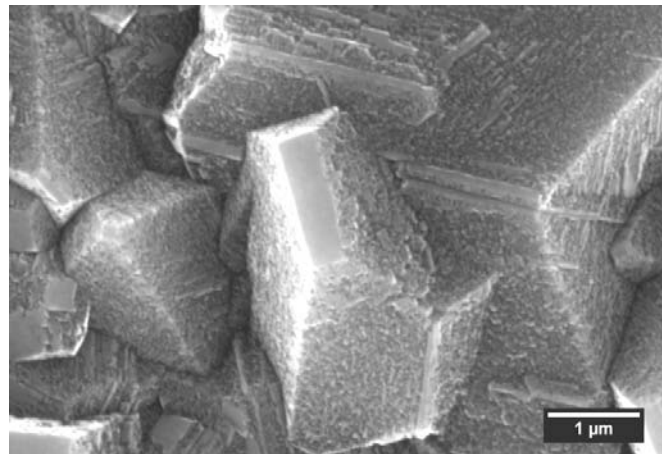


Figura C.1: Micrografias obtidas por MEV e que destacam a textura dos grãos de diamante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ekimov, E.A.; Sidorov, V.A.; Bauer, E.D.; Mel'nik, N.N.; Curro, N.J.; Thompson, J.D.; Stishov, S.M.; *Nature* **2004**, 428, 542.
- [2] Barros, R.C.M; Ribeiro, M.C.; An-Sumodjo, P.T.; Julião, M.S.S.; Serrano, H.P.; Ferreira, N.G.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 317.
- [3] Angus, J.C.; In *Synthetic Diamond: emerging CVD science and technology*; Spear, K.E.; Dismukes, J.P. (Edt.); John Wiley & Sons: Nova Iorque, **1994**, cap. 2.
- [4] Celii, F.G.; Butler, J.E.; *Annu.Rev.Phys.Chem.* **1991**, 42, 643.
- [5] DeClements, R.; Hirsche, B.L.; Granger, M.C.; Xu, J.; Swain, G.M.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L150.
- [6] Ferreira, N.G.; Silva, L.L.G.; Corat, E.J.; *Diamond Relat. Mater.* **2002**, 11, 657.
- [7] chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp, acessada em Julho de **2004**.
- [8] Davidson, J.L.; In *ref. 3*, 356.
- [9] Ravi, K.V.; In *ref. 3*, p. 538 e 553.
- [10] Swain, G.M.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 3382.
- [11] Fritzen; C.L.; In *Estudo da nucleação do diamante obtido por deposição química a vapor*; Porto Alegre, **1996**, Tese – (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [12] Pleskov, Y.V.; Sakharova, A.Y.; Krotova, M. D.; Bouilov, L. L.; Spitsyn, B. V.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 19.
- [13] Mort, J.; Kuhman, D.; Machonkin, M.; Morgan, M.; Jansen, F.; Okumura, K.; LeGrice, Y. M.; Nemanich, R. J.; *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1121.
- [14] Swain, G. M.; Ramesham, R.; *Anal. Chem.* **1993**, 65, 345.
- [15] Ramesham, R.; Askew, R. F.; Rose, M. F.; Loo, B. H.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3018.
- [16] Swain, G.M.; *Adv. Mater.* **1994**, 6, 388.
- [17] 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.
- [18] 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.

- [19] Chrenko, R. M.; *Phys. Rev. B* **1973**, *7*, 4560.
- [20] Long, R.; Dai, Y.; Guo, M.; Yu, L.; Huang, B.; Zhang, R.; Zhang, W.; *Diamond & Related Materials* **2008**, *17*, 234.
- [21] Takano, Y.; Nagao, M.; Sakaguchi, I.; Tachiki, M.; Hatano, T.; Kobayashi, K.; Umezawa, H.; Kawarada, H.; *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2851.
- [22] Yokoya, T.; Nakamura, T.; Matsushita, T.; Muro, T.; Takana, Y.; Nagao, M.; Takenouchi, T.; Kawarada, H.; Oguchi, T.; *Nature* **2005**, *438*, 647.
- [23] Bustarret, E.; Kacmarcik, J.; Marcenat, C.; Gheeraert, E.; Cytermann, C.; Marcus, J.; Klein, T.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 237005.
- [24] Strong, H.; In *The Physics Teacher*, **1975**, *13*, p 7-13.
- [25] Derjaguin, B. V.; Fedoseev, D. B.; *Sci. Am.* **1987**, *17*, 161.
- [26] Angus, J.C.; Wang, Y.; Sunkara, M.; *Annu. Rev. Matter. Sci.* **1991**, *21*, 221.
- [27] Berman, R.; Simon, F. E.; *Zeitschrift für Elektrochemie* **1955**, *59*, 333.
- [28] Wilks, E.; Wilks, J.; In *Properties and Applications of Diamond*; Butterworth-Heinemann: Londres, **1991**, cap. 1.
- [29] Berman, R.; In *Physical Properties of Diamond*, Berman, R. (Edt.); Clarendon Press: Oxford, p. 371-393.
- [30] Bundy, F.P.; *Journal of Geophysical Research B* **1979**, *85*, 6930.
- [31] Bachmann, P.K.; In *Plasma CVD techniques for low pressure synthesis of diamond: an overview*; Davies, G. (Edt.); *Properties and growth of diamond*; INSPEC: Londres, **1994**, p 349 – 375.
- [32] Perhsson, P.E.; Celli F.G.; Butler, J.E.; In *Chemical Mechanisms of Diamond CVD*, Davis, R.F. (Edt.), Park Ridge: Noyes Publications, **1993**, cap.3.
- [33] Arnault, J.C.; Demuynck, L.; Speisser, C.; Normand, F.L.; *European Physical Journal B* **1999**, *11*, 327.
- [34] Kulish, W.; Popov, C.; Boycheva, S.; Jelinek, M.; Gibson, P.N.; Vorlicek, V.; *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*, 4731.
- [35] Fritzen, C.L.; Balzaretto, N.M.; Livi, R.P.; Souza, J.P.; Jornada, J.A.H.; *Diamond and related materials* **1999**, *8*, 2110.
- [36] Deuerler, F.; Van Der Berg, H.; Tabersky, R.; Freundlieb, A.; Pies, M.; Buck, V.; *Diamond and Related Materials* **1996**, *5*, 1489.
- [37] Cappelli, E.; Pinzari, F.; Ascarelli, P.; Righini, G.; *Diamond and Related Materials* **1996**, 292.

- [38] Christian, J.W.; In *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press: Oxford, **1981**, p 418.
- [39] Frenklach, M.; Kematick, D.H.; Huang, D.; Howard, W.; Spear, K. E.; Phelps, A.; Koba, R.; *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 395.
- [40] Frenklach, M.; Howard, W.; Huang, D.; Yuang, J.; Spear, K.E.; Koba, K.; *Appl. Phys. Lett* **1991**, *59*, 546.
- [41] Matsumoto, S.; Matsui, Y.; *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 1785.
- [42] Angus, J.C.; Hayman, C.C.; *Science* **1988**, *241*, 913.
- [43] Hwang, N.M.; Yoon, D.Y.; In *Applications of Diamond Films and Related Materials*; Feldman, A.; Tzeng, Y.; Yarbrough, M.; Yoshikawa, M.; Murakawa, M. (Edt); Maryland, USA, **1995**, p 661.
- [44] Hwang, N.M.; Hahn, J.H.; Yoon, D.Y.; In *Applications of Diamond Films and Related Materials*; Feldman, A.; Tzeng, Y.; Yarbrough, M.; Yoshikawa, M.; Murakawa, M. (Edt); Maryland, USA, **1995**, p 657.
- [45] Spitsyn, B.V.; Bouilov, L.L.; Derjagin, B.V.; *J. Crystal Growth* **1981**, *52*, 219.
- [46] Jlang, N.; Sun, B.W.; Zhang, Z.; Lin, Z.; *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 2695.
- [47] Tarutani, M.; Shimato, Y.; Takai, Y.; Shimizu, R.; *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 632.
- [48] Lux, B.; Haubner, R.; *VDI-Berichte* **1989**, *762*, 61.
- [49] Ma, J.S.; Kawarada, H.; Yonehara, T.; Suzuki, J.; Wei, J.; Yokota, Y.; Hiraki, A.; *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1071.
- [50] Lux, B.; Haubner, R.; *Ceramics International* **1996**, *22*, 347.
- [51] Goodwin, D.G.; Butler, J.E.; In *Handbook of industrial diamonds and diamond films*; Marcel Dekker: Nova Iorque, **1997**, cap. 11.
- [52] Lucchese, M.M.; In *Nucleação e Crescimento de Filmes de Diamante em Substratos de Zircônia Parcialmente Estabilizada*; Porto Alegre, **2006**, Tese – (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [53] Singh, J.; *Journal of Materials Science* **1994**, *29*, 2761.
- [54] Lambrecht, W.R.T.; Lee, C.H.; Segall, J.C.; *Nature* **1993**, *364*, 607.
- [55] Antony, T.R.; Angus, J.C.; Glass, J.T.; In *Diamond and diamond-like films, an intensive one-day course*; Crans-Montana: Switzerland, **1990**.
- [56] Matsumoto, S.; Sato, Y.; Tsutsumi, M.; Setaka, N.; *Journal of Materials Science*, **1982**, *17*, 3106.

- [57] Muller – Sebert, W.; Worner, E.; Fuchs, F.; Wild, C.; Koidl, P.; *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 759.
- [58] Kajihara, S.A.; Antonelli, A.; Bernholc, J.; Car, R.; *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2010.
- [59] Koizumi, S.; Kamo, M.; Sato, Y.; Ozaki, H.; Inuzuka, T.; *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1065.
- [60] Poferl, D.J.; Gardner, N.C.; Angus, J.C.; *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *44*, 1428.
- [61] Fujimori, N.; Imai, T.; Doi, A.; *Vacuum* **1986**, *36*, 99.
- [62] Werner, M.; Locher, R.; *Reports on Progress in Physics* **1998**, *61*, 1665.
- [63] Fujimori, N.; Nakahata, H.; Imai, T.; *J. Appl. Phys.* **1990**, *29*, 824.
- [64] Miyati, K.; Kumagai, K.; Nishimura, K.; Kobashi, K.; *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 2845.
- [65] Shiomi, H.; Nishibayashi, Y.; Fujimori, N.; *J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, 1363.
- [66] Yong-Sheng, C.; Shi-E, Y.; Jian-Hua, W.; Jing-Xiao, L.; Xiao-Yong, G.; Jin-Hua, G.; Wen, Z.; Shang-Li, Z.; *Chinese Physics B* **2008**, *17*, 1394.
- [67] Colineau, E.; Gheeraert, E.; Deneuve, A.; Mambou, J.; Brunet, F.; Lagrange, J.P.; *Diamond and Related Materials* **1997**, *6*, 778.
- [68] Eccles, A.J.; Steele, T.A.; Afzal, A.; Rego, C.A.; Ahmed, W.; May, P.W.; Leeds, S.M.; *Thin Solid Films* **1999**, *343-344*, 627.
- [69] Deneuve, A.; Baron, C.; Ghodbane, C. A.; *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 915.
- [70] May, P.W.; Ludlow, W.J.; Hannaway, M.; Heard, P.J.; Smith, J.A.; Rosser, K.N.; *Chemical Physics Letters* **2007**, *446*, 103.
- [71] Bernard, M.; Deneuve, A.; Muret, P.; *Diamond and Related Materials* **2004**, *13*, 282.
- [72] Zhang, R.J.; Lee, S.T.; Lam, Y.W.; *Diamond and Related Materials* **1996**, *5*, 1288.
- [73] Tokuda, N.; Saito, T.; Umezawa, H.; Okushi, H.; Yamasaki, S.; *Diamond and related materials* **2007**, *16*, 409.
- [74] Benabdesselam, M.; Iacconi, O.; Wrobel, F.; Petifils, A.; Butler, J.E.; *Diamond and related materials* **2007**, *16*, 805.
- [75] Gupta, S.; Williams, O.A.; Bohannan, E.; *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 3014.
- [76] Zhang, X.K.; Guo, J.G.; Yao, Y.F.; Wang, R.; Chen, G.M.; Zhou, W.K.; Yu, S.; *Appl. Phys. A* **1993**, *56*, 425.
- [77] Locher, R.; Wagner, J.; Fuchs, F.; Wild, C.; Hiesinger, P.; Gonon, P.; Koidl, P.; *Mater. Sci. Eng. B* **1995a**, *29*, 211.

- [78] Umezawa, H.; Takenouchi, t.; Kobayashi, K.; Takano, Y.; Nagao, M.; Tachiki, M.; Hatano, T.; Kawarada, H.; *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **2007**, *17*, 1.
- [79] Krivchenko, V.A.; Lopaev, D.V.; Minakov, P.V.; Pirogov, V.G.; Rakhimov, A.T.; Suetin, N.V.; *Technical Physics* **2007**, *52*, 1471.
- [80] Wu, D.; Ma, Y.C.; Wang, Z.L.; Luo, Q.; Gu, C.Z.; Wang, N.L.; *Physical Review B* **2006**, *73*, 012501.
- [81] Grot, S.A.; Hatfield, C.W.; Gildenblat, G.S.; Badzian, A.R.; Badzian, T.; *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1542.
- [82] Popovici, G.; Wilson, R.G.; Sung, T.; Prelas, M.A.; Khasawinah, S.; *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 5103.
- [83] Borst, T.H.; Weis, O.; *Phys. Stat. Sol. (a)* **1996**, *154*, 423.
- [84] Silva, L.L.G.; Corat, E.J.; Barros, R.C.M.; Trava-Airoldi, V.J.; Leite, N.F.; Iha, K.; *Materials Research* **1999**, *2*.
- [85] Gonçalves, J.A.N.; Sandonato, G.M.; Iha, K.; *Diamond and Related Materials* **2002**, *11*, 1578.
- [86] Shirasaki, T.; Derré, A.; Ménétrier, M.; Tressaud, A.; Flandrois, S.; *Carbon* **2000**, *38*, 1461.
- [87] Spytzin, B.V.; Bouilov, L.L.; Derjaguin, B.V.; *J. Cryst. Growth* **1981**, *52*, 219.
- [88] Samlenski, R.; Haug, C.; Brenn, R.; Wild, C.; Locher, R.; Koidl, P.; *Diam. Relat. Mater.* **1996**, *5*, 947.
- [89] Locher, R.; Wagner, J.; Fuchs, F.; Maier, M.; Gonon, P.; Koidl, P.; *Diam. Relat. Mater.* **1995**, *4*, 678.
- [90] Umezawa, H.; Takenouchi, T.; Takano, Y.; Kobayashi, K.; Nagao, M.; Sakaguchi, I.; Tachiki, M.; Hatano, T.; Zhong, G.; Tachiki, M.; Kawarada, H.; <http://www.arXiv.org/cond-mat/0503303>.
- [91] Bourgeois, E.; In *Couplage électron-phonon dans les semi-conducteurs dopés et ses applications à la supraconductivité*; Lyon, **2008**, Tese - (Doutorado em Física), Université Claude – Bernard – Lyon I.
- [92] Goss, J. P.; Briddon, P.R.; *Physical Review B*, **2006**, *73*, 085204.
- [93] Wild, C.; Kohl, R.; Herres, N.; Muller-Sebert, W.; Koidl, P.; *Diam. Relat. Mater.* **1994**, *3*, 373.
- [94] Voronov, O.A.; Rakhmanina, A.V.; *Inorganic Materials* **1993**, *29*, 707.

- [95] Ekimov, E.A.; Sidorov, V.A.; Rakhmanina, A.V.; Mel'nik, N.N.; Timofeev, M.A.; Sadykov, R.A.; *Inorganic Materials* **2006**, *42*, 1198.
- [96] Rooney, M.T.; *J. Cryst. Growth* **1992**, *116*, 15.
- [97] Ferreira, N.G.; Silva, L.L.G.; Corat, E.J.; Trava-Airoldi, V.J.; Iha, K.; *Braz. J. Phys.* **1999**, *29*, 760.
- [98] Chepurov, A.I.; Yelisseyev, A.P.; Zhimulev, E.I.; Sonin, V.M.; Fedorov, I.I.; Chepurov, A.A.; *Inorganic Materials* **2008**, *44*, 377.
- [99] Tsai, W.; Delfino, M.; Hodul, D.; Riaziat, M.; Ching, L.Y.; Reynolds, G.; Cooper, C.P.; *IEEE Trans. Electron. Devices Lett.* **1991**, *13*, 126.
- [100] Prawer, S.; Kalish; *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 15711.
- [101] Braunstein, G.; Talmi, A.; Kalish, R.; Bernstein; Beserman, R.; *Radiat. Eff.* **1980**, *48*, 139.
- [102] Fontaine, F.; Deneuve, A.; Gheeraert, E.; Gonon, P.; Abello, L.; Lucazeau; *Diam.Relat. Mater.* **1994**, *3*, 623.
- [103] Fontainde, F.; *Doping of Diamond by Ion Implantation unpublished review* **1997**.
- [104] Fontaine, F.; Uzan-Saguy, C.; Philosof, B.; Kalish, R.; *Appl. Phys. Lett.*; **1996**, *68*, 2264.
- [105] Prins, J.F.; *Phys. Rev. B.* **1988**, *38*, 5576.
- [106] Lucchese, M.M.; In *Estudo Exploratório da Deposição de Filmes de Diamante em Alguns Substratos Cerâmicos*; Porto Alegre, **2002**, Dissertação – (Mestre em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [107] Brandão, L.E.V.S; In *Incorporação de Boro no Diamante CVD pelo Substrato*; Porto Alegre, **2007**, Trabalho de Conclusão de Curso – (Bacharel em Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [108] Roy, M.; Dua, A.K.; Nuwad, J.; Girija, K.G.; Tyagi, A.K.; Kulshreshtha, J.A.P.; *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 124506.
- [109] Lucchese, M.M.; Fritzen, C.L.; Pereira, A.S.; Jornada, J.A.H.; Balzaretto, N.M.; *Diam. Relat. Mater.* **2005**, *14*, 1605.
- [110] Scott, H.G.; *Journal of Materials Science*, **1975**, *10*, 1527.
- [111] Richerson, D.W.; *Densification*. In: *Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design*. 2nd Edt cap.11, p. 519.
- [112] Pires, R.F.; In *Magneto – Transporte e Magnetização em Sistemas de Carbono: Filmes de Diamante CVD Dopados com Boro e Grafite HOPG Implantado com Na*; Porto Alegre,

2009, Dissertação – (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

[113] Cullity, B.D.; Stock, S.R.; In: *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall: Nova Jérsei, **2001**, cap.3.

[114] Teixeira, J.F.; In *Estudo de Filmes Finos de GaAs_{1-x}N_x/GaAs por Espectroscopia Raman e de Fotoluminescência*; Brasília, **2008**, Dissertação – (Mestre em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília.

[115] Sala, O.; Bassi, D.; Santos, P.S.; Hase, Y.; Forneris, R.I.M.G.; Temperini, M.L.A.; Kawano, Y.; In *Espectroscopia Raman: Princípios e Aplicações*. Fundação Valeparaibana de Ensino: São José dos Campos, SP; **1984**.

[116] Turrel, G.; In *Infrared and Raman spectra of crystal*; Academic Press: Nova Iorque, **1972**.

[117] Skoog, D.A.; Hooler, J.F.; Nieman, T.A.; In *Raman spectroscopy: principles of instrumental analysis*; Saunders College Publishing; **1992**, p. 429.

[118] Marcus, B.; Fayette, L.; Mermaux, M.; Abello, L.; Lucazeau, G.; *Journal of Applied Physics* **1994**; 76; 3463.

[119] Balzaretto, N.M.; In *Caracterização de nanoestruturas de carbono através de espectroscopia Raman*; Pohlmann, A.R.; Petler, C.O.; Balzaretto, N.M.; Guterres, S.S. (Edt.); UFRGS Editora: Porto Alegre, **2008**, p 107.

[120] Yoshikawa, M.; Katagiri, G.; Ishida, H.; Ishitani, A.; Ono, M.; Matsumara, K.; *Applied Physics Letters* **1989**, 25, 2608.

[121] Bergman, L.; Nemanich, R.J.; *Applied Physics Letters* **1995**, 78, 6709.

[122] Grimsditch, M.; Anastassakis, E.; Cardona, M.; *Physics Review B* **1978**, 18, 901.

[123] Jeol LTDA; In *Invitation to the SEM World*.

[124] Slater, S.; In *Light and Electron Microscopy*; Cambridge University Press: Inglaterra,, **1992**.

[125] Lawes, G.; In *SEM X-Ray Microanalysis – Instrumentation*; James, A.M. (Edt.), In *Scanning electron microscopy and x ray microanalysis*; **1987**, cap.3.

[126] Goldstein, W.; In *Confocal Microscopy*; Academic Press: Nova Iorque, **1990**.

[127] Bradbury, R.; In *An Introduction to the Optical Microscope*; Pergamon Press: Oxford, **1984**.

[128] Padilha, A.F.; In *Microscopia Eletrônica de Transmissão*.

- [129] Williams, D.B.; Carter, C.B.; In *Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science*; Plenum Press: Nova Iorque, **1996**.
- [130] Chescoe, D.; Goodhew, P.J.; In *The Operation of the Transmission Electron Microscopy*, Oxford University Press: Nova Iorque, **1984**.
- [131] Luce, F.P.; In *Nucleação e Crescimento de Grãos em Filmes de Al Nanoestruturados*; Porto Alegre, **2008**, Dissertação – (Mestre em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [132] Reimer, L.; In *Transmission Electron Microscopy*, **1993**.
- [133] Munroe, P.R.; *Materials Characterization* **2009**, 60, 2.
- [134] www.fibics.com/fib/tutorials/introduction-focused-ion-beam-systems/4/ acessada em Agosto de **2009**.
- [135] Orloff, J.; Utlaut, L.; Swanson, M.W.; *High resolution focused ion beams*; Kluwer Academic Publishers, **2003**.
- [136] Giannuzzi, L.A.; Stevie, F.A. (Edt.); *Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice*; Springer: Boston, **2005**.
- [137] Yao, N. (Edt.) *Focused ion beam systems: basics and applications*; Cambridge University Press, **2007**.
- [138] Langford, R.M.; *Microsc. Res. Tech.* **2006**, 69, 538 – 549.
- [139] Kral, M.V.; Mangan, M.A.; Spanos, G.; Rosenberg, R.O.; *Materials Characterization* **2000**, 45, 17-23.
- [140] Uchic, M.D.; Holzer, L.; Inkson, B.J.; Principe, E.L.; Munroe, P. R.; *MRS Bull* **2007**, 32, 408 - 416.
- [141] Nemanich, R.J.; Glass, J.T.; Lucovsky, G.; Shroder, R.E.; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, 6, 1783-1787.
- [142] Ferrari, A.C.; *Diam. & Relat. Mater.*, **2002**, 11, 1053-1061.
- [143] Huang, S.M.; Sun, Z.; Lu, Y.F.; Hong, M.H.; *Surf. Coat. Technol.*, **2002**, 151, 263-267.
- [144] Pócsik, I.; Hundhausen, M.; Koós, M.; Ley, L.; *J. Non-Crystal. Solids*, **1998**, 227, 1083-1086.
- [145] Bernard, M.; Baron, C.; Deneuve, A.; *Diamond and Relat. Mater.*, **2004**, 13, 896-899.
- [146] Gonon, P.; Gheeraert, E.; Deneuve, A.; Fontaine, F.; Abello, L.; Lucazeau, G.; *J. Appl. Phys.*, **1995**, 78, 7059-7062.
- [147] Ushizawa, K.; Watanabe, K.; Ando, T.; Sakaguchi, I.; Nishitani-Gamo, M.; Sato, Y.; Kanda, H.; *Diamond and Relat. Mater.*, **1998**, 7, 1719-1722.

- [148] Goss, J.P.; Briddon, P.R.; Jones, R.; Teukam, Z.; Ballutaud, D.; Jomard, F.; Chevallier, J.; Bernard, M.; Deneuve, A.; *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, 235209.
- [149] Bourgeois, E.; Bustarret, E.; Achatz, P.; Omnes, F.; Blasé, X.; *Phys. Rev. B*, **2006**, *74*, 094509.
- [150] Prawer, S.; Nugent, K.W.; Jamieson, D.N.; Orwa, J.O.; Bursill, L.A.; Peng, J.L.; *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *332*, 93.
- [151] Pruvost, E.; Bustarret, E.; Deneuve, A.; *Diam. Relat. Mater.*, **2000**, *9*, 295.
- [152] Gheeraert, E.; Gonon, P.; Deneuve, A.; Abello, L.; Lucazeau, G.; *Diam. Relat. Mater.*, **1993**, *2*, 742.
- [153] Ager III, J.W.; Walukiewicz, W.; McCluskey, M.; Plano, M.A.; Landstrass, M.I.; *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *66*, 616.
- [154] Wang, Y.G.; Lau, S.P.; Tay, B.K.; Zhang, X.H.; *Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 7253.
- [155] Brandão, L.E.V.S.; Pires, R.F.; Pureur, P.N.; Balzaretto, N.M.; Submetido para *Vibrational Spectroscopy*; **2009**.
- [156] Brandão, L.E.V.S.; Reboh, S.; Casarin, F.O.; Balzaretto, N.M.; Submetido para *Microscopy and Microanalysis*; **2009**.
- [157] Kurita, S.; Yoshimura, A.; Kawamoto, H.; Uchida, T.; Kojima, K.; Tachibana, M.; Molina-Morales, P.; Nakai, H.; *Journal of Applied Physics*; **2005**, *97*, 104320.
- [158] Ni, Z.H.; Fan, H. M.; Feng, Y.P.; Shen, Z.X.; Yang, B.J.; Wu, Y.H.; *The Journal of Chemical Physics*, **2006**, *124*, 204703.
- [159] Freund, L.B.; Suresh, S.; In *Thin Film Materials*, **2003**.