



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.23.16.47-TDI

**FILMES DE DIAMANTE
NANO/ULTRANANOCRISTALINOS DOPADOS COM
BORO: PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS,
ESTRUTURAS E ELETROQUÍMICAS**

Fernando Almeida de Souza

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenêi Gomes Ferreira, e Adriana Faria Azevedo, aprovada em 15 de dezembro de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ARN67P>>

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.23.16.47-TDI

**FILMES DE DIAMANTE
NANO/ULTRANANOCRISTALINOS DOPADOS COM
BORO: PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS,
ESTRUTURAS E ELETROQUÍMICAS**

Fernando Almeida de Souza

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelas Dras. Neidenêi Gomes Ferreira, e Adriana Faria Azevedo, aprovada em 15 de dezembro de 2011.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ARN67P>>

INPE
São José dos Campos
2011

Souza, Fernando Almeida de.

So89f Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro: propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas / Fernando Almeida de Souza. – São José dos Campos : INPE, 2011.

xxiv + 96 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.23.16.47-TDI)

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

Orientadoras : Dras. Neidenêi Gomes Ferreira, e Adriana Faria Azevedo.

1. Filmes de diamante. 2. Nanodiamante. 3. Dopagem com boro. 4. Processos eletroquímicos. 5. Deposição a vapor. I.Título.

CDU 620.3

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

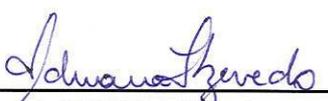
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dra. Neidenei Gomes Ferreira



Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dra. Adriana Faria Azevedo



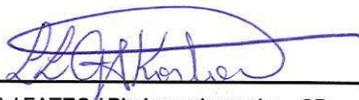
Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov



Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP

Este trabalho foi aprovado por:

- maioria simples
- unanimidade

Aluno (a): Fernando Almeida de Souza

São José dos Campos, 15 de dezembro de 2011

*“Um tremor passou em minha vida,
Abalando fortemente meus alicerces,
Muitos foram ao chão, destruídos
Alguns poucos resistiram intactos,
Mas a grande maioria foi amparada,
Pelas mãos doces que me abraçam.”*

*A minha mãe Helena, familiares e amigos pelo apoio,
amor e otimismo nos momentos difíceis.
Obrigado...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, sem o qual nada seria possível, e por ter me dado força, discernimento para superar todos os obstáculos.

A minha mãe, irmãos e demais familiares que sempre estiveram ao meu lado, apoiando e principalmente me amando.

À Dra. Neidenei Gomes Ferreira pela oportunidade e pelos ensinamentos que me proporcionaram um valioso crescimento profissional.

À Dra. Adriana Faria Azevedo, pelas orientações, pelo incentivo, pela calma, paciência e apoio que sempre me colocaram no caminho certo e por sua amizade.

Aos grandes amigos Leonardo e família, Nila, Dona Jussara e Seu Nilo, pelo apoio e ajuda na hora de dificuldades.

Aos Raonei e Divani por todas as discussões e observações pertinentes e principalmente pela amizade, incentivo e pelos momentos de descontração.

Aos amigos de laboratório, André, Kenya, Fernanda, Marcela, Willian, Diego e tantos outros, pela troca de experiências e por todos os bons momentos que passamos juntos.

Ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan por todas as discussões sobre o desenvolvimento do trabalho e colaboração.

Ao Dr. Jorge Matsushima e à Dr.^a Andrea B. Couto pela ajuda.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, juntamente com o grupo DIMARE e LABEMAC, por ter me proporcionado as condições para que o trabalho pudesse ser realizado.

À Maria Lúcia Brison, do LAS, pelas imagens MEV deste trabalho.

Ao João Paulo, Felipe Estevão e Eduardo Saito pelas análises de MFA e raios-X.

Aos amigos e funcionários do LAS que, de forma direta ou indireta, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq.

À FAPESP, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos vocês que me deram as mãos pra eu poder levantar. Obrigado!

RESUMO

É apresentado um estudo sistemático do processo de obtenção e caracterização de filmes de diamante nanocristalino dopados com boro. Os filmes foram obtidos pela técnica HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*), utilizando como fonte de dopante uma solução de óxido de boro em metanol. A princípio, na primeira série de experimentos variaram-se os níveis de dopagem com boro em 2.000, 5.000, 10.000, 20.000 e 30.000 ppm e tempos de crescimento do filme em 6, 10 e 16 h. Posteriormente, na segunda série de experimentos variou-se o percentual de argônio em relação ao hidrogênio na mistura gasosa, em 50, 60, 70, 80 e 85 %. Foram feitas análises morfológicas, estruturais e eletroquímicas, visando estudos fundamentais dos filmes obtidos. As caracterizações morfológicas desses materiais foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia de Força Atômica. Nas análises estruturais foram utilizadas Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difração de raios-X. Estas mostraram que foram produzidos filmes nanométricos dopados com boro de alta qualidade. A avaliação dos eletrodos foi feita utilizando a técnica de Voltametria Cíclica e mostrou um ótimo desempenho eletroquímico dos filmes para o para redox ferrocianeto de potássio. Com este trabalho pode-se concluir que o boro aumenta a taxa de crescimento nos filmes ultrananocristalinos enquanto diminui esta nos filmes nanocristalinos. Observou-se um crescimento mais rápido na direção $\langle 110 \rangle$ na presença do boro que foi atribuído a este ocasionar uma maior quantidade de defeitos nos filmes (menor cristalinidade). Porém, o excesso de boro, para filmes muito dopados, também pode causar uma redução na taxa de crescimento, devido ao dopante inibir a formação dos núcleos no primeiro estágio de crescimento (indução ao crescimento colunar). Esta contribuição, quando combinada com a presença de oxigênio, que inibe o crescimento na direção $\langle 220 \rangle$, causa um aumento do tamanho do grão. Quanto ao comportamento eletroquímico, os filmes mostraram-se altamente eficientes para a dopagem com boro em um amplo intervalo de inclusão do dopante. Além disso, a janela de potencial de trabalho e a cinética de quase-reversibilidade ficaram compatíveis com eletrodos similares estudados na literatura, tanto nos filmes nanocristalinos como nos ultrananocristalinos, mostrando um processo de transição no crescimento com inclusão do dopante. Os filmes de diamante nanocristalinos dopados produzidos neste trabalho estão aptos a serem testados em diferentes meios, buscando identificar o seu grau de eficiência na eletroquímica.

**BORON DOPED NANO/ULTRANANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS:
MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL
PROPERTIES**

ABSTRACT

A systematic study of the achievement and characterization of boron doped nanocrystalline diamond films is presented. The films were obtained by the HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) technique, using as a doping source a boron oxide solution dissolved in methanol. Firstly, a series of experiments varying the levels of boron doping at 2,000, 5,000, 10,000, 20,000 and 30,000 ppm and film growth times for 6, 10 and 16 h were performed. Afterwards, in the second series of experiments, the films were obtained varying the argon percentage compared to hydrogen in the gas mixture at 50, 60, 70, 80 and 85%. Morphological, structural and electrochemical studies were conducted to aim the understanding of the film properties. The morphological characterizations of these materials were made by Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy techniques. In the structural analysis, Raman Scattering Spectroscopy and X-ray Diffraction were used. The results showed that nanosized boron doped films with high quality were produced with success. The evaluation of the electrodes was performed using cyclic voltammetry and showed a good electrochemical performance of the films for redox couple of potassium ferrocyanide. This work concluded that the boron addition increased the growth rate in the nanocrystalline films while this rate decreased for ultrananocrystalline films. The faster growth in the $\langle 110 \rangle$ direction in the presence of boron was attributed to this impurities may cause a greater number of defects in the films (lower crystallinity). On the other hand, the boron excess for highly doped film can also cause a reduction in growth rate due to the doping to inhibit the formation of nuclei in the first growth stage (induction to columnar growth). This contribution, when combined with the presence of oxygen, which inhibits the growth in the $\langle 220 \rangle$ direction, causes an increase in grain size. Taking into account the electrochemical behavior, the films were highly effective for doping with boron in a wide range of its inclusion. In addition, the work potential window and quasi-reversible kinetic for electrodes were consistent with similar studies in the literature, both for the nanocrystalline and ultrananocrystalline films, showing transition process in growth mechanism as the boron increased in the diamond lattice. The doped nanocrystalline diamond films produced in this work are able to be tested in different environments, seeking to identify their degree of efficiency in electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Comparação entre os estados de densidades eletrônicas para o diamante (100) nos contornos de grãos. Fonte: Adaptada de Keblinsky ref. [50].....	11
Figura 2.2 - (a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono (b) lacuna que é preenchida por um elétron de valência de um átomo próximo, gerando um íon negativo preso à estrutura cristalina. Fonte: Adaptada de ref. [56].....	13
Figura 3.1 - Foto da carcaça do reator de filamento quente.	19
Figura 3.2 – Imagem interna do reator de filamento quente.	20
Figura 3.3 - Configuração externa do reator de filamento quente.....	21
Figura 3.4 - Esquema de uma superfície rugosa mostrando a linha média e as rugosidades média (Ra) e média quadrática (Rq). Fonte: Adaptada de ref. [81]	24
Figura 3.5 - Esquema de uma superfície rugosa mostrando cinco valores de rugosidade Rz1, Rz2, Rz3, Rz4 e Rz5 ao longo do comprimento L. Fonte: Adaptada de ref. [81].....	25
Figura 3.6 - Célula eletroquímica de três eletrodos (adaptada ref. 86)	25
Figura 3.7 - Exemplo da curva do sistema redox em ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 100 mV/s para um filme DUNDB deste trabalho (2.000 ppm e 6 h). A seta indica o sentido de varredura, e as marcações identificam os potenciais de pico anódico (E_{pA}), de inversão (E_{pI}) e catódico (E_{pC}), além de identificar o trecho de carregamento da dupla camada (C_{DC}).	30
Figura 4.1 - Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 6 h.	32
Figura 4.2 - Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 10 h.	32
Figura 4.3 - Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 16 h.	33

Figura 4.4 - Imagens MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x do corte transversal das amostras de 2.000 e 30.000 ppm e 16 h de crescimento.	34
Figura 4.5 - Imagens obtidas por MFA dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 6 h.	36
Figura 4.6 - Imagens obtidas por MFA dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 10 h.	37
Figura 4.7 - Imagens obtidas por MFA dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 16 h.	38
Figura 4.8 - Espectros Raman dos filmes em diferentes níveis de dopagem (2.000 à 30.000 ppm) com tempo de crescimento de 6 h.	40
Figura 4.9 - Espectros Raman dos filmes em diferentes níveis de dopagem (2.000 à 30.000 ppm) com tempo de crescimento de 10 h.	41
Figura 4.10 - Espectros Raman dos filmes em diferentes níveis de dopagem (2.000 à 30.000 ppm) com tempo de crescimento de 16 h.	41
Figura 4.11 - Exemplo de uma deconvolução de um trecho do espectro Raman em duas curvas (Lorentziana e Gaussiana) para o filme de 20.000 ppm e 16 h de tempo de crescimento, mostrando o centro da Lorentziana em $471,5 \text{ cm}^{-1}$	43
Figura 4.12 - Número de portadores de boro obtidos pela equação 3.4 para diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h com as respectivas barras de erro	44
Figura 4.13 - Difração de raios-X das amostras por níveis de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h.	46
Figura 4.14 - Gráfico da relação das intensidades dos picos (I111/I220) em função do aumento da dopagem.	49
Figura 4.15 - Cálculo do tamanho médio do cristal dos filmes em diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento, estimado pela equação 3.5 através do plano cristalográfico (111) do diamante da difração de raios-X com as respectivas barras de erro.	48
Figura 4.16 – Voltamogramas Cíclicos obtidos em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , variando o nível de dopagem e os tempos de crescimento ($v = 100 \text{ mV/s}$).	52

Figura 4.17 - Curva do sistema redox em solução de ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 100 mV/s por níveis de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h com a seta indicando o sentido de varredura.....	54
Figura 4.18 - Variação do potencial ($\Delta E_p = E_{pC} - E_{pA}$) em função de diferentes velocidades de varreduras (10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e 500 mv/s) para eletrodos com diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h. Em 16 h, detalhe para mostrar melhor os valores de ΔE_p desta série.....	55
Figura 4.19 - Variação do potencial de pico ($\Delta E_p = E_{pC} - E_{pA}$) em velocidade de varredura de 100 mv/s para eletrodos com diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento.....	57
Figura 4.20 - Variação do potencial de pico ($\Delta E_p = E_{pC} - E_{pA}$) em velocidade de varredura de 100 mv/s para eletrodos com diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento.....	58
Figura 5.1 - Imagens MEV das amostras em função da variação da concentração de argônio.....	62
Figura 5.2 - Imagem MEV do corte transversal da amostra mostrando espessura dos filmes com ampliação de 10.000x para os filmes crescidos com variação da concentração de argônio.....	64
Figura 5.3 - Imagens MFA das amostras por variações da concentração de argônio. ...	67
Figura 5.4 - Espectros Raman dos filmes por variações da concentração de argônio....	69
Figura 5.5 - Gráfico mostrando o número de portadores de boro obtidos pela equação 3.5 por variações da concentração de argônio com as respectivas barras de erro ..	71
Figura 5.6 - Difractogramas de raios-X mostrando os planos cristalográficos (111), (220) e (311) do diamante, além do sinal do silício e do carbeto de silício SiC, em função da concentração de argônio.. ..	72
Figura 5.7 - Gráfico da relação das intensidades dos picos (I_{111}/I_{220}) em função da concentração de Ar.	73
Figura 5.8 - Gráfico do tamanho médio dos grão estimado pela equação 3.5 para o plano cristalográfico (111) do diamante por variadas concentrações de argônio.	74

Figura 5.9 - Janela de potencial obtida por Voltametria Cíclica em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ em função da concentração de argônio.	75
Figura 5.10 - Curva do sistema redox em ferrocianeto (Fe(CN) ₆ ^{-3/-4}) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 100 mV/s para diferentes concentrações de argônio nos filmes.	76
Figura 5.11 - Variação do potencial ($\Delta E_p = E_{pC} - E_{pA}$) em função de diferentes velocidades de varreduras (10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e 500 mv/s) para diferentes concentrações de argônio nos filmes.	77
Figura 5.12 - Corrente de oxidação (I _{pA}) por raiz quadrada da velocidade de varredura por variações da concentração de argônio.	78

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1: Taxas de crescimento obtidas por imagens MEV a partir do corte transversal das amostras em diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento.	35
Tabela 4.2: Rugosidades em nanômetros, média quadrática (Rq) e máxima (Rmax), obtidas pelas imagens MFA para área de 30 x 30 μm , por nível de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h.	39
Tabela 4.3: Área eletroquímica obtida pelo cálculo do coeficiente da reta retirado da figura 4.20 e pela equação 3.6 para eletrodos com diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento.	59
Tabela 5.1: Taxas de crescimento para os filmes crescidos em 10 h com diferentes concentrações de argônio.	65
Tabela 5.2: Rugosidades em nanômetros, média quadrática (Rq) e máxima (Rmax), obtidas pelas imagens MFA para área de 10 x 10 micrometros, para filmes com diferentes concentrações de argônio.	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CE	-	Contra Eletrodo
C _{DC}	-	Carregamento da Dupla Camada
CVD	-	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DLC	-	<i>Diamond Like Carbon</i>
DMC	-	Diamante Microcristalino
DMDB	-	Diamante Microcristalino Dopado com Boro
DNC	-	Diamante Nanocristalino
DNDB	-	Diamante Nanocristalino Dopado com Boro
DUNC	-	Diamante Ultra-Nanocristalino
DUNDB	-	Diamante Ultra-Nanocristalino Dopado com Boro
EELS	-	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
ER	-	Eletrodo de Referência
ET	-	Eletrodo de Trabalho
GAP	-	Diferença entre níveis de energia entre a banda de valência e banda de condução
HFCVD	-	<i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i>
LAS	-	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LABEMAC	-	Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	-	Microscopia de Força Atômica
PCA	-	Potencial de Circuito Aberto
ppm	-	Partícula por milhão

- ppb - Partícula por bilhão
- PDS - *Photo-thermal Deflection Spectroscopy*
- SIMS - *Secondary Ion Mass Spectroscopy*
- VC - Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

A	-	Área
Å	-	Ångström
Ag	-	Prata
Ag/AgCl/Cl ⁻	-	Eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata
Cd	-	Cádmio
Cu	-	Cobre
CH ₃ •	-	Radical metila
Co	-	Concentração
C – C	-	Ligação simples entre carbonos
C = C	-	Ligação dupla entre carbonos
D _O	-	Coefficiente de difusão da espécie eletroativa
E _{pA}	-	Potencial de Pico Anódico
E _{pC}	-	Potencial de Pico Catódico
E _{pI}	-	Potencial de Inversão
I _p	-	Corrente de Pico
I _{pA}	-	Corrente de Pico Anódico
I _{pC}	-	Corrente de Pico Catódico
R _a	-	Rugosidade absoluta
R _{max}	-	Rugosidade máxima
R _q	-	Rugosidade quadrática
R _z	-	Média entre distâncias verticais

sp^2	-	Hibridização entre camadas (um orbital 's' e dois 'p')
sp^3	-	Hibridização entre camadas (um orbital 's' e três 'p')
n	-	Número de elétrons
sccm	-	Standard cubic centimeter per minute
γ	-	Energia superficial
ΔE_p	-	Variação entre potenciais
λ	-	Comprimento de onda
π	-	Ligação química covalente
σ	-	Ligação química covalente
ω	-	Parte Lorentziana da deconvolução Raman
\sim	-	Aproximadamente

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Mecanismo de crescimento convencional para os filmes de diamante-CVD	5
2.1.1 Mecanismo de crescimento pela adição de um gás nobre a mistura gasosa.....	6
2.1.2 Influência na morfologia devido à adição de um gás nobre a mistura gasosa.....	7
2.2 Características e propriedades dos DNC e DUNC	9
2.3 Filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro	12
2.4 Aplicações dos filmes DNDB na eletroquímica.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Procedimento Experimental	19
3.2 Técnicas utilizadas para as caracterizações dos filmes	22
3.2.1 Análise Morfológica	23
3.2.2 Análise Estrutural	25
3.2.3 Voltametria Cíclica.....	27
4. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES EM DIFERENTES NÍVEIS DE DOPAGEM E TEMPOS DE CRESCIMENTO.....	31
4.1 Caracterizações morfológicas	31
4.2 Caracterizações estruturais	39
4.2.1 Espectroscopia Raman e estimativa do número de portadores.....	39
4.2.2 Resultados das análises de raios-X e aplicação da fórmula de Scherrer	45
4.3 Caracterização Eletroquímica.....	49
5. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ARGÔNIO	61
5.1 Caracterizações Morfológicas	61
5.2 Caracterizações Estruturais.....	68
5.2.1 Espectroscopia Raman e estimativa do número de portadores.....	68
5.2.2 Resultados das análises de raios-X e aplicação da fórmula de Scherrer	71
5.3 Caracterização Eletroquímica.....	74

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXO A.....	95

1. INTRODUÇÃO

Essa dissertação é parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre no curso de pós-graduação de Engenharia e Tecnologias Espaciais/CMS. A parte experimental desse trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos (LABEMAC), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Este grupo é reconhecido pela sua vasta experiência em trabalhos relacionados à deposição e ao estudo de diamante pela técnica de deposição química da fase vapor (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*, CVD) e sua possível aplicação na área eletroquímica. A forte estrutura e conhecimento da equipe foi o que propiciou o estudo amplo na obtenção e caracterização de filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro.

A formação dos filmes de diamante sintético ocorre através de ligações químicas fortes carbono-carbono e que são à base do diamante (hibridização do tipo sp^3). Entretanto, como esses filmes são obtidos na região metaestável da grafite, eles também possuem a presença de ligações químicas mais fracas (hibridização do tipo sp^2) que caracterizam a grafite. Um dos métodos mais empregados para o crescimento de filmes de diamante é a deposição química a partir da fase vapor (CVD) [1]. Neste método, a ativação do gás pode ser realizada utilizando diferentes técnicas, tais como, reator de filamento quente, jato de plasma, radiação UV ou laser, chama de combustão e plasma de microondas. O interesse deste trabalho é em especial nos sistemas que usam o reator de filamento quente. Este reator é um dos mais baratos meios de ativação do gás, é simples de se operar, fornece ótima qualidade aos filmes, possui taxa de crescimento razoável, é estável, além de possuir boa reprodutibilidade dos crescimentos.

Há décadas os filmes microcristalinos de diamante sintético vêm sendo estudados profundamente visando às mais diversas aplicações, nas mais distintas áreas: na engenharia, como revestimento superficial para diminuir atrito e aumentar dureza [2]; na eletroquímica, através de sensores de detecção de poluentes e até mesmo na remoção destes do meio o qual estão contaminando [3]; na biomedicina, utilizado em implantes, pois é biologicamente compatível com o corpo humano [4]; além de outras aplicações

[5,6]. Entretanto, com a exploração da Nanotecnologia na última década, a comunidade científica tem demonstrado grande interesse na obtenção de filmes com grãos em escala nanométrica [7].

A nanotecnologia consiste na habilidade de manipular a matéria em escala nanométrica, ou seja, uma escala que corresponde ao bilionésimo do metro, com o objetivo de criar estruturas com uma organização molecular diferenciada [8]. Além disso, os fenômenos associados às dimensões em que a nanotecnologia atua são totalmente imprevisíveis e sua compreensão pode levar à concepção de materiais com características físicas, químicas, mecânicas e biológicas inéditas. Com os grandes avanços tecnológicos já é possível fazer diamantes ou filmes de diamante nas formas e tamanhos variados, a um custo reduzido, com propriedades físicas, químicas e biológicas melhoradas [9,10], que podem ser aplicados em diversas áreas da ciência dos materiais [11,12]. Considerando que o diamante é o material natural mais duro e mais resistente, com o uso da nanotecnologia será possível expandir e aprimorar suas aplicações e também buscar possíveis aplicações a serem implementadas no nosso país, tais como, biossensores para poluentes, que ainda não são possíveis com a tecnologia vigente e que poderiam levar à detecção de contaminantes bacterianos em água e alimentos [13]. Outras aplicações industriais incluem o uso destes filmes na fabricação de revestimentos duros que possuem baixo coeficiente de fricção e excelentes propriedades de desgaste [11,12]; dispositivos emissores de elétrons, podendo ser aplicados como fontes de cátodo frio utilizadas em televisores de tela plana [14]; em revestimentos resistentes a impacto [15,16]; na microeletrônica, onde este filme estando dopado apresenta comportamento semicondutivo, sendo um candidato promissor para a manipulação dos bits quânticos, ou qubits, na computação quântica [17].

Quando se trata da obtenção de filmes de diamante nanocristalino dopados com boro, a maioria dos trabalhos utiliza um reator de plasma de microondas, e como fonte para o dopante o gás diborano, que é altamente tóxico e necessita de uma série de normas de segurança para sua utilização [18]. Neste contexto, poucos autores cresceram filmes em um reator de filamento quente utilizando óxido de boro ou o diborano numa mistura gasosa de hidrogênio e alta concentração de metano [19]. Sendo assim, o diferencial

deste trabalho foi obter filmes de nanodiamante dopados com boro em reator de filamento quente usando uma mistura gasosa padrão contendo metano, hidrogênio e argônio e uma solução de óxido de boro em metanol. O uso desta mistura gasosa terá como propósito estudar a influência da variação percentual dos gases na morfologia, estrutura e resposta eletroquímica dos filmes obtidos.

Tendo completado as considerações introdutórias, faz-se a seguir uma breve descrição da estrutura e do conteúdo dessa dissertação. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica referente aos filmes de diamante em escala nanométrica envolvendo os mecanismos de crescimento, as características e propriedades dos ultra/nanocristalinos, propriedades eletroquímicas e dopagens com boro.

No capítulo 3 é descrito o processo experimental e materiais utilizados para a obtenção dos filmes de diamante nanocristalino dopados com boro, bem como, a configuração interna e externa do reator de filamento quente (do inglês, *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*, HFCVD). São também apresentados os parâmetros de crescimento empregados para a obtenção de duas séries de experimentos. Além disso, há uma breve descrição das técnicas utilizadas nas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Força Atômica (MFA), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Difratometria de raios-X e Voltametria Cíclica (VC).

Nos Capítulos 4 e 5 são apresentados os resultados e as discussões provenientes das caracterizações dos filmes de diamante. Primeiramente, os resultados que se referem à primeira série de experimentos (diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento) e posteriormente, os resultados da segunda série de experimentos (variações percentuais de argônio). Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e propostas para trabalhos futuros.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste estudo é a produção de filmes de diamante em escala nanométrica dopados com boro e suas caracterizações. Os filmes serão obtidos pela técnica HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) utilizando como fonte de dopante uma solução de óxido de boro em metanol.

Dentro desse objetivo estudou-se:

- Os melhores parâmetros de crescimento para os filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem.
- Estudos da influência do tempo de crescimento na morfologia e estrutura dos filmes de diamante dopados com boro.
- Os melhores parâmetros de crescimento para os filmes de diamante em diferentes concentrações de argônio.
- Caracterização morfológica e estrutural dos filmes de diamante sobre substratos de silício para avaliar a influência das diferentes concentrações de boro em diferentes tempos de crescimento, bem como a influência das variações na concentração de argônio na mistura gasosa de crescimento.
- Caracterização eletroquímica dos eletrodos pela técnica de Voltametria Cíclica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mecanismo de crescimento convencional para os filmes de diamante-CVD

Há décadas trabalhos teóricos e simulados tentam descrever os mecanismos de crescimento dos filmes de diamante-CVD sendo validados ou não pela parte experimental [20,21]. No entanto, hoje já existem conclusões que possibilitam um entendimento do processo como um todo [22]. É amplamente aceito que a espécie principal precursora do crescimento dos filmes de diamante é o radical metila (CH_3^\bullet) [23]. E que, o hidrogênio atômico tem papel importantíssimo no mecanismo de crescimento CVD, pois ele abstrai o hidrogênio ligado nas terminações da superfície do filme criando um sítio ativo nesta, onde posteriormente, é adicionado um radical metila. O hidrogênio atômico atua atacando as ligações de carbono do tipo hibridização sp^2 da superfície para dar lugar a formação das ligações do diamante (carbono do tipo hibridização sp^3), que ocorrem com a recombinação entre si de átomos de carbono vizinhos. O hidrogênio também contribui estabilizando os sítios ativos na superfície, e na forma atômica reage com os hidrocarbonetos dividindo-os em radicais menores, como por exemplo, na reação entre o metil e um hidrogênio, transformando o CH_3 em CH_2 . Sendo assim, altas concentrações de hidrogênio atômico na fase gasosa resulta num diamante com boa qualidade e preferencialmente o crescimento de filmes diamante microcristalino (DMC) [24].

O fato é que além do radical CH_3 , outros radicais precursores como o C_2H_2 , C_3 , C_3H_2 , C_4H_2 , C_2H , CH_2 , C , etc., podem ter uma pequena participação no crescimento dos filmes de diamante [25]. Em 1988, Frenklach e Spear [26] propuseram um modelo de crescimento a partir do acetileno (C_2H_2) para o DMC. Neste modelo um átomo de hidrogênio da fase gasosa abstrai outro hidrogênio da superfície, criando desta forma uma posição ativa. O acetileno da fase gasosa é adicionado nesta posição ativa e se insere em uma ligação adjacente, deixando assim outra posição ativa. Outra molécula de acetileno é adicionada a esta posição e simultaneamente em duas outras ligações na

superfície, liberando um átomo de hidrogênio para a fase gasosa. Deste modo, devido à incorporação de uma molécula contendo uma ligação dupla, a tendência destes filmes é ter uma grande concentração de carbono amorfo incorporado ao filme.

2.1.1 Mecanismo de crescimento pela adição de um gás nobre a mistura gasosa

Em 1999, com o surgimento dos primeiros filmes de diamante nanocristalino (DNC), Gruen [27], analisando filmes de DNC obtidos em reatores de plasma de microondas com argônio e metano, conseguiu identificar as espécies em função da composição da fase vapor do gás através de análise experimental extensiva e teórica. Ele percebeu que com o aumento de argônio na mistura houve um declínio das concentrações de CH_3^* e o aumento nas concentrações de acetileno C_2H_2 . Este propôs um mecanismo baseado na inserção de uma molécula de C_2 dentro de uma banda π de uma reconstrução de superfície de diamante (100), estando esta não hidrogenada. A base da ideia era que um átomo de carbono livre reagisse com uma molécula de C_2 da fase vapor para nuclear um novo cristal de diamante. Estes modelos relacionavam o radical C_2 com a formação de um carbono com hibridização do tipo sp^2 localizado no contorno de grão que é uma característica dos DNC. Apesar destas afirmações, este assunto ainda tem sido alvo de muita discussão, como no caso dos trabalhos experimentais [28,29] que concluíram que o C_2 realmente não é essencial para o crescimento. Além disso, em 2007, May *et al.* [30] propuseram um modelo baseado na competição entre o hidrogênio atômico, radicais metila e outras espécies de radicais C_1 na superfície do substrato. O modelo utiliza-se da técnica de simulação numérica computacional para obter valores de taxa de crescimento, tamanho de grão e concentração de espécies na região de ativação. Os resultados obtidos demonstraram que para o caso de deposição DNC, onde é considerado um ambiente com uma pequena porcentagem de hidrogênio e uma alta concentração de argônio, a concentração de outras espécies, tipo CH_x , com $x < 4$, na superfície de crescimento passa a ser mais expressiva. No entanto, o radical metila, em comparação com as outras espécies CH consideradas, ainda apresenta-se em maior concentração. Com relação ao hidrogênio atômico, sua concentração diminui à medida

em que se aproxima da superfície de crescimento. O modelo considera que esta diminuição é resultado das reações, do hidrogênio atômico com as espécies reagentes, que ocorrem nesta superfície, reações essas que também promovem uma diminuição na concentração relativa de radicais na área de deposição. Com base neste argumento, Paul May concluiu que a reação de abstração dos átomos de hidrogênio na superfície de crescimento, pelo hidrogênio atômico da fase gasosa, é a principal responsável pela química do crescimento. Apesar deste modelo apresentar um bom mecanismo de crescimento, compatível com o observado experimentalmente, ele não prevê a co-deposição da grafite, que de fato é encontrada nos filmes de diamante [24].

2.1.2 Influência na morfologia devido à adição de um gás nobre a mistura gasosa

O gás nobre argônio (Ar), presente na obtenção de filmes de diamante, apesar de não reagir com as espécies responsáveis pelo crescimento dos filmes, modifica o ambiente de crescimento. Com o argônio é possível realizar um controle do tamanho do grão variando-se o percentual deste na mistura dos gases. No trabalho de Yang et al. [31] foram obtidos filmes em várias concentrações de Ar. Eles mostram que com 70% Ar em volume, houve uma drástica mudança no tamanho de grão e morfologia, obtendo-se filmes DNC, já que abaixo deste percentual os filmes obtidos foram microcristalinos. Bem como trabalhos que mostraram que com 90% Ar foi possível obter filmes de tamanho de grão menor que 10 nm sendo classificados como diamante ultrananocristalino (DUNC) [24-32].

Além disso, a inserção deste no ambiente de crescimento provoca uma mudança na qualidade do filme depositado, aumentando a quantidade de defeitos, de ligações do tipo sp^2 e de transpoliacetileno, no contorno de grão. Estes defeitos podem ser atribuídos ao processo de desordem na estrutura, que tende a aumentar com o aumento da concentração de argônio chegando até mesmo a obtenção de filmes grafíticos ao invés de diamante [24]. Analisando sua influência no ambiente de crescimento, pode-se notar que o uso em alta porcentagem do gás argônio altera a convecção do hidrogênio molecular e dos radicais formados dentro do reator e também dificulta a difusão dos

mesmos. No caso de reatores de HFCVD, o argônio atrapalha a decomposição do gás H_2 em hidrogênio atômico e a decomposição do metano nos radicais que são os precursores do crescimento do filme. A presença de Ar também faz com que os radicais residam por mais tempo na região de ativação, região dos filamentos, fazendo com que novos precursores de crescimento sejam criados em quantidades maiores. Nos reatores HFCVD há também uma redução na temperatura do substrato, em função da alta concentração de argônio na mistura gasosa. Isto ocorre devido às diferenças na condutividade térmica do argônio e do hidrogênio. Pelo fato do hidrogênio possuir pequena massa molecular, a condutividade térmica deste é 10.5 vezes maior que a do argônio. A redução na temperatura também é provocada pelo enfraquecimento da reação de recombinações de hidrogênio atômico na superfície (reações estas que liberam calor), que estando em menores quantidades diminui a temperatura na superfície de crescimento. Estes fatos alteram a cinética de maneira que o processo de transferência de calor da região de ativação para a superfície de crescimento é consideravelmente reduzido.

Outro comportamento interessante está relacionado com a taxa de crescimento dos filmes de diamante. Em seu trabalho, Jones et al. [33] mostraram que usando até 60% vol. de Ar na mistura gasosa, a taxa de crescimento dos filmes aumentou, enquanto que para valores acima deste a taxa diminuiu. Aponta-se que as razões para o aumento da taxa de crescimento são: o aumento dos radicais de carbono na fase gasosa e o aumento do tempo de vida destes radicais na superfície de crescimento, pois não há reação entre o Ar e os radicais formados. Estes fenômenos são ocasionados pela influência do argônio, devido ao aumento do livre caminho médio dos radicais de carbono e do hidrogênio atômico. [34,35]. Por outro lado, o aumento excessivo de Ar (> 60% vol.) na fase gasosa provoca um aumento no processo de carbonização dos filamentos, diminuindo drasticamente a eficiência dos mesmos. A menor dissociação do hidrogênio molecular no filamento gera como resultado uma diminuição na quantidade de hidrogênio atômico que atinge o substrato na medida em que se aumenta a concentração de argônio. É importante lembrar que uma maior concentração de Ar na mistura implica em uma menor concentração de H_2 . Com pouco hidrogênio reagindo na superfície, o

crescimento a partir de diferentes espécies é favorecido ocasionando o processo de renucleação dos grãos o que por consequência diminui também o tamanho dos mesmos. Estes fenômenos ocasionam a diminuição da taxa de crescimento dos filmes [32-34].

2.2 Características e propriedades dos DNC e DUNC

Existem duas grandes categorias de filmes de diamante nanométricos, classificadas quanto às condições de crescimento e as propriedades destes. São elas: os diamantes nanocristalinos (DNC) e os filmes de diamante ultranancristalinos (DUNC) [36, 37, 38].

Os filmes de DUNC são geralmente crescidos num meio gasoso contendo alta concentração de argônio e baixa concentração de hidrogênio; enquanto os filmes de DNC são geralmente crescidos numa atmosfera contendo alta concentração de metano e hidrogênio [37]. Suas estruturas também são bem diferentes. Os filmes de DUNC são caracterizados por conter grãos com tamanho da ordem de 2-10 nm envoltos por uma camada de carbono não-diamante conectando os grãos. Já os filmes de DNC possuem grãos em torno de 10 a 100 nm. Com relação ao modo de crescimento destes filmes, o crescimento não-colunar dos DUNC reflete em uma superfície menos rugosa e formada por aglomerados de grãos. Já os filmes de DNC apresentam maiores valores de rugosidade por possuírem superfícies com grãos bem facetados gerados pelo crescimento colunar [39]. Independente da variação da rugosidade superficial destes filmes, em geral, os valores de coeficiente de atrito para ambos costumam ser bem baixos ficando em 0,02-0,05 [37].

Algumas propriedades dos filmes de DNC e DUNC são bastante influenciadas pelo tamanho do grão e pela presença do carbono do tipo sp^2 nos contornos de grãos. Por exemplo, a condutividade térmica, que é um processo de espalhamento de fônons, é fortemente influenciada pelo tamanho de grão [40]. Os filmes de DUNC possuem um valor de condutividade térmica em torno de 13 W/mK, o que os faz de pouca utilidade para a transmissão do calor [41,42]. Esse valor é comparável ao do diamante DLC (“Diamond Like Carbon”), que possui uma estrutura amorfa com ligações do tipo sp^2 .

Com o tamanho de grão próximo a 100 nm, a condutividade térmica é muito maior, cerca de 1000 W/mK [42]. Esse valor é comparável a da estrutura do diamante microcristalino, podendo o filme ser resfriado se for aplicado a altas temperaturas [43]. No caso do módulo de Young, a maior quantidade de sp^2 implica em valores menores deste [44]. Os filmes DUNC possuem valores que variam entre 440 a 980 GPa e filmes com tamanho de grão maiores que 50 nm (DNC) podem apresentar valores de módulo de Young idênticos aos do diamante de cristal único, em torno de 1100 GPa [37,44,45]. Com relação à absorção ótica, os filmes DNC possuem uma diminuição de duas ordens de grandeza no coeficiente de absorção se comparados ao DUNC, este apresenta um valor em torno de 10^3 cm^{-1} , enquanto aqueles possuem um valor próximo de 10^1 cm^{-1} [46,47]. Em seus trabalhos, Nesladeck et al. [48] utilizando filmes de DNC e Williams [40], usando filmes de DUNC, realizaram medidas de espectroscopia de deflexão foto-térmica (*Photo-Thermal Deflection Spectroscopy* – PDS) e mostraram a comprovação de que a maior absorção ótica ocorre nos filmes que possuem maior quantidade de sp^2 nos contornos de grão. Para o espectro visível, que abrange comprimento de onda que vão do ultravioleta ao infravermelho, os DUNC são considerados semi-opacos, enquanto que os DNC podem ter até 80% de transparência com uma espessura de poucos nanômetros [49].

Com relação a condutividade presente nestes filmes, Koblinsky et al. [50] estudaram a estrutura de filmes nanométricos via simulação em dinâmica molecular (*tight-binding model*), a partir de uma superfície de crescimento de diamante (100). Este estudo avaliou a energia nos contornos de grãos de diamante, pois sabia-se que os DNC eram materiais condutores mesmo sem dopagem, fato que não se observava nos DMC. Eles constataram que os filmes de DNC possuíam uma maior energia nos contornos de grãos quando comparados com os filmes de DMC. Esta diferença se explica pelo fato de que o diamante nanocristalino apresenta uma orientação espacial aleatória dos contornos de grãos e nestes encontram-se ligações do tipo π . Esta alta energia nos contornos de grãos dos DNC aumenta as propriedades de condutividade elétrica e dureza mecânica. Através das simulações eles também conseguiram comparar os estados de densidade eletrônica do contorno de grão e da estrutura do diamante, como mostrado na figura 1.

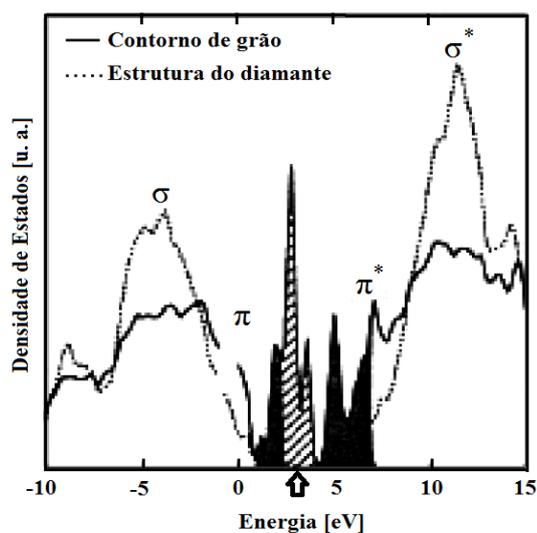


Figura 2.1 - Comparação entre os estados de densidades eletrônicas para o diamante (100) nos contornos de grãos.

Fonte: adaptada de Koblinsky ref. [50].

Na estrutura do diamante, curva tracejada na figura, as ligações entre C-C que são do tipo sp^3 e formam estados preenchidos σ acima da banda de valência (ligantes), e estados vazios σ^* abaixo da banda de condução (anti-ligantes), estão separadas por uma banda larga bem definida, denominado GAP de energia. O valor deste, obtido pelo estudo teórico é similar a medições experimentais, estando em torno de 5,45 eV, e este alto valor de GAP faz com que pela estrutura do diamante não haja condução elétrica. Já no contorno de grão que possui ligações C=C que são do tipo sp^2 (curva preenchida e área em preto do gráfico), a condutividade pode ser explicada pela grande diminuição do GAP que separa π de π^* . Entretanto devido a falta de conectividade espacial entre as ligações sp^2 , pois o contorno de grão é uma estrutura desordenada e com defeitos, não há a formação de uma banda contínua, como por exemplo, na estrutura contínua da grafite, sendo então esta banda de efeito localizado. A condutividade elétrica, neste caso, não pode ser associada como a condutividade metálica presente na grafite [27]. A figura 2.1 mostra ainda a área em tracejado referente às ligações sp^3 pendentes no contorno de grão e a seta indicando a posição do nível de Fermi em 3,05 eV. O nível de energia Fermi indica onde há a maior probabilidade dos elétrons estarem [51]. Conforme mostra a figura, o nível de Fermi está definido perto do centro do GAP.

Keblinsky et al. concluíram que os dímeros sp^2 e as ligações sp^3 pendentes são os responsáveis pela condução no contorno de grão. No mesmo período, Gruen [27] apresenta um trabalho onde foi sugerido que estas ligações sp^3 pendentes poderiam ser completadas com átomos de hidrogênio e com outras impurezas presentes no ambiente de crescimento. Em 2001, Zapol et al. [52] avaliaram, também por simulação dinâmica molecular (*tight-binding model*) o papel dessas possíveis impurezas (nitrogênio e hidrogênio), no contorno de grão nos filmes DUNC, obtidos à partir de uma superfície (100). Foi observado que metade dos átomos de carbono presentes no contorno de grão estão triplamente coordenados, deixando ligações pendentes, e estas são as responsáveis pela introdução de estados eletrônicos dentro do GAP. Eles concluíram que o nitrogênio aumenta o número de carbono triplamente coordenado, enquanto o hidrogênio satura as ligações pendentes. Hoje, sabe-se da presença de ligações de carbono com terminações em hidrogênio (tipo σ), no contorno de grão, formando as cadeias de transpoliacetileno [53]. E por espectroscopia de espalhamento Raman, os picos referentes as ligações C=C e C-H desta cadeia são identificados em comprimentos de ondas de 1140 e 1480 cm^{-1} , respectivamente [54]. No trabalho de Willians et al. [36], utilizando espectroscopia de baixa energia de elétron (*Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS*), foi medida a concentração de hidrogênio presente nos filmes DNC e DUNC. Eles mostraram que os filmes com menor tamanho de grão (DUNC) apresentaram maiores concentrações de hidrogênio. Como estes filmes possuem um maior volume de contorno de grão e por consequência uma maior quantidade de cadeias de transpoliacetileno, esta diferença está relacionada ao hidrogênio vinculado a estas cadeias.

2.3 Filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro

Filmes de diamante produzidos pelo método CVD podem ser dopados com o elemento químico boro para produzir um material semicondutor do tipo p, indo de um material isolante até um com condutividade elétrica metálica, dependendo da concentração de boro [55]. Nesta dissertação, os filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro serão denominados DNDB, enquanto que os filmes de diamante ultrananocristalinos

dopados com boro serão os DUNDB e os filmes de diamante microcristalinos dopados com boro serão chamados de DMDB.

O boro é um elemento trivalente (possui três elétrons na última camada para realizar ligações), que quando incorporado a rede cristalina tetraédrica do diamante, de forma substitucional, compartilha ligações com três carbonos, conforme mostra a figura 2.1 (a). Os três elétrons de valência do boro serão compartilhados com quatro átomos de carbono, porém uma das ligações não será completada, gerando uma lacuna. Um elétron de valência de um átomo de carbono próximo move-se para a posição da lacuna criando um íon de boro preso na estrutura cristalina figura 2.1 (b). Essa lacuna se comportará como um portador de carga positivo quando um elétron de valência de um átomo vizinho se deslocar para ocupar aquela vaga. Nota-se que o elétron que se desloca para preencher a lacuna não é livre. Do ponto de vista elétrico, tudo se passa como se uma carga positiva de mesmo valor que a carga do elétron estivesse se deslocando no sentido contrário ao movimento do elétron. Desta forma, inicialmente só teremos lacunas livres como portadores de carga, por isso o material é chamado de tipo p e a impureza de aceitadora.

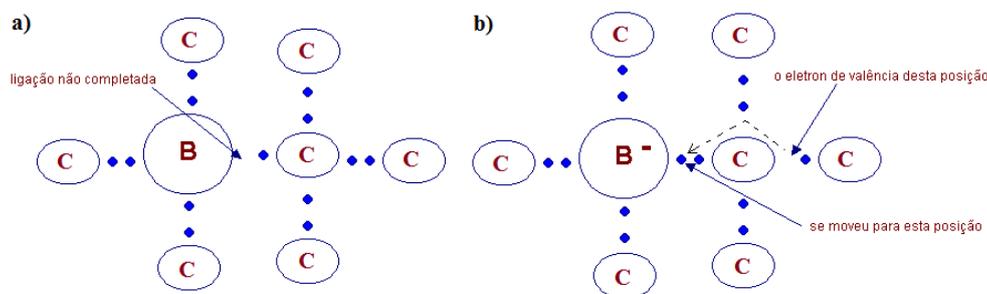


Figura 2.2 - (a) Átomo de boro ligado a quatro átomos de carbono (b) lacuna que é preenchida por um elétron de valência de um átomo próximo, gerando um íon negativo preso à estrutura cristalina.

Fonte: Adaptada ref. [56].

É importante lembrar que a desordem causada na rede cristalina pelo dopante é quem provoca o efeito de condutividade. Com o aumento do número de defeitos, a desordem

introduzida também aumenta, havendo uma sobreposição das bandas de energia [51]. O diamante sem dopagem é um material isolante, pois o GAP de energia que separa a banda de valência da banda de condução é de aproximadamente 5,45 eV [27]. A dopagem com átomos de boro introduz um nível aceitador de elétrons no GAP de energia localizado a ~0,35 eV acima da banda de valência [57].

Gajewski et al. [46] mostraram que com o aumento da concentração de átomos de boro nos filmes de diamante nanocristalinos há uma mudança no mecanismo de transporte eletrônico. Para os filmes com baixa concentração de boro ($<10^{19} \text{ cm}^{-3}$), o transporte de elétrons ocorre através das lacunas na banda de valência pela contribuição do boro substitucional ionizado. Em valores intermediários de dopagem (entre 10^{19} e $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), o transporte eletrônico ocorre pelo vizinho mais próximo, com o elétron saltando entre as lacunas de sítios de boro ionizados, conhecido como *hopping transport*. Para elevados níveis de dopagem, acima do valor de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, o regime de transporte eletrônico acontece de forma semelhante ao metálico. No trabalho de Gajewski também foi observado que uma mudança na concentração de boro em cinco ordens de magnitude causou uma mudança da condutividade de quase dez ordens de magnitude. A condutividade de um filme com baixa concentração de boro ($9,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) passou de $1,5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para $76 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ conforme a concentração de número de portadores de boro aumentou para $3,3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. O aumento do nível de dopagem resultou em um aumento na concentração de cargas nos filmes, porém a mobilidade eletrônica caiu com o aumento da concentração de boro, passando de 1,8 para $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valores estes muito próximos se for considerado a grande variação do nível de dopagem. A mobilidade eletrônica está associada ao tempo de colisão entre os elétrons ao se moverem pelo material, sendo maior se o tempo de colisão for maior. A condutividade elétrica é uma consequência da mobilidade eletrônica, sendo assim, um grande número de cargas elétricas com um baixo valor de mobilidade ou uma pequena quantidade de cargas elétricas com um alto valor de mobilidade, podem gerar um mesmo valor de condutividade [51].

Barnard et al. [58] buscaram identificar a presença do boro substitucional nos filmes de nanodiamante utilizando a simulação para densidade funcional *tight-binding model* e;

analisando a configuração de energia potencial da superfície e a distribuição de carga do boro nestes filmes. Seus resultados mostraram que o boro é mais susceptível de ser posicionado na superfície de partículas isoladas e no contorno de grão. May et al. [59], tomando como referência os trabalhos de Gajewski e Barnard, analisaram a incorporação de boro em filmes de DMDB e DNDB, com o mesmo nível de dopagem, utilizando as técnicas de caracterização SIMS (do inglês, *Secondary Ion Mass Spectrometry*) e espectroscopia de espalhamento Raman. Eles verificaram que a condutância é maior nos filmes de DMDB do que nos de grãos menores. Isto sugere que a eficiência de dopagem substitucional para os filmes de DMDB é maior do que os filmes de DNDB, porque foi possível identificar através da espectroscopia Raman, e confirmar através dos valores medidos por SIMS, uma maior quantidade de boro sendo incorporada no interior do cristal nos DMDB. Enquanto que nos filmes de DNDB, a maioria do boro (cerca de 80%) foi incorporada em regiões que não podem ser detectadas pelo efeito Raman, tais como, interstícios atômicos, superfície dos grãos e no contorno de grão. Deste modo, eles propuseram que nos filmes de DNDB há a existência de diferentes mecanismos de condução e de transporte de elétrons além do boro substitucional, tais como, o atribuído ao boro presente na região superficial dos grãos e o nas ligações do tipo sp^2 do contorno dos grãos. Apesar da complexidade dos mecanismos alternativos de condução presentes nos filmes de DNDB, estes podem ser obtidos com uma superfície homogênea e com um controle excelente de condutividade, o que torna este material um candidato ideal para o uso na eletrônica ou eletroquímica [60,61].

2.4 Aplicações dos filmes DNDB na eletroquímica

Os eletrodos de diamante nanocristalinos dopados com boro podem ser usados para diferentes aplicações devido às suas propriedades únicas, que em grande parte diferem dos eletrodos convencionais. O processo eletroquímico desses eletrodos permitem obter resultados que não são possíveis com eletrodos convencionais. Alguns dos resultados estão relacionados com substâncias orgânicas que foram determinadas até o momento com eletrodos de DNDB, tais como, aminobifenil [62], ganciclovir [63], ácido oxálico [64], o DNA [65], glicose [66], proteína [67] e dopamina [68].

Estudos recentes mostram a importância dos eletrodos de diamante nanocristalino dopados com boro, os DNDB [69,70]. Nesladeck et al. [61] mostraram em seu trabalho que eletrodos altamente dopados com boro ($3,0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) podem apresentar uma supercondutividade e uma magnetoresistência positiva. Enquanto, May et al. [19] estudaram a relação que existe entre a morfologia do filme, condutividade e a dopagem com boro, sugerindo que a fabricação de eletrodos com condutividade e rugosidade controlada pode torná-los excelentes candidatos para diferentes aplicações.

A determinação de traços de metais pesados ainda é um grande desafio para a química analítica. A atividade humana, principalmente durante os últimos dois séculos, lançou esses metais tóxicos no ambiente, e agora o impacto sobre a saúde dos seres humanos, animais e plantas é evidente. Técnicas espectroscópicas e eletroanalíticas têm sido amplamente utilizadas, mas a principal diferença entre elas está relacionada ao custo instrumental [71]. Técnicas eletroanalíticas são simples de usar *in situ*, e o aparelho é de fácil manuseio para medições em rios ou lagos. Técnicas espectroscópicas são caras e os aparelhos são difíceis de se manusear e transportar. Essas técnicas têm sido amplamente utilizadas para determinar os níveis baixos de metais pesados em produtos farmacêuticos, alimentos e peixes, vinhos e água salgada altamente concentrada [71]. No entanto, as técnicas eletroanalíticas podem competir com os métodos espectrais para determinados metais pesados como cobre, cádmio, chumbo e zinco, porque estes quatro metais são conhecidos como reversível (rápida troca de elétrons) e seus sinais são amplos, mesmo em baixa concentração. Com relação à aplicação destes eletrodos levando-se em conta os fatos citados, Tall et al. [71] e Show et al. [72] utilizaram os DNDB para a detecção de traço de íons metálicos Cu (II), Pb (II), Cd (II) e Zn (II) por voltametria anódica, para concentrações baixas destes, da ordem de ppb. Ambos os autores concluíram que para os metais estudados, o eletrodo DNDB fornecem boa sensibilidade, baixos limites de detecção, precisão valiosa na resposta e excelente estabilidade da mesma, para várias amostras contaminadas, tais como, lagos e água de poço, água da torneira, tratamento de águas em lamas residuais e solo contaminado. Sonthalia et al. [73] comparou eletrodos DNDB com eletrodos de mercúrio para a detecção e quantificação dos mesmos íons metálicos citados acima, para diversas

amostras de água contaminada, pura, de lagoa, e conclui que os eletrodos de diamante possuem as mesmas propriedades dos eletrodos de mercúrio com a vantagem de não serem tóxicos, de serem quimicamente inertes e não-voláteis. Fisher *et al.* [74] comparam os filmes DNDB com dois eletrodos comerciais de diamante microcristalino dopados com boro e concluíram que os DNDB possuem desempenho similar aos eletrodos microcristalinos dopados com boro, pois apresentam ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo e boa resposta eletroquímica para o $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ e $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$.

Alguns eletrodos de DNDB tem sido modificados superficialmente com a finalidade de absorver uma substância específica em sua superfície [60]. Os agentes modificadores da superfície podem promover o reconhecimento seletivo, devido à transferência de carga, adsorção e troca iônica, ou interações biológicas específicas. Yang *et al.* [75] mostrou a possibilidade de utilizar uma superfície de reação eletroquímica para alcançar funcionalização biomolecular eletricamente manipulável de filmes DNDB. Eles forneceram um caminho para matrizes de fabricação de elementos distintos de reconhecimento biomolecular em superfícies de diamante, sem o uso da microfluídica ou métodos de identificação. A funcionalização eletricamente manipulável começou com filmes DNDB, seguido de funcionalização do diamante com grupos nitro. A chave para alcançar a funcionalização biomolecular eletricamente endereçável está na capacidade de reduzir seletivamente grupos nitro em eletrodos específicos para aminas primárias, seguido por reação com ligações bifuncionais que seletivamente reagem com as aminas e possam covalentemente ligá-las ao DNA ou a outras biomoléculas de interesse [65, 76, 77].

Outra aplicação para os DNDB é na investigação de compostos aromáticos fenólicos. Estes tem alta toxicidade e baixa solubilidade em água e são liberados na água residuária, a partir de um número considerável de indústrias [78]. O fenol é potencialmente fatal se ingerido, inalado e absorvido pela pele e pode causar queimaduras severas e também afeta o sistema nervoso central, fígado e rim [79]. Embora eficazes, os tratamentos existentes requerem a adição de grandes quantidades de reagentes (oxidação química), ou consideráveis áreas físicas, longo tempo de

retenção e controle de processo difícil (degradação biológica). A facilidade de oxidação eletroquímica do fenol em diferentes eletrodos, habilita o uso de métodos eletroquímicos para a determinação deste composto. No entanto, a sensível e estável detecção eletroquímica de fenóis é geralmente impossível com a maioria dos materiais utilizados para a fabricação de eletrodos, por causa da adsorção irreversível de intermediários reativos que formam um filme passivo na superfície do eletrodo [79]. Entretanto, o trabalho de Azevedo et al. [96] realizado com eletrodos de DNDB, obtidos no LABEMAC/LAS/INPE, analisou a detecção de compostos fenólicos diferentes. O potencial de pico de oxidação a 1,16 V, 1,22 V e 1,52 V vs Ag/AgCl que correspondem ao 4-clorofenol, fenol e 4-nitrofenol, respectivamente, foram identificados por Voltametria Cíclica. Com o eletrodo apresentando um perfil bem definido para cada composto fenol, e com a eficiência deste sendo mantida mesmo depois de várias medições. O limite de detecção de fenol no DNDB foi investigado por voltametria de onda quadrada [80]. Com o DNDB apresentando um valor de concentração de $8,2 \pm 0,2$ mg L⁻¹, valor este bem próximos dos $7,9 \pm 0,1$ mg L⁻¹ medidos por cromatografia, mostrando a confiabilidade dos eletrodos de DNDB na quantificação do fenol.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico será descrito os materiais e procedimentos que foram utilizados na obtenção dos filmes, além das técnicas de caracterização empregadas.

3.1 Procedimento Experimental

O reator de filamento quente que foi utilizado para realização dos experimentos consiste em uma câmara de vácuo em aço inox com janelas pirex, com serpentina de cobre por onde circula água que resfria constantemente a câmara de crescimento, conforme mostrado na Figura 3.1.

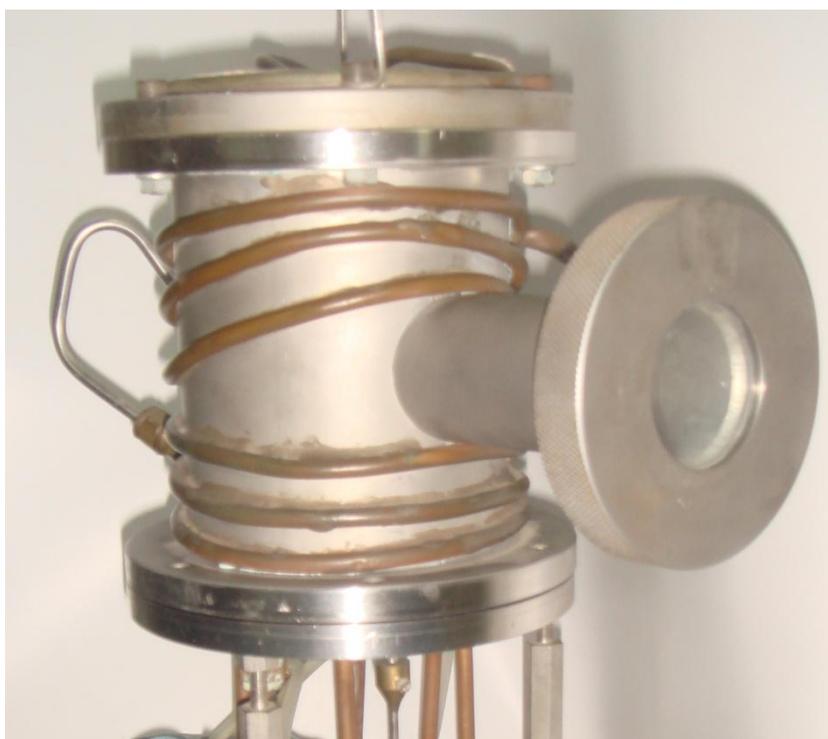


Figura 3.1 - Foto da carcaça do reator de filamento quente.

Internamente há o porta-substrato onde ficam dispostas as amostras, e sobre as mesmas estão os filamentos de tungstênio de diâmetro 125 μm . Estes filamentos são sustentados por quatro porta-filamentos feitos de molibdênio. Quatro hastes de cobre, duas de cada

lado, sustentam os porta-filamentos. Nelas estão conectados dois cabos através do qual será aplicada a corrente que aquecerá os filamentos. A entrada dos gases fica acima dos filamentos, que é considerada a região de ativação dos gases, de modo que ao passar por eles, o calor irradiado quebrará as moléculas dos gases dando origem aos radicais responsáveis pelo crescimento do filme. A bomba de vácuo fornece fluxo ao sistema renovando constantemente a região de ativação dos gases, além de manter a pressão sub-atmosférica. A figura 3.2 mostra a imagem da parte interna do reator de filamento quente, destacando os componentes.

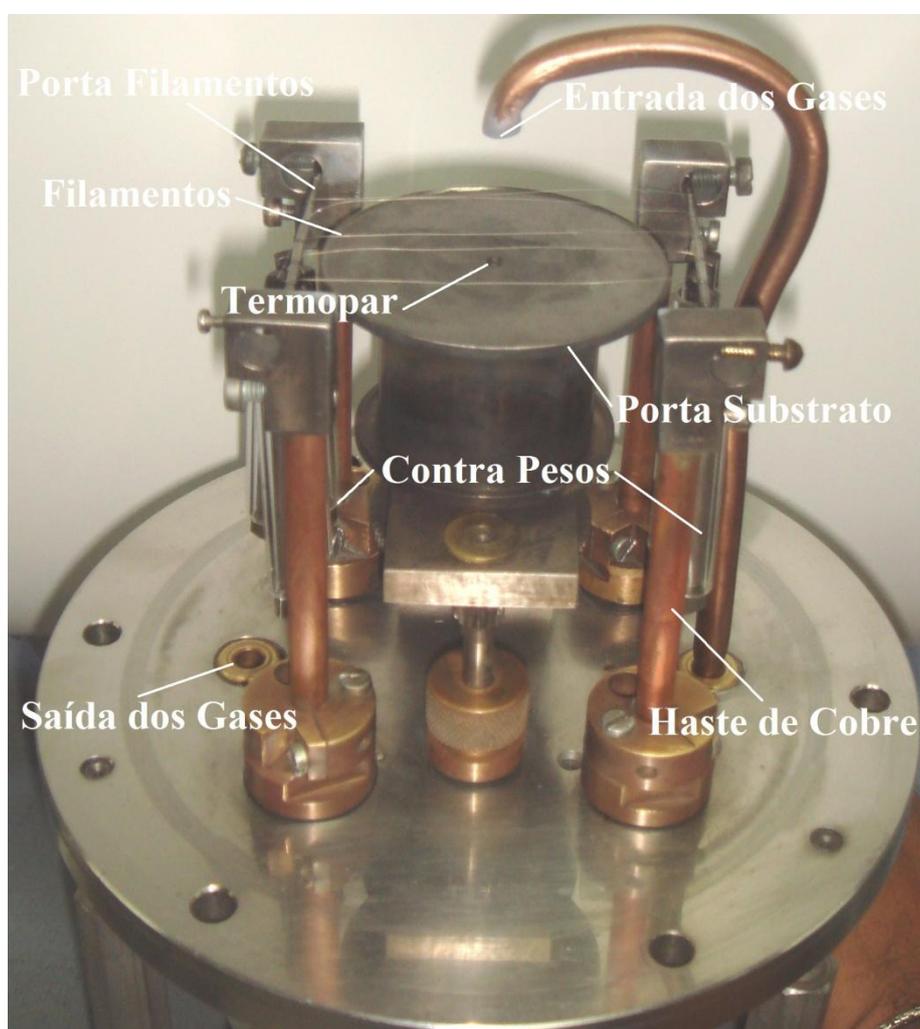


Figura 3.2 - Imagem interna do reator de filamento quente.

A configuração externa do reator é mostrada na figura 3.3, à direita tem-se uma linha adicional de hidrogênio que alimenta o borbulhador onde está contida a solução de óxido de boro e metanol, em um banho à uma temperatura de 30° C. Esta temperatura é controlada através de um banho térmico, com o borbulhador estando imerso neste. O gás H₂ arrasta o vapor da solução para o controlador de fluxo (rotâmetro). Na parte superior da figura têm-se os fluxímetros por onde é controlado o fluxo dos gases Ar, CH₄ e H₂. As saídas dos fluxímetros e do rotâmetro são conectadas e toda a mistura vai pra dentro do reator que está pressurizado na pressão de crescimento. A bomba de vácuo mantém a pressão subatmosférica dando fluxo ao sistema e retirando os gases do reator, após estes terem passado pela região de ativação.

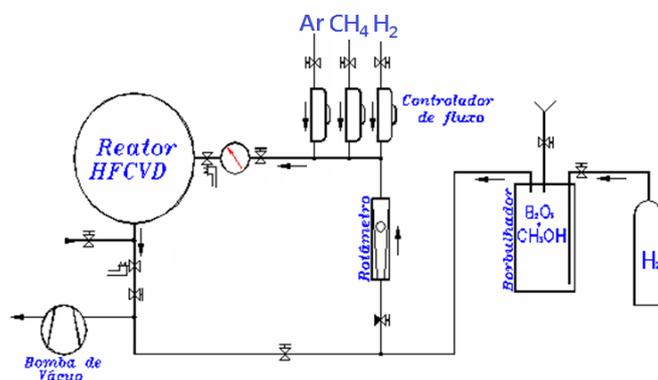


Figura 3.3 - Configuração externa do reator de filamento quente.

Os substratos utilizados neste trabalho foram placas de silício polido tipo p, com resistividade de 1-20 Ω.cm cortadas em quadrados de 10x10 mm. As amostras foram submetidas a uma limpeza por ácidos (sulfúrico e fluorídrico) e peróxido de hidrogênio. Neste processo há remoção de óxidos, gorduras e outras impurezas provenientes do processo de fabricação, manuseio, e outros, que podem prejudicar a aderência do filme ao substrato. Em seguida estes substratos foram submetidos a um processo que é conhecido por semeadura, ou *seeding* em inglês, sendo realizado antes do crescimento do filme buscando preparar a superfície do substrato para a ancoragem do filme. Um béquer devidamente tampado, contendo o substrato de silício mergulhado em solução de n-hexano e pó de diamante de 0,25 μm é colocado no banho de ultrassom por 60 min. O agito das partículas de diamante promovido pelo ultrassom faz com que estas penetrem

no silício, sendo depois a base para a deposição do filme. Posteriormente, o substrato será colocado em um béquer limpo contendo acetona e devidamente tampado por mais 5 min no banho de ultrassom. Os substratos foram retirados e secos dentro da capela em condições ambiente e apenas os livres de manchas ou excesso de pó foram utilizados.

Os experimentos foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa, a relação percentual entre os gases foi mantida e o nível de dopagem e o tempo de crescimento foram variados. O percentual entre os gases utilizados nestes experimentos foram de 38,3% de H₂, 1,0% de CH₄ e 60,7% de Ar com fluxo total dos gases de 100 centímetros cúbicos por minuto (*standard cubic centimeter per minute* - sccm). A solução usada como fonte do dopante foi o óxido de boro em metanol nas concentrações de 2.000, 5.000, 10.000, 20.000 e 30.000 ppm de átomos de boro em relação ao carbono presente no metanol. Os tempos de crescimento dos filmes foram de 6, 10 e 16 h. Na segunda etapa, o percentual de argônio em relação ao hidrogênio foi variado de 50, 60, 70, 80 e 85%, para uma dopagem fixa de 30.000 ppm e tempo de crescimento de 10 h. Nestes experimentos foi utilizado um fluxo total de 200 sccm.

As demais condições experimentais foram as mesmas em ambas etapas: 5 filamentos de tungstênio, a distância entre a superfície do substrato e os filamentos de 3,5 mm, a pressão de trabalho de 30 Torr, a temperatura de trabalho em torno de 650° C e a temperatura do banho da solução de boro de 30°C. Também foi utilizado um motor de passo que garante que o substrato fique girando durante todo o experimento. Para cada experimento foram crescidas quatro amostras, isso já é um padrão para analisar a reprodutibilidade das mesmas, mostrando que são vários filmes crescidos com controle do processo.

3.2 Técnicas utilizadas para as caracterizações dos filmes

A seguir serão descritas as técnicas utilizadas na caracterização dos filmes. O objetivo foi analisar a morfologia, a estrutura, bem como, as respostas eletroquímicas dos eletrodos.

3.2.1 Análise Morfológica

A morfologia dos filmes foi avaliada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de força atômica. Elas são ferramentas essenciais para a análise da superfície, seção de corte transversal da amostra, espessura do filme, diferenciação de fases, trincas e interface e para a determinação da rugosidade das amostras.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura como técnica de caracterização tornou-se amplamente utilizada a partir da década de 60. Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. Esta imagem é obtida pela varredura da superfície de uma amostra, com um feixe de elétrons secundários de energia variável de 5 a 50 keV. As análises de MEV serão feitas com o microscópio da marca JEOL modelo JSM-5310, localizado no LAS/INPE.

- Microscopia de Força Atômica (MFA)

No modo de Força Atômica, uma ponta presa a um cantilever varre a superfície da amostra, através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimenta. Um laser incide sobre o cantilever e é refletido para um conjunto de foto-detectores. O sinal elétrico obtido é realimentado para o computador mantendo constante a deflexão do cantilever (modo de contato) ou a amplitude de oscilação (modo contato intermitente ou não-contato). As correções na altura z são então gravadas juntamente com as respectivas posições x,y da amostra, gerando a imagem topográfica da amostra. As imagens fornecem três rugosidades superficiais: a média quadrática dos valores (R_q), a rugosidade absoluta (R_a) e a rugosidade máxima (R_{max}). Decidiu-se optar pelos valores da R_q por se tratar de uma média. Estas análises foram feitas utilizando o microscópio da marca Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V, localizado no LAS/INPE.

Os valores de rugosidade foram obtidos pela técnica de microscopia de força atômica MFA. Para se definir os valores de rugosidade Ra e Rq é necessário definir uma linha média conforme mostrado na figura 3.4 [81].

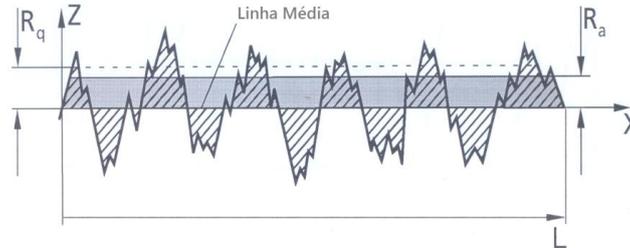


Figura 3.4 - Esquema de uma superfície rugosa mostrando a linha média e as rugosidades média (Ra) e média quadrática (Rq).

Fonte: Adaptada de ref. [81].

O valor de Ra é obtido levando-se em consideração que ao longo do comprimento L a soma das áreas cheias acima da horizontal precisa ser igual a soma das áreas vazias abaixo, conforme equação 3.1.

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.1)$$

Definindo Ra como a média dos valores encontrados ao longo de L, obtém-se o valor de Rq que é a média quadrática dos valores, sendo este uma ótima aproximação do valor de rugosidade real para sistemas de medição ópticos como o do MFA.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx} \quad (3.2)$$

O valor de Rz é a média de cinco valores da distância vertical de pico a vale na distância l_R , como mostrado na figura 3.5, o maior valor de Rz obtido nas medições é o valor de rugosidade máxima Rmax.

$$Rz = \frac{Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5}{5} \quad (3.3)$$

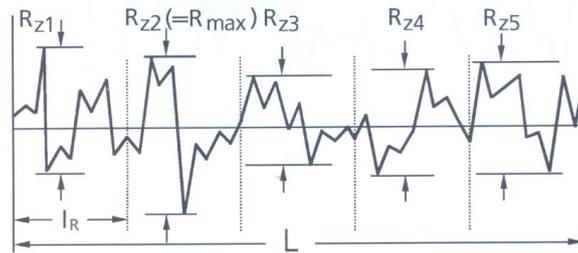


Figura 3.5 - Esquema de uma superfície rugosa mostrando cinco valores de rugosidade $Rz1$, $Rz2$, $Rz3$, $Rz4$ e $Rz5$ ao longo do comprimento L .

Fonte: Adaptada de ref. [81].

3.2.2 Análise Estrutural

Nesta análise, foram avaliados os espectros obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman e difratometria de raios-X. Na espectroscopia Raman, os espectros estendidos foram obtidos numa faixa de 300 a 3500 cm^{-1} , onde é possível obter informações sobre o diamante, carbono amorfo e nível de dopagem dos filmes. A difração de raios-X foi utilizada para identificar os planos referentes ao diamante e o tamanho dos grãos.

- Espectroscopia de Espalhamento Raman

Por ser uma técnica não-destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativas até quantitativa e atingem várias áreas de investigações científicas. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, associada ao espectro de absorção no infravermelho é usada para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuir às frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, etc. Para o diamante CVD e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem-se constituído num dos importantes recursos para a caracterização, pois possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. A sensibilidade da técnica para a grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior do que para o diamante. Apesar desta técnica ser denominada como uma técnica de superfície, a profundidade de penetração do laser pode ser de até $5\text{ }\mu\text{m}$, o que é suficiente para analisar tanto o filme quanto à interface

formada com o substrato. Os fótons incidentes são provenientes de um laser de Ar+ com potência de 6 mW e comprimento de onda $\lambda = 514.5 \text{ nm}$. O equipamento utilizado foi um Micro-Raman Sistem 2000 da Renishaw, localizado no LAS/INPE.

Uma forma de avaliar o número de portadores presente nos filmes de diamante é utilizar a equação proposta por Bernard et al. [82]. Eles relacionaram o comportamento do pico em 500 cm^{-1} , obtido por espectroscopia de espalhamento Raman em filmes de diamante dopados, com o número de portadores. Conforme o pico desloca-se para valores menores de comprimento de onda no espectro Raman, significa que uma maior quantidade de boro foi incorporada ao filme. No trabalho de Bernad o espectro Raman da banda em 500 cm^{-1} é deconvoluído em duas curvas, uma Lorentziana e uma Gaussiana, curvas estas que somadas descrevem o espectro Raman, e a equação que fornece o nível de dopagem é dada por:

$$[\text{B}]/\text{cm}^3 = 8,44 \times 10^{30} \exp(-0,048\omega) \quad (3.4)$$

Onde, ω é a parte Lorentziana do pico 500 cm^{-1} do espectro Raman que sofreu deconvolução.

- Difractometria de Raios-X

Com a difração de raios-X, foi possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva. Por meio desta técnica é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas intensidades dos picos de difração. Os raios-X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos, ocorrendo interferência e diferentes padrões de difração. Para a realização dessas medidas será utilizado um difratômetro de raios-X de alta resolução Philips X' Pert MRD.

O trecho do difratograma de raios-X aqui estudado abrange o ângulo 2θ entre 40 e 100, onde foi possível identificar os planos cristalinos (111), (220) e (311) do diamante. Estes planos já são suficientes para fornecerem valiosas informações sobre os filmes. Com a difração de raios-X ainda é possível determinar o tamanho médio dos grãos. Nesta as pequenas partículas ou cristalitos produzirão domínios de difração extensos no espaço recíproco. Os domínios de difração são inversamente proporcionais ao tamanho dos cristalitos e isto se traduz em um alargamento observável da linha de difração de raios-X. Considerando que este alargamento seja causado pelo tamanho limitado dos grãos, pode-se usar a fórmula de Scherrer [83] para determinar o tamanho médio dos grãos na direção normal aos planos (hkl). A equação 3.5 mostra a fórmula utilizada para estimar o tamanho médio dos grãos.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.5)$$

Onde, β é a largura a meia altura do pico obtido pelo ajuste do pico, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,54 Å) que depende do equipamento utilizado e o valor de K depende do material analisado, que para o diamante é de 0,89. Em geral o cálculo do tamanho dos grãos pela largura a meia altura do pico de difração, superestima o valor real, pois existe uma distribuição de tamanhos, os grãos maiores darão uma forte contribuição na intensidade, enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico.

3.2.3 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma das técnicas mais utilizadas e versátil para se obter informações sobre reações eletroquímicas. A partir dos voltamogramas é possível obter informações sobre a janela de potencial de trabalho, a corrente de fundo, e atividade eletroquímica do eletrodo. A capacidade desta técnica resulta na habilidade de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica dos processos redox, a cinética das reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre processos de adsorção. O aparato experimental utilizado neste trabalho consiste de três eletrodos: de trabalho

(ET), contra-eletrodo (CE) de Pt e Ag/AgCl como eletrodo de referênci (RE), todos imersos em um únio eletrólito, 0,5 mol L⁻¹ de ácid sulfúric (H₂SO₄). A figura 3.6 mostra a célula eletroquímica com a disposiçã dos eletrodos. O eletrodo de referênci deverá ter um potencial de contato desprezível independentemente do meio o qual é colocado de modo a permitir a medida do potencial de equilíbri do eletrodo de trabalho (ET) em circuito aberto (PCA). As reaçõ eletroquímicas que estão sendo estudadas ocorrem no eletrodo de trabalho. Todas as medidas serão realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 instalado no LAS/INPE.

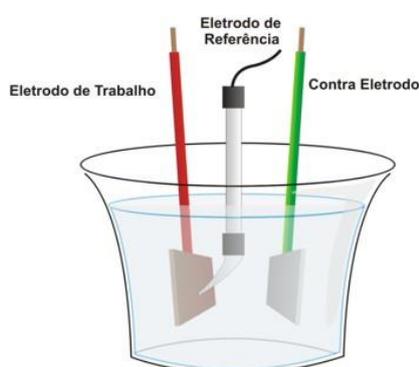


Figura 3.6 – Célula eletroquímica de três eletrodos

Fonte: Adaptada da ref. [86].

Os filmes de diamante são comumente testados como eletrodos em uma solução aquosa de ferrocianeto de potássio em ácido sulfúric (1 mmol L⁻¹ K₄Fe(CN)₆ em solução de KCl e 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄), empregando-se o método da Voltametria Cíclica [84], o que também foi empregado neste trabalho para as análises eletroquímicas. A reversibilidade é a capacidade de um eletrodo fazer com que na interface eletrodo/eletrólito ocorram os processos de redução e oxidação das espécies eletroativas (neste trabalho o ferrocianeto) após a aplicação de um potencial. O par redox (redução e oxidação) do ferrocianeto costuma ser muito utilizado devido a sua sensibilidade ao carbono sp² presente no contorno de grão [85]. Os picos anódicos e catódicos surgem devido a reação (Fe(CN)₆⁻⁴ ↔ Fe(CN)₆⁻³ + e⁻) de transferência de carga (oxidação e redução) de 1 elétron durante a aplicação do ciclo do potencial. A partir destes voltamogramas foi possível obter informações relevantes sobre alguns parâmetros eletroquímicos, entre eles, a separação

entre o potencial de pico catódico e anódico (ΔE_p) e as correntes de pico (I_{p_c} e I_{p_a}) que caracterizam os eletrodos.

Na figura 3.7 é mostrada a curva de reversibilidade de uma amostra de filme DUNDB com 2.000 ppm de dopagem, explicando nesta os processos envolvidos na interface eletrodo/eletrólito. A curva inicia-se pela aplicação do potencial positivo, indicado pela seta, o trecho do início da curva até C_{DC} surge devido ao carregamento da dupla camada (camada de Helmholtz) que se forma na interface eletrodo/eletrólito. Este carregamento é realizado pelos íons da solução que chegam à superfície, devido à diferença de potencial entre estes. O funcionamento é como um capacitor de placas paralelas onde as cargas se atraem uma a uma. Após este estágio, começa o processo de oxidação da espécie eletroativa, no caso o ferrocianeto, onde a corrente sobe rapidamente e o potencial de pico anódico (E_{p_A}) é atingido. O processo de difusão determina o fornecimento contínuo da espécie eletroativa à superfície do eletrodo, pois no meio da solução estas estão em maior concentração e migram para o eletrodo. Entretanto, em virtude da lentidão deste processo ocorre um progressivo empobrecimento dos íons na solução próximo a interface, havendo a queda da corrente até o potencial de inversão da varredura (E_{p_I}). Assim, a redução da corrente neste trecho indica que o processo está sendo dominado por difusão. Após a inversão do sentido da varredura de potencial as espécies remanescentes da solução são também oxidadas e inicia-se a processo de redução. Este ocorre como no trecho descrito acima, mas com o sentido de varredura inverso indo pra valores mais negativos, agora com as espécies eletroativas sofrendo redução. O potencial de pico catódico então é atingido, o processo de difusão se completa, as espécies remanescentes são reduzidas e se encerra o ciclo de potencial [85].

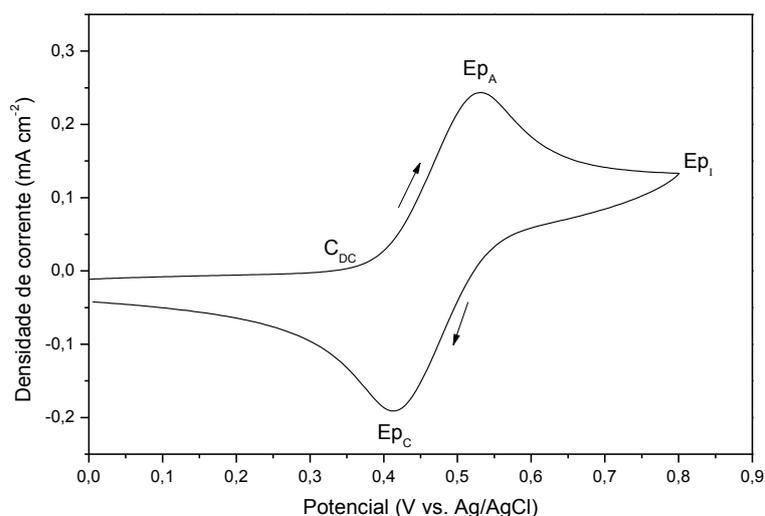


Figura 3.7 - Exemplo da curva do sistema redox em ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 100 mV/s para um filme DUNDB deste trabalho (2.000 ppm e 6 h). A seta indica o sentido de varredura, e as marcações identificam os potenciais de pico anódico (E_{pA}), de inversão (E_{pI}) e catódico (E_{pC}), além de identificar o trecho de carregamento da dupla camada (C_{DC}).

Obtendo-se um gráfico da inclinação da reta da corrente de pico (I_p) pela raiz quadrada da velocidade de varredura, é possível calcular o valor da área eletroquímica, ou seja, a área onde ocorrem as reações de oxi-redução, a equação de Randles-Sevcik descrita abaixo fornece este cálculo [86].

$$I_p = \left(2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_o^{1/2} \cdot C_o \right) v^{1/2} \quad (3.6)$$

Onde, I_p é a corrente de pico, v é velocidade de varredura e o coeficiente da reta obtida pelo gráfico acima é o termo em parênteses. Sendo n é o número de elétrons envolvidos na reação de oxi-redução, que para este relatório, que utiliza o ferrocianeto, é igual a 1, A é a área eletroquímica que se deseja obter, D_o é o coeficiente difusional da espécie química, solução de ferrocianeto, sendo constante e igual a $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, e C_o é a concentração de ferrocianeto na solução que foi de $10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$. A equação é aplicada apenas para processos reversíveis ou quase-reversíveis e fornece os valores de área em centímetros quadrados.

4. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES EM DIFERENTES NÍVEIS DE DOPAGEM E TEMPOS DE CRESCIMENTO

Neste tópico serão apresentados os resultados dos filmes em variações de níveis de dopagem, buscando averiguar a influência dos níveis de boro incorporados aos filmes e também a influência do tempo de crescimento nos mesmos.

4.1 Caracterizações morfológicas

Os filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro, utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram produzidos no grupo LABEMAC/ LAS/ INPE. Na primeira série de experimentos, estes filmes foram produzidos em três lotes de amostras. Os três primeiros lotes foram produzidos com diferentes níveis de concentração do dopante (2.000, 5.000, 10.000, 20.000 e 30.000 ppm) em tempos de 6, 10 e 16 h de deposição. Neste tópico estão presentes as análises realizadas por MEV e MFA.

Os parâmetros experimentais utilizados na obtenção dos filmes devem ser bem estabelecidos a fim de propiciar uma taxa de nucleação e crescimento de diamante uniforme ao longo de toda a extensão da amostra. A obtenção dos filmes depende de parâmetros experimentais, tais como: percentual da mistura dos gases, pressão de trabalho, temperatura do substrato, (definida esta pela quantidade de filamentos, pela distância entre os filamentos e as amostras e pela corrente aplicada nos filamentos), tempo de deposição, além de outros detalhes experimentais citados no tópico 3. Neste trabalho, estes parâmetros foram extensamente estudados de forma que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos, sem a presença de delaminações ou rachaduras, conforme mostram as imagens MEV superficiais das amostras que estão apresentadas nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3. O aspecto morfológico dominante dos filmes nanométricos é mantido em todas as amostras com aglomerados de grãos distribuídos em uma superfície bem plana.

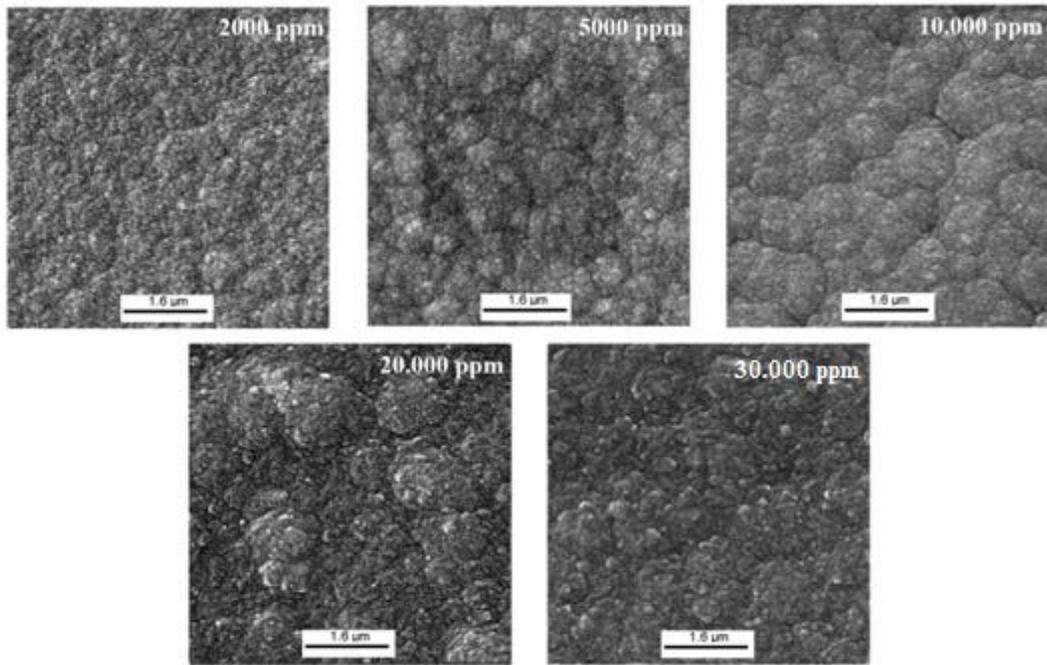


Figura 4.1 - Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 6 h.

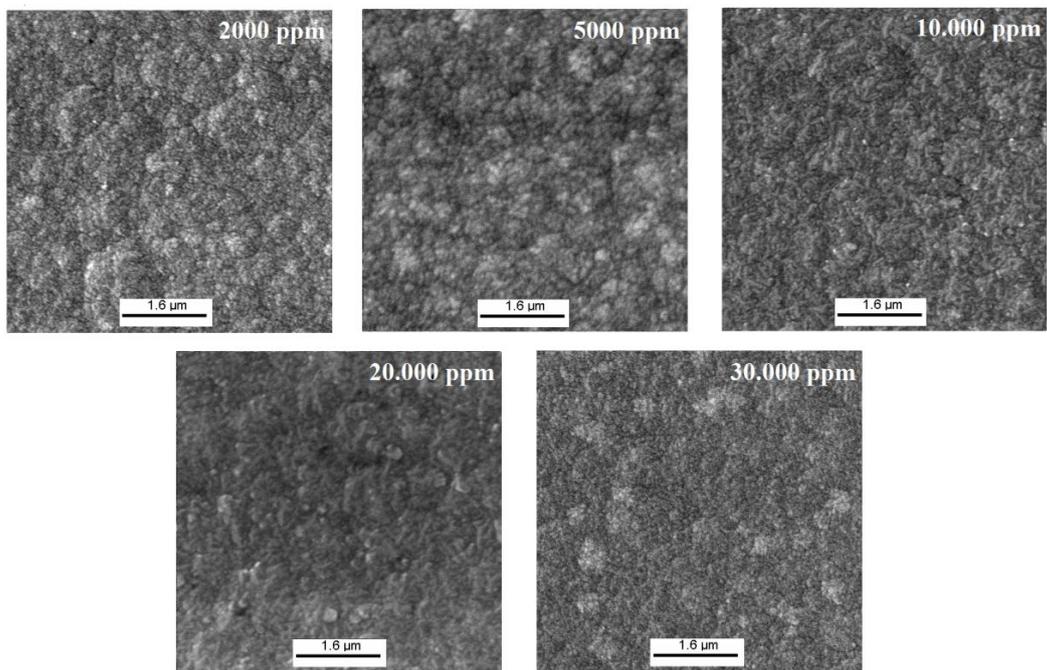


Figura 4.2 - Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 10 h.

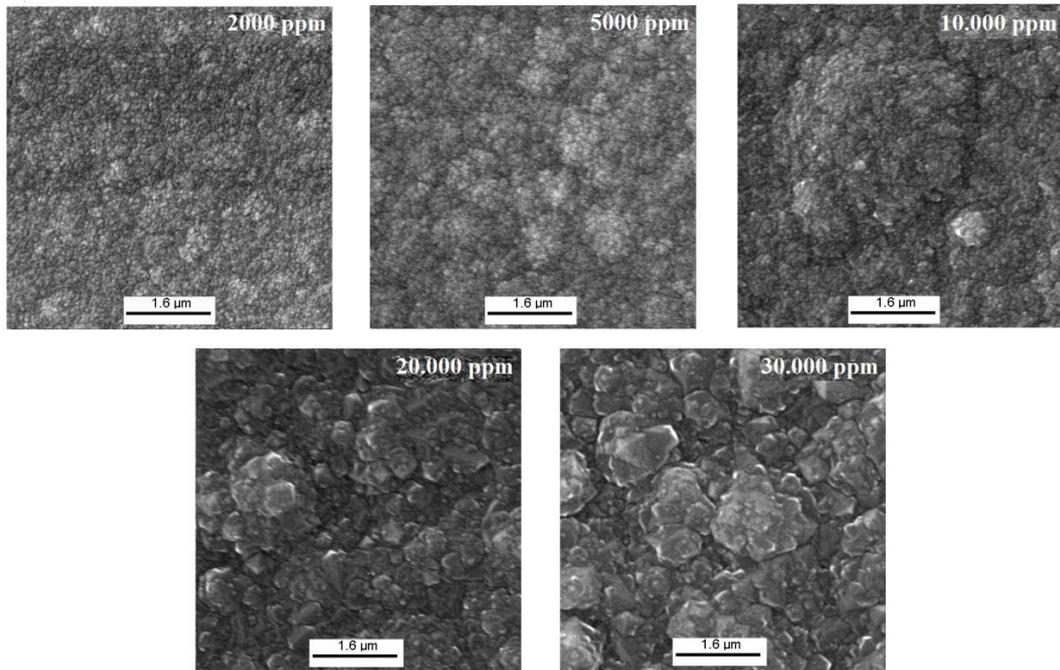


Figura 4.3 - Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 16 h.

As espessuras dos filmes foram obtidas através do corte da sessão transversal da amostra e posteriormente com a obtenção das imagens MEV destes. A figura 4.4 mostra a imagem das amostras de 2.000 e 30.000 ppm para um tempo de crescimento de 16 h com uma espessura de $\sim 9,04$ e $5,72 \mu\text{m}$ e ampliações de 5.000 e 10.000 vezes, respectivamente. Da mesma forma foram obtidas as espessuras para todos os filmes, dividindo-se a espessura pelo tempo tem-se a taxa de crescimento dos filmes, que está representada na tabela 4.1.

Como discutido na revisão bibliográfica (cap. 2), os filmes nanocristalinos possuem crescimento colunar, enquanto os ultrananocristalinos não possuem esta mesma forma de crescimento. Através das imagens da sessão de corte dos filmes pode-se avaliar junto com as imagens da superfície o tipo de crescimento dos filmes. Assim, os filmes com alta dopagem (≥ 20.000 ppm) para os tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h podem ser classificados quanto a filmes de crescimento colunar DNDB, enquanto os demais são tidos como filmes não colunares, característicos de filmes DUNDB. Nas imagens

superficiais com tempos de crescimento de 6 e 16 h esta característica fica mais evidente do que em 10 h, pois estes filmes possuem em todas as dopagens superfícies muito parecidas com aglomerados de grãos pouco cristalinos.

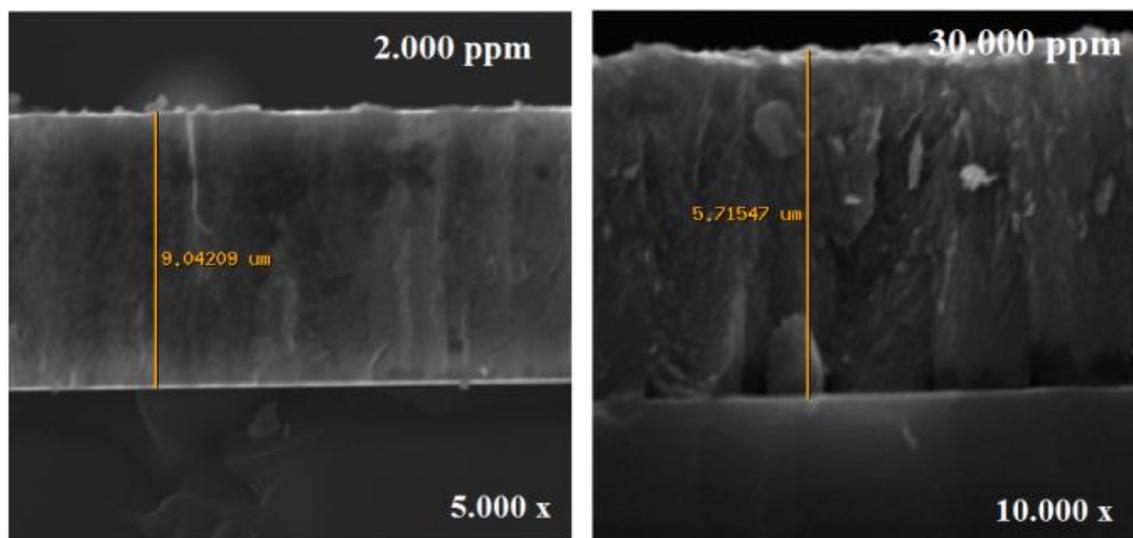


Figura 4.4 - Imagem MEV com ampliação de 5.000x e 10.000x do corte transversal das amostras de 2.000 e 30.000 ppm e 16 h de crescimento.

As taxas de crescimento para os filmes de 6 h praticamente mantiveram-se em torno de $0,30 \mu\text{m/h}$ para os níveis de dopagem de (2.000 à 10.000 ppm), caindo um pouco para altas dopagens (20.000 e 30.000 ppm). Para os filmes crescidos por 10 h houve um aumento da taxa de crescimento conforme a dopagem aumentou. Já em 16 h as taxas de crescimento diminuíram com o aumento da dopagem, de $0,56 \mu\text{m/h}$ em 2.000 ppm para $0,36 \mu\text{m/h}$ em 30.000 ppm. Se for analisado o tempo de crescimento nos mesmos níveis de dopagem pode-se notar que para os filmes com crescimento não colunar (DUNDB) as taxas em 6 e 10 h são praticamente as mesmas ($0,30 \pm 0,03 \mu\text{m/h}$), subindo em 16 h para $0,52 \pm 0,04 \mu\text{m/h}$. Nos filmes com crescimento colunar (DNDB) as taxas estão em torno de $0,25 \mu\text{m/h}$ e sobem com o tempo de 10 h (fenômeno que ocorre antecipadamente se comparados com os DUNDB), estando a taxa em 10 e 16 h em torno de $0,40 \pm 0,05 \mu\text{m/h}$. Este é mais um indício que caracteriza a diferença de crescimento entre os filmes, com os de menor dopagem (≤ 10.000 ppm) sendo considerados filmes DUNDB e os com dopagens maiores sendo considerados filmes

DNDB. Logo, os filmes DNDB de crescimento colunar possuem certa estabilidade da taxa por volta de 10 h de crescimento, enquanto que os DUNC até 10 h possuem uma taxa estável subindo fortemente á partir deste tempo, sendo bem maior em 16 h. A mudança na forma de crescimento dos filmes, colunar ou não, explicaria esta aparente oscilação da taxa de crescimento. A análise desses resultados é bastante complexa, uma vez que não existe um estudo similar na literatura e algumas especulações podem ser feitas considerando os conhecimentos prévios em filmes de diamante dopados. Estes resultados indicam que os filmes crescidos em 6 h, a variação na dopagem tem pouca influência na taxa de crescimento. Para os filmes de 10 h esse comportamento foi alterado para níveis de dopagens acima de 20.000 ppm, com a taxa de crescimento subindo, o que parece indicar uma transição para crescimento colunar. Filmes sem dopagem possuem esta característica, onde o aumento da espessura do filme tende a ocasionar filmes mais cristalinos [33]. Os filmes crescidos em 16 h mostram que deve mesmo estar ocorrendo uma transição de DUNDB para DNDB, ou seja, de um crescimento não colunar para crescimento colunar, só que há uma diminuição da taxa de crescimento com o aumento da dopagem, comportamento oposto ao de 10 h.

Tabela 4.1: Taxas de crescimento obtidas por imagens MEV a partir do corte transversal das amostras em diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento.

Taxa de crescimento ($\mu\text{m/h}$)			
Dopagem	6 h	10 h	16 h
2000	0,28	0,28	0,56
5000	0,33	0,27	0,47
10.000	0,30	0,30	0,48
20.000	0,25	0,40	0,42
30.000	0,24	0,45	0,36

É preciso lembrar que os filmes de diamante microcristalinos (crescimento colunar) dopados com boro, apresentam uma diminuição da taxa de crescimento e do tamanho de grão com o aumento do nível de boro, devido ao dopante introduzir defeitos na rede do diamante favorecendo a formação de não-diamante [87]. No caso da taxa de

crescimento nos filmes desta série, isto é coerente em altas dopagens que apresentam crescimento colunar (considerados DNDB), mas somente em 6 e 16 h de crescimento.

Abaixo são apresentadas nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 as imagens obtidas por MFA das amostras em função da dopagem por tempo de crescimento. Pode-se notar em todas as imagens que os filmes possuem características nanométricas, e estão bem homogêneos independente da dopagem e tempo de crescimento, exceto para altas dopagens (20.000 e 30.000 ppm) em 16 h.

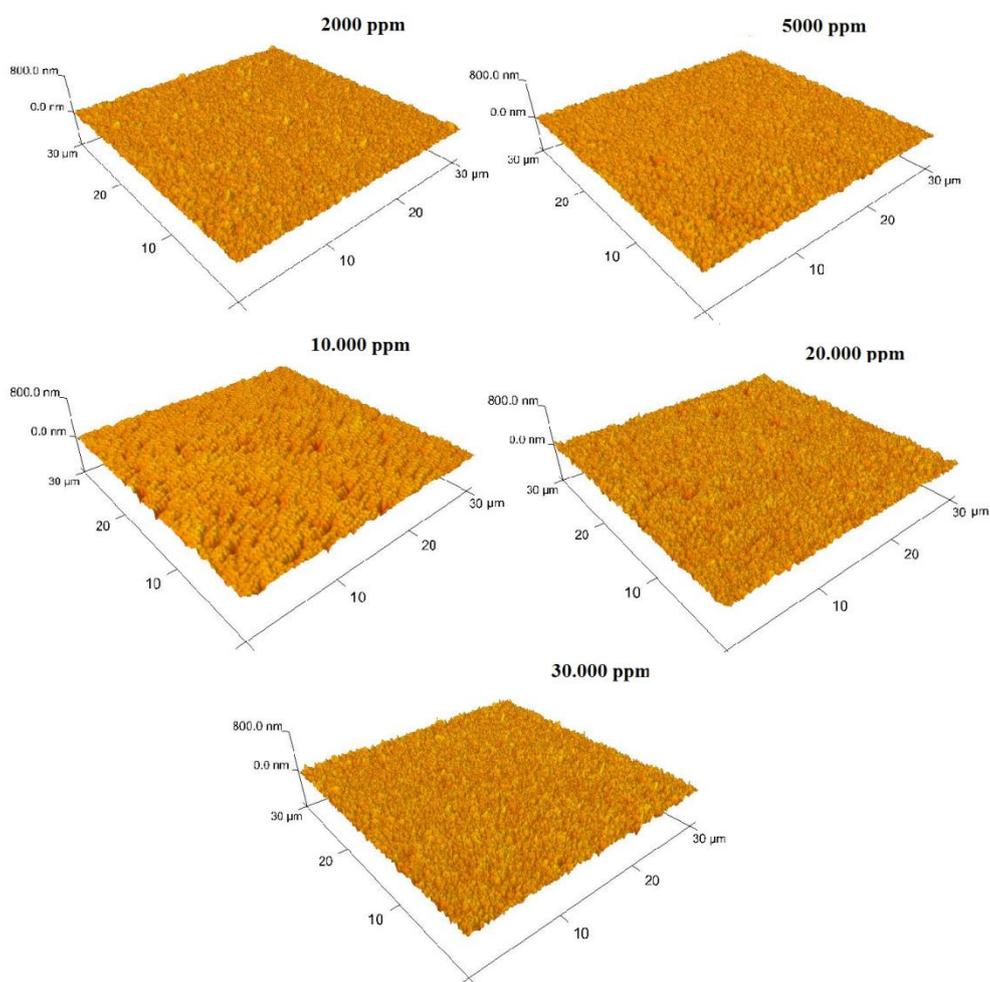


Figura 4.5 - Imagens obtidas por MFA dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 6 h.

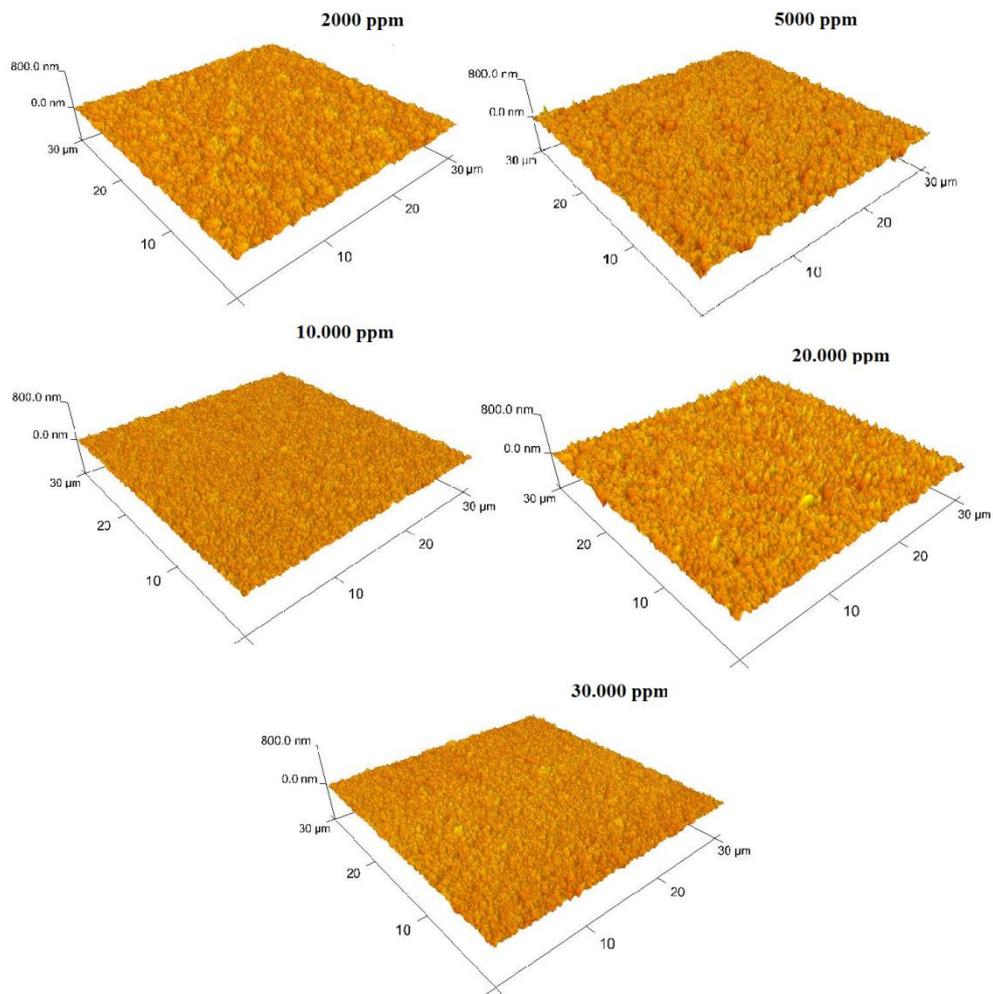


Figura 4.6 - Imagens obtidas por MFA dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 10 h.

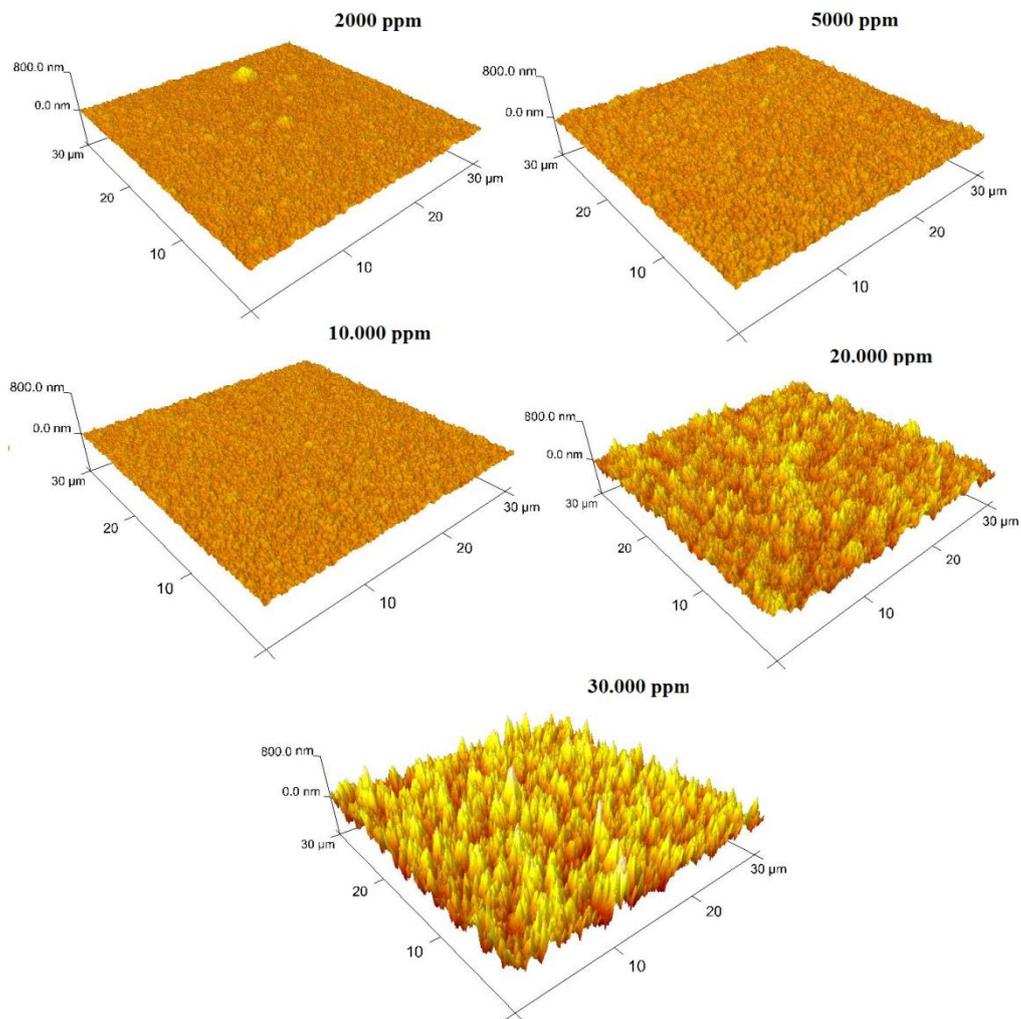


Figura 4.7 - Imagens obtidas por MFA dos filmes de diamante em diferentes níveis de dopagem em um tempo de crescimento de 16 h.

Através das análises de MFA, que foram realizadas em três amostras distintas, é possível obter os valores de rugosidade superficial, estando a média destes resultados apresentados na tabela 4.2. Nesta, são mostrados os valores da rugosidade média quadrática (R_q) e rugosidade máxima (R_{max}). Conforme mostrado na tabela 4.2 os valores de rugosidades média quadrática (R_q) praticamente não se alteraram para as dopagens de 2.000 até 10.000 ppm independentemente do tempo de crescimento. Esses filmes, apresentam uma superfície homogênea com aglomerados bem pequenos e com

valores de Rq em torno de 25 ± 5 nm. Entretanto, os filmes de 20.000 e 30.000 ppm não tiveram uma mesma uniformidade nos resultados. Os filmes crescidos em 6 e 10 h considerados como DNDB (altas dopagens) apresentaram resultados de Rq em geral maiores que os DUNDB, em torno de $32,5 \pm 5$ nm, porém com valores próximos a estes filmes. Já nas dopagens mais elevadas com 16 h de crescimento os valores de Rq são muito elevados se comparados com o restante, 78,7 nm em 20.000 ppm e 150 nm em 30.000 ppm, o que também corrobora com a transição de DUNDB para DNDB, conforme discutido anteriormente.

Tabela 4.2: Rugosidades em nanômetros, média quadrática (Rq) e máxima (Rmax), obtidas pelas imagens MFA para área de $30 \times 30 \mu\text{m}$, por nível de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h.

Rugosidade - $30 \times 30 \mu\text{m}$						
Dopagem PPM	6 h		10 h		16 h	
	Rq (nm)	Rmax (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)	Rq (nm)	Rmax (nm)
2000	$21,9 \pm 1,1$	338 ± 17	$27,5 \pm 1,4$	218 ± 11	$22,6 \pm 1,1$	325 ± 16
5000	$21,9 \pm 1,1$	259 ± 13	$32,5 \pm 1,2$	468 ± 24	$24,7 \pm 1,3$	243 ± 12
10.000	$28,3 \pm 1,4$	363 ± 19	$26,4 \pm 1,4$	302 ± 15	$22,8 \pm 1,3$	188 ± 9
20.000	$33,3 \pm 1,7$	494 ± 25	$37,3 \pm 1,4$	444 ± 22	$78,7 \pm 3,7$	709 ± 36
30.000	$32,4 \pm 1,6$	390 ± 18	$27,5 \pm 1,3$	259 ± 13	$150,0 \pm 8,1$	1224 ± 66

4.2 Caracterizações estruturais

4.2.1 Espectroscopia Raman e estimativa do número de portadores

Nas figuras 4.8, 4.9 e 4.10 são mostrados os espectros Raman das amostras onde é possível observar quase que o mesmo comportamento dos filmes, sendo estes independentes do tempo de crescimento. Assim será analisada a influência da variação do nível de dopagem apenas. Segundo os estudos realizados com estes filmes de nanodiamantes, o pico do diamante que seria em 1332 cm^{-1} , além de não estar evidente nos filmes de menor dopagem (≤ 5.000 ppm), deslocou-se para valores menores em altas dopagens, chegando por volta de 1285 cm^{-1} para os filmes crescidos com 30.000

ppm. O pico do diamante deslocado para menor comprimento de onda pode estar relacionado com impurezas no interior dos grãos responsáveis pelo comportamento de condutividade metálica [82]. Em baixas dopagens houve um alargamento do mesmo proveniente da sobreposição da banda D (1345 cm^{-1}). Este comportamento é normalmente observado em filmes de DUNC para as excitações Raman na região do visível [39]. As bandas em 1150 e 1490 cm^{-1} que correspondem ao transpoliacetileno (TPA) presentes no contorno de grão e tendem a desaparecer conforme a dopagem aumenta [54]. Devido ao aumento da cristalinidade nesses filmes, o que é comprovado pela morfologia mais facetada destes, filmes principalmente em 30.000 ppm com 16 h . Além disso, nos espectros dos filmes com baixa dopagem ($< 5.000\text{ ppm}$), a banda em 1490 cm^{-1} é mais intensa do que a banda G peak (1550 cm^{-1}) mostrando uma elevada quantidade de TPA (não-diamante) nestes filmes, além da abundância de carbono sp^2 identificada pela maior evidência do 1550 cm^{-1} [88].

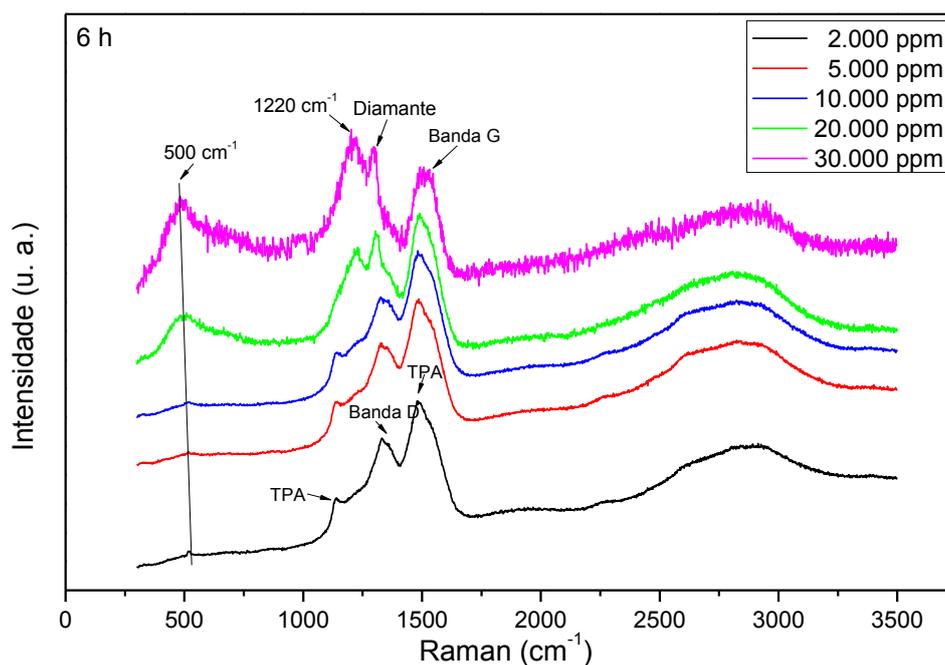


Figura 4.8 - Espectros Raman dos filmes em diferentes níveis de dopagem (2.000 à 30.000 ppm) com tempo de crescimento de 6 h.

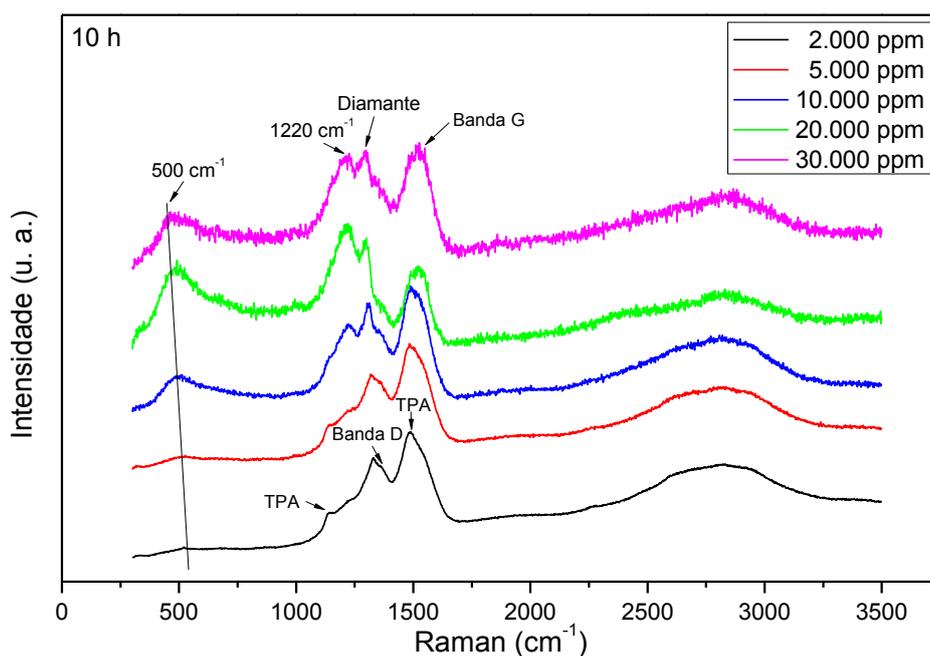


Figura 4.9 - Espectros Raman dos filmes em diferentes níveis de dopagem (2.000 à 30.000 ppm) com tempo de crescimento de 10 h.

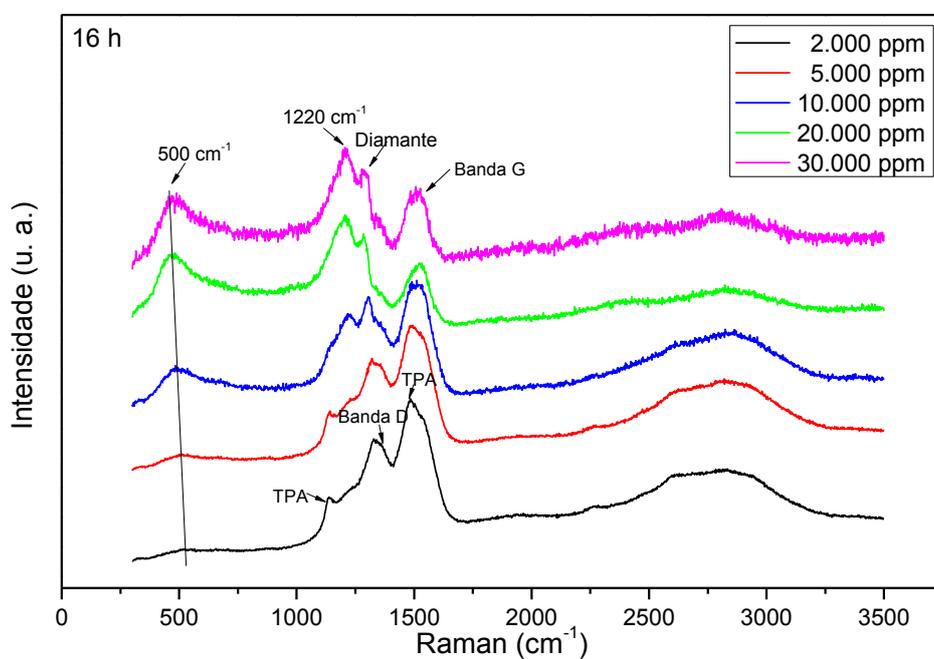


Figura 4.10 - Espectros Raman dos filmes em diferentes níveis de dopagem (2.000 à 30.000 ppm) com tempo de crescimento de 16 h.

De uma forma geral, esses resultados confirmam as discussões anteriores referentes a morfologia, sendo que independente do tempo de crescimento, em aproximadamente 10.000 ppm há uma transição de DUNC para DNC [24]. As bandas em 500 e 1220 cm^{-1} que caracterizam a dopagem dos filmes com boro tornaram-se mais proeminentes conforme a dopagem aumentou. Estas bandas têm sido assunto de debate, e são associadas a real incorporação do boro na rede cristalina do diamante [89] ou com a presença de lacunas na rede cristalina [90]. Um pico similar em 1250 cm^{-1} tem sido obtido em espectros Raman de filmes de diamante nanocristalinos e corresponde às ligações do tipo sp^3 vinculadas ao carbono amorfo [91]. O fato é que a presença do dopante no filme aumenta a quantidade de defeitos na rede cristalina, sendo estes maiores com o maior nível de dopagem e facilmente identificáveis pelas bandas em 500 e 1220 cm^{-1} .

A banda em torno de 500 cm^{-1} , que também pode ser atribuída aos modos de vibração de pares de boro, e que pode causar alguma distorção na rede do diamante foi estudada por Bernard et al. [82]. É possível relacionar o comportamento desta banda com a identificação do nível de dopagem, estimando o número de portadores nos filmes, aplicando-se a equação 3.4 citada na revisão bibliográfica. A figura 4.11 mostra como exemplo uma deconvolução de um espectro Raman entre 300 a 800 cm^{-1} de uma amostra de 20.000 ppm em 16 h de crescimento. Neste espectro a banda em 500 cm^{-1} é deconvoluída nas curvas Lorentziana e Gaussiana em verde, que somadas geram a curva em vermelho.

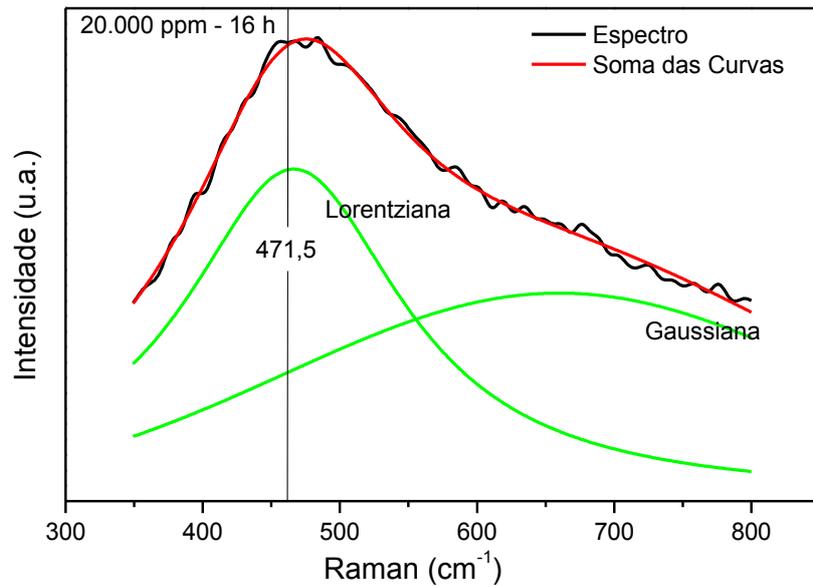


Figura 4.11 - Exemplo de uma deconvolução de um trecho do espectro Raman em duas curvas (Lorentziana e Gaussiana) para o filme de 20.000 ppm e 16 h de tempo de crescimento, mostrando o centro da Lorentziana em 471,5 cm^{-1} .

Aplicando-se a equação 3.4 nas amostras desta série foi possível estimar o número de portadores de boro incorporados substitucionalmente aos filmes, conforme mostrado no gráfico da figura 4.12. Para se obter um valor médio foram feitas espectroscopia Raman em três amostras distintas, e o valor apresentado no gráfico abaixo é a média destes valores com o respectivo desvio quadrático da média para todas as amostras.

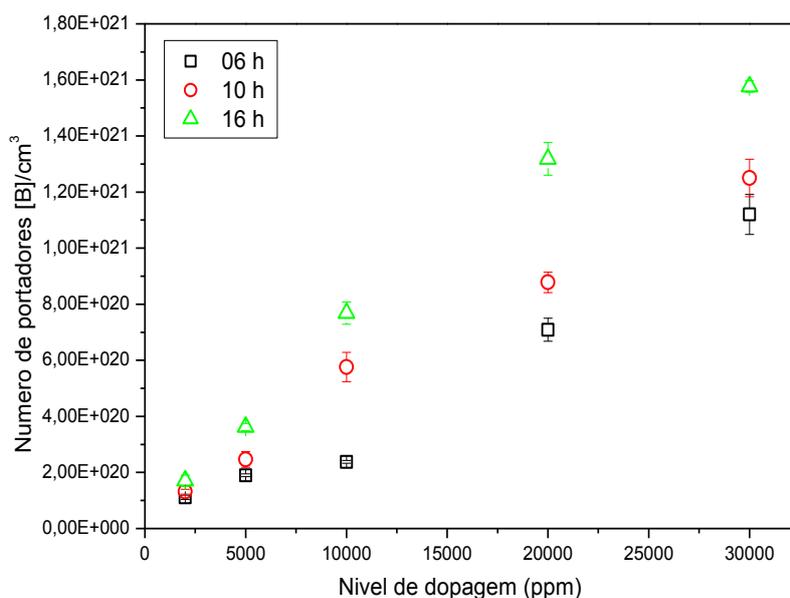


Figura 4.12 - Número de portadores de boro obtidos pela equação para diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h com as respectivas barras de erro.

A partir deste gráfico, observa-se que houve um aumento da incorporação de boro substitucional nos filmes de diamante conforme a dopagem aumentou, variando aproximadamente de $1,0 \times 10^{20}$ para $1,6 \times 10^{21}$, independente do tempo de crescimento. Os filmes considerados DUNBD apresentaram valores entre 10^{19} e 10^{20} B/cm³, que segundo a teoria apresentada na revisão bibliográfica enquadra estes filmes em um tipo de transporte eletrônico predominantemente realizado por “hopping” [46]. Já os filmes DNDB apresentam em geral valores de concentração de boro acima de 10^{21} , enquadrando-se em um transporte eletrônico predominantemente semelhante ao transporte metálico. Analisando os tempos de crescimento podemos ver que no maior tempo houve um aumento mais significativo na incorporação de boro substitucional. Sendo que o aumento é menos significativo a partir de 20.000 ppm indicando possivelmente uma saturação na capacidade de incorporação do boro nos filmes.

4.2.2 Resultados das análises de raios-X e aplicação da fórmula de Scherrer

Na figura 4.13 são mostrados os difratogramas de raios-X das amostras em função do nível de dopagem e tempos de crescimentos. Todas as amostras desta série apresentaram os planos cristalográficos do diamante (111), (220) e (311), independentemente do tempo de crescimento. Entretanto, a variação da intensidade entre eles pode estar relacionada a morfologia superficial do filme, conforme será discutido a seguir.

O pico do diamante no plano (111) em geral fica mais evidente nas amostras com alta dopagem (20.000 e 30.000 ppm), e caracteriza o crescimento colunar dos grãos e superfícies bem facetadas dos mesmos. Enquanto, o plano (220) está mais evidente em filmes menos dopados. O plano (311) apareceu com baixíssima intensidade, sendo mais frequente nas amostras com alto nível de dopagem. Estes três planos citados são os que caracterizam os filmes de diamante, e a maior evidência destes em altas dopagens indicam filmes de diamante com maior cristalinidade e com menos defeitos. Estes resultados confirmam o que já foi discutido em relação aos espectros Raman destas amostras, isto é, uma maior definição do pico referente ao diamante (1332 cm^{-1}) em maiores dopagens e em todos os tempos de crescimento.

Para todos os tempos de crescimento o pico referente ao plano (111) fica mais intenso conforme se aumenta o nível de dopagem devido a maior cristalinidade destes filmes, este comportamento também foi observado por Wang et al. [84]. Os filmes com baixa dopagem têm a largura a meia altura do pico $\langle 111 \rangle$ maior em relação aos demais devido ao menor tamanho dos grãos, a alta fração de contornos de grãos e por serem DUNDB. Conforme o filme muda de ultrananocristalino para DNDB o pico $\langle 111 \rangle$ torna-se mais estreito e melhor definido.

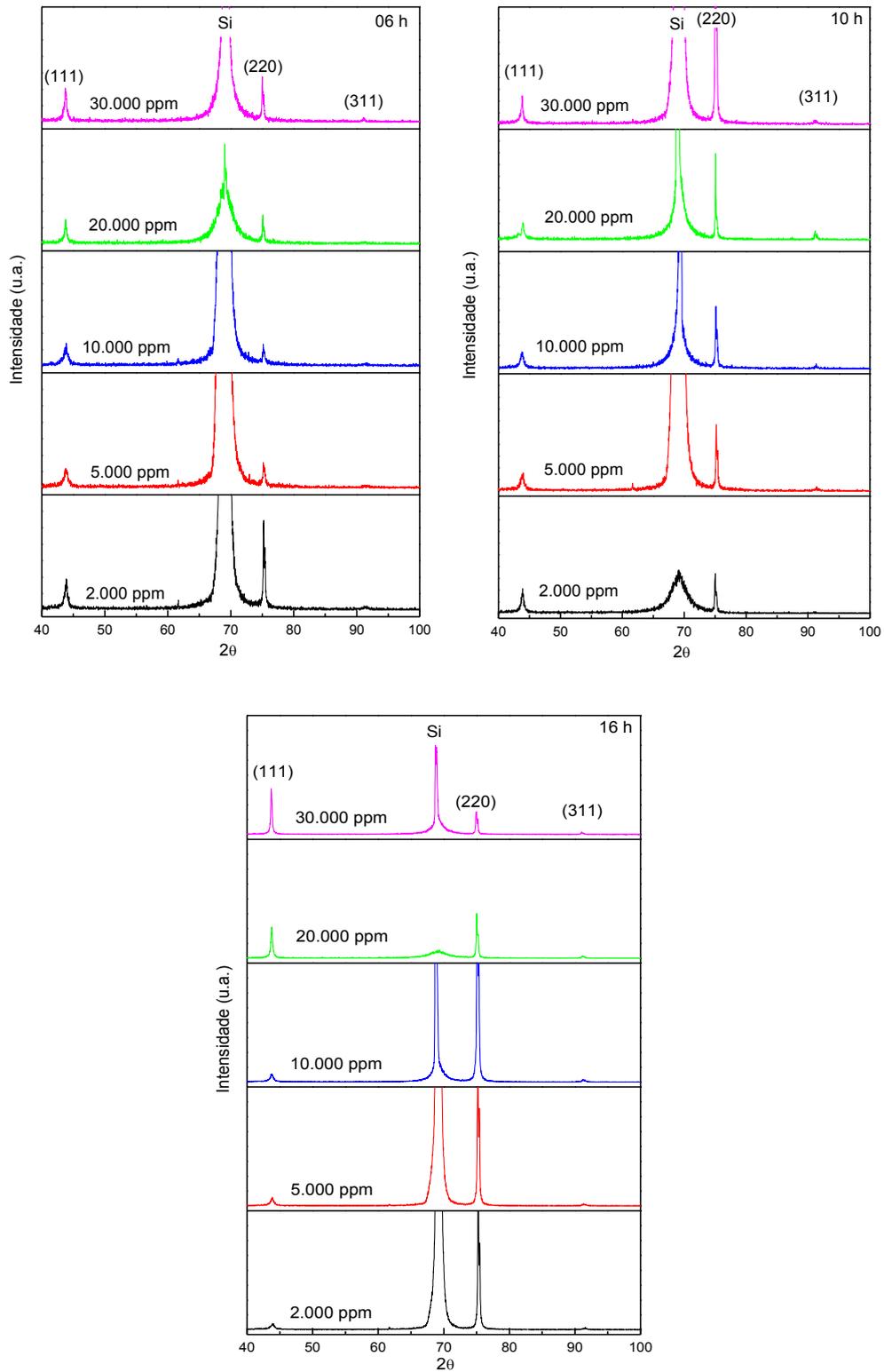


Figura 4.13 - Difração de raios-X das amostras por níveis de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h.

Segundo o trabalho de Haque et al. [92] uma alta quantidade de carbono na forma não-diamante é incorporada na orientação $\langle 220 \rangle$ de crescimento, enquanto pouco carbono na forma de não-diamante é incorporado na orientação $\langle 111 \rangle$. Para o diamante-CVD, é bem estabelecido que a taxa de crescimento do plano (110) é maior quando comparada aos planos (111) e (100) [32]. Para os filmes nanométricos, que mostram uma ausência de cristais bem facetados, é assumido que o crescimento da direção $\langle 110 \rangle$ é mais rápido do que os outros, que podem contribuir para formação de estruturas ao longo do eixo $\langle 110 \rangle$ [93]. A relativa intensidade dos picos $\langle 111 \rangle / \langle 220 \rangle$ em função do nível de dopagem foi calculada e está representada no gráfico da figura 4.15. Pode-se ver que em 6 e 10 h de crescimento há pouca variação entre a relação dos picos, lembrando que, as morfologias destes filmes mostraram pouca variação nos valores de rugosidade e superfícies com aglomerados de grãos mais planos. O mesmo acontece nos DUNDB (baixas e média dopagem) em 16 h. Já os DNDB (altas dopagens), para este tempo de crescimento apresentam uma maior relação de intensidades com maior contribuição do plano (111). A morfologia facetada e o maior tamanho de grãos nestes filmes confirmam esta tendência. Assim, é suposto que nos filmes DUNDB o plano (220) domina o crescimento, superfícies não facetadas, enquanto que nos DNDB o plano (111) é quem determina as características dos filmes, com crescimento colunar e superfícies facetadas.

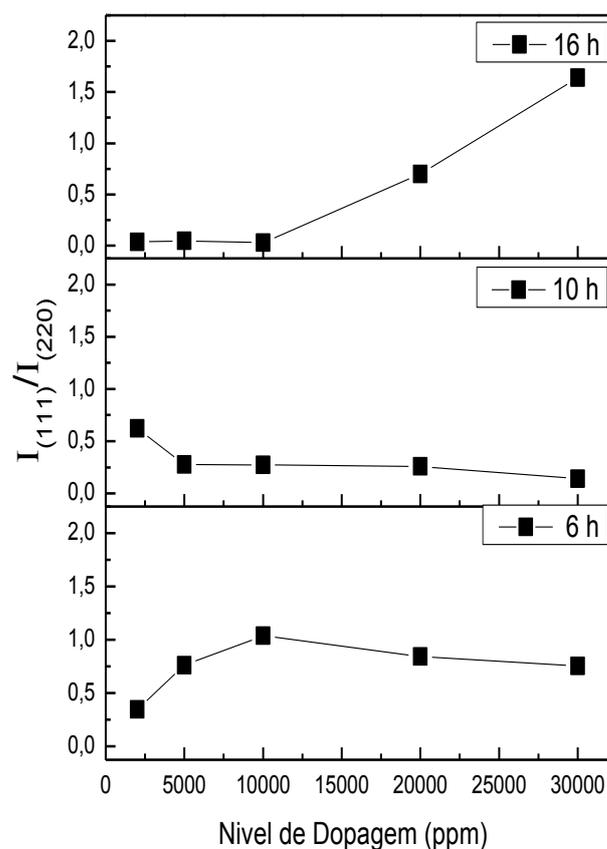


Figura 4.15 - Relação das intensidades dos picos (I_{111}/I_{220}) em função do aumento da dopagem.

Com a difração de raios-X é possível determinar o tamanho médio dos cristais, utilizando a equação 3.5 do tópico 2. Na figura 4.14 é apresentado um gráfico com o tamanho médio dos grãos em diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento, calculados para o plano (111). Pode-se observar que os filmes com baixa e média dopagem (2.000, 5.000 e 10.000 ppm) em todos os tempo de crescimento, os tamanhos de grãos são $\sim 14 \pm 2$ nm e podem ser classificados como DUNDB [37]. Chega-se a esta conclusão analisando também as características morfológicas e de espectroscopia Raman dos filmes. Já os filmes a alta dopagem (20.000 e 30.000 ppm) e tempo de crescimento de 16 h devido aos tamanhos maiores dos grãos (27,3 e 35,0 nm), e as características morfológicas podem ser classificados como filmes DNDB. Os filmes em alta dopagem e com 6 e 10 h de crescimento possuem uma morfologia DNDB pouco

característica e tamanho de grãos menores (entre 17,1 e 20,7 nm) se comparados com o tempo de 16 h, porém acima dos filmes com baixa e média dopagem.

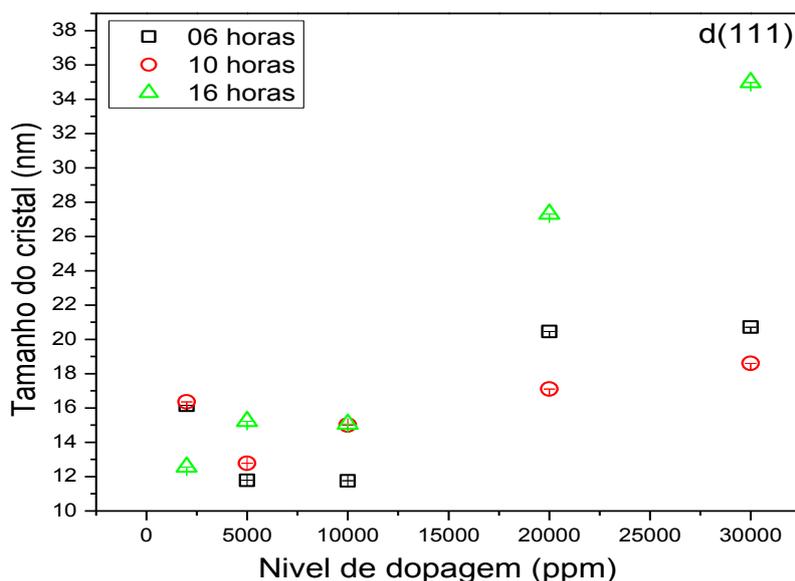


Figura 4.14 - Tamanho médio do cristal dos filmes em diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento, estimado pela equação 3.5 através do plano cristalográfico (111) do diamante, obtido da difração de raios-X, com as respectivas barras de erro.

É importante destacar que além da presença do dopante boro há também grande quantidade de oxigênio proveniente do óxido de boro utilizado como fonte de dopante. Segundo Issaoui et al. [94], a presença de maiores concentrações de boro pode favorecer um crescimento na direção $\langle 110 \rangle$. No mesmo trabalho foi analisado a influência do oxigênio, sendo constatado que este acaba inibindo o crescimento na direção $\langle 110 \rangle$. Nos filmes aqui estudados, a quantidade de oxigênio presente na câmara do reator, aumentou diretamente com o aumento do nível de dopagem. Assim filmes de tamanho de grãos maiores, mais cristalinos e com o plano (111) predominante, que são o caso dos filmes com altas dopagens, podem ter sido estimulado devido à presença de o oxigênio inibir o crescimento na direção $\langle 110 \rangle$, diminuindo a evidência do plano cristalino (220) nos espectros de raios-X dos filmes. No trabalho de Lévy-Clément et al. [87] foi obtido uma redução do tamanho do grão e da taxa de crescimento nos filmes DMDB com o

aumento de boro, mas a dopagem foi realizada com o gás diborano (B_2H_6), ou seja, sem a presença de oxigênio, logo, a presença deste deve realmente contribuir na mudança morfológica dos filmes aqui estudados.

Finalmente, analisando as taxas de crescimento, sem levar em consideração o nível de dopagem e separando os filmes quanto ao tamanho dos grãos, pode-se notar que nos filmes DUNDB as taxas em 6 e 10 h são praticamente iguais, e em 16 h a taxa de crescimento sobem consideravelmente. Nos filmes DNDB as taxas em 6 h são baixas e em 10 e 16 h são maiores. Ou seja, nos filmes DNDB em 10 h já ocorre o aumento da taxa de crescimento se comparado com os DUNDB. É importante lembrar que estes filmes de 10 h, em geral apresentaram morfologias muito parecidas e tamanhos de grãos pequenos e muito próximos aos filmes DUNDB, além de maiores participações do plano cristalino (220), identificado pelo espectro de raios-X, sendo estes fatores que contribuíram pra as maiores taxas de crescimento. Estas características não interferem nas definições previamente adotadas quanto à classificação destes filmes de 10h em nanocristalinos e ultrananocristalinos.

Com relação à ação do boro e do oxigênio, resume-se que, o aumento do nível de boro diminui a taxa de crescimento, pois aumenta a taxa de nucleação, e favorece a formação de não-diamante, o que é identificado pela maior participação do plano (220) nos difratogramas de raios-X. Por outro lado, a ação do oxigênio inibe a formação do crescimento no plano (220), levando os filmes com altas dopagens a apresentarem maiores tamanhos de grãos e favorecendo a presença dos planos (111). Havendo então, uma competição entre estes dois efeitos na hora da deposição do filme.

4.3 Caracterização Eletroquímica

As análises eletroquímicas da janela de potencial de trabalho e curvas de reversibilidades foram obtidas por Voltametria Cíclica. Nestas curvas foram aplicados os critérios de reversibilidade buscando avaliar a resposta cinética, e assim caracterizar estes eletrodos.

A determinação da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos de nanodiamante (janela de potencial) foram realizadas em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , num intervalo de potenciais de -1 à 2 V em velocidade de varredura de 100 mV/s . A figura 4.16 mostra as janelas de potenciais das amostras, com a seta indicando o sentido de varredura. A janela de potencial é obtida aplicando-se um potencial ao eletrodo com objetivo de realizar a decomposição da água. Em potenciais positivos (potencial anódico) há a formação de O_2 , enquanto que em potenciais negativos (potencial catódico), há a formação de H_2 . O trecho onde a corrente tende a ser zero, entre essas duas reações é denominado de janela de potencial (variação de potencial). Observa-se que em todos os voltamogramas, os potenciais de oxidação e redução da água ocorrem em aproximadamente $1,75 \text{ V}$ e $0,75 \text{ V x Ag/AgCl}$, respectivamente. Apesar das pequenas variações do valor da janela de potencial de um filme em relação a outro, este ficou em torno de $2,5 \text{ V}$, independente da dopagem ou do tempo de crescimento, valor este, igual ao da literatura [72]. As janelas de potenciais dos filmes desta série são menores que os 3 V dos filmes microcristalinos dopados com boro [95]. Isso ocorre devido os DNDB possuírem alta quantidade de sp^2 nos contornos dos grãos.

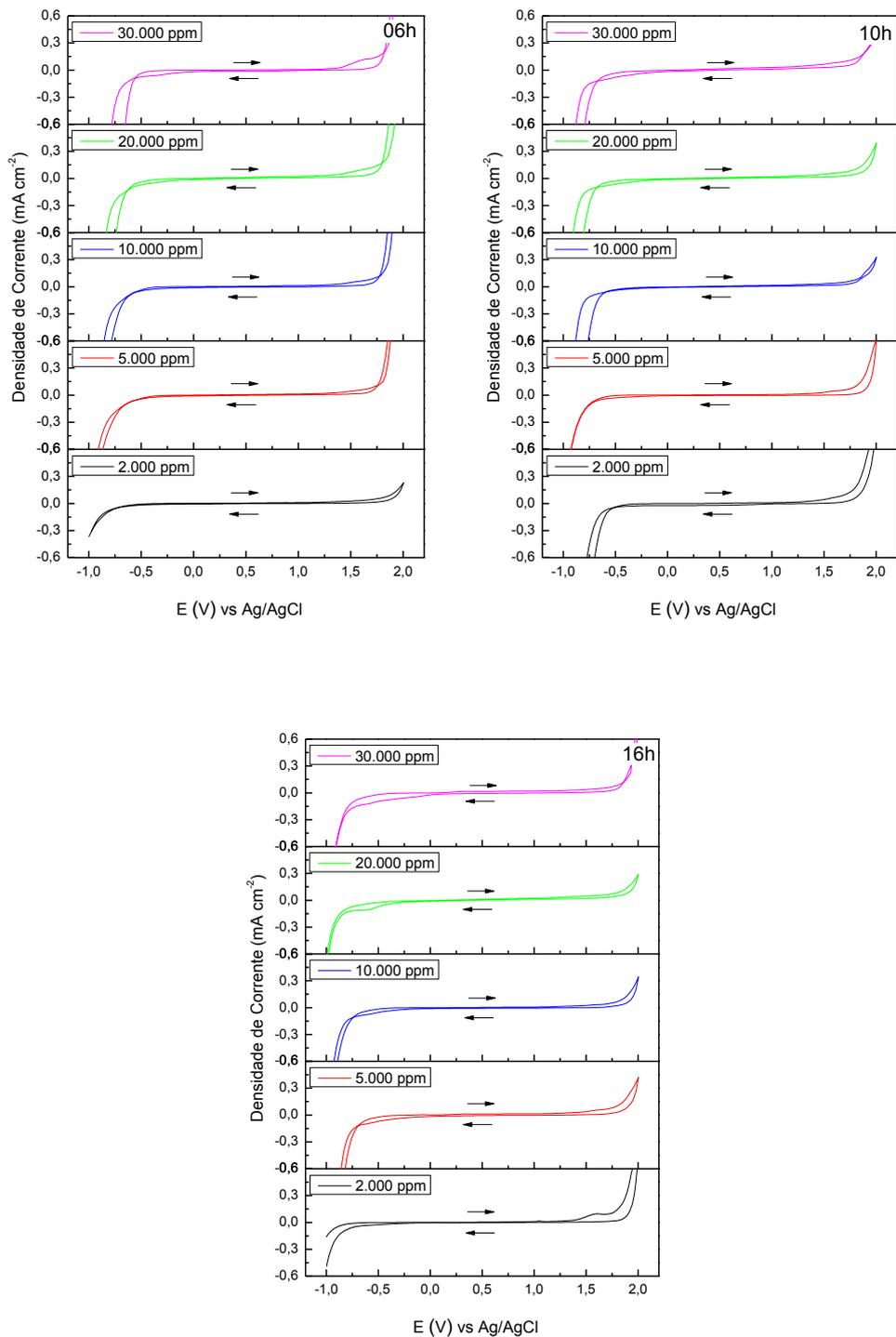


Figura 4.16 – Voltamogramas Cíclicos obtidos em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , variando o nível de dopagem e os tempos de crescimento ($v = 100 \text{ mV/s}$).

Segundo os critérios de reversibilidade a diferença entre o potencial de pico catódico (E_{pC}) e potencial de pico anódico (E_{pA}) deve ficar em torno de 60 mV por elétron transferido, para caracterizar um comportamento reversível [85]. Um comportamento reversível ocorre quando o processo de transferência de elétrons é limitado apenas por difusão. Este passa a ser irreversível se for limitado somente pela transferência de carga, e torna-se quase-reversível quando o processo é limitado simultaneamente pela transferência de carga e por difusão [85]. A velocidade de varredura, ou seja, o quanto de potencial é aplicado em um segundo, pensando-se em uma aplicação do eletrodo, deve ser a maior possível, pois assim o processo de oxi-redução é completado mais rapidamente, sendo o eletrodo mais eficiente. É preciso lembrar que o comportamento dos eletrodos aqui estudados, está sendo avaliados para uma única espécie, o ferrocianeto, muito utilizada na caracterização de filmes de diamante [72,84]. E pensar em uma aplicação destes eletrodos, implica testá-los em outras espécies eletroativas padrão, (tais como: $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ e $IrCl_6^{2-/3-}$) para avaliar melhor o desempenho [74]. E finalmente expô-los ao ambiente com a espécie que se deseja avaliar, por exemplo, no uso em compostos fenólicos [96]. Os processos classificados como reversíveis tornam-se irreversíveis a velocidades de varreduras elevadas, nestas os íons se movimentam mais rapidamente em direção à superfície do eletrodo, e a transferência de carga na superfície é desfavorecida. As características dos eletrodos (rugosidade, área eletroquímica, terminações na superfície, números de portadores) definem um melhor ou pior comportamento eletroquímico. Assim, a reversibilidade do filme em velocidades de varredura maiores depende destas características. Neste trabalho foram utilizadas velocidades de varredura de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e 500 mV/s para avaliar a resposta dos eletrodos obtidos em diferentes tempos de crescimento (6, 10 e 16 h), sendo que na figura 4.17 estão representados os voltamogramas obtidos apenas em velocidade de varredura de 100 mV/s.

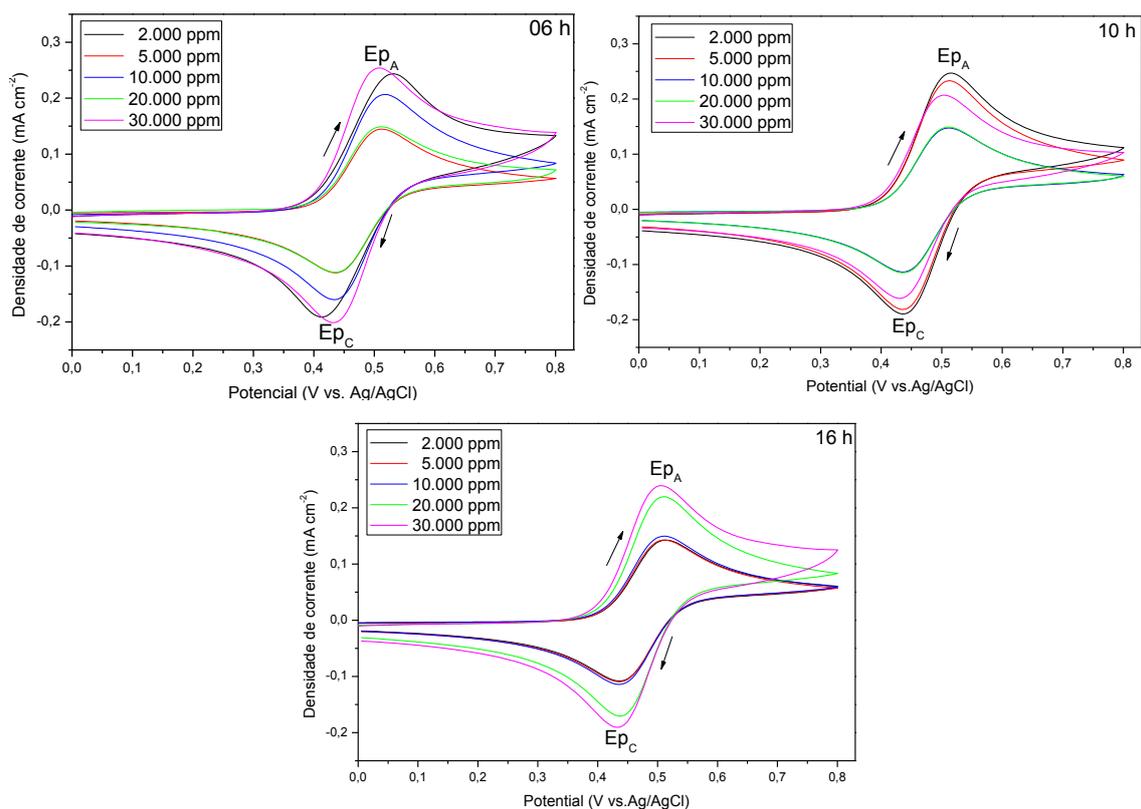


Figura 4.17 - Curvas do sistema redox em solução de ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 100 mV/s por níveis de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h com a seta indicando o sentido de varredura.

Analisando as curvas de reversibilidade das amostras que são mostradas acima, pode-se notar que em todas estas, os picos referentes às reações de oxidação e redução estiveram presentes, reação esta que envolve a troca de um elétron ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^-$). Para facilitar a análise, os valores de ΔE_p obtidos em função de diferentes velocidades de varredura são mostrados nos gráficos da figura 4.18.

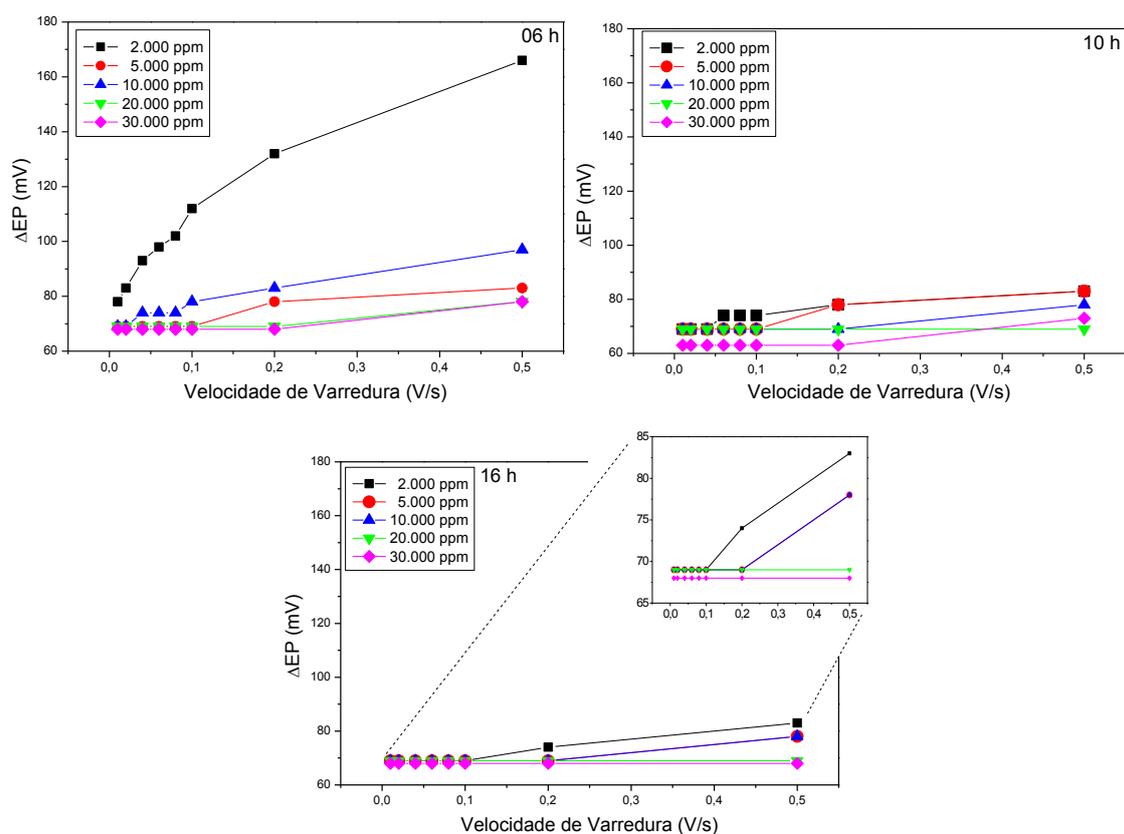


Figura 4.18 - Variação do potencial ($\Delta E_p = E_{pC} - E_{pA}$) em função de diferentes velocidades de varreduras (10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e 500 mV/s) para eletrodos com diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento de 6, 10 e 16 h. Em 16 h, detalhe para mostrar melhor os valores de ΔE_p desta série.

As amostras de 6 h apresentaram o valor de ΔE_p entre 70 e 80 mV para dopagens maiores que 5.000 ppm e velocidades de varredura até 100 mV/s. Acima de 100 mV/s os valores de ΔE_p aumentam para estas amostras. Os filmes de 2.000 ppm tiveram um pior desempenho pois o valor de ΔE_p começou a aumentar a partir das baixas velocidades de varredura, ficando cada vez mais distante de 60 mV. De maneira geral, o aumento do valor de ΔE_p em função da velocidade de varredura e o fato do mesmo ficar próximo a 60 mV em velocidades de varredura menores indicam um comportamento de eletrodo quase-reversível. Para os filmes com 10 h de crescimento, o filme com 30.000 ppm teve melhor desempenho pois apresentou ΔE_p em torno de 65 mV independente

da velocidade de varredura. Os outros filmes tiveram valores de ΔE_p em torno de 70 mV com variação pouco significativa em função da velocidade de varredura. Todas as amostras de 10 h são também enquadradas no critério de quase-reversibilidade. Para 16 h de crescimento, todos os filmes tiveram uma ΔE_p em ~ 68 mV até a velocidade de varredura de 100 mV/s. Novamente, os filmes com alta dopagens (20.000 e 30.000 ppm) tiveram o melhor desempenho, mantendo o valor de 68 mV nas demais velocidades de varredura. Com o valor de ΔE_p constante, sendo este fato característico de eletrodos com comportamento reversível.

Para se ter uma melhor ideia deste comportamento, decidiu-se analisar o ΔE_p em função do tempo de crescimento em uma única velocidade de varredura de 100 mV/s, conforme mostrado na figura 4.19. Observa-se a partir deste gráfico um melhor desempenho geral dos filmes de 16 h se comparados com os de 6 e 10 h para o critério de valores de ΔE_p . Os filmes de 16 h apresentaram menores valores de ΔE_p e mais próximos de 60 mV. Isoladamente, o filme com 30.000 ppm e 10 h apresenta um menor valor de ΔE_p , destacando-se em relação aos demais. Os filmes DNDB (altas dopagens) apresentam um melhor desempenho no geral. Entretanto, a variação da dopagem passa a ter menor influência no maior tempo de crescimento, visto que os valores de ΔE_p tendem a ficar mais próximos. Aparentemente, conforme se aumenta o tempo de crescimento, as amostras tendem a ficar mais homogêneas, o que melhora o seu comportamento eletroquímico.

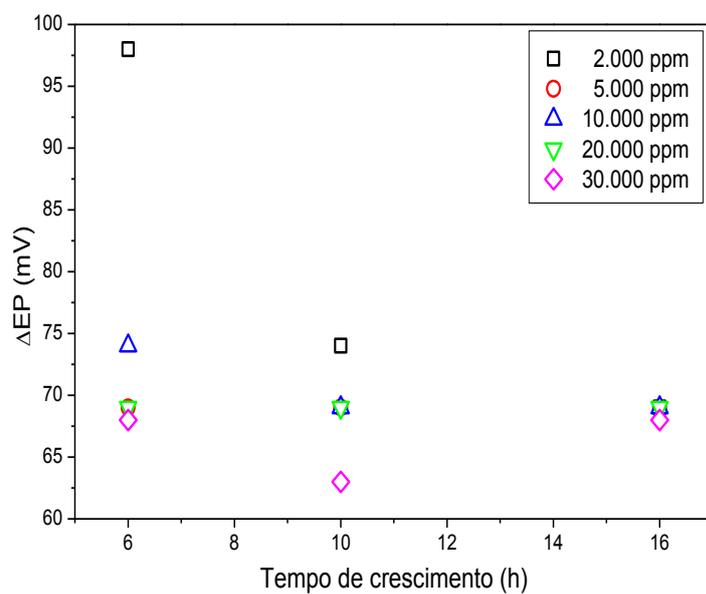


Figura 4.19 - Variação do potencial de pico ($\Delta E_p = E_{pC} - E_{pA}$) em velocidade de varredura de 100 mV/s para eletrodos com diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento.

Outro critério de reversibilidade aplicado a estes eletrodos foi o I_{pA} pela raiz quadrada da velocidade de varredura. O comportamento quase-reversível é caracterizado quando I_p aumenta com $v^{1/2}$ de forma proporcional. Analisando a figura 4.20 pode-se observar que isto ocorre em todas as amostras.

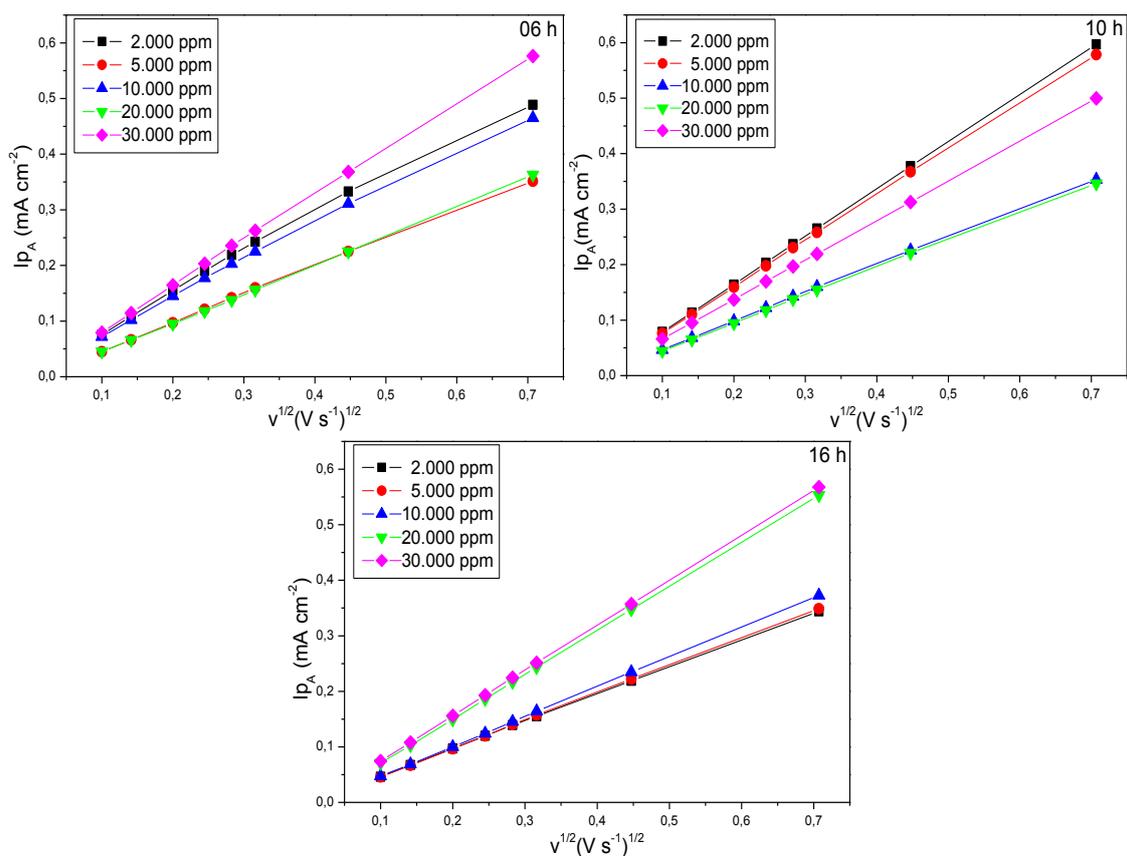


Figura 4.20 - Corrente de oxidação (I_{pA}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para eletrodos com diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento.

A partir da inclinação da reta obtida da figura acima, e usando a equação 3.6 foram calculados os valores da área eletroquímica, ou seja, a área onde ocorrem as reações de oxi-redução. É preciso ressaltar que a equação 3.6 (Randles-Sevcik) é empregada em processos reversíveis, que tendem a ocorrer em velocidades de varredura baixas [86]. Esta equação só pôde ser aplicada neste trabalho para altas velocidades de varredura devido ao excelente comportamento linear obtido na figura 4.20, onde a inclinação da reta é a mesma em baixas e altas velocidades de varredura. A equação foi aplicada para cada reta referente a cada dopagem no dado tempo de crescimento fornecendo os dados da tabela 4.3. O aumento da inclinação da reta fornece um maior valor de área eletroquímica.

Tabela 4.3: Área eletroquímica obtida pelo cálculo do coeficiente da reta retirado da figura 4.20 e pela equação 3.6 para eletrodos com diferentes níveis de dopagem e tempos de crescimento.

Área Eletroquímica						
Dopagem ppm	6 h		10 h		16 h	
	Coef. Reta	cm²	Coef. reta	cm²	Coef. reta	cm²
2000	$6,798 \times 10^{-5}$	0,099	$8,549 \times 10^{-5}$	0,125	$4,900 \times 10^{-5}$	0,071
5000	$5,058 \times 10^{-5}$	0,074	$8,290 \times 10^{-5}$	0,121	$5,001 \times 10^{-5}$	0,073
10.000	$6,468 \times 10^{-5}$	0,094	$5,059 \times 10^{-5}$	0,074	$5,376 \times 10^{-5}$	0,078
20.000	$5,248 \times 10^{-5}$	0,076	$4,992 \times 10^{-5}$	0,073	$7,960 \times 10^{-5}$	0,116
30.000	$8,177 \times 10^{-5}$	0,119	$7,138 \times 10^{-5}$	0,104	$8,125 \times 10^{-5}$	0,119

A área geométrica utilizada para as análises eletroquímicas destes eletrodos foi de 0,10 cm² e analisando a tabela acima, vê-se que em 6 e 10 h há oscilações nos valores da área eletroquímica em função da dopagem, enquanto em que 16 h os valores aumentam. Observando pontualmente e levando em consideração os fatos que poderiam influenciar na mudança dos valores de área eletroquímica pode-se fazer uma melhor análise. Os maiores valores de área eletroquímica, se considerarmos os filmes DUNDB, acontecem nos filmes com 6 e 10 h de tempo de crescimento, filmes que são menos dopados com menores tamanhos de grãos e com maiores quantidades de sp², (lembrando que este um bom condutor elétrico), o que poderia explicar essa maior área eletroativa nestes eletrodos. Já nos DNDB os maiores valores acontecem nos filmes com maior número de portadores de boro, (mais dopados). Em ambos os tipos de filmes uma maior relação entre a combinação de maiores tamanhos de grãos e maiores valores de rugosidade oferecem os maiores valores de área eletroquímica, sugerindo a dependência desta com estes fatores. De uma maneira geral, o aumento da dopagem favoreceu um pouco o aumento da área eletroquímica para todos os tempos de crescimento. Considerando que são as amostras com maior número de portadores, $\sim 1,3 \times 10^{21}$ B/cm³. Assim, pode-se concluir que nos filmes DNDB o comportamento do boro substitucional domina a área ativa do eletrodo. Vale ressaltar que os melhores desempenhos dos eletrodos, segundo

os critérios de reversibilidade, estiveram em geral nos filmes mais dopados e com maiores tamanhos de grãos.

5. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ARGÔNIO

Os filmes desta segunda série de experimentos foram crescidos variando-se o percentual de argônio de 50, 60, 70, 80 e 85% em H₂, para um nível de dopagem constante de 30.000 ppm e em um tempo crescimento de 10 h. A escolha pelo tempo de crescimento de 10 h foi devida ao fato de na primeira série os filmes obtidos neste tempo apresentarem boa espessura e morfologias e tamanhos de grãos nanométricos.

Vale ressaltar, que como existe uma relação de compensação direta entre a concentração de argônio e hidrogênio na mistura gasosa, isto é, conforme um aumenta, o outro diminui, inicialmente para alcançar concentrações maiores de argônio (acima de 70%) decidiu-se usar o argônio como gás de arraste da solução dopante no lugar do hidrogênio. Os filmes crescidos desta forma apresentaram níveis de dopagens inferiores se comparados aos utilizando H₂ no arraste. Isso foi ocasionado devido à diferença entre estes dois gases, o H₂ é muito reativo, enquanto o Ar é inerte, sem falar nas diferenças atômicas, por exemplo, o raio atômico do argônio é muito maior que o do hidrogênio. Tais diferenças fizeram com que o Ar arrastasse menos dopante para a câmara do reator, o que implicou em uma mais baixa dopagem.

Abaixo estão as caracterizações morfológicas, estrutural e caracterização eletroquímica destes filmes.

5.1 Caracterizações Morfológicas

As análises morfológicas compreendem as imagens obtidas por MEV e MFA, apresentadas na figura 5.1 em função do percentual de argônio que variou de 50, 60, 70, 80 e 85% de Ar na mistura gasosa. Os parâmetros experimentais estabelecidos propiciaram uma taxa de nucleação e crescimento de diamante uniforme ao longo de toda a extensão da amostra. Neste trabalho, estes parâmetros foram sistematicamente estudados de forma que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos, sem a presença de delaminações ou rachaduras, conforme mostram as imagens MEV

superficiais das amostras que estão apresentadas na figura 5.1. Foi possível observar que houve uma mudança considerável na morfologia com a variação de Ar. Isto já era esperado porque segundo a literatura maiores concentrações de argônio fornecem filmes com menores tamanhos de grão, e este em altas concentrações mudam também a forma de crescimento de colunar para não colunar [32]. As imagens MEV para as amostras com 50 e 60% de Ar apresentam superfícies bem facetadas com grãos bem grandes característicos de crescimento colunar e filmes de DMC. Os filmes de 70% de Ar apresentaram superfícies bem mais planas com aglomerados de grão bem pequenos característicos dos filmes nanocristalinos. As amostras de 80 e 85% de Ar apresentaram superfícies bem plana tendendo a formação de aglomerados de grãos arredondados característicos dos filmes ultrananocristalinos.

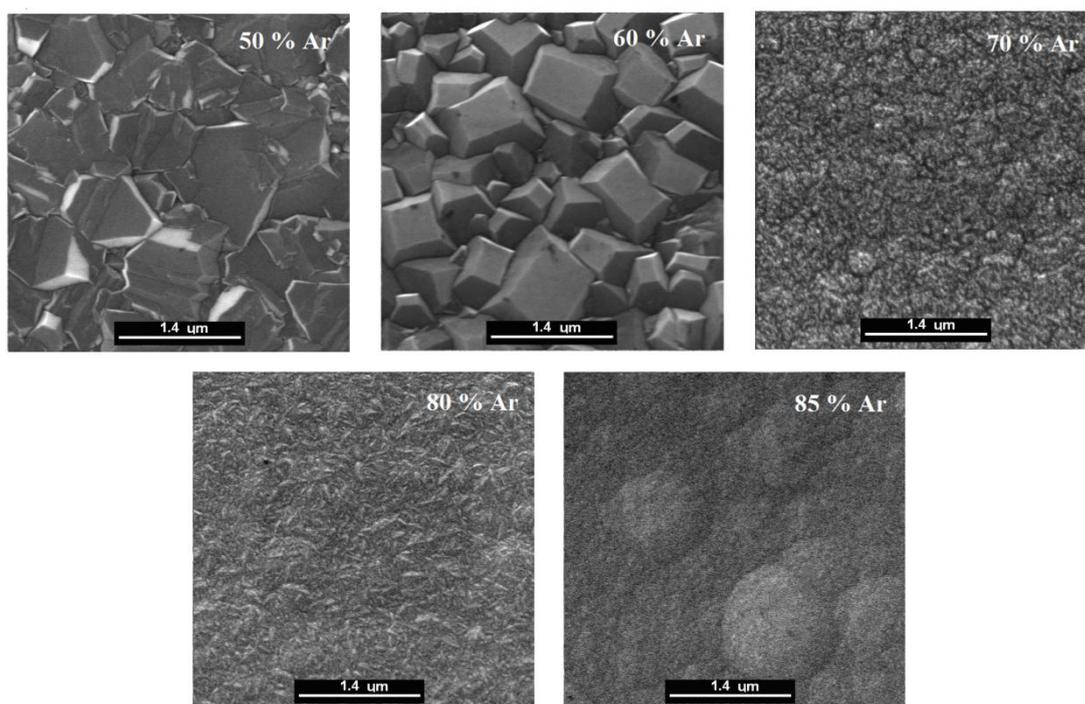


Figura 5.1 - Imagens MEV das amostras em função da variação da concentração de argônio.

As imagens MEV da seção transversal de corte foram obtidas para avaliar as espessuras dos filmes. Como todos os filmes foram crescidos com a mesma dopagem e tempo pode-se avaliar a influência do argônio quanto à taxa de crescimento nos filmes. A figura 5.2 mostra a espessura dos filmes. De 50 para 60% a espessura do filme subiu de 3,4 para 4,7 μm , e em ambos os filmes pode-se notar o crescimento colunar dos grãos. Com 70% a espessura em relação à amostra de 60% caiu para 3,8 μm , também com a clara evidência de crescimento colunar. Já em 80% a espessura obtida foi a maior entre as amostras 6,3 μm , caindo para 3,2 μm em 85%, sendo que em ambas amostras não houve evidência de crescimento colunar.

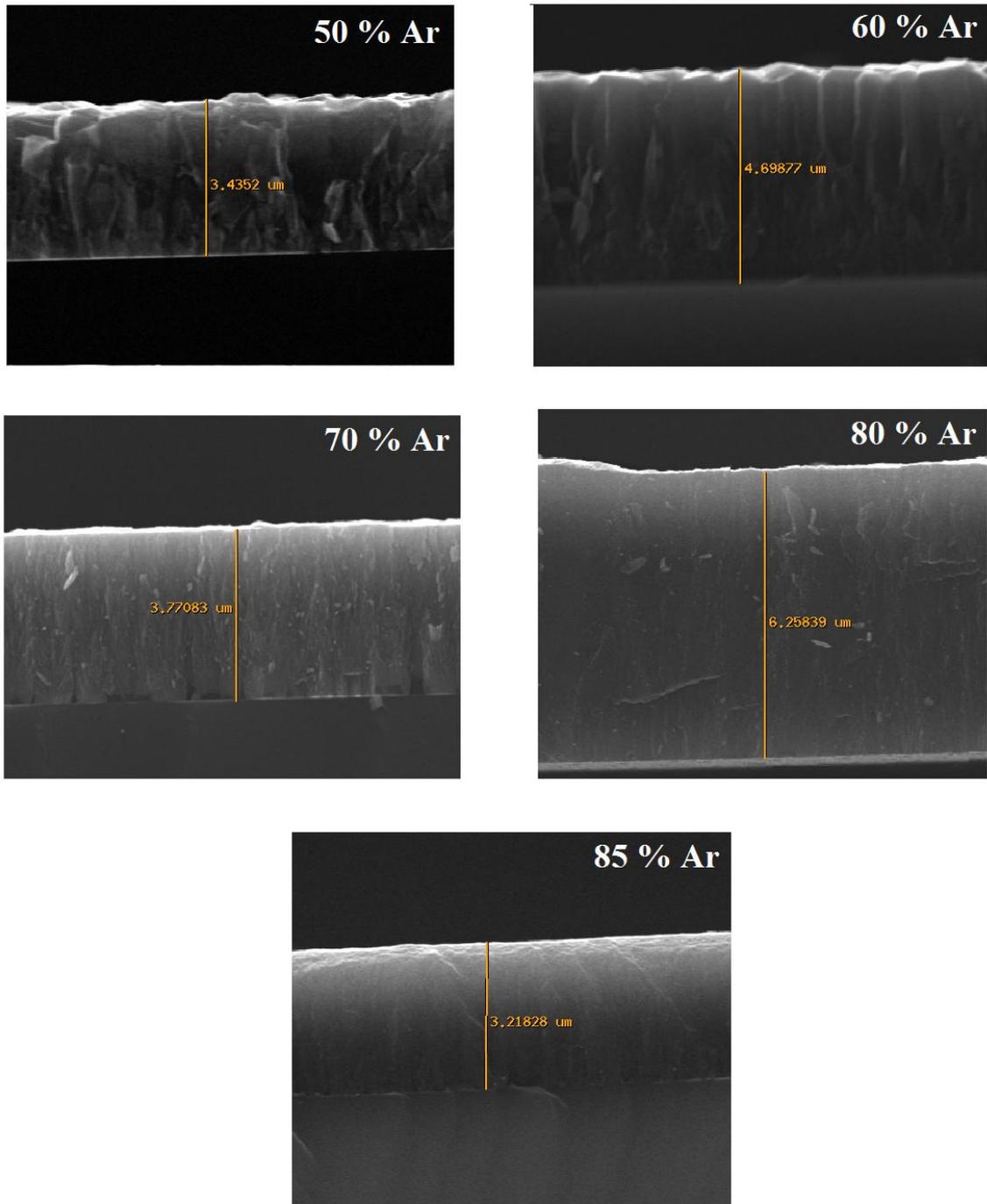


Figura 5.2 - Imagem MEV do corte transversal da amostra mostrando espessura dos filmes com ampliação de 10.000x para os filmes crescidos com variação da concentração de argônio.

A partir da medida da espessura foi possível calcular a taxa de crescimento destes filmes, conforme apresentado na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Taxas de crescimento para os filmes crescidos em 10 h com diferentes concentrações de argônio.

Taxa de Crescimento	
% Ar	$\mu\text{m/h}$
50	0,34
60	0,47
70	0,38
80	0,63
85	0,32

Com os valores de taxa de crescimento pode-se notar que para os crescimentos tidos como colunar, a taxa de crescimento atingiu o seu máximo em 0,47 $\mu\text{m/h}$, caindo posteriormente em 70% para 0,38 $\mu\text{m/h}$. Com 80% a taxa surpreendentemente voltou a subir e atingiu o maior valor dentre as amostras 0,63 $\mu\text{m/h}$, caindo posteriormente a 85% para 0,32 $\mu\text{m/h}$, lembrando que estes dois crescimentos são tidos como não colunares. Estes valores não estão de acordo com a literatura dos filmes sem dopagem, pois como citado no trabalho de Jones et al. [33] os filmes até 50% de argônio apresentam aumento da taxa de crescimento e depois esta começa a cair com o aumento da concentração de argônio. Se forem analisados os filmes de crescimento colunar, até 60% houve o aumento da taxa. Este percentual apesar de estar acima dos 50% de Ar, onde nos DNC a taxa começa a cair, acaba sendo até que coerente. Pois em 70%, ainda com crescimento colunar, a taxa de crescimento diminui consideravelmente como nos DNC. Assim o boro influenciaria estendendo um pouco mais o aumento da taxa de crescimento até 60% de Ar. Já com os filmes sem crescimento colunar o comportamento é oposto ao da literatura dos filmes sem dopagem, já que segundo esta, a taxa deveria cair consideravelmente, e em 80% esta aumentou, sendo que este comportamento poderia ser provocado pela presença do boro. A queda da taxa a 85% de Ar pode ser explicada devido à altíssima presença de argônio, como citado na introdução, que reduz a eficiência dos filamentos em formar hidrogênio atômico. No

trabalho de May et al. [97] para filmes sem dopagem são obtidas taxas de crescimento para o DUNC e DNC, em torno de 0.06 e 1.0 $\mu\text{m}/\text{h}$, respectivamente. Se estes valores forem comparados com os nossos filmes dopados pode-se observar que a menor taxa nos DUNDB em 85% é de 0,32 $\mu\text{m}/\text{h}$, muito superior aos filmes sem dopagem, enquanto que na amostra de 70% DNDB é de 0,38 $\mu\text{m}/\text{h}$ abaixo do valor da taxa sem dopagem. De acordo com Cifre et al. [98] em um trabalho analisando filmes microcristalinos dopados com boro, o dopante afeta a formação dos núcleos durante o primeiro estágio de crescimento, diminui a taxa de nucleação dos filmes, o que ocasiona a queda na taxa de crescimento.

As imagens de MFA estão apresentadas na figura 5.3 e mostram a transição dos filmes de DMC, para DNC e depois para DUNC em 50 e 60%, 70% e 80 e 85%, respectivamente. Os valores de rugosidade foram obtidos por MFA em áreas de 10x10 μm em três amostras diferentes oferecendo o desvio quadrático da média das medidas. Estes valores acabaram ficando bem altos, devido a área avaliada ser pequena, pois uma maior área poderia oferecer uma representação mais próxima do valor real de rugosidade. A área analisada foi menor devido a uma limitação do equipamento na época das medidas. Analisando os valores de rugosidade pode-se verificar que esta é alta nas amostras de 50 e 60% de Ar, sendo ligeiramente maior em 60%, e em seguida diminui significativamente nas demais amostras, ficando próximo de 30 nm. Lembrando que filmes facetados possuem crescimento colunar e maiores tamanhos de grãos o que justifica estes maiores valores de rugosidade nos filmes microcristalinos.

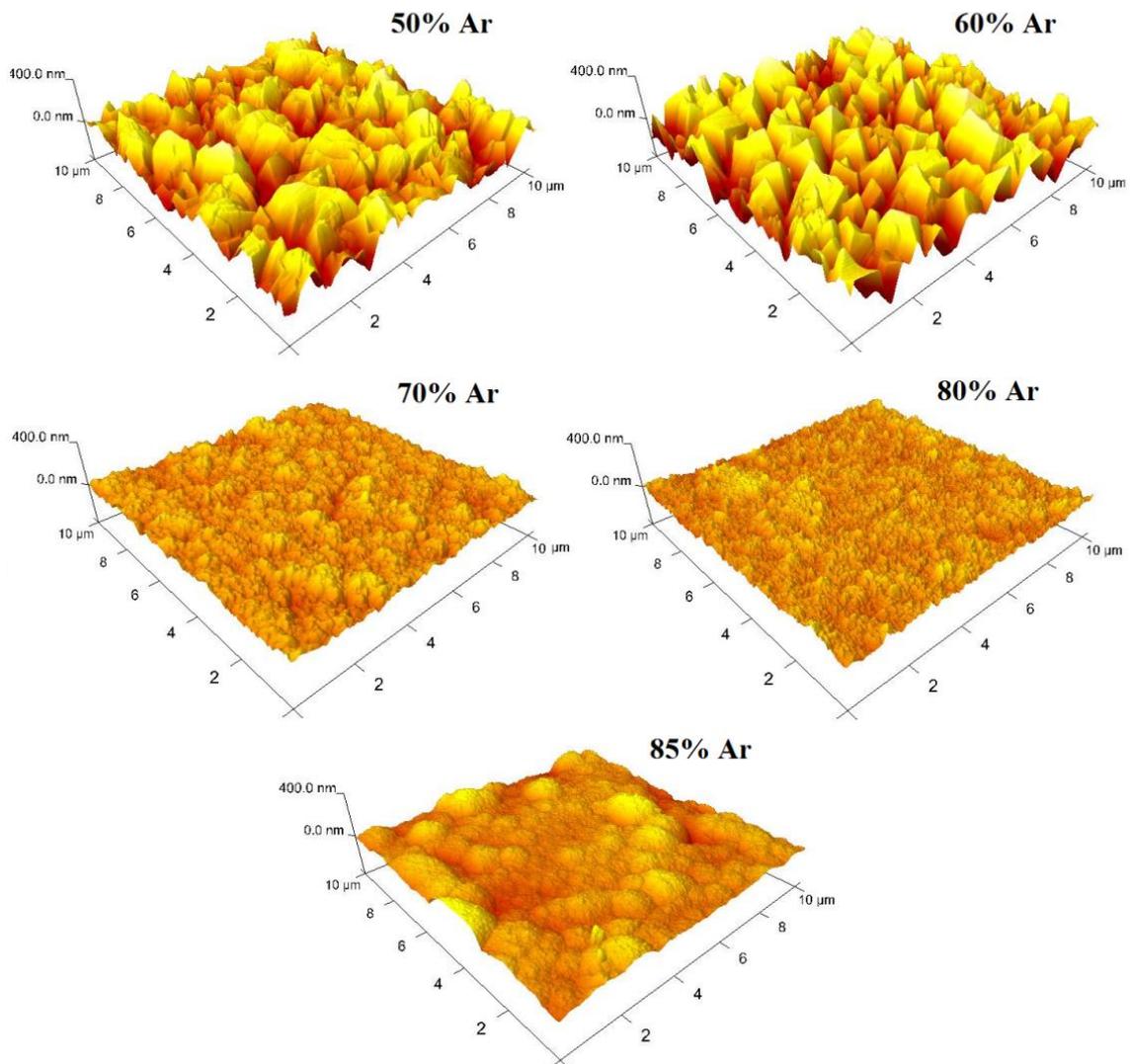


Figura 5.3 - Imagens MFA das amostras por variações da concentração de argônio.

Tabela 5.2: Rugosidades em nanômetros, média quadrática (Rq) e máxima (Rmax), obtidas pelas imagens MFA para área de 10 x 10 micrometros, para filmes com diferentes concentrações de argônio.

Rugosidade - 10 x 10 μm		
%Ar	Rq (nm)	Rmax (nm)
50	92,5 \pm 4,6	693 \pm 63
60	111,0 \pm 14,0	737 \pm 101
70	28,7 \pm 6,3	243 \pm 62
80	35,4 \pm 7,8	492 \pm 107
85	24,6 \pm 9,9	222 \pm 81

5.2 Caracterizações Estruturais

As caracterizações estruturais compreendem as espectroscopias Raman e as medidas de difração de raios-X das amostras.

5.2.1 Espectroscopia Raman e estimativa do número de portadores

Segundo os estudos dos espectros Raman, realizados com os filmes deste trabalho e apresentados na figura 5.4, o pico característico do diamante em 1332 cm^{-1} é bem evidente e intenso nas amostras com menor concentração de argônio (50 e 60%), o que é característico dos filmes microcristalinos para o comprimento de onda do laser utilizado nas medidas (514,5 nm). Em 70% ainda é possível identificar o pico do diamante só que com menor evidência. E em 80 e 85% este já está bem alargado sendo sobreposto pela banda D da grafite (1345 cm^{-1}), comportamento normalmente observado em DUNC [39].

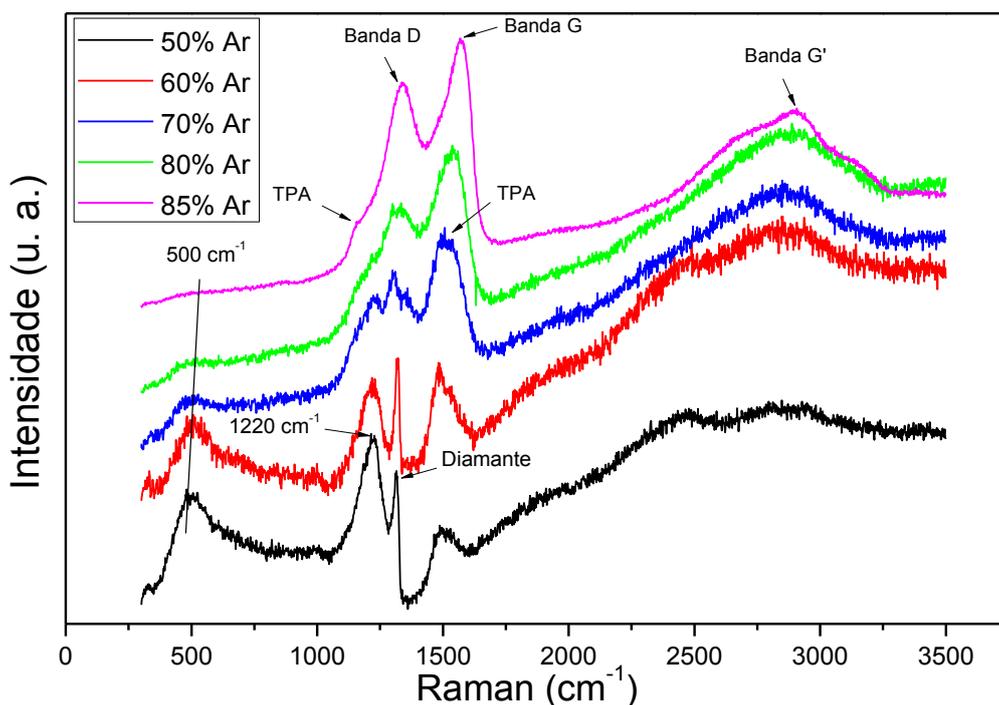


Figura 5.4 - Espectros Raman dos filmes em função da concentração de argônio.

Os picos em 1150 e 1490 cm^{-1} correspondente a banda do transpoliacetileno (TPA) presentes no contorno de grão foram identificados apenas nas amostras com alta concentração de argônio (70, 80 e 85%) [54]. As bandas D (1345 cm^{-1}) e G (1550 cm^{-1}) da grafite que indicam a elevada presença de carbono sp^2 também estão presentes em todos os filmes, aumentando consideravelmente nas maiores concentrações de argônio. Estes são confirmados pelo espectro de segunda ordem G' da grafite em torno de 2800 cm^{-1} , que está mais definido em 85% [88]. Nesta maior concentração o filme apresenta característica mais gráfitica. De acordo com a espectroscopia Raman as classificações quanto aos tipos de filme foram confirmadas, as amostras de 50 e 60% são características de DMDB, enquanto em 70% tem-se um filme DNDB e em 80 e 85% os filmes são DUNDB. As bandas em 500 e 1220 cm^{-1} que caracterizam a dopagem dos filmes estão presentes em todos os espectros, mais são muito intensas apenas em menores concentrações de argônio. As bandas em 500 e 1220 cm^{-1} , como já mencionado, ainda são assunto de debate, pois são associadas à real incorporação do boro na rede cristalina do diamante [89], sendo a de 500 cm^{-1} atribuída à pares de boro na rede cristalina [90]. Nesta segunda série de experimentos o nível de dopagem

utilizado foi o mesmo (30.000 ppm) em todas as amostras, assim esperava-se que nestes filmes as bandas em 500 e 1220 cm^{-1} do espectro Raman não dependessem da concentração de argônio. Mas como foi visto, elas diminuíram bruscamente com aumento da concentração de argônio. O trabalho de May et al. [19] indicou que a espectroscopia Raman era capaz apenas de detectar o boro presente nos filmes de forma substitucional. O que é confirmado neste trabalho, onde com o mesmo nível de dopagem as bandas referentes a dopagem com boro praticamente desapareceram nos filmes de DUNDB. May estima que 80% do boro incorporado nos DNDB estão presentes na região superficial dos grãos que contém ligações sp^2 no contorno dos grãos.

Utilizando-se a equação 3.4 pode-se estimar o número de portadores de boro nos filmes (boro substitucional) como foi demonstrado na seção 3.2.2. A figura 5.5 mostra o número de portadores para os filmes com variações de argônio, sendo este maior nos filmes com menores concentrações de argônio. Os quais são os que possuem maior tamanho de grão e crescimento colunar. Em 50% o valor está em $1,03 \times 10^{21}$ diminuindo para $4,91 \times 10^{20}$ (filmes 70%), e reduzindo ainda mais nos filmes sem crescimento colunar, apresentando em 80 e 85% os valores de $3,51 \times 10^{20}$ e $2,76 \times 10^{20}$, respectivamente. É preciso ressaltar que o número de portadores diminuiu menos que uma ordem de grandeza e os filmes ainda se mantiveram com características de altamente dopados.

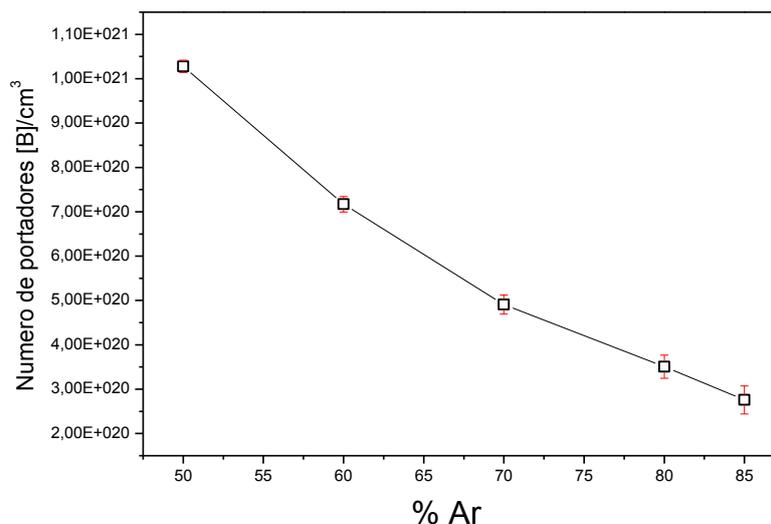


Figura 5.5 - Gráfico mostrando o número de portadores de boro obtidos pela equação 3.5 por variações da concentração de argônio com as respectivas barras de erro.

Como mostrado na revisão bibliográfica é possível enquadrar o número de portadores com o tipo de transporte eletrônico que ocorre [46]. Vale lembrar que para esta segunda série de experimentos o nível de dopagem foi mantido, porém houve uma mudança de uma ordem de grandeza no número de portadores, ocasionada pela variação do tamanho do grão. Assim, levando-se em conta o tipo de transporte eletrônico, em geral todos os filmes se enquadram em um transporte realizado por efeito “hopping”, pois os filmes possuem em torno de 10^{20} B cm⁻³.

5.2.2 Resultados das análises de raios-X e aplicação da fórmula de Scherrer

Os difratogramas de difração de raios-X das amostras são mostrados na figura 5.6. Observa-se que o pico referente ao plano do diamante (111) é mais evidente nos filmes com o menor percentual de argônio e que possuem características microcristalinas. Estes apresentam crescimento colunar e maiores valores de rugosidade. Já o pico referente ao plano (220) tende a ficar mais evidente conforme a concentração de argônio aumenta devido ao aumento do processo de renucleação que pode favorecer a formação

de outros planos cristalográficos. O plano (311) aparece com baixa intensidade sendo mais evidente nos filmes com menor percentual de argônio.

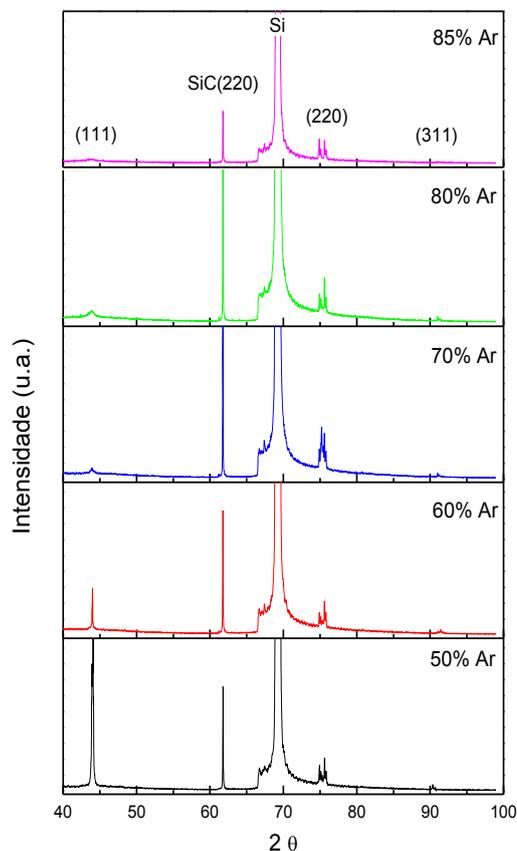


Figura 5.6 - Difratomogramas de raios-X mostrando os planos cristalográficos (111), (220) e (311) do diamante, além do sinal do silício e do carbeto de silício SiC, em função da concentração de argônio.

Na segunda série de experimentos os filmes estiveram sempre com o mesmo nível de dopagem, se analisarmos o pico referente ao plano (220) do raio-X, veremos que para este plano a variação de argônio não teve participação efetiva, levando-se em conta as características de menores grãos e crescimento não colunar (como encontrado na primeira série). Isto acaba sendo mais uma evidência de uma real e maior contribuição do plano (220) no crescimento não colunar com a participação do boro, pois a dopagem não variou na segunda série e a participação do plano (220) manteve-se praticamente a mesma. Segundo o trabalho de Issaoui et al. [94], a maior presença de oxigênio também

afeta o plano (220), inibindo o crescimento deste. Nestes experimentos o nível de oxigênio também não variou, e o pico referente ao plano (220), como já dito, não mudou. Nestes experimentos o fato de em 80% a taxa de crescimento ser a maior e estes filmes serem DUNDB e possuírem crescimento não colunar, quando em filmes sem dopagem a taxa de crescimento a este nível de argônio diminui (ref. 33), leva-se a acreditar que o boro provoca um aumento da taxa de crescimento, apenas nos filmes DUNDB.

A figura 5.7 mostra a relação entre os picos dos planos cristalográficos (111) e (220), pode-se notar a maior presença do plano (111) nos filmes micro e nanocristalinos o que evidencia o crescimento colunar, o que é confirmado pela morfologia. Segundo os espectros de raios-X (figura 5.6), a intensidade do plano cristalino (220) praticamente se manteve, enquanto que a do plano (111) caiu consideravelmente com o aumento da concentração de Ar. Assim a mudança na relação (I_{111}/I_{220}) mostrada no gráfico abaixo ocorre apenas devido a mudança no plano cristalino (111), que estão relacionados com filmes mais facetados.

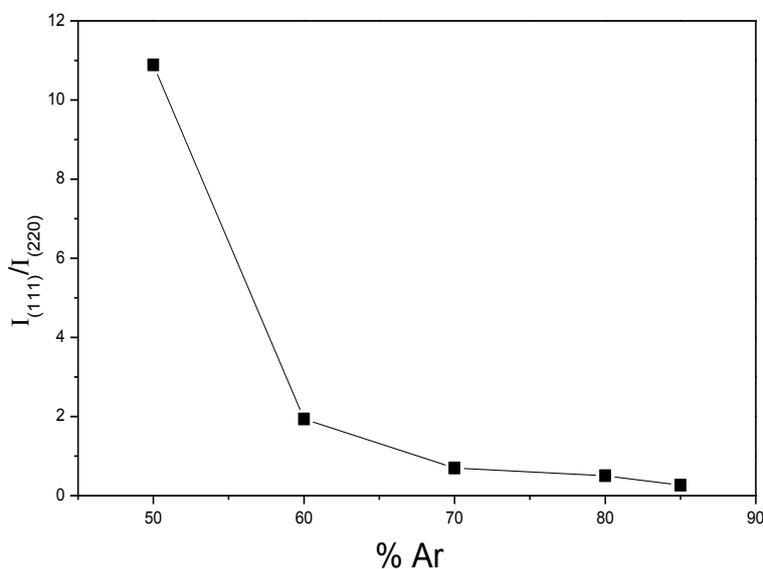


Figura 5.7 - Gráfico da relação das intensidades dos picos (I_{111}/I_{220}) em função da concentração de Ar.

Na figura 5.8 é apresentado o gráfico do tamanho médio do cristal pela concentração percentual de argônio. Estes foram obtidos no plano (111) pela da fórmula de Scherrer, equação 3.5, através da difração de raios-X das amostras, como explicado no item 3.2.2. Como já apontavam as características morfológicas, o tamanho dos grãos caiu com o aumento da concentração de argônio, isto já era esperado segundo a literatura [32]. Assim pode-se classificar os filmes de 50 e 60% de Ar como diamante microcristalinos dopados com boro (DMDB), por possuírem crescimento colunar e tamanho de grãos de 154,1 e 101,7 nm, respectivamente. O filme com 70% apresenta crescimento colunar e tamanho de grão de 18,5 nm sendo classificado como DNDB. Os filmes que apresentam crescimento não colunar, 80 e 85% e tamanho de grãos de 10,3 e 4,9 nm, respectivamente, são classificados como DUNDB.

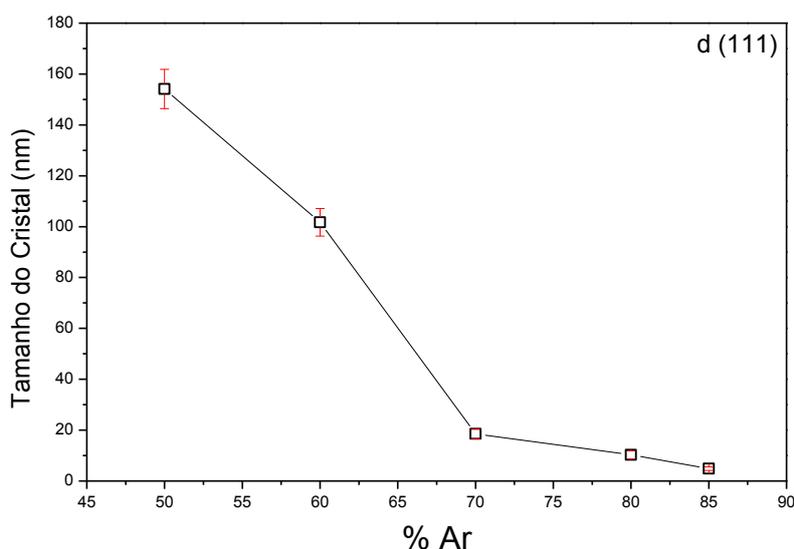


Figura 5.7 - Gráfico do tamanho médio dos grão estimado pela equação 4 para o plano cristalográfico (111) do diamante por variadas concentrações de argônio.

5.3 Caracterização Eletroquímica

Da mesma forma que a primeira série de experimentos as medidas de voltametria cíclica foram utilizadas para avaliar o comportamento eletroquímico das amostras. Através desta técnica foi possível obter as janelas de potencial das amostras. A determinação da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos de diamante (janela de potencial) foram

realizadas em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em água, num intervalo de potenciais de -1 à 2 V em velocidade de varredura de 100 mV/s . A figura 5.9 mostra as janelas de potenciais das amostras, com a seta indicando o sentido de varredura.

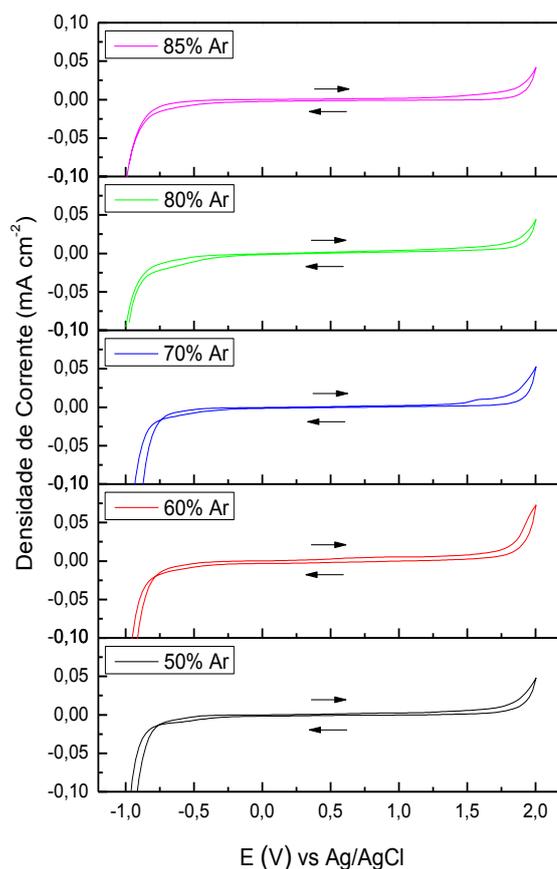


Figura 5.9 - Janela de potencial obtida por Voltametria Cíclica em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em função da concentração de argônio.

Nos voltamogramas as janelas de potenciais dos filmes de apresentaram praticamente a mesma faixa $\sim 2,6 \text{ V}$. Segundo a literatura filmes microcristalinos dopados com boro possuem janela de potencial de $\sim 3,0 \text{ V}$ [95]. Já os DNDB possuem menores valores devido à alta quantidade de sp^2 [72]. Os filmes aqui classificados como DUNDB possuem baixíssimos tamanhos de grão, e como mostrado pela espectroscopia Raman, muita quantidade de sp^2 , isto explicaria a menor janela de potencial destes, se comparados aos DMDB de maiores tamanho de grão e menores presenças de sp^2 que

são mais frequentes na literatura. As amostras também possuem uma baixíssima corrente de fundo, que está relacionada com o comportamento capacitivo do eletrodo que ocorre na dupla camada. Deste modo, dependendo da aplicação destes eletrodos, por exemplo, como sensor, é muito importante que a corrente de fundo tenha o menor valor possível.

Avaliando-se o comportamento eletroquímico através da reação redox do ferrocianeto, como demonstrado na seção 3.2.3, pode-se ver pela figura 5.10 que todas as amostras apresentaram os picos referentes a oxidação e redução do ferrocianeto.

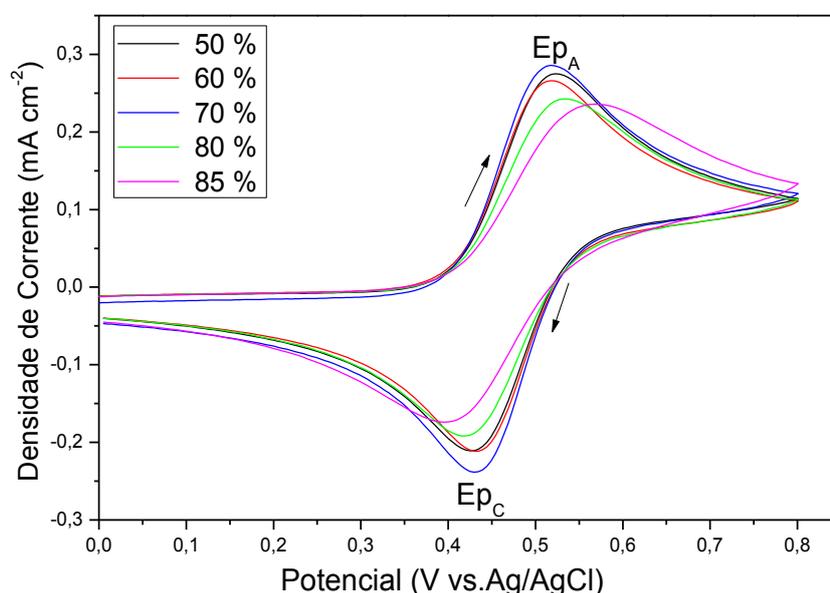


Figura 5.10 - Curva do sistema redox em ferrocianeto ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$) obtidas por Voltametria Cíclica para uma velocidade de varredura de 100 mV/s para diferentes concentrações de argônio nos filmes.

A partir das curvas de reversibilidade foram calculados os valores de ΔE_p em função das velocidades de varredura, como mostrado na figura 5.11. Avaliando-se as amostras quanto aos critérios de reversibilidade, podemos ver que todas as amostras apresentam comportamento quase-reversível, pois o valor de ΔE_p varia com a velocidade de varredura e os valores destes também estão próximos de 70 mV a baixas velocidades de varredura. Porém as amostras de 60 e 70% apresentam um melhor comportamento por

possuírem os menores valores de ΔE_p em altas velocidades de varredura. Valores estes bem menores que nas demais amostras, estando em torno de 110 mV para a máxima velocidade de varredura que é 500 mV/s.

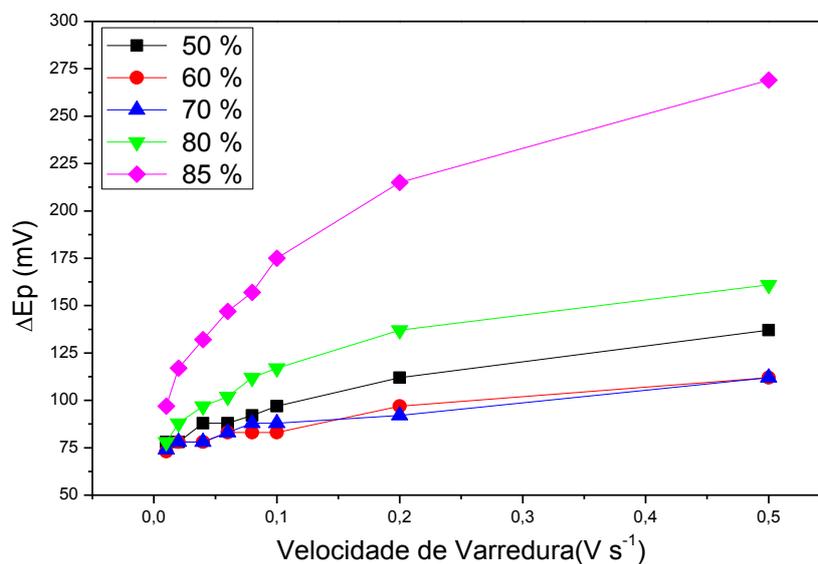


Figura 5.11 - Variação do potencial ($\Delta E_p = E_{pC} - E_{pA}$) em função de diferentes velocidades de varreduras (10, 20, 40, 60, 80, 100, 200 e 500 mV/s) para diferentes concentrações de argônio nos filmes.

Avaliando-se por outro critério de reversibilidade, a corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, todas as amostras apresentam comportamento quase-reversível, onde a corrente aumenta de forma proporcional com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

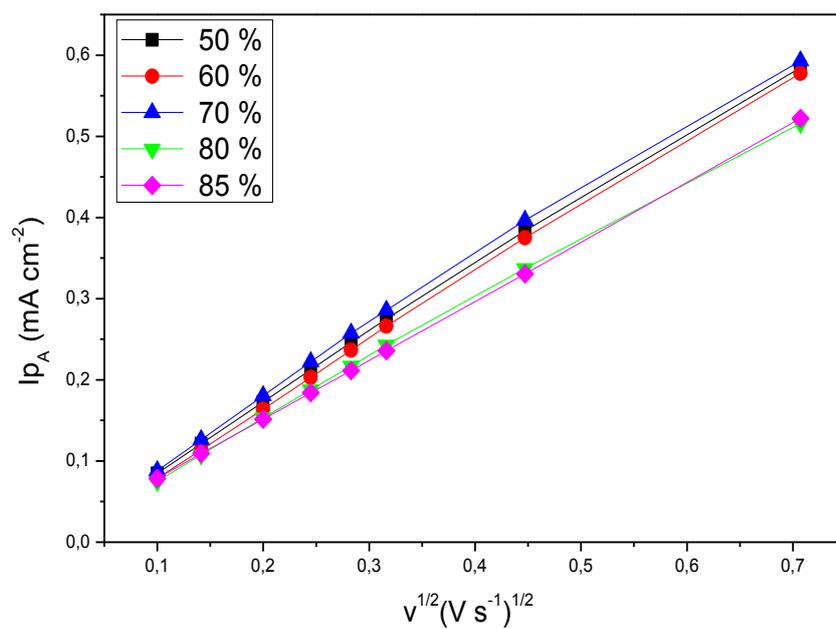


Figura 5.12 - Corrente de oxidação (I_{pA}) por raiz quadrada da velocidade de varredura por variações da concentração de argônio.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Analisando-se as amostras da primeira série de experimentos, pode-se constatar que os filmes mais dopados, (que possuem uma maior quantidade de boro substitucional incorporados e quantificados através do Raman e da equação 3.4), foram os caracterizados como nanocristalinos. Estes possuem crescimento colunar, detectado por análises morfológicas, maiores tamanhos de grãos, como verificado pela difração de raios-X, além de menores quantidades de carbono na forma sp^2 . Em geral todas as amostras com maior nível de dopagem (30.000 ppm) apresentaram um melhor desempenho eletroquímico. Dando destaque para os filmes de maiores de dopagens (20.000 e 30.000 ppm) em 16 h, que tiveram melhores desempenhos por possuírem menores valores de ΔE_p e maiores valores de área eletroquímica. Sendo estes, os filmes de maiores tamanhos de grãos com maiores números de portadores, o que explica este melhor desempenho.

Através dos difratogramas de raios-X foi possível observar nesta primeira série de experimentos uma influência do plano cristalográfico (220), maior nos filmes DUNDB, e uma influência do plano cristalográfico (111), maior nos DNDB. Vale lembrar que os filmes ultrananocristalinos são os com menores quantidades de boro e de oxigênio. A mudança do filme de DUNDB para DNDB em maiores dopagens provavelmente foi ocasionada pela maior presença de oxigênio nestes filmes [94], mesmo com a presença do boro inibindo a formação de núcleos no primeiro estágio de crescimento [98]. Não se pode esquecer que devido ao óxido de boro (B_2O_3) utilizado na dopagem, o número de átomos de oxigênio é maior que o de boro, o que explicaria a predominância do efeito causado pelo oxigênio, já que se esperava uma influência do boro diminuindo o tamanho do grão, como acontece com os filmes DMDB [87]. Nesta primeira série de experimentos é possível notar que a taxa de crescimento nos filmes dopados com boro com crescimento não colunar (DUNDB), foi maior que nos filmes de crescimento colunar (DNDB) em 6 e 16 h. Exceto em 10 h onde os tamanhos do cristal são os menores entre os filmes nanocristalinos, e estão bem próximos do tamanho dos filmes

ultrananocristalinos, o que poderia explicar as maiores taxas de crescimentos também nestes filmes.

Avaliando-se a segunda série de experimentos, tem-se como constatação que dentre os filmes com crescimento não colunar (80% de Ar) a taxa de crescimento aumentou sendo a maior em todas as amostras. Este comportamento é atribuído a um processo competitivo entre a inclusão de boro e a transição de crescimento colunar para não colunar. Com a maior concentração de argônio (85%) a taxa voltou a cair, devido ao excesso de grafitação destes filmes identificados pela espectroscopia Raman. Enquanto que nos filmes com crescimento colunar, o comportamento da taxa de crescimento foi igual aos filmes sem dopagem, com o ápice desta acontecendo por volta de 60% Ar. Os filmes em geral apresentaram um ótimo comportamento eletroquímico, e de acordo com a literatura, dando destaque aos de 60 e 70% Ar que apresentaram menores valores de ΔE_p .

Como visto na primeira série de experimentos o plano (220) teve uma maior participação em geral nos filmes menos dopados, que apresentaram menores tamanhos de grãos e crescimento não colunar [32]. Na segunda série de experimentos os filmes estiveram sempre com o mesmo nível de dopagem, e os raios-X mostraram que este plano para a variação de argônio não teve uma participação efetiva levando-se em conta as características de menores grãos e crescimento não colunar. Isto acaba sendo mais uma evidência de uma real e maior contribuição do plano (220) no crescimento não colunar com a participação do boro, pois a dopagem não variou na segunda série e a participação do plano (220) manteve-se a mesma [94].

No trabalho de May et al. [97] para filmes sem dopagem são obtidas taxas de crescimento para o DUNC e DNC, em torno de 0.06 e 1.0 $\mu\text{m/h}$, respectivamente. Se compararmos com os filmes dopados desta segunda série, pode-se observar que a menor taxa nos DUNDB em 85% é de 0,32 $\mu\text{m/h}$, muito superior aos filmes sem dopagem, enquanto que na amostra de 70% DNDB é de 0,38 $\mu\text{m/h}$ bem abaixo do valor da taxa sem dopagem. De acordo com Cifre et al. [98] em um trabalho analisando filmes microcristalinos dopados com boro, o dopante afeta a formação dos núcleos durante o

primeiro estágio de crescimento, o que ocasiona a queda na taxa de crescimento. Assim pode ser provável que o boro provoca um aumento da taxa de crescimento, apenas nos filmes DUNDB. A primeira série de experimentos já apontava para isto (tabela 4.1), onde, por exemplo, nos filmes em 16 h menos dopados (DUNDB) as taxas de crescimento também são maiores. Na segunda série de experimentos o fato de em 80% a taxa ser a maior e estes filmes serem DUNDB (crescimento não colunar), quando em filmes sem dopagem a taxa de crescimento a este nível de argônio diminui (ref. 33), confirmam as conclusões acima. Levando-se em consideração a primeira série de experimentos, onde principalmente em 16 h as taxas de crescimento caem com o aumento de dopagem (tabela 4.1) e os filmes transformam-se de DUNDB em baixa dopagem para DNDB em altas dopagens, e considerando o trabalho citado anteriormente (ref. 97), pode-se concluir que o boro somente diminui a taxa de crescimento nos filmes que apresentam crescimento colunar, como os DNDB e os DMDB.

Na segunda série de experimentos o fato da diminuição do tamanho de grão é creditado ao argônio, porém o fato da maior taxa de crescimento acontecer nos filmes DUNDB, comportamento este avesso aos filmes sem dopagem, pode ser creditado ao boro, por incentivar o crescimento do plano (220), pois o crescimento na direção $\langle 110 \rangle$ ocorre mais rápido, o que explica uma maior taxa de crescimento. O fato do aumento da taxa de crescimento em 80% indica que o efeito do incentivo ao plano (220), causado pelo boro, nesta segunda série atuou consideravelmente. Sendo que na primeira série de experimentos este incentivo provavelmente foi superado pelo oxigênio. Sendo certo que isto foi causado pela maior quantidade de argônio, que também incentiva a formação de não-diamante, ou seja, o crescimento na direção $\langle 110 \rangle$.

Com este trabalho pode-se concluir que o boro aumenta a taxa de crescimento nos filmes ultrananocristalinos enquanto diminui esta nos filmes nanocristalinos. Sabe-se que o crescimento na direção $\langle 110 \rangle$ é mais rápido que o nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ [93]. O crescimento mais rápido na direção $\langle 110 \rangle$ na presença do boro pode ser mais incentivado devido este ocasionar uma maior quantidade de defeitos nos filmes (menor cristalinidade). Porém o excesso de boro que causa uma redução na taxa de crescimento,

devido ao dopante inibir a formação dos núcleos no primeiro estágio de crescimento (indução ao crescimento colunar), quando combinado com a presença de oxigênio, que inibe o crescimento no plano (220), causa um aumento do tamanho do grão.

Quanto ao comportamento eletroquímico, os filmes ultrananocristalinos mostraram-se altamente eficientes para a dopagem com boro em um amplo intervalo de inclusão do dopante. Além disso, a janela de potencial de trabalho e a cinética de quase-reversibilidade ficaram compatíveis com filmes similares estudados na literatura, tanto de DNC como DUNC, lembrando que não existe um estudo sistemático como este na literatura que mostra um processo de transição no crescimento com inclusão do dopante. No geral pode-se explicar a semelhança dentre os filmes, tanto entre os DNDB quanto os DUNDB mostrada neste trabalho, já que a resposta eletroquímica dos filmes ficaram muito próximas, devido aos diferentes mecanismos de condução que ocorrem nas distintas quantidades de boro incorporadas aos filmes. Em geral os filmes DUNDB possuem número de portadores menor com a condutividade causada por efeito *hopping*, (maior mobilidade eletrônica). Os filmes DNDB ou DMDB possuem maior número de portadores com a condutividade causada pelo efeito semelhante à condutividade metálica, (menor mobilidade eletrônica). Assim, esta diferença evidenciada pela queda de mobilidade eletrônica com o aumento de dopagem, pode explicar o fato de um filme altamente dopado ter comportamento semelhante a um levemente dopado. Pois o aumento do nível de dopagem, como mostrado na revisão bibliográfica, aumenta consideravelmente a condutividade enquanto reduz a mobilidade eletrônica [46].

Como etapas futuras visando à continuação deste estudo, seria importante buscar a variação do nível de dopagem nos filmes nanométricos utilizando uma fonte de dopante sem a presença de oxigênio, buscando separar a influência deste na morfologia dos filmes. Há trabalhos utilizando gás diborano diluído em hidrogênio, o que diminui os riscos na hora do crescimento, pois manter o diborano puro no ambiente laboratorial oferece altos riscos devido a sua alta toxicidade [19]. Apesar da boa estimativa do número de portadores de boro oferecida pela equação 3.4, e apresentada neste trabalho, seria importante medir a quantidade de boro incorporado ao filme. Há trabalhos que utilizam espectroscopia de massa para avaliar a mistura gasosa, o que poderia ser empregado

para identificar os átomos de boro e quantificá-los [19, 24]. Outro aspecto importante é medir o comportamento semicondutivo das amostras, medidas de efeito Hall, caracterizariam eletricamente os filmes abrangendo o entendimento da variação do nível de dopagem [46].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GRACIO, J. J.; FAN, Q. H.; MADALENO, J. C. Diamond growth by chemical vapour deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, Sept. 2010.
- [2] BARQUETE, D. M.; CORAT, E. J.; CAMPOS, R. A.; MOURA NETO, C.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Thermodiffused vanadium carbide interface for diamond films on steel and cemented carbides substrate. **Surface Engineering**, v. 26, n. 7, p. 506-510, 2009.
- [3] AZEVEDO, A.F.; BRAGA, N.A.; SOUZA, F.A.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. The effect of surface treatment on oxidation of oxalic acid at nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 462–465, 2010.
- [4] CHRISTIAENS, P.; VERMEEREN, V.; WENMACKERS, S.; DAENEN, M.; HAENEN, K.; NESLÁDEK, M.; VAN DE VEN, M.; AMELOOT, M.; MICHIELS, L.; WAGNER, P. EDC-mediated DNA attachment to nanocrystalline CVD diamond films. **Biosensors Bioelectronics**, v. 22, p. 170-177, Jan. 2006.
- [5] SPITSYN, B. V.; BOUILOV, L. L.; DERYAGUIN, B. V. Vapor growth of diamond on diamond and another surfaces. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, p. 210-226, 1981.
- [6] SUMANT, A. V.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. M.; AUCIELLO, O.; EERDEMIR, A.; WILLIAMS, M.; ARTILES, A. F.; ADAMS, W. Ultrananocrystalline diamond film as a wear-resistant and protective coatings for mechanical seal applications. **Tribology Transactions**, v. 48, p. 24-31, 2005.
- [7] AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de nanodiamantes para aplicações em sistemas eletroquímicos e tecnologia aeroespacial. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p 129-136, 2006.
- [8] INTRODUÇÃO À NANOTECNOLOGIA MOLECULAR. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/institucional/bibliotecas/bibliotecas_lqes_nanotecnologia_cenf_levy.html>. Acesso em 4 de set. 2011.
- [9] HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. J. Nanodiamond thin films on titanium substrates. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. E59-E65, Dec. 2003.
- [10] HIAN, L. C.; GREHAN, K. J.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. J. Influence of thin film properties on the electrochemical performance of diamond electrodes **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 590-595, July 2003.

-
- [11] WANG, S. G.; ZHANG, Q.; YOON, S. F.; AHN, J.; WANG, Q.; ZHOU, Q.; YANG, D. J. Electron Field Emission Properties of Nano-, Submicro- and Micro-Diamond Films. **Physics of the Solid State**, v. 193, p. 546-551, Oct. 2002.
- [12] WILLIAMS, O. A.; NESLÁDEK, M. Growth and properties of nanocrystalline diamond films. **Physica Status Solidi (a)**, v. 203, n. 13, p. 3375-3386, Oct. 2006.
- [13] NANOBIOOTECNOLOGIA E SAÚDE. Disponível em:
<<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano15.htm>>. Acesso em 4 set. 2011.
- [14] KUMAR, N.; SCHMIDT, H. Semiconductor. **Semiconductor Science and Technology**, v. 71, p. 72-75, 1995.
- [15] CHEN, K. H.; BHUSARI, D. M.; YANG, J. R.; LIN, S. T.; WANG, T. Y.; CHEN, L. C. Highly transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and methane fraction optimization. **Thin Solid Films**, v. 332, p. 34-39, Nov. 1998.
- [16] AZEVEDO, A. F.; CORAT, E. J.; LEITE, N. F.; FERREIRA, N. G.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Adherence Measurements of Nanodiamond Thin Films Grown on Ti6Al4V Alloy. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20, p. 753-757, 2003.
- [17] PARK, S.; SRIVASTAVA, D.; CHO, K. J. Endo-Fullerene and Doped Diamond Nanocrystallite-Based Models of Qubits for Solid-State Quantum Computers. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 75-81, March 2001.
- [18] GONON, P.; DENEUVILLE, A.; FONTAINE, F.; GHEERAERT, E.; CAMPARGUE, A.; CHENEVIER, M.; RODOLPHE, S. Chemical vapor deposition of B-doped polycrystalline diamond films: Growth rate and incorporation efficiency of dopants. **Journal of Applied Physics**, v. 78, p. 7404-7406, Sept. 1995.
- [19] 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**, v. 17, p. 105-117, 2008.
- [20] GARRISON, B. J.; DAWNKASHI, E. J.; SRIVASTAVA, D.; BRENNER, D. W. Molecular dynamics simulations of dimer opening on a diamond 001(2x1) surface. **Science**, v. 255, n. 5046, p. 835-838, 1992.
- [21] SKOKOV, S.; WEINER, B.; FRENKLACH, M. J. Elementary reaction mechanism for growth of diamond (100) surface from methyl radicals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 7073-7082, Mar. 1994.

-
- [22] ECKERT, M.; NEYTS, E.; BOGAERTS, A. Insights into the growth of (ultra)nanocrystalline diamond by combined molecular dynamics and Monte Carlo simulations. **American Chemical Society**, v. 10, n. 7, p. 3005-3021, May 2010.
- [23] MAY, P. W.; HARVEY, J. N.; ALLAN, N. L.; RICHLEY, J. C.; MANKELEVICH, Yu. A. Simulations of chemical vapor deposition film growth using a kinetic Monte Carlo model and two-dimensional models of microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition reactors. **Journal of Applied Physics**, v. 108, Dec. 2010.
- [24] BARBOSA, D. C.; BARRETO, P. R. P.; RIBAS, V. W.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E. J. Diamond nanostructures growth. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v 13, p. 59-78, 2011.
- [25] ECKERT, M.; NEYTS, E.; BOGAERTS, A. Difference between ultrananocrystalline and nanocrystalline diamond growth: Theoretical investigation of C_xH_y species at diamond step edges. **American Chemical Society**, v. 10, n. 9, p. 4123-4134, July 2010.
- [26] FRENKLACH, M.; SPEAR, K. E. Growth-mechanism of vapor-deposited diamond. **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 1, p. 133-140, 1988.
- [27] GRUEN, D. M. Nanocrystalline diamond films. **Annual Review Materials Science**, v.29, p. 211-259, 1999.
- [28] HOFFMAN, A; GOUZMAN, L; MICHAELSON, S. Formation mechanism of nanodiamond films from energetic species: From experiment to theory. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 14-26, Jan. 2006.
- [29] RABEAU, J. R.; JOHN, P.; WILSON, J. I. B. The role of C₂ in nanocrystalline diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p. 6724-6732, Sept. 2004.
- [30] MAY, P. W.; ASHFOLD, M. N. R.; MANKELEVICH, Y. A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v. 101, Mar. 2007.
- [31] YANG, T.; LAI, J.; WONG, M. Combined effects of argon addition and substrate bias on the formation of nanocrystalline diamond films by chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 9, p. 4912-4917, Aug. 2002.
- [32] AZEVEDO, A. F.; RAMOS, S. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Graphitization effects of CH₄ addition on NCD growth by first and second Raman spectra and by X-ray diffraction measurements. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p.1137-1142, Jan. 2008.

-
- [33] JONES, A. N.; AHMED, W.; HASSAN, I. U.; REGO, C. A.; SEIN, H.; AMAR, M.; JACKSON, M. J. The impact of inert gases on the structure, properties and growth of nanocrystalline diamond. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 39, p. S2969–S2975, Sept. 2003.
- [34] BARANAUSKAS, V.; CERAGIOLI, H. J.; PETERLEVITZ, A. C.; TOSIN, M. C.; DURRANT, S. F. Effects of argon dilution of an ethanol/hydrogen gas feed on the growth of diamond by hot-filament chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 377-378, p. 303-308, Dec. 2000.
- [35] BENZHOUR, K.; SZATKOWSKI, J.; ROZPLOCH, F.; STEC, K. The influence of argon on the deposition and structure of polycrystalline diamond films. **Acta Physica Polonica A**, v. 118, p. 447-449, 2010.
- [36] WILLIAMS, O.A.; NESLADEK, M.; DAENEN, M.; MICHAELSON, S.; HOFFMAN, A.; OSAWA, E.; HAENEN, K.; JACKMAN, R.B. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 1080-1088, Feb. 2008.
- [37] BUTLHER, J. E.; SUMANT, A. V. The CVD of nanodiamond materials. **Chemical Vapor Deposition**, v. 14, p. 145-160, 2008.
- [38] AUCIELLO, O.; SUMANT, A. V. Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCDTM) films and application to multifunctional devices. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 699-718, Mar. 2010.
- [39] WILLIAMS, O. A.; DAENEN, M.; D'HAEN, J.; HAENEN, K.; MAES, J.; MOSHCHALOV, V.V.; NESLÁDECK, M.; GRUEN, D.M. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond, **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 654-658, Jan. 2006.
- [40] WILLIAMS, O. A. Nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p. 621-640, Mar. 2011.
- [41] MORATH, C.J.; MARIS, H.J.; CUOMO, J.J.; PAPPAS, D.L.; GRILL, A.; PATEL, V.V.; DOYLE, J.P.; SAENGER, K.L. Picosecond optical studies of amorphous diamond and diamondlike carbon: Thermal conductivity and longitudinal sound velocity, **Journal of Applied Physics**, v. 76, p. 2636–2640, May 1994.
- [42] ANGADI, M.A.; WATANABE, T.; BODAPATI, A.; XIAO, X.C.; AUCIELLO, O.; CARLISLE, J.A.; EASTMAN, J.A.; KEBLINSKI, P.; SCHELLING, P.K.; PHILLPOT, S.R. Thermal transport and grain boundary conductance in ultrananocrystalline diamond thin films, **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 114301-6, June 2006.

-
- [43] PHILIP, J.; HESS, P.; FEYGELSON, T.; BUTLER, J.E.; CHATTOPADHYAY, S.; CHEN, K.H.; CHEN, L.C. Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films, **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 2164-2171, Feb. 2003.
- [44] WILLIAMS, O.A.; KRIELE, A.; HESS, J.; WOLFER, M.; MULLER-SEBERT, W.; NEBEL, C.E. High Young's modulus in ultra thin nanocrystalline diamond. **Chemical Physics Letters**, v. 495, p. 84-89, July 2010.
- [45] METCALF, T. H.; LIU, X.; HOUSTON, B.H.; BALDWIN, J.W.; BUTLER, J.E.; FEYGELSON, T. Low temperature internal friction in nanocrystalline diamond films, **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 081910-3, Feb. 2005.
- [46] GAJEWSKI, W.; ACHATZ, P.; WILLIAMS, O.A.; HAENEN, K.; BUSTARRET, E.; STUTZMANN, M.; GARRIDO, J.A. Electronic and optical properties of boron-doped nanocrystalline diamond films. **Physical Review B**, v. 79, Jan. 2009.
- [47] ACHATZ, P.; GARRIDO, J.A.; STUTZMANN, M.; WILLIAMS, O.A.; GRUEN, D.M.; KROMKA, A.; STEINMULLER, D. Optical properties of nanocrystalline diamond thin films, **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 101908-3, Jan. 2006.
- [48] NESLADEK, M.; MEYKENS, K.; STALS, L. M.; VANECEK, M.; ROSA, J. Origin of characteristic subgap optical absorption in CVD diamond films, **Physical Review B**, v. 54, p. 5552-5561, Aug. 1996.
- [49] NESLÁDEK, M. Conventional n-type doping in diamond: state of the art and recent progress, **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 2, Jan. 2005.
- [50] KEBLINSKY, P.; WOLF, D.; CLERI, F.; PHILLPOT, S. R.; GLEITER, H. Nature of confinement of phonons in nanocrystalline cvd diamond. **Journal Materials Research**, v. 23, n. 13, p. 36, 1998.
- [51] SWART, J. W. **Materiais elétricos: fundamentos e semicondutores**. 1. ed. Campinas: UNICAMP, 2004. 400 p.
- [52] ZAPOL, P.; STERNBERG, M.; CURTISS, L.A.; FRAUENHEIM, T.; GRUEN, D.M. Tight-binding molecular-dynamics of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries. **Physical Review B**, v. 65, Dec. 2001.
- [53] KUZMANY, H.; PFEIFFER, R.; SALK, N.; GÜNTHER, B. The mystery of the 1140 cm⁻¹ Raman line in nanocrystalline diamond films. **Carbon**, v. 42, p. 911-917, Feb. 2004.
- [54] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. **Physical Review B**, v. 63, Mar. 2001.

[55] WERNER, M.; DORSCH, O.; BAERWIND, H.U.; OBERMEIER, E.; HAASE, L.; SEIFERT, W.; RINGHANDT, A.; JOHNSTON, C.; ROMANI, S.; BISHOP, H.; CHALKER, P.R. Charge transport in heavily B-doped polycrystalline diamond films; **Applied Physics Letters**, v. 64, p. 595-597, Jan. 1994.

[56] ELETRÔNICA BÁSICA. Eletrônica Básica. Disponível em:
<<http://www.eletronica24h.com.br/cursoeletronica/cursoEN1/aulas/Aula002.htm>>.
Acessada em 26 de setembro de 2011.

[57] MASSARANI, B.; BOURGOIN, J. C.; CHRENKO, R. M. Hopping conduction in semiconducting diamond. **Physical Review B**, v. 17, p. 1758-1769, Feb. 1978.

[58] BARNARD, A. S.; STERNBERG, M. Substitutional boron in nanodiamond , bulky-diamond, and nanocrystalline diamond grain boundaries. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 19307-19314, Sept. 2006.

[59] MAY, P.W.; LUDLOW, W.J.; HANNAWAY, M.; SMITH, J.A.; ROSSER, K.N.; HEARD, P.J. Boron doping of microcrystalline and nanocrystalline diamond films: Where is the boron going? **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1039, 2008.

[60] ZHOU, Y.; ZHI, J.; ZOU, Y.; ZHANG, W.; LEE, S.T. Direct electrochemistry and electrocatalytic activity of cytochrome c covalently immobilized on a boron-doped nanocrystalline diamond electrode. **American Chemical Society**, v. 80, p. 4141-4146, Apr. 2008.

[61] NESLÁDECK, M.; MARES, J.J.; TROMSON, D.; MER, C.; BERGONZO, P.; HUBIK, P.; KRISTOFIK, J. Superconductivity and low temperature electrical transport in B-doped CVD nanocrystalline diamond. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, p. S41-S44, Aug. 2006.

[62] BAREK, J.; JANDOVA, K.; PECKOVA, K.; ZIMA, J. Voltammetric determination of aminobiphenyls at a boron-doped nanocrystalline diamond film electrode. **Talanta**, v. 74, p. 421-426, 2007.

[63] ZHOU, Y.; ZHI, J.; ZHANG, X.; XU, M. Electrochemical studies of ganciclovir at boron-doped nanocrystalline diamond electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 1, p.18-22, 2011.

[64] AZEVEDO, A.F.; BRAGA, N.A.; SOUZA, F.A.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. The effect of surface treatment on oxidation of oxalic acid at nanocrystalline diamond films”, **Diamond and Related Materials**, v.19, p. 462–465, 2010.

-
- [65] CLUKERS, T.; VAN GRINSVEN, B.; VANDENRYT, T.; JANSSENS, S.D.; WAGNER, P.; DE CEUNINCK, W.; THOELLEN, R.; DAENEN, M.; HAENEN, K. Boron doped nanocrystalline diamond temperature regulator for sensing applications. **Physica Status Solidi A**, v. 207, n. 9, p. 2110-2113, 2010
- [66] ZHAO, J.; WUA, D.; ZHI, J. A direct electrochemical method for diabetes diagnosis based on as-prepared boron-doped nanocrystalline diamond thin film electrodes”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 626, p. 98-102, 2009.
- [67] HAYMOND, S.; BABCOCK, G.T.; SWAIN, G.M. Direct electrochemistry of cytochrome C at nanocrystalline boron-doped diamond. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 10634-10635, 2002.
- [68] SIEW, P.S.; LOH, K.P.; POH, W.C.; ZHANG, H. Biosensing properties of nanocrystalline diamond film grown on polycrystalline diamond electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 426-431, 2005.
- [69] WANG, S.; SWAIN, G.M. *J. Spatially heterogeneous electrical and electrochemical properties of hydrogen-terminated boron-doped nanocrystalline thin deposited from an argon-rich CH₄/H₂/Ar/B₂H₆ Source gas mixture. **Journal of Physical Chemistry**, v. 111, p. 3986-3995, Jan. 2007.*
- [70] ZHANG, J.; ZIMMER, J.W.; HOWE, R.T.; MABOUDIAN, R. Characterization of boron-doped micro- and nanocrystalline diamond films deposited by wafer-scale hot filament chemical vapor deposition for MEMS applications. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 23-28, Sept. 2008.
- [71] TALL, O.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; SIGAUD, M.; VITTORI, O. Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 19, n. 11, p.1152-1159, 2007.
- [72] SHOW, Y.; WITEK, M. A.; SONTALIA, P.; SWAIN, G. M. Chacacterization and electrochemical responsiveness of boron-doped nanocrystalline diamond thin-films electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 879-888, Jan. 2003.
- [73] SONTALIA, P.; MCGAW, E.; SHOW, Y.; SWAIN, G.M. Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 522, p. 35–44, Sept. 2004.
- [74] FISHER, A. E.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 2553-60, May 2004.

-
- [75] YANG, W.; BAKER, S.E.; BUTLER, J.E.; LEE, C.; RUSSELL JR., J.N.; SHANG, L.; SUN, B.; HAMERS, R.J. Electrically addressable biomolecular functionalization of conductive nanocrystalline diamond thin films. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 938-940, 2005.
- [76] ZHAO, J.; WU, D.; ZHI, J. A novel tyrosinase biosensor based on biofunctional ZnO nanorod microarrays on the nanocrystalline diamond electrode for detection of phenolic compounds. **Bioelectrochemistry**, v. 75, p. 44-49, Feb. 2009.
- [77] SONG, M.J.; KIM, J. H.; LEE, S. K.; LEE, J.H.; LIM, D. S.; HWANG, S. W.; WHANG, D. Pt-polyaniline nanocomposite on boron-doped diamond electrode for amperometric biosensor with low detection limit. **Microchimica Acta**, v. 171, p. 249-255, Aug. 2010.
- [78] MUNA, G .W.; TASHEVA, N.; SWAIN, G.M. Electro-oxidation and amperometric detection of chlorinated phenols at boron-doped diamond electrodes: A comparison of microcrystalline and nanocrystalline thin films. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 3674-3682, 2004.
- [79] SLJUKIC, B.; BANKS, C.E.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R.G. Lead(IV) oxide-graphite composite electrodes: Application to sensing of ammonia, nitrite and phenols. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n. 2, p.240-246, 2007.
- [80] CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1670-1675, 2002.
- [81] METROLOGIA-RUGOSIDADE. Disponível em:
<<http://pt.scribd.com/doc/28309712/Metrologia-Rugosidade>>. Acesso em: 20 out. 2011.
- [82] BERNARD, M.; BARON, C.; DENEUVILLE, A. About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 896-899, 2004.
- [83] ERZ, R.; DOÜTTER, W.; JUNG, K.; EHRHARDT, H. Preparation of smooth and nanocrystalline diamond films, **Diamond and Related Materials**, v. 2, p. 449-453, Mar. 1993.
- [84] WANG, S.; SWOPE, V.M.; BUTLER, J.E.; FEYGELSON, T.; SWAIN, G.M. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H₂-rich source gases. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 669-677, 2009.

-
- [85] SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001 Tese (Doutorado em Ciência no curso de Física na Área de Física de Plasma)-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.
- [86] KISSNGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 702-704, 1983.
- [87] LÉVY-CLÉMENT, C.; ZENIA, F.; NDAO, N. A.; DENEUVILLE, A. Influence of boron content on the electrochemical properties of diamond electrodes. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 9, n. 3, p. 189-206, 1999.
- [88] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, May 2000.
- [89] BERNARD, M.; DENEUVILLE, A.; MURET, P. Non-destructive determination of the boron concentration of heavily doped metallic diamond thin films from Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 282-286, 2004.
- [90] GOSS, J.P.; BRIDDON, P.R. Theory of boron aggregates in diamond: First-principles calculations. **Physical Review B**, v. 73, Feb. 2006.
- [91] PRAWER, S.; NUGENT, K.W.; JAMIESON, D.N.; ORWA, J.O.; BURSIL, L.A.; PENG, J.L. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. **Chemical Physics Letters**, v. 332, p. 93-97, Dec. 2000.
- [92] HAQUE, M.S.; NASEEM, H.A.; MALSHE, A.P.; BROWN, W.D. A study of stress in microwave plasma chemical vapor deposition diamond films using X-ray diffraction. **Chemical Vapor Deposition**, v. 3, n. 3, p. 129-135, 1997.
- [93] SILVA, F.; BENÉDIC, F.; BRUNO, P.; GICQUEL, A. Formation of $\langle 110 \rangle$ texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 398-403, July 2005.
- [94] ISSAOUI, R.; ACHARD, J.; SILVA, F.; TALLAIRE, A.; MILLE, V.; GICQUEL, A. Influence of oxygen addition on the crystal shape of CVD boron doped diamond. **Physica Status Solidi A**, v. 2008, n. 9, p. 2023-2027, Aug. 2011.
- [95] MARTIN, H. B.; ARGOITIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A. B.; ANGUS, J. C. Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. **The Electrochemical Society**, v. 143, p. L133-L136, June 1996.
- [96] AZEVEDO, A.F.; SOUZA, F.A.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Detection of phenol at boron-doped nanocrystalline diamond electrodes. **Journal of Electrochemistry Chemical**, v. 658, p. 38-45, 2011.

[97] MAY, P. W.; MANKELEVICH, Y. A. From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave Plasma-Enhanced CVD Reactors: a Unified Model for Growth Rates and Grain Sizes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 12432-12441, July 2008.

[98] CIFRE, J.; PUIGDOLLERS, J.; POLO, M.C.; ESTEVE, J. Trimethylboron doping of CVD diamond thin films. **Diamond and Related Materials**, v. 3, p. 628-631, Apr. 1994.

ANEXO A: PUBLICAÇÕES

I. Artigos completos em revistas

1. AZEVEDO, A.F.; BRAGA, N.A.; SOUZA, F.A.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. The effect of surface treatment on oxidation of oxalic acid at nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 462-465, 2010. (Artigo 1).
2. AZEVEDO, A.F.; SOUZA, F.A.; BALDAN, M.R.; HAMMER, P.; FERREIRA, N.G. The influence of hydrogen plasma pre-treatment and anodic reactivation process on BDND electrode surfaces applied to phenol detection. **Journal of Nanoparticle Research**, 10.1007/s11051-011-0501-1, online version, 2010. (Artigo 2).
3. AZEVEDO, A.F.; SOUZA, F.A.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Detection of phenol at boron-doped nanocrystalline diamond electrodes. **Journal of Electrochemistry Chemical**, v. 658, p. 38-45, 2011. (Artigo 3).
4. MATSUSHIMA, J. T.; SOUZA, D. H. L.; SOUZA, F.A.; AZEVEDO, A.F.; BALDAN, M.R. FERREIRA, N.G. Influence of the doping level at boron doped nanocrystalline diamond films in the electrochemical determination of nitrite. **XX Internatinal Material Research Congress – MRS**, Boston-MA, USA, November 28 - December 2, 2011. (Submetido aos *proceedings* – Artigo 4).
5. SOUZA, F. A.; AZEVEDO, A. F.; GILES, C.; SAITO, E.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. The effect of boron doping level on the morphology and structure of ultra/nanocrystalline diamond films. **Chemical Vapor Deposition**, September, 2011. (Submetido – Artigo 5).

II. Trabalhos completos em anais de congressos

1. SOUZA, F.A.; AZEVEDO, A.F.; SAITO, E.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. The wide range of boron-doped nanocrystalline diamond at different film growth times. **XVIII SIBEE**, Bento Gonçalves-RS, Brasil, 28 de agosto a 1 Setembro 2011.
2. AZEVEDO, A. F.; SOUZA, F. A.; FERREIRA, N. G. O efeito do pH na eletrooxidação de compostos fenólicos usando eletrodos de DNDB. **XVIII SIBEE**, Bento Gonçalves-RS, Brasil, 28 de agosto a 1 Setembro 2011.
3. SAITO, E.; AZEVEDO, A. F.; SOUZA, F. A.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Avaliação de eletrodos de diamante micro- e nano-cristalino dopado com boro. **XVIII SIBEE**, Bento Gonçalves-RS, Brasil, 28 de agosto a 1 Setembro 2011.

4. SAITO, E.; AZEVEDO, A. F.; SOUZA, F.A.; FERREIRA, N.G. MATSUSHIMA, J.T. BALDAN, M. R. Avaliação da área eletroquímica de eletrodos de diamante nanocristalino dopado com boro. **XVIII SIBEE**, Bento Gonçalves-RS, Brasil, 28 de agosto a 1 Setembro 2011.

5. MATSUSHIMA, J. T.; SOUZA, D. H. L.; SOUZA, F.A.; AZEVEDO, A.F.; BALDAN, M.R. FERREIRA, N.G. Determinação eletroquímica de nitrito: análise comparativa de filmes micro e nanocristalinos de diamante dopado com boro. **XVIII SIBEE**, Bento Gonçalves-RS, Brasil, de 28 de agosto a 1 Setembro 2011.

6. SOUZA, F.A.; AZEVEDO, A.F.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Influência da adição de Ar na morfologia, estrutura e resposta eletroquímica de filmes de nanodiamante dopados com boro. **XX congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica**, Fortaleza-CE, Brasil, de 25 a 30 Março 2012. (Submetido).

III. Resumos em congressos

1. AZEVEDO, A.F.; SOUZA, F.A.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Structural and electrochemical properties of NDND films grown in a HFCVD system. **CBRAVIC**, Campos do Jordão-SP, Brasil, 26 a 29 de Setembro 2010.

2. SOUZA, F.A.; AZEVEDO, A.F.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. Morphological and structural analysis of boron-doped nanodiamonds films. **17th International Microscopy Congress**, Rio de Janeiro/RJ, 19 a 24 de Setembro 2010.

3. SOUZA, F.A.; AZEVEDO, A. F.; CAMPOS, R. A.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Analyze of boron incorporation of the BDND films for Fourier-transform infrared spectroscopy. **IX Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos Relacionados**, Pelotas-RS, Brasil, 15 a 17 Junho 2011.

4. SOUZA, F.A.; AZEVEDO, A.F.; BALDAN, M.R.; FERREIRA, N.G. The influence of boron doping in the growth of ultra/nanocrystalline diamond films. **XX Internatinal Material Research Congress – MRS**, Boston-MA, USA, November 28 - December 2, 2011.

5. AZEVEDO, A. F.; SOUZA, F. A.; FERREIRA, N. G. The effect of anodic and cathodic polarizations on oxidation of phenolic compounds at boron-doped nanocrystalline diamond films. **7th Brazilian/German Workshop on Applied Surface Science**, Búzios-RJ, Brasil, 3 a 8 de Abril 2011.