MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/02.11.12.22-TDI

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE BORO EM DIAMANTE MICRO-E NANO-CRISTALINO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

Rosana Alves Gonçalves

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Maurício Ribeiro Baldan, aprovada em 26 de fevereiro de 2016.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3L68LDS>

INPE
São José dos Campos
2016

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@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):
Presidente:
Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Membros:
Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)
Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)
Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)
Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)
Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)
Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)
BIBLIOTECA DIGITAL:
Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)
REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)
Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)
EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:
Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)
André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/02.11.12.22-TDI

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE BORO EM DIAMANTE MICRO-E NANO-CRISTALINO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

Rosana Alves Gonçalves

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Maurício Ribeiro Baldan, aprovada em 26 de fevereiro de 2016.

URL do documento original:
<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3L68LDS>

INPE
São José dos Campos
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Gonçalves, Rosana Alves.

G586e Estudo da incorporação de boro em diamante micro-e nano-cristalino por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) / Rosana Alves Gonçalves. – São José dos Campos : INPE, 2016.

xxii + 121 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/02.11.12.22-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

Orientador : Dr. Maurício Ribeiro Baldan.

1. Diamante. 2. Boro. 3. XPS. I.Título.

CDU 666.233:544.6.076

Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aluno (a): *Rosana Alves Gonçalves*

Título: "ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE BORO EM DIAMANTE MICRO-E NANO-CRISTALINO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)".

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

Dr. Maurício Ribeiro Baldan

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Jorge Tadao Matsushima

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

Este trabalho foi aprovado por:

( ) maioria simples

(X) unanimidade

São José dos Campos, 26 Fevereiro de 2016

“A persistência é o caminho do êxito”.

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador pela oportunidade, pelo aprendizado, pela paciência e pela atenção dedicada a mim nesse período.

Aos colegas Neidenei Ferreira e André Sardinha pelas amostras cedidas para realização deste trabalho.

Aos colegas do grupo LABEMAC pela recepção e por todo o auxílio prestado a mim.

Aos meus ex-professores Joaquim Pinto Gomes e Edinei Canuto Paiva pelo incentivo e suporte no início dessa jornada e, pelo exemplo de profissionalismo e comprometimento com a formação dos seus alunos.

Aos colegas de sala, em especial, as minhas queridas amigas Andrea e Lânia pelo apoio e pela disposição em ouvir minhas lamúrias nos dias mais difíceis.

Aos amigos de república Guilherme e Alice pelo companheirismo e pelas seções de psicanálise dos sábados à noite.

Aos velhos amigos Romário, Jady e Jully pelo incentivo e pela fé em mim.

Aos meus queridos Pedro e Lurdinha pelo carinho e cuidado dispensado a mim.

A minha família e ao meu marido Márcio pelo apoio incondicional.

A Deus por estar sempre presente na minha vida e por concretizar mais esse sonho.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os efeitos da incorporação de CH_4 e Ar na incorporação de boro em filmes de diamante micro e nano-cristalino. Neste estudo foram analisadas dois diferentes lotes de filmes de diamante, ambos crescidos sob substratos de silício em reator de filamento quente através do método de deposição de vapor químico (do inglês, Chemical Vapour Deposition - CVD). O lote A é constituído por amostras com diferentes concentrações de CH_4 (1, 3, 5 e 7%) enquanto o lote B é constituído por amostras com diferentes concentrações de Ar (0, 50, 60, 70 e 80%). A caracterização morfológica e estrutural foi realizada a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e Difração de Raios X. A concentração de boro foi estudada detalhadamente a partir de medidas de Mott Schottky Plot nos filmes. A incorporação de boro foi estimada a partir de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). Medidas de XPS foram feitas nos modos azimutal e *angle resolved* (ARXPS). Os resultados mostram uma dependência da concentração de boro com a variação angular nas medidas, indicando que o boro se encontra em regiões mais superficiais das amostras. Os dados obtidos através dessa técnica indicam a redução da quantidade de boro em filmes com alta concentração de carbono sp^2 e pequeno tamanho de grão. Estes resultados não est/ão de acordo com a literatura. A incorporação de boro tem efeito mais pronunciado nas amostras com variação da concentração de CH_4. As mudanças morfológicas e estruturais dos filmes causadas pela variação de CH_4 e Ar corroboram os resultados apresentados na literatura.

Palavras-chave: Diamante. Boro. XPS.

STUDY OF THE INCORPORATION OF BORON IN DIAMOND MICRO- AND NANO-CRYSTALLINE BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

ABSTRACT

In this work were studied the effects of the concentration of CH_4 and Ar in the boron incorporation into micro- and nano-crystalline diamond films. In this study were analyzed two different lots of diamond films, both grown on silicon substrates in hot filament reactor by the method of Chemical Vapour Deposition (CVD). Lot A was composed of samples with different concentrations of CH_4 (1, 3, 5 and 7%) while the lot B was constituted by samples with different concentrations Ar (0, 50, 60, 70 and 80%). The morphological and structural characterization was performed from Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman spectroscopy and X-ray Diffraction. The boron concentration was studied in detail from of measures of Mott Schottky Plot on the films. The boron incorporation was estimated from X-ray Photoelectron Spectroscopy. XPS measurements we are carried out in azimutal and angle resolved (ARXPS) mode. The results shown a dependency of boron concentration with variation angular in the measurements, indicating that boron is in the more superficial regions of the samples. The data obtained using this technique indicate the reduction of the amount of boron in films with high concentration of sp^2 carbon and small grain size. This results are not in agreement with the literature. The incorporation of boron has more pronounced effect for the samples with variation of concentration of CH_4. The morphological and structural changes in the film caused by the variation of CH_4 and Ar were corroborated by the results presented in the literature.

Keywords: Diamond. Boron. XPS.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 2.1 – Diagrama de fase do carbono. 6
Figura 2.2 - Etapas do processo de crescimento de diamante CVD. 9
Figura 2.3 - Processos de (a) nucleação, (b) crescimento e (c) coalescência dos grãos de filme microcristalino de diamante CVD. 11
Figura 2.4 – Diagrama de energia para diamante dopado com o boro. 14
Figura 2.5 - Efeitos causados na estrutura do diamante devido à incorporação de boro intersticial. 19
Figura 2.6 - Incorporação de boro substitucional a rede cristalina do diamante. 19
Figura 2.7 - Representação esquemática de três estados de densidade possíveis para o diamante fortemente dopado. 20
Figura 2.8 - Configuração de dímero ao longo da direção <111> no diamante. 22
Figura 2.9 - Incorporação de par de boro substitucional em rede cúbica do diamante. . 22
Figura 2.10 - Complexos boro-lacuna com (a) um, (b) dois, (c) três e (d) quatro átomos de boro, respectivamente. 24
Figura 2.11 - Célula cúbica do diamante. 24
Figura 2.12 - Principais planos cristalográficos do diamante. 25
Figura 2.13 - Modelo para formação de dímeros em diamante (111). 26
Figura 4.1 - Dependência da forma do volume de interação com o número atômico da amostra e a tensão de aceleração do feixe de elétrons. 32
Figura 4.2 - Sinais resultantes do feixe de elétrons com a amostra e sua localização dentro do volume de interação da forma do volume de interação. 33
Figura 4.3 - Sistema de detecção de elétrons secundários no MEV. 35
Figura 4.4 - Detector de elétrons retroespalhados do tipo estado sólido (junção P-N). . 36
Figura 4.5 - Experimento concebido por Laue para provar a difração dos Raios X e padrão de difração produzido. 38
Figura 4.6 - Difração de um feixe de Raios X em planos de átomos paralelos. 39
Figura 4.7 - Esquema simplificado do funcionamento de um tubo de raios X. 40
Figura 4.8 - Produção de Raios X por frenamento. 41

Figura 4.9 - Produção de radiação característica por meio da ionização de um átomo.. 42
Figura 4.10 - Espectro de Raios X emitido por um alvo de tungstênio com tensão de aceleração de 87 kV. 42
Figura 4.11 – Ângulo de incidência rasante. 44
Figura 4.12 - Diagrama esquemático dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes. 47
Figura 4.13 – Espectro Raman de diamante CVD. 49
Figura 4.14 – Exemplo de espectro do tipo survey obtido para uma amostra de diamante CVD dopado com boro. 53
Figura 4.15 – Análise de *angle-resolved* para perfil de profundidade. 55
Figura 4.16 – Distribuição de energia na interface semicondutor/eletrólito em equilíbrio para um semicondutor tipo p no regime de depleção. 59
Figura 4.17 – Semicondutor tipo p no regime de acumulação. 60
Figura 5.1 – Imagens MEV das amostras com (a)1%, (b) 3%, (c) 5% e (d) 7% de CH_4 com ampliação de 10 000 X. 66
Figura 5.2 – Imagens das amostras com (a) 0, (b)50, (c) 60, (d) 70 e (e) 80% de Ar com ampliação de 5000 X. 68
Figura 5.3 – Difratogramas das amostras com diferentes concentrações de CH_4 em (a) 1, (b) 5 e (c) 30°. 71
Figura 5.4 – Razão entre as intensidades do pico (220) e (111) em função do ângulo rasante para as amostras com diferentes concentrações de metano. 72
Figura 5.5 – Razão entre as intensidades do pico (311) e (111) em função do ângulo rasante para as amostras com diferentes concentrações de metano. 73
Figura 5.6 – Difratograma das amostras com diferentes concentrações de Ar para os ângulos rasantes de (a) 1, (b) 5 e (c) 30°. 76
Figura 5.7 – Razão entre as intensidades do pico (220) e (111) em função do ângulo rasante para as amostras com diferentes concentrações de Argônio. 77
Figura 5.8 – Razão entre as intensidades do pico (311) e (111) em função do ângulo rasante para as amostras com diferentes concentrações de Argônio. 77
Figura 5.9 – Espectro Raman das amostras com diferentes concentrações de CH_4. 80
Figura 5.10 – Espectro Raman das amostras com diferentes concentrações de Ar. 80

Figura 5.11 – Espectro B 1s das amostras com diferentes concentrações de CH_4 nos ângulos azimutal de (a) 0, (b) 60, (c) 120, (d) 180, (e) 240 e (f) 300°..... 84
Figura 5.12 – Espectro B1s para as amostras com diferentes concentrações de CH_4 com inclinações de (a) 10 (b) 0, (c) -10 e (d) -20°..... 86
Figura 5.13 – Espectro B1s para as amostras com diferentes concentrações de Ar nos ângulos azimutal de (a) 0, (b) 60, (c) 120, (d) 180, (e) 240 e (f) 300°..... 87
Figura 5.14 – Espectro B1s para as amostras com diferentes concentrações de Ar com inclinações de (a) 10 (b) 0, (c) -10 e (d) -20°..... 89
Figura 5.15 – Gráfico de Mott Schottky Plot para a amostra com 3% de CH_4 na frequência de 100 kHz..... 94
Figura 5.16 – Gráfico de Mott Schottky Plot das amostras com (a) 1 (b) 3, (c) 5 e (d) 7% de CH_4. 95
Figura 5.17 – Regressão linear utilizada para calcular o potencial de banda plana (Efb) para a amostra com 7% de CH_4..... 96
Figura 5.18 – Gráfico do potencial de banda plana E_{fb} em função da concentração de CH_4 das amostras para as frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV. 97
Figura 5.19 – Gráfico do número de portadores N_{D} em função da concentração de CH_4 das amostras para as frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV..... 98
Figura 5.20 – Gráfico de Mott Schottky Plot das amostras com (a) 0, (b) 50, (c) 60, (d) 70 e (e) 80% de Ar. 100
Figura 5.21 – Gráfico do potencial de banda plana E_{fb}em função da concentração de Ar das amostras para as frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV..... 101
Figura 5.22 – Gráfico da concentração de portadores $N_D$em função da concentração de Ar das amostras para as frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV. 103

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 3.1 – Composição gasosa utilizada no crescimento das amostras do lote 1. 27
Tabela 3.2 – Composição gasosa utilizada no crescimento das amostras do lote 2. 27
Tabela 4.1 - Espessura da amostra atingida pelo feixe de Raios X, considerando $I_t/I_0 = 1/2$. 45
Tabela 5.1 – Energia de ligação para algumas espécies contendo boro. 83
Tabela 5.2 – Parâmetros de crescimento utilizados para síntese de diamante nanocristalino. 92
Tabela 5.3 – Resumo esquemático dos resultados obtidos através da técnica de XPS. . 92
Tabela 5.4 – Potencial de banda plana E_{fb} para as amostras com variação de CH_4..... 96
Tabela 5.5 – Número de portadores (N_{D}) para as amostras com variação de CH_4. 98
Tabela 5.6 – Potencial de banda plana E_{fb} para as amostras com variação de Ar. 101
Tabela 5.7 – Número de portadores N_{D} para as amostras com variação de Ar. 102

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
CVD	Chemical Vapor Deposition
HPHT	High-Pressure/High-Temperature
HFCVD	(Hot Filament assisted Chemical Vapor Deposition)
BDD	Boron doped Diamond
CH_4	Metano
H_2	Gás hidrogênio
Ar	Argônio
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
B_2O_3	Trióxido de boro/ácido bórico
B_2H_6	Diborano
$(CH_3O_3)B$	Trimetilborato
CH_3OH	Metanol
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HF	Ácido fluorídrico
H_2O DI	Água deionizada
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
FEG	Field emission gun
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
CHA	Concentric hemispherical analyzer
C_{el}	Capacitância do eletrólito
C_H	Capacitância da dupla camada de Helmholtz
C_{dif}	Capacitância da camada difusa
C_{eq}	Capacitância equivalente
C_{sc}	Capacitância do semicondutor
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
N_D	Número de portadores
E_{fb}	Potencial de banda plana

LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
OCP	Open circuit potential

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO 1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1. Síntese de diamante 5
2.2. Diamante CVD 7
2.3. Modelos de crescimento de diamante CVD em escala atômica 12
2.4. Dopagem 13
2.5. Incorporação do boro na rede do diamante 18
2.6. Direções de crescimento X incorporação do boro 24
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 27
3.1. Parâmetros de crescimento dos filmes de diamante 27
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 31
4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura 31
4.2. Difração de Raios X 37
4.3. Espectroscopia Raman 45
4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X 50
4.5. Mott Schottky Plot 56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 65
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 65
5.2. Difração de Raios X 70
5.3. Espectroscopia Raman 79
5.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) 83
5.5. Mott Schottky Plot 93
6 CONCLUSÃO 105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 107
ANEXO A – PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSO 121

1 INTRODUÇÃO

A produção de diamante sintético surgiu na década de 1950. Surgiram simultaneamente dois métodos diferentes: o método de deposição de vapor químico (do inglês, C*hemical Vapor Deposition* - CVD) e o método de deposição à alta-pressão/alta-temperatura (do inglês, *High-Pressure/High-Temperature* - HPHT).

O método HPHT é o que mais se assemelha a produção de diamante natural, no entanto, o diamante produzido por este método não tem valor como pedra preciosa, sendo utilizado, principalmente, em aplicações industriais [1]. Os custos de produção são elevados devido ao uso de altas temperaturas e pressões durante o processo. O método CVD, por sua vez, emprega pressões sub-atmosféricas e temperaturas mais baixas que as utilizadas no método HPHT, o que possibilita o uso de reatores simples e reduz os custos de produção. Além disso, esse método é versátil e permite o crescimento de filmes de diamante em substratos de materiais, áreas e formatos variados. [2]

O diamante CVD pode ser produzido por diferentes meios de ativação, dentre elas destaca-se a técnica assistida por filamento quente, conhecida como HFCVD (*Hot Filament assisted Chemical Vapor Deposition)*, na qual o calor liberado pelos filamentos promove a ativação dos gases. Filmes micro- e nano-cristalinos podem ser produzidos através dessa técnica por meio da ativação de uma mistura gasosa composta de hidrocarbonetos, geralmente metano (CH_4), altamente diluídos em hidrogênio (H_2). O processo de crescimento de filmes nanocristalinos, normalmente, emprega o uso de hidrocarbonetos altamente diluídos em argônio (Ar). Outros gases halogenetos e/ou nitrogênio podem ser acrescentados à mistura gasosa para a melhoria da qualidade e/ou da taxa de crescimento dos filmes [3].

Assim, como o diamante natural, o diamante sintético é um isolante elétrico. No entanto, este material pode se tornar um semicondutor a partir da inserção de dopantes (impurezas) em sua estrutura. O método mais utilizado é a dopagem *in situ*, no qual a impureza é agregada durante o crescimento. Pode-se produzir diamante com características tipo p ou tipo n de acordo com o dopante utilizado.

O boro é o elemento mais utilizado para dopagem do diamante devido à alta reprodutibilidade e a alta probabilidade de incorporação em sua estrutura, o que possibilita o seu uso em aplicações eletrônicas [4]. O boro atua como um aceitador na rede do diamante, tornando o material um semicondutor do tipo-p e introduzindo uma um nível aceitador 0,37 eV acima do topo da banda de valência [5]. A probabilidade de incorporação do boro na estrutura do diamante pode ser superior a 10^{-1} [6]. A concentração de boro na fase gasosa altera as propriedades do filme. Em baixos níveis de dopagem o material se comporta como um semicondutor e em altos níveis de dopagem como um metal. A transição de semicondutor para metal é observada quando a concentração de boro no material é superior a 10^{20} $\mathrm{B} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$ [7].

O diamante dopado com boro (BDD, *boron doped diamond*) pode ter aplicações na mecânica, na eletrônica, na eletroquímica, na medicina, entre outras áreas. As aplicações de maior interesse, atualmente, estão relacionadas à confecção de dispositivos semicondutores para a indústria eletrônica e sensores de detecção e remoção de poluentes em meios contaminados através de técnicas eletroquímicas.

Em 2008, May et al [8] realizaram um minucioso estudo com filmes BDD micro- e nano-cristalino empregando espectroscopia Raman (em diferentes comprimentos de onda) e medidas de condutividade elétrica com sondas de 2 e 4 pontas. Neste estudo, verificou-se que a condutividade elétrica dos filmes micro-cristalinos é muito maior que em filmes nano-cristalinos, com o mesmo nível de dopagem. De acordo com os pesquisadores isto sugere que a eficiência de dopagem para filmes nanocristalinos é reduzida, pois uma quantidade significativa (80% em alguns casos) de boro é incorporada na estrutura em posições que não contribuem para a condutividade elétrica, tais como, interstícios, superfície dos cristalitos ou dentro das impurezas de carbono sp^2 presentes nos contornos de grão; ou seja, a redução na incorporação de boro na rede cristalina do diamante seria causada pela incorporação do dopante nesses sítios não ativos [8]. Desde então essa tem sido uma teoria amplamente aceita e divulgada mesmo sem novas investigações ou o uso de outras técnicas.

Dessa forma, nesse trabalho o objetivo é analisar a influência da concentração de CH_4 em filmes microcristalinos e, da concentração de Ar em filmes nanocristalinos, sobre a incorporação de boro no diamante. Em ambos os casos, a literatura prevê variações significativas no tamanho de grão e na quantidade de carbono sp^2 dos filmes com a variação desses elementos na fase gasosa. A partir desse estudo espera-se obter uma resposta mais conclusiva acerca da incorporação de boro no diamante visto que serão utilizados lotes de amostras representativos e serão empregadas técnicas de caracterização diferentes das utilizadas em estudos anteriores.

O estudo foi realizado a partir da caracterização feita pelas técnicas de espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Mott-Schottky Plot, Difração de Raios X e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para investigar a morfologia dos filmes. A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar o material por meio dos picos e bandas característicos de BDD e para monitorar as mudanças estruturais causadas pela variação da concentração de Ar e CH_4. As medidas de Mott-Schottky foram utilizadas para estimar a quantidade de boro presente nos filmes.

As medidas de Difração de Raios X foram realizadas em um equipamento de alta resolução com varreduras de ângulo rasante no intuito de investigar a intensidade da face (111) do diamante em diferentes profundidades das amostras e a sua relação com as variações de Ar e CH_4.

A técnica de XPS fornece informações relacionadas ao estado de oxidação química, estrutura eletrônica e composição atômica da amostra e, permite ainda fazer análises quantitativas sobre a composição do material. Essa técnica foi utilizada em dois modos distintos de varredura. No primeiro modo, foram feitas varreduras girando a amostra em relação ao feixe de Raios X, ou seja, variando-se o ângulo azimutal e no segundo modo, foram feitas varreduras inclinando-se a amostra em relação ao feixe de Raios X, ou seja, modificando a profundidade de análise da amostra. Em ambos os casos, a ênfase foi dada a localização, intensidade e mudanças do pico de boro.

O estudo realizado é apresentado nessa dissertação que se encontra dividida em 6 capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre a síntese de diamante especialmente sobre o desenvolvimento da técnica CVD e do processo de dopagem do diamante com boro por meio de uma abordagem cronológica dos eventos. A partir dessa apresentação são discutidos os meios de incorporação do boro na estrutura do diamante e as alterações causadas na sua estrutura eletrônica bem como a relação entre as direções de crescimento do diamante e a incorporação do boro.

O capítulo 3 traz informações sobre os procedimentos experimentais utilizados na produção dos filmes: o equipamento utilizado, as condições de crescimento e os parâmetros de controle empregados, etc. No capítulo 4 são apresentadas descrições detalhadas de cada uma das técnicas de caracterização utilizadas na análise dos filmes. As discussões acerca dos resultados obtidos através das técnicas de caracterização são apresentadas no capítulo 5, enfatizando especialmente a incorporação do boro nos filmes de diamante. As conclusões desse estudo são apresentadas no capítulo 6 dessa dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Síntese de diamante

O diamante natural sempre foi motivo de interesse, seja por sua rara combinação de propriedades físicas, seja por sua beleza e/ou valor comercial. Entre estas propriedades destacam-se a transparência óptica, a dureza, o elevado ponto de fusão, a alta resistividade, a condutividade térmica e a inércia química.

Em 1772, o químico francês Antonie Laurent de Lavoisier descobriu, por meio de uma experiência simples, que o diamante era um composto de carbono. Alguns anos mais tarde, o inglês Smithson Tennant determina quantitativamente que o diamante é, na verdade, uma forma pura de carbono, tal como o grafite [9].

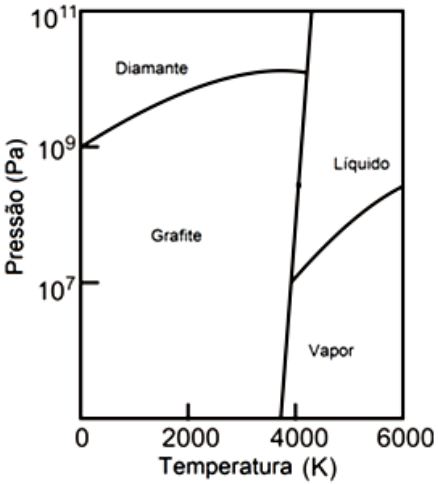
Como o diamante tem uma densidade maior que a do carvão vegetal e a do grafite, a compressão pareceu uma ideia razoável para síntese de diamante. Mas, só foi possível realizar uma síntese sob alta pressão após uma abordagem verdadeiramente científica da termodinâmica química envolvida no processo [10].

Os químicos americanos G. N. Lewis e M. Randall foram os primeiros a determinar que o diamante era instável em relação ao grafite, segundo eles o diamante e o grafite estavam em equilíbrio, em temperatura ambiente, em uma pressão de aproximadamente 10 000 atm ($\cong 10^9\ Pa$). Simon, entre outros, estudou o equilíbrio da curva diamante/grafite até aproximadamente 2000 K [11]. A partir desses estudos foi possível construir diagramas de fase para o carbono.

As primeiras tentativas de produzir diamante, sinteticamente, surgiram ainda no século XIX. Em 1880, J. B. Hannay aqueceu uma mistura de hidrocarbonetos, lítio e óleo em tubos de ferro até que estes explodissem. O produto da síntese era quase igual ao diamante, o qual apresentava uma densidade de 3,5 g/cm³ e era composto de 97% de carbono [3]. Mas, os dois principais métodos de crescimento de diamante surgiram apenas na década de 1950: o método de deposição de vapor químico (do inglês,

chemical vapor deposition - CVD) e o método de deposição à alta-pressão/alta-temperatura (do inglês, *high-pressure/high-temperature* - HPHT) [12, 13].

Figura 2.1 – Diagrama de fase do carbono.



Fonte: adaptado de [14].

Atribui-se a William Eversole da *Union Carbide Corporation* o fato de ser o primeiro, em 1952, a ter produzido diamante sintético em baixa pressão [2]. Em 1954, a *General Eletric* (GE) anunciou e patenteou um método HPHT de produção e, em 1956 iniciou a produção e comercialização de diamante sintético, que se estende até os dias atuais.

O método HPHT é o que melhor imita a produção natural de diamante embora, seja mais caro, devido às exigências de alta temperatura e alta pressão. Os cristais de diamante, obtidos nesse processo, são produzidos a partir de soluções ricas em carbono e metal (o metal funciona como catalisador de transição) submetidas a pressões que variam de 50 a 100 kbar e temperaturas de 1800 a 2300 K. O diamante produzido por este método não tem valor com pedra preciosa e é utilizado, principalmente, em aplicações industriais [1]. O método CVD, por sua vez, necessita de pressões sub-atmosféricas e temperaturas menores, em torno de 1270 K, tornando-se um método mais versátil e econômico. Este método possibilita o crescimento de filmes de diamante sobre diferentes substratos com áreas e formatos variados em reatores de síntese simples [2].

2.2. **Diamante CVD**

O nosso interesse está no método CVD, em especial na técnica assistida por filamento quente, conhecida como HFCVD, em que a ativação dos gases ocorre por meio do calor liberado pelos filamentos. Esta técnica possibilita a produção de filmes de diamante microcristalino a partir da ativação de uma mistura gasosa contendo pequenas quantidades de hidrocarboneto, normalmente CH_4, diluídas em H_2. Para produção de filmes nanocristalinos o hidrocarboneto é altamente diluído em Ar. Também podem ser adicionados outros halogenetos e/ou nitrogênio à mistura gasosa, com o propósito de melhorar a qualidade e/ou a taxa de crescimento do filme produzido [2,3].

Filmes do diamante microcristalinos são produzidos, normalmente, utilizando baixas concentrações de CH_4 (normalmente, entre 0,5 e 3% [15]) diluídas em H_2. O H_2 é convertido em hidrogênio atômico durante a passagem pela região de ativação. O hidrogênio atômico desempenha papel fundamental no crescimento do filme, sendo o responsável pela formação das ligações sp^3 e pelo ataque às fases grafíticas. A morfologia dos filmes é fortemente afetada pela concentração de CH_4, uma vez que a utilização de concentrações elevadas de CH_4 implica na redução de hidrogênio atômico disponível para o crescimento. Em baixas concentrações de CH_4, os filmes de diamante apresentam-se uniformes com grãos bem facetados. Com o aumento da concentração de CH_4, os grãos começam a se aglomerar e tornam-se menos facetados, em altas concentrações, o filme adquire o aspecto “ballaslike”, típico de diamante nanocristalino. Nos trabalhos de Taher et al [16], Ali e Ürgen [17] e Barbosa et al [18] é possível encontrar mais discussões sobre as mudanças de morfologia e características de filmes de diamante produzidos com diferentes concentrações de CH_4.

No trabalho de Taher et al [16] foram analisadas ferramentas de carbeto de tungstênio revestidas com diamante crescido com diferentes concentrações de CH_4 (0-9%). Os efeitos da variação da concentração de metano na morfologia superficial foram estudados na estrutura cristalina, na qualidade química, na rugosidade superficial e na tensão residual. Ali e Ürgen [17] investigaram as propriedades de filmes de diamante depositados em substratos de silício com concentrações de CH_4 variando de 0,5 a 3,5 %.

Neste estudo, é analisada a morfologia superficial, a taxa de crescimento e qualidade dos filmes com a variação da concentração de CH_4 nos filmes. Barbosa et al [18], por sua vez, analisou o efeito da temperatura do substrato sobre a taxa de crescimento e as propriedades de filmes finos de diamante crescidos com diferentes tamanhos de grão. Um dos lotes analisados neste trabalho é constituído de amostras crescidas com a concentração de CH_4 variando entre 1 e 18%. É estudada a morfologia, o tamanho do cristalito, a quantidade de sp^2, a espessura, a taxa de renucleação dos filmes dentre outros parâmetros.

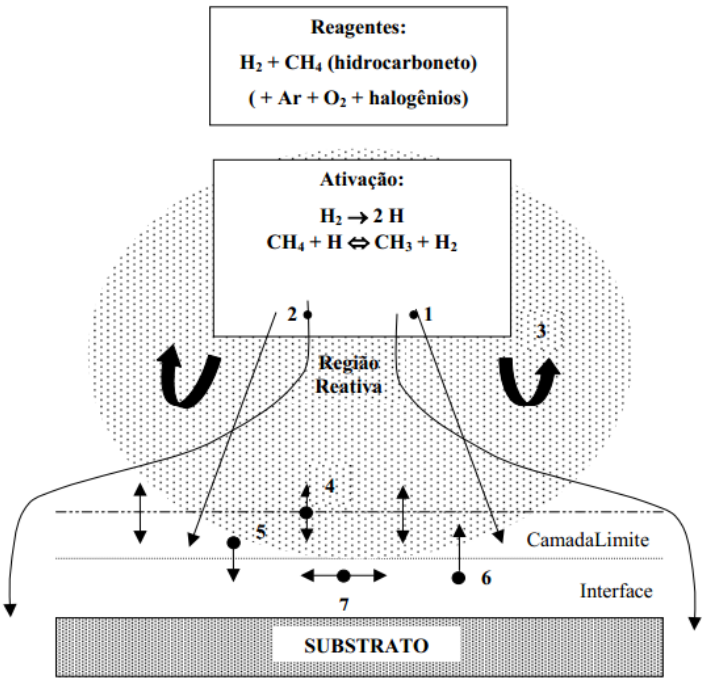
Filmes de diamante com tamanho de grão entre 10-500 nm são, arbitrariamente, denominados nanocristalinos. Os filmes nanocristalinos são produzidos, normalmente, utilizando-se pequenas frações de CH_4 diluídas em H_2 e Ar. O Ar é o gás predominante na mistura gasosa e, tem papel de destaque no crescimento dos filmes. O acúmulo de Ar nas proximidades do filamento reduz a dissociação do H_2, tendo como consequência a redução na quantidade de hidrogênio atômico disponível para o crescimento reduzindo o tamanho de grão no filme. Filmes nanocristalinos também podem ser obtidos utilizando-se altas concentrações de CH_4 diluídas em H_2. Os filmes nanocristalinos podem apresentar dois tipos de morfologia: facetada e *cauliflower*. Os filmes nanocristalinos facetados apresentam estrutura colunar, porém possuem cristalitos de tamanho nanométrico. Os filmes nanocristalinos do tipo *cauliflower* ou "*ballaslike*" não apresentam estrutura colunar e, são assim denominados por serem compostos de um emaranhado de formas arredondadas. Uma revisão bibliográfica completa pode ser obtida em Willians [19], nesse trabalho são discutidos os mecanismos de nucleação e crescimento, a morfologia e as propriedades de filmes nanocristalinos.

A figura 2.2 ilustra o processo para crescimento de filmes de diamante CVD.

Os gases reagentes entram no reator e atingem a região de ativação. Nesta região ocorre a dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico e a dissociação dos hidrocarbonetos. O crescimento de diamante nestas condições (baixa pressão) é metaestável, portanto, é necessária, uma condição que deixe o sistema fora do equilíbrio

termodinâmico. Os altos gradientes de temperatura existentes na região de ativação satisfazem essa condição [20].

Figura 2.2 - Etapas do processo de crescimento de diamante CVD.



Fonte: [20].

A mistura gasosa pode ser ativada por energia térmica, plasma, descargas elétricas, radiação UV ou laser, combustão e etc.. Embora haja muitos métodos de ativação disponíveis e a temperatura da mistura gasosa possa sofrer variações de acordo com a técnica empregada, essa temperatura é normalmente superior a 2000 K [3].

A mistura gasosa torna-se altamente reativa e contém uma grande quantidade de radicais, permanecendo em constante fluxo no reator. Essa mistura chega ao substrato através da combinação de variados mecanismos: difusão, fluxo laminar, convecção, difusão através da camada limite, adsorção, desorção e difusão na superfície [21, 22], como pode ser observado na Figura 2.2. A linha pontilhada na figura indica uma possível camada limite para interação da mistura gasosa com o substrato.

O processo de crescimento inicia-se com a nucleação dos grãos seguido do crescimento e coalescência dos grãos e formação do filme. A nucleação é um passo crítico para o

crescimento de diamante. A investigação dessa etapa permite o crescimento controlado de filmes de diamantes adequados para futuras aplicações e ainda fornece informações sobre o mecanismo de crescimento de diamante [23].

Inicialmente, o crescimento de diamante CVD utilizava monocristais de diamante como substratos, no entanto, diamante natural é escasso e caro, enquanto que os cristais de diamante sintetizados em alta pressão têm tamanhos pequenos (<0,5 mm), portanto, a única maneira de crescer filmes de diamante de forma viável era heteroepitaxialmente [23]. Em 1982, Matsumoto et al [24] conseguiu crescer diamante sobre substrato não diamante pela primeira vez, mas, houve baixa densidade de nucleação e o filme era descontínuo. Para solucionar esses problemas, buscaram-se alternativas para melhorar a densidade de nucleação e, portanto, o crescimento de filmes de diamante sobre substratos não diamante.

Os dois principais métodos utilizados para aumentar a densidade de nucleação são o riscamento com pó de diamante e a semeadura [25, 26]. O riscamento com pó de diamante consiste em arranhar a superfície do substrato com pó de diamante, geralmente através de atrito mecânico entre as superfícies. Outros materiais como c-BN, TaC, SiC, e até mesmo ferro foram utilizados para o riscamento mas, não resultaram em densidades de nucleação tão altas quanto a promovida pelo riscamento com pó de diamante [23]. Durante o processo de riscamento, inevitavelmente, o pó residual e/ou fragmentos ficam presos nos sulcos, resultantes do riscamento, atuando como sementes para o crescimento de diamante [23]. Esta teoria foi comprovada por Iijima et al [27] em 1991. Outra teoria é que o riscamento causa mudanças na morfologia do substrato tais como degraus, deslocamentos, bordas/arestas e outros defeitos superficiais; a grande quantidade de defeitos pode proporcionar sítios de nucleação de alta energia que podem capturar rapidamente átomos de carbono para formar os núcleos de diamante críticos [23]. Acredita-se também que os defeitos reduzem a energia livre de diamante estabilizando a nucleação de diamante [25].

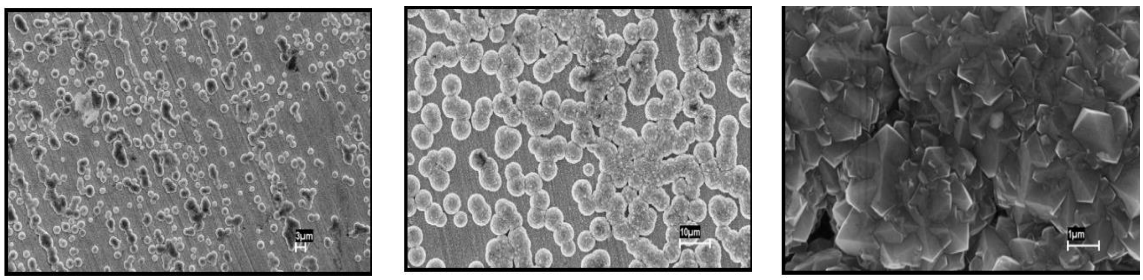
A semeadura (*seeding*, em inglês), normalmente, é realizada com a imersão do substrato em solução volátil com suspensão de pó de diamante durante banho ultrassônico [26].

Durante o processo de nucleação, o pó de diamante fragmenta-se em partículas menores e penetra na superfície do substrato. O pó de diamante utilizado, normalmente, é constituído de partículas micro ou nanométricas.

Ambos os métodos, de riscamento e semeadura, permitem atingir uma densidade de nucleação de 10^8 /cm², três ordens de grandeza maior que o alcançado em substratos sem pré-tratamento [25]. O diamante depositado no substrato durante o pré-tratamento atua como núcleos estáveis de crescimento favorecendo a deposição de diamante pelo método CVD. Esses núcleos são importantes para o crescimento, pois os radicais que difundem para a superfície do substrato reagirão com eles [26].

A nucleação começa após o período de incubação, estágio em que condições favoráveis para a deposição são alcançadas no reator e, que pode durar alguns minutos ou mesmo horas. A nucleação inicia-se com a formação de pequenos cristais, geralmente esféricos. A densidade de núcleos aumenta com o tempo e, de acordo com o material do substrato e o pré-tratamento utilizados. Cada pequeno cristal cresce e desenvolve faces devido à alta incidência e reatividade de radicais com os núcleos. Um filme contínuo é formado pelo encontro dos cristais que crescem sobre o substrato. [28]. A Figura 2.3 mostra os estágios iniciais do crescimento de um filme de diamante microcristalino.

Figura 2.3 - Processos de (a) nucleação, (b) crescimento e (c) coalescência dos grãos de filme microcristalino de diamante CVD.



(a) (b) (c)

Fonte: [29].

O processo de nucleação inicia-se a partir de uma fina camada de carbeto na superfície do substrato. Essa camada é necessária para minimizar a tensão compressiva na interface devido à contração do filme após o resfriamento do sistema [2,12]. A camada

de carbeto atua aliviando também as tensões causadas pela diferença no parâmetro de rede entre o substrato e o filme de diamante [30].

Os grãos apresentam um crescimento preferencial na direção perpendicular ao substrato do que em qualquer outra direção, resultando em um filme com estrutura colunar. No entanto, a estrutura colunar não é regular devido à competição desordenada entre grãos orientados aleatoriamente no início da nucleação. [31]

2.3. **Modelos de crescimento de diamante CVD em escala atômica**

Diversos modelos de crescimento, em escala atômica, foram propostos ao longo das últimas décadas para explicar o crescimento de diamante CVD. Em 1986, Tsuda et al [32] apresentou um modelo detalhado de crescimento em que o radical metila era considerado o principal precursor no crescimento de diamante mas, este modelo no entanto, não podia ser aplicado aos reatores de filamento quente.

Frenklach e Spear [33] apresentaram dois anos mais tarde, em 1988, um novo modelo de crescimento que considerava o acetileno (C_2H_2) como o principal precursor de crescimento. Em 1990, Harris [34] propõe um modelo de crescimento baseado em uma superfície (100) onde novamente, o radical metila passa a ser o principal precursor.

Goodwin [35] foi responsável por apresentar, em 1993, o quarto modelo de crescimento, obtido a partir de técnicas computacionais; segundo Goodwin o ambiente de crescimento do diamante é caracterizado por um ambiente rico em radical metila e uma supersaturação de hidrogênio atômico. No entanto, com a descoberta do diamante nanocristalino, em que diamante é produzido com altas concentrações de gás argônio, começaram a surgir discussões acerca do assunto, pois se acreditava que o principal precursor do carbono nesses filmes era o dímero C_2; posteriormente foi esclarecido via trabalhos experimentais que o dímero C_2 não era essencial para o crescimento [36, 37].

Considerando a ideia de outros radicais participarem ativamente do crescimento de diamante May et al apresentaram, em 2007, um novo modelo de crescimento. Neste

modelo, a relação entre a concentração de espécies reativas e hidrogênio atômico na superfície é quem determina a contribuição de cada espécie. Este modelo considera a participação no gás argônio no ambiente de crescimento, e baseia-se na competição entre o hidrogênio atômico e as espécies de radicais na superfície de crescimento. [38]

O modelo proposto por May et al [38] foi testado por meio de recursos computacionais e, comparado com filmes de diamante crescidos experimentalmente. Para filmes microcristalinos, os resultados apontaram que a contribuição dos demais radicais pode ser desprezada devido à maior concentração de radical metila próxima ao substrato. Para os filmes nanocristalinos, em que o ambiente é rico em argônio verificou-se um aumento na concentração de outras espécies, tipo CH_x (com $x<4$) na superfície de crescimento. Contudo, os radicais metila e acetileno ainda apresentam-se em quantidade superior em relação às demais espécies. Segundo May et al o processo fundamental na química do crescimento, é a reação de abstração dos átomos de hidrogênio na superfície de crescimento pelo hidrogênio atômico da fase gasosa. [38]

Atualmente, o modelo descrito por May et al [38] é o mais aceito, devido a boa concordância entre o modelo proposto e os resultados obtidos experimentalmente. Embora outros modelos ainda sejam usados para ilustrar o crescimento de diamante. No entanto, é necessário enfatizar que esses modelos são apenas uma aproximação. De fato, não é possível descrever com precisão as reações que ocorrem durante a deposição de diamante, visto a quantidade e complexidade das reações e fatores envolvidos.

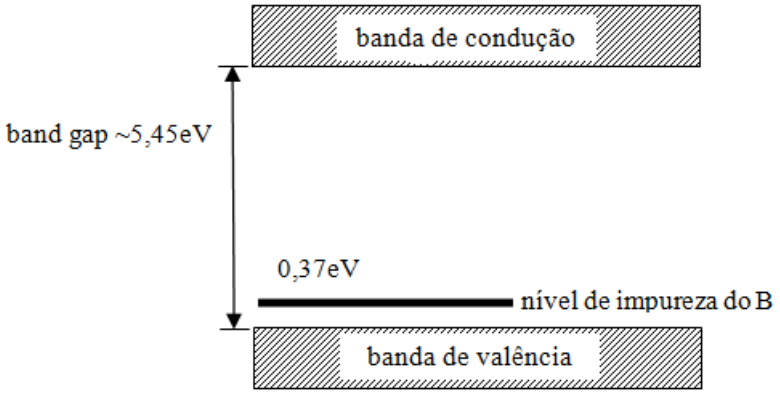
2.4. **Dopagem**

Devido às características únicas que possui e, com a possibilidade de desenvolvê-lo sinteticamente de forma econômica e versátil, o diamante se tornou muito utilizado nas mais variadas áreas. Atualmente, há especial interesse em aplicá-lo na eletrônica como dispositivo semicondutor e na eletroquímica como sensor de detecção e remoção de poluentes em meios contaminados [3].

Esta última aplicação é viável graças à dopagem de filmes de diamante. Os filmes de diamante puro são um excelente isolante, mas, podem ser dopados adquirindo propriedades de semicondutor com um gap largo. Essa possibilidade foi vislumbrada a partir da descoberta do diamante natural IIb, considerado um semicondutor do tipo p, que possui pequena quantidade de boro em sua composição [2].

Filmes de diamante também podem ser dopados com outros elementos, entre eles: fósforo, boro e enxofre [39]. O boro costuma ser o elemento mais utilizado para dopagem do diamante, pois pode ser incorporado com alta reprodutibilidade e em concentrações altas o suficiente para que sejam usados em aplicações eletrônicas [4]. Quando se incorpora à rede do diamante, atua como um aceitador, tornando-o um semicondutor do tipo p. O nível aceitador introduzido pelo boro está localizado 0,37eV acima do topo da banda de valência [5]. A Figura 2.4 mostra esquematicamente o nível de impureza introduzido pelo boro no diamante.

Figura 2.4 – Diagrama de energia para diamante dopado com o boro.



Fonte: Adaptado de [5].

Filmes de diamante produzidos pela técnica CVD podem ser dopados por difusão térmica, implantação iônica ou durante o processo de deposição do filme, sendo este último método capaz de realizar dopagens mais homogêneas. Diversas fontes de boro podem ser usadas para a dopagem durante o crescimento dos filmes (dopagem *in situ*), mas normalmente as mais utilizadas são trimeltiborato $(CH_3O)_3B$, diborano (B_2O_6) e trióxido de boro (B_2O_3) [20]. Embora seja a única forma gasosa de boro e seja muito

utilizado para dopagem de diamante CVD, B_2O_6 é altamente tóxico. Por outro lado, B_2O_3 (sólido) e o $(CH_3O)_3B$ (líquido) são de manuseio mais simples [25]. **N**ormalmente, para serem utilizadas essas fontes de boro não gasosas precisam ser aquecidas ou dissolvidas em líquidos de alta pressão, onde sistemas borbulhadores são usados para controlar a concentração de boro introduzida na mistura gasosa por essas substâncias [12].

As primeiras tentativas de utilizar boro como dopante foram feitas ainda na década de 50 utilizando-se diamante natural IIb e substratos sintéticos. Apesar das dificuldades encontradas para reproduzir a dopagem, os resultados apontaram a capacidade do boro de fornecer condutividade tipo-p em diamante devido à proximidade dos raios atômicos do boro e do carbono, de forma que este material poderia ser incorporado substitucionalmente a rede do diamante. [40, 41]

A primeira dopagem de diamante com boro bem sucedida foi realizada utilizando-se o método HPHT. Em 1963, Bundy realizou experimentos, nas instalações da *General Electric*, para transformar grafite diretamente em diamante em pressões menores que as empregadas até então, através de uma câmara com design modificado do tipo “Belt”. Em uma das experiências Bundy inseriu na câmara uma barra de grafite contendo de 0,2 a 0,3% de boro. A reação ocorreu sob as mesmas condições que aquelas realizadas com barras de grafite sem inclusão de boro, porém, nesse caso, o diamante obtido era eletricamente condutor. Mesmo em temperatura ambiente o diamante dopado com boro apresentava uma resistência de apenas 2,5 Ω. [42]

O primeiro crescimento de diamante CVD dopado com boro foi realizado dez anos mais tarde, em 1973, por Poferl et al [43]. Este filme foi crescido utilizando-se uma mistura de diborano (B_2H_6) e metano (CH_4) em substratos de diamante natural. Apesar do feito inédito, foram obtidas baixas taxas de crescimento ($\cong 4 \times 10^{-5}$ µm/h) e a qualidade cristalina do diamante obtido não foi bem estabelecida. [2, 43]

Novos avanços foram obtidos alguns mais tarde. Em 1986, Fujimori et al [44] conseguiu crescer filmes de diamante policristalino dopados com boro sobre substratos de silício em reatores de plasma de microondas utilizando a técnica CVD. Neste caso,

fontes de B_2H_6 e CH_4 foram diluídas em gás hidrogênio (H_2) [44]. As taxas de crescimento alcançaram 2,5 x 10^{-4} µm/h, aproximadamente seis vezes mais que no crescimento realizado por Poferl et al [43]. Outro avanço realizado por Fujimori et al [44] foi a determinação da resistividade como função da concentração do boro usado como dopante. Devido à baixa resistividade (da ordem de $10^{-2}\Omega$ cm) encontrada para os filmes de diamante, foi sugerido que a dopagem é muito mais efetiva quando boro é introduzido na fase gasosa do que em processos de implantação iônica ou utilizando-se a técnica HPHT.

Ao longo dos anos surgiram muitos estudos investigando os efeitos da dopagem com boro na morfologia e nas propriedades físicas dos filmes de diamante CVD. Em 1981, os estudos feitos por Spytsin et al [45] em filmes de diamante homoepitaxial dopado com boro mostraram que houve uma maior incorporação de boro nas faces {111} do diamante. Em 1996, Samlenski et al [6] cresceu filmes de diamante homoepitaxial dopados com boro em reator de plasma de microondas por meio da técnica CVD utilizando $(CH_3O)_3B$. Os resultados obtidos apontaram que a incorporação de boro em filmes com orientação {111} é uma ordem de grandeza maior do que em filmes com orientação {100} e que o boro ocupa preferencialmente sítios substitucionais na rede do diamante [6]. Locher et al [46] realizou estudos em diamante policristalino com diferentes texturas. De acordo com as análises de espectroscopia de massa de íons secundários, a incorporação de boro em filmes com textura (100) foi de duas ordens de grandeza menor do que em filmes com textura (110) / (111). Além disso, verificou-se que o aumento da concentração de boro deteriora a textura (110) dos filmes enquanto filmes com textura (100)/(111) não são afetados, mesmo em concentrações de boro muito elevadas [46]. De fato, outros estudos revelaram que o aumento da concentração de boro favorece o crescimento de planos {111} [47,48].

A concentração de boro em relação ao carbono na fase gasosa (B/C) também afeta a estrutura e estabilidade de crescimento dos cristais de diamante. Baixas concentrações de boro (<500 ppm B/C) melhoram as taxas de crescimento do filme e aumenta o tamanho dos grãos. Concentrações altas (> 4000 ppm B/C) resultam na perda da cristalinidade e, em concentrações muito elevadas (8000-10000 ppm B/C) há uma

redução na concentração de hidrogênio atômico na fase gasosa, resultando em menor ataque ao grafite e, consequente, perda de estabilidade da fase diamante. [49]

No entanto, as propriedades de um filme de diamante não variam apenas com o nível de dopagem. Suas características também são afetadas pela quantidade de defeitos presentes em sua estrutura cristalina e pela quantidade da fase não diamante presente nos contornos de grão [20].

Em um recente trabalho, *Migliorini* [50] investigou a morfologia e propriedades eletroquímicas de eletrodos de diamante microcristalino dopados com boro com diferentes concentrações de CH_4 em diferentes níveis de dopagem crescidos em reatores de filamento quente o método CVD. O estudo realizado mostra que com o aumento da concentração de CH_4 os grãos começam a formar aglomerados, reduzindo a formação de cristais bem facetados de forma que os eletrodos apresentam características tendendo as de filmes nanocristalinos. Essa característica foi observada em todos os níveis de dopagem, se tornando mais evidente em filmes com maior dopagem devido a maior incorporação de boro. O aumento da concentração de CH_4 também resultou em aumento das ligações do tipo sp^2 nos filmes, em todos os níveis de dopagem. De acordo com Migliorini [50] para concentração limite de até 3% de CH_4 o crescimento de diamante é favorecido enquanto para valores superiores a esse limite o crescimento de fases não diamante é privilegiado, independentemente dos níveis de dopagem.

A probabilidade de incorporação de boro na rede do diamante pode ser maior que 10^{-1} [6, 51]. Dessa forma, conforme a concentração de boro aumenta as propriedades do filme também são modificadas variando desde as de um isolante às de semicondutor, semicondutor degenerado e semimetal. Assim, a resistência específica do material varia desde $10^4 \Omega\,\mathrm{cm}$ para concentrações da ordem de $10^{18}/\mathrm{cm}^3$ até $10^{-2} \Omega\,\mathrm{cm}$ para concentrações de $10^{21}\mathrm{B} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$ [52].

Em baixas temperaturas ou em concentrações de boro em torno de 10^{17} cm^{-3}, a condução ocorre por meio de lacunas na banda de valência com contribuição de boro substitucional ionizado. Em níveis maiores de dopagem a condução ocorre pelo vizinho mais próximo com o elétron saltando entre as lacunas de sítios de boro ionizados. Esse

mecanismo de condução é conhecido como "*hopping transport*". A condução via *hopping* é um processo termicamente ativado onde os portadores 'saltam'' de sítios ocupados para aqueles que estão vazios por causa da sobreposição finita das funções de onda que caracterizam os portadores em sítios adjacentes [53]. Concentrações de boro muito altas (acima de $3 \times 10^{20} \mathrm{B} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$) resultam em um sistema de condução semelhante ao dos metais. [4]

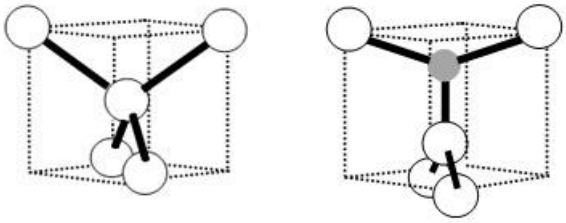
A incorporação do boro na rede do diamante é um processo complexo e que envolve muitas variáveis. Na próxima seção esses aspectos serão discutidos de forma mais detalhada.

2.5. **Incorporação do boro na rede do diamante**

O boro pode ser incorporado ao filme de diamante de duas maneiras: intersticial, o átomo de boro fica preso na estrutura e, substitucional onde o átomo de boro se combina com átomos de carbono fazendo parte da própria estrutura cristalina do diamante [54]. A elevada incorporação de boro em filmes de diamante CVD pode resultar em porções dessa impureza reunida em aglomerados, se estas forem energeticamente favoráveis. A banda de espectros Raman em torno de 500 cm^{-1}, provavelmente, surge devido a um par de átomos de boro vizinho e pode ser uma evidência experimental da presença destes aglomerados [55].

A incorporação intersticial não ocorre de forma mais relevante visto que requer mais energia. Simulações computacionais revelam que, para defeitos intersticiais, as ligações entre B-C são alongadas enquanto ligações C-C são comprimidas, como pode ser visto na Figura 2.5. [13]

Figura 2.5 - Efeitos causados na estrutura do diamante devido à incorporação de boro intersticial.

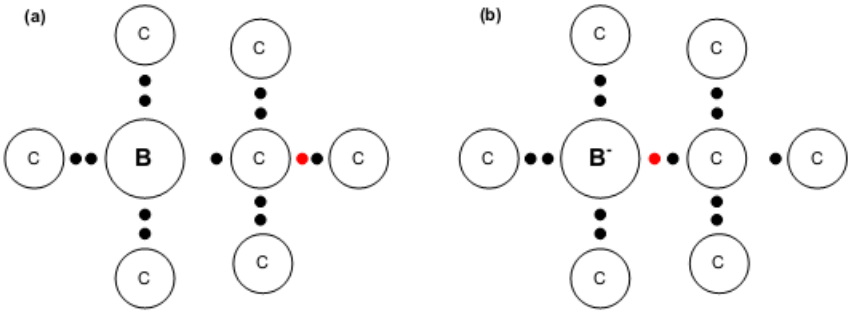


Os átomos de carbono e boro estão representados pela cor branca e cinza, respectivamente.

Fonte: Produção do autor.

Quando incorporado substitucionalmente à rede cristalina do diamante o boro faz ligações com átomos de carbono. Cada elétron de valência se liga a um átomo de carbono e, como o boro é um elemento trivalente (com três elétrons em sua última camada), não há elétrons para todas as ligações e uma lacuna é gerada. Para ocupar a lacuna, um elétron de um carbono vizinho é deslocado e, dessa forma, tem-se um íon de boro ligado à estrutura cristalina. A Figura 2.6 ilustra esse processo de incorporação substitucional. Essa lacuna se comporta como um portador de carga positiva causando o deslocamento de um elétron de um átomo da vizinhança. O elétron deslocado não é um elétron livre, teoricamente, este elétron é como uma carga positiva de mesmo valor que a do elétron se deslocando em sentido contrário ao movimento do elétron, de forma que as lacunas livres são os únicos portadores de carga no material. O material dopado é classificado como tipo p e, a impureza (boro) é denominada aceitadora. [56, 57].

Figura 2.6 - Incorporação de boro substitucional a rede cristalina do diamante.



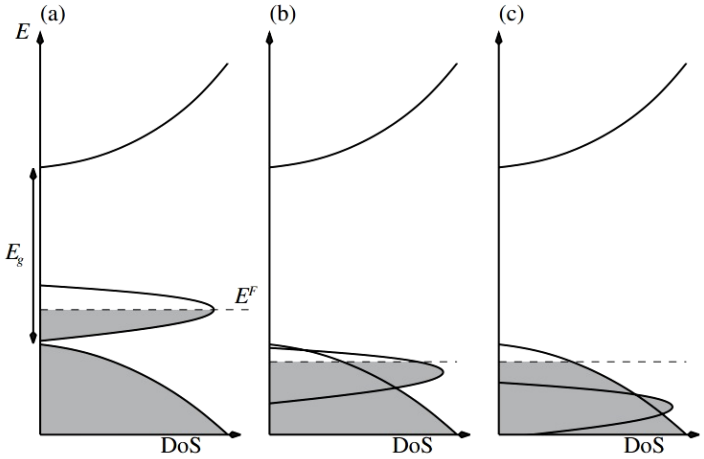
A ligação incompleta entre boro e carbono (a) produz uma lacuna e um elétron de um carbono (b) é deslocado para completar a ligação.

Fonte: [57].

Átomos de boro substitucional, teoricamente, situam-se próximo a ou em um sítio hospedeiro causando uma pequena dilatação na rede do material [55].

A energia de ativação para a condução diminui à medida que a concentração de boro substitucional aumenta e, quando essa concentração atinge $\sim 5 \times 10^{20}\ \mathrm{B} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$, o material sofre uma transição de semicondutor para metal. Segundo Goss et al [55] essa transição pode ocorrer de duas maneiras distintas. A primeira delas é a possibilidade de uma banda de impurezas ser formada no *band-gap* do diamante, de modo que os estados de energia de Fermi tenham uma densidade diferente de zero. A outra maneira é considerar que os estados relacionados com as lacunas do boro se encontram abaixo do topo da banda de valência, e o caminho de condução está dentro de uma banda hospedeira vazia. Um cenário intermediário entre esses limites é uma banda de impurezas relacionada ao boro, resultante da combinação do topo da banda de valência e estados decorrentes dos aceitadores do boro. [55]

Figura 2.7 - Representação esquemática de três estados de densidade possíveis para o diamante fortemente dopado.



Em (a) é mostrada a banda de impureza relacionada ao boro dentro do *band–gap*, em (b) a banda de impureza localizada no topo da banda de valência e em (c) a banda de impureza localizada na região mais profunda da banda de valência com o topo da banda vazio.

Fonte: [55].

O cenário apresentado na Figura 2.7-b é também defendido por outros autores. De acordo com Ashchelouv et al [4] o aumento da concentração de boro causa a

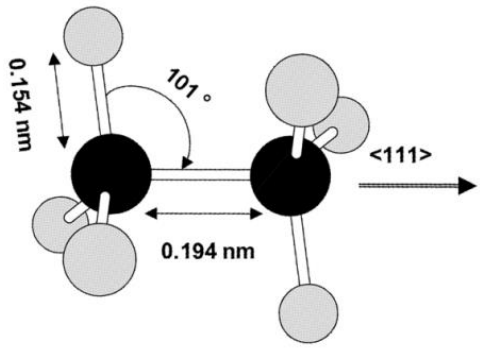
sobreposição das funções de onda de estados excitados de boro, formando uma banda de impureza. Dessa maneira, o aumento de átomos de boro substitucional determina que os estados de defeitos passem para o topo da banda de valência, conferindo ao material condutividade semelhante à de metal.

Ashchelouv et al [4] estudando modelos de supercélulas teóricas conseguiu descrever a formação da banda de impureza relacionada ao boro. Com base nesses estudos concluiu-se que em baixas concentrações de boro, a incorporação de boro substitucional prevalece e a condução "*hopping*" adquire grande importância.

Outros estudos foram realizados utilizando-se métodos computacionais para investigar a incorporação de boro na rede do diamante. Esses estudos sugerem que há uma preferência, favorecida energeticamente, para formação de pares de boro substitucional vizinhos (dímeros). A energia de ligação calculada varia de acordo com as condições de contorno utilizadas, porém, independe do modelo de supercélula/aglomerado adotado. Os dímeros resultam em níveis aceitadores mais profundos que os de boro substitucional [55, 58, 59]. De acordo com Macleod et al [59] o nível aceitador (mais profundo) encontra-se de 1-2 eV acima da banda de valência e, é produzido em função do esgotamento da densidade de elétrons na região.

Segundo Bernard et al [60] a rede do diamante é distorcida nas proximidades do dímero, uma vez que os dois átomos de boro estão localizados em sítios tetraédricos distorcidos. A Figura 2.8 mostra a configuração de dímero ao longo da direção <111> no diamante. Ao longo da direção <111>, a distância entre dois átomos de boro vizinhos é de 0,194 nm e a distância entre os átomos de carbono e de boro é de 0,154 nm. Cada ligação B-C faz 101º com a direção <111> da ligação B-C.

Figura 2.8 - Configuração de dímero ao longo da direção <111> no diamante.

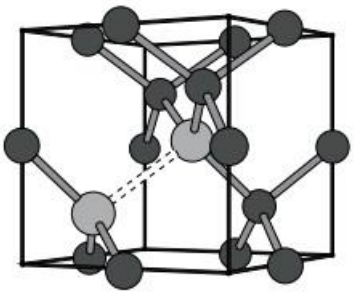


Os átomos de boro e carbono estão representados em preto e cinza, respectivamente.

Fonte: [60].

De acordo com Goss et al [55] a ocupação de sítios vizinhos por impurezas substitucionais é favorecida pela *bond-couting*: a "ligação" entre os dois centros de boro substitucional está livre de cargas, resultando num relaxamento e na formação de um estado de defeito no *band-gap*. Átomos de boro estão muito próximos do plano formado pelos três átomos de carbono à sua volta. Este valor foi calculado como sendo aproximadamente 0,56 Å em simulações baseadas em aglomerados e com um valor mais baixo de ~0,4 Å em um estudo independente empregando condições de contorno periódicas [61]. A Figura 2.9 mostra a incorporação de um dímero na rede cúbica do diamante.

Figura 2.9 - Incorporação de par de boro substitucional em rede cúbica do diamante.



Os átomos de boro estão em cinza e os átomos de carbono e preto.

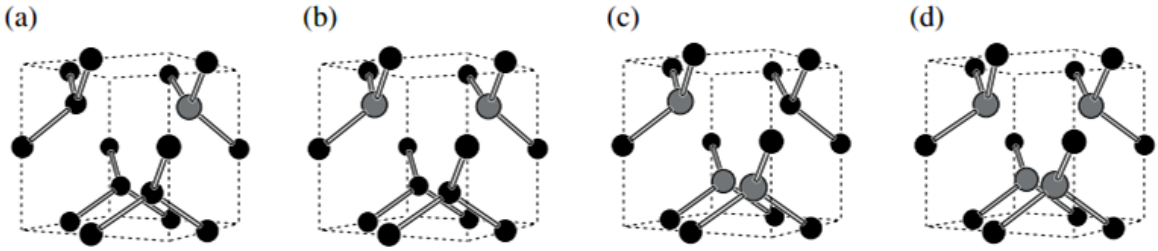
Fonte: adaptado de [55].

O fato dos dímeros apresentarem níveis aceitadores mais profundos que átomos de boro substitucional, pode ser um indicativo de que materiais contendo apenas pares de boro substitucional (dímeros) não seriam tão condutores quanto materiais contendo apenas boro substitucional. Porém, Cai et al [62] sugere que os dímeros podem levar a condução via banda de impureza. Os dímeros mantêm os elétrons em orbitais de raio muito grande porque os defeitos não fornecem atração coulombiana ou emparelhamento eletrônico, de forma que a sobreposição de sítios destes orbitais possa formar uma banda de condução no meio do *gap* com boa mobilidade eletrônica. Estimativas indicam que, em altas concentrações de boro ($\sim 10^{19}$), a sobreposição dos orbitais é possível, visto que, o raio de Bohr desses defeitos é próximo da distância média entre centros [62].

Outros tipos de defeito podem ocorrer durante a incorporação do boro na estrutura do diamante. De acordo com Goss et al [55], boro também favorece a incorporação em conjunto com uma lacuna na rede, como mostrado na Figura 2.10. Embora, teoricamente, o defeito formado por uma lacuna na rede cercada de átomos de boro seja um aceitador de menor profundidade que o boro substitucional, ele é muito menos eficiente em termos do número de buracos de condução por átomo de boro incorporado na rede. Por exemplo, um complexo formado por três átomos de boro e um buraco (V-B_3) contribui com um buraco para cada três átomos de boro, ou seja, a contribuição é três vezes menor do que a obtida através de dopagem com boro substitucional. Dessa forma, esses complexos podem contribuir para a redução relatada na eficiência da dopagem em diamante fortemente dopado. [55]

Em diamantes fortemente dopados, prevalecem defeitos mais complexos, especialmente dímeros de boro, ocorrendo maior deformação da rede cristalina. Os dímeros de boro têm alta energia aceitadora que, praticamente, impossibilita ionização da banda de valência para o nível de impureza. Os estados de impureza não se sobrepõem a banda de valência e o aumento da concentração de portadores livres é reduzido.

Figura 2.10 - Complexos boro-lacuna com (a) um, (b) dois, (c) três e (d) quatro átomos de boro, respectivamente.



Os átomos de boro estão representados em cinza e os átomos de carbono em preto.

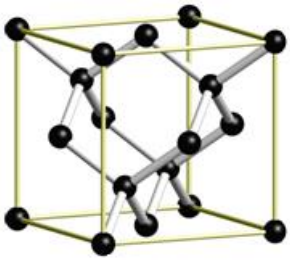
Fonte: [58].

Portanto, de forma geral, os dímeros de boro e os átomos de boro substitucional são as configurações mais prováveis para incorporação, sendo os dímeros a configuração mais estável e de menor energia. Dessa forma, o diamante altamente dopado pode ser descrito pela distribuição aleatória de átomos de boro substitucional com contribuição de dímeros [13].

2.6. **Direções de crescimento X incorporação do boro**

O diamante é constituído, unicamente, de átomos de carbono arranjados em uma estrutura cristalina cúbica. As ligações entre os átomos são covalentes do tipo sp^3, cada átomo de carbono está ligado a outros quatro, formando um tetraedro, como pode ser observado na Figura 2.11.

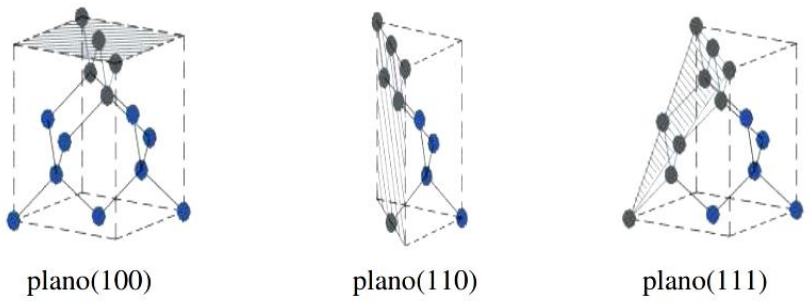
Figura 2.11 - Célula cúbica do diamante.



Fonte: [63].

O diamante apresenta direções de crescimento preferenciais que estão relacionadas aos planos superficiais do diamante e são responsáveis por definir sua orientação cristalográfica. Na Figura 2.12 estão ilustrados os três principais planos de crescimento do diamante.

Figura 2.12 - Principais planos cristalográficos do diamante.



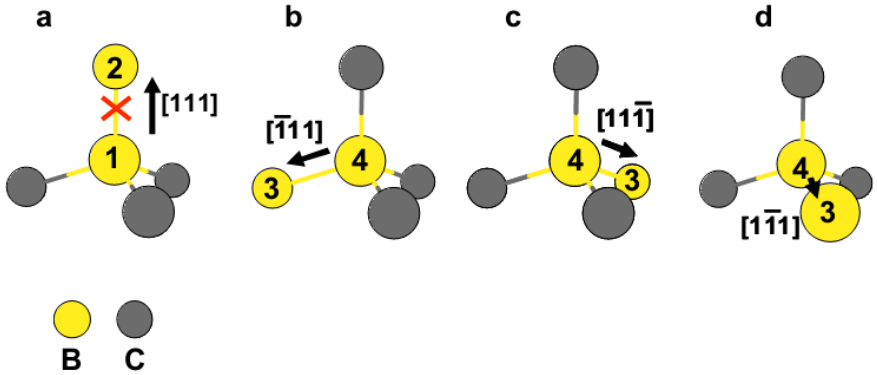
Fonte: [59].

Como vimos na seção anterior, a incorporação de boro substitucional na rede cristalina do diamante está diretamente relacionada à orientação de crescimento dos grãos e a textura dos filmes. Segundo Spitsyn et al [45] há uma maior incorporação de boro em cristais da família de planos (111) que nos planos (100) e (110). Segundo estudos realizados por Samlenski et al [6] e Locher et al [46] a probabilidade de incorporação de boro é uma ordem de grandeza maior em planos da família {111} do que nos planos da família {110}.

De acordo com estudos realizados por Umezawa et al [65] defeitos do tipo dímeros de boro (B-B) também são mais facilmente formados em famílias {111} do que em famílias {110}. O crescimento de diamante (100) e (111) ocorre de maneiras distintas para dopagem com alta concentração de boro. Durante o crescimento (110), espécies de boro-carbono são depositadas para produzir uma superfície de dímeros que servirão como degraus de crescimento. Este modo de crescimento forma dímeros (B-B) com igual probabilidade ao longo da direção [111] e amplia a rede homogeneamente. Esta expansão requer uma energia potencial total elevada. No crescimento de diamante (111), a formação de dímeros (B-B) não é permitida ao longo da direção [111], pois o boro no sítio substitucional 1 não pode formar uma ligação química com o boro no sítio

2, conforme ilustrado pelo modelo proposto por Umezawa et al [65] na Figura 2.13-a. No entanto, quando o boro substitucional está no sítio 3, outro átomo de boro pode ser depositado no sítio 4. Portanto, o dímero (B-B) pode ser formado ao longo da direção [$\bar{1}$11], [11$\bar{1}$] e [1$\bar{1}$1] com a mesma probabilidade, como pode ser observado nas Figuras 2.13-b, c e d.[65]

Figura 2.13 - Modelo para formação de dímeros em diamante (111).



A ligação entre átomos de boros não é permitida na direção [111], mas é permitida ao longo da direção [$\bar{\mathbf{1}}$ **1 1**], [11$\bar{\mathbf{1}}$] e [1$\bar{\mathbf{1}}$1] com igual probabilidade.

Fonte: [65].

Consequentemente, as expansões da rede ao longo das direções [$\bar{1}$11], [11$\bar{1}$] e [1$\bar{1}$1] ocorrem devido à formação anisotrópica de dímeros (B-B). A energia potencial total de diamante (111) com este tipo de tensão anisotrópica pode ser menor do que a de diamante (100) com a tensão homogênea. De fato, o diamante (111) é mais estável, com uma alta densidade de dímeros (B-B). Por conseguinte, uma maior densidade de dímeros (B-B) pode ser formada em comparação com filmes de diamante (100), com a mesma concentração de boro. [65]

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Parâmetros de crescimento dos filmes de diamante

Os filmes de diamante utilizados nesse trabalho foram depositados em substratos de silício monocristalino (100) dopado com boro através do método CVD em reatores de filamento quente. Dois lotes de amostra distintos foram crescidos para esse trabalho. O lote A foi crescido com diferentes concentrações de CH_4 diluídas em H_2, a proporção de CH_4 e H_2 varia para cada conjunto do lote. Essas informações são detalhadas na Tabela 3.1. O lote 2 é constituído de 5 amostras, cada amostra foi produzida a partir de uma mistura gasosa formada por Ar, CH_4 e H_2. A proporção de CH_4 na mistura gasosa foi mantida em 1% durante o crescimento de todas as amostras, apenas as concentrações de Ar e H_2 sofreram variações, sendo a variação de Ar na mistura o parâmetro de estudo, as concentrações de H_2 variaram apenas para manter o fluxo total de 200 sccm (*standard centimeter cubic per second*) constante para todos os crescimentos. A composição gasosa utilizada para o crescimento das amostras do lote 2 é detalhada na Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Composição gasosa utilizada no crescimento das amostras do lote 1.

Lote 1		
Conjunto	CH_4 (%)	H_2 (%)
I	1	99
II	3	97
III	5	95
IV	7	93

Fonte: Produção do autor.

Tabela 3.2 – Composição gasosa utilizada no crescimento das amostras do lote 2.

Lote 2			
Amostra	CH_4 (%)	Ar (%)	H_2 (%)
I	1	0	99
II	1	50	49
III	1	60	39
IV	1	70	29
V	1	80	19

Fonte: Produção do autor.

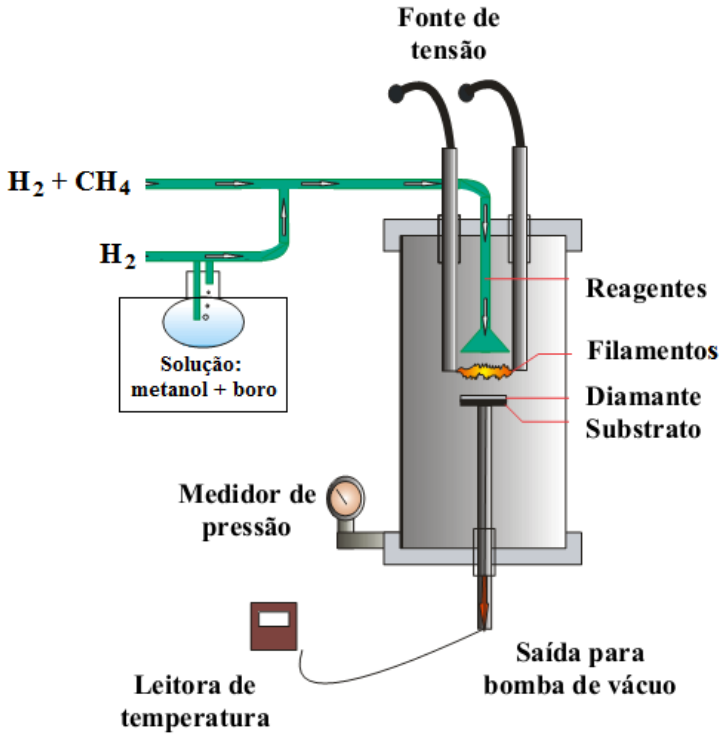
As amostras do lote 1 e do lote 2 foram crescidas em reatores diferentes, as amostras do lote A foram crescidas no reator 1 onde utiliza-se apenas misturas de CH_4/H para crescimento dos filmes enquanto as amostras do lote 2 foram crescidas no reator 2 no qual normalmente se emprega misturas de H_2/Ar/CH_4. Ambos os reatores utilizam 5 filamentos de tungstênio com diâmetro de 0,25 µm para ativação da mistura gasosa. Quando aquecidos esses filamentos podem atingir a temperatura de 2400 K. Os filamentos são de mesmo tamanho e são espaçados igualmente no interior da câmara do reator. A distância entre a superfície do substrato e os filamentos, a pressão no interior da câmara, a temperatura do substrato, o tempo de crescimento e o nível de dopagem foram mantidos constantes para ambos os lotes de amostras. A temperatura do substrato foi controlada por meio de um termopar acoplado no centro do porta-substrato e foi mantida em torno de 800 °C, a pressão em 40 torr e o tempo de deposição foi de 24 horas. A distância entre a superfície do substrato e os filamentos foi mantida em 3 mm em todos os experimentos.

A Figura 3.1 mostra um diagrama esquemático do reator de filamento quente usado nas deposições. Os gases reagentes entram no reator e são ativados ao passarem pelos filamentos aquecidos. Nesta região ocorre a dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico e a dissociação do hidrocarboneto (utilizado como precursor) que origina as espécies reativas envolvidas no crescimento de diamante. Essas espécies serão levadas por meio de difusão térmica até o substrato, no qual o diamante será depositado. O processo de crescimento se inicia com a nucleação com posterior coalescência e crescimento dos grãos resultando em um filme contínuo de diamante policristalino. Informações mais detalhadas sobre o processo de crescimento de diamante podem ser encontradas nas seções 2.2 e 2.3 do capítulo 2.

A dopagem dos filmes foi realizada pela passagem de uma linha adicional de H_2 através de um borbulhador contendo uma solução de trióxido de boro (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH). O fluxo através do borbulhador é controlado por um rotâmero que determina a vazão em sccm para a câmara do reator. Esse fluxo foi mantido constante para todos os crescimentos e a temperatura no interior do borbulhador foi mantida em 30 °C. A quantidade de boro utilizada na dopagem dos filmes é determinada através da

razão B/C entre os átomos de boro do B_2O_3 em relação aos átomos de carbono do metanol em partes por milhão (ppm). Nesse trabalho, a dopagem foi fixada em 30000 ppm para o crescimento das amostras de ambos os lotes.

Figura 3.1 - Representação esquemática de reator de filamento quente utilizado na síntese de diamante CVD.



Fonte: Adaptado de [24].

As imagens obtidas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG) da marca TESCAN modelo MIRA 3, com ampliação máxima de 1000000x.

A caracterização das amostras por Difração de Raios X foi realizada com o difratômetro de Raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD. Este equipamento possui um goniômetro de alta resolução cujos movimentos em ω e 2Θ podem ser controlados de maneira independente com resolução de 0,0001°, o que lhe confere alta precisão. A análise foi feita utilizando-se a configuração de filmes finos com ângulo rasante.

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas utilizando equipamento da marca Horiba LabRam, instalado no LAS/INPE. Este equipamento utiliza um laser de Ar^+ cuja energia de excitação e comprimento de onda são 2,41 eV e 514,5 nm, respectivamente. A profundidade de penetração do laser é da ordem de 5 μm.

O equipamento utilizado nas medidas de XPS foi da Kratos Axis Ultra XPS, mantido em ambiente de ultra-alto vácuo em, aproximadamente, 10^{-9} Torr. Utilizou-se uma fonte de Raios X de Al monocromática, com energia de 1486,5 eV e potência de 150 W, dada pela voltagem de 15 kV. Os fotoelétrons emitidos foram coletados em um analisador hemisférico e resolução espacial de 15 μm. A resolução da energia do equipamento é de 0,58 eV. Inicialmente foi feita uma varredura de cada uma das amostras no modo *survey*, seguida de varreduras localizadas nas regiões C 1s, O 1s e B 1s, correspondentes às localizações dos picos de carbono, oxigênio e boro, respectivamente. Posteriormente cada uma das amostras foi analisada variando o ângulo azimutal, ou seja, girando a amostra em relação ao feixe de Raios X. Os ângulos variaram de 0 a 360° com intervalos de 60°. Na sequência as amostras também foram analisadas no modo AR-XPS, inclinando-se a amostra em relação ao feixe. Esse modo de varredura foi utilizado na tentativa de expor e analisar camadas mais internas da amostra. As varreduras foram feitas em 4 ângulos de inclinação: 0,10, -10 e -20°.

As medidas de Mott Schottky Plot foram feitas em uma solução de 0,5 mol de H_2SO_4 nas frequências de 1, 10 e 100 kHz e nas amplitudes de 10 e 20 mV. O potencial de circuito aberto (OCP, *open circuit potential*) para todas as amostras se manteve em torno de 0,1 V. Dessa forma, as varreduras foram feitas considerando-se um deslocamento do potencial de 0,7 V tanto no sentido positivo como no sentido negativo, resultando em uma varredura entre -0,6 e 0,8 V com um passo de 0,125 V.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico de grande versatilidade capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300000 x) e resolução. Ocorre uma diversidade de interações quando o feixe de elétrons atinge a amostra, essas interações permitem obter informações sobre a composição, topografia, cristalografia, potencial elétrico e campos magnéticos locais, dentre outras [66]. Dessa forma, o MEV é uma importante ferramenta na análise e caracterização microestrutural de materiais sólidos.

O MEV utiliza um estreito feixe de elétrons como sonda e, lentes eletromagnéticas em vez de lentes ópticas. O feixe de elétrons pode ser produzido tanto por emissão termiônica quanto por emissão de campo. Em ambos, o emissor age como um catodo e, os elétrons são focalizados, por um ânodo com potencial negativo, em um ponto denominado cruzamento.

Os canhões de emissão termiônica utilizam filamentos de materiais refratários ou de baixa função trabalho que são aquecidos pela passagem de corrente até que sua energia seja suficiente para superar a função trabalho e emitir elétrons. Os filamentos mais utilizados nesses canhões são filamentos de tungstênio e cristais afilados de hexaboreto de lantânio [67].

Os canhões de emissão de campo (*field emission gun* - FEG) utilizam monocristais de tungstênio afilados a um raio < 100 nm. A aplicação de uma tensão de 1 kV resulta em um campo elétrico de 10^6 V/m, capaz de superar a função trabalho e permitir o tunelamento de elétrons para fora do emissor [67]. Normalmente, os microscópios eletrônicos de varredura que utilizam esse canhão de elétrons são chamados simplesmente de FEG.

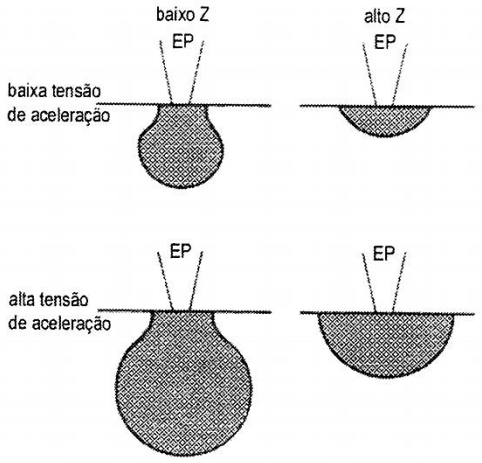
O feixe de elétrons produzido no canhão, é focalizado sobre amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com uma abertura menor que 4 nm [68]. O feixe é defletido

sobre a mostra por meio de um par de bobinas eletromagnéticas. O sinal detectado é enviado para um monitor de tubo de raios catódicos, que está sincronizado com as bobinas de deflexão de modo que cada ponto no monitor corresponde a um ponto da área varrida na superfície da amostra [67].

A razão entre o tamanho da amostra no monitor e o tamanho da área varrida na amostra fornece o aumento da imagem. Assim, uma vez que o tamanho da imagem no monitor não se altera, o aumento da imagem é produzido pelas bobinas de deflexão. Quanto menor o aumento, maior a região varrida e maior a deflexão do feixe de elétrons. A varredura da amostra pode ser feita de diversos modos, sendo a x-y a mais comum. [67]

O feixe de elétrons interage com a amostra produzindo fótons e elétrons que são coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. O volume de interação entre o feixe incidente e amostra depende principalmente da tensão de aceleração usada no canhão de elétrons e do número atômico (Z) da amostra [66-68], conforme mostra a Figura 4.1.

Figura 4.1 - Dependência da forma do volume de interação com o número atômico da amostra e a tensão de aceleração do feixe de elétrons.



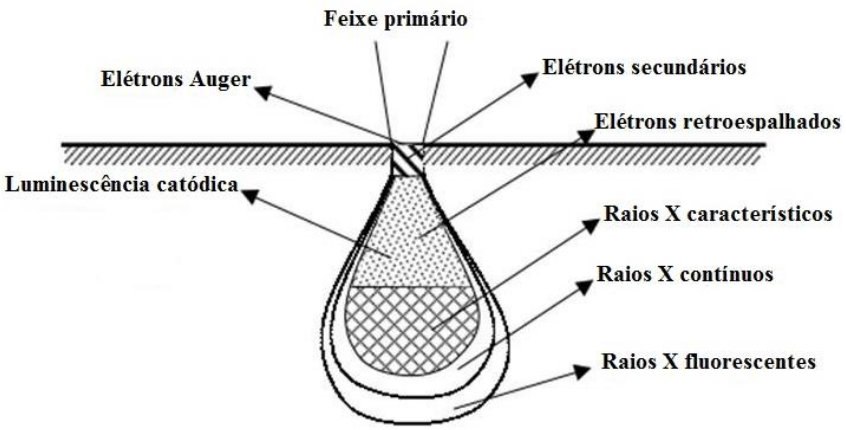
Fonte: [69].

O volume de interação também pode sofrer influências da estrutura interna do material. Se a estrutura do material for cristalina, por exemplo, pode ocorrer um aumento da

profundidade de penetração do feixe, pois os elétrons do feixe podem se difundir em canais preferenciais, o que reduz perda de energia interna.

Os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidas no volume de interação devem retornar a superfície e atingirem o detector adequado para serem detectadas e utilizadas na formação de imagens ou em microanálises químicas. O local onde cada tipo de interação é produzido, ou seja, sua resolução espacial depende da energia dessas partículas ou ondas atingem o detector [67]. A Figura 4.2 apresenta os principais produtos das interações do feixe de elétrons na amostra e sua localização dentro do volume de interação.

Figura 4.2 - Sinais resultantes do feixe de elétrons com a amostra e sua localização dentro do volume de interação da forma do volume de interação.



Fonte: [70].

Embora a interação entre o feixe de elétrons e a amostra possa resultar em muitos sinais, os mais utilizados para obtenção de imagens são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados [66-68, 71]. Os Raios X emitidos também são muito utilizados para realizar microanálises químicas, através da técnica denominada Espectroscopia de Energia Dispersiva.

Os elétrons secundários são elétrons que são ejetados da amostra devido a colisões inelásticas. Arbitrariamente são definidos como elétrons de energia inferior a 50 eV, compreendem todos os elétrons da camada de valência que são ejetados devido a sua

baixa energia. O livre caminho médio dos elétrons secundários varia de 2 a 20nm, portanto, embora os elétrons secundários sejam produzidos em todo o volume de interação apenas os mais próximos à superfície irão atingir o detector. Fornecem imagens topográficas com elevada profundidade de foco e alta resolução, nessas imagens os picos são brilhantes e os vales mais escuros [70].

Os elétrons secundários também podem ser produzidos por meio dos elétrons retroespalhados, quando ocorre a colisão de elétrons retroespalhados com partes do microscópio e partes da câmera ou quando os elétrons retroespalhados estão a uma distância de até 5λ da superfície e escapam da amostra. Nesses casos, os elétrons secundários produzidos são de baixa resolução e contém informações dos elétrons retroespalhados.

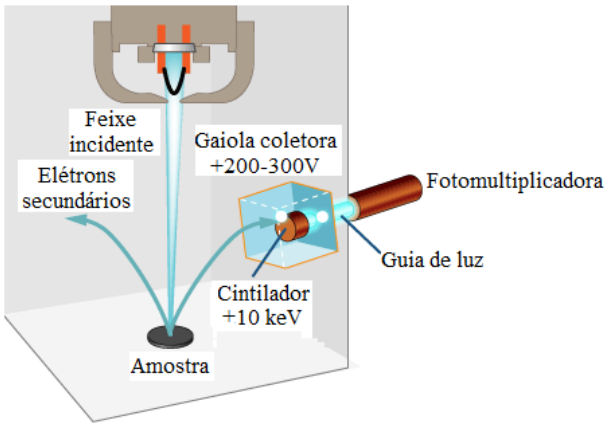
A emissão de elétrons secundários sofre influência da energia e do diâmetro do feixe de elétrons incidente. Quanto menor a energia do feixe incidente menor o volume de interação e, maior a quantidade de elétrons secundários produzidos. O diâmetro do feixe altera a resolução do sinal, por sua vez. Quanto maior o diâmetro do feixe menor a resolução do sinal. Outros fatores também influenciam a resolução e a qualidade da imagem obtida por detecção de elétrons secundários, sendo responsáveis pelos contrastes gerados na imagem: a topografia, a inclinação da superfície, as arestas (bordas) da amostra, contraste de composição, contraste de voltagem e carregamento [67].

O detector de elétrons secundários é constituído basicamente por um cintilador, um tubo de luz e uma fotomultiplicadora. Na parte frontal do cintilador há uma gaiola coletora carregada positivamente, que atrai os elétrons secundários. Os elétrons que atravessam a gaiola são acelerados por uma voltagem de 10 kV em direção ao cintilador. Os elétrons que colidem com o cintilador emitem fótons que, através de um guia de luz atingem a fotomultiplicadora e são convertidos em um sinal elétrico. O sinal elétrico amplificado gera um ponto na tela de tubos de raios catódicos [68].

Os elétrons retroespalhados são definidos como elétrons cuja energia varia entre 50 eV e a energia do elétron incidente. Estão diretamente relacionados ao número atômico e a

energia do feixe incidente. Quanto maior o número atômico do elemento, menor o volume de interação e, portanto, maior a resolução. Os elétrons retroespalhados que tem energia próxima da energia dos elétrons primários, são os que representam a maior parte do sinal recebido, apresentam alta energia e são provenientes das camadas mais superficiais da amostra. Esses elétrons são provenientes de colisões elásticas. Os elétrons retroespalhados provenientes de regiões mais profundas da amostra onde o volume de interação tem diâmetro maior que do diâmetro do feixe incidente são elétrons de baixa energia e, apresentam menor resolução que as imagens geradas por elétrons secundários [68].

Figura 4.3 - Sistema de detecção de elétrons secundários no MEV.



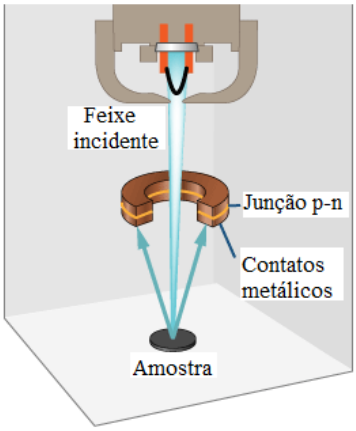
Fonte: Adaptado de [72].

O principal contraste de elétrons retroespalhados é o contraste de composição (contraste em função do relevo), o contraste de topografia (contraste em função do relevo) também pode ser obtido, mas, não apresenta a mesma resolução que a de elétrons secundários [66-68]. A partir do contraste de composição é possível identificar diferentes materiais em uma amostra, desde que estes materiais apresentem uma diferença entre seus números atômicos.

Os elétrons retroespalhados podem ser detectados por dois diferentes tipos de detectores: os de estado sólido e os a base de cintilador (como aquele descrito para a detecção de elétrons secundários). Os detectores de estado sólido são formados basicamente por uma junção P-N localizada entre a amostra e a lente final, ou seja, no

caminho dos elétrons retroespalhados. Quando os elétrons chegam ao detector, pares elétron-buraco são formados, produzindo um fluxo de corrente que é amplificado e tratado para formar uma imagem [66]. As imagens produzidas tem aspecto tridimensional e são de fácil interpretação.

Figura 4.4 - Detector de elétrons retroespalhados do tipo estado sólido (junção P-N).



Fonte: [72].

A microanálise química mais utilizada no MEV é a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), essa análise permite obter informações sobre a composição química da amostra. As informações para essa análise são obtidas pela detecção dos Raios X característicos resultantes da interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Como a energia desses Raios X é característica da diferença de energia entre 2 camadas, e da estrutura atômica do elemento do qual foi emitido, os elementos que compõem a amostra podem ser facilmente identificados através da identificação e quantificação da energia dos Raios X característicos emitidos pela amostra [70].

A técnica de EDS é baseada na interação de um detector semicondutor com os Raios X emitidos pela amostra. Os Raios X detectados são levados a um analisador multicanal que converte a energia deles em uma contagem eletrônica. A quantificação dessa contagem eletrônica é, então, utilizada para formar um espectro da composição química do material. O detector mais comumente utilizado em EDS é o detector de Si (Li), refrigerado com nitrogênio líquido [70].

Além da curva espectral produzida na análise de EDS, conforme a necessidade e/ou interesse, a varredura em linha, a varredura por área ou a varredura ponto a ponto da imagem podem ser utilizadas para fazer a análise [73]. Com o uso de recursos de processamento a análise de EDS também pode ser utilizada para produzir mapas coloridos da amostra, onde cada elemento é representado por uma cor.

A resolução espectral do detector de EDS (ou seja, a capacidade de separar dois elementos vizinhos na tabela periódica) é de 150 eV, por isso essa análise é mais indicada para detecção de elementos de maior número atômico. A precisão dessa técnica também pode ser afetada pela sobreposição de picos de elementos diferentes. Além disso, a análise em amostras rugosas e não homogêneas podem perder precisão devido à dificuldade dos raios X produzidos em escapar da amostra. [67]

Medidas de EDS diferem de medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). A técnica de EDS mede a energia dos Raios X emitidos a partir de uma amostra, enquanto a técnica de XPS mede fotoelétrons emitidos a partir de uma amostra. As informações obtidas através do EDS baseiam-se nas propriedades únicas dos Raios X característicos de cada elemento. Na técnica de XPS, por sua vez, a amostra é irradiada com Raios X e, a energia cinética e o número de fotoelétrons que escapam da amostra durante a interação são medidos para formar um espectro característico do material; além disso, condições de ultra-alto vácuo são necessárias para o uso dessa técnica. Posteriormente, discutiremos em mais detalhes a técnica de XPS.

Embora muitos fatores possam interferir na resolução da análise de EDS, o custo do equipamento, a facilidade de operação e a rapidez na aquisição dos dados, são fatores que propiciaram e difundiram seu uso.

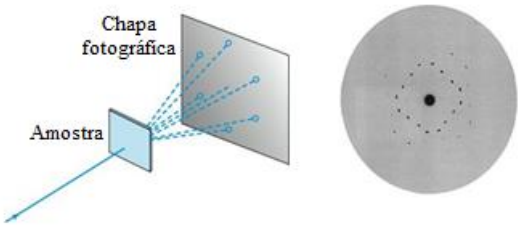
4.2. **Difração de Raios X**

Os Raios X são um tipo de radiação eletromagnética com frequência superior à radiação ultravioleta que foi descoberta em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen.

Como toda onda eletromagnética os Raios X sofrem polarização, refração, reflexão, interferência, difração, entre outros efeitos suscetíveis a luz. Porém se passaram 17 anos após a descoberta dos raios X até que este pudesse ser caracterizado como uma onda eletromagnética.

A difração de Raios X começou a ser estudada por volta de 1912 com Max Von Laue. A partir da ideia de P.P. Ewald de que cristais são pequenos osciladores, espaçados regularmente no espaço tridimensional, separados por uma distância da ordem de 10^{-8} cm, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de Raios X utilizando um cristal, este serviria como uma rede de difração natural ideal por apresentar a mesma dimensão do comprimento de onda dos Raios X [74, 75]. Laue incidiu Raios X sobre um cristal e utilizou uma chapa radiográfica para captar os raios transmitidos. A chapa registrou vários pontos arranjados de forma simétrica, provando que os átomos do cristal estavam dispostos regularmente e formavam uma rede de difração para os Raios X. Analisando a chapa fotográfica e fazendo alguns cálculos Laue conseguiu determinar como era a estrutura atômica do material irradiado [75]. O experimento comprovou a difração dos Raios X e lhe garantiu o Prêmio Nobel de Física de 1912.

Figura 4.5 - Experimento concebido por Laue para provar a difração dos Raios X e padrão de difração produzido.

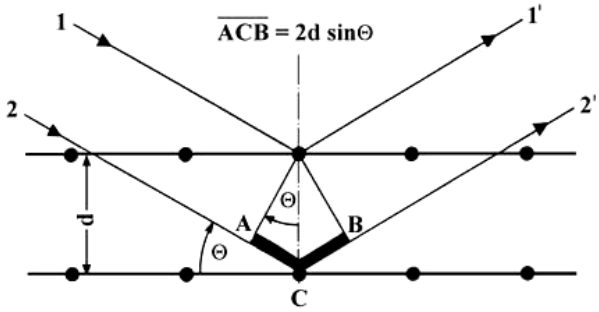


Fonte: Autor desconhecido.

Posteriormente, Willian Lawrence Bragg e seu pai Willian Henry Bragg começaram a estudar a difração de Raios x em cristais e demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de Raios X [75].

Willian Lawrence Bragg observou que os sólidos cristalinos, quando expostos a radiação de determinados comprimentos de onda e sob ângulos de incidência específicos, produziram intensos picos de radiação difratada. Bragg propôs uma explicação afirmando que os cristais eram compostos por um conjunto de planos discretos, paralelos e separados entre si por uma distancia d. Segundo ele, se os raios difratados interferissem construtivamente haveria a produção de um intenso pico de radiação, portanto, para que houvesse interferência construtiva não deveria haver diferença de fase entre dois planos consecutivos. Utilizando essa consideração e tomando a figura abaixo como referência, a lei de Bragg é facilmente verificada.

Figura 4.6 - Difração de um feixe de Raios X em planos de átomos paralelos.



Fonte: adaptado de [76].

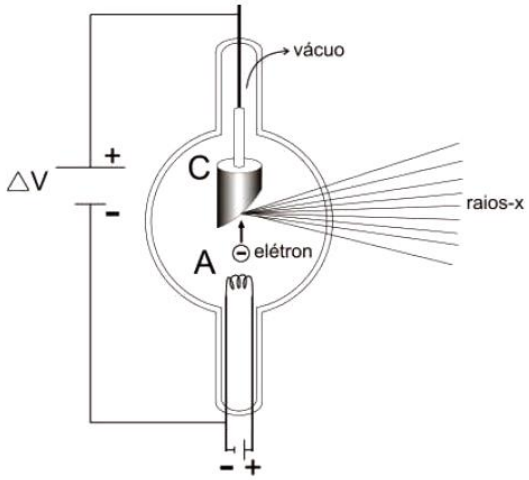
Para que os raios refletidos entre os dois planos estejam em fase, a distância entre eles deve ser igual a um numero inteiro de comprimentos de onda, dessa forma:

$$2d\ sen\theta = n\lambda \tag{4.1}$$

O primeiro difratômetro de raios X foi construído por Willian Henry Bragg. Em 1913, a partir dos experimentos realizados pelo seu filho William Lawrence Bragg, ele construiu um instrumento que permitia direcionar os raios X para a face do cristal em qualquer ângulo e que registrava a intensidade dos feixes difratados usando um detector de radiação [75]. A construção desse instrumento tornou o método de difração de Raios X muito mais preciso e possibilitou um enorme avanço na cristalografia. Desde então, esse instrumento foi aperfeiçoado e sofreu muitas modificações, inclusive para proteger os seus usuários dos efeitos nocivos causados pela exposição aos Raios X.

Um dos principais componentes do difratômetro é o tubo de Raios X onde ocorre a produção dos Raios X que incidirão sobre a amostra a ser analisada. O tubo de Raios X permanece sob vácuo constante. Em seu interior há um ânodo e um catodo, o ânodo é um alvo metálico espesso de cobre e o catodo é um filamento de tungstênio polarizado com potencial de baixa intensidade. Uma tensão alta, entre 30 a 150 kV, é aplicada entre os terminais do catodo e do ânodo; dessa forma os elétrons ejetados do catodo, pelo efeito termiônico, são acelerados em direção ao ânodo. A colisão desses elétrons com o alvo é responsável pela produção dos Raios X [77, 78].

Figura 4.7 - Esquema simplificado do funcionamento de um tubo de raios X.



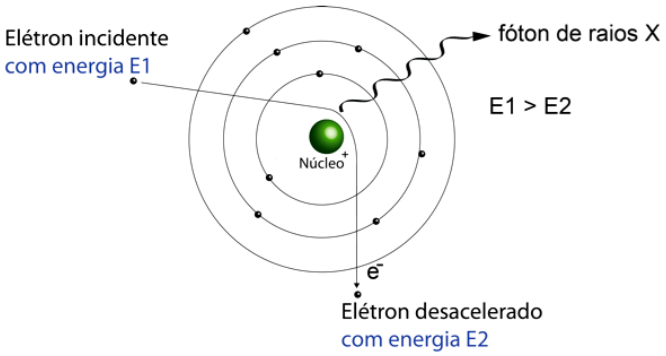
Fonte: [79].

Há dois tipos de radiação produzidos na colisão dos elétrons com o alvo metálico: a radiação de frenamento ("bremsstrahlung"), espectro contínuo responsável pela radiação de fundo, e a radiação característica, constituída de um espectro de linhas discretas características do material de cada alvo.

A radiação de frenamento se deve a desaceleração dos elétrons durante sua colisão com o alvo. Quando um elétron passa próximo ao núcleo de um átomo do alvo, sendo atraído por ele e desviado de sua trajetória inicial parte de sua energia cinética inicial é perdida e fótons de Raios X, cujas frequências variam com a profundidade atingida no alvo e com o potencial de aceleração, são produzidos [79, 80]. A maior parte da energia dos elétrons (aproximadamente 99%), no entanto, é transferida para os átomos do alvo

metálico e convertida em calor. Devido à variedade de interações que podem ocorrer entre os elétrons incidentes e os átomos do alvo metálico, são produzidos Raios X de diferentes energias; por isso, a radiação de frenamento apresenta um espectro amplo. A energia dos Raios x pode variar desde valores muito baixos até um valor máximo igual à energia inicial do elétron acelerado.

Figura 4.8 - Produção de Raios X por frenamento.



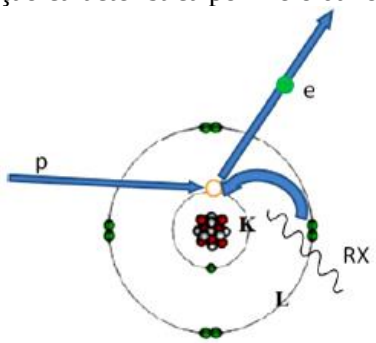
Fonte: [81].

A radiação característica se deve ao decaimento de um elétron de uma camada mais externa para uma camada mais interna, do átomo do alvo metálico, para ocupar a posição de um elétron ejetado devido à colisão com um elétron do feixe proveniente do catodo. Um elétron do catodo atinge um elétron de uma camada interna do átomo ejetando-o e excitando o átomo, para que este retorne ao seu estado original um elétron de uma camada mais externa decai e libera um fóton de raios X, com energia igual à diferença entre o estado fundamental e o estado excitado do átomo [77, 80]. Portanto, os fótons de Raios X produzidos têm uma frequência fixa e bem característica do alvo metálico. Essa energia característica produz um espectro com uma série de linhas estreitas de comprimento de onda bem definido.

Se o elétron decai da camada L para camada K, a radiação produzida é denominada K_α, se o decaimento é da camada M para camada K, a radiação é denominada K_β, caso ocorra decaimento da camada N para camada K: K_γ e, assim por diante. Se os elétrons forem removidos da camada L, será formada uma nova série de linhas: L_α, L_β, L_γ... De forma similar, outras séries de linhas são produzidas para as demais camadas. Essas

radiações ainda podem ser diferenciadas quanto aos subníveis energéticos de cada camada sendo diferenciadas em, K_{α_1}, K_{α_2},..., K_{β_1}, etc. [74]. Em tubos de Raios X com alvos metálicos de cobre a radiação característica K_{α_1} é a mais intensa e a mais utilizada.

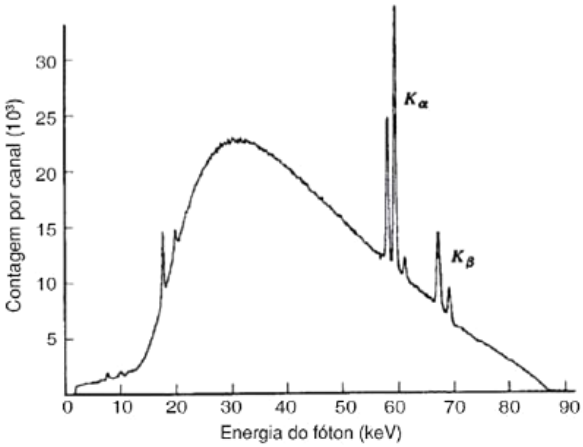
Figura 4.9 - Produção de radiação característica por meio da ionização de um átomo.



Fonte: [82].

O espectro de Raios X final é uma sobreposição do espectro contínuo da radiação de frenamento e das linhas estreitas da radiação característica. No entanto, os difratômetros modernos costumam eliminar parte do espectro contínuo e a radiação referente à linha K_β, utilizando filtros ou monocromadores.

Figura 4.10 - Espectro de Raios X emitido por um alvo de tungstênio com tensão de aceleração de 87 kV.



O espectro é composto por radiação de frenamento e por linhas da radiação característica.

Fonte: [83].

Dois fatores podem causar mudanças em um espectro de Raios-X: a tensão de aceleração e a corrente aplicada no catodo. O aumento no potencial de aceleração torna o feixe mais penetrante, desloca o pico de intensidade para energias maiores e possibilita o surgimento das linhas características do alvo enquanto o aumento da tensão também causa uma pequena variação na ondulação ("*ripple*") da tensão [80]. A corrente aplicada no catodo, por sua vez, mantém uma relação linear com a intensidade dos picos do difratograma, essa intensidade diminui proporcionalmente com a redução da corrente. Dessa forma, tanto a qualidade do feixe quanto a intensidade são alterados pela tensão de aceleração e pela corrente aplicada no catodo.

Difratômetros de Raios X podem operar em modo rasante. Nessa configuração o feixe de raios incidente é mantido em um ângulo rasante ω e, o detector é movimentado pela faixa angular a ser analisada. Quanto menor for o ângulo rasante, menor será a profundidade da amostra a ser analisada. Dessa forma, essa técnica pode ser útil para obter informação estrutural de filmes finos sem a contribuição do substrato. O estudo de superfícies e interfaces também é favorecido com a incidência rasante [84]. A vantagem de se utilizar essa configuração é que como a difração ocorre mais próximo da superfície, os picos em ângulos 2θ maiores não perdem tanta intensidade por terem caminhos de absorção mais curtos que na difração convencional. Além disso, a relação entre o *background* e a altura dos picos é mais vantajosa com incidência rasante [85].

A distância x percorrida pelo feixe de Raios X na amostra, conforme o ângulo rasante, pode ser encontrada a partir da seguinte relação:

$$I_t = I_0 e^{-\mu\rho x} \tag{4.2}$$

$$x = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \times \frac{1}{\mu\rho} \tag{4.3}$$

Onde I_t é a intensidade do feixe de Raios X transmitida à amostra, I_0 é a intensidade inicial do feixe, μ e ρ são o coeficiente de absorção de massa (em cm²/g) e a densidade (em cm³/g), respectivamente, do material analisado. Estimando que a intensidade inicial I_0

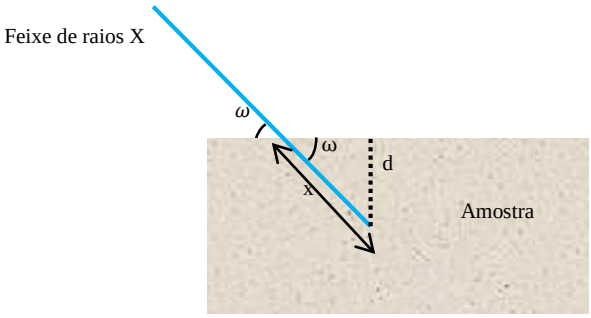
seja reduzida pela metade ao atravessar a amostra e percorrer a distância x, podemos reescrever a Equação 4.3 como:

$$x = -\frac{\ln(1/2)}{\mu\rho} \tag{4.4}$$

Como a amostra está inclinada em relação ao feixe, a distância x percorrida pelo feixe não corresponde necessariamente à espessura da amostra analisada, conforme podemos ver na Figura 4.11. Analisando a figura, podemos ver que a espessura d da amostra atingida pelo feixe de Raios X é:

$$d = x \; sen\, \omega \tag{4.5}$$

Figura 4.11 – Ângulo de incidência rasante.



Fonte: Produção do autor.

Dessa forma, combinando as equações 4.4 e 4.5, temos:

$$d = -\frac{\ln(1/2)}{\mu\rho} sen\, \omega \tag{4.6}$$

Onde ω é o ângulo de incidência rasante do feixe de raios X.

Para as amostras analisadas, consideraremos os valores de μ e ρ obtidos para o diamante ($\mu = 4{,}51$ cm²/g e $\rho = 3{,}51$ g/cm³), visto que a quantidade de boro nos filmes é mínima. Utilizando a Equação 4.6, a profundidade d atingida pelo feixe de Raios X em cada um dos ângulos rasantes foi calculada, os valores obtidos podem são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Espessura da amostra atingida pelo feixe de Raios X, considerando $I_t/I_0 = 1/2$.

Ângulo rasante ω	Espessura d
1°	76,40 nm
5°	3,80 μm
30°	22 μm

Fonte: Produção do autor.

Os espectros obtidos na difração de Raios X fornecem informações sobre as posições, intensidades e larguras dos picos relativos aos planos difratados na amostra. Através dos difratogramas gerados é possível caracterizar um material através dos planos difratados, calcular a distância interplanar de uma amostra cristalina, determinar as fases de um material, analisar a tensão/ stress de um filme, calcular tamanho de cristalito de um material, determinar a espessura de filmes (difratômetro de alta resolução), a expansão térmica, entre outros.

4.3. **Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento Raman. Este efeito foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhar Raman e lhe rendeu o Nobel de Física em 1930. Essa técnica permite obter informações sobre a composição química e a estrutura de um material, permitindo assim sua identificação. Além da rapidez e precisão, essa técnica não requer nenhuma preparação do material a tem a vantagem de ser não destrutiva.

Quando luz monocromática incide sobre um material parte da luz é absorvida e, parte é espalhada. A maior parte da luz espalhada apresenta a mesma frequência da luz incidente e não revela qualquer informação sobre o material, esse espalhamento é denominado espalhamento Rayleigh [86, 87]. No entanto, uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente e apresenta frequência diferente daquela da luz incidente, esse espalhamento é denominado espalhamento Raman e pode ser de dois tipos: Stokes e Anti-Stokes [86].

O espalhamento Raman pode ser considerado como o espalhamento da luz devido aos fônons ópticos. Os átomos como um todo vibram com os fônons acústicos, porém, apenas as nuvens de elétrons mudam de posição com os fônons ópticos; a frequência dos fônons ópticos é muito maior que a dos fônons acústicos [86]. A luz incidente sobre um material interage apenas com a sua nuvem eletrônica, portanto, a interação está relacionada apenas com os fônons ópticos. A energia do fóton espalhado está relacionada com a produção ou aniquilação de um fônon óptico durante a interação [88].

Se houver a produção de um fônon, o fóton incidente perde energia e, de acordo com a conservação da energia, o fóton espalhado tem energia igual a:

$$E_{\mathrm{fe}} = E_{\mathrm{fi}} - E_{\mathrm{fo}} \tag{4.7}$$

Em termos da frequência,

$$\nu_{\mathrm{fe}} = \nu_{\mathrm{fi}} - \nu_{\mathrm{fo}} \tag{4.8}$$

Onde os índices f_e, f_i, f_o se referem ao fóton espalhado, ao fóton incidente e ao fônon óptico, respectivamente. Nesse caso, a frequência do fóton espalhado é menor que a do fóton incidente e, o espalhamento Raman é denominado Stokes.

Se houver aniquilação de um fônon óptico, o fóton incidente ganha energia e, a energia do fóton espalhado é igual a:

$$E_{\mathrm{fe}} = E_{\mathrm{fi}} + E_{\mathrm{fo}} \tag{4.9}$$

Em termos da frequência,

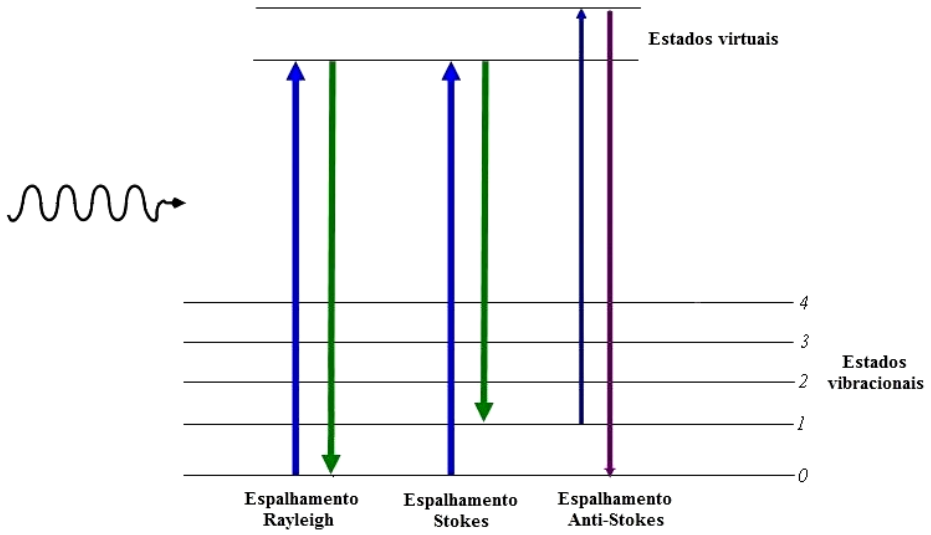
$$\nu_{\mathrm{fe}} = \nu_{\mathrm{fi}} + \nu_{\mathrm{fo}} \tag{4.10}$$

Nesse caso, a frequência do fóton espalhado é maior que a do fóton incidente e, o espalhamento Raman é denominado Anti-Stokes.

No espalhamento Rayleigh o fóton colide com a molécula, a molécula é excitada e decai para o estado fundamental. A colisão do fóton com a molécula, no espalhamento

Stokes, leva a molécula do estado fundamental a um estado virtual excitado, do qual ela retorna para um estado vibracional de energia. No espalhamento Anti-Stokes, a colisão leva a molécula, inicialmente excitada, a um estado virtual, do qual ela retorna para o estado fundamental. Esses processos de espalhamento são esquematizados na Figura 4.12.

Figura 4.12 - Diagrama esquemático dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes.



Fonte: adaptado de [89].

A diferença entre a energia do fóton incidente e do fóton espalhado inelasticamente expressa em número de onda (cm^{-1}) é o que chamamos de deslocamento Raman (*Raman shift*). O deslocamento Raman é uma medida exata das frequências dos fônons do material estudado [87].

$$\nu = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_e} \tag{4.11}$$

Onde ν é o deslocamento Raman, λ_i e λ_e é o comprimento de onda da luz incidente e da luz espalhada, respectivamente, expressas em centímetros.

Do ponto de vista clássico, o espalhamento Raman pode ser descrito a partir da dependência do momento de dipolo $\vec{P}$ induzido no material pelo campo elétrico $\vec{E}$ da luz incidente [88]. O momento de dipolo é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \tag{4.12}$$

Onde α é a polarizabilidade eletrônica.

Os modos normais de vibração da molécula são ativos para o espalhamento Raman apenas, se forem acompanhados de uma mudança na polarizabilidade da molécula. Portanto, a mudança na polarizabilidade da molécula é condição necessária para o espalhamento Raman [90].

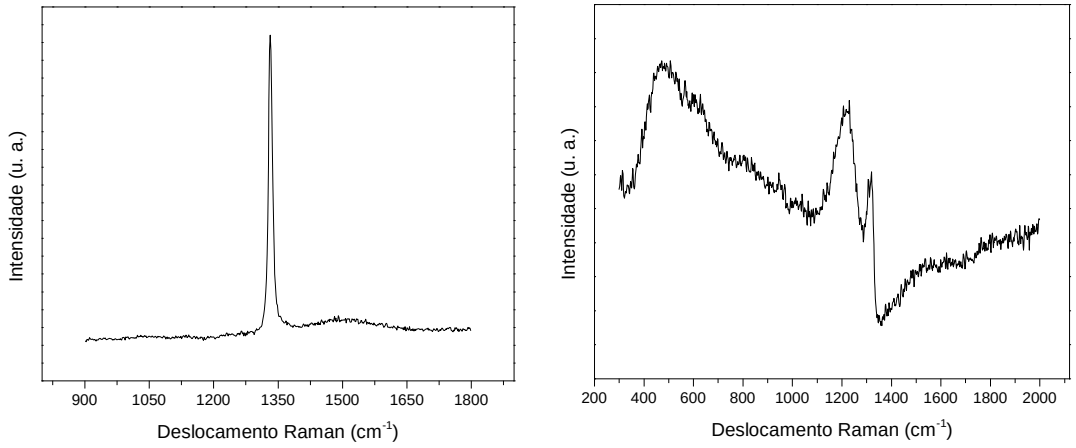
Cada molécula tem o seu espectro Raman característico, constituído de bandas cujas linhas espectrais são dadas em função dos deslocamentos Raman. Dessa forma, o espectro Raman de uma molécula funciona como uma "impressão digital". A partir, do espectro Raman de uma molécula é possível ter informações sobre as ligações entre os átomos, a sua geometria molecular, as interações entre suas espécies químicas, etc., é possível inclusive diferenciar polimorfos utilizando a espectroscopia Raman [86].

Normalmente, as linhas Stokes são mais intensas que as linhas Anti-Stokes. Essa diferença pode ser explicada considerando que a produção de um fóton de maior energia (espalhamento Stokes) depende da temperatura. Em temperatura ambiente, por exemplo, existem muito mais moléculas no estado fundamental que no estado excitado, resultando em um número maior de espalhamentos Stokes do que Anti-Stokes [86, 90]. Devido a essa particularidade, a espectroscopia Raman, normalmente, utiliza o espalhamento Stokes.

A espectroscopia Raman tem sido extensivamente utilizada para estudar materiais carbonosos. Essa técnica é muito útil, pois permite identificar as diferentes formas alotrópicas do carbono visto que cada uma delas apresenta um espectro característico. O espectro Raman do diamante, por exemplo, é dominado pela linha estreita em 1332 cm^{-1}, correspondente aos modos Raman de primeira ordem de fônons triplamente

degenerados de simetria F_{2g} [90]. A assinatura do grafite, por outro lado, é caracterizada pela banda em aproximadamente 1370 cm^{-1} (banda D), resultante de processos de dupla ressonância e a banda em 1583 cm^{-1} (banda G), correspondente aos modos óptico de primeira ordem com simetria E_{2g} [91]. Dessa forma, a espectroscopia Raman se tornou uma importante ferramenta para caracterização de filmes de diamante CVD, permitindo inclusive avaliar a qualidade desses filmes.

Figura 4.13 – Espectro Raman de diamante CVD.



Espectro Raman de diamante CVD microcristalino à esquerda e, de diamante dopado com boro à direita.

Fonte: Produção do autor.

O espectro Raman de filmes de diamante CVD microcristalino difere, normalmente, do espectro característico do diamante natural pela presença de bandas (entre 1355 e 1550 cm^{-1}) referentes à presença de grafite desordenado e carbono amorfo [92]. A dopagem também altera o espectro Raman dos filmes de diamante, surgem duas novas bandas no espectro: a primeira em aproximadamente 500 e a segunda em aproximadamente 1200 cm^{-1}. A banda em 500 cm^{-1} aumenta e desloca-se para menores energias e a banda em 1200 cm^{-1} torna-se mais evidente, conforme a dopagem aumenta. O pico em 1332 cm^{-1}, ao contrário, diminui, tornando-se praticamente indistinguível nos espectros de filmes altamente dopados.

Recentemente, a banda em 1500 cm^{-1} foi utilizada para estimar a quantidade de boro em amostras altamente dopadas (na faixa de 2×10^{20} a 1×10^{22} B/cm³) [93, 94]. A banda em 500 cm^{-1} é ajustada como a combinação de uma Lorentziana e uma Gaussiana, cujo componente ω da Lorentziana se relaciona com a concentração de boro da seguinte forma [60, 90]:

$$[B] = 8{,}44 \times 10^{30} \exp(-0{,}048\omega) \tag{4.13}$$

Onde ω é medido em cm^{-1}. Embora este não haja um método específico para o desenvolvimento desse ajuste, ele fornece um método sem contato e não destrutivo para estimar o nível de dopagem.

4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X

A técnica de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é muito utilizada na investigação de superfícies em muitos campos de estudo em física e química. Essa técnica utiliza a distribuição de energia de fotoelétrons ejetados de sólidos irradiados por Raios X para estudar a superfície do material, os fotoelétrons contêm informações relacionadas ao estado de oxidação química, estrutura eletrônica e composição atômica. A técnica de XPS ainda apresenta vantagens como a possibilidade de identificar a composição da superfície e investigar o meio eletrônico de forma não destrutiva. Análises quantitativas também podem ser realizadas, mesmo em camadas muito finas da superfície de um material (0,1% de uma monocamada) onde os elétrons são provenientes apenas das camadas mais superficiais do sólido estudado ($\leq$ 100Å) [95].

Essa técnica surgiu há aproximadamente um século, a partir da descoberta do efeito fotoelétrico e do surgimento da física atômica. No entanto, as primeiras tentativas de executar análises químicas surgiram apenas na década de 1950. Isso se deve em grande parte ao trabalho iniciado ainda na década de 1940, na Universidade de Uppsala na

Suécia, quando K. Siegbahn construiu uma máquina de XPS cuja capacidade de analisar a energia cinética dos elétrons era da ordem de 10^{-5} eV [96].

Os primeiros instrumentos comerciais surgiram na década de 1970 com o desenvolvimento das técnicas de ultra alto vácuo. No início dos anos oitenta, a sensibilidade das imagens de XPS ganhou alta resolução, menores que 10 µm. O desenvolvimento da técnica possibilitou importantes estudos sobre a composição química de estruturas das camadas superficiais de materiais sólidos. [96]

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico. O processo de excitação primária provocada por irradiação de raios X produz fotoelétrons de energia discreta, contendo informações químicas sobre a superfície da amostra. O feixe de Raios X atinge a amostra e, a energia $h\nu$ do fóton incidente é absorvida por um elétron de uma camada mais interna do átomo. Se a energia do elétron for suficiente para superar a energia de ligação do átomo, E_b, ele será emitido como um fotoelétron de energia cinética E_K'. A energia cinética desse elétron na superfície da amostra, E_K', é determinada a partir da energia cinética do elétron, E_K, medida dentro do espectrômetro, a partir da relação:

$$E_K = E'_K - (\phi_{spec} - \phi) \tag{4.14}$$

Onde ϕ_{spec} é a função trabalho do espectrômetro e ϕ é a função trabalho da amostra. De modo que a energia de ligação do elemento, a partir de uma amostra eletricamente condutora, é definida como:

$$E_b = h\nu - E_K - \phi_{spec} \tag{4.15}$$

Na prática, a energia de ligação E_b é computada a partir de medidas da energia cinética E_K (que é a energia vista pelo espectrômetro). [95]

A energia de ligação de um elétron em uma camada atômica é muito especifica, sendo característica do elemento químico. Dessa forma, medindo-se a energia de ligação dos fotoelétrons ejetados é possível identificar o elemento do qual ele foi emitido. A

maneira como os átomos estão ligados também altera a energia de ligação do elétron, ela varia conforme mudam as espécies químicas ligadas ao átomo. A variação de energia de ligação pode originar um deslocamento do pico entre 0,1 e 10 eV; o estado químico do elemento na superfície da amostra pode ser analisado a partir desse deslocamento, denominado deslocamento químico [97].

As energias dos fotoelétrons detectados, a partir de amostras condutoras, podem ser relacionadas à energia Fermi do espectrômetro por meio de uma escala absoluta de energia que auxilia na identificação de espécies. Em amostras não condutoras, no entanto, a calibração de energia é mais complicada. Como a superfície da amostra está perdendo elétrons, ela adquire uma carga positiva. Dessa forma, os fotoelétrons podem ser ejetados com menor energia cinética e a largura a meia altura dos picos pode sofrer uma alargamento [98], o que indica a necessidade de fazer a compensação de cargas.

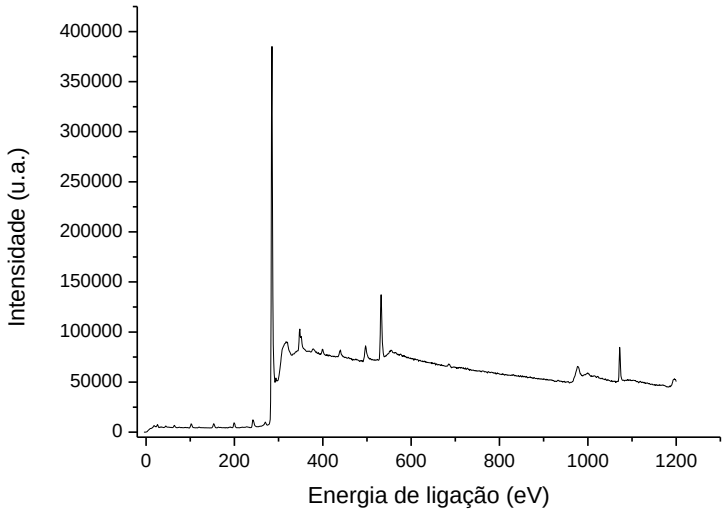
Os elétrons ejetados da superfície da amostra são filtrados por um analisador hemisférico antes de serem computados por um detector. Assim, os elétrons de cada nível atômico são separados e quantificados e, os picos no espectro apresentam a energia característica dos átomos na superfície da amostra. Embora, os Raios X possam penetrar profundamente na amostra, a profundidade de escape dos elétrons é limitada; elétrons ejetados de regiões mais profundas tem baixa probabilidade de serem arrancados da superfície sem perda de energia [96, 98] (devido a grande probabilidade de risco de espalhamento inelástico dentro do sólido), dessa forma, eles não contribuem para a formação de picos fotoelétricos primários e, sim para o *background* visto no espectro.

A técnica de XPS permite analisar todos os elementos da tabela periódica exceto hidrogênio e hélio, visto que o tamanho dos picos no espectro depende do fator de sensibilidade que é muito pequeno para estes elementos [96].

O espectro de XPS é um gráfico da intensidade em função da energia de ligação dos elétrons detectados [99]. Dois tipos de espectros podem ser obtidos: espectros *survey* e espectros detalhados. Normalmente, a maioria dos elementos tem picos de maior intensidade abaixo de 1100 eV [100], de forma que uma varredura nessa região (0-1100

eV) é capaz de identificar todos os possíveis elementos presentes na amostra, o espectro obtido nessa ampla faixa de energia é denominado espectro *survey*. Os espectros detalhados são obtidos em uma faixa de energia mais estreita, na qual normalmente encontra-se apenas o pico de um determinado elemento. Esses espectros permitem determinar com precisão a localização de picos e a sua forma. Os espectros detalhados são muito úteis na identificação de estados químicos, análises quantitativas, deconvolução de picos ou quando o elemento apresenta baixa concentração [100].

Figura 4.14 – Exemplo de espectro do tipo survey obtido para uma amostra de diamante CVD dopado com boro.



Fonte: Produção do autor.

A quantificação dos espectros é feita frequentemente a partir da intensidade e posições dos picos. A intensidade do pico está relacionada à quantidade de material presente na superfície da amostra, enquanto as posições dos picos indicam a composição química e elementar. Outras características também são relevantes, o alargamento de um pico, por exemplo, pode indicar uma mudança no número de ligações químicas, uma mudança na condição da amostra e/ou carregamento adicional da superfície [98].

No espectro de XPS podem aparecer picos que não são produzidos pela ejeção de um elétron devido à interação com fótons de Raios X. Uma das interferências mais comuns em espectros de XPS são picos Auger, oriundos da emissão secundária de elétrons

conhecidos como elétrons Auger. Nesse caso, quando um elétron mais energético decai para preencher a vacância deixada por um elétron mais interno ejetado do átomo, a diferença de energia entre os estados atômicos é usada para emitir um segundo elétron do átomo; a energia cinética do elétron Auger emitido é independente da energia do fóton da fonte de raios X.

Outros picos também podem surgir no espectro de XPS entre eles picos satélite de Raios X e picos *plasmon*. Os picos satélites são provenientes do uso de fontes de Raios X não monocromáticas, uma família de picos menores surge no espectro em menores energias de ligação com intensidade e espaçamento característico do material da fonte de Raios X [100]. Os picos *plasmon* surgem da interação entre os fotoelétrons e os elétrons presentes na superfície da amostra, parte dos fotoelétrons emitidos podem excitar modos de vibração coletivos dos elétrons presentes na banda de valência, perdendo parte de sua energia; o resultado é uma série de linhas igualmente espaçadas acima da linha de emissão principal, no espectro.

Apesar de ser uma técnica quantitativa, na prática, determinar concentrações atômicas com precisão a partir de espectros de XPS não é simples. As intensidades medidas usando XPS são precisas, no entanto, as informações sobre as concentrações atômicas na superfície podem ser duvidosas. Além disso, a segregação ou contaminação da amostra também podem alterar composição química da superfície da amostra, de modo que a análise obtida é significativamente diferente daquela do *bulk* da amostra. Estima-se uma imprecisão de 10% nas concentrações atômicas medidas utilizando XPS [98].

Os valores da quantificação da composição química também podem ser alterados, em amostras heterogêneas, pela rugosidade da amostra e pelo ângulo entre a amostra e o analisador. A profundidade analisada na amostra é alterada quando a amostra está inclinada em relação ao analisador; portanto, conforme muda o ângulo de inclinação os dados recolhidos variam, devido à composição apresentada nesta profundidade [95, 98].

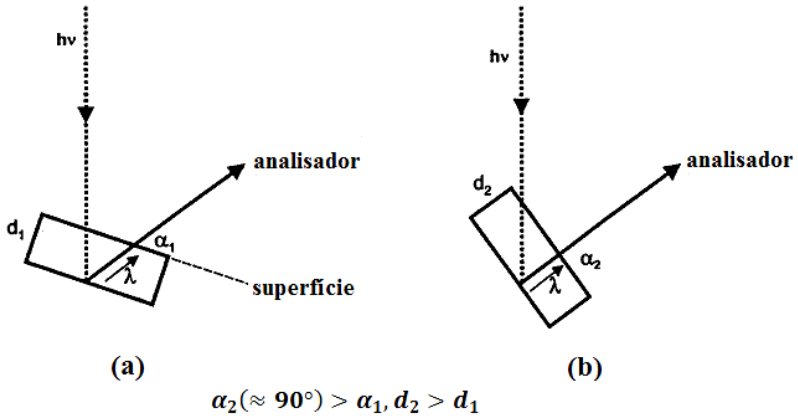
Uma das maneiras de se obter um perfil de profundidade da amostra analisada é através do modo de varredura denominado a*ngle resolved* (ARXPS). Neste modo de varredura a amostra é rotacionada (em relação à normal) na direção da fenda de entrada do

analisador, no intuito de alterar a profundidade da amostra que está sendo analisada, como pode ser observado na Figura 4.15. A profundidade média de escape dos fotoelétrons, d, está relacionada ao caminho livre médio inelástico (λ) da seguinte maneira:

$$d = \lambda \, sen \, \alpha \tag{4.16}$$

Onde α é o ângulo entre a saída dos fotoelétrons do sólido e a própria superfície. A partir do exemplo da Figura 4.15, podemos perceber, comparando d_1 ($\alpha < 90°$) e d_2($\alpha \approx 90°$), que conforme α aumenta uma região mais profunda da amostra é analisada. Portanto, em amostras constituídas de múltiplas camadas, uma série de varreduras de *angle resolved* com variação de α permite diferenciar os componentes da superfície e do *bulk* do material. Além disso, essa análise forneceria um perfil de profundidade da amostra. No entanto, é importante salientar que esta análise é efetiva apenas no caso em que as camadas superficiais ou filmes finos têm espessura da mesma ordem de magnitude de λ e, desde que a superfície seja plana. A análise de *angle resolved* está disponível apenas para sistemas que utilizem analisador hemisférico concêntrico (CHA, *concentric hemispherical analyzer*).

Figura 4.15 – Análise de *angle-resolved* para perfil de profundidade.



O aumento do ângulo para α_2 em (b) aumenta a profundidade da amostra analisada em relação à situação apresentada em (a).

Fonte: Adaptado de [95].

A premissa usada na quantificação dos espectros de XPS é que o número de fotoelétrons detectados é proporcional ao número de átomos em um dado estado [98]. Dessa forma, a composição química da amostra pode ser quantificada analisando-se a quantidade de fotoelétrons emitidos por um elemento, uma vez que essa quantidade é proporcional à concentração atômica do elemento na superfície [97, 98].

Múltiplas transições de um mesmo elemento podem estar presentes em um espectro de XPS facilitando a identificação da composição da amostra, porém a variedade de transições pode produzir interferência entre picos. Dessa forma, surge a necessidade de construir modelos para ajustes dos picos, um conjunto de linhas da forma Gaussiana/Lorenziana é tipicamente usado para essa finalidade. A definição de um modelo para estes ajustes é complexa; ajustes precisos para uma representação de dados, pode não ter nenhum significado do ponto de vista físico.

4.5. **Mott Schottky Plot**

A distribuição de cargas em um filme semicondutor em contato com uma solução pode ser analisada através de medidas de capacitância. Estas medidas permitem determinar valores referentes ao potencial de banda plana e a concentração de dopantes.

Quando um semicondutor está em contato com uma solução ocorrem mudanças na interface de contato entre os dois. Esta interface de contato pode ser representada por uma série de dois capacitores. Do lado da solução surge uma capacitância denominada capacitância do eletrólito C_{el}, que pode ser dividida em duas capacitâncias a da dupla camada de Helmholtz C_H e a da camada difusa C_{dif}.

A capacitância equivalente C_{eq} da interface é dada por:

$$C_{eq} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{dif}} \tag{4.17}$$

Onde C_{sc} é a capacitância do semicondutor.

A camada de Helmholtz surge devido ao acúmulo de íons no lado da solução, ela é formada por duas regiões carregadas com cargas opostas e, por isso funciona como um capacitor de placas paralelas. Pode ser dividida em duas regiões distintas: plano interior de Helmholtz, onde os íons são especificamente adsorvidos, e plano exterior de Helmholtz, onde estão localizados os íons solvatados [101]. A espessura da camada de Helmholtz é de ~ 3 Å [102].

A camada difusa C_{dif} é uma região tridimensional constituída por íons adsorvidos não especificamente (devido á agitação térmica) que se estende a partir do plano exterior de Helmholtz para o *bulk* da solução. Para eletrólitos concentrados $C_{dif} \gg C_H$, de modo que o último termo da equação é desprezível [101].

Do lado do semicondutor surge uma camada elétrica com uma capacitância associada a ela. Essa camada é denominada região de carga espacial e se origina da depleção de portadores de carga: elétrons (semicondutor tipo n) ou buracos (semicondutor tipo p). A espessura da região de carga espacial é muito maior que a da camada de Helmholtz: ~1000 Å [102]. A elevada espessura dessa região induz a formação de um campo elétrico na superfície e o entortamento da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) na interface semicondutor/solução. O campo elétrico gerado na região de carga espacial é o responsável pelo nivelamento dos níveis de Fermi nos dois lados da interface, esse nivelamento que causa o entortamento das bandas. O transporte de portadores em excesso na interface também é realizado por esse campo elétrico. Apenas no interior do semicondutor, as energias das bandas de condução e valência se mantêm constante em relação ao nível de Fermi, ao longo da interface esses valores podem variar devido ao entortamento das bandas.

Normalmente, o valor da capacitância associada à região de carga espacial é muito menor que da dupla camada, embora seja mais significativa no caso de semicondutores fortemente dopados. A capacitância da carga espacial pode ser calculada a partir de teorias desenvolvidas para uma junção semicondutor/metal. Resolvendo a equação de Poisson para a variação do potencial e, tomando o caso limite do regime de depleção em um semicondutor tipo-p, onde todos os aceitadores estão

ionizados, chegamos a seguinte equação para a capacitância da interface semicondutor/solução um semicondutor:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H{}^2} + \frac{2}{\varepsilon\,\varepsilon_0 e\,N_D}(E - E_{fb} - \frac{KT}{e}) \tag{4.18}$$

Onde C_H é a capacitância associada à dupla camada de Helmholtz, ε é a constante dielétrica do filme, ε_0 é a constante de permissividade elétrica no vácuo ($= 8{,}86 \times 10^{-14} F/cm$), e é o valor da carga elementar ($e = 1{,}602 \times 10^{-19}\ C$), N_D é o número de portadores, E_{fb} é o potencial de banda plana, K é a constante de Boltzmann ($K = 1{,}381 \times 10^{-23} \mathrm{J}/K$), T é a temperatura na escala absoluta e E é o potencial aplicado. A equação acima é conhecida como relação de Mott-Schottky.

É importante salientar que a relação de Mott-Schottky é válida apenas quando:

1. Apenas um tipo de doador está presente;
2. Todos os níveis do doador estão completamente ionizados;
3. Os níveis dos dopantes são imóveis e apresentam uma distribuição uniforme;
4. Nenhum estado superficial está presente;
5. A capacitância dielétrica do semicondutor independe da frequência.

Como o valor de C_H é muito maior que a capacitância associada à região de carga espacial, o primeiro termo da Equação 4.18 pode ser desprezado, o mesmo pode ser feito para o termo KT/e. Dessa forma, reorganizando os termos, temos:

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\varepsilon\,\varepsilon_0 e\,N_D} E_{fb} + \frac{2}{\varepsilon\,\varepsilon_0 e\,N_D} E \tag{4.19}$$

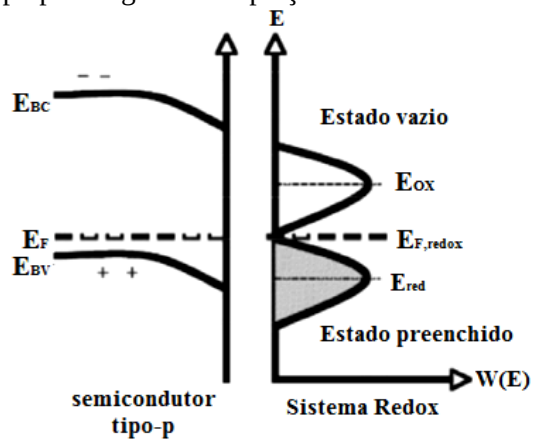
O primeiro termo do lado direito da Equação 4.19 é uma constante, de forma que obtemos uma expressão linear entre $1/C^2$ e E. O valor do potencial de banda plana E_{fb} pode ser obtido a partir da intersecção com o eixo do potencial E ($1/C^2 = 0$). O número de portadores N_D pode ser obtido, igualando o termo $\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D}$ à inclinação da reta (α):

$$N_D = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e \alpha} \tag{4.20}$$

O potencial de banda plana E_{fb} é o potencial para a qual o potencial redox da solução e o Nível de Fermi têm a mesma energia [103]. Nessa condição o sistema semicondutor/eletrólito estará em equilíbrio, pois não há acúmulo de cargas na superfície do eletrodo. A camada de carga espacial não é formada e não há entortamento das bandas de condução e valência [20]. Se o sistema não estiver em equilíbrio, um movimento de cargas entre o semicondutor e a solução permitirá que o equilíbrio seja alcançado.

Para um semicondutor tipo p, em que o nível de Fermi é normalmente inferior ao potencial redox na solução, elétrons são transferidos da solução para o eletrodo semicondutor para que o sistema entre em equilíbrio. Dessa forma, a região de carga espacial fica carregada negativamente produzindo o entortamento das bandas de valência e condução para potenciais mais negativos, como é mostrado na Figura 4.16. As transferências de carga cessam quando o equilíbrio eletroquímico é alcançado.

Figura 4.16 – Distribuição de energia na interface semicondutor/eletrólito em equilíbrio para um semicondutor tipo p no regime de depleção.



Fonte: adaptado de [104].

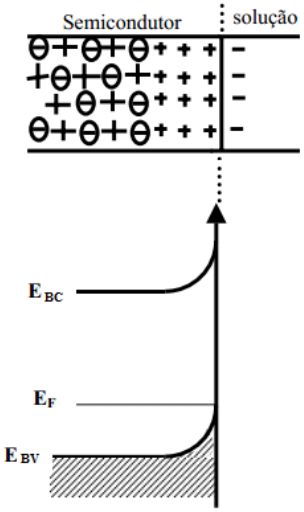
A região de carga espacial é mais espessa que a dupla camada de Helmholtz, de forma que a queda de potencial através dessa região ocorre a uma distância maior que a queda de potencial através da dupla camada Helmholtz. Considerando que essas regiões são

carregadas com cargas iguais e opostas e que a capacitância da dupla camada é muito maior que a capacitância da região de carga espacial, podemos admitir que o potencial no eletrodo de trabalho é, quase exclusivamente, governado pela região de carga espacial. [104]

A região de carga espacial também pode se comportar como uma região de acumulação. Esta região é formada quando o nível de Fermi é superior ao potencial redox da solução e, para alcançar o equilíbrio elétrons do semicondutor são transferidos para a solução. A região de carga espacial fica carregada positivamente e uma curva ascendente é produzida nas bordas de valência e condução.

A região de carga espacial também pode se comportar como uma região de acumulação. Esta região é formada quando o nível de Fermi é superior ao potencial redox da solução e, para alcançar o equilíbrio elétrons do semicondutor são transferidos para a solução. A região de carga espacial fica carregada positivamente e uma curva ascendente é produzida nas bordas de valência e condução.

Figura 4.17 – Semicondutor tipo p no regime de acumulação.



Fonte: adaptado de [20].

As regiões de acumulação e depleção é que determinam a capacidade com que um eletrodo semicondutor transfere cargas. A camada de depleção funciona como uma barreira efetiva ao transporte de cargas através da interface, pois há poucos portadores

de carga disponíveis e as reações de transferência ocorrem lentamente. Por outro lado, devido ao excesso de portadores majoritários, se existe uma camada de acumulação o semicondutor se comporta como um eletrodo metálico e, um fluxo de carga é facilmente estabelecido na interface. [105]

A técnica que explora essas propriedades da interface semicondutor/solução é denominada Mott Schottky Plot. Nessa técnica um eletrodo semicondutor (denominado eletrodo de trabalho) é mergulhado em uma solução iônica juntamente com um eletrodo de referência e um contra-eletrodo. O potencial é aplicado entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho e as medidas de capacitância são realizadas em função da frequência e da amplitude de varredura aplicados. A partir da relação de Mott Schottky o valor do potencial de banda plana (E_{fb}) e o número de portadores (N_D) são então determinados.

A técnica de Mott Schottky Plot é muito utilizada na determinação do número de portadores em filmes de diamante fortemente dopados com boro, devido ao caráter semicondutor destes filmes, embora a técnica seja uma medida indireta e forneça apenas uma estimativa do número de aceitadores (semicondutor tipo p). Além disso, muito se discute sobre a influência da frequência nos dados obtidos. A frequência de varredura muda a inclinação do gráfico obtido a partir da relação de Mott Schottky. Assim, a medida da concentração de portadores está diretamente relacionada com a frequência.

Muitas causas têm sido apontadas para essa variação/dispersão dos dados originada pela frequência. Os estados de energia associados à superfície têm sido uma delas. Os estados superficiais são formados em função da não uniformidade da superfície, e se dividem em intrínsecos, extrínsecos e transitórios. Os estados intrínsecos podem ser formados, por exemplo, por terminações abruptas da estrutura cristalina enquanto os estados extrínsecos são formados quando uma nova fase surge na interface, durante o crescimento de um filme de óxido, por exemplo. Os estados superficiais transitórios podem surgir quando uma lacuna migra para a superfície, se esta lacuna reagir com uma molécula de água um radical hidróxido adsorvido, que atua como um forte oxidante, pode ser formado. [20]

De acordo com Booth [106] esses estados de superfície são diferentes daqueles no interior do semicondutor e podem atuar como canais para transferência de elétrons, caso possuam energia suficiente. Silva [20] reitera ainda que os caminhos alternativos para transferência de elétrons fornecidos pelos estados superficiais podem afetar o mecanismo de algumas reações, controlar a carga superficial, e até mesmo o entortamento das bandas.

A rugosidade do eletrodo também é apontada por muitos autores como uma das principais causas da dispersão da frequência em eletrodos semicondutores [107,108]. No entanto, o trabalho experimental realizado por Kerner e Pajkossy [109] indica que a dispersão dos resultados é devida à heterogeneidade em escala atômica mais que à rugosidade da superfície. Sendo rugosidade definida como imperfeições geométricas de tamanho tipicamente maior que 10 nm, enquanto a heterogeneidade se refere a defeitos como degraus, torções e deslocamentos em escala atômica ou heterogeneidades energéticas ao longo da superfície. Segundo os autores, a dispersão da capacitância em amostras rugosas é maior que em amostras lisas porque as amostras rugosas são mais heterogêneas em escala atômica.

O modelo defendido por Kerner e Pajkossy [109] está de acordo com a teoria físico-química criada para explicar a dispersão da capacitância. De acordo com essa teoria, a dispersão da capacitância pode ser atribuída a heterogeneidades em escala atômica da superfície do eletrodo somada à presença de alguns processos cinéticos, provavelmente com adsorção específica de ânions. De maneira, que a dispersão da capacitância pode ser obsevada mesmo com eletrodos monocristalinos (que tem superfícies perfeitas) como uma consequência da adsorção específica de ânions; esta dispersão aumenta para superfícies energeticamente heterogêneas, porque nessas superfícies as energias de ativação dos processos cinéticos tem determinada distribuição. Devido à conexão exponencial entre a constante de tempo e a energia de ativação, uma distribuição relativamente estreita da última quantidade causa uma ampla distribuição das constantes de tempo – encontrando uma dependência da frequência mais pronunciada.

Resultados experimentais mostram que a condutividade específica do eletrólito também contribui para a dispersão da frequência. Em eletrodos com micro-rugosidade, por exemplo, a dispersão diminui com o aumento da condutividade da solução. A origem dessa dispersão parece estar relacionada ao desenvolvimento da dupla camada no lado da solução na interface [108].

A aplicabilidade da técnica de Mott Schottky torna-se questionável apenas em frequências mais baixas, onde a contribuição de processos iônicos pode ser muito importante [110]. A contribuição de estados lentos e superficiais é evitada fazendo as medidas de capacitância em altas frequências [107]. No entanto, quando a frequência é muito alta (cerca de 100 kHz) a camada de inversão não é mais capaz de responder ao sinal de perturbação e, a resposta principal vem apenas da camada de depleção no regime de inversão com uma constante capacitiva [111].

Utilizando instrumentação adequada, capaz de medir a capacitância em um regime de depleção profundo, é possível aumentar artificialmente a aplicação da relação de Mott-Schottky. O método consiste em configurar o potencial como um sinal multipulso com uma pequena constante de tempo (cerca de 1 ms). Segundo Mahé et al [111], nessas condições a camada de inversão não tem tempo suficiente para ser estabelecida e a capacitância continua a seguir a dependência da camada de depleção com o potencial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

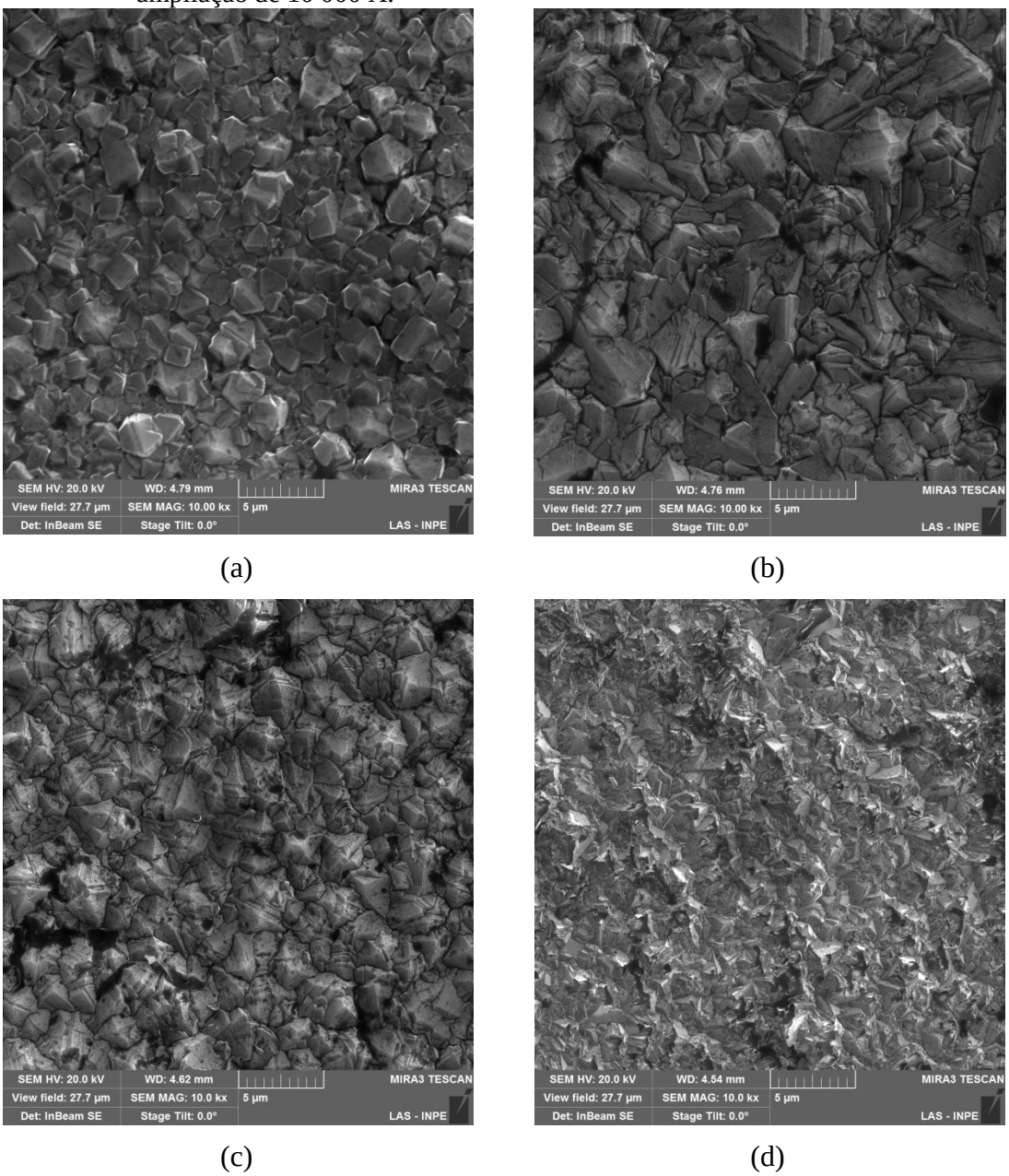
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.1 mostra as imagens obtidas para os filmes com diferentes concentrações de CH_4 com aumento de 10 000 vezes. A partir das imagens da Figura 5.1 é possível verificar que os filmes cresceram de maneira contínua e uniforme, não apresentam fissuras e sinal de delaminação. Essas características indicam que o filme aderiu bem ao substrato. O silício foi utilizado como substrato justamente para evitar delaminações e tensões residuais nos filmes visto que este material apresenta baixo coeficiente de expansão térmica [30, 112]. Esse aspecto aliado à camada intermediária de SiC formada entre o silício e o diamante possibilita o crescimento de filmes com boa qualidade [113].

Os filmes apresentam grãos microcristalinos aleatoriamente orientados, sem textura predominante. A amostra com concentração de 1% de CH_4 (Figura 5.1-a) apresenta grãos de faces bem definidas e de tamanho regular, à medida que a concentração de CH_4 aumenta os filmes se tornam menos homogêneos com grãos de tamanhos variados e com início da formação de aglomerados. Este efeito é mais pronunciado nas amostras de 5 e 7% de CH_4, Figura 5.1-c e 5.1-d, respectivamente. Taher et al [16], já havia relatado comportamento similar durante um estudo sobre o efeito da concentração de CH_4 (variando de 1-9% na fase gasosa) nas propriedades físicas de ferramentas de WC–Co revestidas com diamante, os resultados mostraram que concentrações superiores a 3% de CH_4 resultam na formação de diamante de grãos finos com faces microcristalinas do tipo "*cauliflower*". O mesmo comportamento foi observado por Migliorini et al [3]. O fato de a morfologia mudar é uma forte indicação de como a adição de CH_4 é crítica no processo inicial de formação do filme.

É possível observar nas imagens que o tamanho de grão é reduzido conforme aumenta a concentração de CH_4, de modo que para a amostra com 7% de CH_4 já não é mais possível distinguir faces. Este comportamento já foi observado em trabalhos anteriores [113, 114].

Figura 5.1 – Imagens MEV das amostras com (a)1%, (b) 3%, (c) 5% e (d) 7% de CH_4 com ampliação de 10 000 X.



Fonte: Produção do autor.

Ambos os efeitos, a formação de aglomerados e a redução do tamanho de grão nos filmes com o aumento da concentração de CH_4, podem ser justificados pelo aumento da taxa de renucleação [115]. A renucleação aumenta devido à redução de hidrogênio na fase gasosa visto que conforme destacado por Chow et al [116] o hidrogênio atômico tem papel importante na supressão da nucleação secundária de filmes microcristalinos.

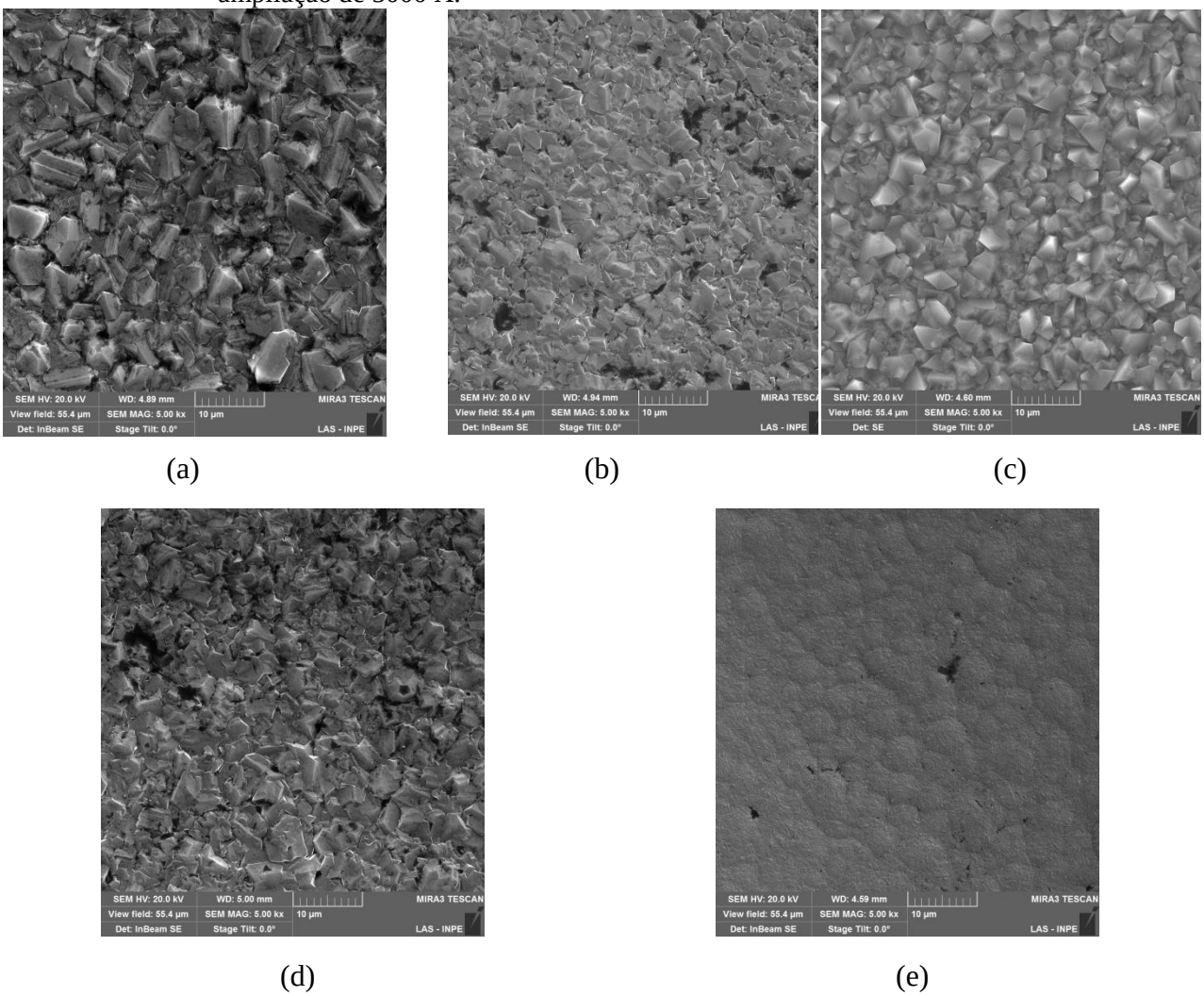
O processo de renucleação ocorre por causa da interrupção do processo de crescimento de camada por camada, resultando na interrupção da evolução do cristalito e iniciando o crescimento de um novo cristalito. De forma que os filmes obtidos com altas taxas de renucleação apresentam grãos menores com a formação de aglomerados.

Além disso, a alta concentração de boro utilizada na dopagem dos filmes é um fator determinante na morfologia dos filmes. De acordo com Thonke [117], concentrações elevadas de boro reduzem a taxa de crescimento e deterioram a qualidade cristalina dos filmes, dando origem a uma morfologia não facetada ou mesmo em forma de agulhas. Segundo Wei et al [118] a deterioração da morfologia de filmes fortemente dopados pode ser explicada pela redução da quantidade de hidrogênio na fase gasosa, provavelmente causada pela formação de hidretos de boro. Ramamurti et al [94], por outro lado acredita que a redução do tamanho de grão ocorre por causa do excesso de boro que leva a formação de defeitos e, a consequente renucleação durante o crescimento dos filmes.

A Figura 5.2 apresenta as imagens de MEV obtidas para as amostra com diferentes concentrações de Argônio. As amostras com variação de Argônio apresentam filmes contínuos sem fissuras ou sinais de delaminação. As amostras crescidas com concentrações entre 0 e 70% de argônio apresentam caráter microcristalino com grãos orientados aleatoriamente. A amostra sem Ar (Figura 5.2-a) apresenta grãos maiores que as demais, no entanto, não há variação significativa de tamanho de grão para amostras com 50, 60 e 70% Ar (Figura 5.2-b, c, d). Embora, as amostras em b, c e d tenham sido crescidas com altas concentrações de argônio, apenas a amostra com 80% Ar apresenta caráter nanocristalino. Indicando que a transição de micro- para nanocristalino ocorre apenas em condições máximas de saturação de Ar.

De fato, trabalhos anteriores já haviam constatado esta característica dos filmes nanocristalinos crescidos com Ar. Jones et al [119] verificou que frações pequenas de Ar não afetam significativamente a cristalinidade ou o tamanho do cristalito. Durante esse estudo, a transição dos filmes de micro para nanocristalino foi observada apenas em concentrações de Ar superiores a 90%.

Figura 5.2 – Imagens das amostras com (a) 0, (b)50, (c) 60, (d) 70 e (e) 80% de Ar com ampliação de 5000 X.



Fonte: Produção do autor.

Segundo Willians et al [120] filmes nanocristalinos são crescidos sob o regime de Van der Drift com uma alta densidade de nucleação inicial com o tamanho de grão e a rugosidade aumentando proporcionalmente à espessura do filme. O filme apresenta pouca ou nenhuma renucleação e, a partir da espessura de ~1 µm pode se tornar microcristalino dependendo do parâmetro α e da densidade de nucleação inicial. O parâmetro α é utilizado para determinar a orientação cristalográfica de um filme policristalino de diamante. Esse parâmetro é definido como:

$$\alpha = \sqrt{3}\ \frac{\mathbf{V}_{100}}{\mathbf{V}_{111}} \tag{5.1}$$

Onde $\mathbf{V}_{100}$ e $\mathbf{V}_{111}$ são a velocidade de crescimento do plano (100) e a velocidade do plano (111), respectivamente. Experimentalmente, esse parâmetro depende também da concentração de metano na fase gasosa, da temperatura do substrato e da presença de impurezas [46].

O regime de Van der Drift (modelo de seleção evolutiva das orientações cristalográficas) se baseia em três premissas: a ausência de nucleação secundária, a independência entre a morfologia cristalina e a orientação e a inexistência de defeitos cristalográficos tais como geminamento e falhas de empilhamento [121]. A seleção evolutiva se caracteriza pelo fato de que os grãos em um filme policristalino são orientados de tal maneira que sua direção cristalina de crescimento mais rápida é perpendicular à superfície do substrato, esta orientação favorável permite que esses grãos dominem a morfologia do filme conforme o filme cresce. [122]

De acordo com Arantes et al [123] o uso de argônio reduz a quantidade de hidrogênio atômico disponível para o crescimento nas proximidades do substrato uma vez que a sua adição à mistura gasosa afeta a dissociação molecular de hidrogênio no filamento. A consequência imediata é a redução do tamanho de grão do filme. Para Baranauskas et al [124], no entanto, a ausência de cristais com faces bem definidas pode ser atribuída ao aumento do número de defeitos e aglomerados de grafite que induzem a formação de depósitos amorfos, de modo que concentrações maiores de argônio resultam no surgimento de superfícies granulares arredondadas. Azevedo et al [125] salienta que independente do método de crescimento utilizado, filmes nanocristalinos são compósitos formados por nanocristalitos de diamante misturados à uma matriz de carbono amorfo hidrogenado.

Outra característica do filme crescido em 80% de Ar que se destaca é a baixa rugosidade em relação aos filmes microcristalinos. Este filme parece ser muito mais liso e homogêneo que os demais. Essa característica pode estar relacionada à ausência de

estrutura colunar devido as altas taxas de renucleação como destacado por Askari et al [126]. You et al [127] ressalta que a rugosidade também está associada ao grau de cristalinidade do filme de modo que filmes com grãos finos e grande quantidade de fases amorfas levam à menor rugosidade superficial.

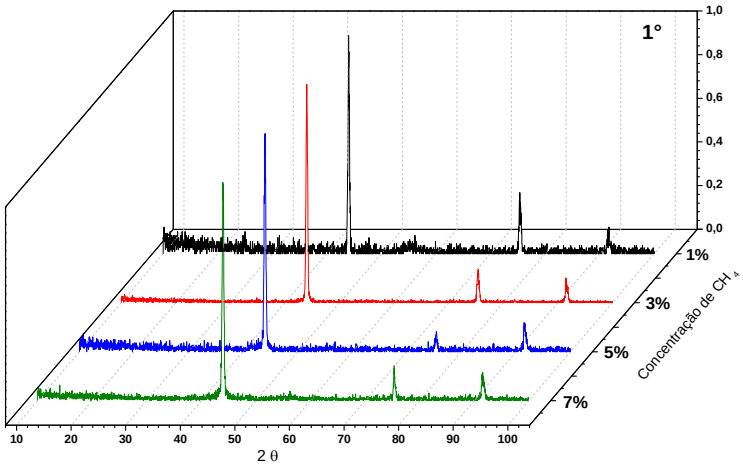
Analisando a morfologia de ambos os conjuntos de amostras, verificamos que o fator preponderante para a obtenção de filmes nanocristalinos é o aumento das taxas de renucleação que ocorre via redução do hidrogênio atômico na mistura gasosa, seja pelo uso de altas concentrações de metano em sistemas H_2/CH_4 ou através de elevadas concentrações de argônio em sistemas $H_2/CH_4/Ar$.

5.2. **Difração de Raios X**

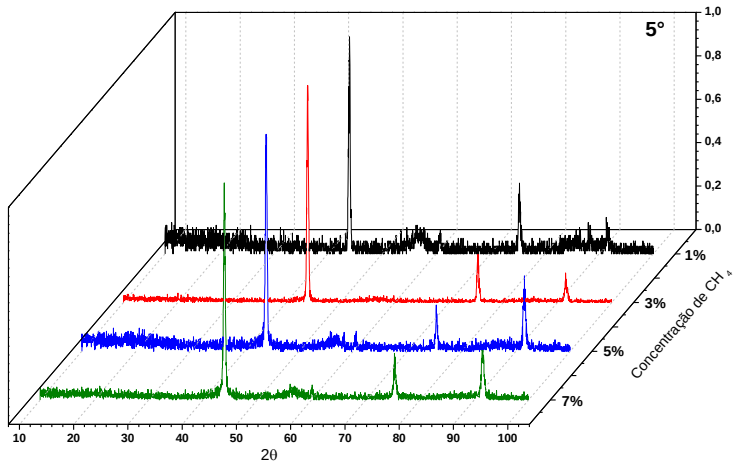
Abaixo são apresentados na Figura 5.3 os difratogramas das amostras com diferentes concentrações de CH_4 em três ângulos diferentes: 1, 5 e 30°. Todos os difratogramas apresentam picos localizados em 45, 75 e 92° que correspondem aos três planos principais do diamante: (111), (220) e (311), respectivamente. A presença dos picos referentes a esses planos confirma o crescimento de diamante policristalino. Para diamante, o plano (110) é o plano que apresenta maior taxa de crescimento [128]. Por outro lado, o plano (111) é o que incorpora maior quantidade de boro [6].

Comparando a variação de CH_4, para o ângulo rasante de 1°, verificamos que o plano (111) é o mais pronunciado em todas as amostras. A mudança de 1° para 5° mostra que o plano (311) se torna mais intenso nas camadas mais internas. Para um ângulo de 30° fica evidente a mudança dos planos (111) para os planos (220) e (311). Os filmes com 1% e 3% de CH_4 mantêm a têxtura (111) com a variação do ângulo incidente embora, apresentem uma redução gradual na intensidade dos picos com o aumento do ângulo rasante. No entanto, os filmes de 5% e 7% de CH_4 mostram uma mudança completa. Superficialmente são observados planos (111), porém a 30° a intensidade destes planos sofre uma diminuição acentuada dando preferência à formação dos planos (220) e (311).

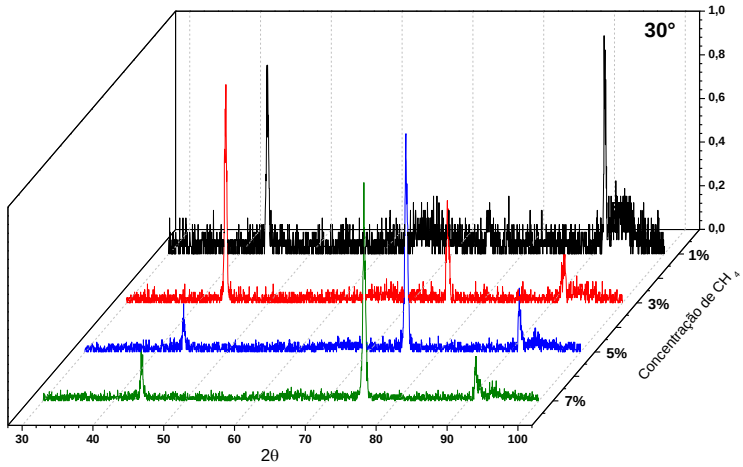
Figura 5.3 – Difratogramas das amostras com diferentes concentrações de CH_4 em (a) 1, (b) 5 e (c) 30°.



(a)



(b)



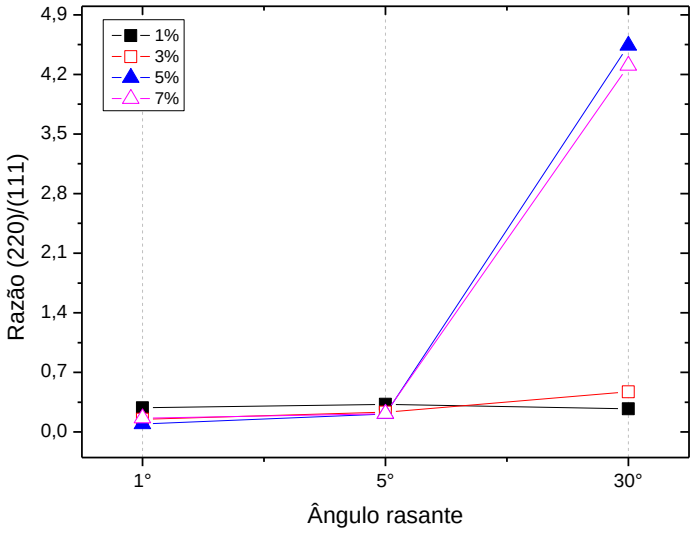
(c)

Fonte: Produção do autor.

Esses resultados indicam que, em regiões mais profundas, há uma quantidade menor de planos (111) e, como este é o plano que incorpora uma maior quantidade de boro, é plausível admitir que, nas amostras com 5 e 7% CH_4, o dopante encontra-se nas regiões mais superficiais onde esses planos são mais abundantes.

A Figura 5.4 mostra claramente que a razão (220)/(111) aumenta significativamente a medida que o ângulo varia de 1° para 30°. Para os filmes de 1 e 3% CH_4 há uma estabilidade, ocorre a diminuição dos planos (111) e a formação dos planos (220) porém, essa razão não se altera com o aumento do ângulo de incidência. Para os filmes com 5 e 7% esta estabilidade não é mantida, os planos (220) são favorecidos com o aumento da concentração de CH_4.

Figura 5.4 – Razão entre as intensidades do pico (220) e (111) em função do ângulo rasante para as amostras com diferentes concentrações de metano.



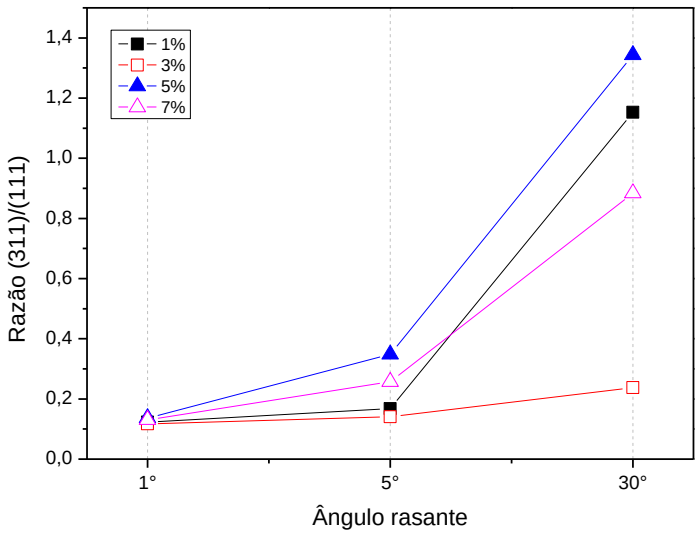
Fonte: Produção do autor.

De acordo com as informações da Tabela 4.1, o feixe pode chegar atingir a profundidade de 22 µm para um ângulo de 30°. Isto nos possibilita uma análise mais profunda dos filmes e corrobora o fato de que para regiões mais profundas há uma mudança de formação de planos (111) para (220). Esta mudança é drástica para filmes com alta concentração de CH_4 (5 e 7%). Isto pode ser um indicativo que no início do

crescimento os planos (220) são um dos primeiros a ser formados evoluindo para o plano (111). Na Figura 5.4 é observado que a razão (220)/(111) para as amostras com 5 e 7% de CH_4 foi ~ 4,2 maior para os planos (220) em detrimento do plano (111). Com estes resultados fica claro que, em amostras com maior concentração de CH_4, a fase (220) compete com a fase (111) nas primeiras horas de crescimento. Esse efeito competitivo pode, de forma acentuada, mudar a cinética de formação do filme favorecendo a formação da fase sp^2 nos contornos de grão.

A Figura 5.5 evidencia os aspectos da formação dos planos (311) e (111). Observa-se que não há uma mudança significativa para o filme de 3% de CH_4, mantém-se a linearidade com a formação dos planos (311) e a diminuição dos planos (111). No entanto, este comportamento não é observado para os outros filmes (1, 5 e 7% CH_4). O efeito competitivo entre os planos (311) e (111) é muito mais sutil que o observado entre os planos (220) e (311), sendo desprezível para a amostra com 3% de CH_4, como pode ser observado na Figura 5.5. Além disso, nesse caso, observa-se que a razão (311)/(111) não é proporcional a concentração de metano.

Figura 5.5 – Razão entre as intensidades do pico (311) e (111) em função do ângulo rasante para as amostras com diferentes concentrações de metano.



Fonte: Produção do autor.

Cabe ressaltar que a orientação cristalográfica do diamante muda de cúbica para octaédrica com o aumento da temperatura. No processo de ativação, metano e hidrocarbonetos são gerados. Estes hidrocarbonetos difundem e são adsorvidos pelo substrato. Ainda no início, *clusters* são formados a partir de inúmeras reações envolvendo hidrogênio. O hidrogênio atômico é responsável pelo ataque do sp e sp^2 facilitando a formação das ligações sp^3. Sendo assim, o hidrogênio atômico é responsável pela formação do sp^3 e pelo ataque a fase grafítica. Uma vez que o mecanismo de crescimento é puramente químico qualquer alteração nas concentrações de hidrogênio atômico pode alterar a formação do filme de diamante.

Neste sentido a formação dos planos cristalográficos na fase inicial é de fundamental importância na morfologia resultante dos filmes. O que se observa é que para 5 e 7% de CH_4 há uma predominância de crescimento na direção <220>. Por se tratar de um filme que cresce continuamente, o processo de crescimento vem sempre acompanhado de uma disputa entre planos cristalinos. Para o caso específico de 5 e 7% CH_4, a direção mais lenta é a <220> que predomina na fase inicial de crescimento, acarretando grãos menores e multifacetados. É importante salientar que a formação das faces <100> varia tanto com a temperatura do substrato quanto com a concentração de metano. A face <100> aumenta com a temperatura do substrato e diminui com a concentração de metano. A face <100> não é observada nos nossos difratogramas. A ausência da face <100> pode estar associada à instabilidade termodinâmica causada pela adição de metano. Por outro lado essa instabilidade termodinâmica pode ser a razão para a formação da fase <220>.

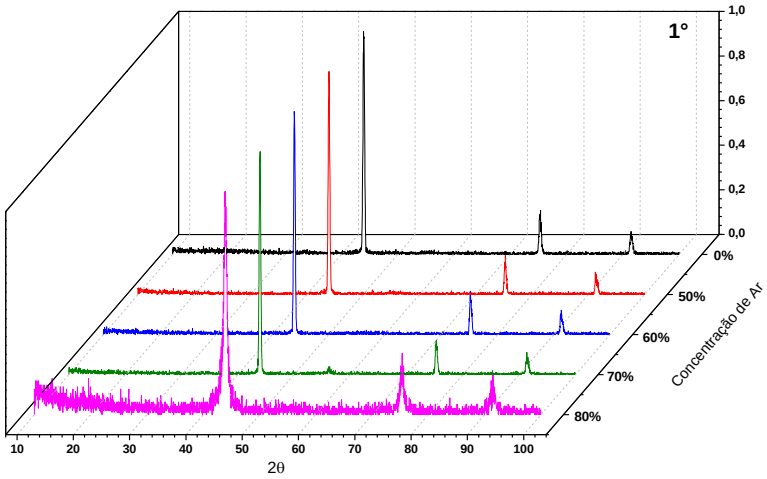
Do ponto de vista eletroquímico, o entendimento da formação e evolução dos planos cristalinos pode ser muito relevante. Como visto, inicialmente são formados os planos (220) que evoluem para os planos (111) de modo que, após 24 horas de crescimento os planos (111) são dominantes nos filmes. Portanto, considerando que as interações eletroquímicas ocorrem na superfície do diamante e, que a condutividade da superfície afeta essas interações, seria conveniente trabalhar com filmes com têxtura (111) predominante. Dessa forma, o tempo de crescimento dos filmes pode ser um fator fundamental para determinação da orientação cristalográfica do filme e, portanto de sua

condutividade. No entanto, é preciso salientar que para confirmar esses indícios seria necessário um estudo mais sistemático.

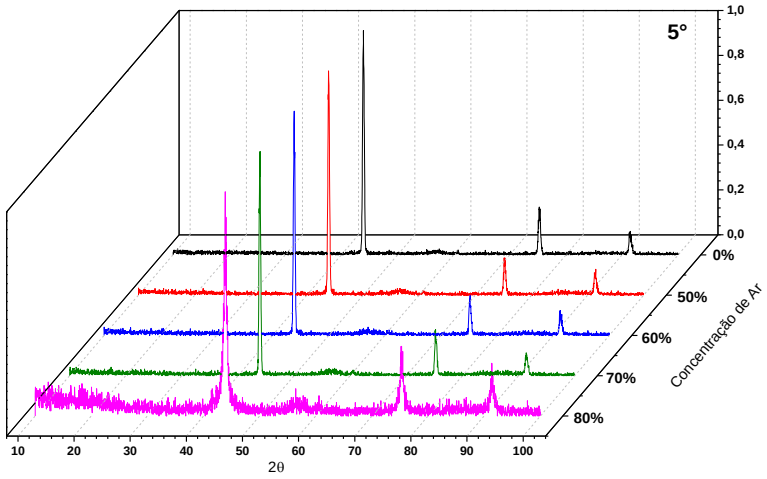
Na figura 5.6 são apresentados os difratogramas das amostras com diferentes concentrações de Ar. Os picos característicos do diamante, (111), (220) e (311), podem ser observados em todos os difratogramas. Analisando a Figura 5.6, podemos observar que os picos da amostra com 80% Ar são mais largos que das outras amostras. De fato, as amostras com 0, 50, 60 e 70% de Ar praticamente não apresentam variação na largura a meia altura dos picos. Esse resultado não é surpreendente, pois como observado nas imagens MEV, não há uma variação significativa do tamanho de grão nessas amostras.

As figuras 5.7 e 5.8 resumem o comportamento dos planos cristalinos para as amostras com variações de Ar. Observa-se que de 1 para 5° não há uma mudança na razão entre (220)/(111) e (311)/(111), os planos (220) e (311) se formam e os planos (111) diminuem porém, a razão é mantida constante. Para o ângulo de 30°, no entanto, esta razão é alterada, embora de forma sutil. A formação dos planos (220) e (311) em relação ao plano (111) não aumenta linearmente com o acréscimo da concentração de Ar.

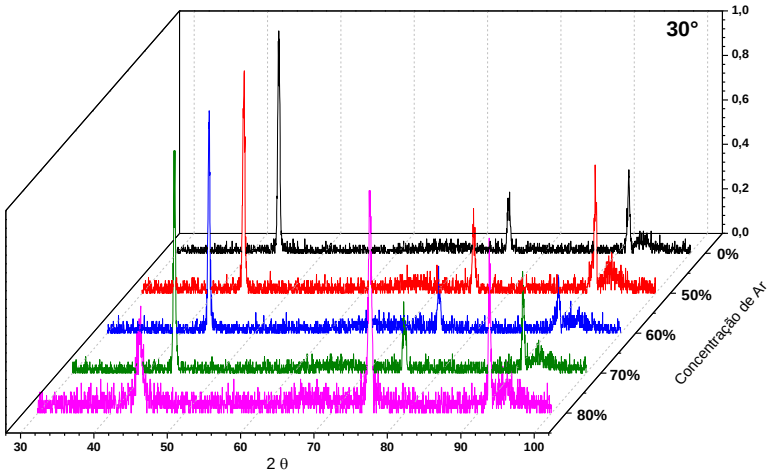
Figura 5.6 – Difratograma das amostras com diferentes concentrações de Ar para os ângulos rasantes de (a) 1, (b) 5 e (c) 30°.



(a)



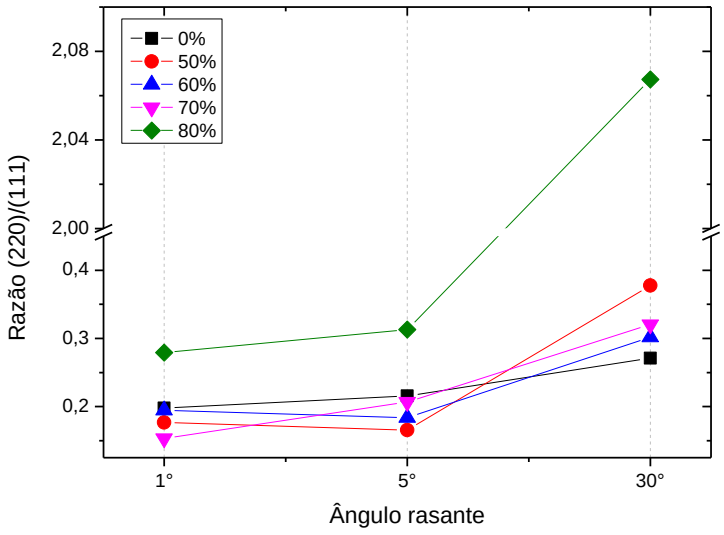
(b)



(c)

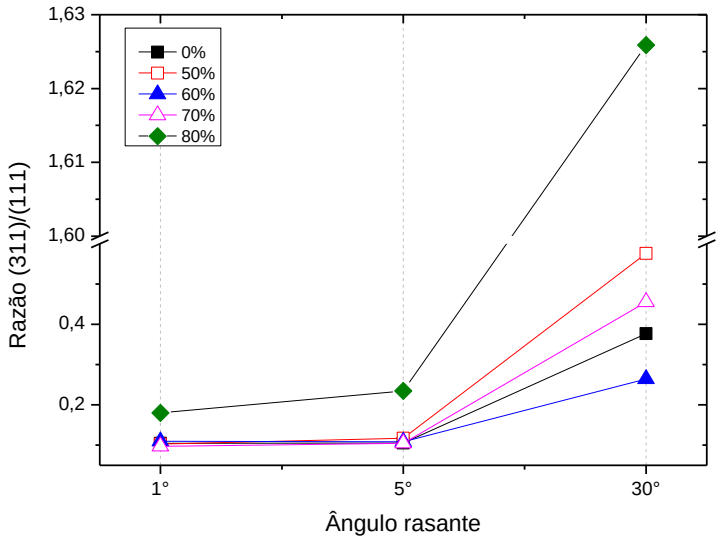
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.7 – Razão entre as intensidades do pico (220) e (111) em função do ângulo rasante para as amostras com diferentes concentrações de Argônio.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.8 – Razão entre as intensidades do pico (311) e (111) em função do ângulo rasante para as amostras com diferentes concentrações de Argônio.



Fonte: Produção do autor.

No entanto, cabe destacar que entre 0 e 70% Ar não se acentua uma drástica mudança de fase como foi observado nos filmes com adição de CH_4. Somente para filmes

crescidos com 80% Ar se verifica uma mudança acentuada na formação dos planos (220) e (311), no entanto muito inferiores quando comparado com os filmes crescidos com uma variação de CH_4. Para se ter uma ideia da diferença observada podemos considerar os extremos de 80% Ar e 7% CH_4.

$$\frac{(220)/(111)_{7\%\ de\ CH_4}}{(220)/(111)_{80\%\ de\ Ar}} = \frac{4{,}55}{2{,}07} \cong 2{,}2 \qquad (5.2)$$

Esta diferença pode estar associada ao papel desenvolvido pelo CH_4 e pelo Ar durante o crescimento dos filmes. Metano é o gás precursor no crescimento de diamante em ambos os casos. O aumento da concentração de CH_4 na mistura gasosa implica no aumento da oferta de radicais utilizados nas reações de crescimento, mas, em contrapartida reduz a quantidade de hidrogênio atômico dentro do reator. O argônio, por sua vez, é um gás nobre quimicamente inerte na atmosfera de crescimento do diamante. O aumento da quantidade de Ar, dentro do reator, afeta a dissociação de hidrogênio molecular o que resulta em consequente redução da quantidade de hidrogênio atômico disponível para o crescimento. No entanto, o aumento da concentração de Ar não afeta, diretamente, a quantidade de radicais produzidos pelo gás precursor. Particularmente, nos filmes analisados, é possível verificar que, embora, ambos os gases promovam a redução da quantidade de hidrogênio atômico no reator, a formação inicial dos planos cristalinos (regiões mais profundas) é mais afetada pela variação de CH_4 na mistura gasosa, conforme evidenciado pela Equação 5.2. As amostras com maior quantidade de CH_4 (5 e 7%) exibem um comportamento competitivo mais intenso entre os planos (220) e (111) do que as amostras crescidas com variação de Ar.

Em resumo, os filmes crescidos com variação de Ar entre 0 e 70% apresentam uma estabilidade na formação dos planos (220) e (311), o aumento desses planos não ocorre de maneira acentuada com o aumento do ângulo de incidência rasante. Para a amostra com maior concentração de Ar, 80%, observa-se uma redução maior na formação de planos (111) em detrimento dos planos (220) e (311). No entanto, não se verifica nenhuma relação de proporcionalidade entre o aumento desses planos e o aumento da concentração de Ar nos filmes.

De maneira geral, o que se observa é que, superficialmente (para o ângulo de 1°) não se observa um efeito competitivo entre os planos cristalinos. Embora, os filmes apresentem diferentes concentrações de CH_4 ou Ar, os valores para as razões (220)/(111) e (311)/(111) se encontram entre 0,1 e 0,3, mostrando que a concentração desses gases na mistura pode ter efeitos importantes nos primeiros estágios de crescimento, mas, resultam em filmes com características cristalográficas similares. Destaca-se também o fato que todos os filmes apresentam, superficialmente, têxtura (111). Esse é um forte indício que o boro se encontra nas regiões mais superficiais dos filmes visto que este é o plano de maior incorporação de boro no diamante. Embora, estes resultados possam ser apenas peculiaridades de nossos filmes eles abrem precedentes para o desenvolvimento de novos estudos sobre o assunto.

5.3. **Espectroscopia Raman**

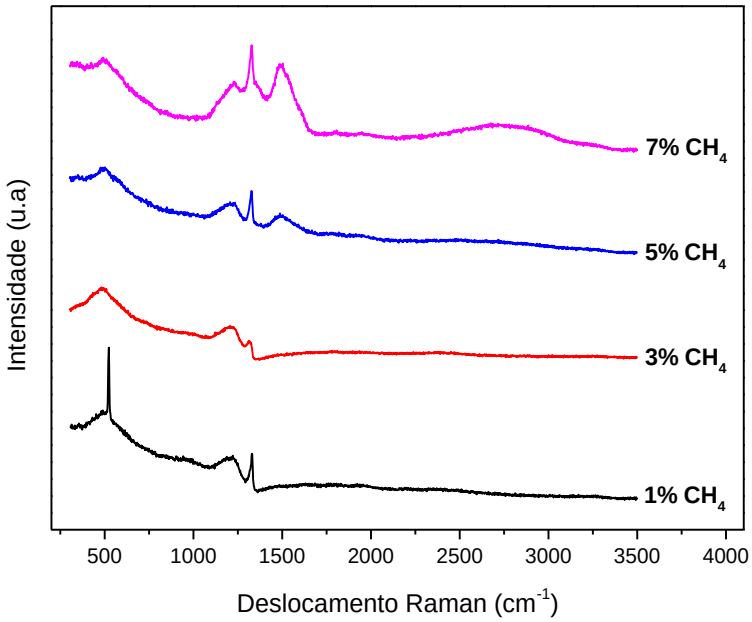
O espectro Raman das amostras analisadas é mostrado na Figura 5.9 e na Figura 5.10. Todos os espectros apresentam o pico característico do diamante em 1332 cm^{-1}, este pico é associado às ligações sp^3 do carbono. As bandas características de filmes de diamante dopado com boro, em 500 e 1200 cm^{-1}, também estão presentes nos espectros. Essas bandas são relacionadas ao relaxamento das regras de seleção [90].

A banda em 500 cm^{-1} tem sido atribuída à presença de modos vibracionais locais de pares de boro [92, 93], e também à desordem e transições ópticas entre bandas [65]. A banda em 1200 cm^{-1} é associada com a incorporação de boro na rede do diamante [93] e à interferência Fano. O efeito Fano é atribuído à uma interferência quântica entre os fônons Raman e as transições da banda de impureza para estados contínuos compostos de aceitadores excitados e estados da banda de valência [93]. De acordo com Krivchenko et al [129] a banda em 1200 cm^{-1} surge devido o efeito do boro na rede do diamante e sua presença no espectro independe da presença de carbono sp^2 nos filmes.

Analisando os espectros com variação de CH_4, Figura 9, podemos obter informações relevantes sobre as características desses filmes. A banda em 500 cm^{-1} não sofreu

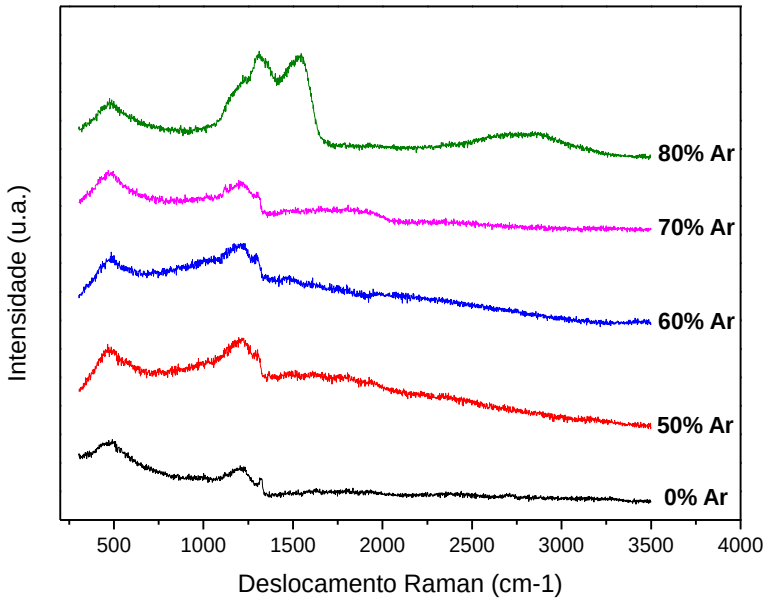
mudanças significativas com o aumento da concentração de CH_4. Por outro lado, a banda em 1200 cm^{-1} sofreu uma redução gradual com o aumento da concentração de CH_4.

Figura 5.9 – Espectro Raman das amostras com diferentes concentrações de CH_4.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.10 – Espectro Raman das amostras com diferentes concentrações de Ar.



Fonte: Produção do autor.

O pico do diamante torna-se mais estreito e bem definido conforme aumenta a concentração de metano. A assimetria existente entre as duas extremidades desse pico é atribuída à interferência Fano e, marca o início da condutividade metálica nos filmes de diamante [93]. É nítida a redução dessa assimetria e, portanto, do efeito Fano com o aumento da concentração de CH_4 nos filmes.

O pico localizado em 520 cm^{-1}, que surge em meio à banda de 500 cm^{-1} é referente ao silício. Este pico aparece apenas no espectro com menor concentração de metano. A adição de CH_4 provavelmente causa uma redução da transparência óptica do material, inibindo o pico do silício no espectro Raman nas demais amostras, como observado por Chow et al [116].

A banda localizada em ~ 1500 cm^{-1} que não é vista nos primeiros espectros ganha intensidade nos filmes com mais CH_4. Essa banda, denominada banda G, é associada a impurezas do tipo grafite presente nos contornos de grão e na superfície do filme [130]. De acordo com Willians [19] esta banda resulta dos modos de alongamento no plano de carbonos com ligação sp^2. Nos espectros da Figura 5.9, a banda G está deslocada por 80 cm^{-1} em relação ao grafite monocristalino, para este material, o pico localiza-se em 1580 cm^{-1}. Segundo Krivchenko et al [129] esse deslocamento confirma que a fase grafítica contém frações de material amorfo. A quantidade de fases grafíticas aumenta significativamente para o filme com 7% de CH_4, uma evidência disso é o surgimento da banda G' em seu espectro. Segundo Reich [91] essa banda está associada ao *overbending* dos ramos ópticos longitudinais de grafite.

Tanto a redução do pico em 1200 cm^{-1} quanto à redução do efeito Fano indicam a redução da incorporação de boro na rede cristalina do diamante com o aumento da concentração de metano nas amostras.

Os espectros das amostras com variação de Ar são mostrados na Figura 5.10. As amostras com até 70% de Ar apresentam espectros bem similares. O pico de diamante e ambas as bandas de dopagem são bem definidos, com pouca ou nenhuma variação na intensidade ou deslocamento em relação à amostra livre de Ar. Nenhuma banda do grafite é visível.

O pico de diamante apresenta uma redução gradual e um leve deslocamento para menores energias conforme aumenta a concentração de Ar. Ambas as características indicam a substituição direta de carbono por boro na estrutura do diamante e o aumento do parâmetro de rede [129]. De acordo com Wang et al [131] o deslocamento desse pico está correlacionado com o aumento da incerteza do vetor de onda devido à dopagem com boro.

Na amostra com 80% de Ar, o pico característico do diamante ainda é visível, mas, não é possível definir claramente sua amplitude devido aos ombros que surgem em ambos os lados. Do lado direito surge um ombro localizado em 1340 cm^{-1}. Esse ombro é resquício da banda D, associada a carbono amorfo sp^2 [90]. É normalmente conhecida como banda da desordem e se origina dos modos de vibração de fônons de simetria A_{1g} [132]. A banda D é mais sensível à presença de carbono sp^2 e, por isso, é uma das bandas mais proeminentes em diamante nanocristalino [125], o que justifica sua presença na amostra com maior quantidade de Ar e sua sobreposição com o pico de diamante.

Do lado esquerdo é possível distinguir dois pequenos ombros, o primeiro em aproximadamente 1220 cm^{-1} e o segundo em torno de 1150 cm^{-1}. O primeiro ombro refere-se à banda de dopagem em 1220 cm^{-1} e o segundo a uma banda característica de diamante nanocristalino. A banda em 1150 cm^{-1} é normalmente atribuída à presença de transpoliacetileno em contornos de grão, um componente muito comum em diamante nanocristalino [133]. A origem dessa banda ainda é, na verdade, alvo de muitas discussões, sendo muitas as teorias. De acordo com Willians [19] a banda em 1150 cm^{-1} pode ser associada a hidrogênio/sp^2 em contornos de grão. Barbosa et al [18] atribui a banda em 1150 cm^{-1} a um modo de deformação de ligações CHx presentes nas nano partículas de diamante. Sobaszek et al [134], por sua vez, acredita que essas bandas são resultantes de ligações C-H.

A banda G e G' são visíveis apenas para o espectro da amostra com 80% Ar. A presença indica o aumento de grafite e carbono amorfo nesses filmes e, uma clara tendência de grafitização do filme.

5.4. **Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)**

Na Figura 5.11 são apresentados os espectros B1s das amostras com diferentes concentrações de CH_4 das varreduras realizadas em diferentes ângulos azimutais. Os espectros mostram dois picos distintos nas amostras com menor concentração de CH_4. Esses picos podem estar relacionados a presença do B puro na rede cristalina ou do B ligado a outros elementos. Na Tabela 5.1 são apresentadas as energias de ligação de alguns possíveis estados ligados do boro, todos os valores referem-se à linha espectral B 1s.

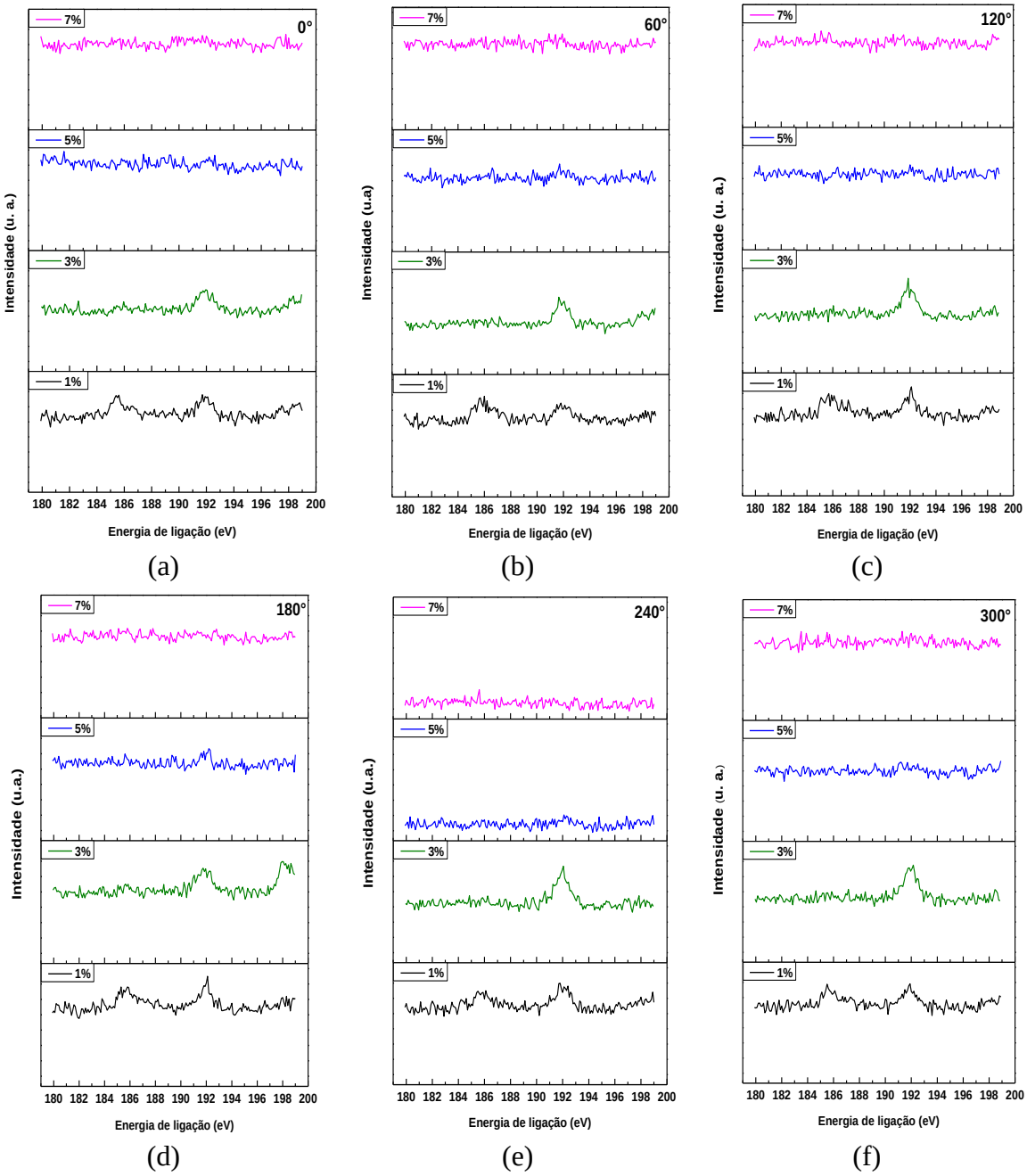
Tabela 5.1 – Energia de ligação para algumas espécies contendo boro.

Elemento/Composto	Energia de ligação (eV)
B	186,4-188,4
B_4C	186,5-186,9
BN	189,8-190,3
B_2O_3	192,0-193,7
H_3BO_3	192,8-193,6
B_6O	187,4-189,2

Fonte: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [135].

Os valores de energia de ligação apresentados para cada material da Tabela 5.1 encontram-se dentro de um intervalo determinado a partir de valores citados na literatura. Para o boro puro, por exemplo, o intervalo é de 2 eV, podemos ter um pico entre 186,4 e 188,4 eV para este elemento. Dessa forma, podemos associar facilmente o pico localizado em 186 eV nos espectros da Figura 5.11 ao B. Analisando a Tabela 5.1, verificamos ainda que o pico localizado em 192 eV nos espectros pode ser associada ao B_2O_3 (trióxido de boro). Na literatura há outros autores que também atribuem a origem do pico em 192 eV ao B_2O_3 [136-138]. Segundo WONG et al [137] picos localizados em $\sim$191 eV são normalmente atribuídos a espécies B_xO_y. Vale ressaltar que a fonte de dopagem utilizada no crescimento dos filmes de diamante é uma solução formada por B_2O_3 dissolvido em metanol (CH_3OH), portanto, é plausível admitir que B_2O_3 esteja presente na estrutura cristalina.

Figura 5.11 – Espectro B 1s das amostras com diferentes concentrações de CH_4 nos ângulos azimutal de (a) 0, (b) 60, (c) 120, (d) 180, (e) 240 e (f) 300°.



Fonte: Produção do autor.

O pico em 186 eV aparece apenas nos espectros da amostra com 1% de CH_4. O pico em 192 eV aparece apenas nas amostras com 1 e 3% de CH_4. Nenhuma relação linear é observada entre a intensidade dos picos e os ângulos azimutais. A ausência de picos nas amostras com maior concentração de CH_4 não indica necessariamente que essas

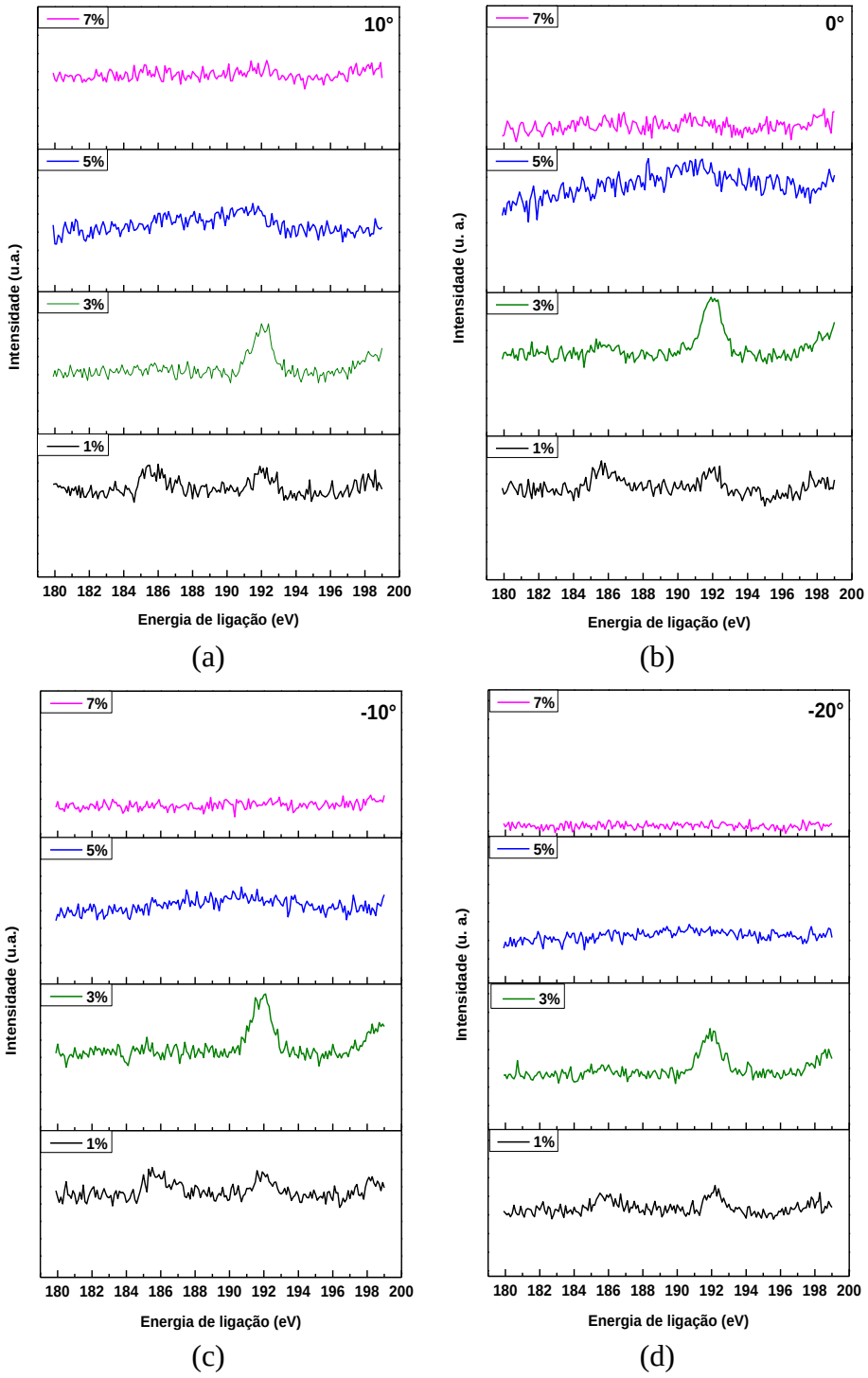
amostras não tenham boro em sua composição. Provavelmente, isso ocorre devido a uma incorporação de boro inferior ao limite de detecção do equipamento utilizado (o analisador da Kratos possui um limite de detecção de 1%). A redução da incorporação de boro com o aumento da concentração de metano nos filmes é verificada em todos os ângulos, a mudança do ângulo azimutal não causa nenhuma alteração nos espectros dos filmes.

Na Figura 5.12 são apresentados os espectros B 1s das amostras com diferentes concentrações de CH_4 das varreduras realizadas com diferentes ângulos de inclinação. São mostrados os espectros obtidos em quatro ângulos diferentes: 0, 10, -10 e -20. Os ângulos positivos correspondem à inclinação da amostra na direção do feixe de Raios X, de modo que nesses ângulos é possível analisar regiões mais superficiais da amostra. Os ângulos negativos, por sua vez, correspondem à inclinação da amostra na direção oposta ao feixe, de modo que porções mais profundas da amostra são analisadas. Essa relação pode ser compreendida mais facilmente através da Figura 4. 15, da seção 4.4. Dessa forma, o ângulo mais rasante seria 10° enquanto o ângulo que permite analisar camadas mais internas das amostras é o ângulo de -20°.

O pico em 182 eV é visto claramente apenas nos espectros das amostras com 1% de CH_4 enquanto o pico em 192 eV é visto nos espectros de 1 e 3% de CH_4. Além disso, destaca-se o fato do pico em 192 eV apresentar maior intensidade nos espectros da amostra com 3% de CH_4 enquanto o pico em 186 eV praticamente desaparece. Esse comportamento é observado em todos os ângulos de inclinação.

Para as amostras com 5 e 7% de CH_4 é possível ver apenas resquícios desses picos nos espectros feitos nos ângulos mais rasantes (0 e 10°), em regiões mais profundas (ângulos de -10 e -20°) não se observa nada. Embora, não exista uma relação linear entre a concentração de boro e o ângulo de inclinação, os resultados apontam uma menor incorporação de boro em regiões mais profundas. Esses resultados corroboram aqueles obtidos pela técnica de Difração de Raios X na qual foi verificado que a fase (111) do diamante, responsável pela maior incorporação de boro, encontra-se em regiões mais superficiais da amostra indicando que o dopante se localiza nessa região.

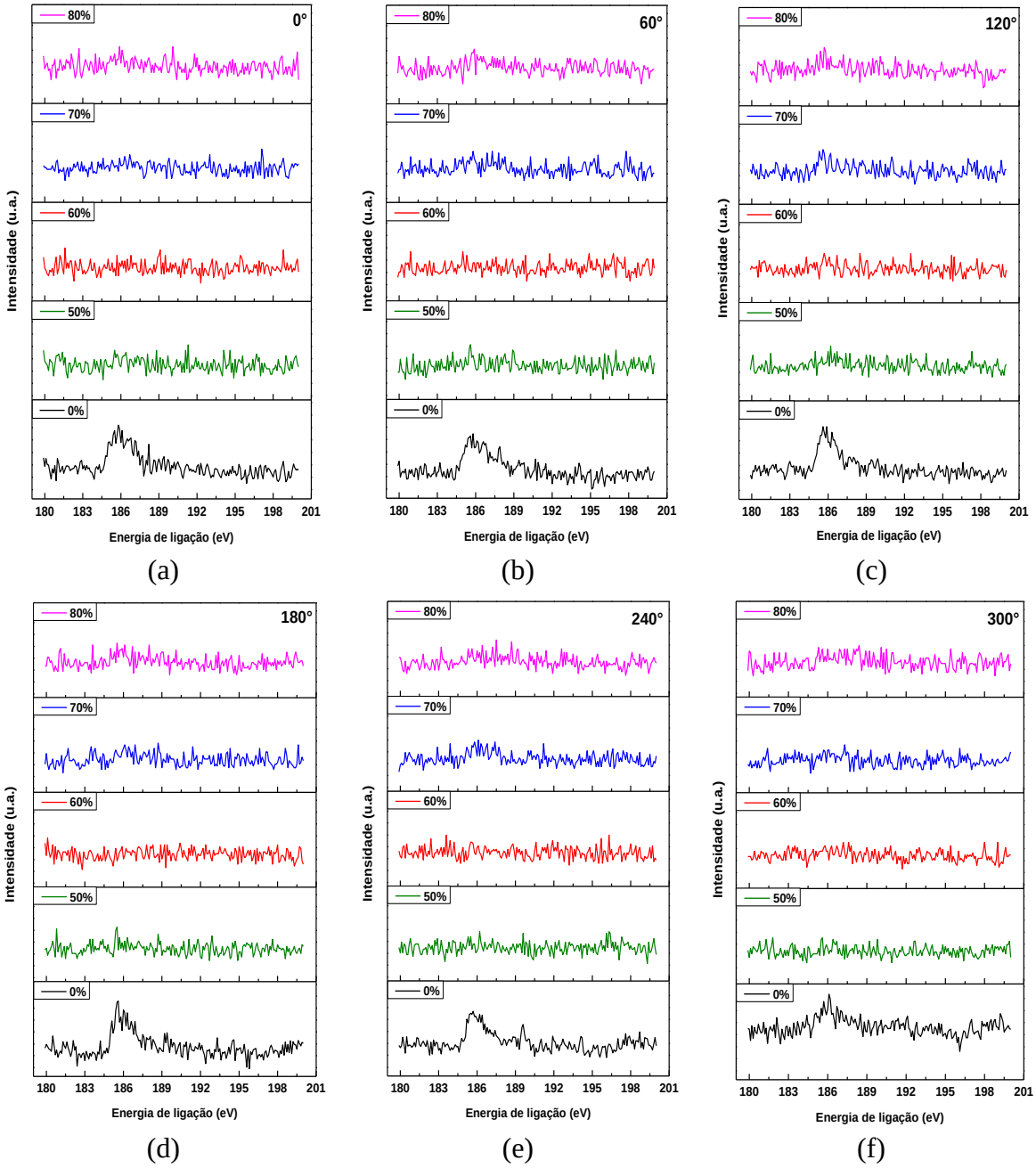
Figura 5.12 – Espectro B1s para as amostras com diferentes concentrações de CH_4 com inclinações de (a) 10 (b) 0, (c) -10 e (d) -20°.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.13 são apresentados os espectros B1s das amostras com diferentes concentrações de Ar das varreduras realizadas em diferentes ângulos azimutais e, na Figura 5.14 aquelas realizadas com diferentes ângulos de inclinação.

Figura 5.13 – Espectro B1s para as amostras com diferentes concentrações de Ar nos ângulos azimutal de (a) 0, (b) 60, (c) 120, (d) 180, (e) 240 e (f) 300°.



Fonte: Produção do autor.

Nos espectros das amostras da Figura 5.13 surge apenas um pico, localizado em 186 eV. Esse pico é bem definido para a amostra livre de Ar (0%). Este comportamento foi observado em todos os ângulos azimutais de modo que este parâmetro parece não interferir nos resultados obtidos. Nenhuma relação é observada entre o ângulo azimutal e a intensidade do pico em 186 eV.

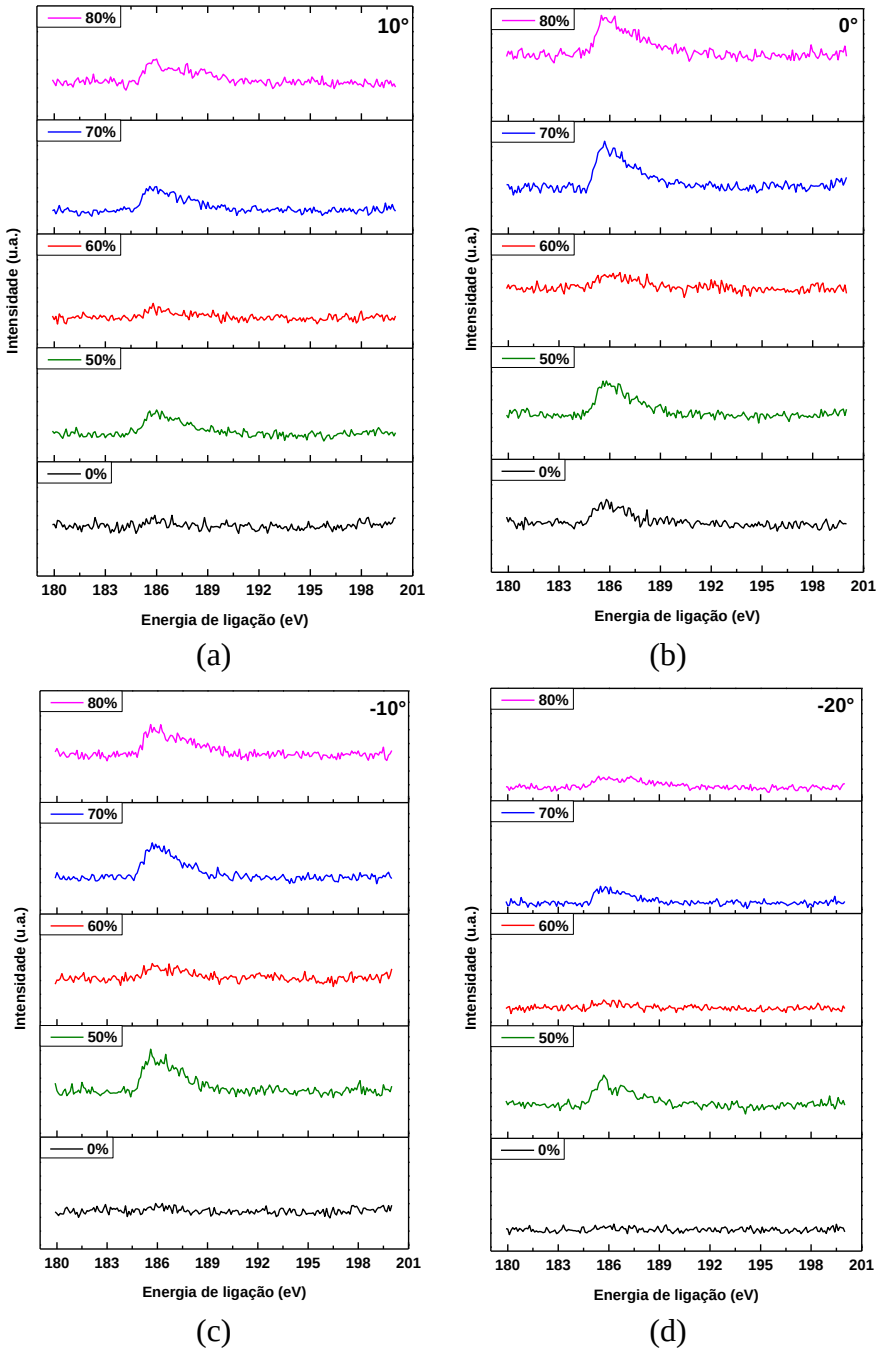
Cabe ressaltar a ausência do pico localizado em 192 eV na amostra sem Ar, uma vez que este pico é visto claramente na amostra com 1% de CH_4 (condição na qual foram crescidos os filmes com variação de Ar), especialmente considerando que as condições de crescimento e a fonte de dopagem utilizada em ambos os lotes de amostras foram as mesmas. Parece haver algum fator que inibe a incorporação de B_2O_3 na estrutura do diamante. No entanto, deve-se considerar que embora todas as amostras tenham sido crescidas em reatores de filamento quente, cada lote foi crescido em um reator diferente, devido à necessidade de evitar possíveis contaminações e/ou interferências causadas pela presença de outras espécies nas paredes da câmara do reator. Além disso, a variação nas dimensões do reator também deve ser considerada.

Outro fator relevante é o fato do reator utilizado para crescer a amostra livre de Ar, normalmente, ser utilizado para crescer amostras nanocristalinas em altas concentrações de Ar. Estes fatores combinados podem causar interferências nas reações de dissociação e adsorção dos gases e, por consequência no crescimento do filme, resultando na ausência do pico localizado em 192 eV.

Na Figura 5.14 são mostrados os espectros das amostras com variadas concentrações de Ar para diferentes ângulos de inclinação. Como discutido anteriormente, o ângulo mais rasante é de 10° e o ângulo de -20° é o que alcança maior profundidade na amostra. Novamente, como na Figura 5.13, verifica-se a presença apenas do pico em 186 eV, o pico em 192 eV não é observado nos espectros. Nenhuma relação linear entre o ângulo de inclinação e a intensidade do pico em 186 eV foi identificada. Inicialmente, há um aumento da intensidade desse pico quando o ângulo de inclinação varia de 10 para 0°, em seguida ocorre uma redução na intensidade quando o ângulo varia de 0 para -10° que se torna mais acentuada no ângulo de -20°. De modo que, comparando o ângulo de

inclinação mais rasante (10°) e o de maior alcance (-20°) verifica-se uma redução na intensidade do pico em 186 eV quando a profundidade de penetração do feixe de Raios X aumenta, independente da concentração de Ar na amostra.

Figura 5.14 – Espectro B1s para as amostras com diferentes concentrações de Ar com inclinações de (a) 10 (b) 0, (c) -10 e (d) -20°.



Fonte: Produção do autor.

Comparando os espectros das amostras com diferentes concentrações de Ar em um mesmo ângulo de inclinação verificamos que não existe uma linearidade entre a concentração de Ar e a intensidade do pico em 186 eV. No entanto, para qualquer ângulo de inclinação a amostra com 70% de Ar é a que apresenta maior intensidade.

Os espectros de XPS obtidos através de ambos os tipos de varredura mostram que as amostras com diferentes concentrações de CH_4 apresentam comportamento bem distinto das amostras com diferentes concentrações de Ar. Os dados relacionados às amostras com variação da concentração de CH_4 mostram claramente uma tendência enquanto os resultados das amostras com Ar mostram mais dispersões.

O lote de amostras com CH_4 apresenta dois picos distintos nos espectros da amostra com 1% de CH_4, o primeiro em 186 e o segundo em 196 eV. O primeiro pico perde intensidade nas amostras com 3% de CH_4 e não é observado nas amostras com concentrações maiores de CH_4. O pico em 192 eV, por sua vez, ganha intensidade na amostra com 3% de CH_4 e, apresenta apenas traços nas amostras com 5 e 7%. De modo, que podemos observar uma linearidade nos resultados: conforme aumenta a concentração de CH_4 nos filmes ocorre uma redução da intensidade dos picos associados ao B e ao B_2O_3 e, portanto, da quantidade de boro nos filmes.

No lote de amostras com variação de Ar, no entanto, não se observa nenhuma relação linear. Apenas o pico em 186 eV é observado nesses espectros. Nas varreduras com diferentes ângulos azimutais o pico em 186 eV é mais acentuado apenas na amostra livre de Ar, nas demais amostras ele surge com pequena intensidade ou sequer é observado. Nas varreduras com diferentes ângulos de inclinação, o pico em 186 eV apresenta menor intensidade no ângulo de maior alcance (-20°) embora nenhuma relação proporcional seja observada. Da mesma forma, não é observada nenhuma linearidade entre a intensidade desse pico e a concentração de Ar.

Segundo os estudos realizados por May et al [8] em BDD microcristalino e nanocristalino empregando espectroscopia Raman (em diferentes comprimentos de onda) e medidas de condutividade elétrica com sondas de 2 e 4 pontas, a eficiência da dopagem de filmes nanocristalinos é reduzida porque uma quantidade significativa de

boro é incorporada em posições que não contribuem para a condutividade tais como interstícios, a superfície dos cristalitos ou dentro das impurezas de carbono não diamante presentes nos contornos de grão; ou seja, a redução na incorporação de boro na rede cristalina do diamante seria causada pela incorporação do dopante nesses sítios não ativos. Portanto, filmes de diamante com maior quantidade de carbono sp^2 sofreriam uma redução na incorporação de boro na rede cristalina. De forma que, filmes de diamante com variações da concentração de CH_4 e de Ar podem sofrer interferências na incorporação de boro visto que, em ambos os casos, a literatura prevê variações significativas no tamanho de grão e na quantidade de carbono não diamante nos filmes com a variação desses elementos na fase gasosa.

Se a teoria divulgada por May et al [8] estivesse correta os espectros de XPS das amostras com maior quantidade de fases não diamante não deveria apresentar diferenças em relação as amostras com menor quantidade de sp^2 pois, ao contrário da Espectroscopia Raman que enxerga apenas os sítios ativos do diamante, a técnica de XPS permite enxergar o material como um todo sem distinção entre sítios ativos ou não ativos.

No entanto, essa relação entre a quantidade de carbono sp^2 e a incorporação de boro não pode ser observada em nossos filmes. Analisando o lote de amostras com variação de CH_4 verificamos que as amostras com menor tamanho de grão (Figura 5.1-c, d) e maior quantidade de carbono sp^2 (Figura 5.9) apresentam uma drástica redução na intensidade dos picos relacionados ao boro de maneira que eles não são observados nos espectros, indicando uma real redução na incorporação de boro.

Nas amostras com variação de Ar, no entanto, não se observa um comportamento linear. As varreduras com variação azimutal indicam a redução do pico em 186 eV nas amostras com altas concentrações de Ar (70 e 80%) enquanto as varreduras com variação do ângulo de inclinação mostram que estes picos apresentam intensidade considerável nessas amostras.

No entanto algumas considerações devem ser feitas considerando-se as diferenças entre este e o trabalho de May et al [8]. A Tabela 5.2 pode mostrar mais claramente essas

diferenças. Primeiro devemos considerar que a fonte de dopagem utilizada nesse trabalho é trióxiodo de boro (B_2O_3) enquanto a utilizada no trabalho citado é diborano gasoso (B_2H_6). O nível de dopagem utilizado no crescimento dos filmes também foi diferente. A pressão utilizada durante o crescimento dos filmes utilizados nesse trabalho (40 torr) é o dobro da que foi utilizada no trabalho citado. Outra diferença fundamental entre os trabalhos é que nesse trabalho, as amostras nanocristalinas foram crescidas em ambientes ricos em Ar enquanto as amostras nanocristalinas utilizadas no trabalho de P. W. May foram crescidas com alta concentração de CH_4 (5%). De modo que se torna muito difícil comparar os resultados obtidos para as amostras nanocristalinas.

Tabela 5.2 – Parâmetros de crescimento utilizados para síntese de diamante nanocristalino.

Característica	**Rosana**	**May et al**
Fonte de dopagem	B_2O_3	B_2H_6
Nível de dopagem	30 000 ppm [B/C – B_2O_3/CH_3OH]	0 - 12 000 ppm
Pressão	40 torr	20 torr
Diamante nanocristalino	Ambiente rico em Ar	Ambiente rico em CH_4

Fonte: Produção do autor.

A Tabela 5.3 resume os resultados obtidos a partir das análises de XPS e evidencia as contradições entre a teoria proposta por May et al e os resultados obtidos.

Tabela 5.3 – Resumo esquemático dos resultados obtidos através da técnica de XPS.

Varredura	**Lote A**	**Lote B**
Ângulo azimutal	Aumento de CH_4 ↓ redução de B	Aumento de Ar ↓ redução de B
AR-XPS	Aumento de CH_4 ↓ redução de B	Aumento de Ar ↓ B constante

Fonte: Produção do autor.

Esses resultados claramente contrariam o que é proposto por May et al indicando que, a incorporação de boro em sítios não ativos não é a responsável pela redução na

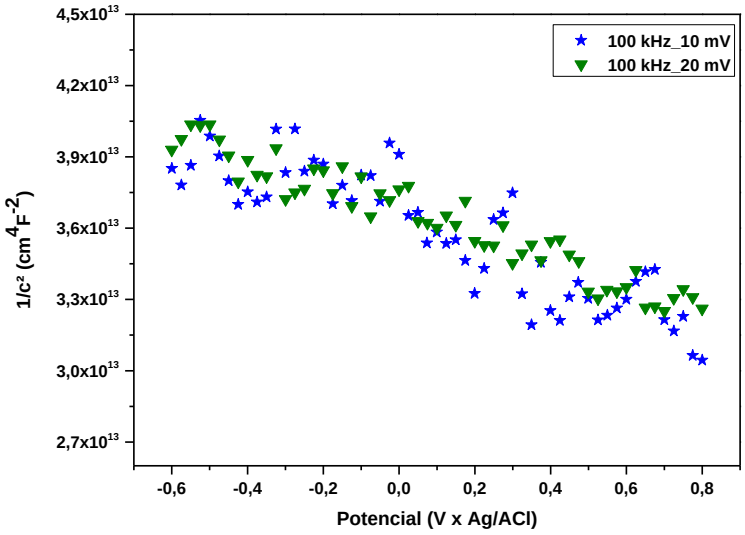
condutividade em filmes de diamante com pequeno tamanho de grão e alta taxa de carbono sp^2. Caso isso ocorresse, os picos vistos nos espectros de XPS se manteriam constante, uma vez que independente da localização do boro em sítios ativos ou não ativos, a quantidade de boro nos filmes permaneceria constante. Dessa forma, os resultados apontam que, de fato, há uma redução na incorporação do boro no filme como um todo, tanto em sítios ativos quanto inativos. Os resultados são mais contundentes para o lote de amostras com variação de CH_4, os resultados do lote de amostras com variação de Ar não mostram uma tendência muito clara, no entanto, as discussões anteriores nos mostraram que devido às diferenças nos parâmetros experimentais esse comportamento é aceitável.

5.5. **Mott Schottky Plot**

As medidas na frequência de 100 kHz foram descartadas devido às perturbações verificadas nas curvas. Mesmo com a repetição das medidas, verificou-se que as curvas obtidas apresentavam grandes deformações impossibilitando a definição de uma região com inclinação linear que pudesse ser útil para o cálculo do número de portadores e do potencial de banda plana. Esse comportamento foi observado em todas as amostras de ambos os lotes. Essas perturbações podem ser vistas na Figura 5.15 onde é mostrada uma das varreduras feitas com a frequência de 100 kHz.

De fato, as medidas de Mott Schottky Plot em altas frequências são inviáveis. Como discutido anteriormente na seção 4.5, quando a frequência se aproxima de valores muito altos (em torno de 100 kHz) a camada de inversão não é mais capaz de responder ao sinal de perturbação e, a resposta principal vem apenas da camada de depleção no regime de inversão acompanhada de uma constante capacitiva [111].

Figura 5.15 – Gráfico de Mott Schottky Plot para a amostra com 3% de CH_4 na frequência de 100 kHz.

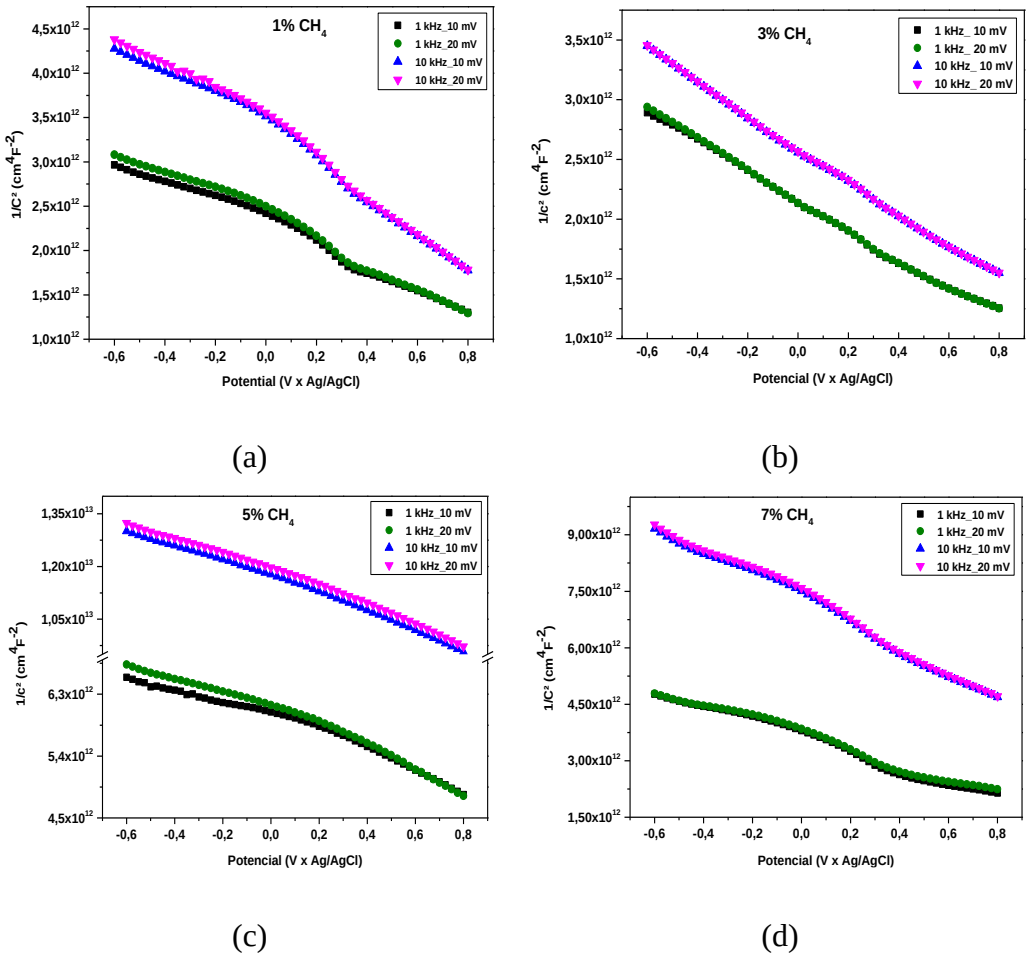


Fonte: Produção do autor.

Na Figura 5.16 podem ser observadas as varreduras feitas para amostras com diferentes concentrações de CH_4 nas frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV.

Analisando cada amostra individualmente, observa-se que as curvas obtidas em ambas as frequências apresentam comportamento similar. No entanto, os valores de $1/C^2$ são diferentes para cada uma delas indicando claramente que existe uma dependência dos valores obtidos com a frequência. Em contrapartida, a amplitude parece não ser um fator fundamental para a medida, as curvas obtidas para uma mesma frequência com diferentes amplitudes estão quase sobrepostas nos gráficos. Nota-se uma pequena dispersão apenas nas curvas obtidas para a amostra com 5% de CH_4 (Figura 5.16-c), no entanto, verifica-se que na região de inclinação linear não existem dispersões. Considerando que esta é a região de interesse para a determinação do potencial de banda plana e do número de portadores, podemos admitir que as variações causadas pelo uso de diferentes amplitudes nas medidas são insignificantes.

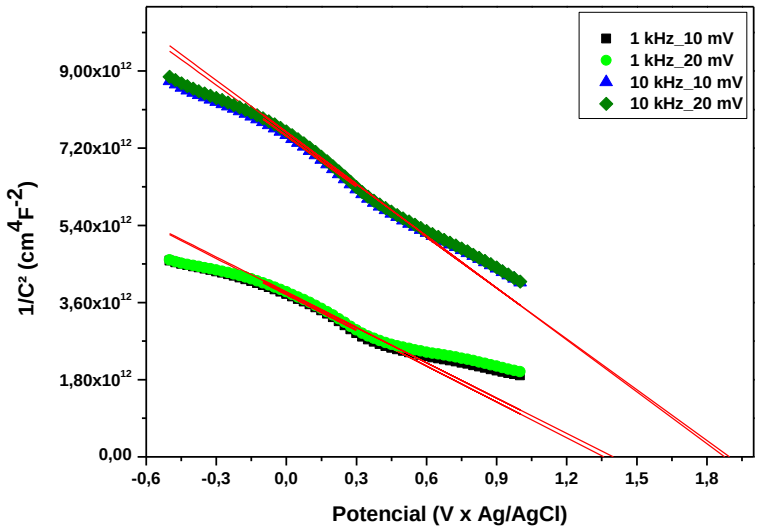
Figura 5.16 – Gráfico de Mott Schottky Plot das amostras com (a) 1 (b) 3, (c) 5 e (d) 7% de CH_4.



Fonte: Produção do autor.

A porção mais inclinada das curvas na Figura 5.16 se encontra próxima do OCP. O potencial de banda plana (E_{fb}) foi calculado fazendo-se a Regressão Linear dessa porção da curva, considerando-se um intervalo de 0,4 V nessa região. O valor do E_{fb} corresponde ao ponto de intersecção da reta com o eixo x, ou seja, o ponto onde $1/C^2 = 0$, como definido pela Equação 4.19. A Figura 5.17 mostra as curvas de Regressão Linear obtidas para uma das amostras analisadas.

Figura 5.17 – Regressão linear utilizada para calcular o potencial de banda plana (E_{fb}) para a amostra com 7% de CH_4.



As curvas da Regressão Linear são mostradas em vermelho.

Fonte: Produção do autor.

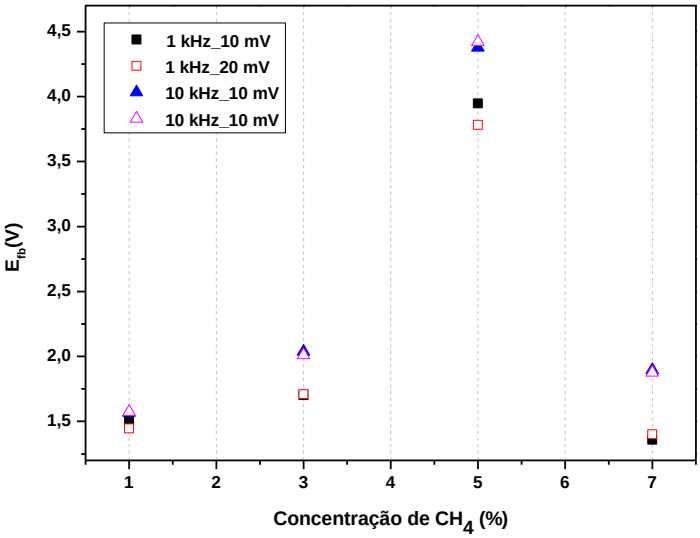
A Figura 5.17 mostra que o potencial de banda plana das curvas de 1 kHz difere bastante do valor obtido para as curvas de 10 kHz, apresentando pouca variação em função da amplitude. Nesse caso, novamente, fica claro, que a frequência utilizada durante as medidas interfere nos resultados obtidos. Esses efeitos podem ser melhor observados a partir da Tabela 5.4 e da Figura 5.18, na qual é apresentada o gráfico do E_{fb} em função da concentração de CH_4.

Tabela 5.4 – Potencial de banda plana E_{fb} para as amostras com variação de CH_4.

(%) CH_4	**E_{fb} (V)**				**$E_{fb,med}$ (V)**
	1 kHz		10 kHz		
	10 mV	20 mV	10 mV	20 mV	
1	1,507	1,446	1,568	1,573	1,523 ± 0,060
3	1,701	1,710	2,021	2,010	1,860 ± 0,179
5	3,947	3,781	4,377	4,421	4,131 ± 0,317
7	1,359	1,400	1,897	1,876	1,633 ± 0,293

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.18 – Gráfico do potencial de banda plana E_{fb} em função da concentração de CH_4 das amostras para as frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV.



Fonte: Produção do autor.

O valor do E_{fb} inicialmente aumenta em função da concentração de CH_4: entre 1 e 3% ocorre um aumento sutil e, entre 3 e 5% ocorre um aumento mais acentuado desse valor. Em seguida, ocorre uma redução brusca do E_{fb} da concentração de 5 para 7% de CH_4. Os valores de E_{fb} obtidos para a amostra com 1% de CH_4 não sofreram variação com a frequência ou com a amplitude utilizadas durante a medida. Para as demais amostras, nota-se uma variação em função da frequência utilizada, os valores obtidos para a frequência de 10 kHz são superiores aos obtidos para a frequência de 1 kHz mas, não apresentam um comportamento linear em função da concentração de CH_4. A amplitude, de maneira geral, não causa variações nos resultados. Apenas, para a amostra com 5% de CH_4 se observa uma ligeira dispersão dos valores na frequência de 1 kHz.

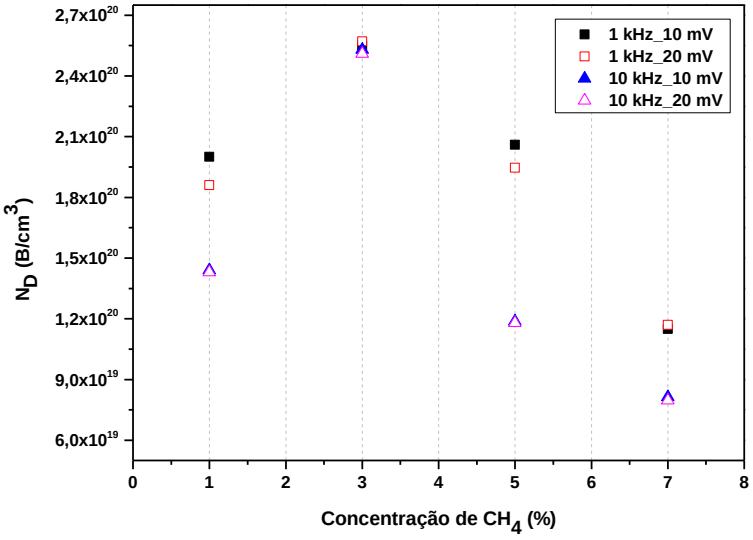
O número de portadores (N_D) foi calculado a partir da Equação 4.19 por meio do valor da inclinação da reta (α) obtida pela Regressão Linear das curvas de Mott Schottky Plot. A Tabela 5.5 apresenta o N_D calculado para as amostras com diferentes concentrações de CH_4 e a Figura 5.19 mostra graficamente esses resultados.

Tabela 5.5 – Número de portadores (N_D) para as amostras com variação de CH_4.

(%) CH_4	N_D (B/cm³)				$N_{D,med}$ (B/cm³)
	1 kHz		10 kHz		
	10 mV	20 mV	10 mV	20 mV	
1	$2{,}000 \times 10^{20}$	$1{,}860 \times 10^{20}$	$1{,}440 \times 10^{20}$	$1{,}430 \times 10^{20}$	$1{,}682 \times 10^{20} \pm 2{,}915 \times 10^{19}$
3	$2{,}550 \times 10^{20}$	$2{,}570 \times 10^{20}$	$2{,}530 \times 10^{20}$	$2{,}510 \times 10^{20}$	$2540 \times 10^{20} \pm 2{,}582 \times 10^{18}$
5	$2{,}060 \times 10^{20}$	$1{,}946 \times 10^{20}$	$1{,}188 \times 10^{20}$	$1{,}180 \times 10^{20}$	$1{,}593 \times 10^{20} \pm 4{,}751 \times 10^{19}$
7	$1{,}150 \times 10^{20}$	$1{,}170 \times 10^{20}$	$8{,}140 \times 10^{19}$	$7{,}97 \times 10^{19}$	$9{,}828 \times 10^{19} \pm 3{,}550 \times 10^{19}$

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.19 – Gráfico do número de portadores N_D em função da concentração de CH_4 das amostras para as frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV.



Fonte: Produção do autor.

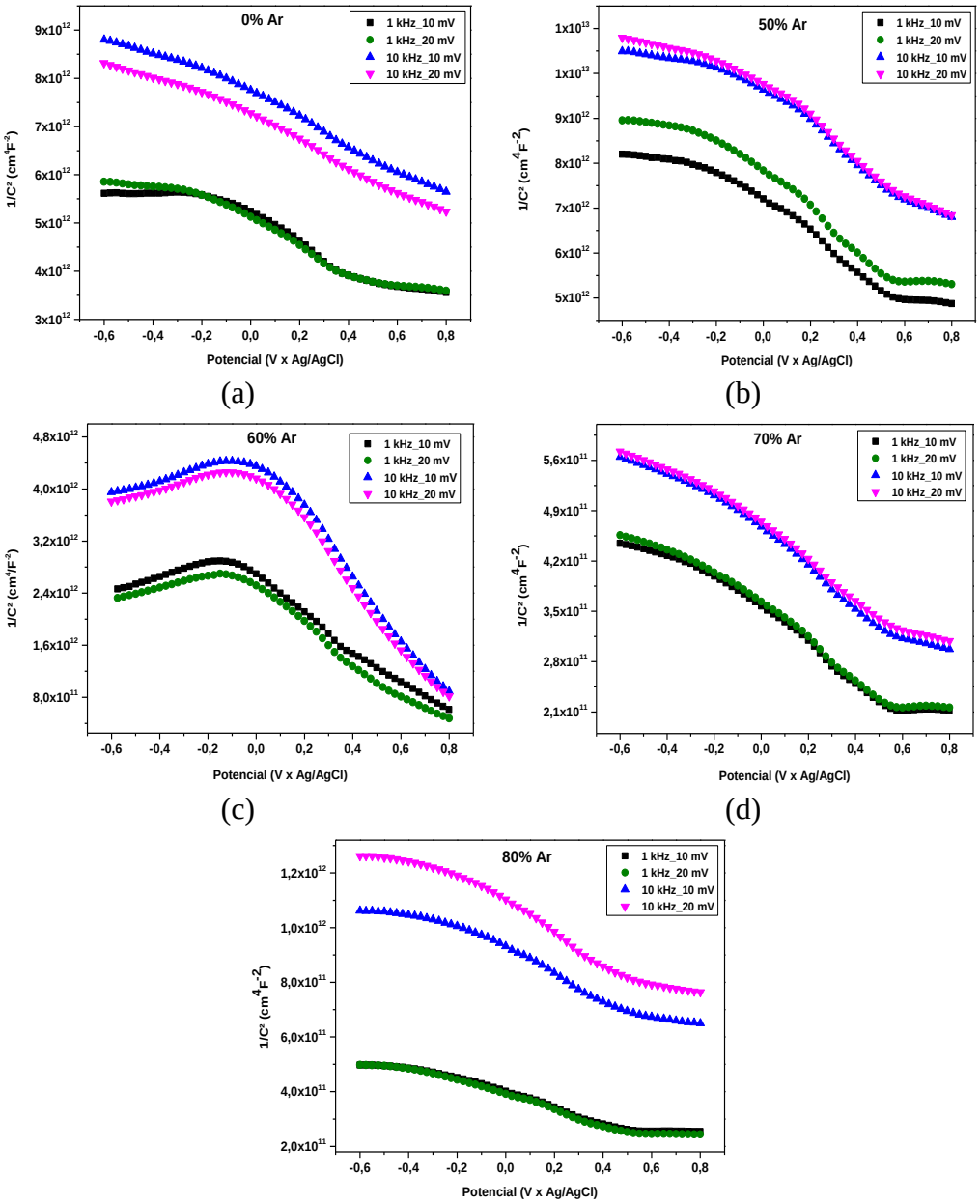
O N_D aumenta quando a concentração de CH_4 aumenta de 1 para 3% e sofre uma redução gradual quando o nível de CH_4 aumenta de 3 para 7%. Os resultados apresentam variações em função da frequência, os valores obtidos são maiores para a frequência de 1 kHz, exceto para a amostra com 3% de CH_4 que concentra os valores obtidos para ambas as frequências e amplitudes em um mesmo ponto. Apenas as

amostras com 1 e 5% de CH_4 na frequência de 1 kHz apresentam variação nos valores do N_D em função da amplitude. As demais amostras não sofrem variações apresentando valores muito próximos para o N_D em uma mesma frequência. Apesar das dispersões apresentadas em função da frequência e da amplitude utilizadas durante as medidas, o N_D é da ordem de 10^{20} para todas as amostras.

As amostras com diferentes concentrações de Ar foram analisadas nas mesmas condições das amostras com variação de CH_4. As medidas com frequência de 100 kHz também sofreram perturbações significativas e, foram descartadas. Na Figura 5.20 podem ser observadas as varreduras feitas para amostras com diferentes concentrações de Ar nas frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV.

Individualmente, cada amostra da Figura 5.20 apresenta curvas de Mott Schottky Plot com o mesmo comportamento em ambas as frequências e amplitudes. Embora, seja nítida a dependência dos valores de $1/C^2$ com a frequência, os valores são maiores para a frequência de 10 kHz em todos os casos. Nesse caso, também ocorre uma dispersão dos valores em função da amplitude. As amostras com 50 e 60% de Ar apresentam variações para a frequência de 1 kHz mas, essa dispersão é mais acentuada para as amostras com 0 e 80% de Ar na frequência de 10 kHz.

Figura 5.20 – Gráfico de Mott Schottky Plot das amostras com (a) 0, (b) 50, (c) 60, (d) 70 e (e) 80% de Ar.



Fonte: Produção do autor.

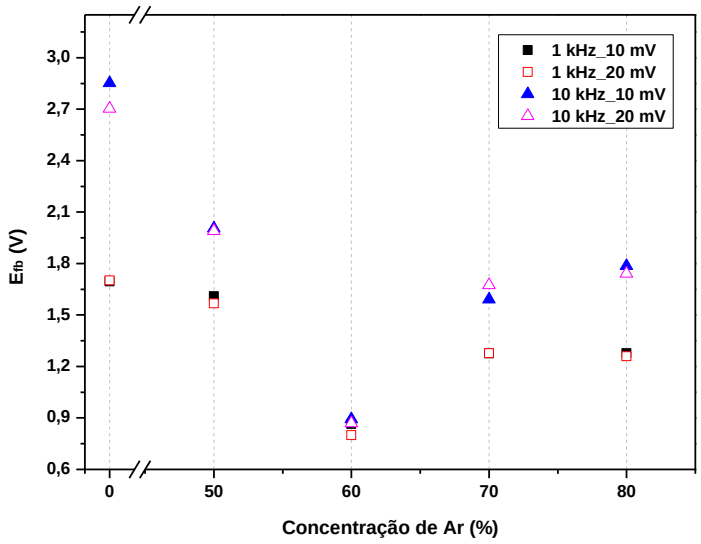
O potencial de banda plana E_{fb} das amostras com diferentes concentrações de Ar foi calculado utilizando o mesmo método empregado para obter os valores para o lote de amostras com variação de CH_4, a Tabela 5.6 apresenta esses valores e a Figura 5.21 traz o gráfico do E_{fb} em função da concentração de CH_4.

Tabela 5.6 – Potencial de banda plana E_{fb} para as amostras com variação de Ar.

(%) Ar	E_{fb} (V)				$E_{fb,med}$ (V)
	1 kHz		10 kHz		
	10 mV	20 mV	10 mV	20 mV	
0	1,695	1,701	2,853	2,703	2,238 ± 0,626
50	1,609	1,567	2,006	1,990	1,793 ± 0,237
60	0,865	0,799	0,957	0,927	0,887 ± 0,070
70	1,276	1,278	2,053	1,793	1,600 ± 0,388
80	1,278	1,260	1,787	1,742	1,517 ± 0,287

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.21 – Gráfico do potencial de banda plana E_{fb} em função da concentração de Ar das amostras para as frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV.



Fonte: Produção do autor.

A diferença entre os resultados obtidos nas duas diferentes frequências é nítida, os valores obtidos para a frequência de 10 kHz são maiores que aqueles obtidos para as amostras com 1 kHz. Embora, em ambas as frequências o comportamento seja o mesmo: inicialmente ocorre uma redução do E_{fb} em função do aumento da concentração de Ar de 0 para 50%, seguida de uma queda acentuada para a amostra com 60% de Ar, ocorre uma nova elevação dos valores para a amostra com 70% de Ar que se mantém constantes para a amostra com 80% de Ar. Como observado para as amostras com variação de CH_4 anteriormente, a amplitude parece não ser determinante

para a definição do potencial de banda plana. Os valores de E_{fb} obtidos para a mesma frequência são muito similares, conforme pode ser observado na Tabela 5.6.

A Tabela 5.7 apresenta os valores do N_D calculado para as amostras com diferentes concentrações de Ar e a Figura 5.22 apresenta o gráfico do N_D em função da concentração de Ar.

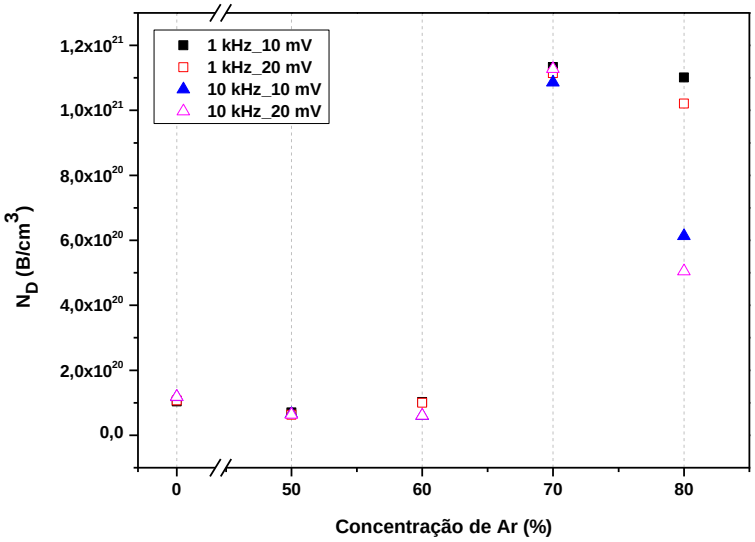
Tabela 5.7 – Número de portadores N_D para as amostras com variação de Ar.

(%) Ar	**N_D (B/cm³)**				**$N_{D,\mathrm{med}}$ (B/cm³)**
	1 kHz		10 kHz		
	10 mV	20 mV	10 mV	20 mV	
0	$1{,}040 \times 10^{20}$	$1{,}070 \times 10^{20}$	$1{,}180 \times 10^{20}$	$1{,}190 \times 10^{20}$	$1{,}120 \times 10^{20} \pm 7{,}616 \times 10^{18}$
50	$6{,}975 \times 10^{19}$	$6{,}254 \times 10^{19}$	$6{,}480 \times 10^{19}$	$6{,}342 \times 10^{19}$	$6{,}513 \times 10^{19} \pm 3{,}219 \times 10^{18}$
60	$1{,}024 \times 10^{20}$	$9{,}975 \times 10^{19}$	$5{,}95 \times 10^{19}$	$6{,}054 \times 10^{19}$	$8{,}055 \times 10^{19} \pm 2{,}373 \times 10^{19}$
70	$1{,}133 \times 10^{21}$	$1{,}114 \times 10^{21}$	$1{,}086 \times 10^{21}$	$1{,}128 \times 10^{21}$	$1{,}115 \times 10^{21} \pm 2{,}109 \times 10^{19}$
80	$1{,}040 \times 10^{21}$	$1{,}070 \times 10^{21}$	$6{,}133 \times 10^{20}$	$5{,}050 \times 10^{20}$	$8{,}071 \times 10^{20} \pm 2{,}900 \times 10^{20}$

Fonte: Produção do autor.

O N_D calculados para as amostras com 0, 50, 60% e 70% de Ar não apresentam dispersões em razão da frequência ou da amplitude. Os valores de N_D calculados para as amostras com 0, 50 e 60% Ar são muito próximos, a amostra de 70%, porém, apresenta valores mais elevados. A amostra com 80% de Ar é a única que apresenta dispersões tanto em função da frequência quanto da amplitude. Apesar da amostra com maior concentração de Ar (80%) apresentar mais dispersões nos resultados, a amostra que apresenta maior número de portadores é amostra com 70% de Ar, para essa amostra o N_D está entre $1{,}086 \times 10^{21}$ e $1{,}133 \times 10^{21}$.

Figura 5.22 – Gráfico da concentração de portadores N_D em função da concentração de Ar das amostras para as frequências de 1 e 10 kHz com amplitudes de 10 e 20 mV.



Fonte: Produção do autor.

A Tabela 5.4 e a Figura 5.18 mostram que as amostras com diferentes concentrações de CH_4 apresentam valores do E_{fb} bem dispersos, os valores estão concentrados entre 1,36 e 4,42 V. Os valores do E_{fb} obtidos para as amostras com Ar, por sua vez, mostram uma dispersão menor, os valores se concentram entre 0,80 e 2,85 V. No entanto, quando se trata do N_D presentes nas amostras, a dispersão é maior para as amostras com Ar. Para amostras com CH_4 os valores estão entre $7{,}97 \times 10^{19}$ e $2{,}57 \times 10^{20}$ e para as amostras com Ar os valores se concentram entre $5{,}95 \times 10^{19}$ e $1{,}13 \times 10^{21}$.

De maneira geral, o que se observa é que a frequência tem um papel relevante nos resultados obtidos a partir de medidas de Mott Schottky Plot. As curvas obtidas em frequências diferentes embora tenham um aspecto similar, estão deslocadas umas das outras apresentando diferentes valores para $1/C^2$. Em ambos os lotes de amostras verificou-se que os valores do potencial de banda plana e do número de portadores sofrem variações conforme a frequência utilizada. A amplitude, no entanto, parece não causar alterações relevantes nesses valores. A dispersão dos valores de E_{fb} são maiores para as amostras com variação de CH_4 enquanto, as amostras com variação de Ar apresentam maior dispersão dos valores do N_D.

Na verdade, o efeito da frequência nos resultados de Mott Schottky Plot já são discutidos há algum tempo na literatura, como relatado na seção 4.5. Acredita-se que a dispersão dos dados devido a frequência possa estar associada a estados de energia da superfície, formados devido a não uniformidade da superfície. Esses estados superficiais podem atuar como canais para transferência de elétrons [106] afetando o mecanismo de algumas reações, controlando a carga superficial, e até mesmo o entortamento das bandas. A rugosidade do eletrodo e a heterogeneidade em escala atômica dos eletrodos também são argumentos utilizados para explicar a dispersão dos dados. No entanto, podemos verificar que na amostra com 80% de Ar que apresenta caráter nanocristalino e baixa rugosidade, a dispersão é maior que a apresentada pelas amostras com concentrações mais baixas de Ar, nenhuma relação linear é verificada. Indicando que a dispersão dos dados obtidos, nesse caso, não está relacionada à rugosidade das amostras. A condutividade específica do eletrólito também contribui para a dispersão da frequência: a dispersão diminui com o aumento da condutividade da solução. Contudo, como destacado anteriormente a solução utilizada para realizar as medidas foi a mesma para todas as amostras em ambas as frequências e amplitudes empregadas. De modo que, este não pode ser o fator responsável pela dispersão observada nos dados obtidos. Dessa forma, a dispersão dos dados pode estar associada a estados de energia da superfície.

Os dados de Mott Schottky Plot não se correlacionam com os resultados obtidos em nenhuma das outras técnicas. Não se verifica uma clara tendência nos resultados obtidos. O fato de essa análise ser baseada em um modelo teórico altamente idealizado (ver seção 4.5) nos indica que essa técnica não é a mais adequada para determinação da concentração de portadores em diamante. Os valores obtidos podem ser interpretados no máximo como uma estimativa do valor médio do parâmetro calculado. Além desse desacordo com o modelo teórico verificamos que os resultados também são dependentes de parâmetros experimentais tais como a frequência e, em alguns casos, até mesmo da amplitude utilizada nas medidas. Esses fatos somados podem justificar a flutuação observada nos resultados e a falta de linearidade com os dados obtidos pelas demais técnicas.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados os efeitos da concentração da variação de CH_4 e Ar na incorporação de boro em filmes de diamante nano- e microcristalino. Técnicas convencionais de caracterização forneceram informações sobre as mudanças morfológicas e estruturais causadas pela variação da composição gasosa utilizada para deposição de filmes de diamante dopado com boro. Através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foi possível analisar a incorporação de boro nos filmes.

Considerando as aplicações do BDD é fundamental entender o mecanismo de incorporação do boro na estrutura do diamante para o aperfeiçoamento da produção de filmes com melhor qualidade e maior reprodutibilidade. A partir desse trabalho foi possível entender melhor os elementos e/ou condições que afetam a incorporação do boro e os efeitos dessas variáveis sobre as características dos filmes resultantes.

Este trabalho apresenta contribuições relevantes obtidas a partir das análises de Difração de Raios X. Através dos difratogramas foi possível verificar a evolução das fases cristalinas nos diferentes filmes analisados, não se constatando nenhuma linearidade de formação das fases no processo de crescimento. As análises mostraram que os filmes de ambos os lotes apresentam superficialmente têxtura (111), o que indica que o boro se encontra nas regiões mais superficiais das amostras visto que este é o plano de maior incorporação de boro no diamante. As amostras com alta concentração de CH_4 (5 e 7%) e com 80% de Ar exibem um efeito competitivo entre os planos (111) e (220) nas primeiras horas de crescimento.

O diferencial desse trabalho se encontra no uso da técnica de XPS para caracterização dos filmes de BDD, considerando esta não é uma técnica normalmente não é utilizada na caracterização deste material. Não há relatos na literatura do uso dessa técnica para avaliação da incorporação de boro no diamante, o que torna este trabalho inédito. E, como visto tanto a varredura com variação do ângulo azimutal quanto a varredura no modo AR-XPS, são uma ferramenta importante na análise da dopagem de BDD.

Os resultados obtidos através da técnica de XPS mostram uma dependência da concentração de boro em função da inclinação da amostra, os picos de boro são mais intensos em ângulos de menor alcance, indicando que o boro se encontra em regiões mais superficiais da amostra. Ambos os modos de varredura utilizados apontam que há uma menor concentração de boro nas amostras com maior concentração de sp^2, ou seja, nas amostras com alta concentração de CH_4 (5 e 7%) e na amostra nanocristalina (80% de Ar). Esses dados indicam que, ao contrário do que se acreditava até então, amostras ricas em carbono sp^2 e contornos de grão não reduzem a condutividade elétrica devido à incorporação de boro em sítios não ativos, mas, sim devido a uma real redução da incorporação de boro.

Considerando-se os resultados obtidos nesse trabalho e, visando estudar de forma quantitativa a condutividade dos filmes de BDD, futuramente, pretende-se analisar a incorporação de boro em filmes de diamante associando a técnica de XPS a uma técnica de medida direta da condutividade como sondas de 4-pontas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CONTIN, A. **Deposição de diamante CVD sobre aço 304 com interface de sic obtida por laser cladding**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2014.

[2] BARROS, R. C. M., et al. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 317-325, 2005.

[3] MIGLIORINI, F. L. et al. **Manual de procedimentos para crescimento de filmes de diamante dopado com boro crescidos sobre titânio.** São José dos Campos: INPE, 2012. 25 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.19.18.12-MAN). Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CAJG5L>. Acesso em: 25 fev. 2016.

[4] ASHCHEULOV, P. et al. Conductivity of boron-doped polycrystalline diamond films: influence of specific boron defects. **European Physical Journal B**, v. 86, n.443, 2013.

[5] KRAFT, A. Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 2, p. 355-385, 2007.

[6] SAMLENSKI, R. et al. Characterisation and lattice location of nitrogen and boron in homoepitaxial CVD diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 5, 947-951, 1996.

[7] BENNET, K. E. et al. Development of conductive boron-doped diamond electrode: a microscopic, spectroscopic, and voltammetric study. **Materials**, v.6, 5726-5741, 2013.

[8] MAY, P.W. et al. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, facetted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 105 – 117, 2008.

[9] PEREIRA, M. A. S. **Algumas histórias da química dos elementos**. 1. ed. São Paulo: Clube de Autores, 2012. 354 p. ISBN (978-85-913809-1-6).

[10] PAOLETTI, A.; TUCCIARONE, A. **The physics of diamond**. Bolonha: Società italiana di fisica, 1997. 607 p. ISBN (978-90-5199-352-3).

[11] SIMON, F. Die Bestimmung der freien Energie. In: FLUGGGE, S. (ed.). **Handbuch der physik**. Berlim: Springer, 1926, v. 10, p.350.

[12] WERNER, M.; LOCHER, R. Growth and application of undoped and doped diamond films. **Rep. Prog. Phys.**, v.6, p. 1665–1710, 1998.

[13] BRANDÃO, L. E. V. S. **Incorporação de boro em diamante CVD através de diferentes substratos**. 2009. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2009.

[14] MICHIGAN STATE UNIVERSITY – Department of Chemistry. **Phase Diagram**. 2010. Disponível em: <https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem152/snl_cem152_ss12/pracprob/practiceexam1.html>. Acesso em: 26 de janeiro de 2016.

[15] SCHIRACH, R.-J. et al. Characterization of crystal faces of polycrystalline HFCVD diamond films by STM/STS. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.33, p. 173-182, 1998.

[16] TAHER, M. A. et al. Effect of methane concentration on properties of diamond-coated cemented carbide tool inserts obtained by hot-filament chemical vapour deposition, **J. Mater. Sci.**, v.33, p. 173-182, 1998.

[16] ALI, M.; Ürgen, M. Surface morphology, growth rate and quality of diamond films synthetized in hot filament CVD system under various methane concentrations. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8420-8426, 2011.

[17] BARBOSA, D. C. et al. Activation energies for the growth of diamond films and the renucleation of diamond grains during film growth. **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 32, p. 031808-1/031808-10, 2014.

[19] WILLIANS, O. A. Nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p. 621-640, 2011.

[20] SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 172 p. Tese (Doutorado em Física na Área de Física de Plasmas) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2001.

[21] GAVINIER, D. B.. **Estudo do ambiente de crescimento de filmes nanoestruturados de diamante**. 2009. 159 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologias Espaciais com ênfase em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

[22] SIQUEIRA, V. R. **Modelagem tridimensional de reator de filamento quente para crescimento de diamante**. 2010. 164 p. (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2009/11.30.18.24-TDI). Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/36G7PAB>. Acesso em: 25 fev. 2016.

[23] LEE, S.-T.; LIN, Z.; JIANG, X. CVD diamond films: nucleation and growth. **Materials Science and Engineering**, v. 25, p. 123-154, 1999.

[24] MATSUMOTO, S. et al. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **J. Mat. Sci**. v. 17, 3106, 1982.

[25] CHANG, C. et al. CVD Diamond Growth. In: KULLAIAH, B. et al (Ed.). **Crystal Growth Technology**. New York: William Andrew Inc., 2003.

[26] ZANIN, H. G. **Desenvolvimento de um reator para o crescimento de filmes diamantíferos tubulares**. 2008. 69 p. Tese (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

[27] IIJIMA, S. et al. Growth of diamond particles in chemical vapor Deposition. **J. Mater. Re**s., v. 6, p. 1941-1497, 1991.

[28] SIQUEIRA, V. R. **Estudo da formação do hidrogênio atômico no filamento do reator HFCVD**. 2005. 91 p. (INPE-13834-TDI/1057). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005. Disponível em: <http://urlib.net/sid.inpe.br/iris@1913/2005/04.25.17.30>. Acesso em: 25 fev. 2016.

[26] GOMES, D. M.; SOUZA, T. M. Crescimento e caracterização de diamante CVD sobre insertos de cerâmica. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 6., 2010, Campina Grande. **Anais...** Rio de Janeiro: ABCM, 2003. Disponível: <http://www.abcm.org.br/anais/conem/2010/PDF/CON10-2056.pdf>. Acesso em: 29 set. 2015.

[30] MAY, P. W. Diamond thin films: a 21st-century material. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 358, p. 473–495, 2000.

[31] TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. Columnar CVD diamond growth structure on irregular surface substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p.1255-1259, 1995.

[32] TSUDA, M.; NAKAJIMA, M.; OIKA WA, S. Epitaxial-growth mechanism of diamond crystal in CH4 -H2 plasma. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5780-5783, 1986.

[33] FRENKLACH, M.; SPEAR, K. E. Growth mechanism of vapor-deposited diamond. **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 1, p. 133-140, 1988.

[34] HARRIS, S. J. Mechanism for diamond growth from methyl radicals. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 4, p. 2298-2300, 1990.

[35] GOODWIN, D. G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 11, p. 6888-6894, 1993.

[36] GRIFFIN, J.; RAY, P. C. Role of inert gas in the low-temperature nano-diamond chemical vapor deposition process. **Nanotechnology**, v. 17, p. 1225-1229, 2006.

[37] HOFFMAN, A; GOUZMAN, L; MICHAELSON, S. Formation mechanism of nano-diamond films from energetic species: From experiment to theory. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 14-26, 2006.

[38] MAY, P. W.; ASHFOLD, M. N. R.; MANKELEVICH, Y. A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystallin e diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 053115-1, 2007.

[39] LOMBARDI, E. B et al. Interaction of hydrogen with boron, phosphorus, and sulfur in diamond. **Physical Review B**, v.70, 205201-1/205201-12, 2004.

[40] FIELD, J. E. **Properties of diamond**. New York: Academic Press, 1979. 674 p. ISBN (978-0122553509).

[41] FIORI, A. **New generations of boron-doped diamond structures by delta-doping technique for power electronics**: CVD growth and characterization. Material chemistry. Université de Grenoble, 2012. English. <NNT : 510>. <tel-00967208>. Disponível em: < https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00967208/document>. Acesso em: 29 set. 2015.

[42] BUNDY, F. B. Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, p. 631-643, 1963.

[43] POFERL, D. J. et al. Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 1428-1434, 1973.

[44] FUJIMORI, N.; IMAI, T.; DOI, A. Characterization of conducting diamond films. **Vacuum**, v. 36, p. 99-102, 1986.

[45] SPITSYN, B.V. et al. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, p. 219-226, 1981.

[46] LOCHER, R. et al. Optical and electrical characterization of boron-doped diamond films. **Diam. Rel. Mater**., v. 4, p. 678-683, 1995.

[47] USHIZAWA, K. et al. Boron concentration dependence of Raman spectra on {100}and {111} facets of B-doped CVD diamond. **Diamond and Related Materials**, v.7, p. 1719–1722, 1998.

[48] ZHANG, J. et al. Effect of the boron content on the steam activation of boron-doped diamond electrodes. **Carbon**, v.65, p. 206– 213, 2013.

[49] SRIKANTH, V. V. S. S. et al. A Brief Review on the In Situ Synthesis of Boron-Doped Diamond Thin Films. **Int. J. Electrochem**., v. 2012.

[50] MIGLIORINI, F. L. **Crescimento de diamante dopado sobre titânio com variação controlada de boro e de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 como**

eletrodos de alto desempenho aplicados em tratamento de águas. 2015. 148 p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/03.02.14.00-TDI). Tese (Doutorado em Engenharia e Gerenciamento de Sistemas Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015. . Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3J4274L>. Acesso em: 25 fev. 2016.

[51] JHONSTON, C. et al. Boron doping and characterisation of diamond. In: NAZARÉ, M. H.; NEVES, A. J. (eds.). **Properties, Growth and Applications of Diamond**. Londres: INSPEC, 2000.

[52] BANDA, G. R. S.. **"Estudos da eletroquímica do diamante dopado com boro e da sua superfície modificada com catalisadores para a oxidação de metanol e etanol"**. 2006. 173 p. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

[53] BERENGUE, O. M. **Propriedades de transporte eletrônico em filmes de diamante crescidos por deposição de vapores químicos**. 2007. 60 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

[54] SOUZA, F. A.; AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante nanocristalinos dopados com boro. In: WORKSHOP EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA ESPACIAIS, 1. (WETE), 2010, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2010. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/38UKN6S>. Acesso em: 21 ago. 2015.

[55] GOSS, J. P. et al. Theoretical models for doping diamond for semiconductor applications. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 245, p. 1679 – 1700, 2008.

[56] SOUZA, F. A. **Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro:** propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas. 2011. 120 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. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ARN67P>. Acesso em: 25 fev. 2016.

[57] SILVA, L. M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro crescidos sobre silício poroso**. 2014. 100 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.23.18.38-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2014. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FKG32E>. Acesso em: 25 fev. 2016.

[58] GOSS, J. P; BRIDDON, P. R. Theory of boron aggregates in diamond: First-principles calculations. **Physical Review B**, v. 73, p. 085204-1/085204-8, 2006.

[59] MACLEOD, R. M. et al. Model thermodynamics and the role of free-carrier energy at high temperatures: Nitrogen and boron pairing in diamond. **Physical Review B**, v. 80, p. 054106-1/085204-07, 2009.

[60] BERNARD, M. et al. About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films. **Diamond Relat. Mater**, v.13, p. 896–899, 2004.

[61] BOURGEOIS, E. et al. Impurity dimers in superconducting B-doped diamond experiment and first-principles calculations. **Phys. Rev. B**, v. 74, 2006.

[62] CAI, Y. et al. The origin of shallow n-type conductivity in boron-doped diamond with H or S co-doping: Density functional theory study. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 1868–1877, 2006.

[63] TEX. **Draw a 3D diamond structure**. 2013. Disponível em: <http://tex.stackexchange.com/questions/141363/draw-a-3d-diamond-structure>. Acesso em: 26 de janeiro de 2016.

[64] SOUZA, R. C. R. Obtenção e modificação de filmes de diamante CVD dopados com boro. In: Seminário de Iniciação Científica do Inpe (SICINPE)., 2010, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: INPE, 2010. P. 20. CD – ROM; Papel; On-line. Disponível em: <HTTP://urlib.net/8JMKD3MGP7W/38AAUSH>. Acesso em: 24 ago. 2015.

[65] UMEZAWA, H. et al. **Advantage on superconductivity of heavily boron-doped (111) diamond films**. Disponível em: < http://www.arXiv.org/cond-mat/0503303>. Acesso em: 10 nov. 2014.

[61] KAHN, H. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (PMI-2201)**. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Minas de Petróleo: 1-11, 2007. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAApYAE/mev-pmi-2201>. Acesso em: 07 abr. 2015.

[67] MALISKA, A. M.. **Microscopia eletrônica de varredura**. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI, UFSC. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Aceso em: 07 abr. 2015.

[68] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura** – aplicações e preparação de amostras. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

[69] NONO, M. C. A. **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Área de concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. 2014. Notas de aula.

[70] MANSUR, H. S.. Técnicas de Caracterização de Materiais. In:___. **Biomateriais** – fundamentos e aplicações. 1 ed. Belo Horizonte: Cultura Médica, 2005. Disponível em: <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2015.

[71] CHENEY, B.. **Introduction to scanning electron microscopy**. San Jose State University, Materials Engineering Department. Disponível em: <http://www.sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM_GUIDE.pdf >. Acesso em: 07 abr. 2015.

[72] AUSTRALIAN MICROSCOPY & MICROANALYSIS RESEACH FACILITY. **MyScope training for advanced research** – Detectors. 2011. Disponível em: < http://li155-94.members.linode.com/myscope/sem/background/whatissem/detectors.php>. Acesso em: 08 abr. 2015.

[73] NONO, M. C. A. **Técnicas experimentais em ciência dos materiais** - análises por EDX. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Área de concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. 2010. Notas de aula.

[74] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. UFC, 2010. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>. Acesso em: 05 jul. 2014.

[75] MARCOLIN, N. A matéria desvendada. **Revista Pesquisa FAPESP**, 2014. Disponível em: < http://revistapesquisa.fapesp.br/2014/04/24/materia-desvendada/>. Acesso em: 05 jul. 2014.

[76] UNICAMP. Instituto de Física "Gleb Wataghin". **Difração de Raio X**. Campinas, 2015. Laboratório de Física Moderna. Disponível em: <http://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/ >. Acesso em: 30 set. 2015.

[77] CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1956.

[78] MINEIRO, S. L. **Difratometria de raios X para caracterização de estrutura cristalina de materiais** - Introdução, Conceitos e Generalidades. São José dos Campos: INPE, set. 2014. 35 slides. Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Área de concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. Notas de aula.

[79] COPS - Universidade Estadual de Londrina. **Processo seletivo vestibular 2010**. Londrina, 2009. Disponível em: <http://www.cops.uel.br/vestibular/2010/provas/fase1_1_com.pdf>. Acesso em: 30 set. 2015.

[80] ROS, R.A. **Metodologia de controle de qualidade de equipamentos de Raios X (nível diagnóstico) utilizados em calibração de instrumentos**. 2000. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - IPEN, São Paulo, 2000. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Renato%20Assenci%20Ros_M.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2014.

[76] HIPERMIDIA – Técnico em Radiologia. **Interações no anodo:** Bremsstrahlung e radiação característica. Disponível em: < http://rle.dainf.ct.utfpr.edu.br/hipermidia/index.php/radiologia-convencional/tecnologia-e-funcionamento-dos-equipamentosrx/tubo-de-raios-x/interacoes-no-anodo#raios-x-de-freamento > . Acesso em: 30 set. 2015.

[82] THOME, L. E. et al. O sapo dourado do arquivo pessoal de Mário de Andrade analisado com o método não destrutivo de fluorescência de raios X. **Ver. Inst. Estud. Bras.**, n. 55, p. 173-182, 2012.

[83] OKUNO, E. Efeitos biológicos das radiações ionizantes: acidente radiológico de Goiânia. **Estud. Avançados**, v.27, n.77, p. 185-200, 2013.

[84] TASAYCO, C. M. **Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de TiB2 e Ti-B-N depositados por erosão catódica**. 2007. 108 f. Tese (Doutorado em Física)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0312442_07_cap_03.pdf >. Acesso em: 08 de abril de 2015.

[85] HINRICHS, R. **Difração de Raios X com incidência rasante (GIXRD)**. In:___. Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas no Rio Grande do Sul. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. Disponível em:< http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107311/000919051.pdf?sequence=1> . Acesso em: 10 de abril de 2015.

[86] LARRUDÉ, D. R. G. **Incorporação de fósforo em nanotubos de carbono de paredes múltiplas**. 2011. 111 f. Tese (Doutorado em Física)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

[87] GUIMARÃES, C. **Espectroscopia Raman e infravermelho na molécula (4E)-4((E)- 3-fenilalilidenomanino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona**. 2011. 108 f. Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

[88] MACHADO, M. A. C. **Estudo por espalhamento Raman de efeitos anarmônicos e transição de fase do $PbTiO_3$: Sm^{3*} Induzidos por pressão hidrostática e variação de temperatura**. 2007. 150f. Tese (Doutorado em Física)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

[89] DESHMUKH, P.C. **Life and works of C.V. Raman**. Indian Institute of Technology - Department of Physics. Mandra, 2009. Disponível em: <http://www.physics.iitm.ac.in/~labs/amp/CVRaman-Life-and-Works.pdf>. Acesso em: 01 out. 2015.

[90] PRAWER, S.; NEMANISH, R. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. **Philosophical Transactions of the Real Society of London A**, v.362, 2537–2565, 2004.

[91] REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v.362, 2271–2288, 2004.

[92] LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, 98-103, 2005.

[93] BENNET, K. E. et al. Development of conductive boron-doped diamond electrode: a microscopic, spectroscopic, and voltammetric study. **Materials**, v.6, 5726-5741, 2013.

[94] RAMAMURTI, R. et al. Boron doped diamond deposited by microwave plasma-assisted CVD at low and high pressures. **Diamond and Related Materials**, v. 17, 81–485, 2008.

[95] CHUSUEI, C. C.; GOODMAN, D. W. X-ray photoelectron spectroscopy. In:___. **Encyclopedia of physical science and technology**, v.17, 3. ed. Academic Press, 2002.

[96] KLEIN, J. J. **O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais**. 2005.79p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

[97] SANTOS, S. F. **Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, ângulo de contato e AFM**. 2005. 70 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

[98] Introduction to XPS with Examples of Spectra. Casa Software Ltd., 2013. Disponível em: <http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/xps_spectra.pdf>. Acesso em: 10 de abril de 2015.

[99] NELI, R. R. **X-ray photoelectron spectroscopy**. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, 2000. Disponível em: < http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XPS-ESCA.pdf>. Acesso em: 10 de abril de 2015.

[100] MOULDER, J. F. et al. **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy**. Minnesota: Physical Electronics, Inc., 1995., 261p.

[101] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 864 p. ISBN (0-471-04372-9).

[102] KIKUTI, E. **Estudo das propriedades químicas, elétricas e da microestrutura de filmes de óxidos coloridos crescidos sobre aço inoxidável por processos químico e eletroquímico**. 120 p. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

[103] MARIA, A. C. **Determinação de capacitâncias e propriedades semicondutoras de óxidos sobre aços inoxidáveis em solução tampão de borato e em líquido iônico.** 2010. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

[104] FERNANDES, J. A. **Sensibilização de nanotubos de TiO_2 com CdSe pela técnica de RF *magnetron sputtering* para aplicação em células fotoeletroquímicas**. 104 p. 2014. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

[105] RIES, L. A. S. **Estudo da passividade da liga 600 em meio ácido**. 132 p. 2003. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

[106] BOOTH, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. **Current Separations**, v.17, p. 87-91, 1998.

[107] SILVA, L. M. **Eletroquímica do estado sólido**: fundamentos sobre materiais semicondutores. Laboratório de Química Ambiental (LAQ). UNICAMP, 2005. Disponível em:< http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno5.pdf>. Acesso em: 08 de abril de 2015.

[108] OSKAM, G.; VANMAEKELBERGH, D.; KELLY, J.J. A reappraisal of the frequency dependence of the impedance of semiconductor electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.315, 65-85, 1991.

[109] KERNER, Z.; PAJKOSSY, T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes. **Electrochimica Acta**, v.46, 207-211, 2000.

[110] BELO, M. C.; HAKIKI, N. E.; FERREIRA, M. G. S. Semiconducting properties of passive films formed on nickel - base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2473-2481, 1999.

[111] MAHÉ, E. et al. Electrochemical characterization of silicon electrodes: Part 1: Capacitance-Voltage Method. **J. New. Mat. Electrochem. Systems**, v. 9, p. 257-268, 2006.

[112] YU, Z. et al. Preparation, characterization and electrochemical properties of boron-doped diamond films on Nb substrates. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 23, p. 1334− 1341, 2013.

[113] YUN, J.; DANDY, D. S.. A kinetic model of diamond nucleation and silicon carbide interlayer formation during chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 1377-1388, 2005.

[114] YANG, Q. et al. NEXAFS characterization of nanocrystalline diamond thin films synthesized with high methane concentrations. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 730–734, 2007.

[115] WILLIANS, O. et al. High Young's modulus in ultra thin nanocrystalline diamond. **Chemical Physics Letters**, v. 495, p. 84–89, 2010.

[116] CHOW, L. et al. Chemical vapor deposition of novel carbon materials. **Thin Solid Films**, v. 368, p.193-197, 2000.

[117] THONKE, K. The boron acceptor in diamond. **Semicond. Sci. Technol.**, v.18, p. S20–S26, 2003.

[118] WEI, J. J. et al. The influence of boron doping level on quality and stability of diamond film on Ti substrate. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6909–6913, 2012.

[119] JONES, A. N. et al. The impact of inert gases on the structure, properties and growth of nanocrystalline diamond. **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 15, p. S2969–S2975, 2003.

[120] WILLIAMS, O. A. et al. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 1080–1088, 2008.

[121] LIU, T.; RAABE, D.; MAO, W.-M.: A review of crystallographic textures in chemical vapor-deposited diamond films. **Frontiers of Materials Science in China**, v. 4, p. 1-16, 2010.

[122] PAN, S. L.; DON, R. K. **Diamond**: electronic properties and applications. 1 ed. 1995. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 1995. 471 p. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=_o3lBwAAQBAJ&pg=PA136&lpg=PA136&dq=Evolutionary+Selection,+a+Principle+Governing+Growth+Orientation+in+Vapor-deposited+layers&source=bl&ots=V6ogiWHe2z&sig=Yk4xaDw6GHTAol5a4bq1WkjIQU4&hl=pt-BR&sa=X&ved=0CGEQ6AEwCGoVChMI-puM8sKIyQIVSIiQCh1ItQ_h#v=onepage&q=Evolutionary%20Selection%2C%20a%20Principle%20Governing%20Growth%20Orientation%20in%20Vapor-deposited%20layers&f=false>. Acesso em: 26 de janeiro de 2016.

[123] ARANTES, T. M. et al. Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 128, p. 132 – 140, 2014.

[124] BARANAUSKAS, V. et al. 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, 2000.

[125] AZEVEDO, A. F. et al. 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, 2008.

[126] ASKARI, S. J.; CHEN, G. C.; LU, F. X. Growth of polycrystalline and nanocrystalline diamond films on pure titanium by microwave plasma assisted CVD process. **Materials Research Bulletin**, v.43, p. 1086–1092, 2008.

[127] YOU, M-S. et al. Low temperature growth of highly transparent nanocrystalline diamond films on quartz glass by hot filament chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 155–159, 2009.

[128] CHU, C. J. Growth kinetics of (l00), (110), and (111) homoepitaxial diamond films. **Appl. Phys. Lett**., v.61, p.1393-1395, 1992.

[129] KRIVCHENKO, V. A. et al. Study of Polycrystalline Boron-Doped Diamond Films by Raman Spectroscopy and Optical Absorption Spectroscopy. **Technical Physics**, v. 52, p. 1471-1473, 2007.

[130] KAVAN, L. et al. Boron-doped Diamond Electrodes: Electrochemical, Atomic Force Microscopy and Raman Study towards Corrosion-modifications at Nanoscale. **Electrochim. Acta**, v. 179, p. 626-636, 2015.

[131] WANG, S. et al. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H_2-rich source gases. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 669–677, 2009.

[132] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095- 14107, 2000.

[133] BARBOSA, D.C. et al. The valuable role of renucleation rate in ultrananocrystalline diamond growth. **Diamond and Related Materials**, v. 23, p. 112–119, 2012.

[134] SOBASZEK, M. et al. Optical and electrical properties of ultrathin transparent nanocrystalline boron-doped diamond electrodes. **Optical Materials**, v. 42, p. 24–34, 2015.

[135] NAUMKIN, A. V; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM, S. W.; POWELL, C. J. (Org.). **NIST X-ray Photoelectron spectroscopy database**. U.S. Secretary of Commerce, 2012. Disponível em: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. Acesso em: 10 de dezembro de 2015.

[136] ITOKAWA, H. et al. Contribution of carbon to growth of boron-containing cluster in heavily boron-doped silicon. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 081301-1/081301-5, 2010.

[137] WONG, K. W. et al. Electron affinity and effect of annealing on heavily boron-doped diamond films. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 38, p. 791-794, 1999.

[138] ZHOU, C. et al. Preparation of p^+ -layers using water vapour as oxidant in BBr_3 diffusion for silicon solar cells. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 46, p. 1-8 , 2013.

ANEXO A – PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSO

GONÇALVES, R. A.; SARDINHA, A. F.; MARCUZZO, J. S., FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Study of boron incorporation on diamond films grown with different concentrations of Ar. In: 6° Congresso Brasileiro de Carbono, 2015, Vitória.

GONÇALVES, R. A.; MIGLIORINI, F. L.; COUTO, A. B.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Analysis of boron doped diamond films by Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2015, Vitória.

BRONZE, T. S.; GONÇALVES, R. A.; GAVINIER, D. B. Structural and electrochemical characterization of undoped diamond nanoparticles. In: In: XXXVI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2015, Vitória.

GONÇALVES, R. A.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R. Estudo da concentração de boro em filmes de diamante por XPS. 6° Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2015, São José dos Campos.