

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**



**CRESCIMENTO, DOPAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE**  
**FILMES DE NANODIAMANTE CVD**

**Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão**

**Tese**

Porto Alegre, Março de 2014

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**CRESCIMENTO, DOPAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
DE NANODIAMANTE CVD \***

**Lívia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão**

Tese realizada sob a orientação da Prof<sup>a</sup>.  
Dra. Naira Maria Balzaretto, apresentada ao  
Programa de Pós- Graduação em Ciência dos  
Materiais da Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul em preenchimento parcial dos requisitos  
para a obtenção do título de Doutora em Ciência  
dos Materiais.

Porto Alegre, Março de 2014

---

\* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

*“Não é o que você faz, mas quanto amor você  
dedica no que faz que realmente importa”  
Madre Teresa de Calcutá*

*Aos meus pais e à minha irmã.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao finalizar quatro anos de trabalho e a redação de uma tese é imprescindível um profundo e sincero agradecimento a todas as entidades e pessoas abaixo relacionadas, sem as quais não seria possível a sua concretização.*

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

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela viabilização de bolsa de estudos nacional e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pela viabilização de bolsa de estudos nacional e bolsa de Doutorado - sanduíche na França, junto ao programa Ciência sem Fronteiras.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) que permitiram e viabilizaram a execução deste trabalho.*

*Aos diferentes grupos de pesquisa e instituições pela contribuição direta oferecida nesse trabalho: oficina mecânica do Instituto de Física, Laboratório de Resistividade, Laboratório de Conformação Nanométrica, Laboratório de Magnetismo, Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, Laboratório de Espectroscopia Laser e Óptica de Filmes, Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO/LRNANO/UFRGS), Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal do Pampa. Em especial ao Fabiano Mesquita, Fabrício Casarin, Dr. Rafael Leal, Dr. Rafael Otoniel, Matheus Kuhn, Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, Prof. Dr. Flávio Horowitz, Prof. Dr. Alexandre Michels, Aline Tais, Letícia Fernandes, Karina Marckmann, Leandro Baum, Carlos Eduardo dos Santos, Dr. Roberto Reis, Dr. Rafael Lattuada, Prof. Dr. Cristiano Fantini Leite, Prof. Dr. Marcos Assunção Pimenta, Prof. Dr. Luciano Moura, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Maria Lucchese pela grande ajuda no desenvolvimento de medidas utilizadas para o desenvolvimento desse trabalho.*

*Agradeço aos professores Dr. Julien Pernot, Dr. Etienne Gheeraert e Dr. David Eon e à Université Joseph Fourier pela oportunidade de realização da etapa Doutorado-sanduíche junto ao grupo de pesquisa Semi-conducteurs à large bande interdite localizado no Institut Néel- Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble – França. Em particular agradeço ao Prof. Dr. David Eon pela supervisão acadêmica, pela disponibilidade em me apresentar e explicar técnicas analíticas específicas e pela contribuição diária no*

*desenvolvimento do meu trabalho em seu grupo. Agradeço também ao Prof. Dr. Etienne Bustarret e ao doutorando Aboulaye Traore pela contribuição direta no meu trabalho, apoio e simpatia.*

*À Prof<sup>a</sup>. Dra. Naira Maria Balzaretto tenho a dizer que foi um privilégio e uma tranquilidade tê-la como orientadora. Em dez anos de trabalho juntas você me ensinou muito, não só a ser profissional no mundo da ciência como também a contornar de forma ética os obstáculos que surgirem no caminho. Você é para mim um modelo a ser continuamente seguido. Suas sementes de incentivo foram devidamente plantadas e não serão jamais esquecidas. Para mim, foi uma grande satisfação merecer sua amizade, dedicação, paciência e carinho durante tantos anos. A minha eterna gratidão!*

*Ao Prof. Dr. Altair Sória Pereira que também compartilhou desses dez anos de convivência diária sempre procurando incentivar e somar para o meu desenvolvimento profissional. Meu muito obrigado!*

*Em especial ao Prof. Dr. Paulo Pureur Neto, que implantou a sementinha da dopagem de carbono com boro em mim quando eu ainda era apenas aluna de graduação. Uma aposta que deu certo! Meu muito obrigado!*

*Aos colegas do LAPMA pela convivência diária e participação nas discussões durante a realização deste trabalho. Ao técnico Otelo J. Machado pela dedicação e atenção a mim dispensadas.*

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

*Aos meus queridos amigos, de ontem e de hoje, que foram apoio nos melhores e nos piores momentos vividos durante a jornada do desenvolvimento desse trabalho, meu muito obrigado. O apoio, carinho e dedicação de vocês foram essenciais para a concretização desse sonho.*

*Em especial agradeço aos meus pais Maria Elisabeth Vasconcellos e Carlos Alberto de Siqueira Brandão e à minha irmã, Anna Cássia Vasconcellos de Siqueira Brandão, por se fazerem presentes mesmo distantes, pelo constante amor e estímulo, pelo ombro e apoio nos momentos decisivos, pelas comemorações quando dos acertos e sucessos e, principalmente, pela confiança, paciência e compreensão pela minha grande ausência nesse período. Este trabalho é dedicado a vocês que me ensinaram muitos valores importantes, entre eles a importância de amar o que se faz.*

*Agradeço a Deus que é luz e proteção na minha vida e que me iluminou em cada um dos passos dados no caminho sábio da construção desse trabalho.*

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
2.1	NANODIAMANTE .....	14
2.1.1	Partículas de nanodiamante.....	15
2.1.2	Filmes de nanodiamante .....	18
2.2	SÍNTESE DE NANODIAMANTE POR CVD .....	19
2.3	DOPAGEM DE FILMES DE DIAMANTE CVD .....	27
2.3.1	Nitrogênio .....	28
2.3.2	Boro.....	29
2.4	APLICAÇÕES DOS FILMES DE NANODIAMANTE CVD .....	30
2.5	OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO .....	32
2.5.1	Objetivo geral.....	32
2.5.2	Objetivos específicos .....	32
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.1	O SISTEMA MWCVD .....	35
3.2	SUBSTRATO DE DEPOSIÇÃO.....	37
3.2.1	Pré-tratamentos dos substratos de deposição .....	40
3.3	CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE DIAMANTE .....	41
4	TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	44
4.1	DIFRAÇÃO de raios X (DRX).....	44
4.2	ESPECTROSCOPIAS .....	44
4.2.1	Espectroscopia Raman .....	44
4.2.2	Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) .....	48
4.2.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	51
4.3	MICROSCOPIAS .....	52
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	52
4.3.2	Microscopia de força atômica (AFM).....	53
4.4	Caracterização das propriedades DE TRANSPORTE .....	54
4.4.1	Medidas de resistividade e Efeito Hall .....	54
4.5	Catodoluminescência (CL).....	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61

5.1	OBJETIVO 1 – CRESCIMENTO DE NCD.....	61
5.1.1	Efeito do nitrogênio nos filmes de diamante crescidos .....	61
5.1.2	Efeito do nitrogênio no substrato de deposição – Reator UFRGS.....	75
5.2	OBJETIVO 2 – INVESTIGAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO .	77
5.2.1	Concentração de metano no plasma – Reator UFRGS .....	78
5.2.2	Concentração de nitrogênio no plasma – Reator UFRGS .....	82
5.2.3	Concentração de metano no plasma – Reator SC2G .....	85
5.3	OBJETIVO 3 – DOPAGEM DE NCD COM BORO AMORFO.....	88
6	CONCLUSÕES .....	110
7	ANEXOS .....	115
7.1	ANEXO A: TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	115
7.1.1	Caracterização das propriedades de transporte .....	115
7.1.2	Catodoluminescência <sup>[252]</sup> .....	116
7.2	ANEXO B: Caracterização da hidrofobicidade .....	118
7.3	ANEXO C: Caracterização por impedância espectroscópica .....	123
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125



## RESUMO

Filmes de nanodiamante (NCD – do inglês *nanocrystalline diamond*) são de amplo interesse tecnológico uma vez que reúnem propriedades ímpares numa reduzida área. A dopagem desses filmes permite controlar sua condutividade elétrica e, utilizá-los no setor eletroquímico e no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

Usualmente, NCD são crescidos pelo método de deposição química a vapor (CVD – do inglês *chemical vapor deposition*) a partir de substratos de silício. Boro é incorporado controladamente à rede cristalina do diamante durante o processo CVD, a partir de fonte gasosa, num processo bastante complexo. Fontes de dopante no estado sólido e/ou líquido são possíveis de serem utilizadas desde que sejam realizadas adaptações nos reatores de deposição.

Nesse contexto, esse trabalho consistiu no estudo da obtenção de procedimentos experimentais de crescimento e dopagem com boro de filmes NCD utilizando a técnica CVD mediante inserção de nitrogênio ao plasma reativo, substratos cerâmicos que permitam o crescimento autossustentado dos filmes e fonte de dopante sólida sem realização de adaptação do reator para, por conseguinte, caracterizar as propriedades dos filmes crescidos.

Dentre os resultados obtidos, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram alcançados, sendo possível estabelecer um método experimental para crescimento de NCD sobre zircônia, obter de rotas efetivas de dopagem leve dos filmes e a caracterização por diferentes técnicas analíticas, possibilitando a investigação de muitas de suas propriedades.

## **ABSTRACT**

Nanocrystalline diamond films (NCD) are of great technological interest since they gather unique properties in a reduced area. Doping of these films allows control its electrical conductivity and enables its use in the electrochemical industry and in the development of electronic devices.

Usually, NCD are grown by the method of chemical vapor deposition (CVD) from silicon substrates. Boron is incorporated into the diamond crystal lattice controllably during the CVD process from a gas source, by a complex procedure. Sources of dopant in the solid and/or liquid physical states are possible to be used since adjustments are made in the deposition reactors.

In this context, this work consisted of the study of experimental procedures for obtaining growth and doping with boron of NCD films using CVD technique by insertion of nitrogen into the reactive plasma, ceramic substrates that allow the self-sustained growth of films and solid dopant source without performing any adjustment of the reactor for, therefore, characterize the properties of films grown.

The results state that the goals have been achieved. It was possible to establish an experimental method for growing NCD by using zirconia substrates, to obtain effective routes of low doping of the films and characterization by different analytical techniques, enabling the investigation of many of their properties.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se obtido um considerável progresso no que se refere ao desenvolvimento de materiais especializados que atendam aos novos desafios tecnológicos em constante surgimento. Com o advento da nanotecnologia, foi possível acrescentar à categoria dos materiais avançados, os nanomateriais, os quais em função de seu reduzido tamanho podem sofrer alterações de suas propriedades físicas e químicas, originando um comportamento distinto daquele usualmente reconhecido para uma determinada estrutura na escala macroscópica, podendo gerar uma enorme gama de novas aplicações tecnológicas<sup>[1]</sup>. Nesse contexto, um horizonte inédito se abriu ao modelar estruturas de carbono em nanoescala na forma de tubos, esferas, folhas, paredes e fitas. Extraordinariamente, tal elemento químico possui a capacidade de formar diversos alótropos cujas propriedades dependem justamente do tipo de hibridização em que se encontram seus átomos de carbono:  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Dentre as fases alotrópicas do carbono, o diamante é uma daquelas que reúne um universo de propriedades excepcionais como alta dureza, alta condutividade térmica, baixo coeficiente de atrito, baixa constante dielétrica, alto ponto de fusão, alta resistência elétrica, transparência do visível ao ultravioleta, quimicamente inerte nas condições normais de pressão e temperatura, ampla janela de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo<sup>[2]</sup>. Essas propriedades têm origem, basicamente, no tamanho e na leveza dos átomos de carbono, bem como nas curtas ligações covalentes que mantêm seus átomos fortemente ligados sustentando tal alótropo. Devido a esse fato, é grande o interesse científico-tecnológico pelo mesmo tornando-o um material largamente utilizado em diversos setores industriais como: mecânico, eletrônico, óptico, espacial, médico e eletroquímico, além da exploração da gema natural no setor joalheiro<sup>[3]</sup>. A possibilidade de sintetizar diamante em nanoescala tornou possível a reunião de propriedades ímpares numa reduzida área, seja na forma de um filme fino ou na forma de um particulado. Isso facultou a aplicação do mesmo em setores tecnológicos nos quais a utilização do diamante *bulk* é inapropriada, como em dispositivos micro/nanoeletromecânicos (MEMS/NEMS)<sup>[4]</sup>.

As rotas de síntese de diamante disponíveis tornam possível sua produção com propriedades específicas e apropriadas para cada tipo de aplicação, de forma precisa e controlada. O método de deposição química a vapor (CVD – do inglês *chemical vapor deposition*) viabilizou o crescimento de filmes de diamante para recobrimentos ou autossustentados utilizando condições bastante específicas, ou seja, temperaturas da ordem de 1270 K e pressões da ordem de 7,5 a 120 Torr, consistindo, fundamentalmente, na deposição

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

química de carbono a partir da decomposição de um gás carbonáceo diluído em hidrogênio atômico sobre um substrato. Essa mistura gasosa é ativada para produzir, principalmente, radicais carbonáceos e hidrogênio atômico a partir dos quais, grãos de diamante condensam-se sobre um substrato de deposição o qual se encontra sob um gradiente térmico em relação à mistura gasosa. A ativação dos gases pode ser efetuada por um processo auxiliado por filamento quente; por plasma via microondas, radiofrequência ou descarga de corrente contínua; ou processos de tocha (tocha de plasma e tocha de oxiacetileno). Inicialmente os processos de deposição se restringiam ao crescimento de grãos sobre sementes pré-existentes de diamante ou a partir de outro material à base de carbono<sup>[5]</sup>. Com o aprimoramento das técnicas de nucleação e crescimento, a produção de filmes de diamante de alta qualidade sobre os mais variados substratos difundiu-se<sup>[5-7]</sup>. Essa é uma grande vantagem do processo CVD frente ao processo por detonação explosiva no que concerne à produção de nanodiamantes, pois se torna desnecessária a purificação das partículas de nanodiamante obtidas<sup>[4, 8]</sup>. A síntese por CVD é particularmente importante para o desenvolvimento de aplicações envolvendo alta tecnologia como, por exemplo, componentes ópticos para lasers de alta potência<sup>[9]</sup>, detectores para pesquisa em física de altas energias<sup>[10]</sup>, dissipadores térmicos para a indústria de telecomunicações<sup>[11-13]</sup>, aplicações em biotecnologia<sup>[14-24]</sup>.

Incorporar dopantes ao diamante permite produzir semicondutores do tipo p (dopados com boro) ou do tipo n (dopados com nitrogênio)<sup>[25-35]</sup>, podendo até mesmo ser atingida a supercondutividade nesse material, quando o mesmo estiver incorporado de altas concentrações de dopantes<sup>[36-41]</sup>. Boro consegue ser incorporado facilmente à densa rede cristalina do diamante como impureza dopante durante o processo de crescimento CVD. Para tanto, utiliza-se fonte gasosa num processo bastante delicado<sup>[42]</sup>. As técnicas de dopagem: implantação iônica, difusão térmica após o crescimento do filme e dissolução de um dopante num solvente durante o crescimento do filme, utilizadas para semicondutores convencionais, não são efetivas para o diamante<sup>[43]</sup>. Porém a aplicação da tecnologia de dopagem nesse material é de extrema importância, uma vez que permite não só a utilização do mesmo no setor eletrônico, bem como no setor eletroquímico para eletrossíntese e eletroanálise e, na confecção de eletrodos para limpeza de efluentes e produção de dispositivos de armazenagem de energia como capacitores e baterias<sup>[44-50]</sup>.

Nesse contexto, o presente trabalho consiste num estudo experimental sistemático sobre a produção e a caracterização das propriedades de filmes nanoestruturados e autossustentados de

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

diamante CVD crescidos em substratos cerâmicos, dopados ou não com boro utilizando fonte sólida de dopante. Os objetivos são:

(i) desenvolver rota experimental de crescimento de filmes de nanodiamante sobre substratos cerâmicos de zircônia. Para esse objetivo, foi necessário investigar uma condição de estabilização de plasma favorável ao crescimento de nanoestruturas utilizando o reator disponível no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS);

(ii) investigar a influência direta dos parâmetros de deposição na nucleação dos filmes de nanodiamante;

(iii) incorporar boro em filmes de nanodiamante CVD crescidos sobre substratos cerâmicos de zircônia utilizando fonte sólida de dopante alocada no próprio substrato de deposição;

(iv) caracterizar a estrutura dos filmes obtidos a partir de diferentes técnicas de análise.

O teste de parâmetros de crescimento dos filmes bem como algumas de suas caracterizações, além de terem sido desenvolvidos no LAPMA (UFRGS), integrou a etapa do Doutorado-sanduíche, realizado na equipe de pesquisa *Semi-conducteurs à large bande interdite* (SC2G) do *Institut Néel – Université Joseph Fourier* (UJF) situado no *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS) de Grenoble- França, sob supervisão do Prof. Dr. David Eon, durante o período de Setembro de 2012 à Fevereiro de 2013.

A organização desse trabalho foi feita da seguinte forma: no segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica abordando os conceitos imprescindíveis à compreensão do tema de estudo escolhido, bem como, a apresentação do estado da arte atual. O procedimento experimental e a descrição das técnicas analíticas empregados nesse estudo estão descritos no terceiro e quarto capítulos. No quinto capítulo, os resultados obtidos são expostos e discutidos, enquanto que, no sexto capítulo, são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras para a continuidade dessa linha de pesquisa. No capítulo sete são dispostas as informações complementares na forma de anexos e no capítulo oito são listadas as referências bibliográficas utilizadas no embasamento científico desse trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANODIAMANTE

Átomos de carbono hibridizados  $sp^3$  e arranjados tetragonalmente numa rede cristalina cúbica de face centrada compõem o diamante, fase metaestável do carbono em condições normais de pressão e temperatura. O diamante pode, ainda, ser encontrado com simetria hexagonal constituindo a fase lonsdaleíta. As fortes ligações covalentes que estruturam o diamante são responsáveis pelas propriedades químicas e físicas ímpares. A possibilidade de síntese de diamante tanto na forma de grãos como de filmes, puro ou dopado, é responsável pelo elevado uso industrial desse material estratégico e pelo crescente interesse no mesmo, envolvendo a possibilidade de aplicações na nanoescala [3, 10, 17, 21, 24, 33, 43, 46, 48, 50-69].

As primeiras partículas de nanodiamante foram produzidas na União Soviética nos anos 60<sup>[61]</sup>, porém permaneceram desconhecidas para o resto do mundo até o final da década de 80<sup>[8, 52]</sup>. Tais partículas e suas aplicações tecnológicas tornaram-se foco de pesquisas científicas no fim dos anos 90, a partir da produção de suspensões coloidais de partículas únicas de diamante de 4–5 nm<sup>[70]</sup>. Em seguida, pesquisas apontaram para a não toxicidade de nanodiamantes fluorescentes e sua possível utilização na área do imageamento biomédico<sup>[71]</sup>. Posteriormente, uma série de avanços nos métodos de produção e purificação de tais nanopartículas permitiram diferentes aplicações para as mesmas, como o desenvolvimento de sensores magnéticos baseados em nanodiamantes e o controle de sua superfície química, favorecendo sua aplicação em diferentes compósitos<sup>[58, 72]</sup> e na ligação do mesmo a diferentes biomoléculas e drogas<sup>[55, 73]</sup>. Após a descoberta da baixa toxicidade do nanodiamante comparado a outras nanopartículas de carbono<sup>[68, 74]</sup>, uma nova gama de aplicações medicinais e biomédicas desponta-se e o interesse pelo mesmo só vem crescendo com o passar dos anos.

Atualmente, com o advento dos nanomateriais e das inovações tecnológicas que os acompanharam, sonda-se até que ponto da escala métrica ainda se trabalha com a estrutura verdadeiramente cristalina de um determinado material. Nesse contexto, Williams<sup>[4]</sup> indaga, prudentemente, qual o mínimo tamanho que um cristal de diamante pode apresentar para se afirmar, com certeza, ainda se tratar da fase estendida de átomos de carbono hibridizados  $sp^3$ . Ou ainda, a partir de qual tamanho, um arranjo tetraédrico de átomos de carbono deixa de se comportar como um diamante *bulk*? A resposta para tal questionamento encontra-se nas diferentes formas sintéticas de “diamante” disponíveis. Explorando desde o contínuo de

partículas englobadas genericamente no termo *nanodiamante*, como o caso dos diamantóides e dos diamantes ultradispersos, até os filmes formados por grãos de diamante em escala micrométrica e nanométrica, pode-se ter uma melhor compreensão das diferentes facetas desse material e ser esclarecido até que ponto da escala métrica trabalha-se com uma estrutura verdadeiramente organizada de diamante e até que ponto trata-se somente de embriões do mesmo<sup>[4, 8, 51, 75-77]</sup>.

### 2.1.1 Partículas de nanodiamante

As menores partículas estruturadas nos moldes de diamante são conhecidas por diamantóides e usualmente são encontradas no petróleo. Diamantóides são cadeias de carbonos hidrogenados que apresentam uma estrutura carbonácea semelhante à rede cristalina do diamante<sup>[78]</sup>. Essas cadeias podem ser organizadas numa série de outras estruturas denominadas: pequenos diamantóides (< 1 nm) ou grandes diamantóides (~1–2 nm)<sup>[4, 54, 78, 79]</sup>. Adamantano (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), o primeiro diamantóide isolado a partir do petróleo, já pôde ser sintetizado<sup>[80]</sup>. Apresenta-se na forma de uma gaiola única, compatível com a rede cristalina do diamante, com ligações pendentes terminadas em hidrogênio. À medida que mais gaiolas forem adicionadas a tal estrutura, diversos tipos de diamantóides são formados até que se atinja a categoria dos grandes diamantóides, como mostrado na Figura 2.1, os quais possuem uma diversidade de formas rígidas que lhes confere um grande interesse para aplicações de design molecular<sup>[78]</sup>.

Continuando crescentemente pela escala de tamanho das partículas de diamante, surgem os reais pequenos diamantes, isto é, os diamantes ultradispersos (UDD – do inglês *ultra-dispersed diamonds*). Essas partículas são obtidas por processo de detonação explosiva, no qual são utilizados explosivos com balanço negativo de oxigênio, por exemplo, uma mistura de trinitrotolueno (TNT – C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) e hexogênio (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>), alocada numa câmara metálica fechada em atmosfera de nitrogênio, gás carbônico e água no estado sólido ou líquido<sup>[8, 54, 61, 79]</sup>. Durante o processo de detonação por ondas de choque, a região termodinâmica de ultra-alta pressão do diamante é atingida dando origem a um produto composto de partículas de diamante (até 75 wt%), de compostos de C-sp<sup>2</sup> como cebolas de carbono, fitas de grafite, carbono amorfo (25 – 80 wt%) e impurezas como metais e óxidos (1-8 wt%)<sup>[8]</sup>. Tal classe de diamante é tecnologicamente atrativa, pois pode ser produzida em quantidades *bulk*. Os UDDs obtidos, em sua grande maioria, são esféricos apresentando

tamanhos entre 2 – 5 nm<sup>[8]</sup>. Segundo Kulakova<sup>[79]</sup>, cada partícula de nanodiamante, baseado na teoria do caroço, é uma supramolécula formada por um caroço de um único cristal de diamante ligado quimicamente a grupos funcionais que determinarão o estado químico da superfície da partícula de nanodiamante. Em função desse fator, a reatividade dessas minúsculas partículas pode diferir drasticamente da reatividade das superfícies do diamante *bulk*<sup>[4, 15, 79, 81]</sup>.

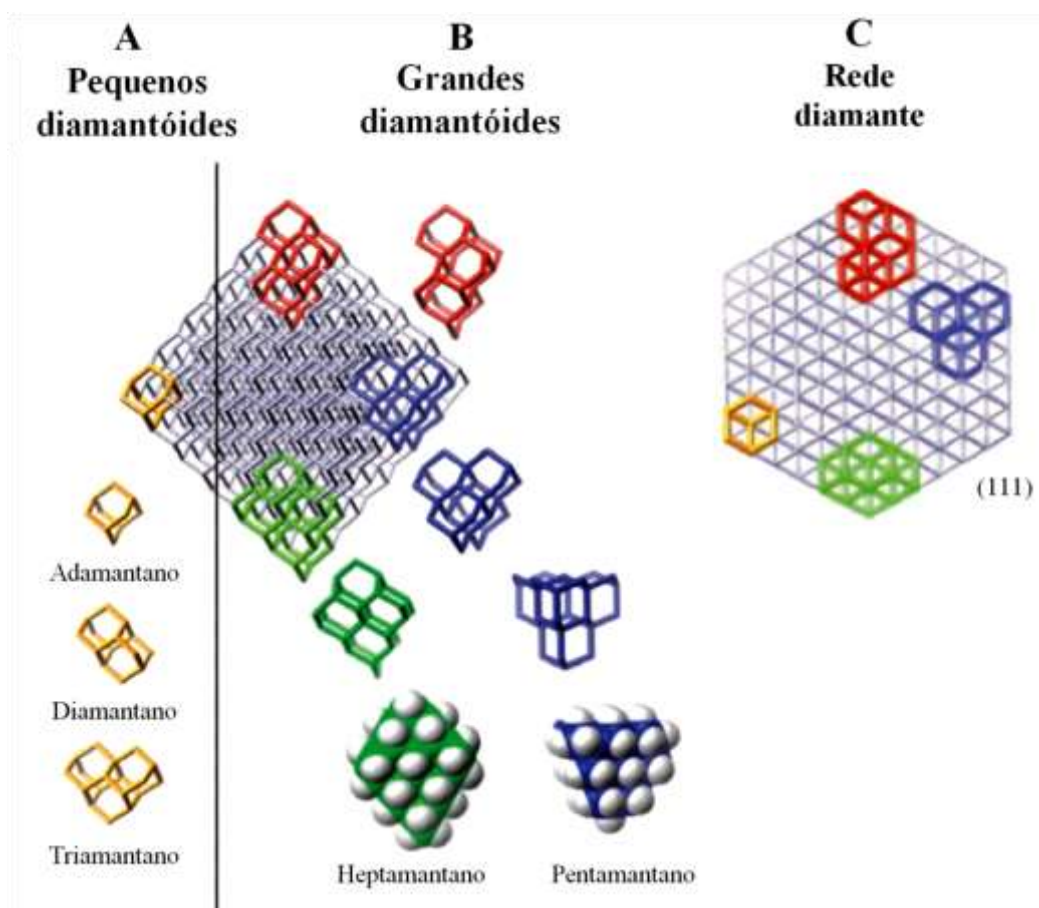


Figura 2.1: Estruturas diamantóides relacionadas à rede cristalina do diamante (adaptada)<sup>[78]</sup>.

Outros dois fatores relevantes são: a tendência de aglomeração dessas partículas, as quais geram aglomerados extremamente difíceis de serem dispersos e, as fortes ligações químicas dos UDDs com outros compostos de C-sp<sup>2</sup>. Para garantir a aplicação tecnológica dessas partículas<sup>[4, 79]</sup> e contornar os problemas citados anteriormente, é necessário o emprego de processos complexos de dispersão e purificação das mesmas. Segundo Mochalin *et al*<sup>[8]</sup>, um único modelo não conseguiria representar todas as classes de nanodiamante ultradispersos existentes, pois seria necessário considerar parâmetros que são controlados durante a



produção e purificação dos mesmos, tais como forma, tamanho e superfície química. Entretanto, um modelo “universal” que ilustraria as características mais importantes de tais nanopartículas foi proposto por tais cientistas e pode ser visualizado na Figura 2.2.

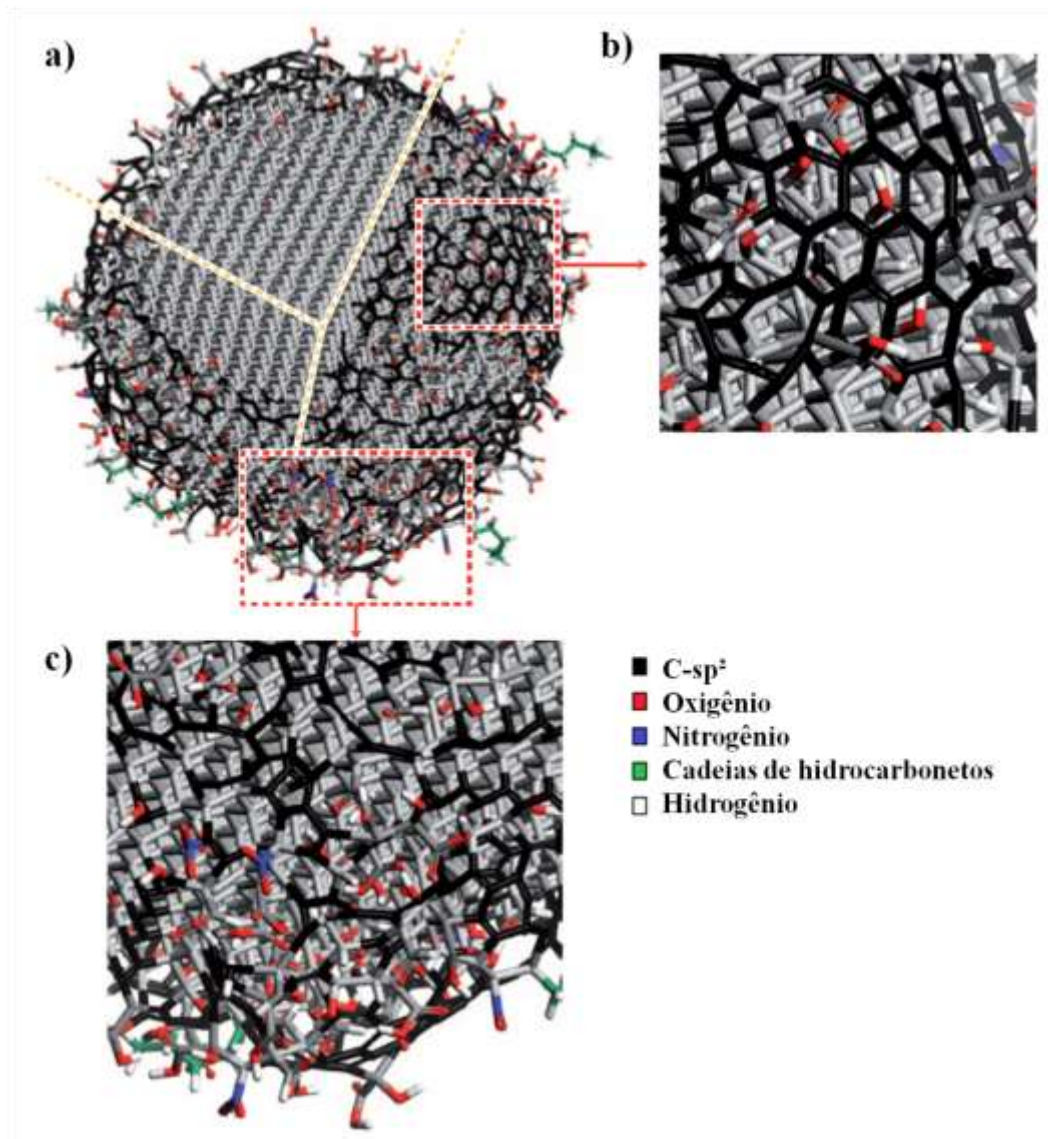


Figura 2.2: a) Esquema ilustrativo de um nanodiamante de 5 nm após purificação oxidativa. O núcleo de diamante é recoberto por uma camada de grupos funcionais os quais estabilizam a partícula através de ligações pendentes e conversão de C-sp<sup>2</sup> em C-sp<sup>3</sup>. b) e c) Ampliação de duas regiões da superfície da nanopartícula que ilustram as cadeias de C-sp<sup>2</sup> bem como caminhos grafíticos e as terminações da maioria dos átomos da superfície por grupos contendo oxigênio, cadeias de hidrocarbonetos e hidrogênio, respectivamente (adaptada)<sup>[8]</sup>.

### 2.1.2 Filmes de nanodiamante

Um aglomerado de policristais de diamante, fortemente coalescidos, micro (MCD – do inglês *microcrystalline diamond*) ou nanometricamente (NCD – do inglês *nanocrystalline diamond*) estruturados, descreve o que se entende por filme de diamante, o qual pode atingir espessuras de 1-500  $\mu\text{m}$  e dimensões da ordem de centímetros<sup>[51, 53, 82, 83]</sup>. Esses filmes são obtidos, usualmente, pela técnica de deposição a partir de fase gasosa. No início do desenvolvimento da técnica, desconhecia-se o papel vital que o hidrogênio atômico desempenha no processo e as taxas de crescimento obtidas eram muito baixas ( $\text{\AA}/\text{h}$ ), inviabilizando o processo. A partir da década de 90, com o aprimoramento da técnica CVD e o desenvolvimento de técnicas analíticas que permitam o alcance à escala nano, o nanodiamante começa a se destacar, inclusive com aplicações em sensores e na biomedicina. Com o aprimoramento dos estudos sobre nanodiamante, se fez necessária a classificação de filmes compostos de cristais nanométricos em duas categorias diferentes: filmes de nanodiamante (NCD) e filmes de ultra-nanodiamante (UNCD– do inglês *ultra nanocrystalline diamond*)<sup>[4, 84]</sup>. NCD são crescidos, geralmente, por CVD em atmosferas de argônio ou nitrogênio e alta concentração de hidrogênio, e seus cristais atingem tamanhos menores que 100 nm, podendo alcançar até 500 nm. Esse aumento no tamanho de grão ocorre concomitantemente com o aumento em espessura do filme, o qual pode apresentar impurezas de C-sp<sup>2</sup> em pequenas quantidades (0,1%) ou até em altas concentrações (50%), as quais se manifestam nas fronteiras de grão ou como defeitos cristalinos<sup>[51, 85]</sup>. UNCD são obtidos também por CVD, mas em atmosferas ricas em argônio e pobres em hidrogênio, com grãos de tamanho médio em torno de 2 – 5 nm, não ultrapassando 10 nm de dimensão, independente da espessura do filme. Também possuem impurezas de C-sp<sup>2</sup> (> 5%) em suas fronteiras de grão<sup>[4, 51, 53, 84, 86]</sup>.

Filmes de nano ou ultra-nanodiamante apresentam propriedades como alta dureza, baixo coeficiente de desgaste abrasivo, baixa rugosidade de superfície, alto módulo de Young e transparência óptica. Além disso, o excesso de compostos de C-sp<sup>2</sup> no UNCD o torna condutor elétrico. Somando a esse conjunto de propriedades a possibilidade real de dopagem com boro ou nitrogênio das duas categorias de filmes, fica explicado o porquê de o nanodiamante constituir um alvo de exploração e especulação para as mais diversas aplicações tecnológicas<sup>[4, 8, 21, 28, 33, 37, 39, 50, 51]</sup>.

## 2.2 SÍNTESE DE NANODIAMANTE POR CVD

O processo de sintetizar diamante pode ocorrer em diferentes regiões do diagrama de fases do mesmo, como mostrado na Figura 2.3a. Sabe-se que a fase mais estável do carbono em condições normais de pressão e temperatura é a fase grafite, sendo o diamante uma fase metaestável. Apesar da diferença de energia entre as duas fases ser de apenas 0,02 eV/átomo, a barreira cinética de transformação é muito alta (~0,4 eV/átomo) em função das diferentes hibridizações das duas fases e, portanto, altas pressões e altas temperaturas conjugadas à presença ou não de um catalisador são necessárias à conversão de grafite em diamante. Entretanto, as duas fases podem coexistir, i.e., nuclear e crescer simultaneamente, desde que se trabalhe em condições nas quais fatores cinéticos estejam adequados<sup>[5, 8]</sup>. Quando se trata da síntese do diamante em nanoescala, de acordo com Mochalin *et al*<sup>[8]</sup>, o tamanho da partícula deve ser considerado e adicionado ao diagrama de fases do diamante em virtude da dependência da energia livre de Gibbs com a energia de superfície, que provocará diferenças relevantes no diagrama, vide Figura 2.3b.

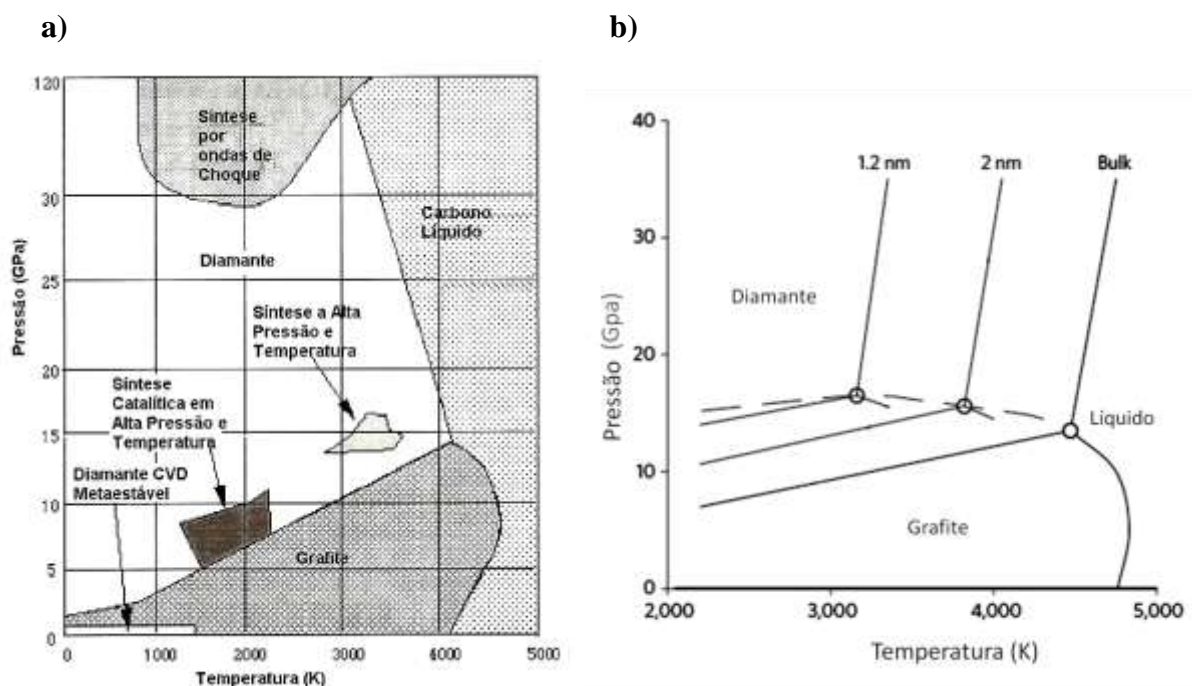


Figura 2.3: a) Diagrama de fases do carbono (adaptado)<sup>[87]</sup>. b) Diagrama de fases considerando o diamante em nanoescala (adaptada)<sup>[8]</sup>.

Diferentes técnicas já foram empregadas na síntese do nanodiamante como: detonação explosiva<sup>[88, 89]</sup>, altas pressões e altas temperaturas (APAT)<sup>[88-90]</sup>, CVD assistido por plasma<sup>[63]</sup>, ablação a laser<sup>[91]</sup>, moagem com bolas em alta energia de microcristais de diamante

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

sintetizados por APAT<sup>[60]</sup>, síntese por autoclave a partir de fluidos supercríticos<sup>[92]</sup>, cloração de carbetos<sup>[93]</sup>, irradiação iônica de grafite<sup>[94]</sup>, irradiação eletrônica de cebolas de carbono<sup>[95]</sup>, além de cavitação por ultrassom<sup>[96]</sup>. O método utilizado nesse trabalho é MWCVD, deposição química a vapor auxiliada por plasma gerado por microondas. Esse processo consiste, basicamente, na dissociação de fases gasosas por microondas<sup>[43, 97]</sup>. As espécies ativas são direcionadas ao substrato de deposição através de difusão ou correntes de convecção – Figura 2.4. Usualmente, para a deposição de filmes de diamante, são utilizados hidrogênio e metano como gases reagentes, mas outros gases podem ser inseridos com o intuito de melhorar ou piorar a qualidade cristalina e as taxas de crescimento dos filmes, ou ainda, realizar dopagem dos mesmos durante seu crescimento. A etapa de formação dos primeiros núcleos de diamante é complexa e até os dias atuais ainda encontra-se sobre investigação. Atribui-se à presença de hidrogênio atômico no plasma, o papel crucial para nucleação e crescimento de diamante nas condições típicas do processo CVD - altas temperaturas e baixa pressão – as quais favoreceriam a nucleação da grafite (fase estável nessas condições) – Figura 2.3a.

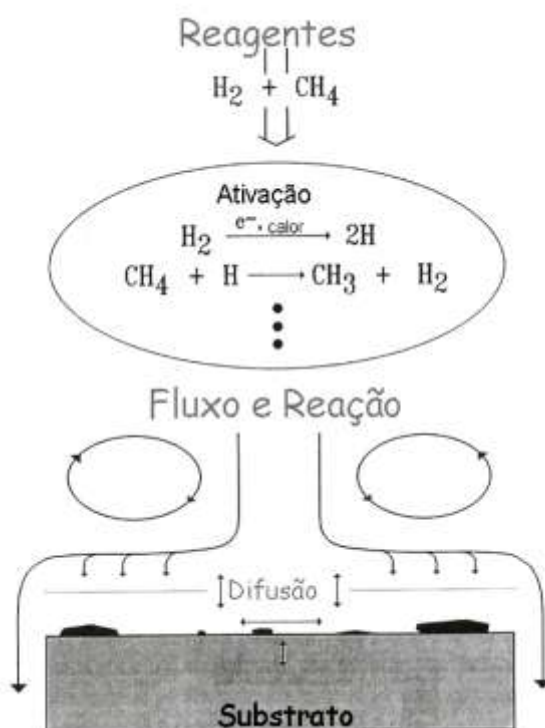
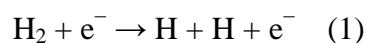


Figura 2.4: Modelo esquemático do processo de deposição CVD<sup>[43, 98]</sup>.

O objetivo da geração do plasma é produzir hidrogênio atômico e precursores de carbono para o crescimento efetivo do diamante. As espécies contidas no plasma podem ser geradas a partir de reações de ionização, excitação rotacional, excitação vibracional, excitação

eletrônica e dissociação (formação de radicais livres) de ligações<sup>[99]</sup>. A dissociação eletrônica por impacto é a responsável pela formação das espécies atômicas, porém 1% das moléculas do plasma é convertido em radicais neutros enquanto 0,01% em íons. Esses radicais neutros não participam do processo do crescimento do diamante e, portanto, a taxa de crescimento dos filmes é dependente da concentração de moléculas neutras no plasma. O efeito dos íons no processo de crescimento de diamante ainda não está totalmente esclarecido, mas sabe-se que sua contribuição na taxa de crescimento dos filmes é mínima, produzindo desordens estruturais na rede do diamante que resultam na deposição de grafite<sup>[51, 100]</sup>. É fato comprovado o papel influente dos átomos de hidrogênio e dos hidrocarbonetos formados na síntese do diamante por CVD<sup>[51, 101-110]</sup>. O hidrogênio atômico é produzido a partir da transferência de energia das microondas ao gás de hidrogênio contido na câmara reativa, como exemplificado pela reação (1)<sup>[51, 111]</sup>:



A recombinação desses átomos é uma possibilidade, porém acontece de forma lenta quando nas condições de deposição do diamante CVD se tornando livres para difundir para o substrato de deposição. A partir da inserção de um gás carbonáceo, uma variedade de moléculas pode ser formada em virtude dos processos de recombinação, como acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), radical metila ( $\text{CH}_3$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). A partir de estudos de espectroscopia de absorção foi possível concluir que metano e acetileno constituem a maioria dos hidrocarbonetos estáveis na fase gasosa do plasma<sup>[51, 102, 109]</sup>. Por radicais, só puderam ser detectados hidrogênio atômico e radical metila. A razão  $\text{H}/\text{H}_2$  aliada à temperatura afetam diretamente a concentração das espécies carbonáceas compostas apenas por um átomo de carbono, sendo a maioria delas  $\text{CH}_3$  e carbono atômico. Já as moléculas que contêm dois átomos de carbono são moléculas estáveis e, comparando as possibilidades de hidrocarbonetos compostos por apenas dois carbonos - como o caso do  $\text{C}_2\text{H}_2$  presente em grande quantidade no plasma - concluiu-se que moléculas  $\text{C}_2\text{H}_n$  com  $n > 2$  são menos estáveis em altas temperaturas e na presença de hidrogênio atômico que o acetileno e, portanto, rapidamente convertidas no mesmo. Portanto, sugere-se que além do hidrogênio atômico, moléculas de  $\text{C}_2\text{H}_2$  possuem relevante papel frente ao crescimento do diamante CVD<sup>[51]</sup>.

A superfície do substrato em contato com o plasma em condições de síntese do diamante atinge temperaturas entre 800 – 1000 °C. Durante a formação do diamante CVD há concorrência entre diferentes fases carbonáceas como diamante, grafite, carbono amorfo e reações com o substrato de deposição. Uma vez iniciado o processo de deposição, surgem os

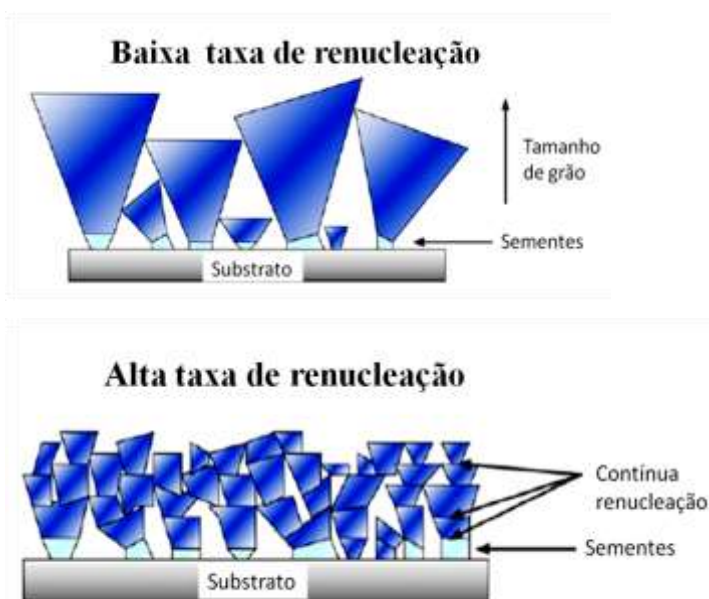
primeiros núcleos de diamante e de grafite no substrato. A presença de hidrogênio atômico permite o ataque seletivo dos núcleos de grafite e a sobrevivência dos de diamante os quais crescem pela incorporação de átomos de carbono. Após a etapa de coalescência, tem origem a primeira camada do filme de diamante. A partir desse momento inicia o processo de crescimento do filme em espessura, o qual dependerá diretamente do tempo de deposição empregado no processo. Ao cessar o processo de deposição, a refrigeração de todo o sistema é efetuada enquanto as condições normais de pressão e temperatura são reestabelecidas. A partir do controle dos parâmetros de deposição: temperatura, pressão do plasma, composição gasosa e vazão desses gases, potência aplicada e distância entre o plasma e as amostras, é possível controlar todo o processo bem como a qualidade do produto final<sup>[112]</sup>.

Sabe-se da literatura que a nucleação espontânea do diamante ocorre em defeitos presentes no substrato, sejam riscos mecânicos, trincas, fronteiras de grão, entre outros<sup>[113, 114]</sup>. Portanto, diferentes métodos de pré-tratamento dos substratos auxiliam o processo de nucleação do filme. O mais comum dentre os métodos disponíveis é o de abrasão mecânica, o qual consiste no polimento do substrato com pó de diamante<sup>[69]</sup> ou com outros materiais, menos eficientes<sup>[113-115]</sup> de forma a produzir riscos sobre a superfície do mesmo e incrustar sementes de diamante nele. Essas sementes, além de contribuírem para o aumento da densidade de nucleação, melhoram a homogeneidade do filme, possivelmente devido ao aumento da relação superfície/volume na superfície do substrato e ao aumento do diamante residual<sup>[116]</sup>. Esse mecanismo de abrasão também pode ser realizado por ultrasonicação do substrato numa solução contendo partículas de diamante. Esse procedimento consegue elevar em uma ordem de grandeza a taxa de nucleação dos filmes ( $\sim 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>), oferecendo uma maior uniformidade e uma diminuição de possíveis estragos causados pelo procedimento de abrasão ao substrato<sup>[4, 77]</sup>. É importante ressaltar que a densidade de nucleação aumenta com a diminuição do tamanho da partícula utilizada no polimento<sup>[116]</sup>.

Ao se tratar da nucleação e crescimento de filmes de diamante nanoestruturados, um critério fundamental é o aumento ou supressão da nucleação secundária ou renucleação. Considerando um processo de deposição usual, no qual o substrato foi previamente pré-tratado e colocado numa atmosfera rica em hidrogênio, um ataque forte à fase de grafite ali existente será realizado pelo hidrogênio atômico, reduzindo a renucleação<sup>[117]</sup>. Dessa forma, um aumento no tamanho dos cristais de diamante que estão sendo depositados se dá a partir das sementes de diamante localizadas na superfície do substrato, seguindo o regime de crescimento colunar previsto por Van der Drift<sup>[118]</sup> (Figuras 2.5 e 2.6)<sup>[86]</sup>. Segundo a teoria



clássica da nucleação, aumentando a concentração de metano no plasma, aumenta-se a taxa de renucleação heterogênea dos filmes. Filmes de diamante crescidos em plasma com razão de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  em torno de 5-20% apresentam grãos de tamanho reduzido com um grande número de defeitos do tipo *twinning* e impurezas de carbono não diamante (> 50%) em função do aumento na concentração de carbono no plasma<sup>[51, 119-124]</sup>, sendo assim considerados filmes de nanodiamante. Diminuindo a concentração de metano no plasma para uma razão de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  de 0,3%, obtêm-se filmes de nanodiamante de grãos maiores e com baixa concentração de impurezas compostas de  $\text{C-sp}^2$ <sup>[51, 125]</sup>.



	baixa taxa de nucleação filmes finos	baixa taxa de nucleação filmes espessos	alta taxa de nucleação
baixa taxa de renucleação			
alta taxa de nucleação			

Figura 2.5: Influência da renucleação na obtenção de filmes de NCD e UNCD (adaptada)<sup>[86, 126]</sup>.

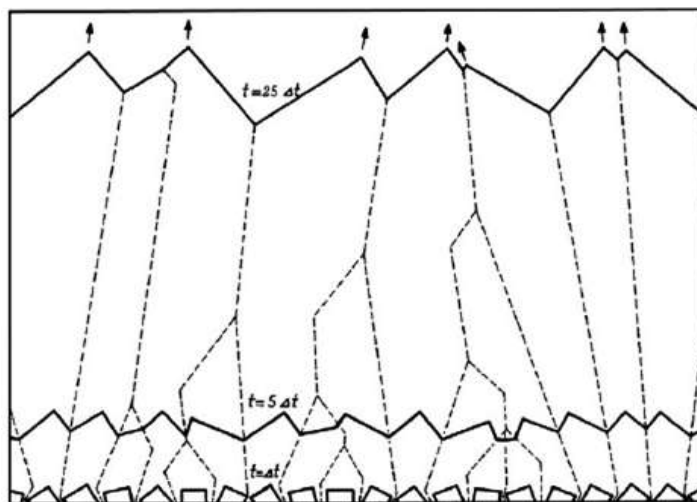


Figura 2.6: Evolução do crescimento colunar previsto por Van der Drift<sup>[4, 118]</sup>.

Outra forma de crescer filmes de nanodiamante é aumentando a taxa de nucleação secundária promovendo a inibição do crescimento dos núcleos de diamante e a formação de grafite. Isso pode ser feito a partir da redução da concentração de hidrogênio do plasma permitindo assim, a formação de novos sítios de nucleação a partir de ligações de C-sp<sup>2</sup> nas faces dos cristais em crescimento ou pelo método de nucleação assistida por polarização (*bias*). O processo por *bias* promove a aceleração de íons do plasma reativo em direção ao substrato. Isso provoca um aumento na concentração de espécies ativas na superfície do substrato em função do aumento de reações químicas e colisões no plasma e, culmina na geração de núcleos de diamante. Concomitantemente à nucleação ocorre um ataque ao carbono amorfo existente na superfície do substrato. No entanto, uma aceleração excessiva dos íons pode causar o *etching* dos núcleos de diamante gerados. Portanto, um equilíbrio entre a concentração de metano e o campo elétrico aplicado se faz necessário para que se obtenha núcleos de diamante que sobrevivam ao ataque iônico<sup>[127]</sup>.

O aumento da taxa de renucleação permite a deposição por longos tempos sem que se perca a distribuição nanométrica dos cristais com o aumento em espessura do filme. Obviamente isso trará consequências em função do aumento de fronteiras de grão no material, o que influenciará diretamente em suas propriedades. Dessa forma, atribui-se a filmes de nanodiamante a característica de crescerem num regime de baixa renucleação, enquanto filmes de ultra-nanodiamante serão aqueles que crescem num regime de alta renucleação (Figura 2.5)<sup>[51, 86]</sup>.



A obtenção de nanodiamantes CVD também é possível a partir da adição de argônio ou nitrogênio ao plasma. Argônio aumenta efetivamente a densidade de elétrons no plasma, devido a sua elevada massa e baixo potencial de ionização, promovendo o equilíbrio dos átomos de hidrogênio e íons no plasma, aumentando a proporção C-sp<sup>3</sup>: C-sp<sup>2</sup>. Sua presença diminui a ocorrência de defeitos cristalinos ao longo de <100> no diamante e favorece o aparecimento ao longo de <111>, facilitando a ocorrência de nucleações secundárias e elevando a taxa de crescimento de planos cristalinos (111) [51, 85, 128, 129]. No caso do nitrogênio, ao inseri-lo em altas concentrações, filmes de nanodiamante contendo altas concentrações de grafite e carbono amorfo são obtidos<sup>[130-133]</sup>, enquanto inserindo-o em concentrações ainda mais elevadas (20%) ocorre a inibição completa do crescimento do diamante<sup>[34]</sup>. Em contrapartida, baixas concentrações de nitrogênio (20 -100 ppm) promovem o crescimento do nanodiamante satisfatoriamente<sup>[133]</sup>. Combinando pressões da ordem de 20-60 torr e [N<sub>2</sub>] de 10 ppm, se permite a formação de filmes de diamante com baixa rugosidade, texturizados ao longo da direção <100><sup>[134]</sup>. Trabalhando em regime de pressões maiores, [N<sub>2</sub>] de 25 ppm e aplicando maior potência ao plasma, a taxa de deposição sofre forte elevação<sup>[135]</sup>.

A alteração nos parâmetros de deposição para obtenção dos filmes de nanodiamante CVD tem uma consequência imediata: a alteração na morfologia do filme. Filmes de diamante microestruturados podem ser depositados de forma a apresentarem cristais praticamente perfeitos ou contendo um grande número de defeitos cristalinos<sup>[136]</sup>. Na transição de MCD para NCD, áreas com defeitos tipo micro-*twinning* aumentam, enquanto as faces dos cristais tendem a diminuir, originando a morfologia tipo *ballas*, típica de nanodiamante CVD<sup>[75]</sup>. *Ballas* são aglomerados esféricos compostos por policristais de diamante numa estrutura radial. É um tipo de morfologia de diamante nanoestruturado que, usualmente, aparece na transição da deposição da fase de diamante para a deposição da fase grafite, sendo caracterizada por uma matriz homogeneizada por *twinnings*<sup>[75]</sup>. Ao variar os parâmetros de deposição do nanodiamante CVD, vários tipos de *ballas* podem ser reconhecidos como: *ballas* com regiões facetadas, *ballas* achatadas, *ballas* grosseiras entre outras (Figura 2.7).

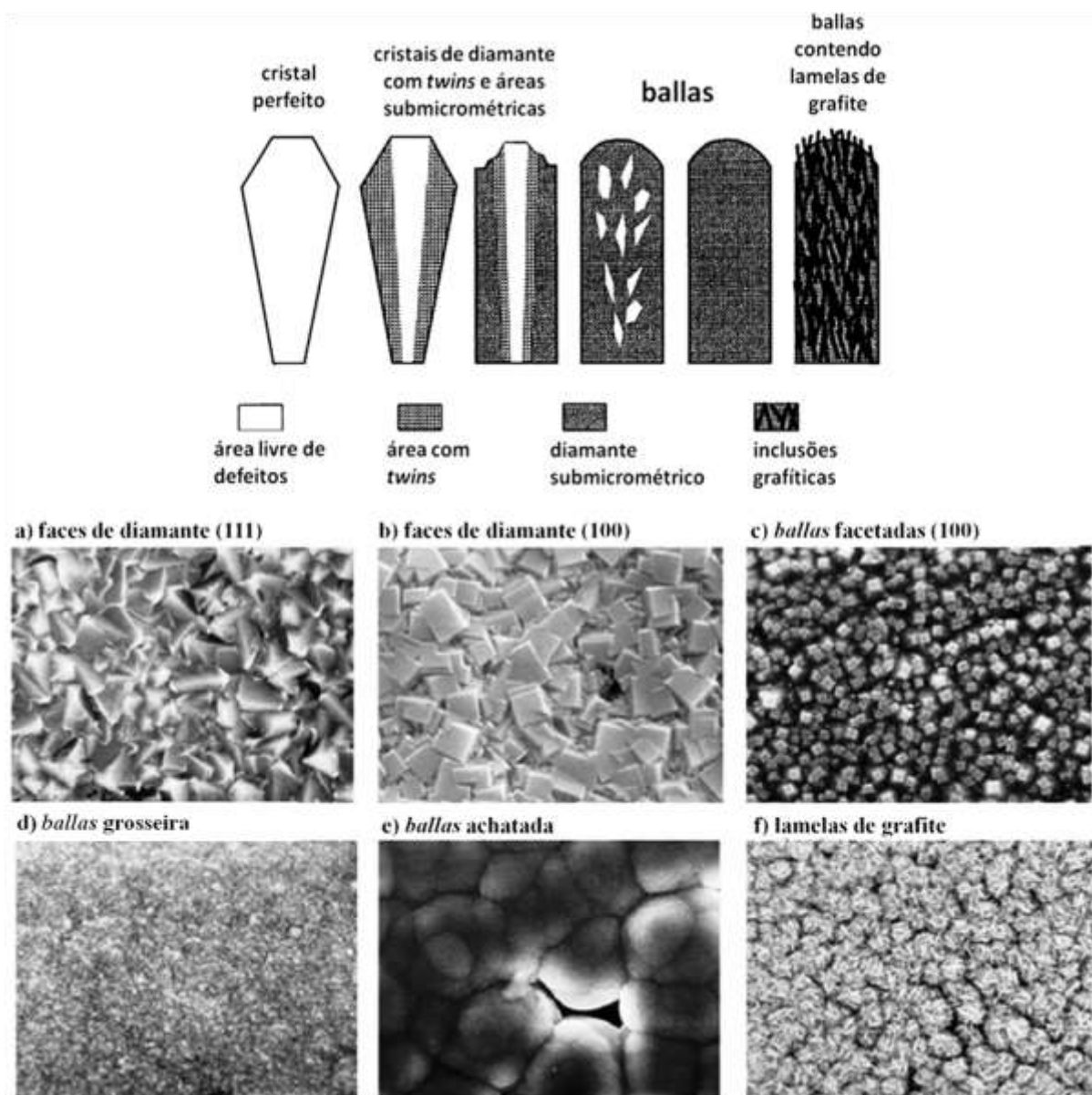


Figura 2.7: As diferentes morfologias *ballas* (adaptada)<sup>[75]</sup>.

As mudanças na morfologia dos cristais de diamante acompanham a alteração na razão H/C do plasma, sendo que ao aumentar muito a concentração de carbono no plasma o caráter *ballas* pode ser alterado para *ballas* com inclusões lamelares de grafite. As diferentes morfologias *ballas* e sua dependência com os parâmetros de deposição são mostradas na Figura 2.8.



Figura 2.8: Influência dos parâmetros de deposição na morfologia do filme<sup>[75]</sup>.

### 2.3 DOPAGEM DE FILMES DE DIAMANTE CVD

Diamante CVD tipo p e tipo n vêm sendo estudados há mais de duas décadas e, sabe-se que as impurezas mais promissoras para a obtenção desses semicondutores seriam boro e nitrogênio<sup>[25-35, 43]</sup>, respectivamente. Entretanto, outros dopantes que permitam a obtenção de condutividade tipo n também são possíveis como fósforo<sup>[137, 138]</sup> e enxofre<sup>[137, 139]</sup>. Filmes de diamante co-dopados, i.e., que contenham nitrogênio e boro<sup>[64]</sup> ou boro e enxofre<sup>[137, 139]</sup> também já foram produzidos para aplicação específica em eletrodos. Enxofre é um tipo de impureza que só consegue ser incorporada ao diamante na presença de boro<sup>[137, 139]</sup>. Quando sua incorporação é realizada num filme pouco dopado com boro, obtém-se um semicondutor tipo n<sup>[137, 139]</sup>.

A alternância de condutividades p e n, também já foi sugerida na literatura<sup>[137]</sup>. Filmes de diamante CVD altamente dopados com boro poderiam se comportar como semicondutores tipo p ou tipo n, após tratamento com plasma de deutério.

Nesse trabalho nos deteremos somente nas impurezas de boro e nitrogênio. A Figura 2.9 mostra um diagrama de energias com estados específicos dessas impurezas situados dentro do intervalo proibido de energia do diamante<sup>[140]</sup>. Estudos de teoria do funcional de densidade (DFT) indicam que boro prefere sítios localizados no meio da nanopartícula de nanodiamante, mas não necessariamente no seu centro enquanto para nitrogênio, os sítios energeticamente favoráveis são aqueles localizados na superfície do nanodiamante<sup>[141]</sup>. Para a realização desses cálculos, a ligação química carbono – dopante (M) e a estabilidade do nanodiamante são consideradas. De acordo com Wang *et al*<sup>[141]</sup>, as energias de ligação de clusters de  $C_{n-1}HMH_m$  são maiores que as de  $C_{n-1}H_m$ , mas menores que as de  $C_nH_m$ , indicando que a impureza pode

ser de fato incorporada e os nanodiamantes estabilizados por vacâncias. Seus cálculos ainda indicaram que o processo de dopagem do nanodiamante é um processo endotérmico no qual o dopante boro necessita de uma menor energia de substituição que nitrogênio, acarretando numa eficiência como transferidor de carga duplamente maior que aquela apresentada pelo nitrogênio.

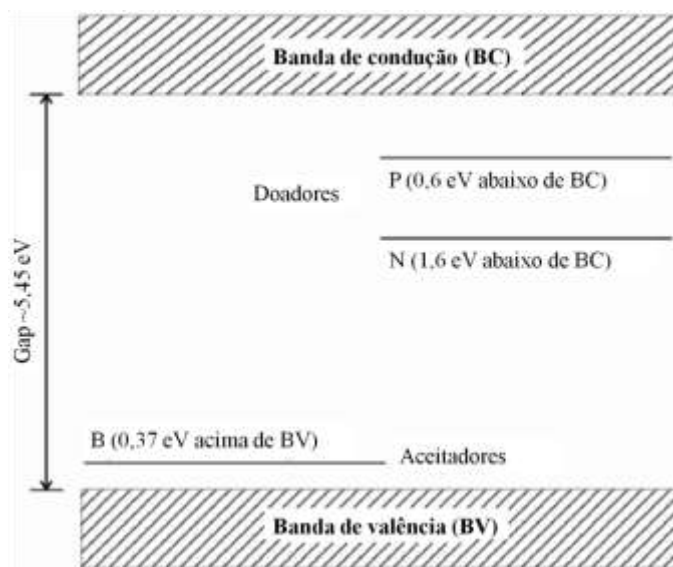


Figura 2.9: Diagrama de energia de estados específicos para o diamante representado em uma dimensão (adaptada)<sup>[140]</sup>.

### 2.3.1 Nitrogênio

A presença de nitrogênio em diamante já foi extensivamente estudada e sabe-se que, além de ele apresentar energia de ativação de portadores em torno de 1,6 – 1,7 eV, ele possui alta solubilidade no mesmo, podendo ser detectado tanto no diamante natural numa concentração da ordem de 0,1%, tipicamente na forma de pequenos agregados, quanto no diamante sintetizado por APAT, substitucionalmente, em concentrações de  $10^{14}$ – $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  [62, 142]. É importante pontuar que mesmo que a incorporação de nitrogênio ao processo de síntese do diamante não seja desejada, uma pequena contaminação da ordem de 0,001% ocorrerá devido à pureza dos gases empregados no processo (99,999%) e a possíveis vazamentos<sup>[143]</sup>. O estudo da dopagem de filmes de diamante CVD com nitrogênio vem sendo estudado a partir de diferentes técnicas de análise como catodoluminescência (CL)<sup>[144]</sup>, espectroscopia Raman<sup>[145]</sup>, efeito Hall<sup>[146]</sup>, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)<sup>[34]</sup>, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectrometria de massas por íons secundários

(SIMS)<sup>[147]</sup>. Há estudos que indicam que a incorporação de nitrogênio no diamante CVD ocorre da mesma maneira que no diamante produzido por APAT, em sítios substitucionais<sup>[142]</sup>. Tal incorporação ocasiona uma distorção da rede do diamante (36%) atribuída a uma repulsão eletrostática entre nitrogênio e carbono, acarretando na orientação desses átomos em direções cristalinas contrárias<sup>[142, 148]</sup>.

Jin e colaboradores<sup>[34]</sup> doparam filmes de diamante CVD com nitrogênio a partir da inserção desse gás no plasma reativo, em diferentes concentrações. A incorporação do dopante na estrutura do diamante foi analisada por XPS e, para todos os filmes investigados, a concentração esteve abaixo do limite de detecção XPS, 0,5% ( $8,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Esses cientistas concluíram, portanto, que a eficiência da dopagem de NCD com nitrogênio é baixa e que isso se deve ao fato da ocorrência concomitante de um processo de deposição de diamante e *etching* por parte do hidrogênio. Achatz e colaboradores<sup>[32]</sup> investigaram o transporte em UNCD crescido na ausência de hidrogênio e com diferentes concentrações de nitrogênio incorporadas ao plasma e detectaram uma diminuição na energia de ativação da condutividade à medida que a concentração de nitrogênio no plasma aumentou. O modelo proposto para o transporte nesses filmes sustenta a hipótese de Zapol *et al*<sup>[149]</sup>, na qual nitrogênio seria incorporado preferencialmente nas fronteiras de grão devido à sua menor energia substitucional. De acordo com Achatz e colaboradores<sup>[32]</sup>, as distorções nas ligações são facilmente ativadas nas fronteiras de grão devido à desordem local, facilitando, assim, a incorporação do nitrogênio pelas mesmas. Sendo assim, tal impureza aumenta a concentração de C-sp<sup>2</sup> no nanodiamante, introduzindo estados localizados de defeitos  $\pi$  e  $\pi^*$  no intervalo proibido de energia do diamante, conduzindo a um aumento na delocalização desses estados e a um alargamento das bandas de defeitos  $\pi$  e  $\pi^*$  <sup>[32, 33, 35, 146, 150]</sup>. Isso torna o material mais grafitico à medida que se aumenta a concentração de nitrogênio no plasma.

### 2.3.2 Boro

Boro torna o diamante um semicondutor tipo p, no qual lacunas estão presentes em maior concentração que elétrons e possui baixa energia de ativação de portadores de carga - 0,37 eV<sup>[64, 141]</sup>. A dopagem com boro em processo CVD é geralmente feita via fonte gasosa adicionada ao plasma<sup>[42]</sup>. Fontes sólidas e líquidas também são investigadas<sup>[43, 151, 152]</sup>.

Usualmente, concentrações típicas de boro que permitam uma condutividade do tipo p para o diamante CVD encontram-se entre 500 – 10000 ppm ou  $10^{19} - 10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup><sup>[153]</sup>. A

grande vantagem em empregar boro como dopante é a possibilidade da escolha do tipo de comportamento elétrico desejado a partir da sua concentração no diamante. Quando incorporado em altas concentrações ( $[B] > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) o diamante apresenta transição isolante – metal (TMI) [27, 30, 36, 38, 40]. Em concentrações maiores ainda ( $> 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), se torna um supercondutor [39, 154-156]. O efeito dessa incorporação na estrutura e nas propriedades elétricas de filmes microestruturados de diamante foi tema de minha dissertação de mestrado [43, 157].

NCD também atinge a condutividade metálica podendo se comportar como supercondutor em baixas temperaturas quando dopado com altas concentrações de boro [4, 11, 28, 30, 39, 53, 158-160]. A condutividade elétrica e térmica de NCD está relacionada não só ao efeito da incorporação de dopantes em sua rede, mas também à grande quantidade de C-sp<sup>2</sup> encontrada nesses filmes devido à grande quantidade de fronteiras de grão [30, 32, 33, 35, 51, 160, 161].

Como se dá a incorporação de boro pelo diamante, ainda hoje, constitui uma das grandes questões levantadas pelos grupos de pesquisas que trabalham com tal sistema. Existem trabalhos afirmando que a distribuição de boro no diamante CVD não é homogênea, outros que apontam para ocorrência de depleção na região de fronteiras de grão e outros que sugerem uma dependência entre a incorporação de boro e o tamanho de grão [30, 162].

### 2.4 APLICAÇÕES DOS FILMES DE NANODIAMANTE CVD

A pioneira aplicação de filmes de diamante nanocristalinos foi como janelas de transmissão de raios X e utilização como suporte em membranas para padrões absorvedores em fotolitografia por raios X [51, 67]. Recentemente são utilizados em setores onde cristais de diamante ou filmes de diamante microestruturados não geram bons resultados, como o caso dos dispositivos micro/nanoeletromecânicos (MENS/NEMS), microcavidades de cristais fotônicos [163] e anéis ressonantes para processamentos de sinais de radiofrequência [56]. As propriedades ópticas e eletrônicas de NCD e UNCD são usualmente aproveitadas em: (i) eletrodos eletroquímicos [65, 164], (ii) eletrodos de estado sólido para utilização em dispositivos emissores de campo [165] e (iii) janelas de transmissão [166]. Esses filmes também são utilizados em tribologia, uma vez que o processo de renucleação pode ser controlado e o aumento da rugosidade à medida que o filme cresce em espessura, diminuído [167-170]. Aplicações inovadoras desses filmes têm sido desenvolvidas a partir da funcionalização química da superfície dos mesmos [57, 171-174] e da investigação da rugosidade de tais filmes aliadas às propriedades hidrofóbicas dos mesmos [175-181]. A aplicação de tais filmes na área biomédica

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

vem crescendo nos últimos anos em função do aumento dos estudos acerca das biopropriedades e biocompatibilidade do NCD<sup>[20, 23]</sup>, viabilizando sua utilização como biomaterial. Sua eficiência tem sido comprovada, pois vêm sendo investigados para serem utilizados como carreadores de fármacos<sup>[14-16, 18, 19, 57, 182-184]</sup>, atuação como substratos biologicamente ativos<sup>[185, 186]</sup>, termômetros em células vivas<sup>[24]</sup>, aplicações como biossensores<sup>[21, 187]</sup> além de virem a apresentar propriedades bactericidas<sup>[22]</sup>. A molhabilidade de filmes de diamante nanocristalinos, ou seja, sua interação com a água, também vem sendo estudada, pois superfícies hidrofóbicas são de largo interesse industrial, uma vez que podem ser utilizadas desde janelas autolimpantes, discos magnéticos, dispositivos MEMS/NEMS até na biomedicina<sup>[181, 188]</sup>. Para esse tipo de aplicação é de interesse a investigação da propriedades hidrofóbicas. A caracterização da hidrofobicidade dos filmes micro/nanoestruturados crescidos foi desenvolvida paralelamente a esse trabalho de doutorado, gerando dois artigos publicados em revistas indexadas<sup>[189, 190]</sup> e, sugerindo assim, uma possível aplicação para os filmes desenvolvidos. Esses resultados podem ser visualizados no Anexo B.

Quando se encontram dopados, outra gama de aplicações surge. NCD dopado com boro são utilizados como eletrodos eletroquímicos transparentes quando crescidos nas condições adequadas para medidas espectroeletróquímicas numa larga faixa de comprimento de onda<sup>[45, 140, 191, 192]</sup>, aplicados em estudos de crescimento de células<sup>[4, 193, 194]</sup> por originarem eletrodos condutores, ponteiros para microscópios de força atômica e dispositivos MEMS<sup>[159]</sup>. Entretanto, o grande foco da utilização dos filmes dopados é na confecção de eletrodos para aplicações específicas como tratamento de efluentes, especificamente na destruição de poluentes orgânicos. Segundo Kraft<sup>[140]</sup>, compostos orgânicos conseguem ser completamente mineralizados em CO<sub>2</sub> e água independentemente do nível de dopagem do diamante, da densidade de corrente empregada no eletrodo, da temperatura ou se o poluente da água é real ou produzido artificialmente. Processos eletroquímicos também permitem a utilização desses eletrodos na destruição de poluentes inorgânicos na água (nitratos, nitritos ou cianetos), na conversão de sulfuretos em sulfatos, um contaminante usual em salmouras geotérmicas e na desinfecção de água<sup>[140]</sup>. Outras aplicações possíveis para esses eletrodos seriam em indústrias de acabamento em metais, na eletrossíntese inorgânica para produção de substâncias oxidantes, na eletrossíntese orgânica e aplicações eletroanalíticas<sup>[140]</sup>. Há também aplicações na área de armazenamento de energia eletroquímica ou sistemas de conversão de energia<sup>[140]</sup>.

Os NCD dopados com nitrogênio, além das aplicações usuais, têm sido também empregados em biodispositivos<sup>[195, 196]</sup>.

## **2.5 OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO**

### **2.5.1 Objetivo geral**

Este trabalho de doutorado tem por objetivo o desenvolvimento de procedimentos experimentais de crescimento e dopagem com boro de filmes de nanodiamante CVD utilizando a técnica de deposição química a vapor assistida por microondas (MWCVD).

### **2.5.2 Objetivos específicos**

1) Testar a viabilidade de utilização de substratos de zircônia parcialmente estabilizada para crescimento de filmes NCD dopados ou não com boro;

2) Testar a influência das condições de deposição na microestrutura dos filmes NCD crescidos: concentração de N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>;

3) Testar a viabilidade de utilização de fonte sólida de boro, sem necessidade de alterações no reator MWCVD;

4) Caracterizar a microestrutura dos filmes produzidos utilizando: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, espectroscopia de perda de energia de elétrons e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;

5) Caracterizar propriedades dos filmes produzidos utilizando: catodoluminescência, medidas de resistividade elétrica e efeito Hall.

Esses objetivos visam responder às seguintes questões:

- É possível o crescimento de filmes nanoestruturados de diamante CVD utilizando substratos cerâmicos e inserindo nitrogênio no plasma reativo? Em caso afirmativo, qual a influência dos parâmetros de deposição testados no comportamento estrutural das nanoestruturas crescidas?



## *CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA*

- Em função da utilização de nitrogênio no plasma reativo, ocorre incorporação do mesmo nos filmes de diamante? Em caso afirmativo, essa incorporação é grande o suficiente a ponto de ser originado um semicondutor tipo n?

- As rotas de dopagem com boro propostas são efetivas? É possível originar um semicondutor tipo p ou um supercondutor ou um nanodiamante que apresente transição isolante - metal?

- Qual o efeito da combinação de nitrogênio e boro no processo de deposição? Influencia as propriedades estruturais dos filmes crescidos? E as propriedades elétricas?

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma a seguir apresenta as etapas do trabalho desenvolvido.

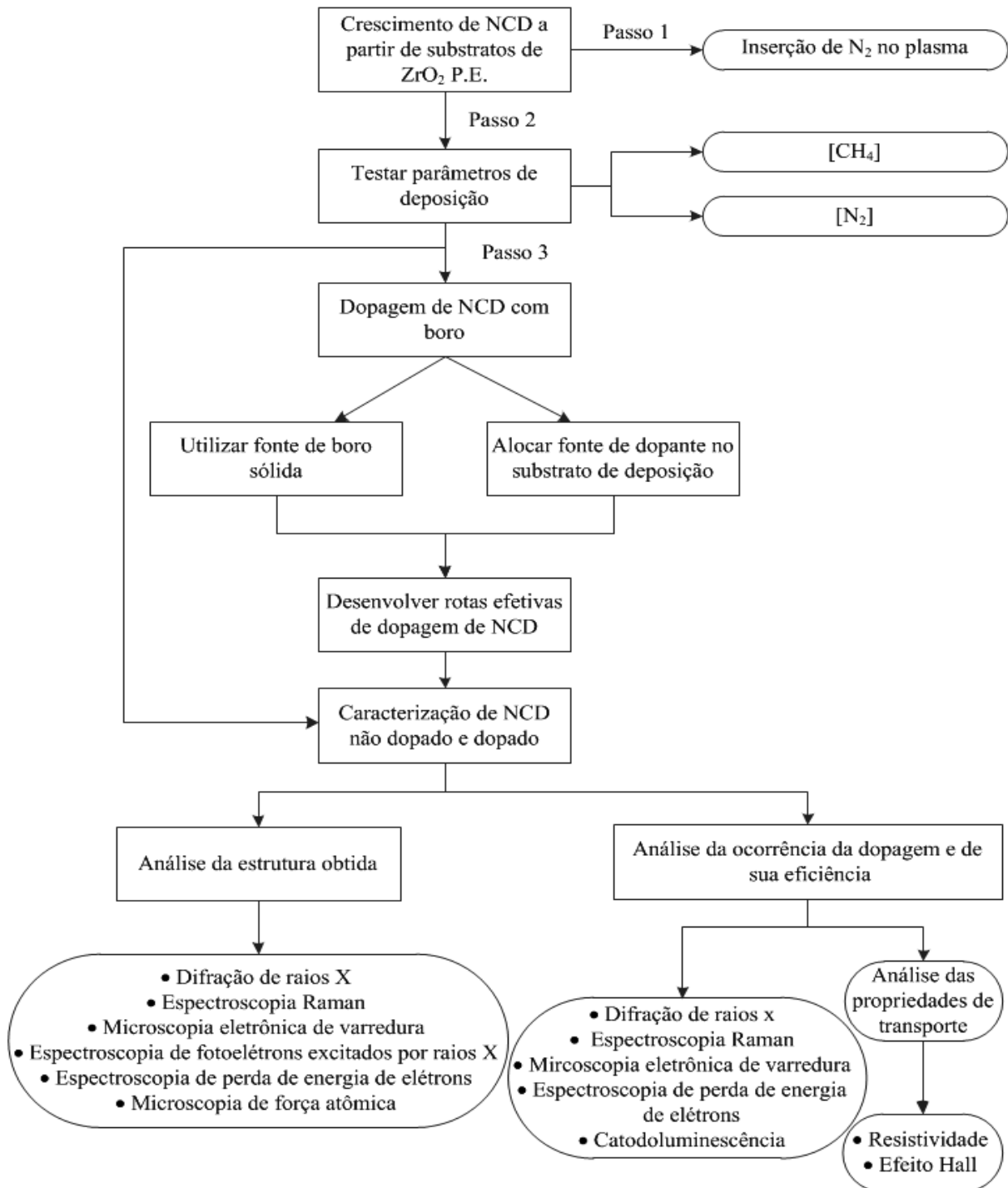


Figura 3.1: Fluxograma explicativo da metodologia utilizada.

### 3.1 O SISTEMA MWCVD

Esse trabalho foi desenvolvido utilizando reatores comerciais modelo ASTEX, AX5000 *Plasma Deposition Source*, localizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS e no laboratório *Semi-conducteurs à large bande interdite* (SC2G) do *Institut Néel* situado no *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS) em Grenoble- França. O reator do grupo francês somente foi utilizado na etapa de testes de parâmetros de crescimento de filmes NCD, sendo a maior parte desse trabalho desenvolvida no reator situado no Brasil.

O reator localizado na UFRGS é composto por uma fonte de potência para geração das microondas na frequência de 2,45 GHz, a qual funciona com potência de até 5 kW 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. Através de um guia de ondas, essa radiação adentra a câmara de deposição compatível com substratos de até 5 cm de diâmetro, os quais são alocados sobre uma mesa de altura regulável. O sistema trabalha sobre fluxo contínuo de gases, controlado automaticamente para garantir a pressão adequada na câmara com o objetivo de manter a estabilidade do plasma. O substrato é refrigerado por água gelada durante todo o processo experimental e sua temperatura é monitorada por um pirômetro óptico, acoplado à câmara de reação através da janela de quartzo localizada na região superior do reator. O pirômetro Williamson série 9000, trabalha com dois comprimentos de onda muito próximos: 2,1 e 2,4  $\mu\text{m}$  que corresponde ao intervalo de temperatura de 650 °C – 1200 °C. Nesse intervalo de comprimentos de onda, a temperatura do plasma, que se situa entre 2000 °C e 5000 °C, não interfere nas medidas de temperatura do substrato. Pirômetros que trabalham com tal mecanismo minimizam os erros de medidas quando se têm meios que interferem na refletividade da amostra como: as janelas de quartzo, o ambiente da câmara (que não é completamente transparente) e a própria emissividade do filme que é alterada enquanto ele está crescendo.

O reator do grupo francês é diferente em três aspectos do reator do grupo brasileiro: i) potência máxima possível de ser aplicada ao plasma - 1,5 kW; ii) mesa que suporta o porta-amostra, a qual é aquecida ao invés de refrigerada; iii) evacuação da câmara de deposição – vácuo primário e secundário.

### CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O processo de deposição dos filmes de diamante segue diferentes protocolos nos dois laboratórios. No Brasil, ele é iniciado após a evacuação da câmara (vácuo primário), seguida pela inserção de hidrogênio, a uma pressão de 10 Torr, num fluxo de 50 sccm (*standard centimeter cubic minute*, correspondente à unidade de fluxo padrão, equivalente a centímetro cúbico por minuto) e com a fonte de potência liberando uma energia de 500 W. Em seguida ocorre a ativação do plasma pela reflexão da microonda no interior da câmara através de um ajuste manual da componente refletida, estabelecendo-se as condições de onda estacionária no interior do reator. Para se alcançarem as condições de deposição de diamante aumentam-se manualmente a pressão de hidrogênio, seu fluxo e a potência no magnetômetro, tendo como consequência o aumento da temperatura do plasma e da superfície do substrato. Atingindo a potência conveniente para dar continuidade ao processo de deposição, isto é, potência que não acarrete num superaquecimento do substrato, os demais gases são inseridos no plasma. Nesse trabalho, as concentrações dos gases utilizados foram variadas enquanto a potência do reator e a pressão dos gases permaneceram fixas em 2,5 kW e 70 Torr, respectivamente. Para o crescimento de MCD nesse reator, utilizou-se somente hidrogênio e metano, enquanto para o NCD foi adicionado nitrogênio ao plasma.

Na França, o processo é iniciado também após a evacuação da câmara (primário e secundário) e é acompanhado com o auxílio de um elipsômetro acoplado à câmara, o qual permite estimar o índice de refração do filme que está sendo crescido, sua taxa de crescimento e espessura. Em seguida é feita a inserção de hidrogênio e metano conjuntamente, a uma pressão de 17 Torr, num fluxo de 285 sccm e 15 sccm, respectivamente. A mesa é aquecida até que se atinja uma temperatura em torno de 750 °C e, nessas condições é ativado o plasma a partir da aplicação de 500 W à fonte de potência. Após a estabilização, aplica-se 1000 W à fonte e um *bias* de -300 V ao substrato. Após 30 minutos, o *bias* é cessado e as condições de deposição alteradas para uma condição de plasma a qual permita o crescimento do filme de diamante, usualmente, 1% de metano numa pressão de 30 Torr para obter o crescimento de NCD. Nos testes realizados nesse grupo, a concentração de metano e o tempo de deposição foram variados enquanto a potência do reator e a pressão dos gases permaneceram fixas em 1 kW e 50 Torr, respectivamente.

A nucleação e crescimento do filme têm prosseguimento e, quando terminado o processo de deposição (determinado pelo tempo que permite atingir a espessura desejada), para ambos os reatores, interrompe-se o fluxo de todos os gases envolvidos no processo, com exceção do hidrogênio e tem início, lentamente, o processo de resfriamento de todo o

conjunto operacional, mediante diminuição da potência do reator e da pressão do hidrogênio no interior da câmara. Uma variação abrupta desses parâmetros pode ocasionar tensões térmicas no filme que podem até ocasionar a delaminação do mesmo. Durante o resfriamento, o filme fica exposto ao plasma de hidrogênio que promove uma limpeza adicional na superfície do mesmo.

É importante ressaltar que a condutividade térmica do substrato determina sua taxa de aquecimento e sua temperatura. Quanto maior a condutividade térmica, menor a temperatura do substrato para determinada potência do plasma quando ele está em suporte refrigerado. Por isso, a potência emitida para alcançar a temperatura de deposição, monitorada através de um pirômetro, varia para cada substrato. A temperatura ideal da superfície do substrato para o crescimento de filmes de diamante CVD é na faixa de 700 °C – 1000 °C<sup>[197]</sup>.

### **3.2 SUBSTRATO DE DEPOSIÇÃO**

Usualmente, filmes de diamante são crescidos em substratos de silício, fortemente aderidos devido à formação inicial de SiC na interface, sendo necessários ataques químicos para obtenção do filme autossustentado<sup>[198, 199]</sup>. A remoção da superfície do filme que fica em contato com substrato, em alguns casos é necessária, pois se apresenta repleta de defeitos estruturais que prejudicam a utilização do filme em aplicações específicas. Há alguns anos, o grupo de pesquisa LAPMA (UFRGS) estuda e utiliza o substrato cerâmico de zircônia parcialmente estabilizada com ítria em processos de deposição de filmes de diamante CVD<sup>[43, 157, 197, 198, 200]</sup>. Isso advém das grandes vantagens obtidas de sua utilização, o que ocasionou num depósito de patente<sup>[201]</sup>. Além de resistir às severas condições térmicas e químicas existentes no reator CVD, ele permite a obtenção de filmes de diamante autossustentados que apresentam excelente cristalinidade em ambas as superfícies e pode ser reutilizado diversas vezes sem perdas para os filmes, minimizando custos de produção. Recentemente, a utilização desse substrato na dopagem com boro de filmes policristalinos de diamante MCD apontou excelentes resultados<sup>[43, 157]</sup>. Em função desses fatores optou-se pela continuidade da utilização desse substrato na investigação dos filmes NCD aqui estudados.

Nesse trabalho, os substratos foram confeccionados com pó de zircônia comercial TOSOH estabilizada parcialmente com ítria, a qual possui 3% em mol de estabilizante. A produção desses substratos segue um protocolo estabelecido pelo fabricante do pó para obtenção de um bom corpo sinterizado. Inicialmente é feita uma compactação no interior de

### CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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  $\mu\text{m}$ ) e ligantes orgânicos, necessários para a conformação inicial da peça. Uma pastilha circular de 26 mm de diâmetro e 2 mm 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 2 h, 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<sup>[43, 202]</sup>. A pastilha final apresenta uma redução apreciável de dimensões: o diâmetro chega a 20 mm e a espessura a 1,6 – 1,8 mm.

Após a primeira deposição do diamante no processo CVD, ocorre redução parcial da zircônia na superfície (fase óxido de zircônio ainda é detectada por difração de raios X). A cor branca dá lugar à cor cinza (Figura 3.2) e ela torna-se condutora elétrica. As análises de difração de raios X acusam formação de carbeto de zircônio (ZrC) na superfície do substrato em contato com o plasma. Quanto mais tempo o substrato for exposto ao processo de deposição, maior será a formação de ZrC, em profundidade, no mesmo. A presença do carbeto na superfície do substrato inibe a difusão do carbono para seu interior, permitindo assim o início da nucleação do diamante. A regeneração do substrato de zircônia é possível e pode ser realizada mediante seu aquecimento ao ar, a 800°C<sup>[198]</sup>.

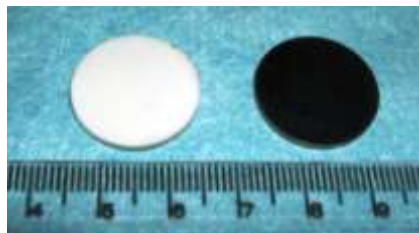


Figura 3.2: Zircônia P.E. sinterizada (cor branca) e após deposição de diamante CVD (cor cinza)<sup>[43]</sup>.

Os filmes crescidos nesses substratos apresentam boa cristalinidade e são autossustentados: (i) lado liso, superfície do filme que esteve em contato com o substrato; (ii) lado rugoso, superfície do filme que esteve em contato com o plasma reativo (Figura 3.3). De acordo com a Lucchese<sup>[198]</sup>, a autossustentabilidade dos filmes crescidos em zircônia está

relacionada à grande mobilidade do oxigênio através das vacâncias existentes na zircônia P.E.. Esse oxigênio se origina durante o processo de redução da zircônia. Somando-se a isso o gradiente térmico a que o substrato encontra-se submetido durante o processo de deposição (superfície em contato com o plasma reativo em torno de 900°C e superfície em contato com base refrigerada em torno de 200°C), um ataque químico desse oxigênio na interface substrato/filme é favorecido e intensificado após o fechamento do filme (superfície do substrato não mais exposta ao hidrogênio). Esse ataque promove a remoção de regiões defeituosas no filme, removendo o carbono não diamante e promovendo a formação de CO e CO<sub>2</sub>. Isso implica na melhora da cristalinidade dos filmes e na formação de uma espécie de colchão de ar que fragilizando os pontos de contato entre o substrato e o filme e faz com que ocorra a sua liberação.



Figura 3.3: Esquema ilustrativo das superfícies do filme de diamante CVD obtidas a partir do substrato de zircônia<sup>[43]</sup>.

Nesse trabalho, utilizaram-se substratos de ZrO<sub>2</sub> P.E. (cor branca) e substratos nos quais a primeira deposição já havia ocorrido, ou seja, aqueles em cuja superfície houve formação de ZrC (cor cinza) para o crescimento dos filmes. A nomenclatura aqui adotada para a diferenciação entre esses dois substratos será: ZRO para aqueles que não sofreram qualquer deposição e ZRC para aqueles que já sofreram deposição.

Para a investigação da dopagem, a fonte de boro sólida foi alocada ao substrato durante o procedimento de preparação de amostra, seguindo parâmetros desenvolvidos durante o mestrado<sup>[43]</sup>. Um dos objetivos da etapa do Doutorado- sanduíche consistiu no crescimento de

filmes de nanodiamante dopados com boro a partir de fonte gasosa, usualmente realizado no laboratório SC2G, com o objetivo de estabelecer um comparativo entre a rota usual de dopagem e as rotas propostas nesse trabalho.

### 3.2.1 Pré-tratamentos dos substratos de deposição

Os substratos após passarem pelas etapas de confecção podem ou não serem submetidos a processos de pré-tratamento que visam auxiliar a etapa da nucleação de filmes de diamante CVD.

Constitui um objetivo desse trabalho, a dopagem com boro de NCD a partir de alocação da fonte de dopante no substrato de deposição, estabelecendo assim rotas alternativas àquelas já conhecidas. Para tanto, utilizou-se pó de boro amorfo durante a etapa de pré-tratamento. O pré-tratamento escolhido para auxiliar o processo de nucleação dos filmes de diamante foi o de abrasão com partículas de diamante. Para os substratos de ZRO duas condições foram utilizadas: (a) sem nenhum pré-tratamento da superfície; (b) polimento com sementes nanométricas. Já os substratos ZRC foram preparados em três categorias: (a) sem nenhum pré-tratamento da superfície, a não ser o fato de já terem sido usados para crescimento de filmes de diamante; (b) polidos com partículas micro e nanométricas; (c) polidas somente com partículas nanométricas, conforme descrito a seguir.

Após a obtenção do sinterizado de zircônia, uma de suas superfícies foi polida com pasta diamantada (JP4 - 4  $\mu\text{m}$ ). Esse substrato sofreu diversas deposições originando o substrato ZRC. O substrato que já tinha sofrido polimento micrométrico foi, portanto, polido com partículas de UDD de modo a testar a taxa de nucleação do filme a ser depositado. O polimento com sementes nanométricas empregado tanto em ZRO quanto em ZRC consistiu de ultrasonicação durante vinte minutos de partículas de nanodiamante dispersas (UDD), produzidas pela *Alit*, numa solução contendo 20% de etanol hidratado, 80% de água deionizada e UDD numa concentração de 50 l/ct, segundo procedimento descrito por Cabral e colaboradores<sup>[203]</sup>. A fonte de boro foi alocada após o pré-tratamento dos substratos. O pó de boro amorfo utilizado foi produzido pela *Strem Chemicals* com diâmetro médio menor que 1  $\mu\text{m}$ . Foram testadas diferentes formas de combiná-la ao substrato: (A) abrasão; (B) ultrasonicação; (C) evaporação; (D) compactação e (E) pincelamento. No processo (A) os substratos sofreram abrasão a seco com pó de boro amorfo enquanto que, no processo (B), o pó de boro foi inserido junto com as partículas UDD durante o processo de ultrasonicação do



substrato. O método (C) consistiu da evaporação de um filme fino de boro sobre o substrato pré-tratado. Para tanto, um alvo de boro foi confeccionado na forma de uma máscara concêntrica na qual externamente havia um suporte cilíndrico de grafite e no seu interior foi fixado, com fita carbono, um compacto de boro amorfo. Esse alvo foi alocado numa evaporadora modelo Dentom Vaccum Desk V, sob condição de *sputter* manual e atmosfera de argônio. Para a realização da evaporação, metade da superfície do substrato de zircônia foi coberta por fita carbono enquanto a outra metade ficou exposta à evaporação. Após a conclusão da evaporação a fita foi retirada e possibilitou a obtenção de um único substrato que permitisse a realização concomitante da deposição do filme de diamante na presença e ausência de dopante. O tempo de evaporação utilizado foi o máximo permitido pela máquina, dez minutos. É possível que carbono oriundo da máscara de grafite tenha sido depositado no substrato, porém isso não constitui impureza para o procedimento de deposição uma vez que o filme que se deseja obter é de natureza carbonácea. O procedimento (D) foi desenvolvido a partir da pesagem de pequenas massas de pó de boro amorfo – 0,01 g e 0,0025 g. Esse pó foi espalhado sobre o substrato e em seguida pressionado sobre o mesmo com o auxílio de um pistão de aço. O processo (E) consistiu do espalhamento de uma concentração de 0,0025 g de pó de boro amorfo sobre a superfície do substrato com o auxílio de um pincel fino.

As rotas A, B e C apresentaram baixa eficiência e, como um dos objetivos principais desse trabalho consiste na obtenção de rotas efetivas de dopagem de NCD, seus resultados não serão aqui apresentados, de forma a otimizar a discussão dos resultados relevantes obtidos.

### 3.3 CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE DIAMANTE

Primeiramente foram realizados testes com o caráter de obter filmes de diamante CVD nanoestruturados a partir da inserção de nitrogênio no plasma. O efeito dessa inserção foi investigado nos filmes depositados e nos substratos de deposição. Para a investigação dos filmes, um filme foi depositado na ausência de nitrogênio para realizar um estudo comparativo.

Posteriormente, foram realizados testes dos parâmetros de crescimento utilizados e, para tanto, no laboratório brasileiro, a concentração de metano e nitrogênio no plasma foram variados de forma a verificar a influência na morfologia e na distribuição de tamanhos de cristais obtidos nos filmes depositados, enquanto no laboratório francês foram testadas a

### CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

eficiência do substrato cerâmico e a influência da concentração de metano empregada no plasma durante o crescimento do NCD.

Após a realização dos testes de síntese de nanodiamantes por CVD, deu-se início aos testes de dopagem. Um grupo de experimentos foi realizado para detectar a efetividade da dopagem de filmes de diamante CVD a partir de fonte de boro alocada no substrato por processos diferentes. Por serem bem conhecidas as alterações que MCD dopado com boro sofre, filmes MCD foram crescidos utilizando as mesmas rotas de dopagem propostas para NCD para fins de investigação da efetividade da dopagem. Alguns dos parâmetros de deposição foram variados, porém foram fixados distância do substrato ao plasma, pressão e potência da fonte de geração das microondas. Os grupos de experimentos realizados foram organizados no fluxograma apresentado na Figura 3.4. A nomenclatura adotada para o tipo de pré-tratamento utilizado para os substratos de deposição é apresentada na Tabela 3.1 enquanto a nomenclatura das amostras obedece ao seguinte critério: número do objetivo/ filme/ substrato/ polimento/ fluxo de H<sub>2</sub>/fluxo de CH<sub>4</sub>/fluxo de N<sub>2</sub>/ tempo de deposição/ ausência ou presença de boro.

Tabela 3.1: Relação dos tipos de pré-tratamento realizados nos substratos de deposição.

<b>Nomenclatura</b>	<b>Polimento</b>
<b>A</b>	Abrasão com pasta de diamante micrométrico JP-4 e ultrasonicação com UDD por 20 min
<b>B</b>	Ultrasonicação com UDD por 20 min
<b>C</b>	Nenhum

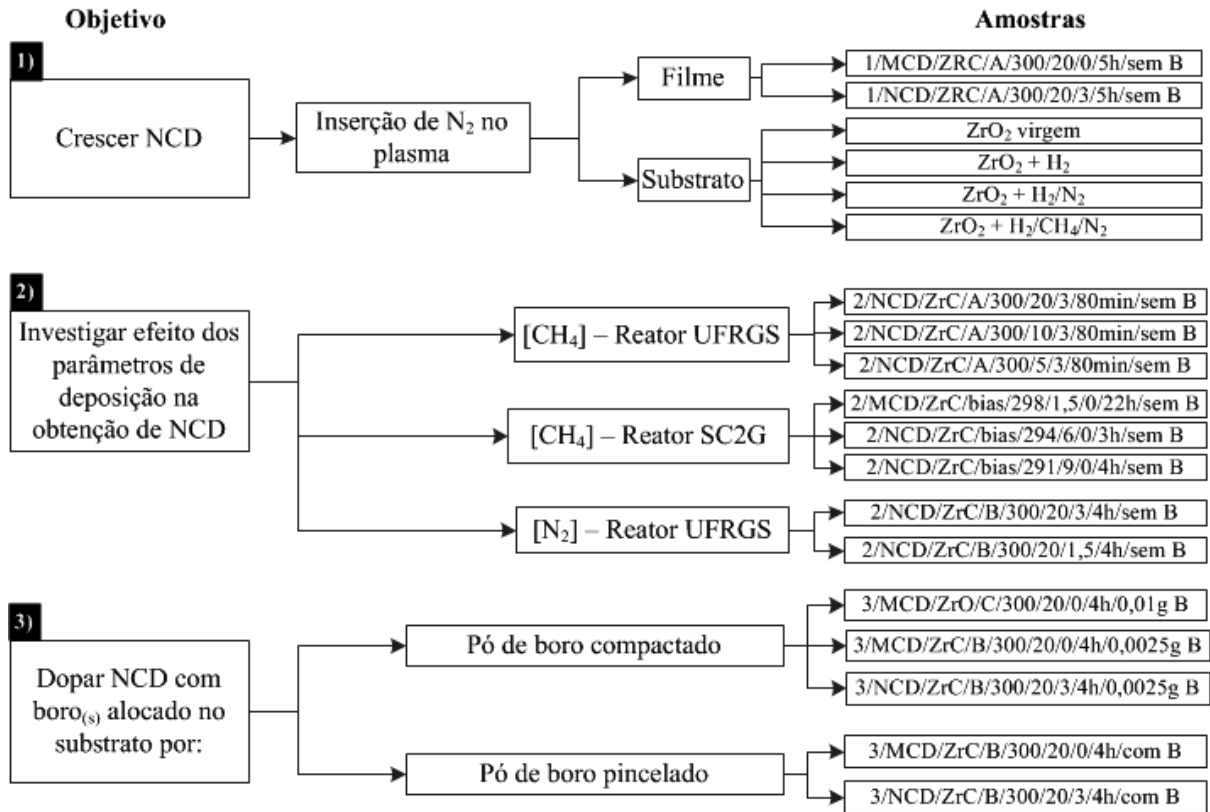


Figura 3.4: Fluxograma acerca dos testes experimentais desenvolvidos nesse trabalho e amostras obtidas.

## 4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Diferentes técnicas analíticas foram utilizadas nesse trabalho com o objetivo de atender a todas as etapas de caracterização propostas (Figura 3.1). A grande dificuldade reside na caracterização dos filmes de diamante dopados com boro, por se tratarem de matrizes de baixo peso atômico dopadas com um elemento químico também leve. Deve-se considerar que esses mesmos filmes podem estar dopados com nitrogênio, uma vez que o mesmo constituiu a atmosfera gasosa envolvida na deposição desses filmes. Além disso, carbono, boro e nitrogênio pertencem a famílias vizinhas na tabela periódica fazendo com que os mesmos apresentem propriedades químicas semelhantes.

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Nesse trabalho, os difratogramas foram obtidos na geometria de parafocalização, na qual fonte, amostra e detector encontram-se sobre um mesmo círculo, sendo o detector movido de um ângulo  $\theta$ , e a amostra de  $\theta/2$  resultando numa varredura angular. Foi utilizada a linha  $K_{\alpha}$  do cobre (1,5418 Å) filtrada com um monocromador de grafite num difratômetro Siemens, Kristalloflex D500, localizado no Instituto de Física da UFRGS, com o tubo operando em 40 kV e 17,5 mA. O método difratométrico empregado foi o método do pó, o qual utiliza raios X monocromáticos e amostras policristalinas ou reduzidas a um pó fino. No estudo de nanodiamantes CVD dopados ou não, essa técnica é empregada para atestar o crescimento da estrutura cristalina do diamante, a ocorrência de orientação preferencial da família de planos cristalinos [100] (texturização), usualmente observada em tais filmes e, possíveis alterações no parâmetro de rede do diamante em decorrência da dopagem.

### 4.2 ESPECTROSCOPIAS

#### 4.2.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva amplamente usada para identificar as diferentes fases do carbono cujos espectros são distintos relacionados aos modos vibracionais característicos de cada configuração estrutural [34, 51, 75, 204-214]. O diamante pertence ao grupo espacial  $O_h^7$  (Fd3m) com dois átomos por célula primitiva. É um cristal de alta simetria que apresenta apenas um modo óptico triplamente degenerado no centro da zona

de Brillouin, com simetria  $T_{2g}$ . De acordo com as regras de seleção para o grupo pontual  $O_h$ , seus modos ópticos são Raman ativos e inativos para infravermelho<sup>[215]</sup>. O diamante apresenta apenas um modo vibracional Raman ativo em  $1332 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ , mas pode-se detectar uma banda larga entre  $2100 - 2700 \text{ cm}^{-1}$  relacionada ao espalhamento de segunda ordem a qual é observada no espectro de absorção no infravermelho<sup>[215]</sup>.

Filmes de diamante CVD consistem de cristais de  $C\text{-sp}^3$  (diamante) embebidos numa matriz de carbono amorfo ( $C\text{-sp}^2$ ) e, portanto, seu espectro Raman é composto pelo pico lorentziano do diamante em  $\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$ , associado aos cristais de  $C\text{-sp}^3$ , além de uma banda larga em torno de  $1350 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , associada à matriz de carbono amorfo, Figura 4.1. De acordo com a teoria de espalhamento de luz, a intensidade das linhas Raman é fortemente intensificada quando a energia do fóton incidente se iguala àquela da transição interbanda permitida (energia de separação entre estados eletrônicos) e esse tipo de espalhamento é conhecido por espalhamento Raman ressonante<sup>[215]</sup>. No caso de um sólido composto por fases distintas, como é o caso do diamante CVD, cada fase possui uma absorção óptica interbanda diferente e, portanto, a intensidade relativa de suas linhas Raman correspondentes dependerão da energia do laser e da estrutura eletrônica de cada fase<sup>[215]</sup>. O diamante possui uma banda proibida de energia de 5,47 eV e, logo, seu pico Raman apresentará maior intensidade quando lasers de energia que se aproximam a esse valor forem empregados, ou seja, na faixa do ultravioleta, somando-se ainda o fato de que seção de choque do  $C\text{-sp}^2$  é muito maior que a do  $C\text{-sp}^3$  para excitações de laser no visível<sup>[8, 209, 211, 215-217]</sup>. No caso da matriz de  $C\text{-sp}^2$  ocorre uma distribuição de pequenos clusters de grafite, os quais apresentarão banda proibida de energia dependente da distribuição e do tamanho de tais clusters, de acordo com a equação (2):

$$E_g \approx \frac{6}{M^{0.5}} \text{ eV} \quad (2)$$

na qual  $M$  é o número de anéis sêxtuplos do cluster<sup>[215]</sup>. Em geral,  $E_g \leq 2 \text{ eV}$  e, portanto, essa banda é intensificada quando lasers de baixas energias são utilizados.

O grau de cristalinidade do filme de diamante é obtido a partir da largura à meia altura (FWHM) do pico do diamante, enquanto a razão  $I_{1332}/I_{1500}$  oferece informação sobre a pureza do mesmo<sup>[215, 217, 218]</sup>. A alteração na posição do pico do diamante revela informações sobre o stress intrínseco dos filmes, sendo de natureza compressiva (trativa) quando o descolamento se dá para maiores (menores) frequências<sup>[219]</sup>.

Em se tratando de nanoestruturas, é importante ressaltar que tamanho finito de cristal e presença de defeitos cristalinos na rede causam quebra de simetria translacional, a qual é

sensivelmente detectada em espectros Raman. Esses efeitos relaxam as regras de seleção de conservação de momento do cristal e, por consequência, fônons de toda a primeira zona de Brillouin podem contribuir para o espalhamento Raman de primeira ordem<sup>[215]</sup>. Essa quebra de regra de seleção é responsável pelo surgimento de uma banda em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , induzida pela desordem na rede cristalina e conhecida por banda D, cuja posição depende da energia de excitação<sup>[215]</sup>. Logo, espectros Raman de filmes de diamante nanoestruturados são diferentes daqueles obtidos para filmes microestruturados (Figura 4.1) e as atribuições a picos Raman observados em NCD podem ser verificadas na Tabela 4.1<sup>[75, 210, 220]</sup>.

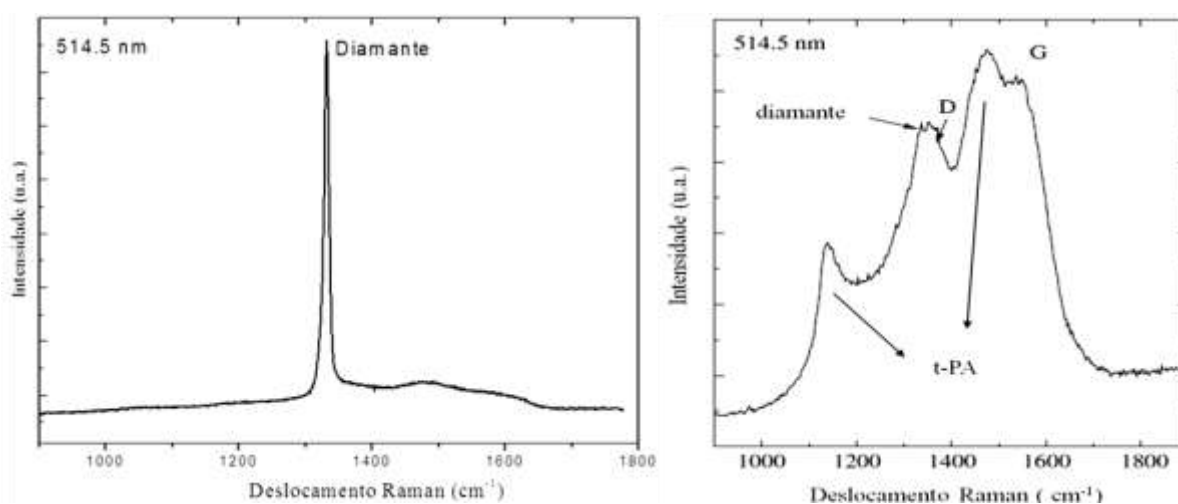


Figura 4.1: Espectros Raman obtidos com laser de 514 nm (2,41 eV) para MCD (à esquerda) e NCD (à direita)<sup>[75, 210, 220]</sup>.

Tabela 4.1: Atribuições para picos Raman comumente observados em filmes de diamante nanoestruturado<sup>[75, 210, 217, 220]</sup>.

Posição ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo vibracional com possível origem atribuída a:
1100-1700	carbono amorfo ou carbono amorfo hidrogenado (a-C / a-C:H)
1100 - 1250	transpoliacetileno (t-PA) nas fronteiras de grão
1332	diamante (primeira ordem)
1330- 1380	Banda D – (induzida por defeitos)
1400-1500	transpoliacetileno (t-PA) nas fronteiras de grão
1530-1550	clusters C- $\text{sp}^2$ (áreas facetadas no filme)
1520-1585	grafite microcristalino (Banda G) – (áreas de morfologia tipo <i>ballas</i> no filme)

Os espectros Raman de filmes de diamante dopados com boro com concentrações superiores a  $10^{20}$  B.cm<sup>-3</sup> apresentam modificações significativas quando comparados àqueles de filmes não dopados, relacionadas à proximidade da TMI, consequência da alta dopagem [161, 221] e também são percebidas de forma moderada nos espectros de filmes que incorporam concentrações de boro menores que  $10^{20}$  B.cm<sup>-3</sup>. Espectros típicos de filmes UNCD dopados com nitrogênio a partir da inserção de 20% de nitrogênio ao plasma e filmes NCD dopados com diferentes concentrações de boro a partir de fonte gasosa podem ser visualizados na Figura 4.2. Os espectros de filmes altamente dopados com boro apresentam uma “impressão digital” relacionada ao aparecimento da linha tipo Fano assimétrica [43, 161, 221-228]. 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)<sup>[228]</sup>. Esse tipo de perfil de linha acusa uma forte assinatura da existência do acoplamento elétron/fônon, pois ocorre uma interferência quântica entre um contínuo de excitações eletrônicas induzida pela elevada concentração de dopante e um estado discreto, o modo óptico Raman- ativo da zona central de Brillouin [27, 43, 161, 221, 224, 227-231].

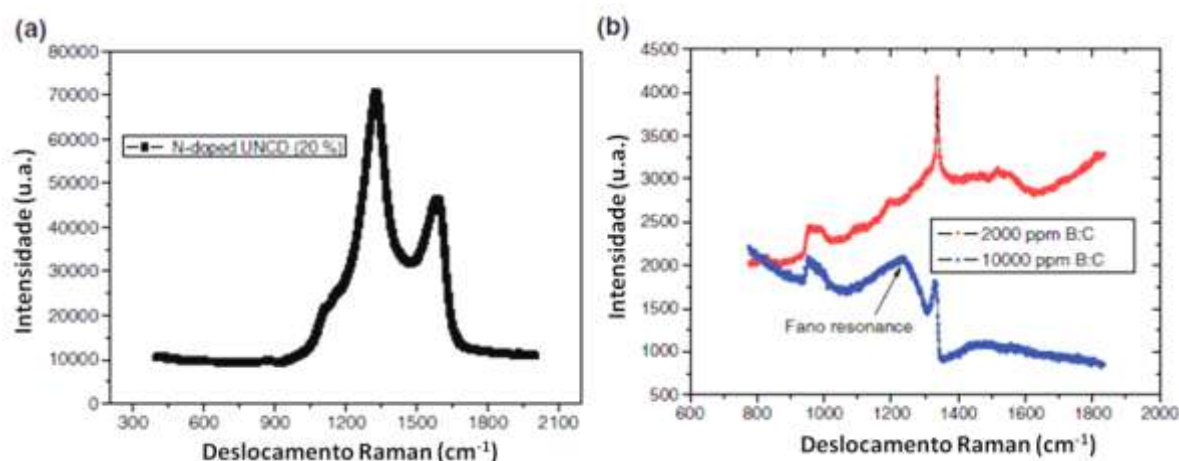


Figura 4.2: Espectros Raman para filmes: a) UNCD dopados com nitrogênio; b) NCD dopados com diferentes concentrações de boro (adaptada) [161].

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  $500\text{ cm}^{-1}$ <sup>[36, 224, 229-234]</sup>. Nessa banda não ocorre o efeito Fano, pois os estados eletrônicos e vibracionais não são acoplados nesta frequência. A origem dessas bandas características de 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<sup>[36, 233]</sup>. 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<sup>[225, 229, 235]</sup>. Outros pesquisadores fazem associação à presença de carbono  $sp^2$  na rede<sup>[208]</sup>.

Nesse trabalho, espectroscopia Raman foi utilizada para atestar o crescimento de diamante micro e nanoestruturado, para investigar a incorporação de boro por sua rede e a qualidade cristalina dos filmes depositados. As medidas foram realizadas no laboratório do Instituto de Física da UFRGS a partir de um microespectrômetro composto por um monocromador Jobin Ivon HR 320 precedido de um filtro super Notch Plus e detector do tipo CCD (do inglês - *Charged Coupled Device*) para excitação em 633 nm (1,96 eV). As medidas foram realizadas em diferentes pontos da mesma amostra de forma a confirmar a homogeneidade da mesma. Medidas em colaboração com a Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) e com a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando um espectrômetro Bruker FT-Raman com detector de germânio para excitação em 1064 nm (1,16 eV) e um espectrômetro triplo-monocromador Horiba T64000 para excitações em 325 nm (3,81 eV), 441 nm (2,81 eV), 488 nm (2,54 eV), 514 nm (2,41 eV) e 568 nm (2,18 eV), respectivamente, também foram realizadas.

#### 4.2.2 Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)

EELS é uma técnica espectroscópica a qual se fundamenta na medida do espectro de energia do feixe de elétrons após sua interação com uma amostra, uma vez que tal interação resultará em perdas de energia, quantificando assim, a energia absorvida pelo material<sup>[236, 237]</sup>. Esta quantificação é possível considerando que a energia do canhão de elétrons é fixa<sup>[238]</sup>. Grande parte dos elétrons atravessa diretamente a amostra enquanto outros podem sofrer interações elásticas e espalhamento inelástico (espalhamento por plásmons, espalhamento por fônons ou ionização do caroço atômico). As perdas de energias dos elétrons detectados relacionam-se às energias de excitação no sólido e, quando essas perdas ocorrem, informações como a composição química da amostra e a estrutura eletrônica dos átomos podem ser obtidas.



## CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS ANALÍTICAS

Para uma boa análise EELS é necessária uma adequada preparação da amostra, assegurando que ela seja o mais fina possível para evitar a ocorrência de espalhamentos múltiplos que induzam mudanças nas intensidades dos picos ou até mesmo deformações nos espectros<sup>[238]</sup>.

Essa análise pode ser utilizada de forma complementar ao EDS, porém quando se trabalha com matrizes de baixo peso atômico, como no caso desse trabalho em que se analisa uma matriz de carbono possivelmente dopada com boro e nitrogênio, essa técnica torna-se uma ferramenta eficaz na detecção de tais elementos e na confirmação da incorporação de boro pelo diamante.

O feixe transmitido sofre dispersão em energia utilizando um espectrômetro e é detectado, em geral, numa CCD. O espectro final se refere ao número de elétrons em função da perda de energia em relação à energia do feixe incidente. Um espectro EELS apresenta três regiões específicas<sup>[236]</sup>: 1) pico de perda zero devido ao fato de que a maioria dos elétrons não perde ou perde pouca energia ao atravessarem a amostra (espalhamento elástico ou espalhamento inelástico – em fônons); 2) região de pequenas perdas (0 – 50 eV) as quais podem ter diferentes origens como, por exemplo, absorções devido aos plásmos de volume, transições interbandas, radiação de transição, entre outras; 3) região de grandes perdas (> 50 eV), região na qual nos deteremos pois é onde se observam as bandas de absorção atômicas que ocorrem em função de absorção devido a excitações de elétrons entre um estado eletrônico atômico ocupado localizado no caroço (*core electron*) e os estados desocupados do sólido. Esses eventos permitem a identificação dos elementos químicos contidos na amostra, estado de valência e energia de ligação<sup>[236, 238]</sup>.

Espectros EELS de nanodiamantes dopados com boro usualmente são obtidos para, a partir da detecção das bordas de absorção B-K e C-K, mapear a distribuição desses elementos no diamante e investigar as ligações locais desses elementos. Sabe-se da literatura que a borda B-K tem início em 188 eV enquanto que a borda C-K tem início em 285 eV<sup>[239, 240]</sup>. A borda de absorção de carbono na região intragranular do diamante é dominada por uma larga contribuição  $\sigma^*$  começando em 290 eV com três picos (292 eV, 297,8 eV e 305,5 eV), típicos para o arranjo tetraédrico do C-sp<sup>3</sup><sup>[237]</sup>. A pequena contribuição  $\pi^*$  medida em 285 eV é indicativa da presença de C-sp<sup>2</sup>, tipicamente presente em tais filmes<sup>[240]</sup>. A assinatura da região de defeitos é similar à da região granular sendo a contribuição  $\pi^*$  maior devido à presença de ligações pendentes e outras fontes de carbono não diamante presentes nos defeitos cristalinos<sup>[240]</sup>.

De acordo com Lu *et al*<sup>[240]</sup>, a assinatura para boro na região intragranular do diamante é similar àquela do carbono e é dominada por três picos centrados em 200 eV, 205,8 eV e 214,8 eV. Essa similaridade advém do fato de que átomos de boro encontram-se num ambiente local similar àquele dos átomos de carbono apesar de os picos não se sobreporem em função das diferentes distâncias entre primeiros vizinhos, além da diferença da estrutura eletrônica entre esses dois átomos. Dois pequenos picos em torno de 191,3 eV e 193,8 eV também podem ser detectados, sendo que numa região defeituosa, a relação entre a intensidade desses picos é invertida. Lu *et al*<sup>[240]</sup> afirma que o primeiro pico relaciona-se ao arranjo tetragonal do boro no diamante enquanto o segundo pico, o qual se destaca na região defeituosa, está relacionado ao seu arranjo trigonal nessa estrutura (Figura 4.3).

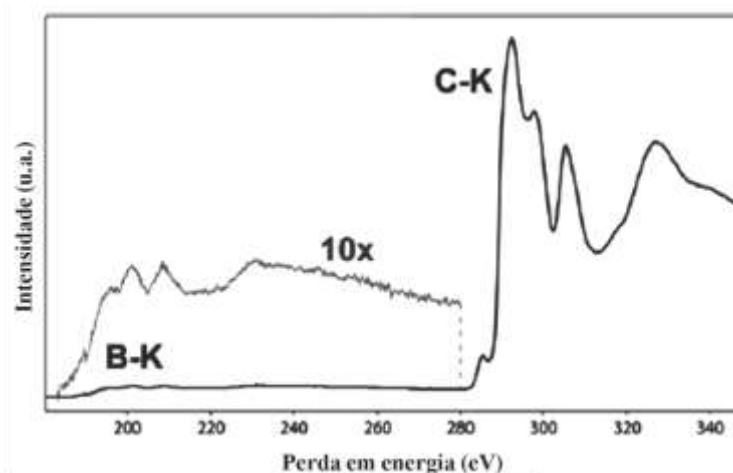


Figura 4.3: Bandas de absorção de boro e carbono numa região intragranular de um diamante dopado com boro (adaptada)<sup>[239]</sup>.

Usualmente, filmes NCD dopados com boro são crescidos em substratos diferentes daquele utilizado nesse trabalho e são preparados para essa análise seguindo protocolos de polimento mecânico e/ou iônico. Os filmes aqui analisados são autossustentados e a preparação a partir dos métodos usuais não é eficiente. Portanto, os filmes foram preparados de forma não usual, a partir da fratura do filme em pequenos fragmentos utilizando uma pinça. Em seguida, tais fragmentos foram dispersos e colocados num grid para análise. O microscópio eletrônico de transmissão localizado no Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS (CNANO/LRNANO), modelo Libra 120 – Carl Zeiss equipado com um filtro Omega, foi utilizado para a realização dessas medidas.

### 4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Essa técnica de análise de superfície se fundamenta, basicamente, no efeito fotoelétrico. Consiste na incidência de raios X com energia  $h\nu$  sobre a amostra e, posteriormente, na coleta dos fotoelétrons por ela emitidos. A representação do processo pode ser visualizada na Figura 4.4 e a as energias envolvidas podem ser descritas pela equação:

$$h\nu = KE + BE + \Phi_{amostra} \quad (3)$$

na qual  $h\nu$  é a energia fótons incidentes (valor conhecido), KE é a energia cinética do fotoelétron detectado (determinado pelo experimento), BE é a energia de ligação do elétron no átomo e  $\Phi$  é a função trabalho da superfície (energia mínima necessária para retirar um elétron do material:  $E_{v\u00e1cuo} - E_{Fermi}$ , conhecida para cada material).

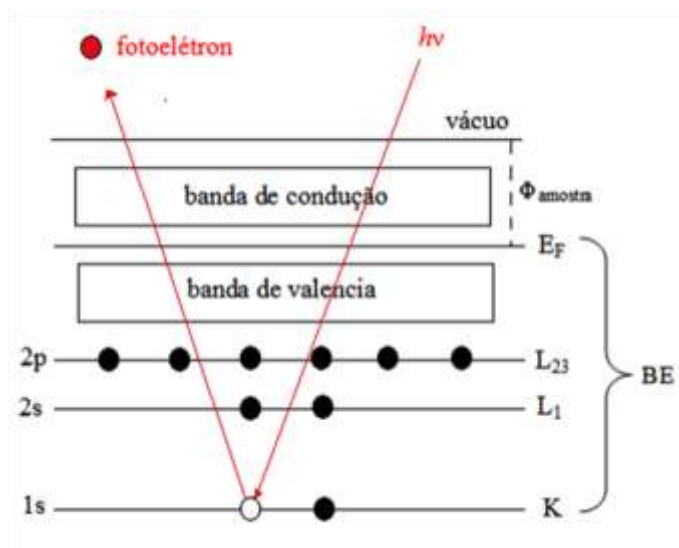


Figura 4.4: Representação do processo de excitação de um átomo, o qual emite um fotoelétron do orbital K<sup>[241]</sup>.

Os espectros obtidos são de ionização indiretamente associados aos estados de ligação, i.e, energia de ionização é afetada pela ligação química, permitindo assim a identificação quantitativa, em profundidades da ordem de nanômetros, da composição química da superfície da amostra, suas concentrações relativas e os estados de oxidação dos elementos químicos ali presentes.

As análises foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do Instituto de Física da UFRGS. Espectros composicionais tipo *survey*, os

quais mostram todos os elementos presentes nas amostras, foram adquiridos utilizando uma energia de passagem de 50 eV e a linha  $K\alpha$  do magnésio como fonte de radiação, com energia de excitação de 1253 eV. A análise dos dados foi realizada com o auxílio do programa CasaXPS (Casa Software Ltd.) e as energias comparadas com dados da literatura. Não foi observado carregamento da amostra durante a análise e sim desgasificação da mesma ( $P \sim 1-2 \times 10^{-8}$  mbar), porém menor que a máxima pressão de trabalho permitida ( $P = 5 \times 10^{-8}$  mbar).

### 4.3 MICROSCOPIAS

#### 4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste, basicamente, da interação de um feixe de elétrons com a superfície de uma amostra, da qual decorrerá a produção de elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores específicos para cada tipo de partícula produzida e convertidos em imagem. O sinal obtido a partir dos elétrons secundários emitidos (*secondary electrons – SE*) é fraco, pois esses elétrons são de baixa energia (<50 eV). Esses elétrons, por serem muito sensíveis ao relevo da superfície da amostra, são eficientes para análises topográficas.

As micrografias obtidas nesse trabalho foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME), no Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS (CNANO/LRNANO) e no *Institut Néel*. Os parâmetros utilizados podem ser visualizados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Microscópios utilizados, canhão de elétrons e voltagem aplicada à geração do feixe de elétrons.

Sede	Modelo do microscópio	Fonte de elétrons	Voltagem aplicada
CME	Jeol - JSM6060	Filamento de tungstênio	15-20 kV
CNANO	Carl Zeiss – EVO50	Filamento de tungstênio	15-20 kV
INéel	Carl Zeiss – Ultra Plus	Emissão de campo	5 kV

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<sup>[242]</sup>. As análises de dispersão em energia realizadas nesse trabalho foram obtidas em um microscópio JEOL JSM5800. Essa técnica foi utilizada nesse trabalho com o objetivo de: i) atestar a obtenção da nanoestrutura e investigar a distribuição de tamanho de grão obtida; ii) aferir a espessura dos filmes e identificar a ocorrência do crescimento tipo colunar; iii) detectar o tipo de morfologia obtido e iv) detectar a ocorrência de defeitos cristalinos.

### 4.3.2 Microscopia de força atômica (AFM)

Basicamente, o princípio básico dessa técnica consiste na medida de interações entre a ponteira e a superfície da amostra. O que se mede são as deflexões de um suporte (*cantilever*), no qual está acoplada uma sonda de dimensões nanométricas. As forças responsáveis por tais deflexões dependem de diversos fatores como o tipo de material que compõe a amostra e a ponteira, a distância entre elas, a geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra. Quando a ponteira se aproxima da amostra, é atraída pela superfície devido a várias forças atrativas existentes na interface, como as forças de van der Waals. Essa atração segue aumentando até que a certa distância da amostra, átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Ocorre, portanto, enfraquecimento da força atrativa à medida que há redução da distância entre a ponteira e a amostra. Quando se atinge distâncias da ordem de alguns angstroms a força se anula e só volta a ficar positiva quando os átomos da ponteira e da amostra estão em contato, ou seja, as força repulsivas dominam o processo.

A caracterização dos filmes de nanodiamante crescidos nesse trabalho foi realizada em colaboração com o Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS, utilizando o microscópio de força atômica no modo de operação *tapping*, no qual além da ponta oscilar acima da superfície, ela entra em contato com a amostra a cada ciclo de oscilação, em temperatura ambiente no ar, utilizando ponteiros de silício de raio de curvatura 10 nm. Foi investigada a morfologia, a rugosidade de profundidade média ( $R_z$ ), que oferece informação sobre a distribuição média da superfície vertical, e a rugosidade média quadrática (rms), a qual representa o desvio padrão da distribuição das alturas da superfície dos filmes crescidos.

## CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS ANALÍTICAS

De acordo com Tsugawa *et al* <sup>[243]</sup>, valores típicos de rms para MCD, NCD e UNCD seriam 400 nm - 1µm, 50 – 100 nm e 20 – 40 nm, respectivamente. A Tabela 4.3 lista valores rms encontrados por outros cientistas para NCD e UNCD.

Tabela 4.3: Valores rms encontrados para NCD e UNCD por diferentes grupos de pesquisa.

<b>Autores</b>	<b>Tipo de filme</b>	<b>Área (µm<sup>2</sup>)</b>	<b>rms (nm)</b>
Tang <i>et al</i> <sup>[216]</sup>	NCD ( 25 µm de espessura)	25	73
	NCD (195 µm de espessura)		157
Jelinek <i>et al</i> <sup>[244]</sup>	UNCD	-	9-14
Tsugawa <i>et al</i> <sup>[243]</sup>	NCD (140 – 150 nm de espessura)	2	5
	UNCD	4 e 100	6-10
Kulisch <i>et al</i> <sup>[245]</sup>	UNCD	16	9-12

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

Para analisar o comportamento eletrônico dos filmes de diamante crescidos nesse trabalho, algumas medidas de transporte foram realizadas: i) medidas de resistividade para estudar o efeito da incorporação do dopante na condução elétrica do material; ii) medidas de efeito Hall para identificar que tipo de portadores, elétrons ou lacunas, estão realizando a condução elétrica; iii) medidas de impedância espectroscópica para avaliar sua resposta capacitiva (apresentada no Anexo C). Maiores detalhes sobre as técnicas de resistividade e efeito Hall podem ser encontradas no Anexo A.

#### 4.4.1 Medidas de resistividade e Efeito Hall

Essas medidas foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Resistividade do Instituto de Física da UFRGS, utilizando a técnica de quatro pontas e uma plataforma *Quantum Design Physical Properties Measurements System* (PPMS). As medidas de resistividade elétrica foram desenvolvidas numa faixa de temperatura de 2 – 300 K e as medidas de resistividade Hall foram realizadas em 300 K enquanto os campos magnéticos aplicados variaram entre -90 kOe e +90k Oe.

Existem diversos trabalhos na literatura sobre a análise das propriedades de transporte de filmes UNCD e NCD dopados isoladamente<sup>[32, 33, 35, 161, 246-249]</sup>. Na literatura, a dopagem com nitrogênio de filmes UNCD se dá nas fronteiras de grão e, usualmente, a relação entre a concentração de nitrogênio no plasma e a densidade de portadores, bem como o efeito na condutividade dos filmes, são estudados. Valores típicos são listados na Tabela 4.4. Para filmes dopados com boro, a dopagem acontece de forma substitucional podendo alcançar a TMI para concentrações de boro na faixa de  $2,3 - 2,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e a supercondutividade, em baixíssimas temperaturas para concentrações da ordem  $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  <sup>[30, 160]</sup>.

Filmes MCD dopados com boro foram tema do meu trabalho de mestrado e tiveram suas propriedades de transporte investigadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Resistividade da UFRGS<sup>[43, 250, 251]</sup>. Os valores obtidos podem ser visualizados também na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores de resistividade e densidade de portadores obtidos por diferentes grupos de pesquisa para filmes MCD, NCD e UNCD dopados.

<b>Autores</b>	<b>Tipo de filme (dopante)</b>	<b>Resistividade [<math>\Omega \cdot \text{m}</math>] - 300K</b>	<b>Densidade de portadores (<math>\text{cm}^{-3}</math>)</b>
<b>Pires<sup>[251]</sup></b>	MCD não dopado	$3,48 \times 10^3$	$9,1 \times 10^{10}$
	MCD levemente dopado (boro)	$1,32 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{18}$
	MCD altamente dopado (boro)	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,1, \times 10^{20}$
<b>Achatz et al<sup>[30]</sup></b>	NCD levemente dopado (boro)	0,04	$7 \times 10^{18}$
	NCD altamente dopado (boro)	$1,6 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{20}$
	NCD pesadamente dopado (boro)	$1,3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{21}$
<b>Achatz et al<sup>[32]</sup></b>	UNCD (nitrogênio)	$\sim 10^3$	$> 10^{20}$

#### 4.5 CATODOLUMINESCÊNCIA (CL)

A emissão de fóton por recombinação radioativa – luminescência - pode aparecer após a criação de pares elétron-lacuna ligados por interação Coulombiana (éxcitons) nas bandas de condução e valência, por diversas excitações. As fontes de excitação podem ser de fótons de energia superior à largura da banda proibida – fotoluminescência – ou por um feixe de elétrons – catodoluminescência. O fenômeno da catodoluminescência consiste basicamente

em três etapas: i) geração de pares elétron-lacuna pelo feixe de elétrons, ii) difusão dos portadores de carga, iii) recombinação: pode ser radioativa, quando um fóton é emitido ou não-radioativa, quando fônons são gerados e aquecem a amostra<sup>[42, 252]</sup>.

A atração eletrostática entre o elétron e a lacuna promove a correlação em seus movimentos. Essa interação permite que esse tipo de sistema seja análogo àquele do átomo de hidrogênio, porém com energia de ligação muito menor e distância entre o elétron/lacuna grande em função dos efeitos de blindagem eletrostática e das massas efetivas<sup>[253]</sup>. Os éxcitons podem transportar energia, mas não transportam carga uma vez que são eletricamente neutros. Seu tempo de vida é determinado pela recombinação, e o par é desfeito quando o elétron regressa à banda de valência<sup>[254]</sup>.

Eles podem se apresentar livres ou ligados. Éxcitons livres formam uma quasipartícula conhecida por polariton que consistem de um acoplamento entre um fóton e um éxciton<sup>[255]</sup>. Esse acoplamento ocorre quando um campo eletromagnético interior ao semicondutor possui a mesma frequência de vibração do estado do éxciton, conduzindo ao acoplamento. Quando os éxcitons se localizam ou ficam presos nas proximidades de uma impureza ou defeitos antes da recombinação, ficam conhecidos por éxcitons ligados<sup>[253]</sup>. Éxcitons cuja atração eletrostática seja forte, como em cristais iônicos e/ou moleculares, se mantêm ligados um ao outro no interior de uma mesma célula unitária ou na proximidade dos primeiros vizinhos e são conhecidos por de Frenkel, apresentando grande probabilidade de serem encontrados no mesmo átomo do material. No entanto, em se tratando de semicondutores, a interação Coulombiana é fortemente blindada pelos elétrons de valência através da alta constante dielétrica e, os éxcitons encontram-se fracamente ligados. Esses éxcitons são conhecidos por éxcitons de Wannier-Mott ou apenas éxcitons de Wannier<sup>[256]</sup>. Tipicamente, éxcitons de Wannier são encontrados em semicondutores de pequena banda proibida de energia e altas constantes dielétricas enquanto éxcitons de Frenkel são encontrados em cristais halogenetos alcalinos e em cristais constituídos por moléculas aromáticas<sup>[257]</sup>.

O diamante é um semicondutor com banda proibida do tipo indireta - 5,47 eV (300 K) e 5,49 eV(5 K). O mínimo da banda de condução está deslocado  $0,76 \pi/a$  na direção  $\langle 100 \rangle$  da 1ª zona de Brillouin (Figura 4.5a)<sup>[42, 252]</sup>. Portanto, a probabilidade de acontecerem recombinações diretas banda a banda com emissão de fótons é baixa. Para atender à regra de seleção  $\Delta k = 0$ , é necessária a intervenção de fônons nas transições<sup>[252]</sup>. Ao longo das direções de forte simetria, como a direção  $\langle 100 \rangle$ , há quatro ramos de modos coletivos possíveis, modos ópticos e acústicos podendo ser transversais ou longitudinais – TO, LO, TA e LA



(Figura 4.5b). Recombinações por éxcitons livres (FE – do inglês *free exciton*) assistidas por fônons TO são dominantes e representadas por  $FE^{TO}$ [258, 259]. As recombinações assistidas por um fônon TA e outro LO são de intensidades muito mais baixas. Outras réplicas de fônons incluem um fônon TO e um ou mais fônons ópticos da zona central  $O^\Gamma$  ( $\hbar\omega = 165 \text{ meV}$ )<sup>[260]</sup>. Informações complementares podem ser obtidas no Anexo A.

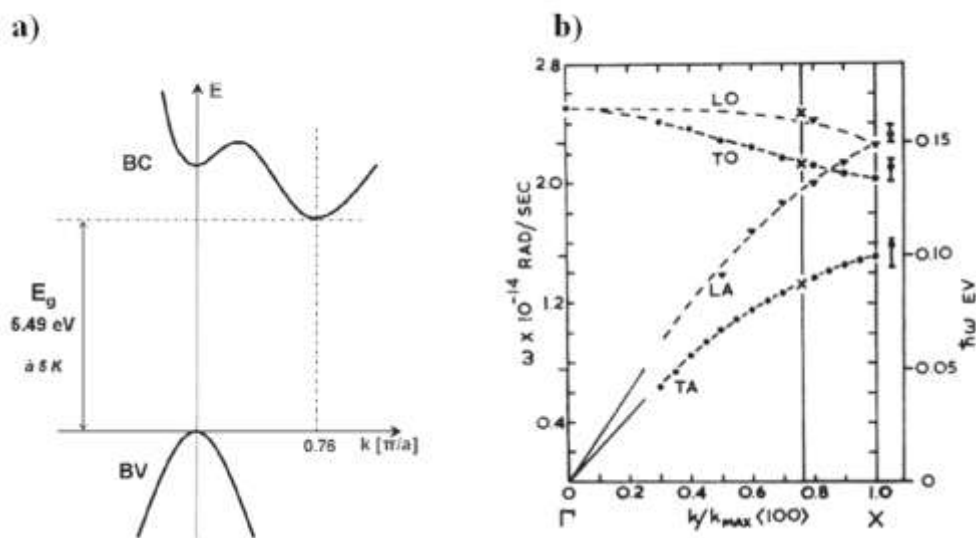


Figura 4.5: a) estrutura de banda simplificada do diamante à 5K(adaptada)<sup>[252]</sup>. b) ramos de dispersão de fônons no diamante<sup>[260]</sup>.

No caso do diamante dopado com boro, os éxcitons podem ser capturados pela impureza. Essas recombinações são denominadas BE (do inglês – *bound exciton*) e serão assistidas pelos mesmos fônons que assistem as FE (Figura 4.6b). As energias dos fótons emitidas são listadas na Tabela 4.5<sup>[42, 252]</sup>. Outras transições independentes de recombinações excitônicas ou a partir de dois níveis energéticos situados na banda proibida do diamante podem ocorrer e são associadas a defeitos cristalinos contidos nos filmes. Todas as linhas de emissão relacionadas a tais defeitos e até mesmo à incorporação de impurezas podem ser encontradas em manuais específicos<sup>[42, 261]</sup>. Em filmes de diamante CVD, FE e BE foram observados primeiramente por Collins *et al*<sup>[262]</sup>, Partlow *et al*<sup>[263]</sup> e Kawarada *et al*<sup>[264, 265]</sup>. Esse último grupo de pesquisadores estudou também filmes dopados com boro e correlacionou a concentração do dopante e condutividade elétrica dos filmes à razão da intensidade da linha de emissão de  $BE^{TO}$  e  $FE^{TO}$ <sup>[259, 264, 266]</sup>.

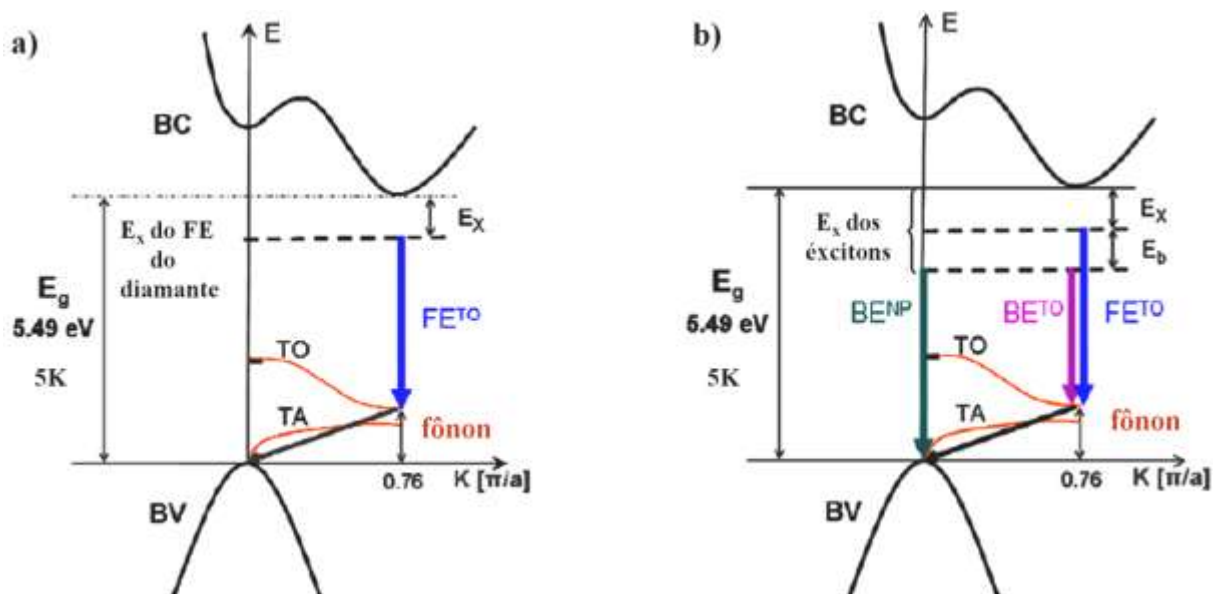


Figura 4.6: a) Recombinação de FE assistida por um fônon TO. b) estrutura de bandas do diamante dopado com boro e suas principais recombinações excitônicas (adaptada)<sup>[252]</sup>.

Tabela 4.5: Posições dos picos de recombinação para o diamante dopado com boro (adaptada)<sup>[42]</sup>.

Tipo de recombinação	FE <sup>TA</sup>	FE <sup>TO</sup>	FE <sup>LO</sup>	FE <sup>TO+O</sup>	BE <sup>TO</sup>	BE <sup>LO</sup>	BE <sup>TO+O</sup>
Energia (eV) – 5 K	5,322	5,268	5,246	5,1	5,215	5,193	5,048
Comprimento de onda (nm)	232,97	235,35	236,34	243,11	237,74	238,75	245,61

Nesse trabalho, o sistema de CL do *Institut Néel* (Figura 4.5) foi utilizado e consiste de um equipamento que opera em baixas temperaturas na região do UV - VIS – IV próximo. O aparato é composto por: 1) um feixe de elétrons de alta resolução e um sistema de varredura FEI Quanta 200 com filamento de tungstênio (resolução final de 3 nm). A tensão de aceleração de elétrons pode ser ajustada de 200 V e 3 kV e a corrente de elétrons de 5 pA a 50 nA; 2) um sistema coletor de luz – espelho parabólico - o qual capta a luz presente em um ângulo sólido e reflete em raios paralelos. Uma lente plano-convexa assegura a focalização da luz sobre a fenda de entrada do monocromador; 3) um detector de alta resolução espectral. O monocromador utilizado foi um HR460 Jobin Yvon com duas grades: UV próximo 600 gr/mm e 1800 gr/mm. Associa-se ainda uma fotomultiplicadora (PM) e uma CCD resfriada

## CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS ANALÍTICAS

com nitrogênio líquido. O detector PM é utilizado para obter imagens CL e espectros a partir de rotação de grade. A CCD é usada para medidas de espectros rápidos ou espectros compostos por rotação de grades; 4) uma estação fria Gatan na qual um fluxo de hélio líquido assegura uma faixa de temperatura de trabalho entre 5 – 300 K e 6) bomba de vácuo secundário ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  Torr).

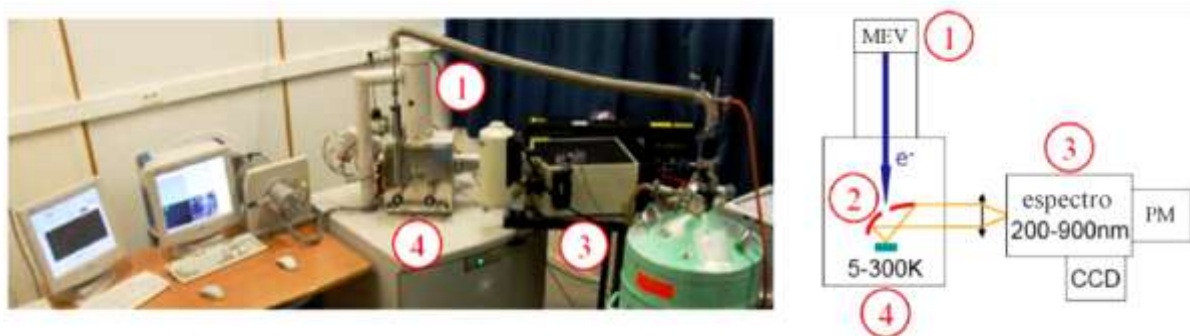


Figura 4.5: Aparato CL: 1) microscópio eletrônico de varredura, 2) espelho parabólico, 3) detector de alta resolução e 4) estação fria.

Nesse trabalho, foram obtidos espectros rápidos a 5 K, aplicando 17 kV a filmes crescidos na presença e na ausência de nitrogênio, dopados ou não com boro, com o objetivo de analisar as possíveis diferenças de comportamento entre a duas categorias de filmes. As transições foram detectadas e indexadas e as energias de alguns fônons puderam ser calculadas tomando por base as relações de Baron *et al*<sup>[267]</sup>:

- energia do fônons da zona óptica central O =  $E(\text{BE}^{\text{TO}}) - E(\text{BE}^{\text{TO}+\text{O}})$
- energia do fônons TO =  $E(\text{BE}^{\text{NP}^*}) - E(\text{BE}^{\text{TO}})$
- energia de ligação do éxciton ligado ao boro =  $E(\text{FE}^{\text{TO}}) - E(\text{BE}^{\text{TO}})$

\*NP - do inglês *no phonon*, transição sem intervenção de fônons.

Para os filmes dopados com boro, sabe-se da literatura que a transição  $\text{BE}^{\text{TO}}$  sofre alargamento e desloca-se progressivamente para baixas energias à medida que a incorporação de boro pelo diamante se torna maior<sup>[42, 252]</sup>. Esse deslocamento segue a curva proposta por Baron *et al*<sup>[267]</sup> limitada em: 5,211 eV para  $[\text{B}] < 1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  e 5,036 eV para  $[\text{B}] > 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . A partir da modelagem experimental de tais dados, uma relação entre a energia e a dopagem pôde ser proposta por esses pesquisadores<sup>[267]</sup>:

$$E \text{ (eV)} = 5,211 - 0,112 \log\left(\frac{[\text{B}]}{1,5 \times 10^{19}}\right) \quad (4)$$

## CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS ANALÍTICAS

O limite máximo adotado nesse modelo é superior àquele a partir do qual ocorre a TMI, fixado em  $4,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  por Klein *et al*<sup>[268]</sup>. Mesmo assim, de acordo com Fiori<sup>[42]</sup> tal modelo não apresentará validade apenas quando [B] extrapolar  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , pois o pico  $\text{BE}^{\text{TO}}$  nunca sofrerá queda de energia inferior a 5,035 eV. Sendo assim, essa relação foi utilizada nesse trabalho para realizar uma estimativa da concentração de boro incorporada pelos filmes aqui crescidos a partir das rotas alternativas propostas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para apresentação dos resultados gráficos, será adotada como padrão, nesse trabalho, a utilização das cores: preto para filmes crescidos na ausência de boro e azul para filmes crescidos na presença de boro.

### 5.1 OBJETIVO 1 – CRESCIMENTO DE NCD

#### 5.1.1 Efeito do nitrogênio nos filmes de diamante crescidos

##### 5.1.1.1 Difração de raios X:

Ao utilizar nitrogênio no plasma reativo objetivou-se inibir o crescimento dos grãos de diamante e, portanto, favorecer o crescimento de NCD. Os difratogramas obtidos para as superfícies rugosas dos filmes crescidos na ausência e na presença de nitrogênio apresentam picos correspondentes às famílias de planos cristalinos do diamante de sistema cristalino cúbico ( $a_0 = 3,5667 \text{ \AA}$ ), PDF: 6-675 (Figura 5.1). Os parâmetros de rede calculados a partir dos ângulos de difração obtidos para tais filmes não sofreram alteração significativa, considerando precisão na terceira casa decimal (Tabela 5.1).

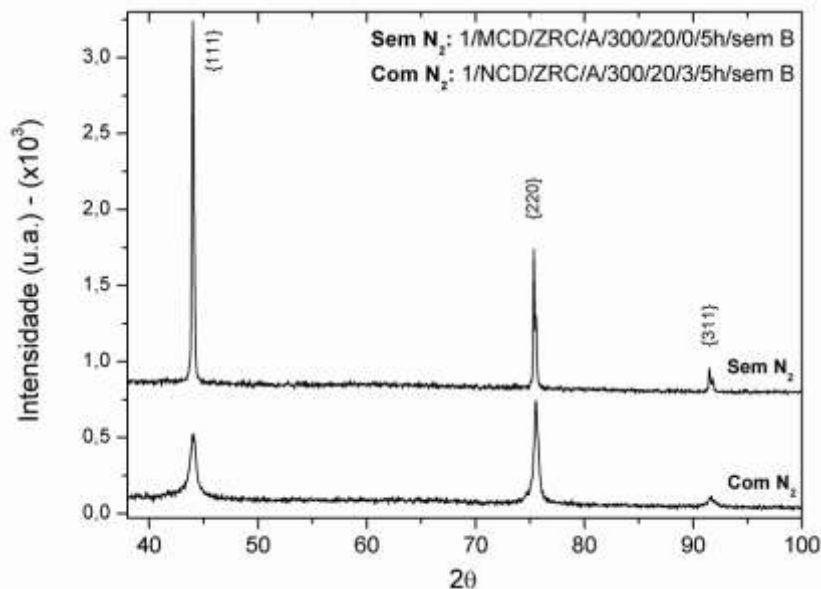


Figura 5.1: Difratogramas do lado rugoso dos filmes de diamante CVD depositados na ausência e na presença de nitrogênio no plasma reativo: 1/MCD/ZRC/A/300/20/0/5h/semB e 1/NCD/ZRC/A/300/20/3/5h/semB, respectivamente.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.1: Parâmetros calculados a partir dos difratogramas obtidos das amostras crescidas na ausência e na presença de N<sub>2</sub>. O valor numérico entre parênteses refere-se ao desvio padrão.

Filmes crescidos:	Planos	2θ	Parâmetro de rede (a <sub>0</sub> ) - Å	FWHM*	I(220)/I(111)**
Sem N <sub>2</sub>	(111)	44,016 (0,001)	3,560 (0,001)	0,161 (0,002)	0,4
	(220)	75,379 (0,002)	3,563 (0,002)	0,006 (0,006)	
	(311)	91,549 (0,009)	3,565 (0,009)	0,32 (0,03)	
Com N <sub>2</sub>	(111)	44,014 (0,007)	3,56 (0,01)	0,68 (0,02)	1,4
	(220)	75,551 (0,004)	3,56 (0,01)	0,46 (0,01)	
	(311)	91,64 (0,02)	3,56 (0,02)	2,6 (0,1)	

\*FWHM – largura à meia altura do ingles - *full width at half maximum*

\*\* Razão da intensidade da linha de difração da família (220) pela linha da família (111)

Os filmes crescidos na presença de nitrogênio apresentaram a linha da família (220) mais intensa que as linhas das famílias (111) e (311). Ao serem observadas as razões entre as intensidades das famílias (220) e (111), percebe-se que para a amostra crescida na presença de nitrogênio, essa razão é aproximadamente quatro vezes maior que aquela da amostra crescida em sua ausência, evidenciando fortemente a orientação preferencial <110> nos mesmos. Essa texturização já foi observada em outros trabalhos da literatura<sup>[216, 269]</sup> e um parâmetro chave para compreendê-la consiste em detectar em qual direção ocorre o crescimento mais rápido do cristal, pois será nessa direção que poderá ser observada uma maior dimensão do mesmo. A taxa de crescimento de planos (110) no diamante CVD é maior que para planos (111)<sup>[269, 270]</sup>. Os filmes depositados foram obtidos numa condição de alta taxa de renucleação e nessa condição, o desenvolvimento das faces cristalinas é inibido, conduzindo à formação de morfologias tipo couve-flor ou *ballas*<sup>[75]</sup>. Na situação de ausência de faces cristalinas bem definidas, é possível assumir que setores de crescimento <100> se desenvolverão mais rapidamente que outros e, por consequência, produzirão estruturas alongadas ao longo de tal direção<sup>[216, 269]</sup>. Esse tipo de texturização é comum em filmes de diamante de espessura entre 3-4 μm e evolui rapidamente para NCD à medida que ocorre um aumento em sua espessura<sup>[269]</sup>. Silva *et al*<sup>[269]</sup> propuseram um modelo no qual essa texturização baseia-se no mecanismo de formação dos aglomerados policristalinos radiais – *ballas* – tipicamente observados em filmes NCD (Figura 5.2). Nesse modelo, assume-se que o crescimento das

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

*ballas* se desenvolve rapidamente e randomicamente em torno das sementes de nucleação oriundas do pré-tratamento do substrato, sendo que esse crescimento ocorre mais rapidamente em uma determinada direção. A direção  $\langle 110 \rangle$  foi proposta em função dos resultados de Trueb e Barret<sup>[271]</sup>, os quais mostraram que ao fraturar *ballas* naturais, os fragmentos apresentam uma textura radial bem desenvolvida ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ . A escolha dessa direção é plausível e pode ser corroborada pelo fato de a concentração de nitrogênio ser maior em setores de crescimento (111) e menor em setores (110)<sup>[272]</sup>. De acordo com Jin e colaboradores<sup>[34]</sup>, a incorporação substitucional de nitrogênio à rede do diamante (C-N) causa sua distorção devido à repulsão eletrostática de Pauli dos átomos de nitrogênio com os átomos de carbono, os quais se organizam na direção  $\langle 111 \rangle$  enquanto os átomos de nitrogênio se organizam na direção contrária. Qualitativamente, a presença de uma grande distorção ao longo de  $\langle 111 \rangle$  dificulta o crescimento ao longo dessa mesma direção, sendo o mesmo energeticamente favorável ao longo de outra direção<sup>[34]</sup>. Portanto, assumindo a direção  $\langle 110 \rangle$ , em torno dela ocorrerá o crescimento radialmente orientado. A nucleação secundária pode ocorrer em duas dimensões ou em reentrâncias e fornece os novos setores de crescimento. Os planos (110) somente são afetados pela nucleação em duas dimensões, enquanto os planos (111) podem sofrer ação de ambos os mecanismos de modo que estruturas compostas de grãos nanométricos alongados ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  sejam formados<sup>[269]</sup>. Outros cristallitos com maiores dimensões orientados de forma não radial são superpostos por outros até que a coalescência ocorra e um filme contínuo seja formado<sup>[269]</sup>. Esse modelo explica os resultados obtidos e pode ser confirmado a partir das micrografias MEV obtidas para os filmes, nas quais se percebe claramente a morfologia tipo *ballas* (Figura 5.2b e 5.3).

Além disso, um alargamento considerável das linhas de difração dos filmes crescidos na presença de nitrogênio pôde ser detectado (Tabela 5.1). Tipicamente, filmes NCD apresentam alargamento de suas linhas de difração em função da grande quantidade de defeitos cristalinos. Esse conjunto de resultados acusa um forte indício de que a inserção do gás  $N_2$  no plasma reativo provoca a nanoestruturação dos filmes de diamante CVD, conforme é esperado. Isso poderá ser comprovado pelas análises de espectroscopia Raman.

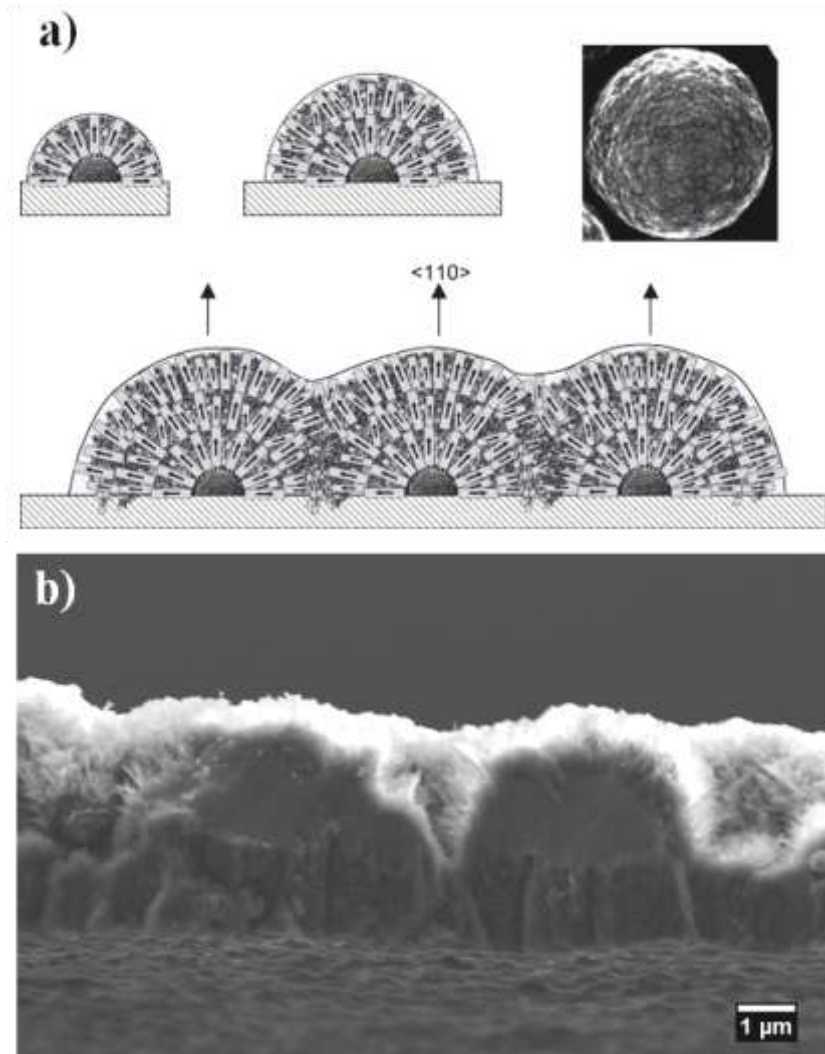


Figura 5.2: a) Esquema de crescimento das *ballas* sugerindo a texturização na direção  $\langle 110 \rangle$  para filmes NCD<sup>[269]</sup>. b) Micrografia MEV do filme crescido na presença de nitrogênio (1/NCD/ZRC/A/300/20/3/5h/semB) comprovando o modelo de Silva e colaboradores<sup>[269]</sup> para a texturização na direção  $\langle 110 \rangle$ .

#### 5.1.1.2 MEV:

A superfície lisa dos filmes de diamante depositados sobre zircônia usualmente replica a superfície do mesmo, imitando seus contornos de grão e os riscos mecânicos originados pelo pré-tratamento do mesmo<sup>[43, 198]</sup>. As micrografias MEV obtidas para os filmes depositados podem ser observadas na Figura 5.3. O filme crescido na presença de nitrogênio apresenta em seu lado liso, pequenos pontos bastante brilhantes no centro dos grãos de diamante, indicando

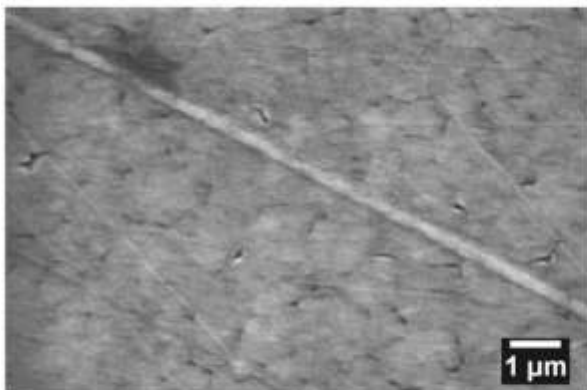


## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

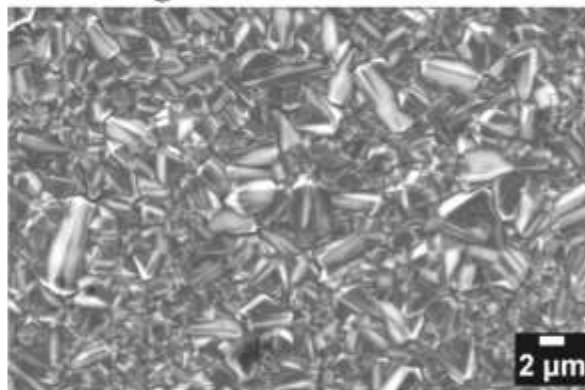
a presença de um elemento mais pesado que o carbono nessa região, diferentemente do que ocorre para filmes crescidos na ausência de nitrogênio. Para elucidar essa questão, medidas de EDS foram realizadas nessas regiões e foi possível detectar a presença de zircônio em grande quantidade nesses pontos, indicando que a superfície lisa do filme está arrancando material do substrato (Figura 5.4). Esse resultado pode estar relacionado a duas causas diferentes, ou em função de reações do ZrC presentes na superfície do substrato com o nitrogênio, uma vez que esse efeito não é detectado nas amostras crescidas na ausência de  $N_2$ , ou em função da alteração morfológica do filme resultante da nanoestruturação do filme, uma vez que grãos menores de diamante acarretam numa maior quantidade de pontos de ancoragem do filme sobre a superfície do substrato, dificultando assim seu processo de desprendimento do substrato. Isso poderá ser elucidado a partir dos resultados dos testes de parâmetros de crescimento realizados no laboratório francês, uma vez que nitrogênio não é empregado no processo de deposição de NCD desse grupo.

**Sem  $N_2$  (MCD)**

**Lado liso**

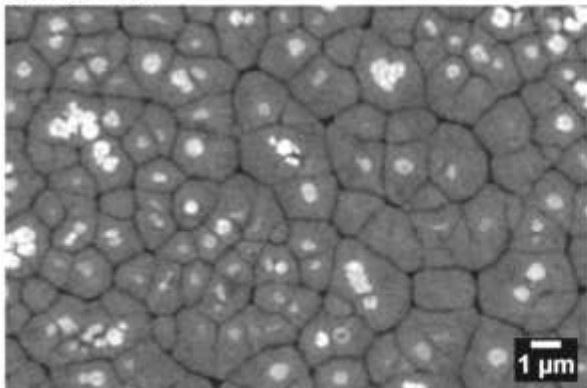


**Lado rugoso**



**Com  $N_2$  (NCD)**

**Lado liso**



**Lado rugoso**

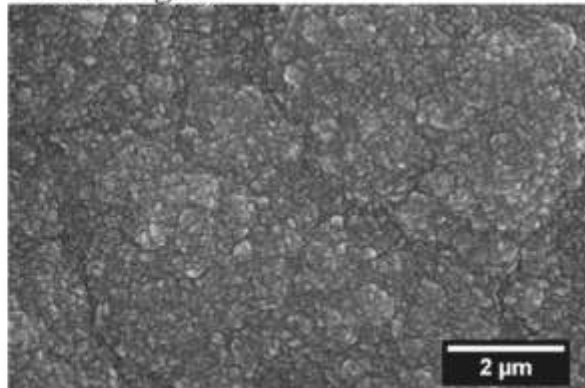


Figura 5.3: Micrografias MEV obtidas para os lados liso e rugoso de 1/MCD/ZRC/A/300/20/0/5h/semB e 1/NCD/ZRC/A/300/20/3/5h/semB.

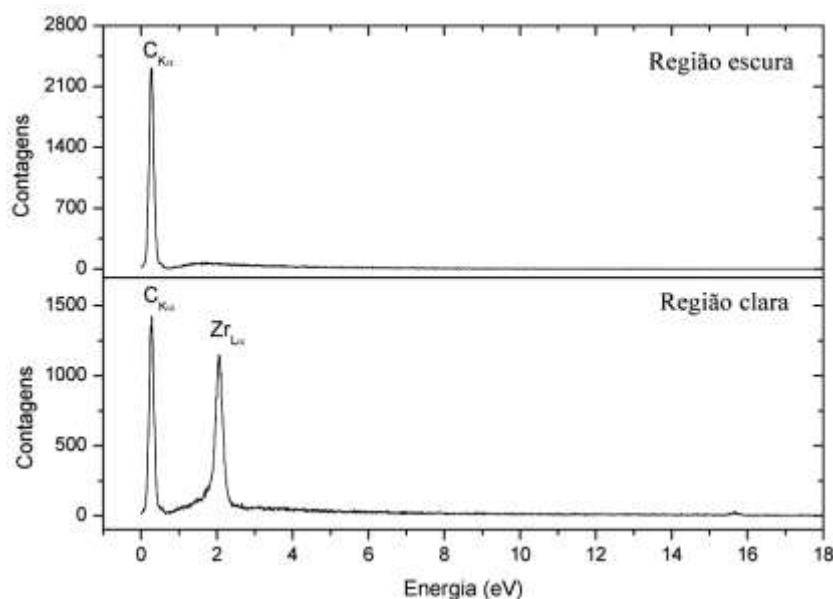


Figura 5.4: Espectro EDS das regiões clara e escura do lado liso do filme 1/NCD/ZRC/A/300/20/3/5h/semB.

As superfícies rugosas dos filmes crescidos na presença e ausência de nitrogênio também são diferentes. A morfologia do tipo *ballas* fica evidenciada pelas micrografias obtidas, confirmando o modelo adotado na explicação da texturização detectada por DRX para esses filmes. A classe *ballas* obtida nesses filmes é a grosseira (*coarse*). A grande influência da incorporação de nitrogênio ao processo de deposição do filme de diamante está relacionada à diminuição do tamanho de grão do filme e ao aumento da formação de defeitos tipo *micro-twinning* e falhas de empilhamento<sup>[51]</sup>. De acordo com Haubner e Lux<sup>[75]</sup> uma pequena formação de lamelas de grafite é possível. Esses resultados sustentam o forte indício de que a inserção do gás N<sub>2</sub> no plasma reativo provoca a nanoestruturação dos filmes de diamante CVD produzidos.

### 5.1.1.3 Espectroscopia Raman:

Os espectros Raman obtidos para os lados liso e rugoso dos filmes crescidos na ausência de nitrogênio, a partir de diferentes energias de excitação, podem ser visualizados nas Figuras 5.5.

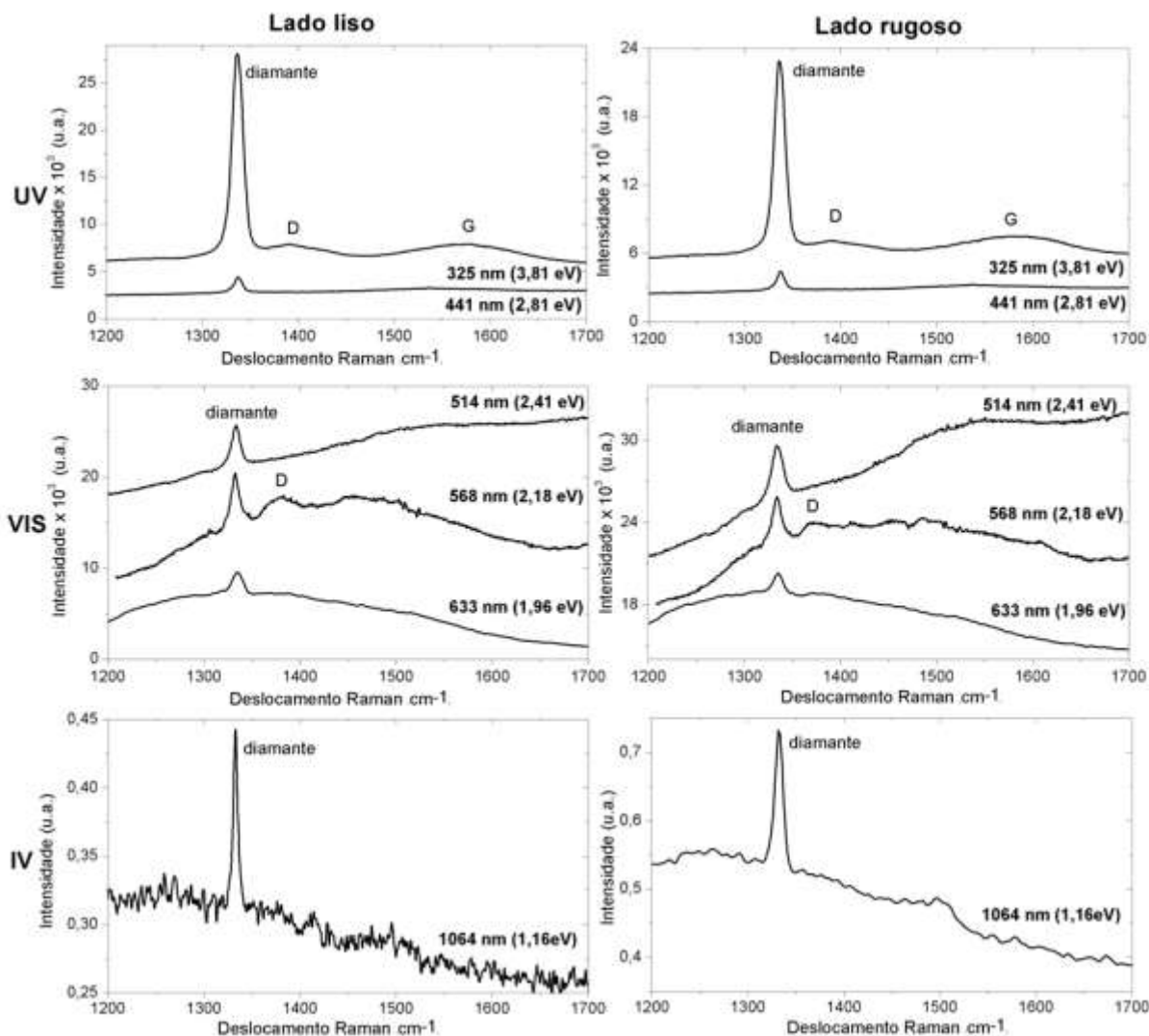


Figura 5.5: Espectros Raman obtidos para os lados liso e rugoso dos filmes crescidos na ausência de nitrogênio - 1/MCD/ZRC/A/300/20/0/5h/semB.

Para a amostra crescida na ausência de nitrogênio, percebe-se o típico comportamento espectroscópico de filmes de diamante CVD microestruturados crescidos sobre substratos de zircônia<sup>[43, 157, 273]</sup>. É possível detectar o pico correspondente ao modo vibracional do diamante nas duas faces do filme para todas as excitações (Tabela 5.2) enquanto a presença das bandas D e G, nas regiões de 1350–1400  $\text{cm}^{-1}$  e 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, é acentuada para excitações no VIS, como previsto na literatura<sup>[215]</sup>. Percebe-se também a banda D deslocada para menores números de onda na região do VIS, como esperado na literatura<sup>[274-276]</sup>. Tais bandas, bem como o pronunciado ruído de fundo detectado nos espectros obtidos na faixa do IV e VIS estão relacionadas à matriz de carbono amorfo, oriundo do próprio processo de deposição, remanescente nas fronteiras de grão do filme e à presença de defeitos cristalinos

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

nesses filmes como inclusões de C-não diamante, falhas de empilhamento e/ou discordâncias, os quais são fortemente excitados em energias mais baixas [8, 204, 209, 211, 215-217, 220, 277-280]. Percebe-se mais pronunciadamente o ruído de fundo no espectro obtido em 1,96 eV em função de filmes de diamante crescidos por CVD apresentarem um centro óptico fotoluminescente em 1,967 eV [261]. A maior intensidade de linha do pico do diamante frente à banda G indica que a concentração de C-sp<sup>3</sup> nesse filme é superior à de C-sp<sup>2</sup>, i.e., indicativo de alto grau de pureza – análise válida somente para espectros medidos no visível. Analisando as larguras dos picos do diamante obtidos, pode-se dizer que o filme é bastante cristalino uma vez que a largura típica da linha Raman para filmes de diamante CVD situa-se entre 5-10 cm<sup>-1</sup> [217]. Além disso, a acentuada semelhança entre os espectros das duas superfícies indica que a cristalinidade do filme é homogênea ao longo de sua espessura (~10 μm).

Tabela 5.2: Dados obtidos a partir dos espectros Raman do filme crescido na ausência de nitrogênio. O valor numérico entre parênteses refere-se ao desvio padrão. L(R) se refere ao lado liso (rugoso) do filme.

Energia do laser (eV)	Posição do pico do diamante (cm <sup>-1</sup> )		FWHM (cm <sup>-1</sup> )	
	L	R	L	R
<b>3,81</b>	1334,1 (0,1)	1333,9 (0,1)	11,4 (0,1)	11,4 (0,1)
<b>2,81</b>	1334,8 (0,1)	1334,9 (0,1)	9 (0,2)	14,2 (0,4)
<b>2,41</b>	1332,7 (0,3)	1333,4 (0,1)	9,3 (0,3)	12,5 (0,3)
<b>2,18</b>	1334,2 (0,1)	1334,5 (0,1)	7,9 (0,2)	9,3 (0,1)
<b>1,96</b>	1333,7 (0,2)	1334,7 (0,1)	10,4 (0,2)	9,3 (0,3)
<b>1,16</b>	1332,7 (0,1)	1332,1 (0,1)	4,4 (0,2)	9,9 (0,2)

Os espectros obtidos para a amostra crescida na presença de nitrogênio podem ser visualizados na Figura 5.6 e são bastante diferentes daqueles obtidos para aquela crescida em sua ausência, apresentando os aspectos típicos de filmes de diamante nanocristalinos [75, 207, 208, 210, 220]. Os modos vibracionais das estruturas presentes nesse filme definem-se nos espectros obtidos em 3,81 eV, como previsto pela literatura [8, 208, 209, 211, 215-217]. É possível detectar a linha do diamante, as bandas D e G e, ainda, a estrutura de trans-poliacetileno (t-PA). Os dois modos vibracionais usualmente observados para t-PA nas estruturas de nanodiamante localizam-se entre 1100 e 1250 cm<sup>-1</sup> e entre 1400 – 1500 cm<sup>-1</sup> [214, 217, 281] e constituem-se de

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

bandas bastante largas que se deslocam para a esquerda à medida que o comprimento de onda do laser empregado na técnica aumenta. Essas bandas têm sido estudadas desde 1988<sup>[220]</sup> e foram relacionadas durante alguns anos ao modo vibracional específico do nanodiamante<sup>[220]</sup>. Porém em 2001, Ferrari e colaboradores<sup>[281]</sup> finalmente elucidaram a origem de tais modos vibracionais, creditando-os à assinatura do polímero trans-poliacetileno, o qual se encontra situado nas fronteiras e/ou superfícies dos grãos de diamante.

Ao diminuir a energia das fontes de excitação, favorece-se a ressonância de estruturas compostas por C-sp<sup>2</sup> e defeitos cristalinos, originando alargamento e sobreposição de linhas, o que dificulta a interpretação dos espectros. Além disso, o deslocamento da banda D para menores números de onda à medida que se diminui a energia do laser, como era esperado<sup>[274-276]</sup>, pôde ser observado. Os espectros obtidos na região do visível, além de acusarem a presença da banda G e de t-PA, indicam uma forte sobreposição do pico do diamante pela banda D, os quais conjuntamente originam uma banda bastante alargada (Tabela 5.3). Esse alargamento pode estar relacionado tanto à redução do tempo de vida do fônon durante as medidas devido ao aumento da densidade de defeitos no filme nanoestruturado (baixa cristalinidade)<sup>[34, 282]</sup>, quanto ao confinamento de fônons oriundo da diminuição do tamanho dos cristais, uma vez que em um cristal infinito, somente fônons próximos ao centro da Zona de Brillouin ( $q \sim 0$ ) contribuem para o espectro Raman devido à conservação de momentum entre fônons e fótons incidentes. Ao se tratar de um cristal finito, fônons podem ser confinados no espaço pelas fronteiras de grão e/ou defeitos cristalinos existentes e isso resulta numa incerteza no momentum do fônon permitindo a contribuição de fônons com  $q \neq 0$  para o espectro Raman<sup>[213, 283]</sup>. Sabe-se da literatura, que ao diminuir a energia da fonte de excitação empregada na análise Raman desses filmes, um alargamento cada vez maior do pico Raman do diamante sobreposto à banda D ocorre<sup>[208, 209, 220, 281]</sup>. Isso pôde ser claramente observado nos espectros obtidos nesse trabalho.

Além disso, percebe-se o destacado ruído de fundo nos espectros medidos, o qual está relacionado a carbono amorfo, abundante em filmes nanoestruturados, bem como a centros ópticos foto e catodoluminescentes em 1,96 eV e 2,54 eV, respectivamente, usualmente observados em filmes de diamante CVD<sup>[261]</sup>.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

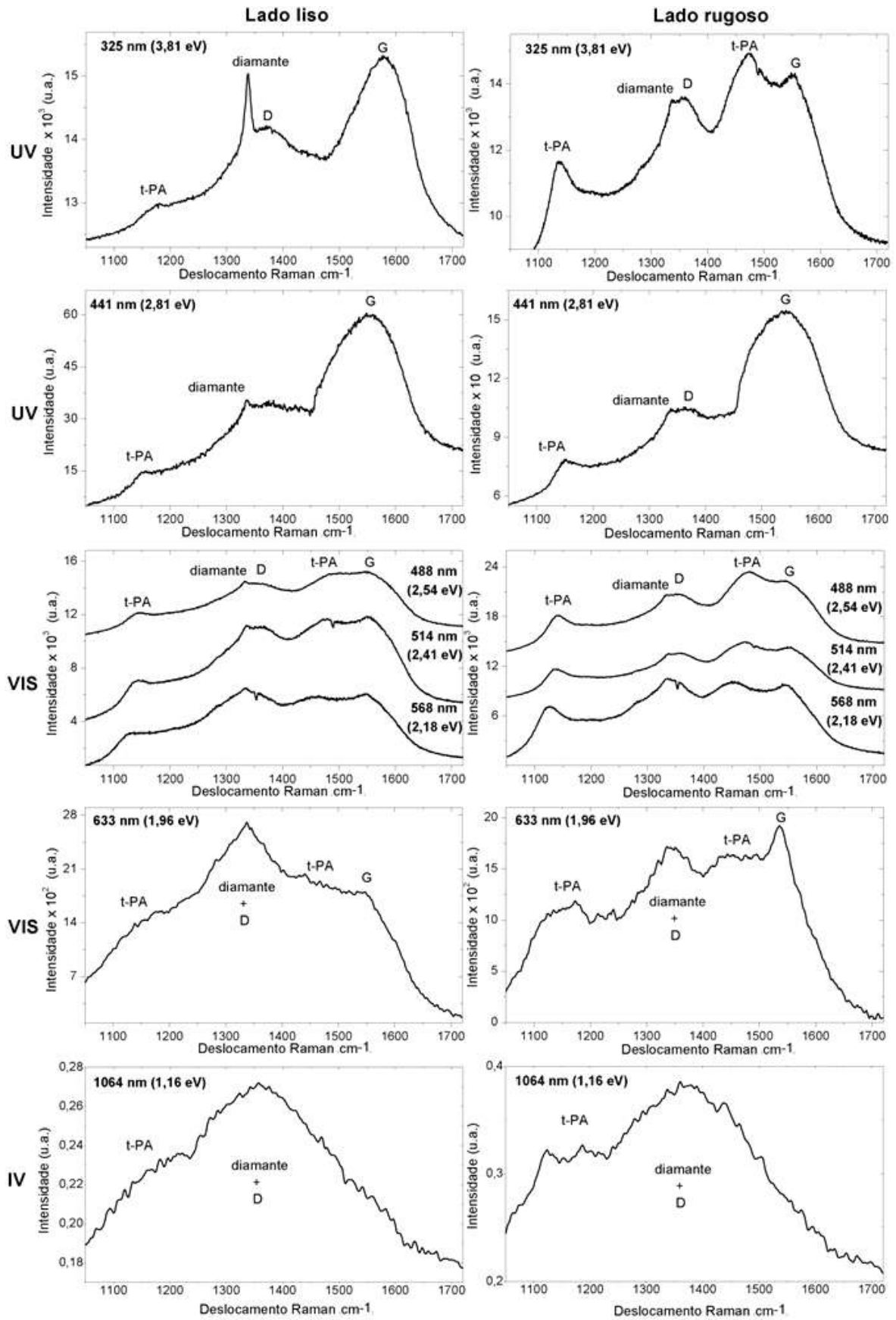


Figura 5.6: Espectros Raman obtidos para os lados liso e rugoso dos filmes crescidos na presença de nitrogênio - 1/NCD/ZRC/A/300/20/3/5h/semB.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.3: Dados obtidos a partir dos espectros Raman do filme crescido na presença de nitrogênio. O valor numérico entre parênteses refere-se ao desvio padrão. L (R) se refere ao lado liso (rugoso) do filme.

Energia do laser (eV)	Posição do pico do diamante (cm <sup>-1</sup> )		FWHM (cm <sup>-1</sup> )		$I_{1332}/I_{1585}$	
	L	R	L	R	L	R
<b>3,81</b>	1337,3 (0,2)	1336,9 (0,2)	10,9 (0,4)	13,2 (0,5)	-	-
<b>2,81</b>	1335,9 (4,8)	1336,3 (8,3)	17,3(5,7)	41,6 (20,8)	-	-
<b>2,54</b>	1331,6 (0,7)	1335, 4 (1,2)	15,3 (4,5)	50,7 (2,6)	0,9	0,9
<b>2,41</b>	1335,9 (0,6)	1338,9 (0,7)	37,1 (2,6)	47,8(1,6)	0,9	0,9
<b>2,18</b>	1333,5 (0,6)	1335,5 (0,6)	25,8(4,0)	39,4 (3,1)	1,1	1,2
<b>1,96</b>	1335,3 (2,1)	1341,9 (1,9)	142,8 (13,4)	124,7 (9,5)	1,9	1,1
<b>1,16</b>	1354,8 (1,5)	1365,9 (1,7)	273,5 (9,9)	280,6 (8,8)	-	-

Sabe-se que a pureza do filme de diamante CVD com relação a contaminações de C-não diamante pode ser avaliada a partir da razão  $I_{1332}/I_{1585}$  de espectros Raman medidos no visível<sup>[215, 217]</sup>. Para o filme crescido as razões calculadas indicam uma maior intensidade da linha do diamante sobre a banda G, sugerindo se tratar de um filme bastante puro, i.e., com  $[C-sp^3] > [C-sp^2]$ . Com relação à cristalinidade do filme, as medidas das larguras à meia altura do pico do diamante, utilizadas para esse propósito, são aquelas extraídas a partir do espectro medido em 325 nm, no qual não ocorre sobreposição da banda do diamante pela banda D. Os valores calculados indicam que o lado liso do filme apresenta uma cristalinidade melhor que a do lado rugoso, o qual apresentou o pico de diamante um pouco mais alargado e menos intenso. Além disso, os espectros obtidos para o lado liso em 325 nm e 633 nm não apresentam picos associados a t-PA tão bem definidos como ocorre no lado rugoso do filme. Esses fatores estão relacionados à morfologia do filme (Figura 5.3). O lado liso do filme replica o substrato composto por grãos micrométricos, apresentando grãos grandes e menor número de fronteiras de grãos que geram, portanto, menor área disponível para o alojamento de C-não diamante e maior área para a organização cristalina da fase diamante. Em contrapartida, o lado rugoso do filme apresenta morfologia *ballas* e é composto por uma infinidade de grãos nanométricos, os quais geram uma grande quantidade de fronteiras de grão que, por conseguinte, abrigarão tais fases de C-não diamante.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se da literatura que a inserção de nitrogênio ao plasma reativo acarreta a nanoestruturação do filme de diamante [34, 130, 132-135]. A partir da adaptação do reator do LAPMA (UFRGS) à inserção de nitrogênio, a nanoestruturação do diamante pôde ser comprovada e, portanto, o processo dominado.

### 5.1.1.4 AFM:

É possível perceber a partir de imagens AFM obtidas para os filmes envolvidos nesse objetivo (Figura 5.7), a brusca alteração na topografia e na rugosidade dos filmes crescidos na ausência e na presença de nitrogênio. Os valores obtidos para a rugosidade dos filmes podem ser visualizados na Tabela 5.4. Comparando os valores obtidos com valores já encontrados na literatura para filmes de nanodiamante (Tabela 4.3), os filmes aqui medidos se situam na faixa de rugosidade obtida por Tang *et al* [216].

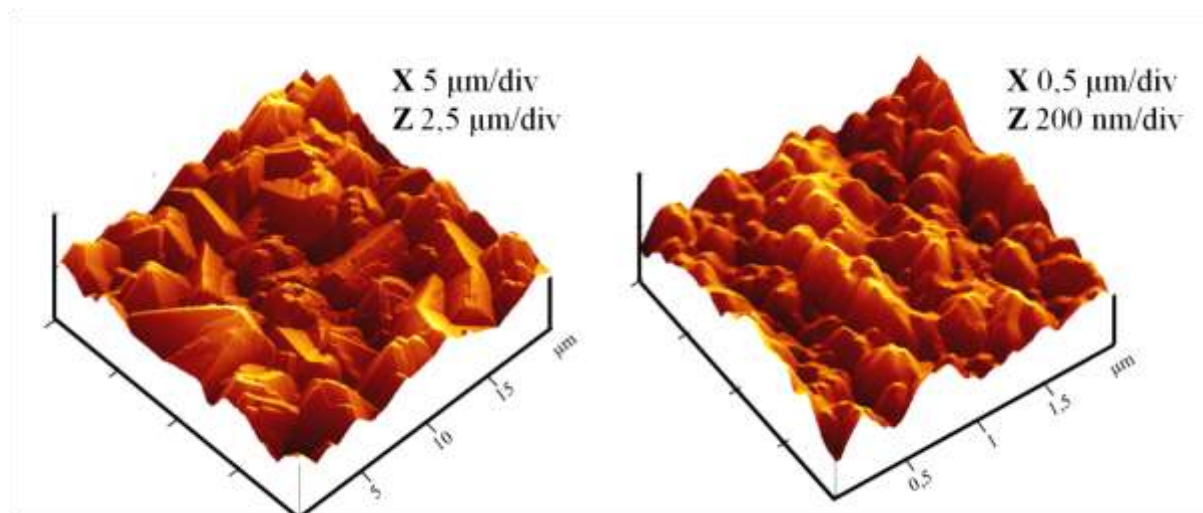


Figura 5.7: Imagens AFM obtidas para 1/MCD/ZRC/A/300/20/0/5h/semB (à esquerda) e 1/NCD/ZRC/A/300/20/3/5h/semB (à direita).

Tabela 5.4: Valores de rugosidade Rz e rms obtidos para os filmes crescidos.

Filmes	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	Rz	rms (nm)
MCD	100	1,23 $\mu\text{m}$	247
MCD (Face do cristal)	0,7	89 nm	24
NCD	16	263 nm	45



**5.1.1.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS):**

Os resultados acusam a presença de carbono na superfície do filme de NCD e uma oxidação parcial da mesma em função da presença de ~ 12,3 % de oxigênio – C1s ~285 eV e O1s ~ 531,6 eV (Figuras 5.8 e 5.9). Apesar do crescimento do filme ser realizado na presença de nitrogênio, os resultados de XPS indicam a ausência do sinal indicativo de sua presença na superfície do filme (N1s ~ 400 eV) - Tabela 5.5. No entanto, isso não exclui a possibilidade de compostos de carbono - nitrogênio terem sido formados (região de 285,7 – 286 eV – Tabela 5.5), possivelmente, na qualidade de defeitos estruturais.

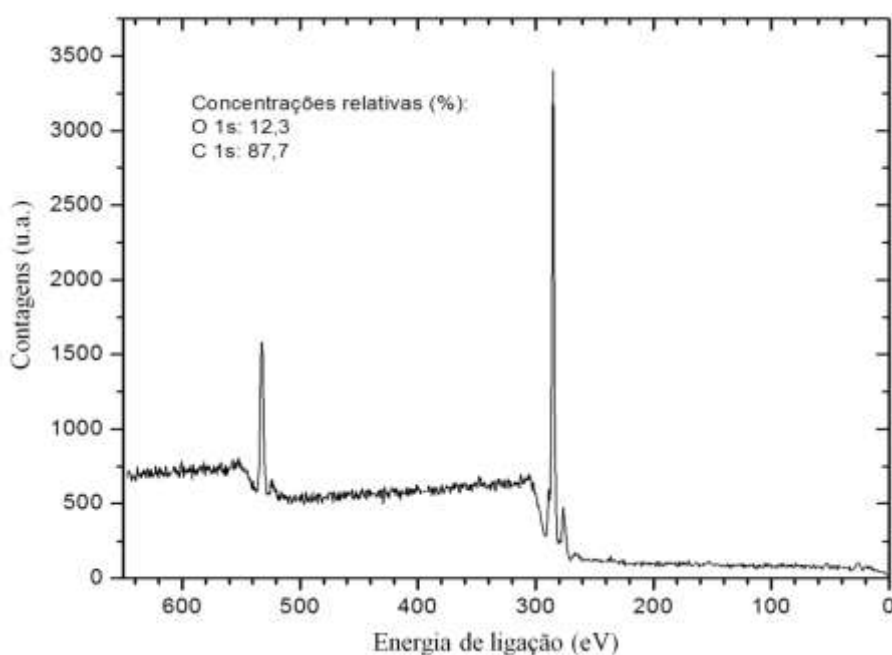


Figura 5.8: Espectro total de XPS obtido para filme de diamante crescido na presença de nitrogênio - 1/NCD/ZRC/A/300/20/3/5h/semB.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

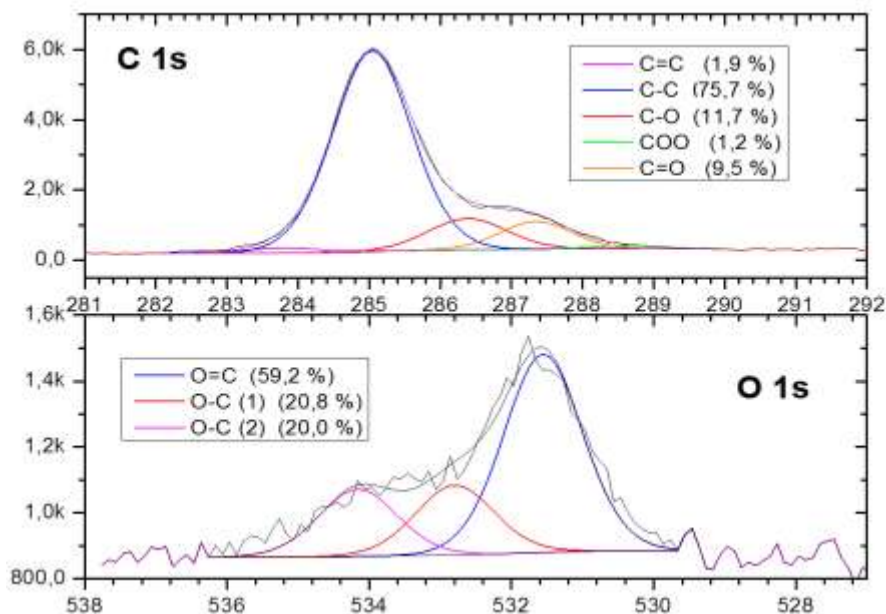


Figura 5.9: Espectros C1s e O1s de XPS do filme de diamante crescido na presença de nitrogênio - 1/NCD/ZRC/A/300/20/3/5h/semB.

Tabela 5.5: Tabela de referência de XPS contendo energias de ligação de C1s, O1s e N1s para diferentes compostos<sup>[284, 285]</sup>.

Ligações	Energia de ligação (eV)
C-C	285
C=C	284,6
C-O	286,2 – 286,7
C=O	287,6 – 287,9
COO	289,3 – 290,5
C-N	285,7 – 286
C=N/ C≡N	286,5 – 286,7
O-C (a)	533,3
O-C (b)	534,8
O=C	532,8 – 532,9
N=C	397,8 – 399
N≡C	398
N=C=C	398,8

**5.1.2 Efeito do nitrogênio no substrato de deposição – Reator UFRGS**

A relação entre a inserção de nitrogênio no plasma e o substrato de deposição foi investigada realizando testes experimentais nos quais substratos ZRO foram expostos por 4 horas a atmosferas gasosas diferentes compostas por: i) hidrogênio ( $ZrO_2 + H_2$ ); ii) hidrogênio e nitrogênio ( $ZrO_2 + H_2/N_2$ ); iii) hidrogênio, metano e nitrogênio ( $ZrO_2 + H_2/CH_4/N_2$ ).

**5.1.2.1 Difração de raios X:**

Pelos difratogramas obtidos (Figura 5.10) foi possível identificar para o substrato exposto a plasma de hidrogênio somente a fase de  $ZrO_2$ . Para fins de comparação, o difratograma de um substrato usual ZRC, i.e., exposto a um plasma composto por hidrogênio e metano, foi acrescentado à Figura 5.10 e pode-se perceber a presença de picos relacionados à fase  $ZrC$ , ainda que sejam pouco intensos, evidenciando a ação do carbono junto à zircônia. Para amostras tratadas em plasmas de hidrogênio e nitrogênio, adicionalmente à fase da zircônia se detectam picos intensos referentes à formação de  $ZrN$ . O difratograma do substrato exposto ao plasma combinado de hidrogênio, metano, nitrogênio permite a identificação das fases relacionadas à zircônia e ao  $ZrC$ , enquanto os picos referentes a  $ZrN$  diminuem em intensidade, sendo possível até mesmo detectar o desaparecimento de alguns deles.

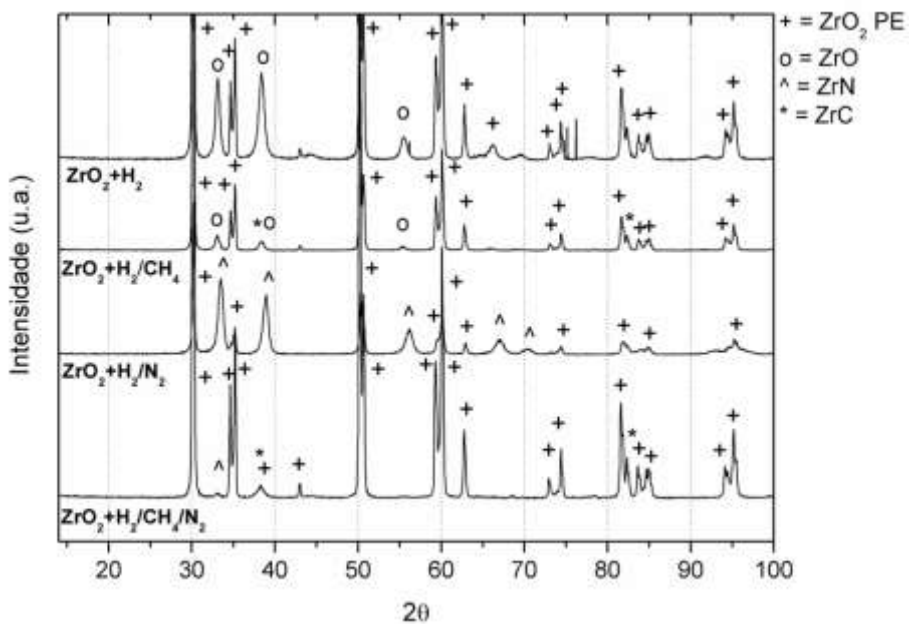


Figura 5.10: Difratogramas dos substratos ZRO expostos a diferentes plasmas.

**5.1.2.2 MEV e EDS:**

Micrografias MEV das superfícies dos substratos que se mantiveram em contato com o plasma reativo nas três condições relacionadas acima não acusam qualquer alteração na sua morfologia (Figura 5.11). Análises de EDS foram realizadas nessas superfícies e foi possível observar que a inserção de nitrogênio no plasma influencia não só o crescimento do diamante CVD, promovendo sua nanoestruturação, bem como o substrato de deposição (Figura 5.12 e Tabela 5.6). Sabe-se que a inserção de carbono no plasma promove a carbonetação da zircônia<sup>[198]</sup>. A partir dos difratogramas obtidos e pelas análises de EDS, observou-se que ao inserir nitrogênio no plasma, promove-se a nitretação do substrato de zircônia. Portanto, ao utilizar nitrogênio e metano no plasma reativo, é possível que ocorra concomitantemente à nucleação de diamante, uma competição entre a carbonetação e a nitretação do substrato. A concentração das fases de ZrC e ZrN no substrato de deposição dependerá do tempo de exposição ao plasma.

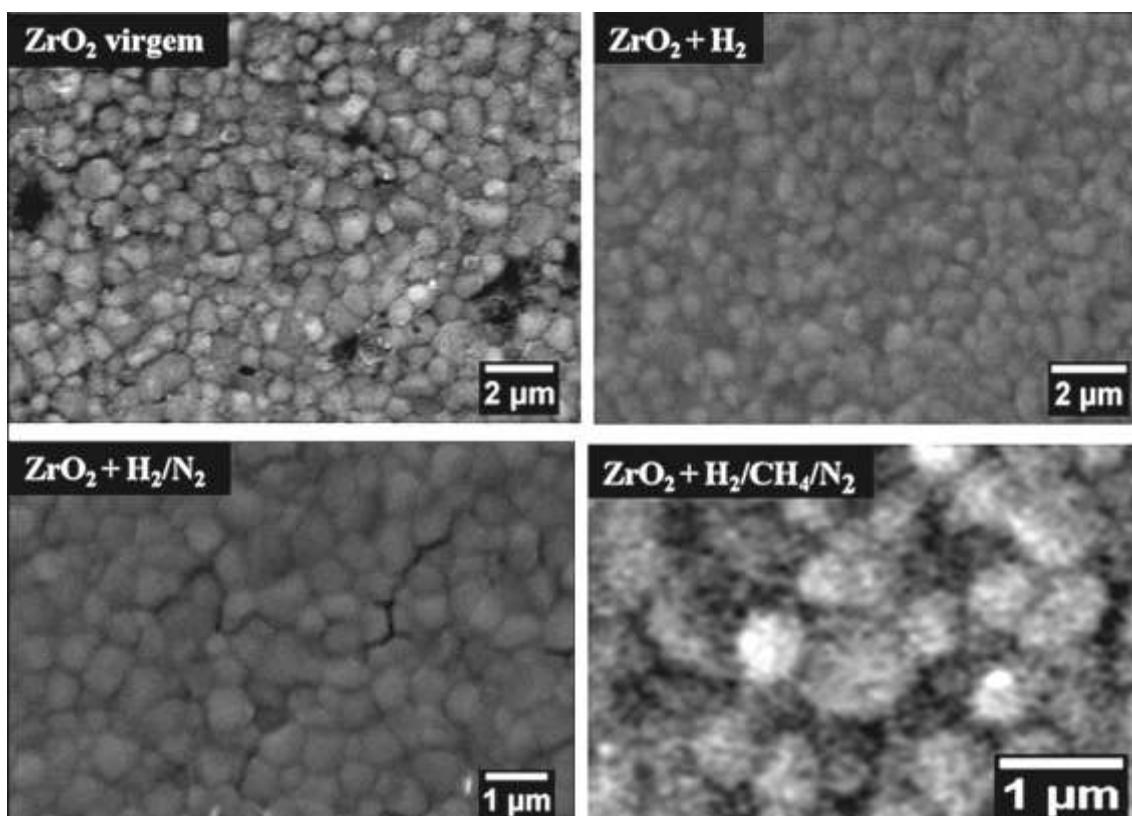


Figura 5.11: Micrografias MEV dos substratos ZRO expostos a diferentes plasmas.

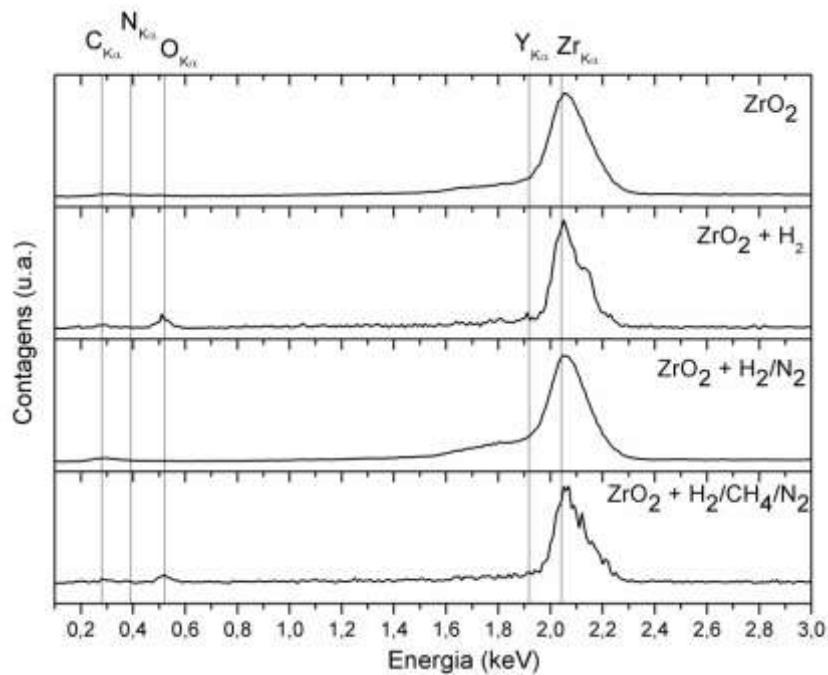


Figura 5.12: Espectros de EDS dos substratos ZRO expostos a diferentes plasmas.

Tabela 5.6: Concentração em peso (wt%) dos elementos detectados por EDS nos substratos ZRO.

Amostras	Zr wt%	Y wt%	O wt%	N wt %	C wt%	Au wt%
ZrO <sub>2</sub>	72	6	0,6	0	0	21
ZrO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	80	7	0,6	0	0	12
ZrO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	60	5	1,8	23	0	10
ZrO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> *	65	4	1,5	14	15	0

\* Esse substrato não sofreu metalização com ouro antes da análise.

## 5.2 OBJETIVO 2 – INVESTIGAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Foram testadas condições em dois reatores diferentes. No reator situado na UFRGS, a influência na estrutura do NCD crescido foi avaliada em função de testes de concentração de metano e nitrogênio relativa ao fluxo, no plasma reativo. Para o reator situado no SC2G, primeiramente, verificou-se a eficiência do substrato de zircônia no regime de crescimento de nanodiamantes utilizado por esse grupo de pesquisa e, posteriormente, a concentração de metano relativa ao fluxo empregada no plasma.

### 5.2.1 Concentração de metano no plasma – Reator UFRGS

Para investigar o efeito da concentração de metano relativa ao fluxo no plasma, as condições usuais de deposição foram mantidas: tipo de substrato (ZRC), fluxo de hidrogênio (300 sccm) e de nitrogênio (3 sccm). No entanto, ao alterar a concentração de metano no plasma, os outros gases envolvidos no processo de deposição do NCD sofrem alteração em sua concentração no plasma reativo (Tabela 5.7).

Tabela 5.7: Concentração dos gases envolvidos no processo de deposição.

Metano (CH <sub>4</sub> )		Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Nitrogênio (N <sub>2</sub> )
Fluxo (sccm)	Concentração (%)	Concentração (%)	Concentração (%)
5	1,62	97,4	0,97
10	3,19	95,8	0,96
20	6,19	92,8	0,93

#### 5.2.1.1 MEV:

Os filmes crescidos a partir de diferentes concentrações de metano foram depositados durante 80 minutos e apresentaram espessuras ligeiramente diferentes, bem como diferentes taxas de crescimento (Tabela 5.8).

Tabela 5.8: Valores de espessura e taxa de crescimento obtidos para os filmes crescidos a partir de diferentes concentrações de metano.

[CH <sub>4</sub> ] %	Espessura (µm)	Taxa de crescimento (µm/h)
1,62	2	1,5
3,19	2	1,7
6,19	3	2,5

As superfícies lisas dos filmes produzidos apresentaram o mesmo comportamento morfológico, sendo aqui mostrada somente a micrografia relativa à amostra crescida na presença de 6,19% de CH<sub>4</sub> (Figura 5.13). Foi possível observar a usual réplica do substrato de zircônia com seus contornos de grão e riscos de polimento<sup>[43, 198]</sup>. A presença de pequenos grãos claros no centro dos grãos de diamante também foi observada e os mesmos são

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

atribuídos a Zr oriundo do substrato de deposição, em função dos resultados de EDS apresentados anteriormente.

A morfologia obtida para as superfícies rugosas é do tipo *ballas* e para menores ampliações é possível perceber que o filme é formado por um arranjo de alvéolos redondos de 1-2  $\mu\text{m}$  de diâmetro (Figura 5.13 b). Esses alvéolos são formados pelos nanocristais de diamante que poderão apresentar as diferentes classes de morfologia *ballas* conhecidas. Como já explicado anteriormente, esse tipo de morfologia é caracterizada por uma matriz homogeneizada por *twinnings*<sup>[75]</sup>, sendo possível seu reflexo nos espectros Raman medidos. O lado rugoso do NCD crescido a partir de 6,19% de  $\text{CH}_4$  apresentou morfologia *ballas* classe grosseira com grãos apresentando tamanhos entre 10 – 200 nm. É possível visualizar, para todos os filmes envolvidos, que além das fronteiras de grão entre os nanocristais, existem também as fronteiras entre os alvéolos nas amostras nanoestruturadas, beneficiando ainda mais a formação de defeitos cristalinos nesses locais, o que fica evidenciado pelo aparecimento das bandas de t-PA e banda D, além de contribuir para o efeito de luminescência nos espectros Raman. A amostra crescida a partir de 3,19% de  $\text{CH}_4$  também apresentou a morfologia *ballas* grosseira, porém é possível detectar a presença de cristais facetados na mesma. Os cristais apresentam tamanhos de 10 – 200 nm como na amostra crescida em 20 sccm de  $\text{CH}_4$ . Já a amostra crescida na presença de 1,62% de  $\text{CH}_4$  apresentou a morfologia tipo *ballas*, classe facetada misturada com lamelas de grafite<sup>[75]</sup>, o que poderia ser previsto uma vez que o espectro Raman desse filme apresentou a banda G bastante intensificada. Cristais de tamanho reduzido, em torno de 10 nm podem ser visualizados, mas existem grandes aglomerados de cristais formados (~400 nm).

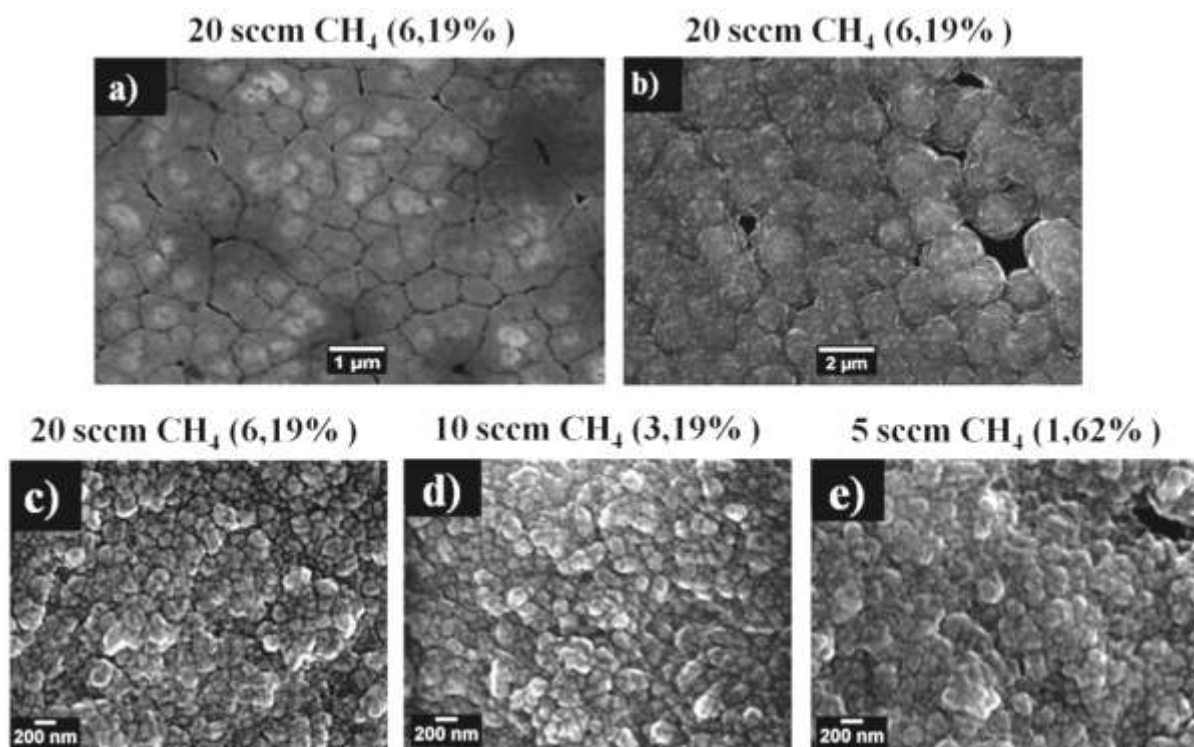


Figura 5.13: Micrografias MEV obtidas para: a) e b) superfícies lisa e rugosa de NCD (2/NCD/ZRC/A/300/20/3/80min/semB), respectivamente; c), d) e e) superfícies rugosas amplificadas de 2/NCD/ZRC/A/300/20/3/80min/semB, 2/NCD/ZRC/A/300/10/3/80min/semB e 2/NCD/ZRC/A/300/5/3/80min/semB, respectivamente.

### 5.2.1.2 AFM:

A Figura 5.14 mostra as imagens AFM obtidas para os filmes crescidos nesse teste. A morfologia é do tipo *ballas* como já havia sido detectado por MEV, sendo os filmes depositados na presença de 3,19% e 6,19% de CH<sub>4</sub>, aqueles que apresentam a morfologia *ballas* classe facetada. Para estabelecer um comparativo entre os valores de rugosidade obtidos para esses filmes, foram utilizadas imagens de área de 1 μm<sup>2</sup> (Tabela 5.9).



## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.9: Valores de rugosidade  $R_z$  e rms obtidos para os filmes crescidos a partir de diferentes concentrações de metano.

[CH <sub>4</sub> ] %	$R_z$ (nm)	rms (nm)
1,62	102	23
3,19	126	21
6,19	169	41

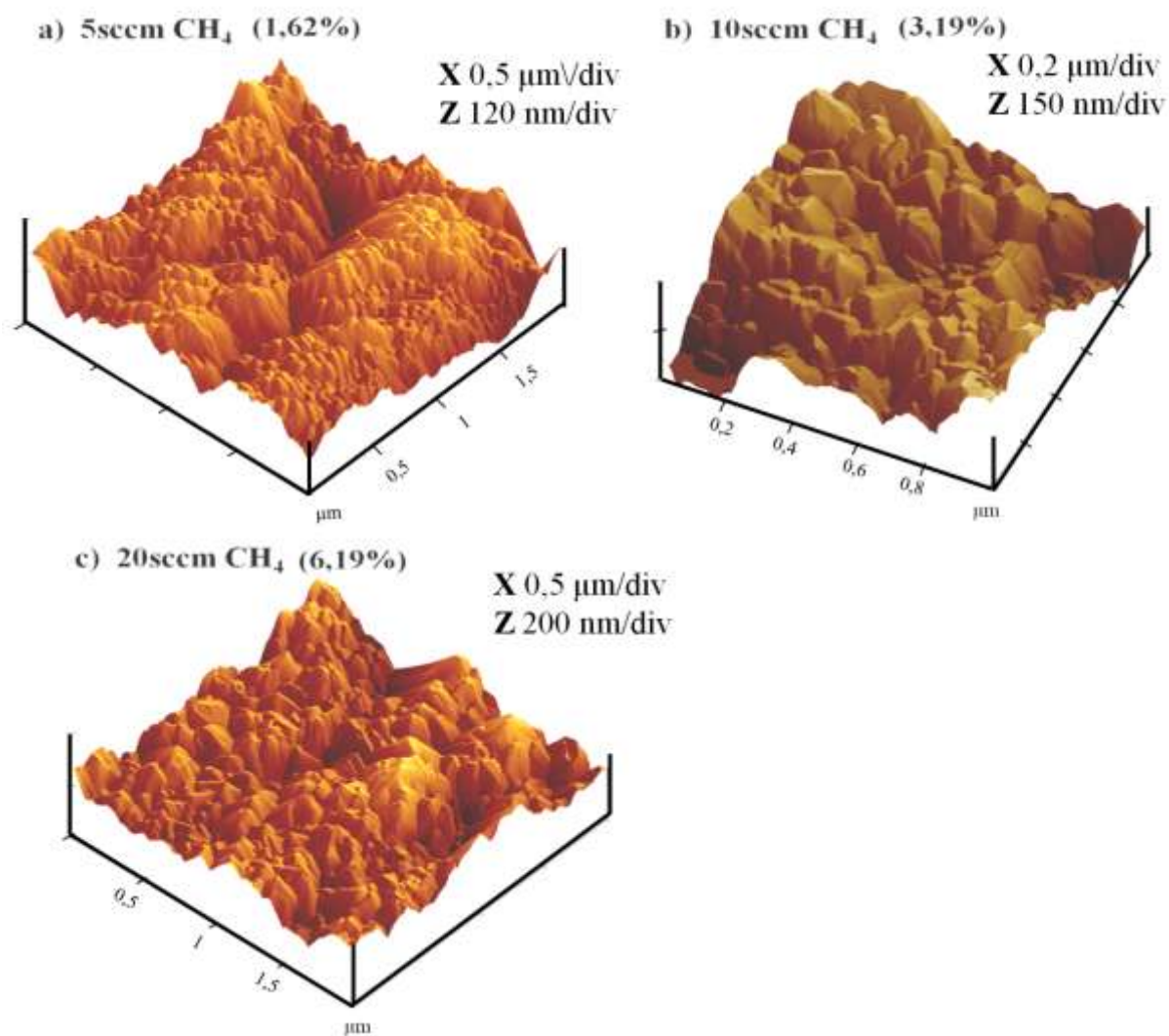


Figura 5.14: Imagens AFM dos filmes crescidos numa atmosfera contendo: a) 2/NCD/ZRC/A/300/5/3/80min/semB, b) 2/NCD/ZRC/A/300/10/3/80min/semB e c) NCD/ZRC/A/300/20/3/80min/semB.

A distribuição média de profundidade ( $R_z$ ) dos filmes aumenta com o aumento da concentração de metano no plasma para os filmes analisados, enquanto a rugosidade média quadrática (rms) do filme crescido na maior concentração carbonácea é, aproximadamente,

duas vezes maior que aquela apresentada pelos filmes crescidos em menores concentrações de carbono, indicando assim que o aumento na concentração de metano no plasma favorece o crescimento vertical dos cristais de nanodiamante.

### 5.2.2 Concentração de nitrogênio no plasma – Reator UFRGS

Para avaliar o efeito da concentração de nitrogênio relativa ao fluxo no plasma, as condições usuais de deposição foram mantidas: tipo de substrato (ZRC), fluxo de metano (20 sccm) e de hidrogênio (300 sccm). Os filmes foram crescidos por 4 horas e apresentaram espessura de ~10  $\mu\text{m}$ . No entanto, ao alterar a concentração de nitrogênio no plasma, os outros gases envolvidos no processo de deposição sofrem alteração em sua concentração no plasma reativo (Tabela 5.10).

Tabela 5.10: Concentração dos gases envolvidos no processo de deposição.

Nitrogênio (N <sub>2</sub> )		Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	Metano (CH <sub>4</sub> )
Fluxo (sccm)	Concentração (%)	Concentração (%)	Concentração (%)
1,5	0,47	93,3	6,22
3	0,93	92,8	6,19

#### 5.2.2.1 Difração de raios X:

Foram crescidos filmes em duas concentrações diferentes de nitrogênio, 0,47% (1,5 sccm) e 0,93% (3 sccm). Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 5.15. A diminuição na concentração de nitrogênio no plasma afeta diretamente a intensidade do pico relativo à família de planos cristalinos (111) do diamante. Esse fato é esperado uma vez que a diminuição de nitrogênio acarreta no aumento da concentração de hidrogênio e metano no plasma, sugerindo a aproximação ao regime de crescimento do MCD, o qual é crescido na ausência de nitrogênio e possui orientação preferencial para a família de planos cristalinos (111). Os parâmetros de rede calculados a partir dos ângulos de difração obtidos para os filmes depositados nesse trabalho não sofreram alteração significativa, considerando precisão na terceira casa decimal. Observou-se, entretanto, um estreitamento do pico referente à família (111) dos filmes crescidos na menor concentração de nitrogênio (Tabela 5.11). A

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

texturização típica da família de planos cristalinos (220) só pôde ser observada para o filme crescido na presença de 3 sccm de nitrogênio.

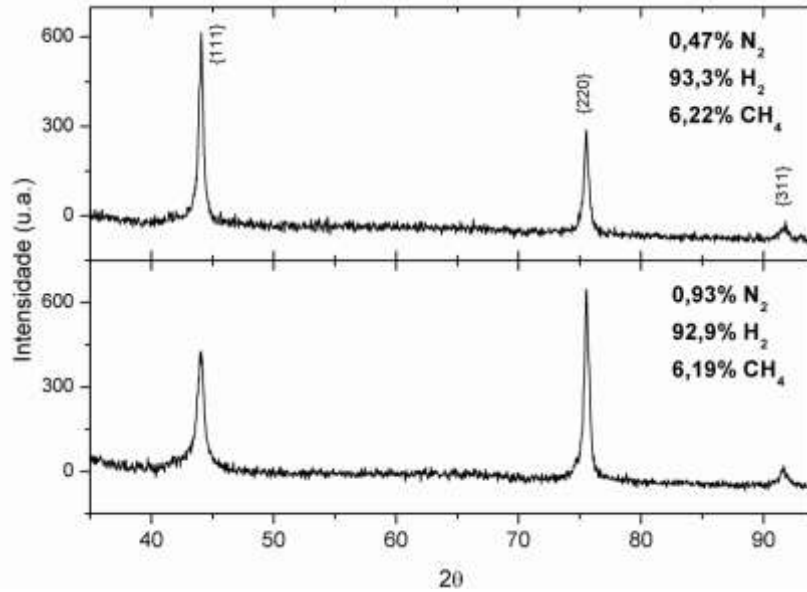


Figura 5.15: Difratogramas obtidos para 2/NCD/ZRC/B/300/20/1,5/4h/semB e 2/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/semB.

Tabela 5.11: Parâmetros calculados a partir dos difratogramas obtidos para os filmes crescidos na presença de diferentes  $[N_2]$ . O valor numérico entre parênteses refere-se ao desvio padrão.

Filmes	Planos	$2\theta$	Parâmetro de rede ( $a_0$ ) - Å	FWHM	I(220)/I(111)
0,47% $N_2$	(111)	44,052 (0,004)	3,556 (0,004)	0,42 (0,01)	0,5
	(220)	75,525 (0,006)	3,557 (0,006)	0,44 (0,01)	
	(311)	91,71 (0,03)	3,56 (0,03)	0,98 (0,18)	
0,93% $N_2$	(111)	44,017 (0,007)	3,559 (0,007)	0,65 (0,02)	1,5
	(220)	75,551 (0,004)	3,556 (0,004)	0,45 (0,01)	
	(311)	91,63 (0,02)	3,56 (0,02)	0,88 (0,12)	

### 5.2.2.2 Espectroscopia Raman:

Os espectros Raman utilizando comprimento de onda de 633 nm (1,96 eV), obtidos para as superfícies lisas e rugosas dos filmes crescidos a partir de diferentes concentrações

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

nitrogênio no plasma são mostrados na Figura 5.16. Qualitativamente, não foi possível identificar qualquer alteração significativa relacionada à concentração de  $N_2$ . Ambos os espectros correspondem a NCD.

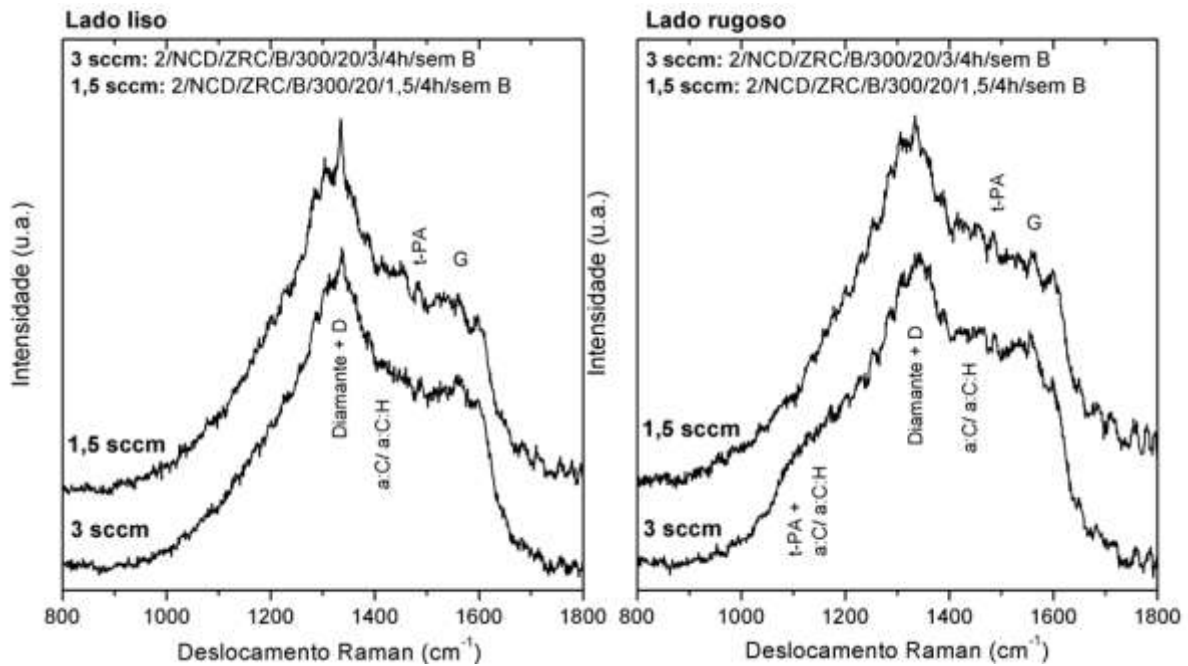


Figura 5.16: Espectros Raman (633nm) obtidos para 2/NCD/ZRC/B/300/20/1,5/4h/semB e 2/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/semB

### 5.2.2.3 MEV:

As micrografias MEV obtidas são mostradas na Figura 5.17. É possível detectar alterações no comportamento dos filmes. As superfícies lisas apresentam a usual réplica do substrato de zircônia, porém a presença de pequenos grãos claros associados a Zr oriundo do substrato de deposição não foram observados no filme depositado na presença de menor concentração de  $N_2$ . As superfícies rugosas dos dois filmes apontaram alterações nas classes *ballas*. É possível detectar a morfologia do tipo *ballas* mais facetada para o filme crescido na presença de 3 sccm de  $N_2$  enquanto para o filme crescido na presença de 1,5 sccm de  $N_2$ , ocorre a morfologia *ballas* grosseira.

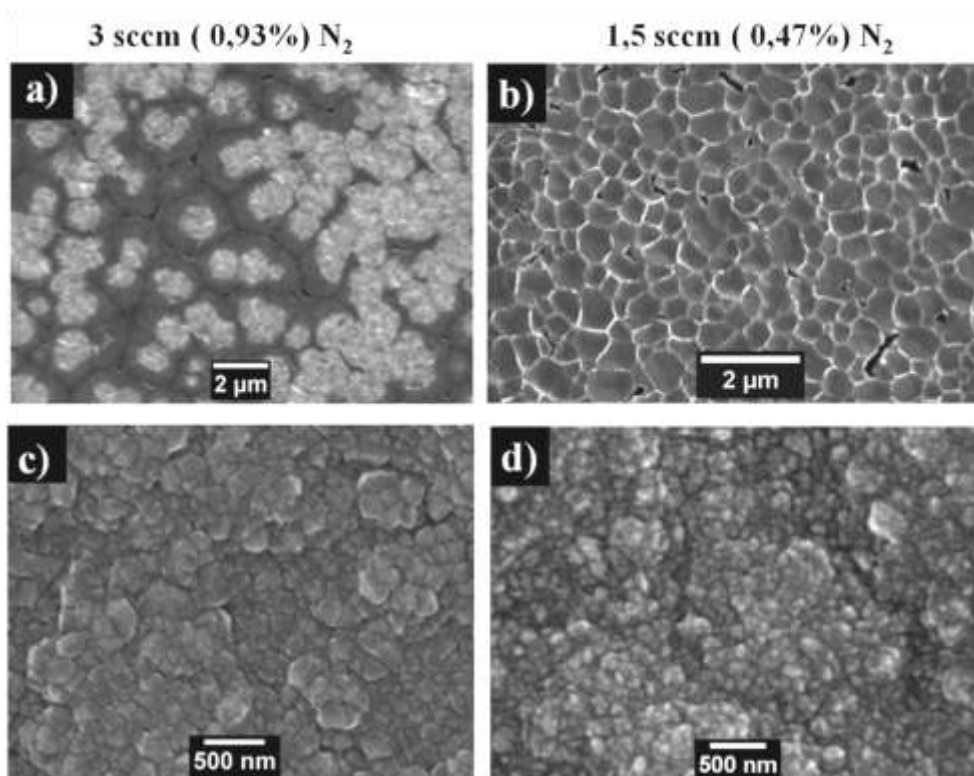


Figura 5.17: Micrografias MEV obtidas para: a) e c) lado liso e rugoso do filme 2/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/semB, respectivamente; b) e d) lado liso e rugoso do filme 2/NCD/ZRC/B/300/20/1,5/4h/semB, respectivamente.

### 5.2.3 Concentração de metano no plasma – Reator SC2G

Como o laboratório francês utiliza, usualmente, substratos de silício que possuem alta condutividade térmica e um reator de potência máxima de 1,5 kW, é necessário que se aqueça o substrato de deposição de forma a obter a temperatura favorável ao crescimento do diamante CVD. Ao utilizar substratos cerâmicos como a zircônia, a qual possui baixa condutividade térmica, o aquecimento da mesa de deposição prejudica a ocorrência do gradiente térmico na mesma, o qual é determinante para a nucleação dos grãos de diamante nesse tipo de substrato e para o mecanismos de desprendimento do filme após o crescimento<sup>[198, 273]</sup>. Na ausência desse gradiente, os filmes explodiram durante o resfriamento do sistema. Isso aconteceu devido à dificuldade de mobilidade do oxigênio dentro do substrato de zircônia em função da ausência do gradiente térmico no mesmo, não possibilitando seu ataque seletivo à interface substrato/filme e, portanto, não permitindo sua atuação satisfatória junto ao enfraquecimento dos pontos de ancoragem do filme. Isso aliado à

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o filme, resultou num acúmulo de tensão pelo filme cuja liberação implica na explosão do mesmo durante a etapa de resfriamento do sistema. Portanto, o crescimento dos filmes de NCD autossustentados nessas condições não foi bem sucedido, confirmando o modelo proposto há anos atrás por Lucchese e colaboradores<sup>[198, 273]</sup>. Mesmo que não seja realizado o aquecimento da mesa, não se contorna esse problema, uma vez que 1,5 kW de potência aplicada ao reator não são suficientes para elevar a temperatura do substrato para promover o crescimento do filme. Sendo assim, apenas alguns fragmentos de filmes foram possíveis de serem recuperados após os testes da concentração de metano relativa ao fluxo no regime de crescimento adotado por esse grupo e, o efeito pôde ser avaliado somente por MEV (Figura 5.18). Em função dos problemas encontrados na deposição de filmes combinando o substrato cerâmico ao reator do grupo francês, a tentativa de dopagem do nanodiamante através da utilização de boro na forma gasosa não foi possível ser realizada.

O filme crescido na presença da menor concentração de metano (0,5%) é de natureza microcristalina e orientado preferencialmente na direção  $\langle 111 \rangle$ . A espessura desse filme é de  $\sim 10 \mu\text{m}$  indicando uma taxa de crescimento de  $\sim 2 \mu\text{m/h}$ . Ao aumentar a concentração de metano, 2%, já se alcança o regime da nanoestruturação e os alvéolos são constituídos de grãos nanométricos facetados. A taxa de crescimento diminui bastante ( $\sim 0,8 \mu\text{m/h}$ ) e a espessura atinge apenas  $1 \mu\text{m}$  para o mesmo tempo de deposição. No lado liso do filme, foi possível detectar a presença de pontos brancos como aqueles detectados nos filmes crescidos no reator brasileiro e creditados à presença de zircônio no filme. Elevando a concentração de metano a 3%, o que se observa é a formação de um filme de nanodiamante com morfologia *ballas* com lamelas de grafite, indicando excesso de carbono no plasma, além da presença de nanotubos e/ou nanofios. A taxa de nucleação se manteve a mesma daquela obtida na condição de 2% de  $\text{CH}_4$ , atingindo-se uma espessura de  $4,5 \mu\text{m}$ . A taxa de crescimento atingida para os filmes crescidos no reator SC2G é maior que a taxa alcançada no reator UFRGS somente na condição de menor concentração de metano. Quando a mesma é elevada, a taxa de crescimento dos filmes do SC2G sofre grande redução quando comparadas às taxas dos filmes crescidos no reator UFRGS (Tabela 5.8).

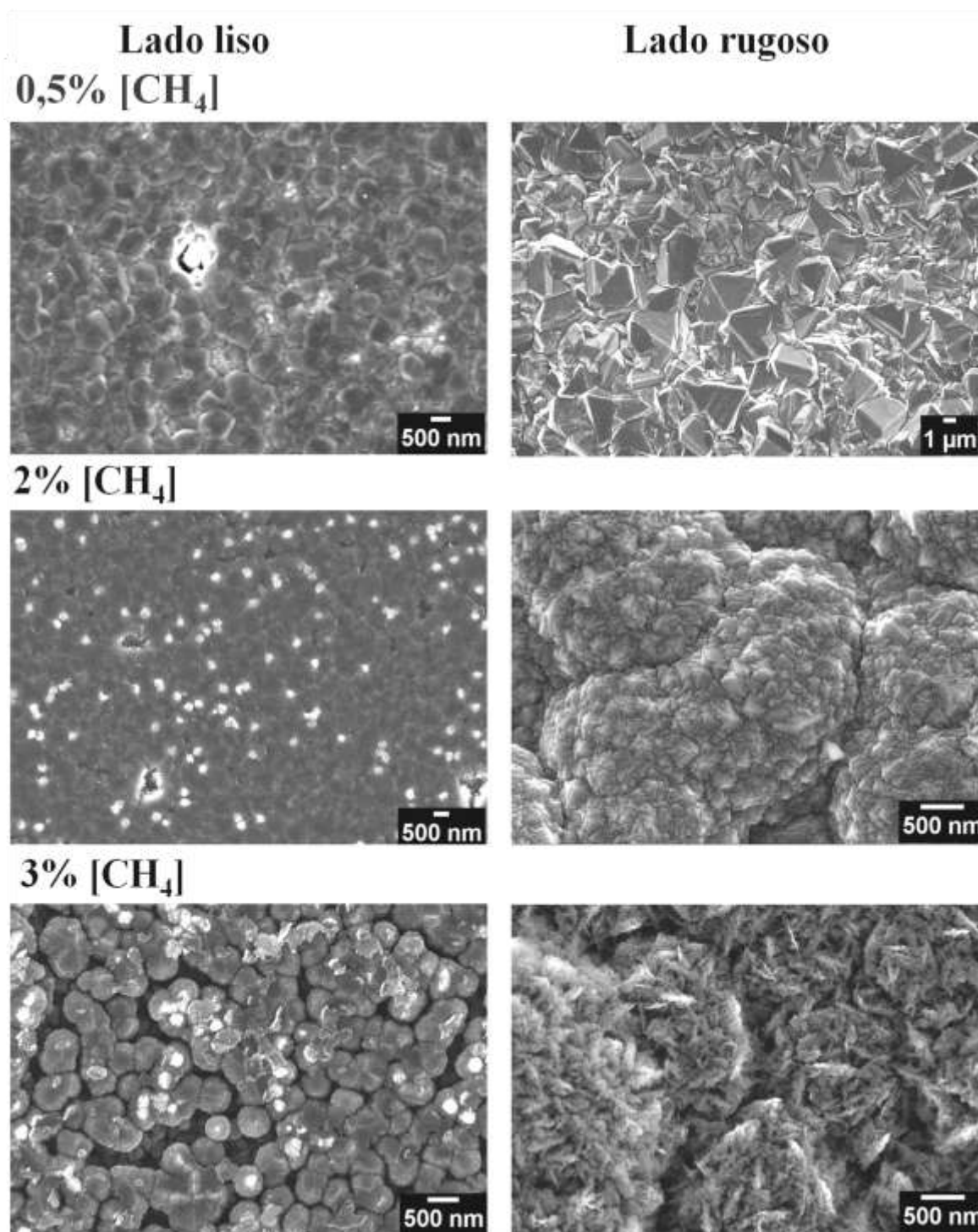


Figura 5.18: Micrografias MEV dos lados liso e rugoso dos filmes 2/MCD/ZRC/bias/298/1,5/0/22h/semB, 2/NCD/ZRC/bias/294/6/0/3h/semB e 2/NCD/ZRC/bias/291/9/0/4h/semB, crescidos utilizando o reator SC2G.

O lado liso do filme também apresentou Zr oriundo do substrato de deposição. A partir desses resultados pode-se afirmar que o arrancamento de zircônio do substrato de deposição tem relação direta com a nanoestruturação do filme, uma vez que esse elemento não é

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

detectado no lado liso de filmes microestruturados crescidos nas mesmas condições de deposição. Esse efeito pôde ser percebido tanto nos filmes nanoestruturados crescidos na presença de nitrogênio (LAPMA) quanto naqueles crescidos em sua ausência (SC2G), indicando que a nitretação do substrato de zircônia não é a responsável pelo mesmo e, possivelmente ele aconteça em função das diferenças na ancoragem dos dois tipos de filmes de diamante sobre o substrato. Enquanto no filme MCD os pontos de ancoragem estão distribuídos por grãos grandes, da ordem do tamanho dos grãos do substrato, no NCD ocorre uma drástica diminuição de tamanho de grão, e o ponto de ancoragem torna-se o próprio grão. Em função do aumento na quantidade de grãos e, por consequência, de pontos de ancoragem do filme, o seu desprendimento fica prejudicado.

Apesar disso, o filme continua soltando do substrato, provavelmente devido à grande diferença de coeficiente de expansão térmica entre o substrato ZRO ( $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ou ZRC ( $4,44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) e o diamante CVD ( $1,38 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )<sup>[200]</sup>.

### 5.3 OBJETIVO 3 – DOPAGEM DE NCD COM BORO AMORFO

Para as tentativas de dopagem foram testadas diferentes maneiras de alocação da fonte de dopante sólido no próprio substrato de deposição. As rotas por abrasão a seco, ultrasonicação do substrato com pó de boro amorfo e *sputtering* apresentaram baixa eficiência como dito anteriormente e, portanto, esses resultados não serão aqui mostrados.

As características de filmes microcristalinos dopados com boro são bem conhecidas. Portanto, os testes de rotas eficientes para alta dopagem de NCD com boro, aqui desenvolvidos, foram paralelamente empregados em MCD, de forma a garantir um grupo de controle para as rotas testadas. Em função disso, resultados relacionados a filmes microcristalinos também poderão ser mostrados.

Primeiramente, estabeleceu-se como meta a determinação de uma massa ideal de pó de boro amorfo a ser empregada nos testes de alta dopagem de NCD. Esse teste foi motivado por resultados de trabalhos anteriores<sup>[43]</sup> e realizado a partir da compactação de 0,01 g de pó de boro amorfo sobre substrato ZRC sem ser submetido a qualquer tipo de pré-tratamento e, posteriormente, submetido às condições de deposição ideais para o crescimento de MCD. O filme crescido apresentou aspectos distintos dos usuais para filmes de diamante CVD, sendo sua superfície rugosa composta por: (i) regiões escuras e lisas e (ii) regiões brilhantes repletas de cristais (Figura 5.19). Em função dessa diversidade encontrada ao longo da extensão da



## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

amostra, não foi possível reduzir as diferentes áreas a pó e realizar sua investigação por difratometria de raios X. Na Figura 5.19, além das micrografias obtidas, os espectros Raman obtidos (633 nm) para essas regiões também podem ser visualizados. Foi possível relacionar as regiões escuras e lisas do “filme” a estruturas gráficas defeituosas em função da presença das bandas D e G, sendo as regiões de cristais relacionadas à estrutura do diamante (Tabela 5.12). É possível que a formação de grafite no filme seja oriunda da grande quantidade de pó de boro amorfo pressionada sobre o substrato, a qual provocou o aquecimento excessivo do mesmo propiciando o crescimento dessa fase frente a de diamante. O pico do diamante apresentou-se pouco assimétrico e deslocado para a esquerda acompanhado por uma bolsa de intensidade moderada à sua esquerda, ou seja, a linha Fano com intensidade moderada, característica de espectros Raman de filmes de diamante dopados com boro.

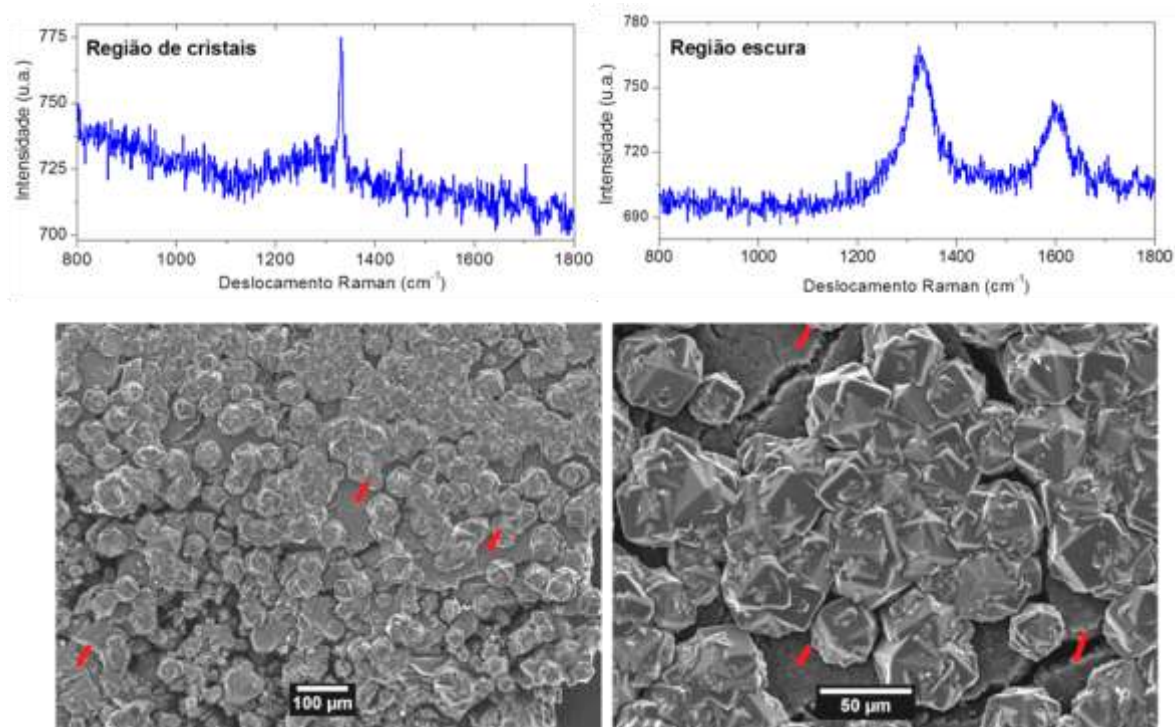


Figura 5.19: Espectros Raman e micrografias MEV (633 nm) obtidos em diferentes regiões da superfície rugosa de 3/MCD/ZRO/C/300/20/0/4h/0,01g. As setas em vermelho nas micrografias destacam regiões relacionadas às estruturas gráficas.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.12: Parâmetros calculados a partir dos espectros Raman obtidos para as diferentes regiões que compõem 3/MCD/ZRO/C/300/20/0/4h/0,01g O valor numérico entre parênteses refere-se ao desvio padrão.

Regiões	Picos ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Relacionado a:
Escura e lisa	1328 (3)	61 (17)	Banda D
	1599 (6)	60 (36)	Banda G
Cristais	1331 (1)	9 (5)	Diamante

Nas micrografias MEV é possível perceber a presença de grandes cristais de diamante (até 40  $\mu\text{m}$ ) e ramificados se assemelhando à morfologia dendrítica encontrada tipicamente em diamantes sintéticos<sup>[66]</sup>, e regiões lisas correspondentes a *flakes* de grafite. É grande a concentração de defeitos nessa amostra, podendo ser destacados *twinnings*, falhas de empilhamento, cristais no começo do desenvolvimento ou já desenvolvidos localizados nas faces dos cristais maiores e grande quantidade de fronteiras de grão. Essa morfologia observada corrobora o resultado obtido por espectroscopia Raman.

Em decorrência de tais resultados, a redução drástica na quantidade em massa de pó de boro amorfo utilizada nos testes de dopagem foi definida. A quarta parte da concentração anterior (0,0025 g) foi testada em duas rotas de dopagem distintas: (a) compactação - mesma anteriormente utilizada e (b) pincelamento do pó de boro sobre a superfície do substrato com auxílio de um pincel fino. Para ambas as rotas os filmes foram crescidos na ausência e presença de nitrogênio – 3 sccm (MCD e NCD), por 4 horas de deposição, utilizando substratos ZRC submetidos ao pré-tratamento B (Tabela 3.1).

### 5.3.1.1 Difração de raios X:

Os padrões de difração obtidos para os filmes depositados nas condições citadas anteriormente apresentam picos correspondentes às famílias de planos cristalinos do diamante de sistema cristalino cúbico ( $a_0 = 3,5667 \text{ \AA}$ ), PDF: 6-675 (Figura 5.20). É possível detectar o alargamento das linhas de difração para NCD, porém a texturização típica da linha da família de planos (220) não pôde ser detectada em nenhuma das rotas testadas. Os parâmetros de rede calculados não apontam alterações significativas (Tabela 5.13).

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

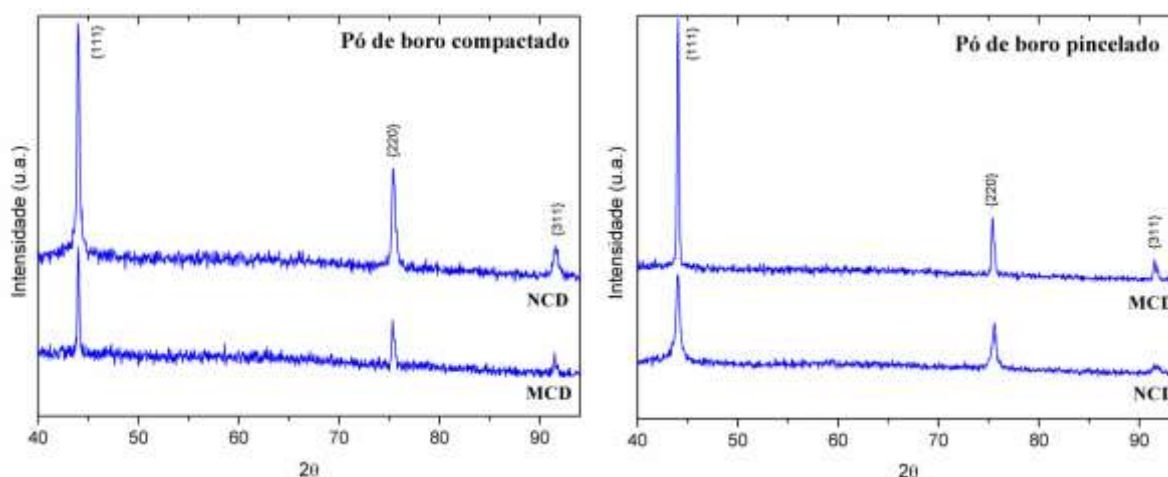


Figura 5.20: Difratomogramas obtidos para filmes 3/MCD/ZRC/B/300/20/0/4h/0,0025g e 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g utilizando as rotas de dopagem por compactação e pincelamento de pó de boro amorfo.

Tabela 5.13: Parâmetros calculados a partir dos difratogramas obtidos para MCD e NCD utilizando as rotas de dopagem por compactação e pincelamento de pó de boro amorfo. O valor numérico entre parênteses refere-se ao desvio padrão.

Filmes	Planos	2θ	Parâmetro de rede ( $a_0$ ) - Å	FWHM	I(220)/I(111)
MCD Boro compactado	(111)	44,007 (0,004)	3,566 (0,004)	0,17 (0,01)	1,4
	(220)	75,371 (0,009)	3,563 (0,009)	0,27 (0,02)	
	(311)	91,47 (0,01)	3,56 (0,01)	0,22 (0,04)	
NCD Boro compactado	(111)	44,005 (0,003)	3,561 (0,003)	0,259 (0,008)	2,4
	(220)	75,424 (0,006)	3,561 (0,006)	0,35 (0,01)	
	(311)	91,58 (0,01)	3,56 (0,01)	0,54 (0,05)	
MCD Boro pincelado	(111)	44,02 (0,002)	3,558 (0,002)	0,161 (0,004)	2,7
	(220)	75,402 (0,005)	3,562 (0,005)	0,25 (0,01)	
	(311)	91,56 (0,01)	3,56 (0,01)	0,41 (0,05)	
NCD Boro pincelado	(111)	44,03 (0,005)	3,559 (0,005)	0,44 (0,01)	0,7
	(220)	75,526 (0,008)	3,557 (0,008)	0,447 (0,02)	
	(311)	91,7 (0,04)	3,56 (0,04)	1,076 (0,25)	

5.3.1.2 MEV:

Nas micrografias obtidas para os filmes cuja dopagem foi testada a partir da rota de compactação de pó de boro é possível perceber uma morfologia bem facetada com caráter preferencial de crescimento na direção  $\langle 111 \rangle$  para o MCD (Figura 5.21 a e b). Uma grande quantidade de defeitos cristalinos também pôde ser observada nesses filmes. O filme NCD apresentou morfologia tipo *ballas* – classe grosseira, com grãos de até 100 nm de tamanho. É possível perceber uma orientação preferencial de crescimento na direção  $\langle 110 \rangle$ , creditado à presença de boro na estrutura.

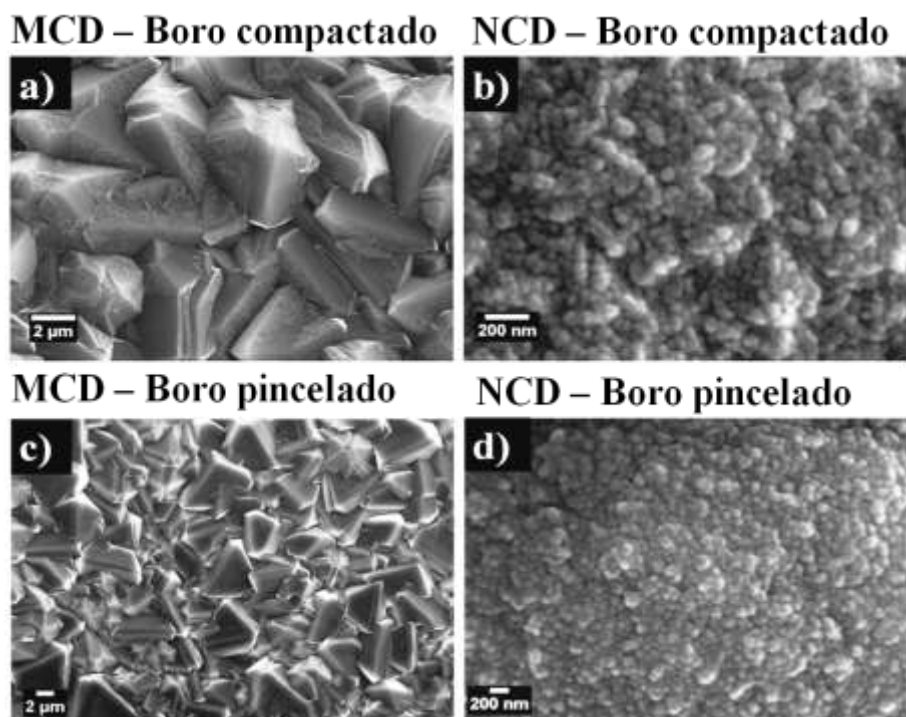


Figura 5.21: Micrografias MEV da superfície rugosa de: a) e b) 3/MCD/ZRC/B/300/20/0/4h/0,0025g e 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g crescidos pela rota de compactação de pó de boro amorfo, respectivamente; c) e d) 3/MCD/ZRC/B/300/20/0/4h/0,0025g e 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g crescidos pela rota de pincelamento de pó de boro amorfo, respectivamente.

Para os filmes dopados a partir do pincelamento com pó de boro, as micrografias obtidas (Figura 5.21 c e d) permitem a observação da típica morfologia facetada de MCD enquanto que o NCD também apresentou morfologia tipo *ballas* – classe grosseira, com grãos de até 100 nm de tamanho. A orientação preferencial de crescimento na direção  $\langle 110 \rangle$

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

observada no teste da rota por compactação de boro não foi detectada para teste da rota por pincelamento.

É possível que a rota por compactação aprisione o pó de boro na superfície do substrato, aumentando a temperatura do mesmo e interferindo nos mecanismos de deposição. Em contrapartida, a rota por pincelamento permite que o dopante fique solto sobre a superfície do substrato favorecendo sua migração para o plasma reativo e, possivelmente a uma dopagem mais homogênea do filme em espessura.

### 5.3.1.3 Espectroscopia Raman:

Os filmes foram medidos em dois comprimentos de onda diferentes, 633 nm (1,96 eV) e 1064 nm (1,16 eV) e seus respectivos espectros podem ser visualizados na Figura 5.22.

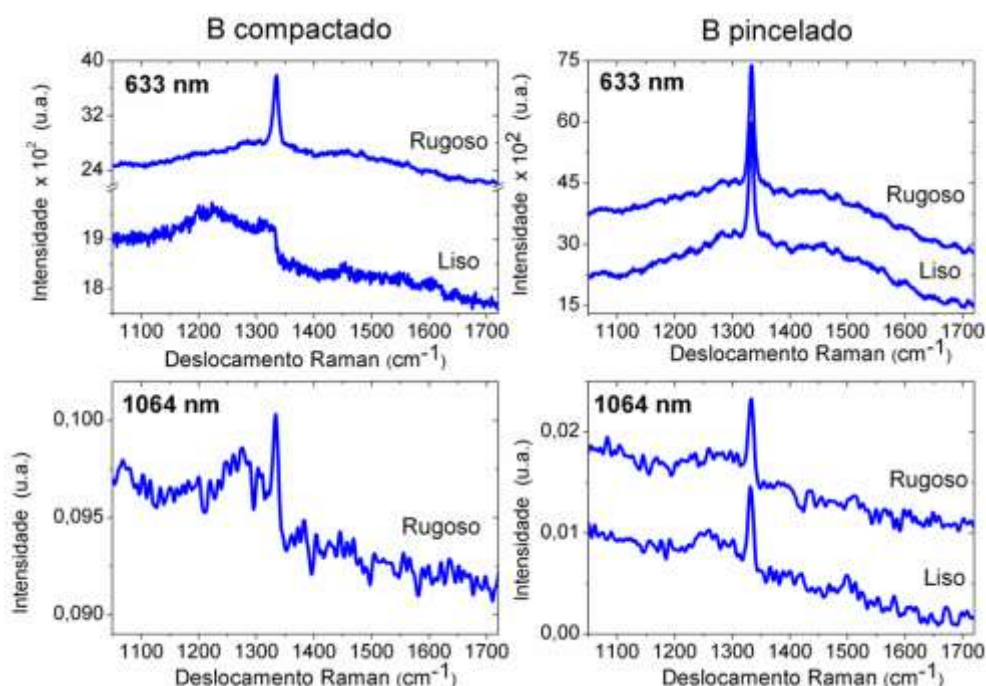


Figura 5.22: Espectros Raman obtidos com excitação em 633 nm e em 1064 nm para os filmes 3/MCD/ZRC/B/300/20/0/4h/0,0025g crescidos a partir das rotas de dopagem por compactação e pincelamento de pó de boro. Não foi possível obter sinal válido para análise do lado liso do filme dopado por compactação de boro em 1064 nm.

Para a rota por compactação de boro, é notável a assimetria do pico relativo ao modo vibracional do diamante e o aparecimento da linha Fano no espectro da superfície lisa do MCD medido com excitação em 633 nm. Perfis como o detectado indicam alta dopagem de

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

diamante com boro, apresentando concentrações da ordem de  $10^{20} - 10^{21}$  [B]/cm<sup>3</sup> [43, 224]. A superfície rugosa do filme apresenta uma forte atenuação dessas características. Esse resultado está relacionado a uma dopagem não homogênea do filme em espessura e, possivelmente é justificada pela forma como foi alocada a fonte de dopante junto ao substrato de deposição, por compactação. Como já explicado anteriormente, é provável que essa rota promova o aprisionamento do pó de boro junto à superfície do substrato dificultando, assim, sua migração para o plasma reativo. Isso acarreta num prejuízo na dopagem homogênea e efetiva do filme crescido, restringindo-a somente à superfície do filme que permanece em contato com o dopante, i.e., superfície lisa do filme. Medidas com excitação no infravermelho também foram realizadas e, apesar da baixa intensidade envolvida nessas análises, é possível detectar as características de alta dopagem para o filme microestruturado.

Para os filmes nos quais a rota de dopagem por pincelamento de pó de boro foi testada, a linha Fano é evidenciada no espectro medido em 1064 nm nas duas superfícies do filme indicando a alta dopagem do mesmo. Em virtude dos resultados obtidos para MCD, espera-se que a efetividade de tal rota de dopagem seja similar para o NCD. Espectros obtidos em diferentes comprimentos de onda para tais filmes podem ser observados na Figura 5.23.



## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

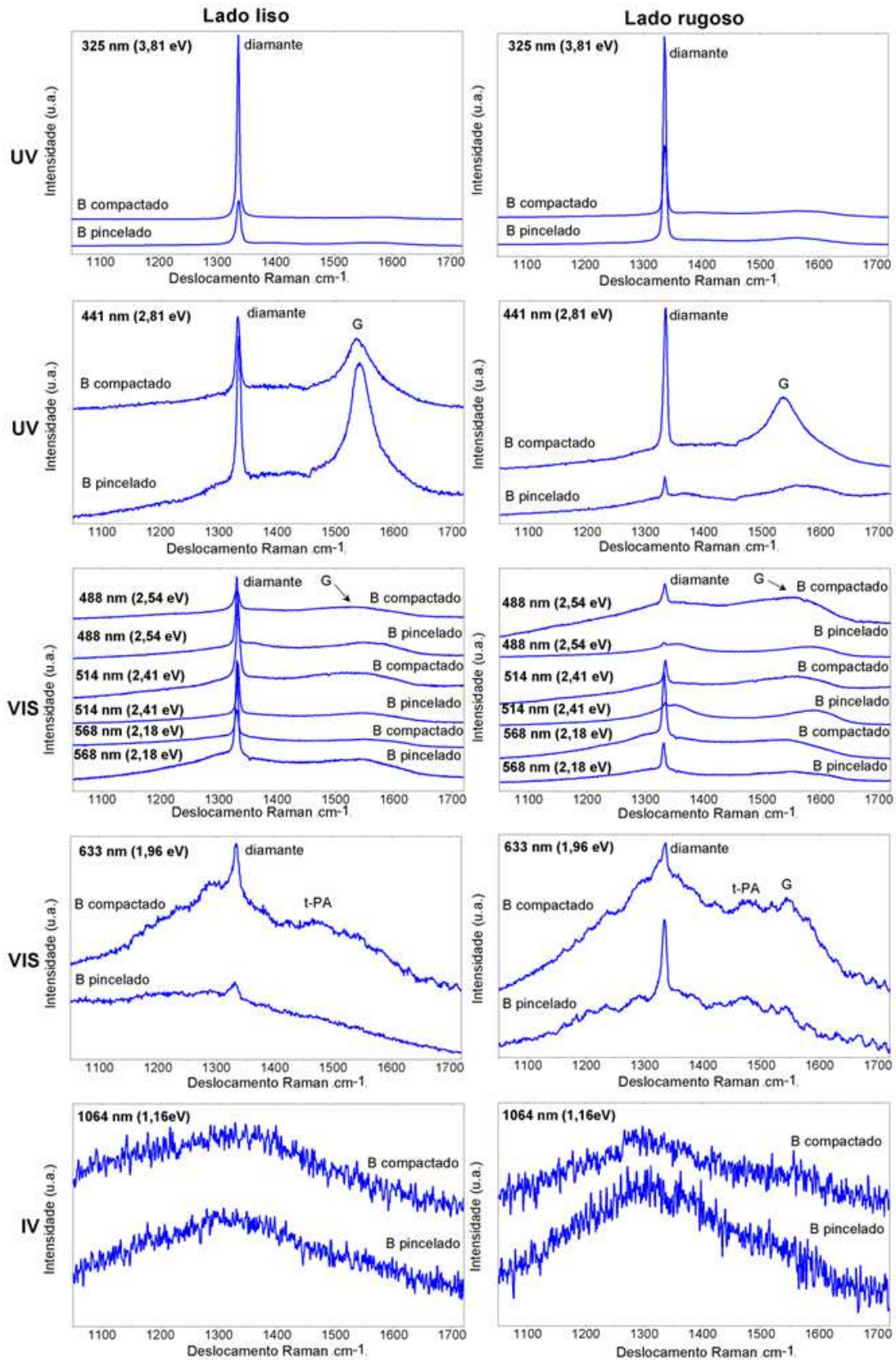


Figura 5.23: Espectros Raman obtidos para os filmes 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g crescidos a partir da rota de dopagem por compactação e pincelamento de pó de boro.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as duas superfícies dos filmes apontaram comportamentos distintos, sendo as características de dopagem melhor percebidas nos espectros da região do visível (568 nm e 633 nm) para as superfícies lisas dos mesmos. É possível detectar a assimetria do pico do diamante e o surgimento da bolsa à sua esquerda, como tipicamente ocorre em espectros de filmes altamente dopados com boro [27, 43, 222-224, 226, 227, 229]. Sabe-se da literatura que o deslocamento do pico característico do diamante para menores números de onda à medida que a concentração de boro incorporada aumenta ocorre em função do grande potencial de deformação do fônon óptico da zona central na borda da banda de valência [36, 224, 229-234, 286]. Um comparativo entre as posições do pico do diamante estimadas para todos os espectros obtidos para os filmes dopados ou não pode ser visualizado na Figura 5.24. Mesmo com uma grande margem de erro sobre a posição do pico do diamante do filme crescido livre de dopagem medido no UV, em função da presença das largas bandas D e G, é possível perceber que ocorre o deslocamento do pico do diamante para menores números de onda para ambos os filmes dopados por rotas diferentes, em todas as regiões do espectro eletromagnético nas quais os mesmos foram analisados, sendo esse deslocamento mais acentuado para o lado liso que para o lado rugoso. Isso aponta para a funcionalidade de ambas as rotas de dopagem testadas e compõe mais um forte indicativo da alta eficiência das mesmas na superfície de contato com o dopante.

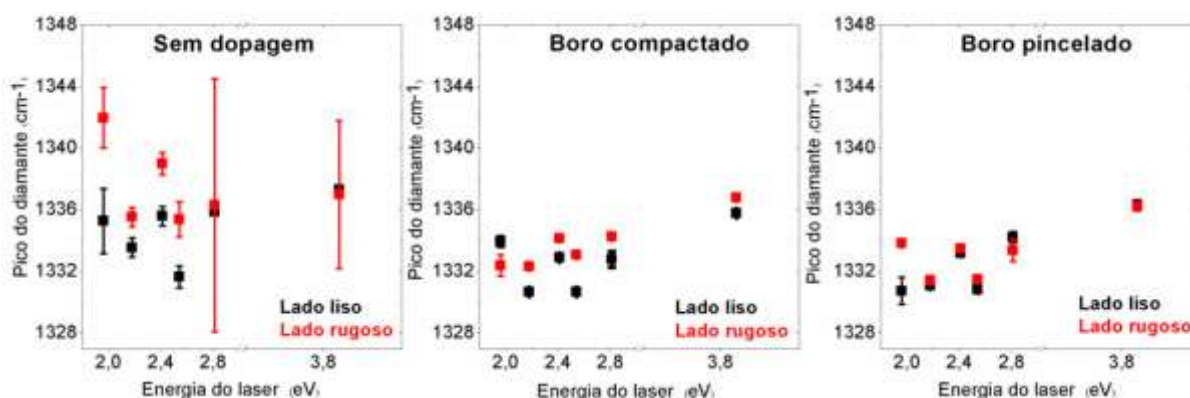


Figura 5.24: Gráficos comparativos das posições do pico do diamante estimada em função da energia do laser utilizada na análise para filmes 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/semB e 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g mediante compactação e pincelamento de pó de boro.

A cristalinidade dos filmes submetidos às rotas de dopagem testadas evidentemente sofre uma melhora, uma vez que ocorre uma diminuição drástica da largura do pico do



## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

diamante se comparada ao filme crescido sem dopagem (Tabela 5.13) e das larguras e intensidades das bandas D e G. A banda D ainda pôde ser detectada nos espectros obtidos para o filme submetido à rota por pincelamento, se ausentado completamente para os filmes crescidos pela rota por compactação. O deslocamento para menores números de onda à medida que a energia do laser utilizado diminuiu era esperado<sup>[274-276]</sup> e pôde ser observado.

Tabela 5.13: Dados obtidos a partir dos espectros Raman dos filmes crescidos a partir da compactação e pincelamento de pó de boro. O valor numérico entre parênteses refere-se ao desvio padrão. L(R) se refere ao lado liso (rugoso) do filme.

Energia do laser (eV)	FWHCM (cm <sup>-1</sup> )					
	Sem dopagem		B compactado		B pincelado	
	L	R	L	R	L	R
<b>3,81</b>	10,9 (0,4)	13,2 (0,5)	4,4 (0,1)	5,7 (0,1)	7,5 (0,1)	4,3 (0,1)
<b>2,81</b>	17,34 (5,7)	41,6 (20,8)	7,5 (1,7)	6,1(0,5)	7,3(1,2)	5,1 (2,4)
<b>2,54</b>	15,3 (4,5)	50,7 (2,6)	10 (0,2)	6,7 (0,3)	4,4 (0,1)	5,5 (0,7)
<b>2,41</b>	37,1 (2,6)	47,8 (1,6)	6,9 (0,1)	6,8 (0,1)	5,5 (0,1)	5,8 (0,5)
<b>2,18</b>	25,8 (4)	39,4 (3,1)	7 (0,1)	6,5 (0,1)	5,4 (0,1)	5,8 (0,1)
<b>1,96</b>	142,8 (13,4)	124,7 (9,5)	10,7 (1,2)	27,8 (5,3)	16,8 (3,8)	8,8 (0,4)

Além disso, também pode ser detectada a diminuição na intensidade das bandas referentes à presença de carbono amorfo e trans-poliacetileno. Isso indica uma diminuição da concentração de C-sp<sup>2</sup> nessa amostra, o que é previsto para filmes de diamante dopados com boro, uma vez que a inserção de boro durante o crescimento do diamante influencia o parâmetro de crescimento dos filmes, favorecendo a atividade do hidrogênio atômico ao enfraquecer as ligações C-H e C-CH<sub>3</sub> contribuindo assim, para a melhoria da cristalinidade dos filmes<sup>[43, 287]</sup>. Esse comportamento se origina da inabilidade do boro em participar do crescimento de estruturas compostas por C-sp<sup>2</sup> ou de segmentos grafíticos no filme, favorecendo a fase composta de C-sp<sup>3</sup>, o que não acontece ao serem utilizados outros tipos de dopantes como nitrogênio, fósforo ou enxofre, os quais colaboram para um aumento substancial das fases compostas por C-sp<sup>2</sup> <sup>[287]</sup>. Portanto, espera-se que a pureza desses filmes também tenha sofrido uma melhora, uma vez que a mesma está relacionada à concentração de C-não diamante contida na amostra. A partir dos cálculos da razão I<sub>1332</sub>/I<sub>1585</sub> dos espectros Raman medidos no visível para os filmes dopados pode-se perceber que o resultado esperado

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

é confirmado (Tabela 5.14), indicando uma maior intensidade da linha do diamante sobre a banda G.

Tabela 5.14: Razões  $I_{1332}/I_{1585}$  dos espectros Raman medidos. L(R) se refere ao lado liso (rugoso) do filme.

Energia do laser (eV)	$I_{1332}/I_{1585}$			
	B compactado		B pincelado	
	L	R	L	R
3,81	-	-	-	-
2,81	-	-	-	-
2,54	1,1	1,1	1,4	1,0
2,41	1,5	1,1	1,5	1,1
2,18	1,4	2,3	3,0	2,5
1,96	-	1,2	-	1,6

### 5.3.1.4 Catodoluminescência (CL):

Espectros de catodoluminescência foram obtidos para a superfície lisa de filmes MCD e NCD crescidos sem dopagem e dopados pelas rotas de compactação e pincelamento de pó de boro na faixa de 1,5 – 6 eV (Figura 5.25). Analisando os espectros obtidos para o filme microestruturado na região de baixas energias, detectam-se transições independentes de recombinações excitônicas ou que ocorrem a partir de dois níveis energéticos situados no intervalo proibido de energia do diamante relacionadas a defeitos cristalinos (Tabela 5.15). Tais transições são observadas tanto no espectro do filme crescido livre de dopagem quanto nos espectros dos filmes dopados, apresentando um aumento drástico de suas intensidades para o filme dopado por pincelamento de pó de boro e uma redução significativa em suas intensidades para o filme dopado por compactação de pó de boro.

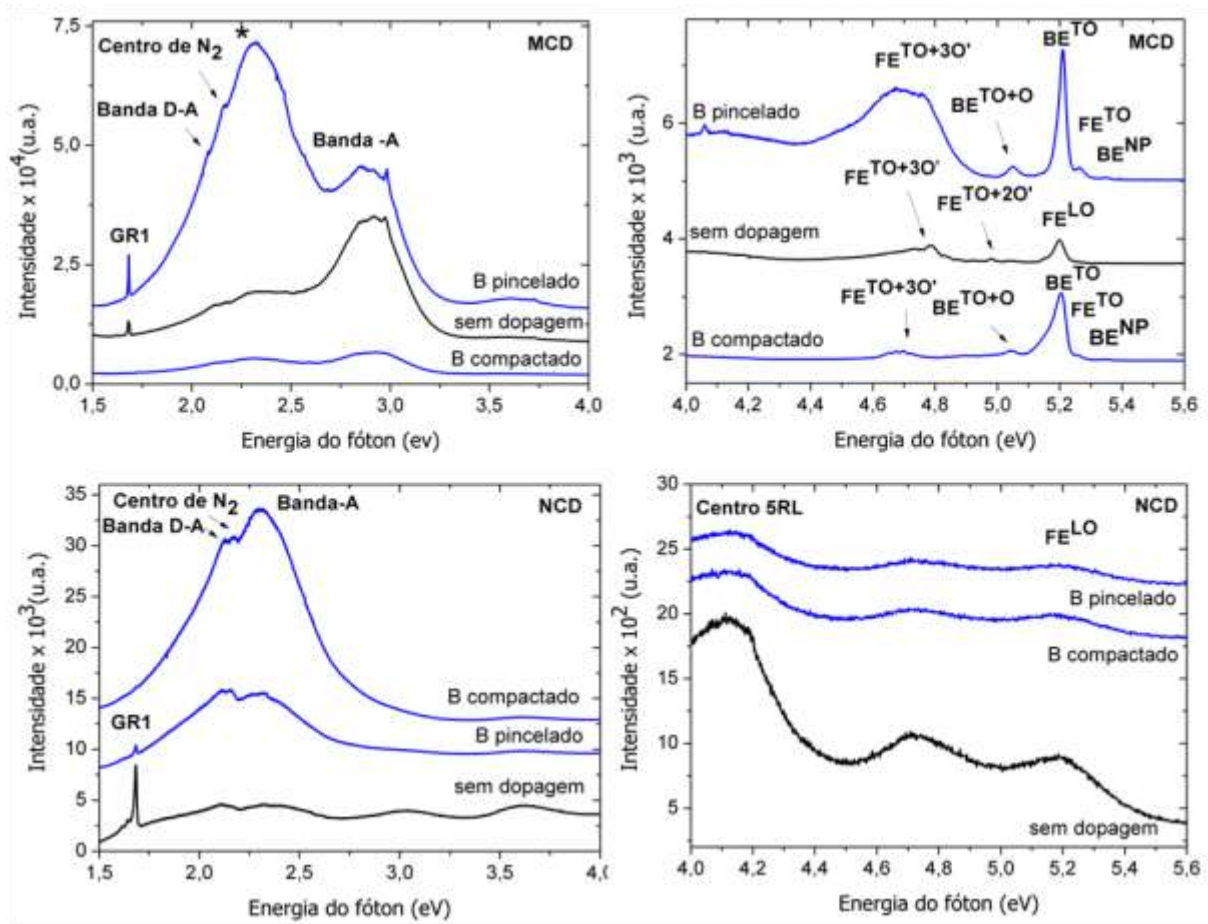


Figura 5.25: Espectros de CL obtidos para o lado liso de filmes 3/MCD/ZRC/B/300/20/0/4h/semB, 3/MCD/ZRC/B/300/20/0/4h/0,0025g, 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0semB e 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g. Rotas de dopagem: compactação e pincelamento de pó de boro.

A transição GR1 (do inglês - *General Radiation*) é a transição eletrônica mais proeminente do centro GR e é usualmente detectada em filmes de diamante CVD. Tem origem em defeitos pontuais do cristal como na vizinhança de discordâncias, regiões tracionadas do cristal ou agregados de nitrogênio<sup>[261]</sup>. É importante ressaltar que, mesmo não empregando nitrogênio no crescimento do filme MCD, esse contaminante sempre se fará presente na estrutura do diamante crescido em função do grau de impureza dos gases empregados no processo de deposição, ainda que esse número seja relativamente pequeno (0,001%)<sup>[143]</sup>, ou no ar residual na câmara de reação. Em função dessa contaminação foi possível também detectar o centro de luminescência relacionado a nitrogênio. Esse centro tem origem em pares de vacância de nitrogênio e, preferencialmente, se localiza nas fronteiras de grãos colunares dos filmes de diamante CVD e de forma particular nas fronteiras que se

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

encontram paralelas à superfície do filme<sup>[261]</sup>. Um dos modelos atômicos mais utilizados para entender a formação desse centro associa a vacância ao átomo de nitrogênio substitucional mais próximo, no seu estado de carga neutro NV<sup>0</sup> <sup>[261]</sup>. Mais detalhes acerca de tal modelo podem ser encontrados em manuais específicos<sup>[261]</sup>. Uma vez que a origem da presença de nitrogênio nos filmes MCD é por contaminação, espera-se baixa concentração do mesmo nesses filmes e, conseqüentemente, a detecção de tal centro com baixa intensidade. Isso pôde se comprovado para o filme crescido sem dopagem e também para aqueles submetidos às rotas de dopagem testadas.

A ocorrência da banda - A é usual em espectros de filmes de diamante CVD crescidos na presença de metano e sob condições de crescimento que possibilitem uma competição na orientação de crescimento dos cristais entre a direção preferencial <100> e direções aleatórias, possibilitando a formação de uma gama de defeitos cristalinos. Para filmes policristalinos, essa banda ocorre de forma pronunciada em torno das fronteiras de grão, principalmente naquelas paralelas aos eixos de crescimento<sup>[261]</sup>. Há ainda nos dias atuais discussões acerca da origem dessa banda, mas ela é usualmente atribuída a recombinações de elétrons e lacunas em pares doador-aceitador (D-A), presos em discordâncias <sup>[261, 263]</sup>. Uma recombinação D-A ainda mais forte favorece o aparecimento de uma banda da mesma natureza em torno de 2,1 eV (Banda D-A), a qual é proeminente em cristais de diamante sintéticos<sup>[263]</sup>. Ambas as bandas puderam ser detectadas nos espectros de MCD obtidos.

A banda sinalizada por um asterisco nos espectros de baixa energia dos filmes MCD crescidos é composta por uma variedade de centros de luminescência tipicamente observados em filmes de diamante CVD no geral (2,2 eV, 2,3 eV, 2,322 eV, 2,335 eV, 2,42 eV, 2,462 eV, 2,476 eV, 2,479 eV, 2,48 eV), em filmes de diamante CVD crescidos na presença de grandes concentrações de metano (2,38 eV - 2,75 eV), em defeitos cristalinos (2,36 eV) e até mesmo pela incorporação de boro para o caso de filmes dopados (2,403 eV, 2,43 eV)<sup>[261]</sup>.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.15: Valores medidos e esperados das transições detectadas na região de baixas energias para os filmes MCD e NCD crescidos livres de dopagem e dopados por compactação e pincelamento de pó de boro.

<b>Transição</b>	<b>Filmes</b>	<b>Posição medida (eV)</b>	<b>Posição esperada (eV)</b>
<b>GR1</b>	MCD - sem dopagem	1,679 e 1,684	
	NCD – sem dopagem	1,642 e 1,681	
	MCD - B compactado	1,681	1,665 e 1,673
	NCD – B compactado	-	
	MCD - B pincelado	1,681	
	NCD – B pincelado	1,681	
<b>Centro de N<sub>2</sub></b>	MCD - sem dopagem	2,171	
	NCD – sem dopagem	2,165	
	MCD - B compactado	2,182	2,156 e 2,172
	NCD – B compactado	2,167	
	MCD - B pincelado	2,1542 e 2,172	
	NCD – B pincelado	2,161	
<b>Banda D-A</b>	MCD - sem dopagem		
	NCD – sem dopagem		
	MCD - B compactado	2,1	2,1
	NCD – B compactado		
	MCD - B pincelado		
	NCD – B pincelado		
<b>Banda – A (centro)</b>	MCD - sem dopagem	2,9	
	NCD – sem dopagem	3,0	
	MCD - B compactado	2,9	2,9
	NCD – B compactado	2,3	
	MCD - B pincelado	2,9	
	NCD – B pincelado	2,3	

Analisando a região de baixas energias dos espectros obtidos para os filmes crescidos na presença de nitrogênio percebem-se as mesmas características detectadas para os filmes crescidos na ausência de nitrogênio, com algumas sutilezas. É possível perceber que a transição GR1 é bastante intensa para o filme NCD não dopado, enquanto que para o filme

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

dopado por pincelamento de pó de boro a intensidade sofre forte redução, se ausentando completamente para o filme dopado por compactação de pó de boro. Com a diminuição do tamanho de grão do diamante, aumenta-se o contingente de defeitos cristalinos o que pode ter sido responsável pelo aumento em intensidade da linha GR1 para o filme NCD não dopado. Sabe-se da inabilidade do boro em participar do crescimento de estruturas compostas por  $C-sp^2$  ou de segmentos gráfiticos no filme, o que favorece a estabilidade do filme a defeitos cristalinos, o que justificaria a diminuição e ausência da linha GR1 para os filmes dopados. É possível perceber também que ocorre certo aumento em intensidade da banda - A para os filmes crescidos na presença de boro.

A região de altas energias dos espectros dos filmes MCD acusa a presença das recombinações por éxcitons livres (FE) assistidas por fônons TO e LO e outras réplicas de fônons incluindo o TO e um ou mais fônons ópticos da zona central  $O^{\Gamma}$ . Para os filmes crescidos na presença de boro, independente do tipo de rota utilizada, ocorre captura dos éxcitons pelas impurezas e a presença de recombinações BE livres de assistência de fônons e também assistidas por fônons TO e réplicas com fônons da zona central podem ser detectadas (Tabela 5.16). Entre o filme dopado por compactação e pincelamento, as transições mais intensas são aquelas referentes à rota por pincelamento.

Tabela 5.16: Valores medidos das transições detectadas na região de altas energias para os filmes MCD e NCD crescidos livres de dopagem e dopados por compactação e pincelamento de pó de boro. (BC = boro compactado e BP = boro pincelado)

Filmes	Recombinações						
	$BE^{NP}$	$FE^{TO}$	$FE^{LO}$	$BE^{TO}$	$BE^{TO+O}$	$FE^{TO+2O}$	$FE^{TO+3O}$
MCD – não dopado	-	-	5,199	-	-	4,981	4,786
NCD – não dopado	-	-	5,190	-	-	-	-
MCD – BC	5,346	5,266	-	5,208	5,049	-	4,757
NCD – BC	-	-	5,181	-	-	-	-
MCD – BP	5,357	5,261	-	5,219	5,042	-	4,791
NCD – BP	-	-	5,19	-	-	-	-

Para os filmes nanoestruturados o que se percebe é um comportamento totalmente diferente daquele obtido para os filmes microestruturados. Detectam-se bandas bastante alargadas, sendo possível identificar somente a recombinação do éxciton livre assistida pelo

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

fônon óptico longitudinal e o centro 5RL, o qual ocorre em torno de 4,1 eV, e é relacionado a defeitos produzidos por carbonos localizados intersticialmente que se separam na direção  $\langle 100 \rangle$ <sup>[261]</sup>. Esse comportamento ocorre justamente em função da nanoestruturação do diamante. Em função desse fator, os cálculos de energia dos fônons envolvidos e a estimativa da concentração de boro incorporada pelos filmes serão desenvolvidos somente para os filmes MCD.

A partir das energias em que ocorrem as transições  $BE^{TO}$ ,  $BE^{TO+O}$ ,  $BE^{NP}$  e  $FE^{TO}$  é possível estimar as energias dos fônons que as assistem utilizando as relações propostas por Baron *et al*<sup>[267]</sup>. As energias calculadas nesse trabalho estão dispostas na Tabela 5.17, bem como aquelas previstas na literatura<sup>[259, 288]</sup>. Há boa concordância entre os valores obtidos para as rotas propostas e aqueles estimados para a rota usual, via fonte gasosa, existentes na literatura<sup>[259, 288]</sup>.

Tabela 5.17: Estimativas de energias obtidas para os fônons  $O^\Gamma$  e TO e da energia de ligação do éxciton ligado ao boro para os filmes MCD dopados por compactação e pincelamento de pó de boro e energias previstas na literatura para a rota usual por dopagem via gasosa<sup>[259, 288]</sup>. (BC = boro compactado e BP = boro pincelado).

	Fônons				Energia de ligação do éxciton ligado ao boro	
	$O^\Gamma$		TO		Calculado	Previsto
	Calculado	Previsto	Calculado	Previsto		
<b>BC</b>	177 meV	165 meV	130 meV	141±1 meV	42 meV	53±2 meV
<b>BP</b>	160 meV		140 meV		58 meV	

A partir da energia da recombinação  $BE^{TO}$  prevista pela rota por dopagem gasosa tem-se que a energia de ligação dos éxcitons nesse sistema (éxcitons livres + éxcitons ligados) também pode ser estimada através da equação 5 do Anexo A:

$$E^{BETO} = E_g - E_X - \hbar\omega \quad \text{sendo } EX = E_x + E_b$$

na qual EX é a energia de ligação dos éxcitons nesse sistema,  $E_g$  é a energia do intervalo proibido de energias, e  $\hbar\omega$  é a energia do fônon que assiste a recombinação. Obtém-se, assim, EX no valor de 134 meV, sendo  $E_b$  estimado em 53 meV. Isso está de acordo com o aqueles valores previstos pelas equações de Baron *et al*<sup>[267]</sup>.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir de outra relação de Baron *et al*<sup>[267]</sup> originada pelo monitoramento do deslocamento da transição  $BE^{TO}$  para menores energias à medida que a incorporação de boro no diamante aumenta (equação 4) foi possível realizar uma estimativa da concentração de boro incorporada pelos filmes aqui crescidos a partir das rotas alternativas propostas. O filme dopado por compactação de boro teve a concentração estimada em  $\sim 1,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , enquanto o filme dopado por pincelamento atingiu a concentração de  $\sim 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . São concentrações bastante similares apesar das diferenças observadas tanto nos espectros Raman quanto nos espectros CL dos dois filmes e que apontam para um comportamento elétrico tipo semicondutor.

Assim como ocorre em catodoluminescência o deslocamento da transição  $BE^{TO}$  para menores energias à medida que a incorporação de boro no diamante aumenta, em espectroscopia Raman espera-se o deslocamento do pico do diamante para menores energias à medida que a concentração de boro incorporada aumenta. O grande sinal da incorporação de boro pela estrutura reside no aparecimento da linha Fano que consiste no deslocamento e na assimetria do pico do diamante originando uma bolsa bastante assimétrica em torno de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (148 meV), indicando a existência de um acoplamento elétron/fônon.

### 5.3.1.5 Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS):

Fortes indícios da incorporação de boro pelo NCD já foram obtidos com os resultados apresentados, porém a dificuldade em atestar a dopagem dos filmes NCD com boro é grande por se tratar de um sistema nanoestruturado leve o qual foi submetido à dopagem com outro elemento também leve, de propriedades químicas afins. Esses fatores conjuntamente limitam o leque de técnicas analíticas que possibilitam tal investigação. Em função disso, medidas de EELS foram desenvolvidas nesses filmes com o objetivo de atestar a presença de boro nos sistemas dopados e detectar nitrogênio incorporado nesse sistema, uma vez que ele é utilizado em grande concentração no plasma reativo durante o crescimento de tais filmes e centros de luminescência de nitrogênio foram observados.

Espectros por perda de energia da estrutura fina foram obtidos e podem ser visualizados na Figura 5.26.



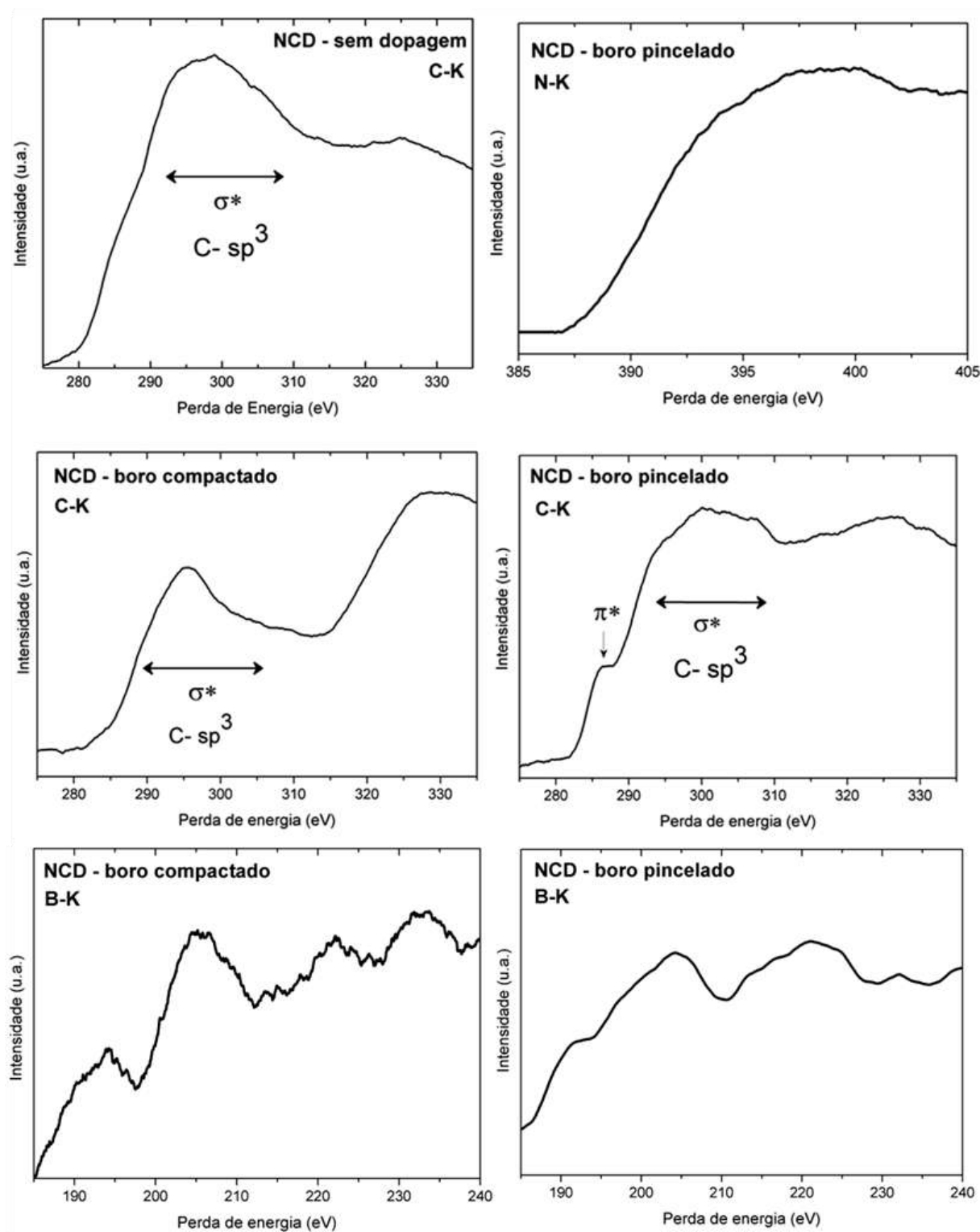


Figura 5.26: Bandas de absorção detectadas por EELS para carbono, boro e nitrogênio em filmes 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0semB e 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g. Rotas de dopagem: compactação e pincelamento de pó de boro.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sinal de carbono é observado nos espectros dos três filmes medidos, uma vez que é possível identificar a larga banda relacionada a C-sp<sup>3</sup> composta pelos seus três picos típicos em torno de 292 eV, 298 eV e 305 eV [237]. É possível identificar claramente a contribuição  $\pi^*$  - 285 eV – relacionada à presença de C-sp<sup>2</sup> [240] para o filme dopado por pincelamento.

A confirmação da incorporação de boro pelo NCD pôde, enfim, ser atestada uma vez que é possível detectar nos espectros dos filmes dopados por compactação e pincelamento de boro a assinatura típica para esse elemento. A banda larga composta pelos picos centrados em 200 eV, 205 eV e 214 eV está presente e também os picos em torno de 191,3 eV e 193,8 eV os quais relacionam-se ao arranjo tetragonal e trigonal, respectivamente, do boro no diamante [240]. Esses picos são sinalizados nos espectros por asteriscos. Além disso, a intensidade do segundo pico é maior que a do primeiro, indicando se tratar de uma região de defeitos cristalinos.

Sinal de nitrogênio (~400 eV) só foi possível de ser detectado para o filme dopado por pincelamento de boro. Esse resultado está condizente com o que foi observado nos espectros XPS, nos quais a presença de nitrogênio não foi comprovada de maneira conclusiva. A dificuldade em identificar nitrogênio em áreas livres de defeitos cristalinos aponta para a baixa eficiência da incorporação de nitrogênio pelo diamante CVD, o que já havia sido sugerido por Jin e colaboradores [34].

### 5.3.1.6 Resistividade x medidas de Efeito Hall:

Medidas de resistividade e efeito Hall foram desenvolvidas em colaboração com o Laboratório de resistividade do Instituto de Física da UFRGS, sob supervisão do Prof. Dr. Paulo Pureur Neto, com objetivo de avaliar as propriedades elétricas dos filmes crescidos e detectar o tipo e a concentração de portadores de carga dos filmes dopados. As curvas de resistividade obtidas para a superfície lisa dos filmes dopados com boro podem ser visualizadas na Figura 5.27. Essas medidas não puderam ser obtidas para o filme crescido sem dopagem, pois o mesmo apresentou-se altamente resistivo, atingindo o limite de operação do equipamento utilizado.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

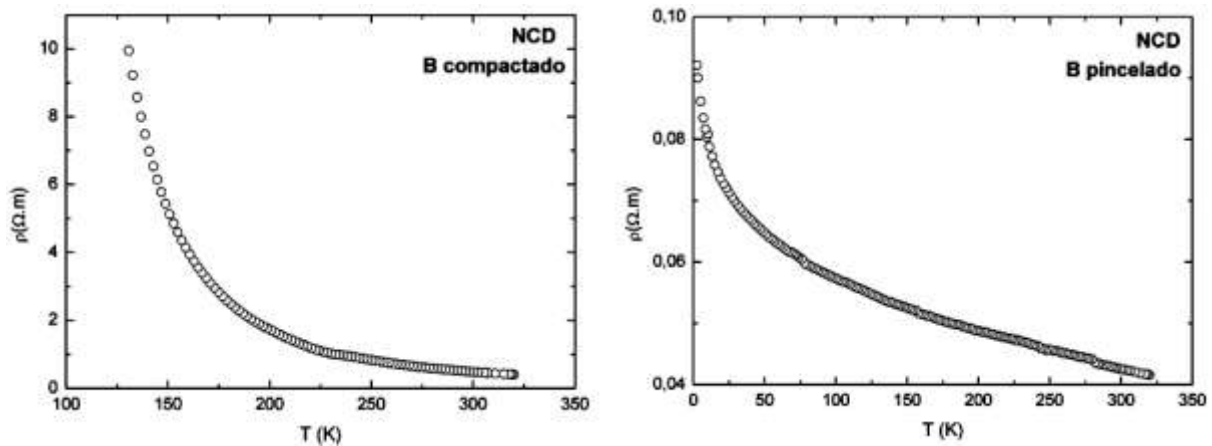


Figura 5.27: Curvas de resistividade em função da temperatura para o lado liso dos filmes 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g. Rotas de dopagem: compactação e pincelamento de pó de boro.

As curvas de resistividade indicam comportamento de semicondutor para ambos os filmes, confirmando os resultados obtidos por Espectroscopia Raman, CL e EELS. No entanto, observa-se claramente que o filme dopado com boro compactado é mais resistivo que aquele dopado por pincelamento, não sendo possível obter medidas abaixo de 120 K para o mesmo em função do aumento drástico de sua resistividade. O valor da resistividade do NCD dopado por pincelamento é uma ordem de grandeza menor que o valor medido para o filme dopado por compactação à temperatura ambiente (Tabela 5.18). Comparando valores obtidos na literatura para filmes MCD puros e dopados com boro<sup>[250, 251]</sup> com aqueles obtidos para o diamante nanoestruturado percebe-se que a resistividade do NCD dopado crescido nesse trabalho está abaixo do valor obtido para MCD puro, como esperado, porém tais filmes não se mostraram melhores condutores que os filmes MCD dopados. A explicação para tal resultado reside nas diferenças de mecanismos de condução que ocorrem em tais sistemas que possivelmente têm relação com o tamanho de cristalito. Comparando com valores da literatura obtidos para NCD dopado com boro<sup>[30]</sup>, percebe-se que a resistividade NCD dopado com boro por pincelamento é da mesma ordem que aquela obtida para NCD levemente dopado de Achatz e colaboradores<sup>[30]</sup>, enquanto para o NCD dopado por compactação, a resistividade ainda é muito alta.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.18: Valores de resistividade e densidade de portadores obtidos para filmes NCD dopados por compactação e pincelamento de boro desse trabalho e valores obtidos a partir de outros trabalhos da literatura.

Filmes	Resistividade em 300K ( $\Omega.m$ )	Densidade de portadores ( $cm^{-3}$ )
MCD puro <sup>[250, 251]</sup>	$3,48 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{10}$
MCD levemente dopado <sup>[250, 251]</sup>	$1,32 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{18}$
MCD altamente dopado <sup>[250, 251]</sup>	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{20}$
NCD levemente dopado <sup>[30]</sup>	$4 \times 10^{-2}$	$7 \times 10^{18}$
NCD altamente dopado <sup>[30]</sup>	$1,6 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{20}$
NCD pesadamente dopado <sup>[30]</sup>	$1,3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{21}$
NCD – B compactado	$4,8 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{17}*$
NCD – B pincelado	$4,3 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{16}*$

\* Valores a confirmar.

Medidas de efeito Hall em 300 K, entre 0 e 10 T, também foram realizadas para os filmes NCD dopados e são mostradas na Figura 5.28. Para o filme dopado por compactação de boro, que apresentou maior resistividade, os resultados indicam que a condução é feita somente por um tipo de portador, lacunas. Num primeiro modelo proposto, assumiu-se o comportamento linear com o campo, no qual a constante de Hall (Anexo A) obtida foi de  $R_H = 2,16 \times 10^{-3} m^3/C$ , originando uma densidade de lacunas de  $1,5 \times 10^{17} cm^{-3}$ . Para o filme dopado por pincelamento, o comportamento é semelhante ao ocorrido para filmes MCD altamente dopados<sup>[251]</sup>, apresentando em campos baixos um comportamento compatível para portadores de tipo elétrons e em campos altos, comportamento típico de lacunas. Nesse caso, a incorporação de nitrogênio pelo filme não pode ser descartada, uma vez que o nitrogênio foi detectado por EELS para esse filme e o comportamento de condução por elétrons observado. Tomando o mesmo ajuste linear realizado para o filme dopado por compactação, mesmo sabendo não se tratar do modelo ideal, obteve-se uma constante Hall  $R_H = 4,16 \times 10^{-5} m^3/C$ , originando uma densidade de lacunas de  $2,35 \times 10^{16} cm^{-3}$ , o que gera uma inconsistência uma vez que a resistividade desses filmes é menor que aquela dos filmes dopados por compactação. Um modelo teórico que ajuste melhor esses dados e explique, teoricamente, o sistema de condução envolvido nesses sistemas está sendo estudado e desenvolvido em

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

colaboração com o Laboratório de Resistividade da UFRGS, e trata-se de um dos trabalhos futuros.

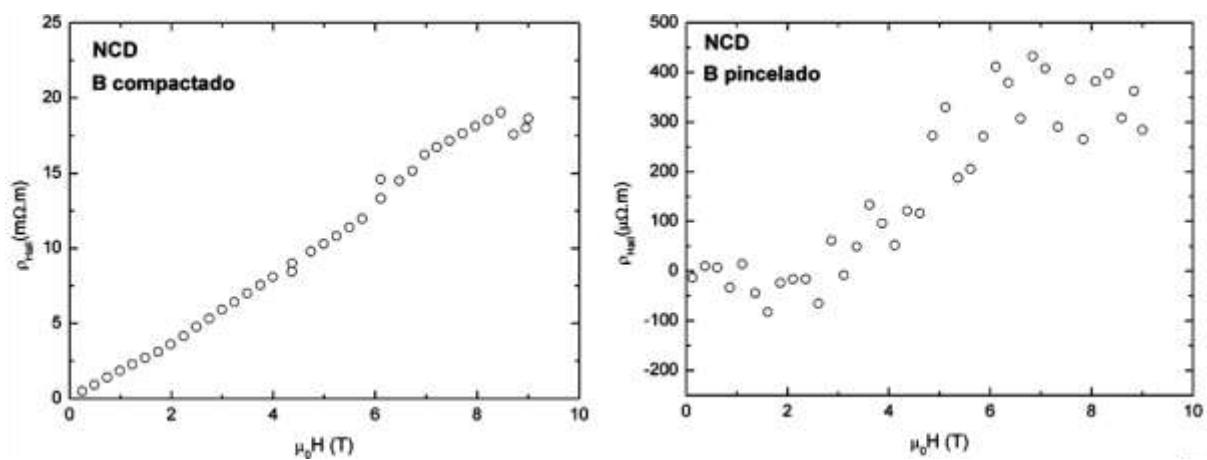


Figura 5.28: Curvas de resistividade Hall obtidas em 300 K para o lado liso de filmes 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0semB e 3/NCD/ZRC/B/300/20/3/4h/0,0025g. Rotas de dopagem: compactação e pincelamento de pó de boro.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho consistiu num estudo sistemático de obtenção de procedimentos experimentais de crescimento e dopagem com boro de filmes de diamante nanoestruturados por CVD, utilizando um reator usual assistido por microondas, substratos cerâmicos de zircônia parcialmente estabilizada e fonte sólida de dopante.

Para o desenvolvimento desse trabalho foi estabelecida uma série de metas (Figura 3.1) as quais foram perseguidas a partir dos testes realizados e os resultados obtidos descritos no decorrer do texto. Pretendia-se, ao final da realização desse trabalho responder a uma série de questões, as quais foram lançadas no capítulo segundo da organização desse trabalho e serão nesse capítulo respondidas:

\* É possível o crescimento de filmes nanoestruturados de diamante CVD utilizando substratos cerâmicos de zircônia P.E. e inserindo nitrogênio no plasma reativo? Em caso afirmativo, qual a influência dos parâmetros de deposição testados no comportamento estrutural das nanoestruturas crescidas?

Sim, é possível. Uma condição de estabilização de plasma favorável ao crescimento de nanoestruturas, a partir da inserção de uma linha de nitrogênio, foi desenvolvida de forma eficiente e segura. Resultados obtidos por difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica apontaram o crescimento satisfatório de filmes de diamante autossustentados nanoestruturados. A inserção de nitrogênio promoveu a formação do nanodiamante em detrimento do crescimento dos grãos de diamante. Além disso, constatou-se que ele atua no substrato de zircônia, promovendo uma concorrência entre os processos de nitretação e carbonetação do mesmo, como pôde ser observado nos difratogramas, espectros EDS e micrografias obtidas. A partir de concentrações diferentes de metano e nitrogênio, relativa ao fluxo no plasma, foi possível a detecção de alterações na morfologia dos filmes crescidos sem que pudesse ser estabelecida qualquer relação direta entre a concentração desses gases e o seu comportamento difratométrico e espectroscópico. Os testes de parâmetros de crescimento dos filmes bem como suas caracterizações, além de terem sido desenvolvidos no LAPMA (UFRGS), integraram a etapa do Doutorado-sanduíche, realizado na equipe de pesquisa *Semiconducteurs à large bande interdite (SC2G)* do *Institut Néel – Université Joseph Fourier (UJF)*, sob supervisão dos professores Dr. David Eon e Dr. Etienne Gheeraert. A partir dos resultados obtidos, o arrancamento de Zr oriundo do substrato de deposição pelo lado liso dos

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

filmes ficou elucidado. Tal arrancamento, o qual não é detectado em filmes microestruturados, pôde ser percebido tanto nos filmes nanoestruturados crescidos na presença de nitrogênio (LAPMA) quanto naqueles crescidos em sua ausência (SC2G), indicando que a nitretação do substrato de zircônia não é a responsável pelo mesmo. Em função do aumento na quantidade de grãos para o filme nanoestruturado ocorre também um aumento de pontos de ancoragem do filme, prejudicando seu desprendimento e ocasionando o arrancamento de material do substrato.

\* Em função da utilização de nitrogênio no plasma reativo, ocorre incorporação do mesmo nos filmes de diamante? Em caso afirmativo, essa incorporação é grande o suficiente a ponto de ser originado um semiconductor tipo n?

Os resultados obtidos por difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, espectroscopia de perda de energia dos elétrons, catodoluminescência e medidas de transporte conjuntamente indicaram que não há incorporação significativa de tal elemento à estrutura do diamante. Os filmes NCD produzidos sem a presença de boro apresentaram comportamento isolante elétrico. Portanto, a incorporação de nitrogênio à estrutura do filme depositado na presença de plasma contendo nitrogênio não foi significativa a ponto de produzir dopagem tipo n apreciável.

\*As rotas de dopagem com boro propostas são efetivas? É possível originar um semiconductor tipo p ou um supercondutor ou um nanodiamante que apresente transição isolante - metal?

As rotas de dopagem por abrasão a seco, ultrasonicação e evaporação apresentaram baixa eficiência. Os resultados obtidos para as rotas por compactação e pincelamento de 0,0025 g de pó de boro sobre o substrato com diâmetro de 20 mm apontaram para a efetividade de uma dopagem leve do NCD com boro, sendo que a superfície lisa do filme incorpora maior concentração de dopante que a rugosa. Além disso, foi possível concluir que a rota por pincelamento é mais efetiva que a rota por compactação, além de ser relativamente simples. Pincelar pó sobre o substrato permite que o dopante fique solto sobre a superfície do mesmo, facilitando sua migração para o plasma reativo e, favorecendo a incorporação do elemento na estrutura do diamante durante seu crescimento. Compactar boro sobre a superfície implica em aprisionar o pó na superfície do substrato, aumentando a temperatura do mesmo e interferindo nos mecanismos de deposição. As medidas de transporte apontam para a obtenção de semicondutores tipo p contendo baixa densidade de portadores de carga. Um dos objetivos propostos para a etapa do Doutorado-sanduiche, realizado na equipe de pesquisa

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

SC2G - *Institut Néel*- UJF, era aliar a tecnologia de crescimento de diamante em substratos de zircônia, de domínio do LAPMA, com a tecnologia de dopagem com boro de filmes de diamante CVD utilizando um sistema no qual a fonte de dopagem é gasosa, de domínio do grupo francês, para verificar o comportamento estrutural e elétrico dos filmes lá produzidos, desenvolvendo um estudo sistemático comparativo de tais filmes com aqueles crescidos a partir da tecnologia de dopagem desenvolvida no Brasil. No entanto, como o laboratório francês utiliza substratos de alta condutividade térmica, necessitam de um reator que promova aquecimento do porta - amostras de forma a obter a temperatura favorável ao crescimento do diamante CVD. Ao utilizar substratos cerâmicos como a zircônia, a qual possui baixa condutividade térmica, o aquecimento da mesa de deposição prejudica a ocorrência do gradiente térmico na mesma, o qual é determinante para a nucleação dos grãos de diamante nesse tipo de substrato e para o mecanismos de desprendimento do filme após o crescimento<sup>[198, 273]</sup>. Na ausência desse gradiente, os filmes explodiram durante o resfriamento do sistema. Portanto, o crescimento dos filmes de NCD autossustentados nessas condições não foi bem sucedido, confirmando o modelo proposto há anos atrás por Lucchese e colaboradores<sup>[198, 273]</sup>. Mesmo que não seja realizado o aquecimento da mesa, não se contorna esse problema, uma vez que 1,5 kW de potência aplicada ao reator não são suficientes para elevar a temperatura do substrato para promover o crescimento do filme. Sendo assim, apenas alguns fragmentos de filmes foram possíveis de serem recuperados após os testes da concentração de metano relativa ao fluxo no regime de crescimento adotado por esse grupo. Em função dos problemas encontrados na deposição de filmes combinando o substrato cerâmico ao reator do grupo francês, a tentativa de dopagem do nanodiamante através da utilização de boro na forma gasosa não foi possível ser realizada.

\*Qual o efeito da combinação de nitrogênio e boro no processo de deposição? Influencia as propriedades estruturais dos filmes crescidos? E as propriedades elétricas?

Nitrogênio atuou na nanoestruturação dos filmes de diamante alterando as propriedades estruturais dos filmes de diamante CVD, mas não ocasionando alterações significativas em suas propriedades elétricas. Boro, nas rotas consideradas efetivas, atuou na dopagem tipo p dos filmes crescidos, sendo incorporado em baixas concentrações e causando alterações nas propriedades elétricas dos filmes. Sua presença no filme atua na melhoria da cristalinidade do mesmo uma vez que ele não participa do crescimento de estruturas compostas por C-sp<sup>2</sup> ou de segmentos grafíticos no filme, favorecendo a fase composta de C-sp<sup>3</sup>.



## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Dentre a diversa gama de resultados obtidos, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram alcançados, sendo possível estabelecer um método experimental para crescimento de filmes de nanodiamante CVD sobre zircônia P.E., a obtenção de uma rota efetiva de incorporação de boro nos mesmos, mesmo que em baixa concentração, e sua caracterização por diferentes técnicas analíticas possibilitando a investigação de muitas de suas propriedades.

Como propostas para trabalhos futuros listam-se:

- Ajustar a banda Fano nos espectros Raman medidos para os filmes dopados de forma a traçar um comparativo entre seus parâmetros e a energia do laser empregada nas análises;

- Modelar os resultados obtidos por medidas de transporte de modo a elucidar o mecanismo de condução dos filmes dopados por compactação e pincelamento de boro;

- Estimar a concentração de boro e nitrogênio incorporada pelos filmes por espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS);

- Investigar o comportamento elétrico dos filmes dopados por impedância espectroscópica: i) no limite de altas frequências; ii) numa faixa de temperaturas; iii) isoladamente nas fronteiras de grão e o interior dos grãos a partir da utilização de um microscópio eletrônico de transmissão em alta resolução.

- Realizar ajuste da linha Fano dos filmes dopados de modo a traçar um paralelo com as energias de recombinação de éxcitons ligados detectadas por CL para os mesmos e, assim identificar os fônons que podem estar se acoplando aos níveis de impureza inseridos na banda proibida do diamante a partir da dopagem;

- Imagear os filmes dopados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM – do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e por microscopia eletrônica de transmissão por varredura no campo escuro anular (ADF- STEM – do inglês – *Annular Dark Field – Scanning Resolution Transmission Electron Microscopy*) com o objetivo de obter mapas químicos e realizar medidas de difração de elétrons e, assim localizar as regiões de defeitos cristalinos dos filmes e mapear a distribuição dos átomos de carbono, boro e nitrogênio em sua estrutura;

- Dar continuidade às análises de hidrofobicidade dos filmes de diamante crescidos sem dopagem e dopados, micro/nanoestruturados (Anexo B);

- Dopar filmes de NCD utilizando substratos cerâmicos e solução contendo boro;

- Crescer filmes de NCD utilizando substratos de zircônia P.E. e atmosfera contendo argônio ao invés de nitrogênio;

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

- Dopar filmes de NCD com boro por fonte gasosa, utilizando substratos cerâmicos e reatores que possibilitem o gradiente térmico do mesmo durante o processo de crescimento;
- Investigar a aplicação dos NCD crescidos em nanobiotecnologia para atuarem como carreadores de fármacos;
- Confeccionar e, possivelmente, aplicar biomembranas de NCD dopados em eletrodos para utilização como biossensores.

## 7 ANEXOS

### 7.1 ANEXO A: TÉCNICAS ANALÍTICAS

#### 7.1.1 Caracterização das propriedades de transporte

A resistividade das amostras é obtida a partir da medida da resistência da amostra. Uma vez determinada, é possível analisar sua dependência com a temperatura e o campo magnético. Conjugando orientação do campo e geometria de contatos elétricos, é possível que medidas de Efeito Hall sejam realizadas. Nesse trabalho utilizou-se a técnica de quatro pontas, na qual os contatos elétricos são estabelecidos numa geometria transversal (Figura A.1) e consistem da fixação de contatos elétricos que permaneçam estáveis durante os ciclos em temperatura. Os contatos externos são utilizados para a entrada e saída de corrente elétrica ( $i$ ) e os internos para medir a diferença de potencial ( $V$ )<sup>[289, 290]</sup>. Fios de cobre foram soldados com a técnica de solda ponto e logo após aplicou-se a cola prata em cima da solda ponto. Para acelerar o processo de cura da cola prata, utilizou-se a energia térmica emitida por uma lâmpada incandescente de 100 W. Após, a amostra foi levada ao forno e aquecida por 30 minutos a 250 °C para realizar a cura dessa cola. O processo é finalizado com a colagem dos fios de cobre nos contatos usando a mesma cola e, novamente, a amostra foi levada ao forno por 2 horas a 250 °C<sup>[290]</sup>.

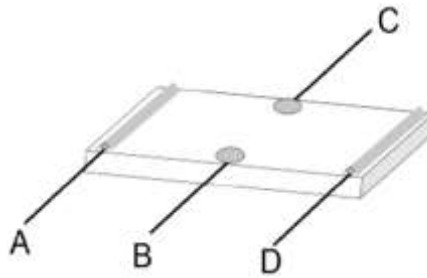


Figura A.1: Disposição dos contatos na geometria transversal<sup>[290]</sup>.

Uma vez que as dimensões dos filmes são bem conhecidas, parte-se do pressuposto que a secção transversal é constante e determina-se a resistividade ( $\rho$ ) segundo a equação abaixo:

$$R = \frac{V}{i} \quad \text{e} \quad \rho = \frac{Rle}{d} \quad (1)$$

na qual  $l$  é a largura da amostra,  $e$  é a espessura e  $d$  a distância entre os contatos elétricos de diferença de potencial. Quando na presença de campo magnético, as cargas elétricas ficarão sujeitas à força de Lorentz e o seu movimento gera um campo elétrico - campo elétrico Hall. Esse campo é transversal à corrente elétrica e ao campo magnético e uma resistividade pode ser associada a ele – resistividade Hall:

$$\rho_H = R_H B \quad (2)$$

na qual  $R_H$  é o coeficiente Hall dado por:  $R_H = \frac{1}{nq}$  sendo  $q = \pm e$ , a carga de uma lacuna ou de um elétron, respectivamente<sup>[251]</sup>.

Assim, é possível determinar a densidade e o tipo de portadores envolvidos no processo. Para materiais metálicos, a densidade de portadores é constante e a resistividade tem dependência forte com o tempo de relaxação. Um aumento na temperatura acarreta num aumento das vibrações e, conseqüentemente, num aumento no espalhamento dos elétrons, o que conduz ao aumento da resistividade com a temperatura. Para materiais semicondutores, a densidade de portadores é proporcional ao fator de Boltzmann,  $n \sim e^{-\Delta/kT}$ , na qual  $\Delta$  é a energia envolvida no processo. Para semicondutores intrínsecos,  $\Delta$  é a largura do intervalo proibido de energia e, para aqueles extrínsecos, consiste no valor da energia de ionização dos níveis de impureza<sup>[251]</sup>.

Portanto, para temperaturas elevadas, a resistividade dos semicondutores diminui e é representada usualmente por:

$$\rho = (n\mu_e + p\mu_l) \quad (3)$$

na qual,  $\mu_e$  e  $\mu_l$  são as mobilidades dos elétrons e lacunas, respectivamente<sup>[251]</sup>,  $n$  é o número de elétrons e  $p$ , de lacunas.

### 7.1.2 Catodoluminescência<sup>[252]</sup>

O fenômeno da catodoluminescência se origina a partir da recombinação direta da parte inferior da banda de condução com o topo da banda de valência e produz a emissão de luz. Essa recombinação pode ser de dois tipos: a) indireta, por um intermediário de estados localizados criados no intervalo proibido de energia pelos defeitos (recombinação extrínseca)

ou b) direta, do tipo banda-banda com a ausência ou presença de éxcitons (recombinação intrínseca). Um éxciton é um par neutro formado por um elétron e uma lacuna ligado por interação coulombiana e possui uma energia de ligação  $E_x$ .

Como todas as transições ópticas, as recombinações devem conservar o momentum,  $\Delta k = 0$ . Nos semicondutores de transição direta, o momentum é conservado pelas transições entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, sejam elas intrínsecas, banda-banda, FE ou BE. Para os semicondutores de transição indireta, deverá haver emissão de um fônon de energia  $\hbar\omega$  para compensar a diferença entre os momenta das bandas de condução e valência. Diferentes tipos de fônons ópticos (mais frequentes) e acústicos podem assegurar a compensação do vetor  $k$ . Os fótons emitidos, portanto, terão as seguintes energias:

$$\text{Recombinação banda – banda} = E_g - \hbar\omega$$

$$\text{Recombinação éxcitons livres} = E_g - \hbar\omega - E_x$$

$$\text{Recombinação éxcitons ligados} = E_g - \hbar\omega - E_x - E_b$$

onde  $E_g$  é a energia do intervalo proibido e  $E_b$  é a energia de localização do éxciton.

Em cristais de baixa constante dielétrica, como os iônicos e moleculares, os éxcitons localizam-se sobre o mesmo átomo uma vez que tendem a apresentar tamanho da ordem do parâmetro de rede do cristal. Em princípio, eles podem apresentar energias de localização diferentes, sobre dopantes neutros e ionizados<sup>[259]</sup>. De fato, eles aparecem usualmente nos semicondutores com uma única  $E_b$  e à baixa temperatura quando os dopantes são neutros. Outro modelo aplicável a materiais semicondutores, os quais apresentam alta constante dielétrica, considera a aproximação de uma partícula independente, no qual o estado fundamental consiste de bandas de energia completamente vazias ou preenchidas. A absorção de luz promove o elétron da banda de valência para a de condução e, assim um éxciton de Wannier-Mott é criado através de interação Coulombiana, com uma distância apreciável (superior ao parâmetro de rede do cristal), apresentando energia de ligação pequena e alta mobilidade pelo cristal. Os éxcitons de Frenkel, apresentam reduzida distância entre o elétron e a lacuna, apresentando energia de ligação elevada<sup>[291]</sup>.

Dean *et al*<sup>[258]</sup> obtiveram por CL sinais provenientes de éxcitons com diferentes combinações de fônons que servem de referência. A energia desses fônons no mínimo da banda de condução é determinada experimentalmente:

$$\hbar\omega (\text{TA}) = 87 \pm 2 \text{ meV}$$

$$\hbar\omega (\text{TO}) = 141 \pm 1 \text{ meV}$$

$$\hbar\omega (\text{LO}) = 163 \pm 1 \text{ meV}$$

O éxciton livre do diamante tem uma energia de ligação de  $81 \pm 5$  meV. Toda recombinação de um éxciton livre do diamante assistido por um fônon estará emitindo um fóton de energia:

$$E = E_g - E_x - \hbar\omega_f \quad (4)$$

### 7.2 ANEXO B: CARACTERIZAÇÃO DA HIDROFOBICIDADE

A hidrofobicidade dos filmes autossustentados de nanodiamante foi investigada visando propor uma aplicação tecnológica para os mesmos, nas quais a baixa interação com a água (superhidrofobicidade) seja requerida como, por exemplo, na tecnologia de filmes finos, lubrificantes, tintas anti-incrustantes, tecidos repelentes de água e desenvolvimento de superfícies autolimpantes que englobam desde janelas de prédios até mesmo ferramentas cirúrgicas, uma vez que as propriedades bactericidas do nanodiamante também têm sido estudadas.

A hidrofobicidade de um monocristal de diamante foi investigada por Hansen *et al*[292] considerando as faces (100) ou (111). Utilizando água, eles mediram ângulos de avanço de  $76^\circ$  para planos (111) e  $71^\circ$  para planos (100) e, além disso, concluíram que o ângulo de contato é fortemente dependente das terminações em hidrogênio ou oxigênio. Filmes de diamante CVD policristalino também são usualmente hidrofóbicos devido às terminações em hidrogênio das ligações pendentes da superfície dos grãos de diamante<sup>[175]</sup>. Ostrovskaya *et al*<sup>[176]</sup> investigaram a molhabilidade e a energia livre de superfície de filmes de diamante induzida por processos de hidrogenação e oxidação. Utilizando o método da gota d'água séssil, eles mediram o ângulo de contato da superfície hidrogenada do diamante CVD, obtendo o valor de  $93^\circ$  para a água, enquanto que o ângulo obtido para a superfície oxidada foi de  $32^\circ$ . Segundo eles, a energia de superfície diminui devido à adsorção induzida pela reconstrução da superfície com o hidrogênio, o qual promove a saturação das ligações pendentes. A oxidação da superfície do filme induz a dessorção do hidrogênio, aumentando a energia superficial e a hidrofobicidade. Zhao *et al*<sup>[179]</sup> mostraram que é possível alterar, reversivelmente, a molhabilidade de filmes de diamante de hidrofóbicos para superhidrofóbicos e superhidrofílicos a partir da alternância entre tratamento com plasma de hidrogênio e oxigênio, combinado à topografia da superfície na escala micrométrica. Resultados similares foram obtidos por Karlsson *et al*<sup>[178]</sup> que atingiram a condição

## CAPÍTULO 7 - ANEXOS

superhidrofóbica controlando a terminação dos filmes com oxigênio, hidrogênio e flúor, associados à padronização da superfície topográfica. A molhabilidade de NCD também tem sido investigada no contexto de aplicações biomédicas <sup>[181]</sup>.

No presente trabalho, a hidrofobicidade de filmes MCD e NCD foi investigada em função do crescimento desses filmes ser realizado a partir de plasmas compostos por diferentes espécies gasosas, na ausência e presença de nitrogênio respectivamente, e também pela diferença topográfica que ambos apresentam. Além disso, uma alteração química da superfície desses filmes foi realizada a partir do revestimento desses filmes com teflon (PTFE) utilizando o método de deposição física a vapor (PVD), objetivando a substituição dos átomos de hidrogênio da superfície por flúor uma vez que tais átomos aliados à cadeia carbônica conferem ao material uma reatividade química extremamente baixa, baixo coeficiente de atrito e impermeabilidade. Medidas de ângulo de contato com a água e medidas de histerese angular foram desenvolvidas a partir do método sésil da gota estática no qual uma gota de um líquido é depositada sobre a superfície do material a ser analisado, através de uma seringa. 4-6 gotas d'água destilada, com aproximadamente 5  $\mu\text{L}$  de volume, foram depositadas sobre os filmes nivelados. As gotas são observadas diretamente na seção transversal com um microscópio Olympus BX-41 e as imagens são capturadas digitalmente utilizando uma câmera digital (resolução de 1,4 mega pixels) controlada por computador. Para obtenção dos valores de ângulo de contato, a média de 20 medidas foi realizada em diferentes áreas de cada amostra. As medidas de ângulo de deslizamento foram realizadas com um goniômetro mecânico. Os ângulos de contato de avanço e recuo foram medidos em ambos os lados da gota, em pelo menos três posições diferentes para cada amostra.

Os filmes MCD e NCD livres do revestimento com PTFE apresentaram comportamento hidrofóbico, exceto o lado rugoso do NCD, o qual apresentou ângulo de contato ligeiramente menor que 90°. A análise da histerese dos filmes livres de PTFE acusou valores altos uma vez que não ocorre o deslocamento das gotas sobre a superfície dos filmes mesmo sob uma inclinação próxima a 90°. A Figura B.2 claramente mostra o aumento significativo do ângulo de contato da água observado após o revestimento dos filmes com PTFE, alcançando o regime superhidrofóbico. Apesar de os filmes MCD e NCD apresentarem topografias extremamente diferentes (Figura B.1), os ângulos de contato observados são similares após o revestimento com teflon. No entanto, o comportamento do ângulo de contato de avanço e de recesso é completamente diferente para os dois tipos de filmes após o revestimento com teflon: para o lado rugoso do MCD, a histerese diminui para  $\sim 4^\circ$  enquanto que para o lado

rugoso do NCD, a histerese se mantém alta, sem que qualquer deslocamento da gota ocorra mesmo numa inclinação da superfície de 90°. Esse resultado sugere que a interação entre a água e o filme de diamante NCD revestido com PTFE obedece ao modelo de Wenzel [293], com uma grande área de contato. Para o filme MCD, a área de contato é menor em função da maior rugosidade da superfície, obedecendo ao modelo de Cassie-Baxter [294].

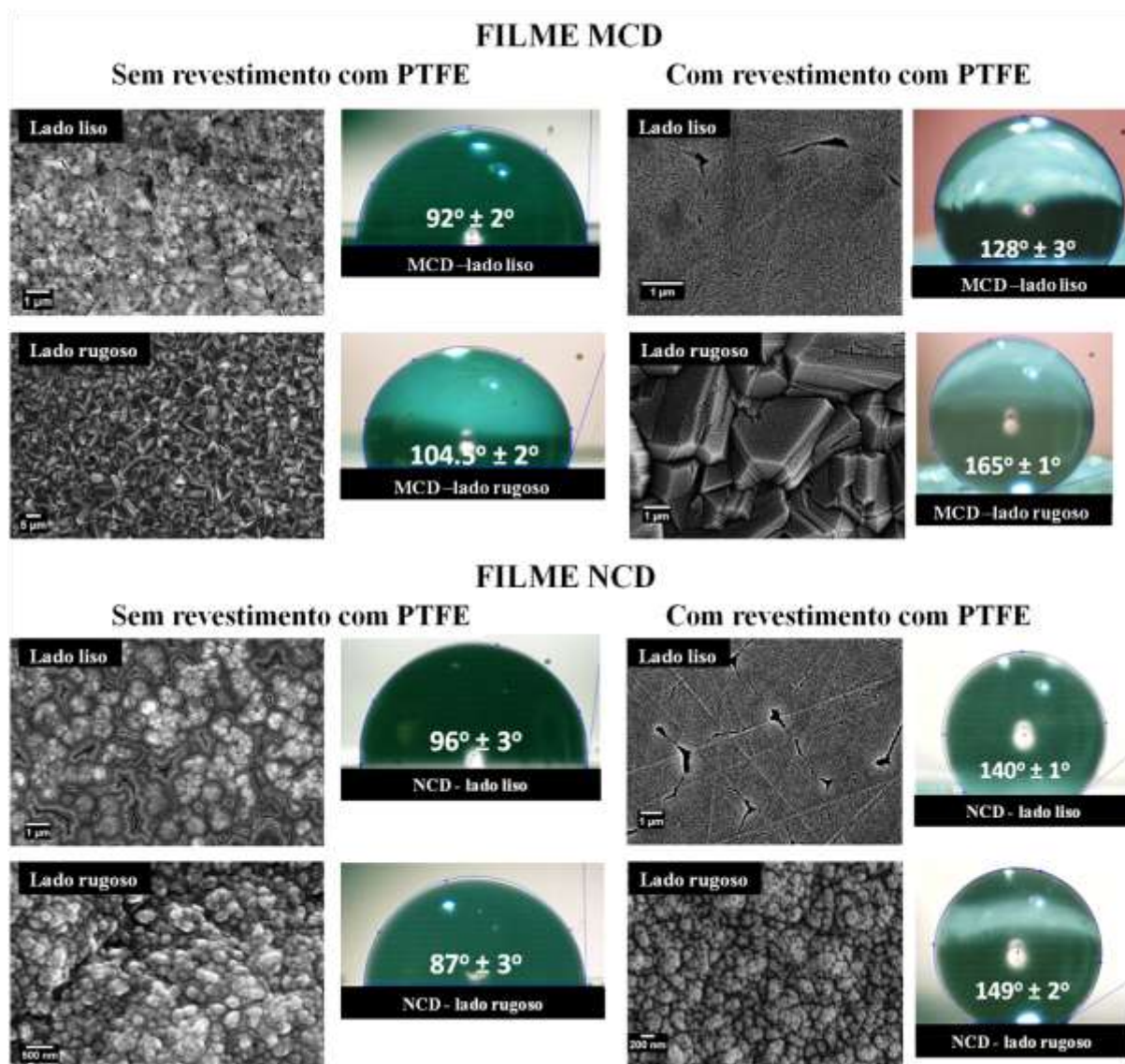


Figura B.1: Micrografias MEV e imagens do ângulo de contato estático da água nas superfícies lisas e rugosas dos filmes MCD e NCD, antes e depois do revestimento com PTFE.



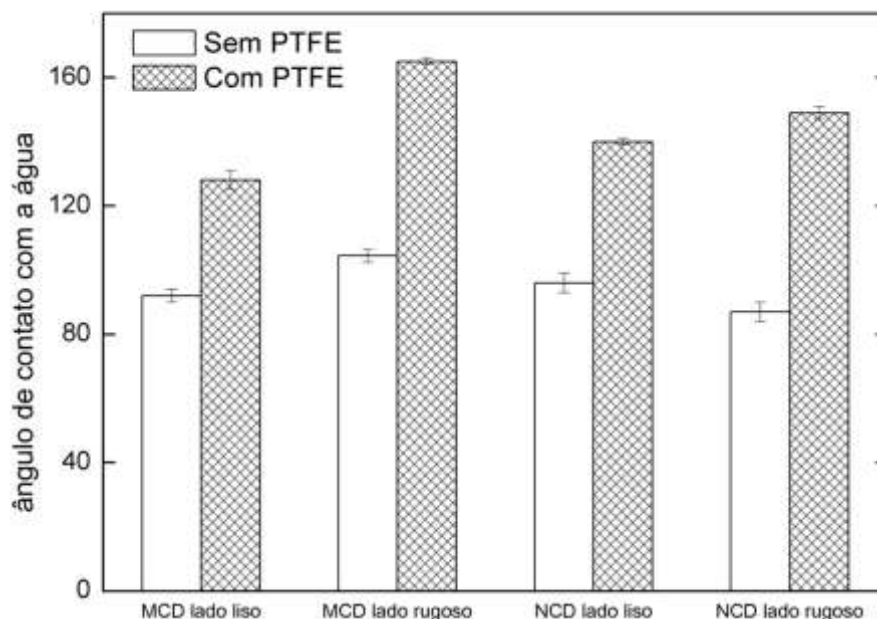


Figura B.2: Ângulo de contato com a água para ambas as superfícies dos filmes MCD e NCD, com e sem revestimento com PTFE.

A tabela B.1 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos e os resultados encontrados na literatura tanto para filmes de diamante quanto para filmes DLC. Valores maiores que  $150^\circ$  somente são obtidos após estruturação da superfície de filmes DLC a partir de sistemas sofisticados de padronização<sup>[295, 296]</sup>. Os filmes crescidos apresentaram altos ângulos de contato combinando a topografia da superfície pura do diamante micro/nanoestruturado com o revestimento de PTFE, utilizando um método simples de deposição física de vapor. As micrografias MEV dos filmes após o revestimento (Figura B.1) mostram que a espessura do PTFE foi suficientemente fina de modo a preservar a topografia original dos grãos de diamante. Por outro lado, o grande aumento do ângulo de contato após o revestimento revelou, claramente, que a energia de superfície dos filmes diminuiu consideravelmente. Os grupos de terminação C-H na superfície dos filmes de diamante, antes do revestimento com PTFE, não eram adequados para a interação com moléculas polares tais como a água, resultando num comportamento hidrofóbico<sup>[181]</sup>, como indicado nos resultados apresentados na Figura B.1 - sem PTFE. O revestimento com teflon melhorou o comportamento hidrofóbico e os ângulos de contato obtidos foram maiores do que o valor correspondente ao próprio PTFE ( $\sim 109^\circ$ ). Por conseguinte, a combinação da topografia da superfície dos filmes de diamante e o efeito da interação de PTFE com os grupos de

## CAPÍTULO 7 - ANEXOS

terminação C-H na energia de superfície do diamante originou um comportamento superhidrofóbico para os filmes crescidos.

Tabela B.1: Comparação entre os ângulos de contato com a água encontrados na literatura para filmes de diamante e filmes DLC e aqueles obtidos para os filmes crescidos.

<b>Descrição do filme</b>	<b>Ângulo de contato</b>
Filme de carbono amorfo produzido combinando nanofundição, galvanoplastia e deposição física a vapor <sup>[296]</sup>	160°
Filme de carbono amorfo com estruturas periódicas geradas a partir de estruturação a laser ou por galvanoplastia <sup>[295]</sup>	150°
Filme de carbono amorfo com diferentes concentrações de flúor <sup>[297]</sup>	107°
Filmes de diamante policristalinos terminados em hidrogênio <sup>[298]</sup>	93°
Filmes de diamante policristalinos terminados em oxigênio <sup>[298]</sup>	32°
Lado rugoso de MCD revestido com PTFE (parte desse trabalho)	165° ± 2°
Lado rugoso de NCD revestido com PTFE (parte desse trabalho)	149° ± 2°
PTFE <sup>[297]</sup>	109°

### 7.3 ANEXO C: CARACTERIZAÇÃO POR IMPEDÂNCIA ESPECTROSCÓPICA

Essa é uma técnica bastante utilizada na caracterização das propriedades elétricas dos materiais, principalmente para identificar novas interfaces a serem utilizadas como eletrodos condutores<sup>[299, 300]</sup>. Tem sido útil na caracterização de monocristais de diamante e em filmes de NCD<sup>[59, 300]</sup>. O que se mede através dessa técnica é a impedância em função da frequência aplicada a qual é representada num diagrama tipo Cole-Cole<sup>[301]</sup>, no qual a componente real da impedância (referente à contribuição resistiva) *versus* sua componente imaginária (referente à contribuição capacitiva) é apresentada em um gráfico. O que é esperado é a obtenção de curva semicircular a partir da qual se pode analisar o comportamento elétrico. Para o caso de filmes de diamante policristalinos deve ser considerada a contribuição de uma condução elétrica através do interior dos grãos e entre as fronteiras de grão. O ajuste da curva é feito tomando o modelo de um circuito RC paralelo, no qual a impedância é dada por:

$$Z = \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C_p} \quad (5)$$

em que  $\omega$  é a frequência angular,  $R_p$  a resistência do circuito em paralelo e  $C_p$  a capacitância desse circuito.

As medidas aqui apresentadas foram realizadas numa faixa de frequência de 20 Hz a 2 MHz à temperatura ambiente. Usualmente contatos de ouro são utilizados para tais medidas, pois sua contribuição para a impedância pode ser negligenciada, porém esses contatos não ficam bem aderidos à superfície do NCD crescido nesse trabalho e, portanto, contatos de grafite foram depositados nas duas superfícies do NCD e um fator resistência em série foi adicionado à equação (6), representando tais contatos. Os dados foram, portanto, modelados a partir da seguinte equação:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} + i \left( \frac{-\omega R_p^2 C_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \right) \quad (6)$$

Para materiais policristalinos, valores de capacitância da ordem de picofarad são originários da contribuição do interior dos cristais enquanto que respostas da ordem de nanofarad são atribuídas a contribuições de fronteiras de grão<sup>[59]</sup>. É necessário ressaltar que as medidas estão feitas em superfícies diferentes entre si, i.e., o lado liso do filme é composto por microgrãos que contêm nanogrãos de diamante em função da réplica do substrato

enquanto o lado rugoso apresenta a morfologia típica e NCD, *ballas*. A resposta elétrica obtida para o filme NCD pode ser observada na Figura C.1. Uma única resposta semicircular é observada para a condução elétrica com algum espalhamento na região de altas frequências da faixa de impedância medida.

A partir do modelo teórico proposto anteriormente foi possível obter um bom ajuste para a curva medida e o valor para a capacitância estimado situou-se em  $\sim 1,2 \times 10^{-10}$  F. O valor encontrado situa-se entre os limites utilizados para a contribuição do interior de cristais e de fronteiras de grão e isso ocorre em função da dispersão dos dados no limite de altas frequências, o que não permite um ajuste perfeito da curva medida. Isso provavelmente está relacionado à diferença morfológica entre as duas superfícies do filme medido e possivelmente um novo modelo que assuma as fronteiras de grão de cada superfície deva ser aplicado. Outras soluções que se abrem como possibilidades de pesquisa seriam a investigação desse filme no limite de altas frequências, a realização de medidas numa faixa de temperaturas e medidas isoladas das fronteiras de grão e do interior dos grãos a partir da utilização de um microscópio eletrônico de transmissão em alta resolução.

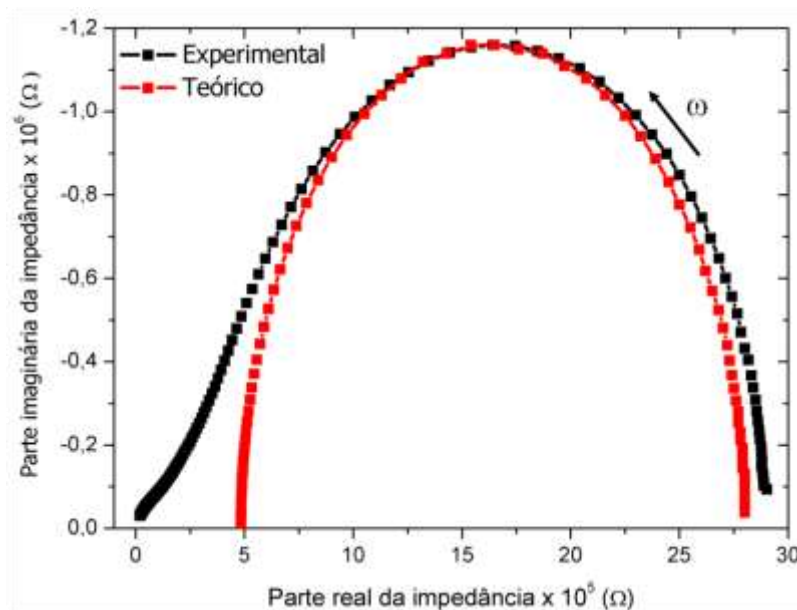


Figura C.1: Diagrama Cole-Cole relacionado ao comportamento da impedância espectroscópica de um filme de diamante NCD autossustentado.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cao, G. Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications. London, London: Imperial College Press, 2007.
- [2] Angus, J.C. New York, John Wiley & Sons: , 1994.
- [3] The properties of natural and synthetic diamond, London: Academic, 1992.
- [4] Williams, O.A. Nanocrystalline diamond. *Diamond and related materials*. 2011, 20, 621-40.
- [5] Angus, J.C. In: *Synthetic Diamond: emerging CVD science and technology* Spear, K.E., Dismukes, J.P. Eds., John Wiley & Sons: , New York, 1994.
- [6] DeClements, R., Hirsche, B.L., Granger, M.C., Xu, J.S., Swain, G.M. Freestanding diamond thin films grown on glassy carbon substrates. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996, 143, L150-L3.
- [7] Ferreira, N.G., Silva, L.L.G., Corat, E.J. Electrochemical activity of boron-doped diamond electrodes grown on carbon fiber cloths. *Diamond and related materials*. 2002, 11, 657.
- [8] Mochalin, V.N., Shenderova, O., Ho, D., Gogotsi, Y. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology*. 2011, 1-13.
- [9] Daenen, M., Williams, O.A., D'Haen, J., Haenen, K., Nesládek, M. Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates. *Physica Status Solidi (a)*. 2006, 203, 3005-10.
- [10] Davidson, J.L., Kang, W.P., Wisitsora-At, A. Diamond field emission devices. *Diamond and related materials*. 2003, 12, 429.
- [11] Lions, M., Saada, S., Mazellier, J.P., Andrieu, F., Faynot, O., Bergonzo, P. Ultra-thin nanocrystalline diamond films (<100 nm) with high electrical resistivity. *Physica Status Solidi—Rapid Research Letters*. 2009, 3, 205-7.
- [12] Aleksov, A., Li, X., Govindaraju, N., Gobien, J.M., Wolter, S.D., Prater, J.T., et al. Silicon-on-diamond: An advanced silicon-on-insulator technology. *Diamond and related materials*. 2005, 14, 308-13.
- [13] Rabarot, M., Widiez, J., Saada, S., Mazellier, J.P., Lecouvey, C., Roussin, J.C., et al. Silicon-On-Diamond layer integration by wafer bonding technology. *Diamond and related materials*. 2010, 19, 796-805.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [14] Chen, M., Pierstorff, E.D., Lam, R., Li, S.-Y., Huang, H., Osawa, E., et al. Nanodiamond-mediated delivery of water-insoluble therapeutics. *ACS nano*. 2009, 3, 2016-22.
- [15] Chow, E.K., Zhang, X.-Q., Chen, M., Lam, R., Robinson, E., Huang, H., et al. Nanodiamond Therapeutic Delivery Agents Mediate Enhanced Chemoresistant Tumor Treatment. *Science Translational Medicine*. 2011, 3, 1-10.
- [16] Li, J., Zhu, Y., Li, W., Zhang, X., Peng, Y., Huang, Q. Nanodiamonds as intracellular transporters of chemotherapeutic drug. *Biomaterials*. 2010, 31, 8410-8.
- [17] Demming, A. Nanotechnology under the skin. *Nanotechnology*. 2011, 22, 260201.
- [18] May, P.W., Regan, E.M., Taylor, A., Uney, J., Dick, A.D., McGeehan, J. Spatially controlling neuronal adhesion on CVD diamond. *Diamond and related materials*. 2012, 23, 100-4.
- [19] Yuan, Y., Chen, Y., Liu, J., Wang, H., Liu, Y. Biodistribution and fate of nanodiamonds in vivo. *Diamond and related materials*. 2009, 18, 95-100.
- [20] Popov, C., Kulisch, W., Reithmaier, J.P., Dostalova, T., Jelinek, M., Anspach, N., et al. Bioproperties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. *Diamond and related materials*. 2007, 16, 735-9.
- [21] Christoph, E.N., Bohuslav, R., Dongchan, S., Hiroshi, U., Nianjun, Y. Diamond for bio-sensor applications. *Journal of Physics D: Applied physics*. 2007, 40, 6443.
- [22] Medina, O., Nocua, J., Mendoza, F., Gómez-Moreno, R., Ávalos, J., Rodríguez, C., et al. Bactericide and bacterial anti-adhesive properties of the nanocrystalline diamond surface. *Diamond and related materials*. 2012, 22, 77-81.
- [23] Tang, L., Tsai, C., Gerberich, W.W., Kruckeberg, L., Kania, D.R. Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond. *Biomaterials*. 1995, 16, 483-8.
- [24] Kucsko, G., Maurer, P.C., Yao, N.Y., Kubo, M., Noh, H.J., Lo, P.K., et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell. *Nature*. 2013, 500, 54-8.
- [25] Mort, J., Kuhman, D., Machonkin, M., Morgan, M., Jansen, F., Okumura, K., et al. Boron doping of diamond thin-films. *Appl. Phys. Lett.* 1989, 55, 1121.
- [26] Swain, G.M., Ramesham, R. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes. *Anal. Chem.* 1993, 65, 345.
- [27] May, P.W., Ludlow, W.J., Hannaway, M., Heard, P.J., Smith, J.A., Rosser, K.N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and related materials*. 2008, 17, 105-17.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [28] Gajewski, W., Achatz, P., Williams, O., Haenen, K., Bustarret, E., Stutzmann, M., et al. Electronic and optical properties of boron-doped nanocrystalline diamond films. *Physical Review B*. 2009, 79, 1-14.
- [29] Dai, Y., Long, R., Huang, B., Zhang, Z. Effect of boron on the superconducting transition of heavily doped diamond. *Diamond and related materials*. 2007, 16, 353-8.
- [30] Achatz, P., Bustarret, E., Marcenat, C., Piquerel, R., Dubouchet, T., Chapelier, C., et al. Metal–insulator transition and superconductivity in highly boron-doped nanocrystalline diamond films. *Physica Status Solidi (a)*. 2009, 206, 1978-85.
- [31] Gu, L.-P., et al. Impact of nitrogen doping on growth and hydrogen impurity incorporation of thick nanocrystalline diamond films. *Chinese Physics B*. 2011, 20, 058104.
- [32] Achatz, P., Williams, O.A., Bruno, P., Gruen, D.M., Garrido, J.A., Stutzmann, M. Effect of nitrogen on the electronic properties of ultrananocrystalline diamond thin films grown on quartz and diamond substrates. *Physical Review B*. 2006, 74, 155429.
- [33] Bhattacharyya, S., Auciello, O., Birrell, J., Carlisle, J.a., Curtiss, L.a., Goyette, a.N., et al. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films. *Applied Physics Letters*. 2001, 79, 1441-3.
- [34] Jin, S., Moustakas, T.D. Effect of nitrogen on the growth of diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 1994, 65, 403-5.
- [35] Williams, O.A., Curat, S., Gerbi, J.E., Gruen, D.M., Jackman, R.B. n-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films. *Applied Physics Letters*. 2004, 85, 1680-2.
- [36] Bourgeois, E. Couplage électron-phonon dans les semi-conducteurs dopés et ses applications à la supraconductivité [Thèse]. Lyon, Université Claude – Bernard – Lyon I; 2008.
- [37] Ekimov, E.A., Sidorov, V.A., Bauer, E.D., Mel'nik, N.N., Curro, N.J., Thompson, J.D., et al. Superconductivity in diamond. *Nature*. 2004, 428, 542.
- [38] Long, R., Dai, Y., Guo, M., Yu, L., Huang, B., Zhang, R., et al. Effect of B-complexes on lattice structure and electronic properties in heavily boron-doped diamond. *Diamond and related materials*. 2008, 17, 234.
- [39] Takano, Y., Nagao, M., Sakaguchi, I., Tachiki, M., Hatano, T., Kobayashi, K., et al. Superconductivity in diamond thin films well above liquid helium temperature. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 2851.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [40] Yokoya, T., Nakamura, T., Matsushita, T., Muro, T., Takana, Y., Nagao, M., et al. Origin of the metallic properties of heavily boron-doped superconducting diamond. *Nature*. 2005, 438, 647.
- [41] Bustarret, E., Kacmarcik, J., Marcenat, C., Gheeraert, E., Cytermann, C., Marcus, J., et al. Dependence of the Superconducting Transition Temperature on the Doping Level in Single-Crystalline Diamond Films. *Physical Review Letters*. 2004, 93, 237005.
- [42] Fiori, A. Nouvelles générations de structures en diamant dopé au bore par technique de delta-dopage pour l'électronique de puissance : croissance par CVD et caractérisation. Grenoble, École Doctorale I-MEP2 : Ingénierie – Matériaux, mécanique,; 2012.
- [43] Brandão, L.E.V.d.S. Incorporação de boro em diamante CVD através de diferentes substratos [Dissertação]. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.
- [44] Stotter, J., Show, Y., Wang, S., Swain, G. Comparison of the Electrical, Optical, and Electrochemical Properties of Diamond and Indium Tin Oxide Thin-Film Electrodes. *Chemistry of Materials*. 2005, 17, 4880-8.
- [45] Stotter, J., Zak, J., Behier, Z., Show, Y., Swain, G.M. Optical and Electrochemical Properties of Optically Transparent, Boron-Doped Diamond Thin Films Deposited on Quartz. *Anal. Chem*. 2002, 74, 5924.
- [46] Bonnauron, M., Saada, S., Mer, C., Gesset, C., Williams, O.A., Rousseau, L., et al. Transparent diamond-on-glass micro-electrode arrays for ex-vivo neuronal study. *Physica Status Solidi (a)*. 2008, 205, 2126-9.
- [47] Diniz, A.V., Ferreira, N.G., Corat, E.J., Trava-Airoldi, V.J. Boron doped diamond thin films on large area Ti6Al4V substrates for electrochemical application. *Diamond and related materials*. 2003, 12, 577.
- [48] Fujishima, A., Rao, T.N. New directions in structuring and electrochemical applications of boron-doped diamond thin films. *Diamond and related materials*. 2001, 10, 1799.
- [49] Panizza, M., Cerisola, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*. 2005, 51, 191-9.
- [50] Alfaro, M.A.Q., Ferro, S., Martínez-Huitle, C.A., Vong, Y.M. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2006, 17, 227-36.
- [51] Gracio, J.J., Fan, Q.H., Madaleno, J.C. Diamond growth by chemical vapour. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 2010, 43, 374017.



## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [52] Greiner, N.R., Phillips, D.S., Johnson, J.D., Volk, F. Diamonds in detonation soot. *Nature*. 1988, 333, 440-2.
- [53] Gruen, D.M. Nanocrystalline diamond films. *Annual Review of Materials Science*. 1999, 29, 211-59.
- [54] Shenderova, O.A., Gruen, D.M. *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications*. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2006, p. 618.
- [55] Alhaddad, A., Adam, M.P., Botsoa, J., Dantelle, G., Perruchas, S., Gacoin, T., et al. Nanodiamond as a vector for siRNA delivery to Ewing sarcoma cells. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. 2011, 7, 3087-95.
- [56] Baldwin, J.W., Zalalutdinov, M.K., Feygelson, T., Pate, B.B., Butler, J.E., Houston, B.H. Nanocrystalline diamond resonator array for RF signal processing *Diamond and related materials*. 2006, 15, 2061-7.
- [57] Barras, A., Lyskawa, J.I., Szunerits, S., Woisel, P., Boukherroub, R. Direct Functionalization of Nanodiamond Particles Using Dopamine Derivatives. *Langmuir*. 2011.
- [58] Behler, K.D., Stravato, A., Mochalin, V., Korneva, G., Yushin, G., Gogotsi, Y. Nanodiamond-Polymer Composite Fibers and Coatings. *Acs Nano*. 2009, 3, 363-9.
- [59] Bevilacqua, M., Tumilty, N., Mitra, C., Ye, H.T., Feygelson, T., Butler, J.E., et al. Nanocrystalline diamond as an electronic material: An impedance spectroscopic and Hall effect measurement study. *Journal of Applied Physics*. 2010, 107.
- [60] Boudou, J.-P., Curmi, P.A., Jelezko, F., Wrachtrup, J., Aubert, P., Sennour, M., et al. High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. *Nanotechnology*. 2009, 20, 235602.
- [61] Danilenko, V.V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State*. 2004, 46, 595-9.
- [62] Field, J.E. *The properties of diamond*. London, Academic, 1979.
- [63] Frenklach, M., Howard, W., Huang, D., Yuan, J., Spear, K.E., Koba, R. Induced nucleation of diamond powder. *Applied Physics Letters*. 1991, 59, 546-8.
- [64] Haenni, W., Rychen, P., Fryda, M., Comninellis, C. Industrial applications of diamond electrodes. In: *Thin-Film Diamond II* Nebel, C.E., Ristein, J. Eds., Elsevier, 2004, Vol. 77, pp. 149-96.
- [65] Hupert, M., Muck, A., Wang, R., Stotter, J., Cvackova, Z., Haymond, S., et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry *Diamond and related materials*. 2003, 12, 1940-9.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [66] Kanda, H., Sekine, T. Characteristics of diamonds grown with metal catalysts. In: Properties and growth of diamond, Davies, G. Ed., INSPEC, the institution of electrical engineers, London, 1993, p. 415.
- [67] Schafer, L., Bluhm, A., Klages, C.P., Lochel, B., Buchmann, L.M., Huber, H.L. Diamond membranes with controlled stress for submicron lithography. *Diamond and related materials*. 1993, 2, 1191-6.
- [68] Schrand, A.M., Hens, S.A.C., Shenderova, O.A. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2009, 34, 18-74.
- [69] Prelas, M.A., Popovici, G., Bigelow, L.K. *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*. New York 1997.
- [70] Ozawa, M., Inaguma, M., Takahashi, M., Kataoka, F., Kruger, A., Osawa, E. Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids. *Advanced Materials*. 2007, 19, 1201-6.
- [71] Chang, Y.R., Lee, H.Y., Chen, K., Chang, C.C., Tsai, D.S., Fu, C.C., et al. Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*. 2008, 3, 284-8.
- [72] Wang, D.H., Tan, L.S., Huang, H.J., Dai, L.M., Osawa, E. In-Situ Nanocomposite Synthesis: Arylcarbonylation and Grafting of Primary Diamond Nanoparticles with a Poly(ether-ketone) in Polyphosphoric Acid. *Macromolecules*. 2009, 42, 114-24.
- [73] Purto, K.V., Petunin, A.I., Burov, A.E., Puzyr, A.P., Bondar, V.S. Nanodiamonds as Carriers for Address Delivery of Biologically Active Substances. *Nanoscale Res. Lett.* 2010, 5, 631-6.
- [74] Schrand, A.M., Huang, H.J., Carlson, C., Schlager, J.J., Osawa, E., Hussain, S.M., et al. Are diamond nanoparticles cytotoxic? *J. Phys. Chem. B*. 2007, 111, 2-7.
- [75] Haubner, R., Lux, B. Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond. *International journal of refractory metals and hard materials*. 2002, 20, 93-100.
- [76] Kulisch, W., Popov, C., Rauscher, H., Rinke, M., Veres, M. Investigation of the initial growth of ultrananocrystalline diamond films by multiwavelength Raman spectroscopy *Diamond and related materials*. 2011, 20, 1076-80.
- [77] Iijima, S., Aikawa, Y., Baba, K. Early formation of chemical vapor deposition diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 1990, 57, 2646-8.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [78] Dahl, J.E., Liu, S.G., Carlson, R.M.K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. *Science*. 2003, 299, 96-9.
- [79] Kulakova, I. Surface chemistry of nanodiamonds. *Physics of the Solid State*. 2004, 46, 636-43.
- [80] Fort, R.C. Adamantane. *The Chemistry of Diamond Molecules*. New York, Dekker, 1976.
- [81] Williams, O.A., Hees, J., Dieker, C., Jäger, W., Kirste, L., Nebel, C.E. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles. *ACS nano*. 2010, 4, 4824-30.
- [82] Butler, J.E. Chemical Vapor Deposited Diamond. *Electrochemical Society Interface*. 2003, 22-6.
- [83] Schwander, M., Partes, K. A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond and related materials*. 2011, 20, 1287-301.
- [84] Gruen, D.M. Ultrananocrystalline diamond in the laboratory and the cosmos. *MRS Bulletin*. 2001, 26, 771-6.
- [85] Butler, J.E., Sumant, A.V. The CVD of Nanodiamond Material. *Chemical Vapor Deposition*. 2008, 14, 145-60.
- [86] Williams, O.A., Nesladek, M., Daenen, M., Michaelson, S., Hoffman, A., Osawa, E., et al. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. *Diamond and related materials*. 2008, 17, 1080-8.
- [87] Bundy, F.P. The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 1980, 85, 6930-6.
- [88] Dolmatov, V.Y. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: Properties and applications. *USPEKHI KHIMII* 2001, 70.
- [89] DeCarli, P.S., Jamieson, J.C. Formation of diamond by explosive shock. *Science*. 1961, 133.
- [90] Ma, Y.Z., Zou, G.T., Yang, H.B., Meng, J.F. Conversion of fullerenes to diamond under high pressure and high temperature. *Appl. Phys. Lett.* 1994, 65.
- [91] Yang, G.W., Wang, J.B., Liu, Q.X. Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching. *J. Phys. Condens. Mat.* 1998, 10, 7923 - 7.
- [92] Gogotsi, Y.G., Nickel, K.G., Bahloul-Hourlier, D., Merle-Mejean, T., Khomenko, G.E., Skjerlie, K.P. Structure of carbon produced by hydrothermal treatment of  $\beta$ -SiC powder. *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 595-604.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [93] Welz, S., Gogotsi, Y., McNallan, M.J. Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides. *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 4207-14.
- [94] Daulton, T.L., Kirk, M.A., Lewis, R.S., Rehn, L.E. Production of nanodiamonds by high-energy ion irradiation of graphite at room temperature. *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2001, 175, 12-20.
- [95] Banhart, F., Ajayan, P.M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature.* 1996, 382, 433-5.
- [96] Galimov, É.M., Kudin, A.M., Skorobogatskií, V.N., Plotnichenko, V.G., Bondarev, O.L., Zarubin, B.G., et al. Experimental corroboration of the synthesis of diamond in the cavitation process. *Dokl. Phys.* 2004, 49, 150-3.
- [97] Bachmann, P.K. Plasma CVD techniques for low pressure synthesis of diamond: an overview. London, INSPEC, 1994.
- [98] Perhrsson, P.E., Celli, F.G., Butler, J.E. *Chemical Mechanisms of Diamond CVD*, Park Ridge: Noyes Publications, 1993.
- [99] Santos, A.P.M.D. *Desenvolvimento e Aplicação de Processos com Plasmas de Alta Densidade para a Deposição de Filmes de Carbono*. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2005.
- [100] Yang, T.-s., Lai, J.-y., Wong, M.-s., Cheng, C.-L. Substrate bias effect on the formation of nanocrystalline diamond films by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics.* 2002, 92, 2133-8.
- [101] Celii, F.G., Butler, J.E. Direct monitoring of CH<sub>3</sub> in a filament-assisted diamond chemical vapor deposition reactor. *Journal of Applied Physics.* 1992, 71, 2877-83.
- [102] Celii, F.G., Pehrsson, P.E., Wang, H.-t., Butler, J.E. Infrared detection of gaseous species during the filament-assisted growth of diamond. *Applied Physics Letters.* 1988, 52, 2043-5.
- [103] Corat, E.J., Goodwin, D.G. Temperature dependence of species concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics.* 1993, 74, 2021-9.
- [104] Ferreira, N.G., Corat, E.J., Trava-Airoldi, V.J., Leite, N.F. Gas phase study with CF<sub>4</sub> and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> addition in microwave CVD diamond growth. *Diamond and Related Materials.* 1998, 7, 272-5.
- [105] Goodwin, D.G., Gavillet, G.G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. *Journal of Applied Physics.* 1990, 68, 6393-400.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [106] Harris, S.J., Weiner, A.M. Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth. *Journal of Applied Physics*. 1990, 67, 6520-6.
- [107] Harris, S.J., Weiner, A.M., Perry, T.A. Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth. *Applied Physics Letters*. 1988, 53, 1605-7.
- [108] Loh, K.P., Foord, J.S., Jackman, R.B. Diamond growth chemistry: Its observation using real time in situ molecular beam scattering techniques. *Diamond and Related Materials*. 1997, 6, 219-23.
- [109] McMaster, M.C., Hsu, W.L., Coltrin, M.E., Dandy, D.S. Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot-filament-assisted diamond chemical-vapor-deposition reactor. *Journal of Applied Physics*. 1994, 76, 7567-77.
- [110] Rego, C.A., Tsang, R.S., May, P.W., Ashfold, M.N.R., Rosser, K.N. Gas-phase composition measurements during chlorine assisted chemical vapor deposition of diamond: A molecular beam mass spectrometric study. *Journal of Applied Physics*. 1996, 79, 7264-73.
- [111] Stibbe, D.T., Tennyson, J. Near-threshold electron impact dissociation of H<sub>2</sub> within the adiabatic nuclei approximation. *New Journal of Physics*. 1998, 1, 2.
- [112] Spear, K.E., Dismukes, J.P. *Synthetic diamond emerging CVD*, Science and Technology, John Willey & Sons, 1993.
- [113] Spitsyn, B.V., Bouilov, L.L., Derjagin, B.V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. *J. Cryst. Growth*. 1981, 52, 219-26.
- [114] Suzuki, K., Sawabe, A., Yasuda, H., Inuzuka, T. Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 50.
- [115] Chang, C.P., Flamm, D.L., Ibbotson, D.E., Mucha, J.A. Diamond crystal growth by plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 1988, 63.
- [116] Ascarelli, P., Fontana, S. Dissimilar grit-size dependence of the diamond nucleation density on substrate surface pretreatments. *Applied surface science*. 1993, 64, 307-11.
- [117] Frenklach, M., Kematich, D.H., Huang, D., Howard, W., Spear, K.E., Phelps, A., et al. Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase. *J. Appl. Phys.* 1989, 66, 395.
- [118] Van Der Drift, A. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor-deposited layers. *Philips Research Report*. 1967, 22, 267-88.
- [119] Soga, T., Sharda, T., Jimbo, T. Precursors for CVD Growth of Nanocrystalline Diamond. *Physics of the solid state*. 2004, 46, 720-5.
- [120] Butler, J.E., Oleynik, I. A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by chemical vapour deposition A mechanism for crystal twinning in the growth of diamond by

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

chemical vapour deposition. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2008, 366, 295-311.

[121] Lifshitz, Y., Lee, C.H., Wu, Y., Zhang, W.J., Bello, I., Lee, S.T. Role of nucleation in nanodiamond film growth. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 243114.

[122] Hoffman, A. Mechanism and Properties of Nanodiamond Films Deposited by the DC-GD-CVD Process. In: *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, Gruen, D.M., Shenderova, O.A., Vul, A.Y. Eds., Springer, Berlin, 2005, pp. 125-44.

[123] Konov, V.I., Smolin, A.A., Ralchenko, V.G., Pimenov, S.M., D.Obraztsova, E., Loubnin, E.N., et al. D.c. Arc Plasma Deposition of Smooth Nanocrystalline Diamond Films. *Diamond and related materials*. 1995, 4, 1073-8.

[124] Nistor, L.C., Landuyt, J.V., Ralchenko, V.G., Obraztsova, E.D., Smolin, A.A. Nanocrystalline Diamond Films: Transmission Electron Microscopy and Raman Spectroscopy Characterization. *Diamond and related materials*. 1997, 6, 159-68.

[125] Philip, J., Hess, P., Feygelson, T., Butler, J.E., Chattopadhyay, S., Chen, K.H., et al. Elastic , mechanical , and thermal properties of nanocrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*. 2003, 93, 2164-71.

[126] Kulisch, W., Popov, C. On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films. *Physica Status Solidi (a)*. 2006, 203, 203-19.

[127] Yugo, S., Kanai, T., Kimura, T., Muto, T. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*. 1991, 58, 1036-8.

[128] Corvin, R.B., Harrison, J.G., Catledge, S.A., Vohra, Y.K. Gas-phase thermodynamic models of nitrogen-induced nanocrystallinity in chemical vapor-deposited diamond. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2550.

[129] Shih, H.C., Sung, C.P., Fan, W.L., Hsu, W.T. Growth and morphological changes of chemically vapour deposited diamond in the presence of argon. *Thin Solid Films*. 1993, 232, 41-6.

[130] Badzian, A., Badzian, T. Synthesis of diamond from methane and nitrogen mixture. *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62, 3432.

[131] Jin, S., Moustakas, T.D. *Appl. Phys. Lett.* 1994, 65, 403.

[132] Bergman, L., McClure, M.T., Glass, J.T., Nemanich, R.J. The origin of the broadband luminescence and the effect of nitrogen doping on the optical properties of diamond films. *J. Appl. Phys.* 1994, 76, 3020.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [133] Asmussen, J., Mossbrucker, J., Khatami, S., Huang, W.S., Wright, B., Ayres, V. The effect of nitrogen on the growth, morphology, and crystalline quality of MPACVD diamond films. *Diamond and related materials*. 1999, 8, 220-5.
- [134] Locher, R., Wild, C., Herres, N., Behr, D., Koidl, P. Nitrogen stabilized  $100^\circ$  texture in chemical vapor deposited diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 1994, 65, 34-6.
- [135] Müller-Sebert, W., Wörner, E., Fuchs, F., Wild, C., Koidl, P. Nitrogen induced increase of growth rate in chemical vapor deposition of diamond. *Applied Physics Letters*. 1996, 68, 759-60.
- [136] Joksch, M., Wurzinger, P., Pongratz, P., Haubner, R., Lux, B. Characterization of diamond coatings with transmission electron microscopy. *Diamond and related materials*. 1994, 3, 681-7.
- [137] Eaton, S.C., Anderson, A.B., Angus, J.C., Evstefeeva, Y.E., Pleskov, Y.V. Co-doping of Diamond with Boron and Sulfur. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2002, 5, G65-G8.
- [138] Milos, N. Conventional n-type doping in diamond: state of the art and recent progress. *Semiconductor Science and Technology*. 2005, 20, R19.
- [139] Vaddiraju, S., Eaton-Magana, S., Chaney, J.A., Sunkara, M.K. UPS of Boron-Sulfur Co-Doped, n-Type Diamond. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2004, 7, G331-G4.
- [140] Kraft, A. Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material. *International Journal of Electrochemical Science*. 2007, 2, 355.
- [141] Wang, J., Ma, L., Zhao, J. First-principles Study of Nanodiamond Doped with B and N. *International Journal of Modern Physics B*. 2010, 23, 6099-106.
- [142] Jin, S., Moustakas, T.D. Effect of nitrogen on the growth of diamond films. 1994, 65, 403-5.
- [143] Bohr, S., Haubner, R., Lux, B. Influence of nitrogen additions on hot-filament chemical vapor deposition of diamond. *Applied Physics Letters*. 1996, 68, 1075-7.
- [144] Yokota, Y., Kawarada, H., Hiraki, A. Effect of Doping with Nitrogen and Boron on Cathodoluminescence of CVD-Diamond. In: *MRS Fall Meeting*, N. Fujimori, J.T. Glass, Messier, R.F. Eds., 1989, Vol. 162, p. 231.
- [145] Bachmann, P.K., Weichert, D.U. Optical characterization of diamond. *Diamond and related materials*. 1992, 1, 422-33.
- [146] Mort, J., Machonkin, M.A., Okumura, K. Compensation effects in nitrogen-doped diamond thin films. *Appl. Phys. Lett.* 1991, 59, 3148.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [147] Hoikins, M., Weber, E.R., Laundstrass, M.I., Plano, M.A., Han, S., Kania, D.R. Paramagnetic nitrogen in chemical vapor deposition diamond thin films. *Appl. Phys. Lett.* 1991, 59, 1870.
- [148] Kajihara, S.A., Antonelli, A., Bernholc, J., Car, R. Nitrogen and potential n-type dopants in diamond. *Phys. Rev. Lett.* 1991, 66, 2010-3.
- [149] Zapol, P., Sternberg, M., Curtiss, L., Frauenheim, T., Gruen, D.M. Tight-binding molecular-dynamics simulation of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries. *Physical Review B.* 2001, 65, 1-11.
- [150] Corrigan, T.D., Gruen, D.M., Krauss, A.R., Zapol, P., Chang, R.P.H. The effect of nitrogen addition to Ar/CH<sub>4</sub> plasmas on the growth, morphology and field emission of ultrananocrystalline diamond. *Diamond and related materials.* 2002, 11, 43-8.
- [151] K. Nishimura, K. Das, Glass, J.T. Material and electrical characterization of polycrystalline boron-doped diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* 1992, 69, 3142.
- [152] Werner, M., Locher, R. Growth and application of undoped and doped diamond films. *Reports on Progress in Physics.* 1998, 61, 1665-710.
- [153] Fryda, M., Matthée, T., Mulcahy, S., Hampel, A., Schäfer, L., Tröster, I. Fabrication and application of Diachem® electrodes. *Diamond and Related Materials.* 2003, 12, 1950-6.
- [154] Bustarret, E., Kacmarcik, J., Marcenat, C., Gheeraert, E., Cytermann, C., Marcus, J., et al. *Physical Review Letters.* 2004, 93, 237005.
- [155] Ekimov, E.A., Sidorov, V.A., Bauer, E.D., Mel'nik, N.N., Curro, N.J., Thompson, J.D., et al. *Nature.* 2004, 428, 542.
- [156] Yokoya, T., Nakamura, T., Matsushita, T., Muro, T., Takano, Y., Nagao, M., et al. Origin of the metallic properties of heavily boron-doped superconducting diamond. *Nature.* 2005, 438, 647-50.
- [157] Brandão, L.E.V.d.S., Pires, R.F., Balzaretto, N.M. Free-standing boron doped CVD diamond films grown on partially stabilized zirconia substrates. *Vibrational Spectroscopy.* 2010, 54, 84-8.
- [158] Nesladek, M., Tromson, D., Mer, C., Bergonzo, P., Hubik, P., Mares, J.J. Superconductive B-doped nanocrystalline diamond thin films: Electrical transport and Raman spectra. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 232111.
- [159] Liang, Q., Stanishevsky, A., Vohra, Y.K. Tribological properties of undoped and boron-doped nanocrystalline diamond films. *Thin Solid Films.* 2009, 517, 800-4.



## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [160] Milos, N., Jiri, J.M., Dominique, T., Christine, M., Philippe, B., Pavel, H., et al. Superconductivity and low temperature electrical transport in B-doped CVD nanocrystalline diamond. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2006, 7, S41.
- [161] Nesladek, M., Tromson, D., Bergonzo, P., Hubik, P., Mares, J.J., Kristofik, J., et al. Low-temperature magnetoresistance study of electrical transport in N- and B-doped ultrananocrystalline and nanocrystalline diamond films. *Diamond and related materials*. 2006, 15, 607-13.
- [162] Steeds, J.W., S., Heard, P., Howarth, B., Butler, J.E. Use of novel methods for the investigation of the boron distribution in CVD diamond. *Acta Materialia*. 1999, 47, 4025-30.
- [163] Wang, C.F., Hanson, R., Awschalom, D.D., Hu, E.L., Feygelson, T., Yang, J., et al. Fabrication and characterization of two-dimensional photonic crystal microcavities in nanocrystalline diamond. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 201112.
- [164] Martin, H.B., Argoitia, A., Landau, U., Anderson, A.B., Angus, J.C. Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996, 143, L133-L6.
- [165] Davidson, J.L., Kang, W.P., A.Wisitsora-At. Diamond field emission devices *Diamond and related materials*. 2003, 12, 429-33.
- [166] Tadjer, M.J., Hobart, K.D., Caldwell, J.D., Butler, J.E., Liu, K.X., Charles R. Eddy, J., et al. Nanocrystalline diamond films as UV-semitransparent Schottky contacts to 4H-SiC *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 163508.
- [167] Erdemir, A., Fenske, G.R., Krauss, A.R., Gruen, D.M., McCauley, T., Csencsits, R.T. Tribological properties of nanocrystalline diamond films. *Surface and Coatings Technology*. 1999, 120, 565.
- [168] Hu, J., Chou, Y.K., Thompson, R.G. Nanocrystalline Diamond Coating Tools for Machining High-strength Al alloys. *International journal of refractory metals and hard materials*. 2007, 26, 135-44.
- [169] Salgueiredo, E., Almeida, F., A., Amaral, M., Fernandes, A.J.S., Costa, F.M., Silva, R.F., et al. CVD micro/nanocrystalline diamond (MCD/NCD) bilayer coated odontological drill bits. *Diamond and related materials*. 2009, 18, 264-70.
- [170] Ma, Y.P., Sun, F.H., Xue, H.G., Zhang, Z.M., Chen, M. Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films on Co-cemented tungsten carbide inserts. *Diamond and related materials*. 2007, 16, 481-5.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [171] Yang, W., Auciello, O., Butler, J.E., Cai, W., Carlisle, J.A., Gerbi, J.E., et al. *Nature materials*. 2002, 1, 253.
- [172] Yang, W.S., Butler, J.E., Russell, J.N., Hamers, R.J. Interfacial Electrical Properties of DNA-Modified Diamond Thin Films: Intrinsic Response and Hybridization-Induced Field Effects. *Langmuir*. 2004, 20, 6778-87.
- [173] Yang, W.S., Baker, S.E., Butler, J.E., Lee, C.S., Russell, J.N., Shang, L., et al. Electrically Addressable Biomolecular Functionalization of Conductive Nanocrystalline Diamond Thin Films. *Chemistry of materials*. 2005, 17, 938-40.
- [174] Yang, W.S., Butler, J.E., Russell, J.N., Hamers, R.J. Direct electrical detection of antigen–antibody binding on diamond and silicon substrates using electrical impedance spectroscopy. *Analyst*. 2007, 132, 296-306.
- [175] Pinzari, F., Ascarelli, P., Cappelli, E., Mattei, G., Giorgi, R. Wettability of HF-CVD diamond films. *Diamond and related materials*. 2001, 10, 781-5.
- [176] Ostrovskaya, L., Perevertailo, V., Ralchenko, V., Dementjev, A., Loginova, O. Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films. *Diamond and related materials*. 2002, 11, 845-50.
- [177] Ostrovskaya, L., Perevertailo, V., Ralchenko, V., Saveliev, A., Zhuravlev, V. Wettability of nanocrystalline diamond films. *Diamond and related materials*. 2007, 16, 2109-13.
- [178] Karlsson, M., Forsberg, P., Nikolajeff, F. From hydrophilic to superhydrophobic: fabrication of micrometer-sized nail-head-shaped pillars in diamond. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*. 2010, 26, 889-93.
- [179] Zhao, T., Liu, H., Jiang, L. Reversible Wettability on Polycrystalline Diamond Films Between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010, 10, 7800-3.
- [180] Yuan, L., Dai, J., Fan, X., Song, T., Tao, Y.T., Wang, K., et al. Self-Cleaning Flexible Infrared Nanosensor Based on Carbon. *ACS nano*. 2011.
- [181] Yang, J.H.C., Teii, K. Wettability of plasma-treated nanocrystalline diamond films. *Diamond and related materials*. 2012, 24, 54-8.
- [182] Balmert, S.C., Little, S.R. Biomimetic Delivery with Micro- and Nanoparticles. *Advanced Materials*. 2012, n/a-n/a.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [183] Rojas, A., Gispert, J.D., Martín, R., Abad, S., Menchón, C., Pareto, D., et al. Biodistribution of Nanoparticles . In Vivo Studies Based on 18 F Radionuclide Emission. *ACS nano*. 2011, 5, 5552-9.
- [184] Poon, Z., Lee, J.B., Morton, S.W., Hammond, P.T. Controlling in Vivo Stability and Biodistribution in Electrostatically assembled nanoparticles for systemic delivery. *Nano letters*. 2011.
- [185] Chong, K.F., Loh, K.P., Vedula, S.R.K., Lim, C.T., Sternschulte, H., Steinmüller, D., et al. Cell Adhesion Properties on Photochemically Functionalized Diamond. *Langmuir*. 2007, 23, 5615-21.
- [186] Yang, W., Auciello, O., Butler, J.E., Cai, W., Carlisle, J.A., Gerbi, J.E., et al. DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates. *Nat Mater*. 2002, 1, 253-7.
- [187] Hartl, A., Schmich, E., Garrido, J.A., Hernando, J., Catharino, S.C.R., Walter, S., et al. Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications. *Nat Mater*. 2004, 3, 736-42.
- [188] Michels, A.F., Weibel, D.E., Jardim, P.L.G., Horowitz, F. Filmes super-hidrofóbicos. In: *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, Pohlmann, A.R., Petler, C.O., Balzaretto, N.M., Guterres, S.S. Eds., UFRGS Editora, Porto Alegre, 2008, Vol. 1, pp. 67-78.
- [189] Horowitz, F., Brandão, L.E.V.S., Camargo, K.C., Michels, A.F., Balzaretto, N.M. Nano-microstructured, superhydrophobic, and infrared transparent polytetrafluoroethylene/diamond films. *Journal of Nanophotonics*. 2013, 7, 073596-.
- [190] Vasconcellos de Siqueira Brandão, L.E., Fassini Michels, A., Camargo, K.C., Balzaretto, N.M., Horowitz, F. Wet ability of PTFE coated diamond films. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 232, 384-8.
- [191] Zak, J.K., Butler, J.E., Swain, G.M. Diamond Optically Transparent Electrodes: Demonstration of Concept with Ferri/Ferrocyanide and Methyl Viologen. *Anal. Chem*. 2001, 73, 908.
- [192] Stotter, J., Show, Y., Wang, S.H., Swain, G. *Chem. Mater*. 2005, 17, 4880.
- [193] Smisdom, N., Smets, I., Williams, O.A., Daenen, M., Wenmackers, S., Haenen, K., et al. Chinese hamster ovary cell viability on hydrogen and oxygen terminated nano- and microcrystalline diamond surfaces. *Physica Status Solidi A*. 2009, 206, 2042.
- [194] Swain, G.M., Stotter, J.M., Haymond, S., Show, Y., Zak, J.K. Optically transparent diamond electrodes for UV/Vis spectroelectrochemistry. In: *225th National Meeting of the*

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American-Chemical-Society, Amer Chem Soc, NEW ORLEANS, LA, 2003, Vol. 225, pp. U690-U1.

[195] Corvin, R.B., Harrison, J.G., Catledge, S.A., Vohra, Y.K. Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 2550.

[196] Subramanian, K., Kang, W.P., Davidson, J.L., Wong, Y.M., Choi, B.K. Nanocrystalline diamond lateral field emission diode fabrication by dual micropatterning technique. Diamond and related materials. 2007, 16, 1408-12.

[197] Fritzen, C.L. Estudo da nucleação do diamante obtido por deposição química a vapor. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 1996.

[198] Lucchese, M.M. Nucleação e crescimento de filmes de diamante em substratos de zircônia parcialmente estabilizada. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2006.

[199] Lux, B., Haubner, R. Diamond deposition on cutting tools. Ceramics International. 1996, 22, 347 - 51.

[200] Lucchese, M.M. Estudo exploratório da deposição de filmes de diamante em alguns substratos cerâmicos [Dissertação]. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2002.

[201] Fritzen, C.L., Lucchese, M.M., Zorzi, J.E., Jornada, J.A.H., Balzaretto, N.M., Pereira, A.S. Processo de Preparação de Filme de Diamante Auto-Sustentado e Filme de Diamante Assim Produzido. Brasil, 2002, Vol. PI 0206618-1.

[202] Richerson, D.W. Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design. . In: Densification.

[203] Cabral, G., Gabler, J., Lindner, J., Gracio, J., Polini, R. A study of diamond film deposition on WC-Co inserts for graphite machining: Effectiveness of SiC interlayers prepared by HFCVD. Diamond and related materials. 2008, 17, 1008-14.

[204] Marcus, B., Fayette, L., Mermaux, M., Abello, L., Lucazeau, G. Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering. Journal of Applied Physics. 1994, 76, 3463.

[205] 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. Eds., UFRGS Editora, Porto Alegre, 2008, p. 107.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [206] Obraztsova, E.D., Korotushenko, K.G., Pimenov, S.M., Ralchenko, V.G., Smolin, A.A., Konov, V.I., et al. Raman and photoluminescence investigations of nanograined diamond films. *Nanostructured materials*. 1995, 6, 827-30.
- [207] Yoshikawa, M., Mori, Y., Obata, H., Maegawa, M., Katagiri, G., Ishida, H., et al. Raman scattering from nanometer-sized diamond. *Applied Physics Letters*. 1995, 67, 694-6.
- [208] Prawer, S., Nugent, K.W., Jamieson, D.N., Orwa, J.O., Bursill, L.A., Peng, J.L. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. *Chemical Physics Letters*. 2000, 332, 93-7.
- [209] Mykhaylyk, O.O., Solonin, Y.M., Batchelder, D.N., Brydson, R. Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*. 2005, 97, 074302.
- [210] Michaelson, S., Stacey, A., Orwa, J., Cimmino, A., Prawer, S., Cowie, B.C.C., et al. Bulk and surface thermal stability of ultra nanocrystalline diamond films with 10 – 30 nm grain size prepared by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 2010, 107, 1-7.
- [211] Huang, S.M., Sun, Z., Lu, Y.F., Hong, M.H. Ultraviolet and visible Raman spectroscopy characterization of chemical vapor deposition diamond films. *Surface and Coatings Technology*. 2002, 151-152, 263-7.
- [212] Aleksenskii, A.E., Baidakova, M.V., Vul', A.Y., Davydov, V.Y., Pevtsova, Y.a. Diamond-graphite phase transition in ultradisperse-diamond clusters. *Physics of the Solid State*. 1997, 39, 1007-15.
- [213] Yoshikawa, M., Mori, Y., Maegawa, M., Katagiri, G., Ishida, H., Ishitani, A. Raman scattering from diamond particles. *Applied Physics Letters*. 1993, 62, 3114-6.
- [214] Kuzmany, H., Pfeiffer, R., Salk, N., Gunther, B. The mystery of the 1140 cm<sup>-1</sup> Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon*. 2004, 42, 911-7.
- [215] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Pimenta, M.A., Eklund, P.C. Raman Scattering in Carbon Materials. In: *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Pelletier, M.J. Ed., Blackwell Science Ltd., Michigan, 1999, Vol. 1.
- [216] Tang, C.J., Abe, I., Fernandes, A.J.S., Neto, M.a., Gu, L.P., Pereira, S., et al. A new regime for high rate growth of nanocrystalline diamond films using high power and CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma. *Diamond and related materials*. 2011, 20, 304-9.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [217] Praver, S., Nemanich, R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2004, 362, 2537-65.
- [218] Praver, S., Hoffman, A., Stuart, S.A., Manory, R., Weiser, P., Lim, C.S., et al. Correlation between crystalline perfection and film purity for chemically vapor deposited diamond thin films grown on fused quartz substrates. *Journal of Applied Physics*. 1991, 69, 6625-31.
- [219] Yoshikawa, M., Katagiri, G., Ishida, H., Ishitani, A., Ono, M., Matsumara, K. *Appl. Phys. Lett.* 1989, 25, 2608.
- [220] Ferrari, A.C., Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004, 362, 2477-512.
- [221] Pruvost, F., Deneuve, A. Analysis of the Fano in diamond. *Diamond and related materials*. 2001, 10, 531-5.
- [222] Bernard, M., Deneuve, A., Muret, P. Non-destructive determination of the boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from Raman spectroscopy. *Diamond and related materials*. 2004, 13, 282-6.
- [223] Colineau, E., Gheeraert, E., Deneuve, A., Mambou, J., Brunet, F., Lagrange, J.P. Minimization of the defects concentration from boron incorporation in polycrystalline diamond films *Diamond and related materials*. 1997, 6, 778-82.
- [224] Deneuve, A., Baron, C., Ghodbane, C.A. Highly and heavily boron doped diamond films *Diamond and related materials*. 2007, 16, 915-20.
- [225] May, P.W., Ludlow, W.J., Hannaway, M., Heard, P.J., Smith, J.A., Rosser, K.N. Raman and conductivity studies of boron doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Chemical Physics Letters*. 2007, 446, 103-8.
- [226] Umezawa, H., Takenouchi, T., Kobayashi, K., Takano, Y., Nagao, M., Tachiki, M., et al. Growth of heavily boron-doped polycrystalline superconducting diamond. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. 2007, 17, 1-9.
- [227] Zhang, R.J., Lee, S.T., Lam, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamond films. *Diamond and related materials*. 1996, 5, 1288.
- [228] Fano, U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review* 1961, 124, 1866-78.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [229] Bernard, M., Baron, C., Deneuve, A. About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films *Diamond and related materials*. 2004, 13, 896-9.
- [230] Gonon, P., Gheeraert, E., Deneuve, A., Fontaine, F., Abello, L., Lucazeau, G. Characterization of heavily B-doped polycrystalline diamond films using Raman spectroscopy and electron spin resonance. *J. Appl. Phys.* 1995, 78, 7059.
- [231] Ushizawa, K., Watanabe, K., Ando, T., Sakaguchi, I., Nishitani-Gamo, M., Sato, Y., et al. Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond. *Diamond and related materials*. 1998, 7, 1719-22.
- [232] Bourgeois, E., Bustarret, E., Achatz, P., Omnes, F., Blasé, X. Impurity dimers in superconducting B-doped diamond: Experiment and first-principles calculations. *Phys. Rev. B*. 2006, 74, 094509.
- [233] Goss, J.P., Briddon, P.R., Jones, R., Teukam, Z., Ballutaud, D., Jomard, F., et al. Deep hydrogen traps in heavily B-doped diamond. *Phys. Rev. B*. 2003, 68, 235209.
- [234] Umezawa, H., Takenouchi, T., Takano, Y., Kobayashi, K., Nagao, M., Sakaguchi, I., et al. Advantage on Superconductivity of Heavily Boron-Doped (111) Diamond Films. *arXiv:cond-mat/0503303v1*. 2005.
- [235] Goss, J.P., Briddon, P.R. Theory of boron aggregates in diamond: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*. 2006, 73, 085204.
- [236] Tizei, L.H.G. Homogeneidade química, interfaces e defeitos estruturais em nanofios de semicondutores III-V. Campinas, Universidade Estadual de Campinas; 2011.
- [237] Egerton, R.F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. New York, Springer, 2011.
- [238] Williams, D.B., Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science*, Springer, 2009.
- [239] Turner, S., Lu, Y.-G., Janssens, S.D., Da Pieve, F., Lamoen, D., Verbeeck, J., et al. Local boron environment in B-doped nanocrystalline diamond films. *Nanoscale*. 2012, 4, 5960-4.
- [240] Lu, Y.-G., Turner, S., Verbeeck, J., Janssens, S.D., Wagner, P., Haenen, K., et al. Direct visualization of boron dopant distribution and coordination in individual chemical vapor deposition nanocrystalline B-doped diamond grains. *Applied Physics Letters*. 2012, 101, 041907.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [241] Larrudé, D.R.G. Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2011.
- [242] Bradbury, R. An Introduction to the Optical Microscope. Oxford, Pergamon Press, 1984.
- [243] Tsugawa, K., Kawaki, S., Ishihara, M., Kim, J., Koga, Y., Sakakita, H., et al. Nanocrystalline diamond growth in a surface-wave plasma. *Diamond and related materials*. 2011, 20, 833-8.
- [244] Jelinek, M., Voss, A., Kocourek, T., Mozafari, M., Vymětalová, V., Zezulová, M., et al. Comparison of the surface properties of DLC and ultrananocrystalline diamond films with respect to their bio-applications. *Physica Status Solidi (a)*. 2013.
- [245] Kulisch, W., Popov, C., Sasaki, T., Sirghi, L., Rauscher, H., Rossi, F., et al. On the development of the morphology of ultrananocrystalline diamond films. *Physica Status Solidi (a)*. 2011, 208, 70-80.
- [246] Mort, J., Machonkin, M.A., Okumura, K. Compensation effects in nitrogen-doped diamond thin films. *Applied Physics Letters*. 1991, 59, 3148-50.
- [247] Collins, A.T., Williams, A.W.S. The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1971, 4, 1789.
- [248] Shklovskii, B.I., Efros, A.L. A general description of hopping conduction in lightly doped semiconductors. In: *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984, pp. 74-93.
- [249] Zhang, G., Turner, S., Ekimov, E.A., Vanacken, J., Timmermans, M., Samuely, T., et al. Global and Local Superconductivity in Boron-Doped Granular Diamond. *Advanced Materials*. 2013.
- [250] Brandão, L.E.V.d.S., Reboh, S., Casarin, F., Pires, R.F., Neto, P.P., Balzaretti, N.M. Boron doped CVD diamond films grown on ceramic substrates In: *Diamonds: Properties, Synthesis and Applications*, Eisenberg, T., Schreiner, E. Eds., Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011, pp. 131-44.
- [251] Pires, R.F. Magneto-transporte e magnetização em sistemas de carbono : filmes de diamante CVD dopado com boro e grafite HOPG implantado com Na. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.
- [252] Russo, C.T. Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant. Grenoble, Université Joseph Fourier - Grenoble I; 2006.



## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [253] Andrade, G.R.S. Nanocompósitos baseados em quantum dots de CdS e CdS:Cu suportados em mercaptopropil-sílica: síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise [Dissertação]. São Cristóvão, Universidade Federal do Sergipe; 2011.
- [254] Holloway, P.H., McGuire, G.E. Handbook of Compound Semiconductors: Growth, Processing, Characterization and Devices  
1ª ed. ed. New Jersey, Noyes Publications, 1995.
- [255] Ajiki, H. Size dependence of exciton-light interaction in a spherical semiconductor from quantum dot to bulk limit. *Journal of Luminescence*. 2001, 94-95, 173-6.
- [256] Yu, P.Y., Cardona, M. Fundamentals of semiconductors: Physics and Materials Properties. 3ª ed. ed. Berlin, Springer, 2001.
- [257] Kittel, C. Quantum theory of solids. New York, John Wiley & Sons, 1987.
- [258] Dean, P.J., Lightowers, E.C., Wight, D.R. Intrinsic and Extrinsic Recombination Radiation from Natural and Synthetic Aluminum-Doped Diamond. *Physical Review*. 1965, 140, A352-A68.
- [259] Sternschulte, H., Thonke, K., Sauer, R. Near-Band-Edge Luminescence Studies of Diamond Doped during CVD Growth or by Ion Implantation. *physica status solidi (a)*. 1999, 172, 37-48.
- [260] Warren, J.L., Wenzel, R.G., Yarnell, J.L. Inelastic scattering of neutrons. In: International Atomic energy agency, Vienna, 1965, Vol. I, p. 361.
- [261] Zaitsev, A.M. Optical properties of diamonds: a data handbook. Germany, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [262] Collins, A.T., Kamo, M., Sato, Y. Intrinsic and extrinsic cathodoluminescence from single-crystal diamonds grown by chemical vapour deposition. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989, 1, 4029.
- [263] Partlow, W.D., Ruan, J., Witkowski, R.E., Choyke, W.J., Knight, D.S. Cryogenic cathodoluminescence of plasma-deposited polycrystalline diamond coatings. *Journal of Applied Physics*. 1990, 67, 7019-25.
- [264] Kawarada, H., Matsuyama, H., Yokota, Y., Sogi, T., Yamaguchi, A., Hiraki, A. Excitonic recombination radiation in undoped and boron-doped chemical-vapor-deposited diamonds. *Physical Review B*. 1993, 47, 3633-7.
- [265] Kawarada, H., Yokota, Y., Hiraki, A. Intrinsic and extrinsic recombination radiation from undoped and boron-doped diamonds formed by plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*. 1990, 57, 1889-91.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [266] Ghodbane, S., Omnès, F., Agnès, C. A cathodoluminescence study of boron doped {111}-homoepitaxial diamond films. *Diamond and related materials*. 2010, 19, 273-8.
- [267] Baron, C., Wade, M., Deneuille, A., Jomard, F., Chevallier, J. Cathodoluminescence of highly and heavily boron doped (100) homoepitaxial diamond films. *Diamond and related materials*. 2006, 15, 597-601.
- [268] Klein, T., Achatz, P., Kacmarcik, J., Marcenat, C., Gustafsson, F., Marcus, J., et al. Metal-insulator transition and superconductivity in boron-doped diamond. *Physical Review B*. 2007, 75, 165313.
- [269] Silva, F., Bénédic, F., Bruno, P., Gicquel, A. Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth : an X-ray diffraction study. *Diamond and related materials*. 2005, 14, 398-403.
- [270] Chu, C.J., Hauge, R.H., Margrave, J.L., D'Evelyn, M.P. Growth kinetics of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films. *Applied Physics Letters*. 1992, 61, 1393-5.
- [271] Trueb, L.F., Barrett, C.S. Microstructural investigation of ballas diamond. *American Mineralogist*. 1972, 57, 1664-80.
- [272] Collins , A.T. Overview of electrical conductivity in diamond. In: *Properties and growth of diamond*, Davies, G. Ed., INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London, 1993, p. 261.
- [273] Lucchese, M.M., Fritzen, C.L., Pereira, A.S., Jornada, J.A.H., Balzaretto, N.M. Partially stabilized zirconia substrate for chemical vapor deposition of free-standing diamond films. *Diamond and related materials*. 2005, 14, 1605-10.
- [274] Ferrari, A.C., Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*. 2000, 61.
- [275] MATTHEWS, M.J., PIMENTA, M.A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S., ENDO, M. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Physical Review B*. 1999, 59, R6585 - R8.
- [276] SOOD, A.K., GUPTA, R., ASHER, S.A. Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials. *Journal of Applied Physics*. 2001, 90.
- [277] Ferrari, A.C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and related materials*. 2002, 11, 1053-61.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [278] Nemanich, R.J., Glass, J.T., Lucovsky, G., Shroder, R.E. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1988, 6, 1783-7.
- [279] Pócsik, I., Hundhausen, M., Koós, M., Ley, L. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998, 227-230, 1083-6.
- [280] Yoshikawa, M., Katagiri, G., Ishida, H., Ishitani, A., Ono, M., Matsumara, K. Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman-spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 1989, 25, 2608-10.
- [281] Ferrari, A.C., Robertson, J. Origin of the 115-cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical Review B*. 2001, 63, 121405.
- [282] Yugo, S., Kanai, T., Kimura, T., Muto, T. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58, 1036.
- [283] Nemanich, R.J., Solin, S.A., Martin, R.M. Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Physical Review B*. 1981, 23, 6348-56.
- [284] Jagst, E. Surface Functional Group Characterization Using Chemical Derivatization X-ray Photoelectron Spectroscopy (CD-XPS) [Dissertação]. Berlim, Freien Universität Berlin; 2011.
- [285] Rosenthal, D., Ruta, M., Schlögl, R., Kiwi-Minsker, L., . Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers *Carbon*. 2010, 48, 1835 - 43.
- [286] Pruvost, F., Deneuve, A. Analysis of the Fano in diamond. *Diamond and Related Materials*. 2001, 10, 531-5.
- [287] Gupta, S., Muralikiran, M., Farmer, J., Cao, L.R., Downing, R.G. The effect of boron doping and gamma irradiation on the structure and properties of microwave chemical vapor deposited boron-doped diamond films. *Journal of Materials Research*. 2009, 24, 1498-512.
- [288] Baron, C. Dopage au bore et défauts associés dans des couches homoépitaxiées de diamant. Grenoble, Université Joseph Fourier - Grenoble I; 2005.
- [289] Junior, J.L.P. Estudo da interação entre supercondutividade e magnetismo nos compostos RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> e Ba<sub>0.4</sub>K<sub>0.16</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2013.
- [290] Da Rosa, F.M. Transporte elétrico polarizado em spin no composto Heusler Pd<sub>2</sub>MnSn e em ligas diluídas de Co-Fe. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2011.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [291] Roma, P.M.d.S. Estudo de Formação de Exciton-Polariton em Regime de Acoplamento Forte em Microcavidades Semicondutoras [Dissertação]. Manaus, Universidade Federal do Amazonas; 2010.
- [292] Hansen, J.O., Copperthwaite, R.G., Derry, T.E., Pratt, J.M. A tensiometric study of diamond (111) and (110) faces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1989, 130, 347-58.
- [293] Wenzel, R.N. Surface Roughness and Contact Angle. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*. 1949, 53, 1466-7.
- [294] Cassie, A.B.D., Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*. 1944, 40, 546-51.
- [295] Schulz, H., Leonhardt, M., Scheibe, H.J., Schultrich, B. Ultra hydrophobic wetting behavior of amorphous carbon films. *Surf. & Coat. Technol.* 2005, 200, 1123-6.
- [296] Wang, Y., Wang, L., Wang, S., Wood, R.J.K., Xue, Q. From natural lotus leaf to highly hard-flexible diamond-like carbon surface with superhydrophobic and good tribological performance. *Surf. & Coat. Technol.* . 2012, 206, 2258-64.
- [297] Yao, Z.Q., Yang, P., Huang, N., Sun, H., Wang, J. Structural, mechanical and hydrophobic properties of fluorine-doped diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII-D). *Appl. Surf. Science* 2004, 230, 172-8.
- [298] Ostrovskaya, L.Y. Studies of diamond and diamond-like film surfaces using XAES, AFM and wetting. *Vacuum*. 2002, 68, 219-38.
- [299] Krupka, J. Contactless methods of conductivity and sheet resistance measurement for semiconductors, conductors and superconductors. *Measurement Science and Technology*. 2013, 24, 062001.
- [300] Tumilty, N., Welch, J., Lang, R., Wort, C., Balmer, R., Jackman, R.B. An impedance spectroscopic investigation of the electrical properties of delta-doped diamond structures. *Journal of Applied Physics*. 2009, 106, 103707.
- [301] Cole, K.S., Cole, R.H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics*. 1941, 9, 341-51.