



Contribuição para a síntese de diamante nanocristalino com dopagem de boro

Gustavo André Mogrão Manne

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas
Co-orientador: Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
Outubro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

M315c Manne, Gustavo André Mogrão
Contribuição para a síntese de diamante
nanocristalino com dopagem de boro / Gustavo André
Mogrão Manne. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Vitor Baranauskas, Alfredo Carlos
Peterlevitz.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Diamante. 2. Cristais - Propriedades elétricas. 3.
Semicondutores dopados. 4. Materiais - Propriedades
elétricas. I. Baranauskas, Vitor. II. Peterlevitz, Alfredo
Carlos. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV.
Título.

Titulo em Inglês: Contribution towards the synthesis of boron doped nano-
crystalline diamonds

Palavras-chave em Inglês: Nanocrystalline diamond, Doped diamond, Boron
doping, CVD diamond, Diamond electrical properties

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Francisco Tadeu Degasperi, Peter Jürgen Tatsch

Data da defesa: 10/10/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato: Gustavo André Mogrão Manne

Data da Defesa: 10 de outubro de 2008

Título da Tese: "Contribuição para a Síntese de Diamante Nanocristalino com Dopagem de Boro"

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente):

Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi:

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch:

Bandy
Francisco Tadeu Degasperi
Peter Jürgen Tatsch

Aos meus Pais

Valentim Manne e Fátima Manne

De vocês recebi o dom mais precioso do universo: a vida. Já por isso seria infinitamente grato. Mas vocês não se contentaram em presentear-me apenas com ela. Revestiram minha existência de amor, carinho e dedicação. Abriram a porta do futuro, iluminando meu caminho com a luz mais brilhante que puderam encontrar: o estudo. Trabalharam dobrado, sacrificaram seus sonhos em favor dos meus, não foram apenas pais, mas amigos e companheiros, mesmo nas horas em que meus ideais pareciam distantes e inatingíveis e o estudo um fardo pesado demais. Tantas foram as vezes que o meu cansaço e preocupações foram sentidos e compartilhados por vocês, numa união que me incentivava a prosseguir. E por mais que eu busque palavras para expressar o que sinto, só encontro uma simples e sincera palavra: Obrigado!!!

Agradecimentos

Ao término desta etapa do trabalho, expresso agora, com palavras, a minha gratidão ao permanente apoio e incentivo das pessoas que contribuíram na sua realização.

A Deus pela minha vida e pelas minhas realizações.

Aos meus pais, Valentim Manne e Fátima Manne, por sempre acreditarem em meus sonhos e me apoiarem em todas as decisões, sempre com muito respeito, carinho e amor. Obrigado por tudo, amo vocês! Pai mesmo sem ouvir sua voz, sei que está feliz por mais esta conquista, dedico este trabalho especialmente para você!!! Te amo muito!!!

Aos meus avôs, João Mogrão e Ana Maria, pelas palavras de apoio, por todo amor e carinho que sempre demonstraram e, a minha avó Antônia (*in memorium*) que apesar de não ter estado fisicamente presente, com certeza torceu muito por mim e deve estar feliz por mais esta conquista. Sinto muito sua falta!

Aos meus irmãos, Juliana e Marcus Vinícius, que são pessoas muito importantes em minha vida, e que nos momentos difíceis da nossa vida, me incentivaram e me deram todo o apoio que necessitava. Vocês são muito mais que especiais!!!!

Minha namorada, Leliane, que é uma pessoa especial, estando sempre presente nos momentos felizes e mais difíceis de minha vida, me dando força, carinho e estímulo para o término deste trabalho.

Aos meus familiares que sempre me incentivaram e, muito mais que isso, sempre acreditaram em minhas conquistas... Agradeço pela compreensão da minha ausência em alguns momentos....

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LME-LNLS), pela utilização do microscópio de varredura eletrônica

Aos colegas Jackson, Juliana, Mariana, Rojas companheiros de laboratório, pelos momentos de descontração, risadas, desabafos, enfim, obrigado pela companhia e amizade.

Aos amigos e colegas que compõem o grupo do Laboratório de Nanoengenharia e Diamante (NanoEng) do Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica, pelos momentos agradáveis que passamos juntos.

Ao Prof. Dr. Vitor Baranauskas, pela orientação, amizade, colaboração e principalmente compreensão.

Ao Prof. Dr. Helder José Ceragioli pela amizade, atenção, esclarecimentos e sugestões.

Ao Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz pelo exemplo de integridade pessoal e profissional que muito tem contribuído para minha formação científica. Pela co-orientação segura e dedicada, justiça nas suas decisões e, por sua cumplicidade nas conquistas e nas dificuldades. Além de co-orientador, tornou-se ao longo dos anos de convivência, um grande conselheiro e amigo, com uma dedicação sem limites. Sou imensamente grato!

Aos Professores de Programa de Pós-Graduação da Engenharia Elétrica, que direta ou indiretamente ajudaram para que esse trabalho tivesse êxito, minha admiração e respeito por todos.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação, que me receberam com atenção e carinho.

À Cristina e Jaqueline, secretárias do DSIF desta Faculdade, pela cordialidade, auxílio burocrático, carinho e amizade demonstrados.

A todos aqueles que me auxiliaram de diversas formas durante a realização deste trabalho.

“Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar, não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança. E começa aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olho adiante, com graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança. E aprende que não importa o quanto você se importe, algumas pessoas simplesmente não se importam, ... E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-la de vez em quando, e você precisa perdoá-la por isso.

Aprende que falar pode ativar dores emocionais...

Descobre que se levam anos pra construir a confiança e apenas segundos para destruí-la; e que você pode fazer coisas em um instante, das quais se arrependerá pelo resto da vida.

Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias.

E que não importa não é o que você tem na vida, mas quem você tem na vida.

E que bons amigos são uma família que nos permitiram escolher.

Aprende que não temos que mudar de amigos se compreendermos que os amigos mudam...

Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos.

Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências.

Aprende que nem sempre é suficiente se perdoado por alguém; algumas vezes você tem que aprender a perdoar a si mesmo.

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum tempo condenado.

Aprende que não importa em quantos pedaços seu coração foi partido, o mundo não pára pra que você conserte.

Aprende que o tempo não é algo que possa voltar para trás.

Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que alguém lhe traga flores.”

William Shakespeare

Resumo

Esta tese apresenta um estudo do crescimento e caracterização do diamante nanocristalino crescido por deposição química a partir da fase vapor (diamante CVD), com a introdução de boro durante o crescimento. Nosso objetivo foi de produzir amostras com boas propriedades para emissão de elétrons para o vácuo por efeito do campo elétrico (FEE). As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo (FESEM), micro-espectroscopia Raman e emissão de elétrons por campo elétrico. Os resultados destas caracterizações são apresentados e discutidos.

Palavras-chave: diamante nanocristalino, diamante dopado, dopagem com boro, diamante CVD, propriedades elétricas do diamante.

Abstract

This thesis presents a study of the growth and characterization of nano crystalline diamonds produced by the hot-filament chemical vapor deposition (CVD) with the introduction of boron during the growth process. Our objective was to produce samples with good electrical properties for field induced emission of electrons (FEE) to the vacuum. Characterization of the samples by electron microscopy, Raman micro-spectroscopy, and Field Emission measurements are presented and discussed.

Key-words: nanocrystalline diamond, doped diamond, boron doping, CVD diamond, diamond electrical properties.

Sumário

Agradecimentos	v
Mensagem.....	vii
Resumo	viii
Capítulo I - Introdução	01
1.1- Preâmbulo.....	01
1.2- Generalidades sobre o diamante CVD.....	02
1.3- Objetivos.....	05
1.3- Referências	06
Capítulo II - Síntese de diamante nanocristalino dopado com boro.....	08
2.1- O Processo da deposição química a partir da fase vapor (CVD).....	08
2.2- O Reator de CVD.....	11
2.3- Referências	14
Capítulo III - Técnicas de caracterização	22
3.1- Espectroscopia de espalhamento Raman.....	22
3.2- Microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo(FESEM)	23
3.3- Emissão de elétrons por campo elétrico	23
3.4- Referências	28
Capítulo IV - Resultados obtidos	30
4.1- Introdução.....	30
4.2- Procedimento Experimental.....	32
4.2.1- Parâmetros de crescimentos	32
4.3- Resultados e Discussão.....	36
4.3.1- Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo (FESEM).....	37
4.3.2- Espectroscopia Raman	40
4.3.3- Medidas de emissão de elétrons por campo elétrico	41
4.3.4- Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo (FESEM).....	43
4.3.5- Espectroscopia Raman	46
4.3.6- Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo (FESEM).....	47
4.3.7- Espectroscopia Raman	49
4.3.8- Medidas de emissão de elétrons por campo elétrico	50
4.4- Referências	52
Capítulo V – Conclusão.....	54

Capítulo I

Introdução

1.1 Preâmbulo

O material sintetizado neste estudo é diamante nanocristalino produzido em laboratório pelo processo denominado “Deposição Química a partir da Fase Vapor”, também denominado diamante-CVD (CVD – do inglês, Chemical Vapor Deposition). Este material apresenta propriedades eletrônicas interessantes, pois possui mobilidade 10 vezes maior que o silício, tanto para elétrons quanto para lacunas. Sua superfície também pode ser hidrogenada, oxidada, ou nitrogenada em camadas monoatômicas (ligações livres no rearranjo do equilíbrio na superfície). O diamante sintético passou a ter aplicações industriais de grande importância em diversos setores, tais como: mecânico, devido à sua alta dureza, altíssima condutividade térmica e força de flexão; médico, devido à inércia química e baixo coeficiente de fricção; eletroquímico, devido ao seu caráter semicondutor quando dopado, alta resistência química, ampla janela de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo [1-9]. Devido a sua larga faixa de banda quântica proibida (5,4 eV), muitas aplicações na eletrônica, como em detectores de radiação e chaves opto-eletrônicas [10] ultra-rápidas são possíveis.

Todas estas propriedades são em muitos casos inigualáveis, principalmente por se apresentarem em conjunto, num único material.

A presente dissertação teve como objetivo estudar a dopagem do diamante nanocristalino CVD com boro visando produzir diamante semicondutor tipo-p. Dopagem é o processo de adicionar quantidades controladas de impurezas químicas. Podemos ter a dopagem substitucional que se dá pela troca de átomos da rede cristalina por átomos de impurezas que ocupam as posições espaciais da rede cristalina e a dopagem intersticial, que ocorre quando os átomos das impurezas ocupam posições diferentes dos átomos da rede cristalina.

Existe a dopagem tipo-n, ilustrada na figura I-1a, quando os semicondutores são dopados com átomos doadores como, por exemplo o fósforo (P), enxofre (S); e a dopagem

tipo-p (figura I-1b), quando os semicondutores são dopados com átomos aceitadores como, por exemplo o boro que utilizamos neste trabalho.

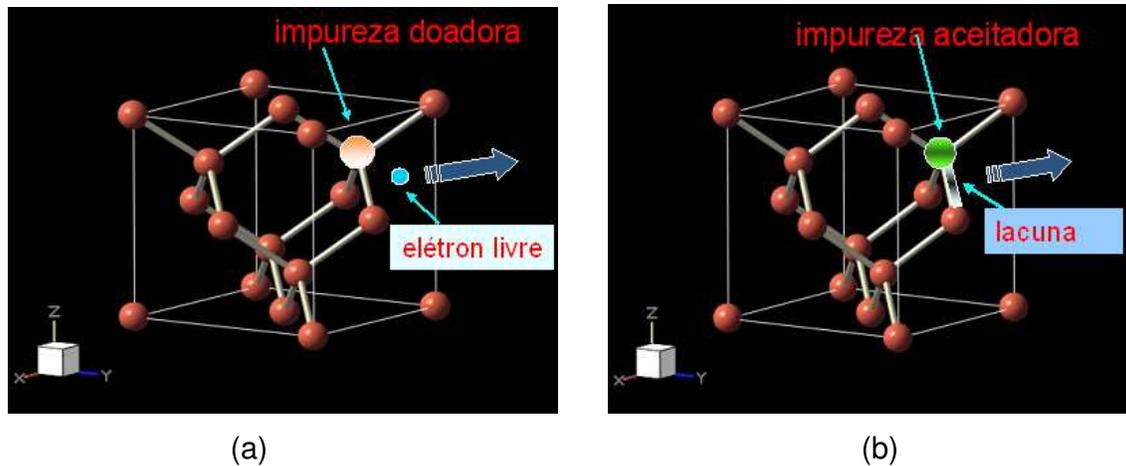


Figura I-1. (a) Dopagem tipo-n.
(b) Dopagem tipo-p

A motivação desta tese está relacionada com o interesse científico e tecnológico de obter novas informações sobre os filmes de diamante nanocristalino, necessárias para o desenvolvimento de novas tecnologias, onde o diamante poderá ser utilizado para substituir os materiais convencionais. Dopando-se o diamante abrem-se possibilidades também para utilização deste material em dispositivos eletrônicos.

O reator de filamento quente [11-12], construído no Laboratório de Nanoengenharia e Diamante (NanoEng) do Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Unicamp, foi utilizado durante o processo para o crescimento dos filmes de diamante dopado.

As análises de espectroscopia Raman e de emissão de elétrons por campo elétrico foram feitas no próprio laboratório NanoEng da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Unicamp, onde foram feitos os crescimentos dos filmes. As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

1.2 Generalidades sobre o Diamante

Os diamantes naturais são cristais muito raros, extremamente caros, e relativamente pequenos. Possuem um conjunto de propriedades físico-químicas ímpar, tais como baixo: coeficiente de atrito (0,05), sendo mais baixo que do teflon; é o material mais duro conhecido na natureza, apresentando o maior módulo de Young (10.000 kg/mm^2); alta rigidez mecânica; pequeno coeficiente de dilatação térmica; alta condutibilidade térmica (20 W/cm.K), valor cinco vezes superior ao do cobre [13] em temperatura ambiente; resistência à radiação nuclear e de raio-X; transparência desde o ultravioleta até o infravermelho longínquo [14-15]. As propriedades químicas do diamante podem ser vistas na referência [16]. O diamante também é bastante estável, não reagindo com nenhuma substância química até 1050 K em ambiente oxidante ou até 3200 K em ambientes não oxidantes. O diamante é um semicondutor de banda proibida larga e pode ser dopado com impurezas do tipo p ou do tipo n. O uso do diamante natural em aplicações tecnológicas fica restrito devido ao altíssimo custo de extração e escassez. Devido aos métodos artificiais de síntese tornou-se viável o uso do diamante para aplicações industriais.

O diamante, assim como a grafite, é um cristal constituído apenas de átomos de carbono. A estrutura atômica do diamante é resultado da hibridização de um orbital s e três orbitais p, formando ligações sp^3 . A geometria do orbital hibridizado é tetraédrica no qual os ângulos entre as ligações são $109,5^\circ$ (Figura I-2a). Assim, cada átomo de carbono têm quatro átomos vizinhos mais próximos com o comprimento de ligação igual a $1,545 \text{ \AA}$ [1] (Figura I-2b).

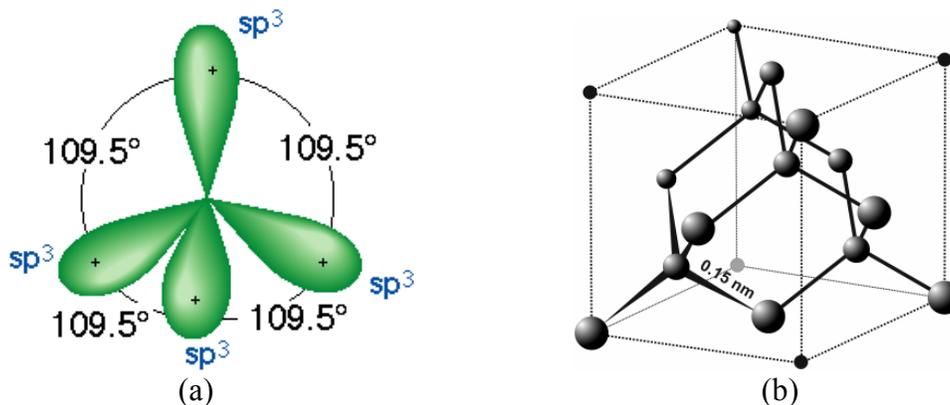


Figura I-2. (a) Formação do orbital tetraédrico de diamante por meio de hibridização sp^3 .
(b) Célula unitária de diamante.

Para se passar diretamente da fase grafítica para a fase diamantífera é necessário a aplicação de temperaturas e pressões elevadas [17], além das possíveis de serem realizadas em fornos metalúrgicos convencionais [18]. Esta técnica, de transformar grafite em diamante, tem sido praticada anteriormente ao processo de deposição a partir da fase vapor e não raro é conhecida pela designação “HPHT” (do inglês, High Pressure High Temperature), uma vez que emprega pressão na faixa de 50.000 a 150.000 atmosferas e temperatura de alguns milhares de graus [19]. A figura I-3 mostra um equipamento empregado na transformação de grafite em diamante pela técnica HPHT.



Figura I-3. Equipamento utilizado pela técnica HPHT.

Neste trabalho, entretanto, utilizamos o método de deposição química a partir da fase vapor (CVD). Há diferenças marcantes quanto aos parâmetros de crescimento utilizados em cada processo. O método de CVD trabalha a temperaturas moderadas, sendo menores que 1000°C e pressões subatmosféricas. Os métodos que empregam temperaturas e pressões elevadas continuam sendo utilizados por muitas indústrias para finalidades específicas, onde depois de finalizado, o diamante é colado em uma estrutura adequada para utilização. Pela técnica de CVD, consegue-se crescer camadas superficiais tão finas sobre o substrato do tamanho e formato que se deseja. A intenção foi propor e aprimorar métodos que pudessem ser principalmente econômicos e de grande versatilidade, o que resultou no grande desenvolvimento do processo CVD. Os filmes crescidos por este processo são policristalinos. A figura I-4 mostra um filme de diamante depositado por esta

técnica, com o tamanho dos grãos em torno de $15\mu\text{m}$. As características morfológicas dos filmes depositados pelo processo CVD dependem dos parâmetros de deposição, principalmente da composição gasosa que alimenta o reator e da temperatura do substrato.

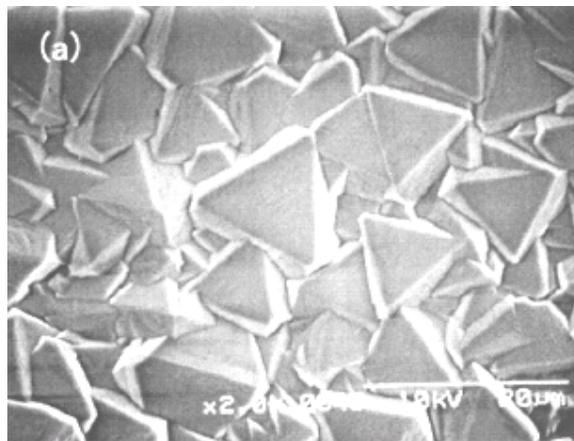


Figura I-4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de filme de diamante policristalino crescido por CVD [20].

Esta dissertação focaliza um processo de sintetização de diamante nanoestruturado, dopado com boro e apresenta resultados de caracterização deste diamante CVD, visando-se sua possível futura aplicação em dispositivos eletrônicos, por exemplo, em lâmpada fria (por emissão de campo), tecnologia FED (Field Emission Display), entre outros.

1.3 Objetivos

Pelas motivações e propriedades dos diamantes apresentadas, temos como objetivos:

- 1- Sintetizar filmes de diamante nanoestruturado para tentar obter condução tipo-p, através da dopagem com trióxido de boro (B_2O_3).
- 2- Diminuir o tamanho dos grãos para escala nanométrica, aumentando as áreas intergranulares, buscando-se, assim, obter uma maior condutividade elétrica.
- 2- Realizar a caracterização morfológica empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura.
- 3- Proceder à caracterização estrutural e qualidade das amostras por espectroscopia Raman.
- 4- Realizar medidas de emissão de elétrons por campo elétrico.

1.4 Referências

- [1]. J. C. Angus, Em *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*; Spear, K. E.; Dismukes, J. P., eds.; John Wiley & Sons: New York, cap.2, (1994).
- [2] F. G. Celii; J. E. Butler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 42, (1991), 643.
- [3] R. DeClements; B. L. Hirsche; M. C. Granger; J. Xu; G. M. Swain; *J. Electrochem. Soc.* 143, (1996), L150.
- [4] N. G. Ferreira, L. L. G. Silva, E. J. Corat, *Electrochemical activity of boron-doped diamond electrodes grown on carbon fiber cloths*, *Diamond Relat. Mater.*, 11, (2002), 657.
- [5] L. C. Hian; K. J. Grehan; R. G. Compton; J. S. Foord; F. Marken; *J. Electrochem. Soc.* 150, (2003), E59.
- [6] S. G. Wang; Q. Zhang; S. F. Yoon,; J. Ahn; Q. Wang; Q. Zhou; D. J. Yang; *Phys. Solid State*, 193, (2002), 546.
- [7] M. I. Baraton; *Interface* 12, (2003), 14.
- [8] I. S. Forbes; J. R. Rabeau; J. I. B. Wilson; P. John; *Mater. Sci. Technol.* 19, (2003), 553.
- [9] A. F. Azevedo; E. J. Corat; N. F. Leite; N. G. Ferreira,; V. J. Trava-Airoldi; *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20-21, (2003), 753.
- [10] Y. Aikawa, K. Baba, N. Shohata, H. Yoneda, K. Ueda, *Photoconductive properties of polycrystalline diamond under high electric field strength*, *Diamond and Related Materials* 5, (1996), 737.

- [11] Y. H. Tang, X. T. Zhou, Y. F. Hu, Y. Lifshitz, C. S. Lee, S. T. Lee, T. K. Sham, *A soft X-ray absorption study of nanodiamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition*, Chem. Phys. Lett., 372, (2003), 320.
- [12] N. G. Ferreira; A. F. Azevedo; A. F. Beloto; M. Amaral; F. A. Almeida; F. J. Oliveira; R. F. Silva; *Nanodiamond films growth on porous silicon substrates for electrochemical applications*, Diamond Relat. Mater. 14, 441, (2005).
- [13] J.E. Field, *The Properties of Diamond*, Academic Press, Oxford, 1979.
- [14] A.T. Collins, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A 343, (1993), 233.
- [15] F.V. Rani, Mater. Sci. Eng., B19, (1993), 203.
- [16] A. Backon, A. Szymanski, *Practical uses of Diamond*, in polish, translated into English by P. Daniel, pp. 29-31.
- [17] B. V. Derjaguin and D. Fedossev, Ch 4 Izd , Nauka , Moscow, USSR (1977).
- [18] J. Wilks and E. Wilks, *Properties and Applications of Diamond*, Butterworth-Heinrman Ltd. 1, (1992).
- [19] J. C. Angus, *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*; Spear, K. E.; Dismukes, J. P., eds.; John Wiley & Sons: New York, , cap.2., (1994)
- [20] T. Tachibana, Y. Ando, A. Watanabe, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao and K. Oura, *Diamond films grown by a 60-kW microwave plasma chemical vapor deposition system*, Diam. Rel. Mat. 10, 9-10 (2001) 1569

Capítulo II

Síntese de diamante nanocristalino dopado com boro

2.1 O Processo da deposição química a partir da fase vapor (CVD)

O processo de crescimento do diamante pelo método CVD, que significa Deposição Química a partir da Fase Vapor, envolve algumas características gerais independentemente do tipo do reator a ser escolhido [1]. O processo CVD, é freqüentemente utilizado pela indústria de semicondutores para a deposição de filmes finos de vários tipos de materiais [2]. O crescimento de diamante por CVD é um processo metaestável, pois nas condições de pressão e temperatura normalmente empregadas (20 - 200 Torr, 700 - 900 K) a fase estável para a deposição de carbono é a grafítica. O processo de deposição de diamante deve conter pelo menos um tipo de molécula com carbono como, por exemplo, metano, ou etanol que, além de funcionar como fonte de carbono, podem apresentar quando dissociados, radicais de oxigênio e hidroxila; estes podem favorecer a qualidade do diamante [3]. Há muitos trabalhos teóricos e experimentais que tem procurado esclarecer o mecanismo de crescimento do diamante [4,5]. Isto, todavia, não é uma tarefa trivial, pois envolve quebra de moléculas em radicais, que podem ser diferentes, dependendo da energia que a molécula recebe para ser quebrada. E, naturalmente, os radicais são função do composto orgânico usado. Resulta que pode haver um número grande de possíveis ligações químicas ocorrendo na superfície do substrato, produzindo diamante, grafite, etc, simultaneamente. O que tem sido observado de maneira inequívoca, entretanto, é que a presença de hidrogênio atômico acaba favorecendo o crescimento de diamante puro, que tem ligações sp^3 , pelo fato do hidrogênio atômico reagir quimicamente com as ligações sp^2 e formar um composto volátil [6,7] que, assim, é removido. Também há concordância geral de que o radical CH_3^+ é excelente para promover crescimento de diamante (ligações sp^3) [8,9]. O gás hidrogênio é muito importante também no mecanismo de transporte de calor [10,11]. Através de uma reação endotérmica, o hidrogênio recebe energia, pela excitação das moléculas e, quando encontra o substrato, através de uma reação exotérmica, transfere energia, aquecendo o

substrato. O hidrogênio também é “gás de arraste”, pois com o seu fluxo “arrasta” as moléculas do composto orgânico para o reator.

Gases nobres também podem ser utilizados como gases de arraste como, por exemplo, argônio [12,13], hélio e neônio. Outros gases reativos como o oxigênio [14] e compostos halogenados [15-16] podem também ser adicionados a fim de aumentar a reatividade para remoção das fases grafiticas. A mistura gasosa tipicamente utilizada na obtenção dos filmes de diamante microcristalinos ou nanocristalinos costuma ter hidrogênio e metano [17-22]. Para a obtenção de filmes nanoestruturados, entretanto, alguns autores têm usado outras composições contendo argônio, hidrogênio e metano [23-24] ou hélio, hidrogênio e metano [25-27]. Pelo ajuste crescente da relação entre um gás nobre e hidrogênio na mistura gasosa, uma transição contínua do tamanho dos grãos de micro para nanocristalino pode ser alcançada.

Existem vários tipos de métodos de excitação dos reagentes, como: as descargas elétricas (contínua, microondas, rádio frequência), a pirólise em altas temperaturas, radiação (lâmpadas de alta potência luminosa), térmico (assistido por filamento quente, como de tungstênio ou rênio), excitação por laser ou mesmo proveniente de outras reações químicas como a combustão do acetileno [28-34].

A reação final é catalisada por uma superfície sólida que é o substrato sobre o qual ocorre a deposição do filme, que muito comumente é de lâminas de silício. Embora com as desvantagens da baixa resistência mecânica, baixa condutividade elétrica e relativamente alto custo, o silício tem a vantagem de ser um material semicondutor e possuir coeficiente de dilatação e parâmetro de rede próximos ao do diamante. Por esta razão este elemento tem-se tornado um dos substratos mais utilizados [35-39], embora já tenham sido realizados também crescimentos sobre molibdênio (Mo), tungstênio (W), alumínio (Al), cobre (Cu), cromo nitrogenado (Cr_xN_y) e aço.

Os substratos de silício que usamos para o crescimento dos filmes de diamante nanoestruturado antes de serem inseridos no reator passam por uma limpeza utilizando acetona, em banho de ultrassom. Após esta limpeza foram submetidos ao processo de semeadura. Isto consiste em se imergir o substrato em uma mistura coloidal de um líquido altamente volátil (hexano), com pó de diamante (tamanho médio dos grãos = 0,25 micron),

em agitação por ultrassom. Resulta que o pó de diamante acaba depositado sobre o substrato (o líquido volátil evapora); após feita a semeadura a amostra é levada ao reator.

Durante o processo de crescimento propriamente dito, quando os radicais contendo átomos de carbono incidem sobre o substrato e difundem sobre o mesmo, estes, ao colidirem com o pó de diamante que fora semeado, têm alta probabilidade de se unirem e os átomos de carbono formar ligações químicas sp^3 , fazendo assim crescer o filme de diamante.

Os gases são injetados no reator (hidrogênio molecular, argônio e o vapor de etanol), na etapa representada pela **região 1** da figura II-1. Passam pela região de ativação, a **região 2**, recebendo energia do sistema, através do filamento quente (poderia ser de outro tipo, como microondas [40-45], radiofrequência, entre outros), onde ocorre quebra das moléculas, formando, hidrogênio atômico e outros radicais, como o CH_3^+ , o qual é considerado o principal precursor do crescimento de diamante CVD. Outros radicais também são formados, mas têm participação secundária no processo. O hidrogênio atômico e o radical metila são, então, as principais espécies reativas envolvidas no crescimento de diamante. Por difusão, passando à **região 3**, o hidrogênio atômico e o radical metila chegam ao substrato, o qual é colocado a uma distância previamente definida da região de ativação, percorrendo um caminho livre (por isso o uso de ambiente gasoso rarefeito), e entrando em contato com o substrato previamente preparado.

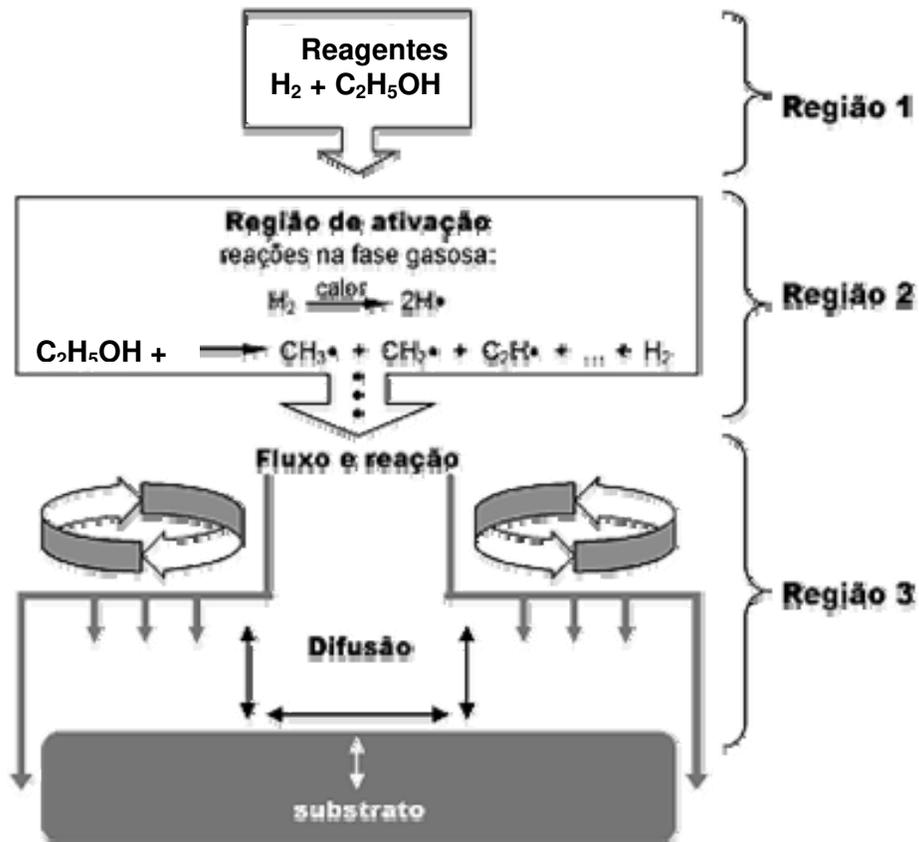


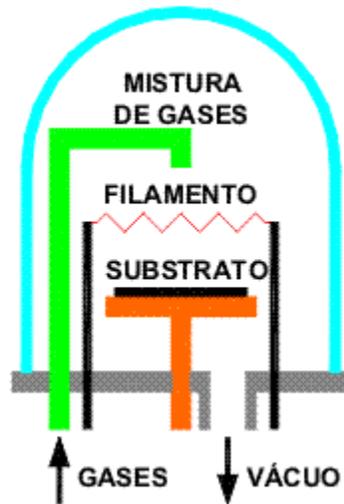
Figura II-1. Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante, a partir de uma fase gasosa, pelo método de CVD.

2.2 O Reator de CVD

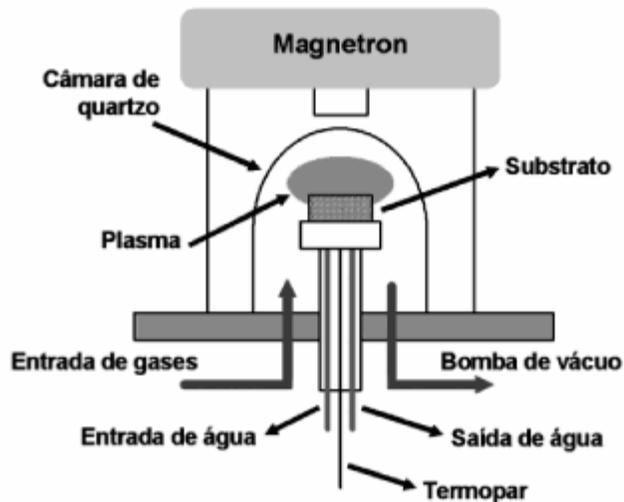
Os reatores mais tradicionais para o crescimento de filmes finos por CVD são: o reator de filamento quente (figura II-2a) [46-48] e o reator de microondas (figura II-2b) [49-54].

Há variações na construção dos diferentes reatores, mas não no fundamento do processo de deposição. No reator assistido por filamento quente de tungstênio mostrado na Figura II-2a, os gases são injetados pela parte superior da câmara de reação, que está sob vácuo e possui sistema de refrigeração. O substrato é posicionado de modo que fique a uma distância adequada da região de ativação. Esta distância e as temperaturas do filamento e do substrato são previamente estabelecidas e controladas ao longo dos experimentos, de acordo com as condições adequadas para cada tipo de filme pretendido. No reator assistido

por plasma de microondas da Figura II-2b, os gases entram na câmara de quartzo em geral pela parte inferior do sistema, o qual se encontra sob vácuo e possui igualmente sistema de refrigeração. Um magnetron situado no topo do reator gera o plasma, o qual fica posicionado na região do substrato.



(a) Filamento Quente



(b) Microondas

Figura II-2. Esquemas de diferentes tipos de sistemas utilizados para crescimento de filmes de diamante CVD: (a) reator assistido por filamento quente e (b) reator assistido por plasma de microondas.

A taxa de crescimento das técnicas mencionadas acima é de aproximadamente 1-2 $\mu\text{m/h}$. Existem algumas técnicas com taxa de crescimento superior, como por exemplo, CVD excitado por Laser (laser-excited CVD) [55-56] (5-10 $\mu\text{m/h}$), crescimento por chama de oxi-acetileno (oxy-acetylene flame) [57-58] (até 15 $\mu\text{m/h}$), deposição por arco de jato de plasma (arc-jet diamond deposition) [59-60] (16-40 $\mu\text{m/h}$) e CVD por descarga luminescente (glow discharge CVD) [61-62] com taxa de crescimento até 80 $\mu\text{m/h}$.

O processo por nós utilizado para o crescimento dos nanodiamantes foi o CVD de filamento quente. A Figura II-3 ilustra o esquema do reator CVD com o sistema de alimentação do gás que alimenta o reator.

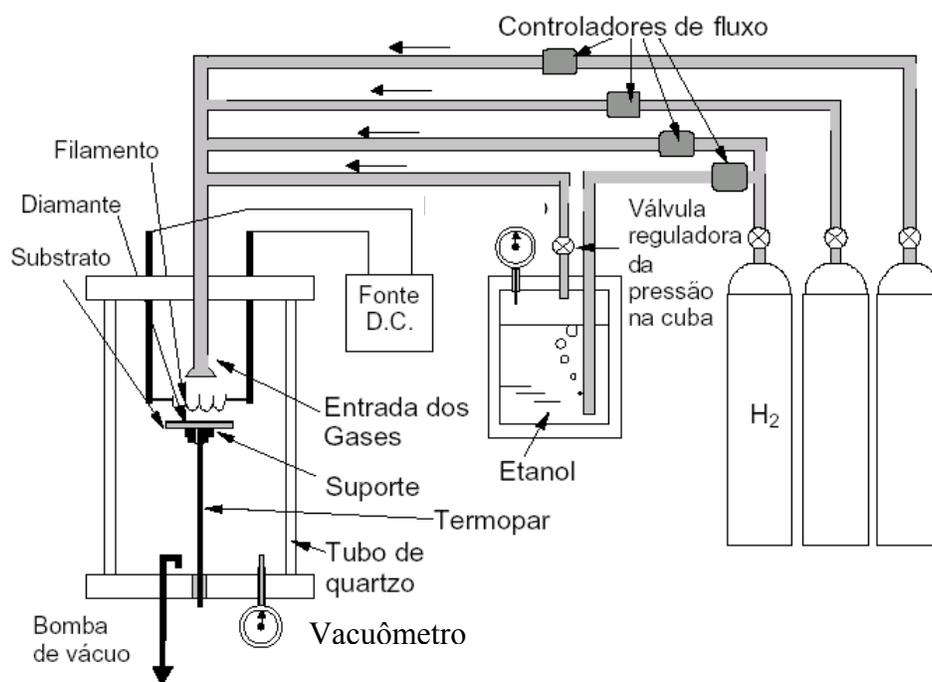


Figura II-3. Diagrama esquemático do sistema CVD assistido por filamento quente, utilizado neste trabalho para depositar diamante [63].

A câmara do reator consiste de um tubo de quartzo ou de borossilicato, de 100 mm de diâmetro e comprimento de 250 mm. As flanges superior e inferior do tubo são

metálicas, com vedação de anéis tipo O-ring. Esta câmara possui passantes elétricos refrigerados a água onde é parafusado o filamento que geralmente é construído com metais refratários (tungstênio, tântalo, molibdênio ou rênio). No presente trabalho foi usado filamento de tungstênio com diâmetro de 560 μm , espiralado, com número de espiras e espaçamento entre as mesmas determinado em função da área de cobertura da amostra e da temperatura ajustada para o processo de deposição.

Uma fonte de corrente e tensão DC, estabilizada (Tectrol, modelo TCA 4050), com capacidade máxima de 40 Amperes em 50 Volts, alimenta o filamento. A temperatura do substrato é medida por um termopar do tipo K (níquel-cromo /níquel-alumínio) em forma de vareta. O porta substrato, colocado sobre o termopar possui diâmetro de 6 mm, de tal forma que o termopar encoste a ponta na superfície inferior do substrato, através de um furo passante no eixo de simetria do porta substrato. A distância do substrato ao filamento pode ser regulada externamente à câmara através do posicionamento da própria vareta do termopar, que é adequadamente fixada na flange inferior da câmara através de uma gaxeta com anel de vedação, para preservação de vácuo no reator.

O sistema de bombeamento consiste de uma bomba de palhetas rotativas de duplo estágio (marca Edwards), com capacidade de 15 m^3/h . A válvula que está localizada entre a bomba e a câmara de deposição é utilizada para controlar a pressão da câmara. O sistema utilizado para medir a pressão dispõe de uma cabeça sensora Pirani e um vacuômetro do tipo Bourdon, colocado na parte inferior da câmara de reação.

O sistema de alimentação do reator consiste de um reservatório para líquidos (usou-se etanol) por onde flui o hidrogênio gasoso de alta pureza que leva, por arraste, o vapor do álcool ao reator. Para os estudos do nanodiamante introduziu-se diretamente argônio no reator na concentração de 85 % relativamente ao hidrogênio. Há também controladores de fluxo de massa (do tipo MKS modelo 1149) para injeção de outros gases na câmara. Os controladores são conectados a um controle central (MKS modelo 247C).

2.3 Referências

[1] Y. Aikawa, K. Baba, N. Shohata, H. Yoneda, K. Ueda, *Photoconductive properties of polycrystalline diamond under high electric field strength*, Diamond and Related Materials 5, (1996), 737.

- [2] J. Lee, B. Hong, R. Messier, R.W. Collins, *Nucleation and bulk film growth kinetics of nanocrystalline diamond prepared by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition on silicon substrates*, Appl. Phys. Lett. 69, (1996), 1716.
- [3] C.V. Raman, K.S. Krishnan, *A New Type of Secondary Radiation*, Nature, (1928), 121.
- [4] J.C. Angus and C.C. Hayman, Science, **241** (1998) 913.
- [5] W.A. Yarborough and R. Messier, Science, 241 (1990) 688.
- [6] Zhou, D.; Gruen, D. M.; Qin, L. C.; McCauley, T. C.; Krauss, A. R.; J. Appl. Phys. 84, (1998), 1981.
- [7] E. Vietzle, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, Ch. Wild, Surf. and Coat. Tech, 47, (1991),156.
- [8] V. Baranauskas, Helder J. Ceragioli, Alfredo C. Peterlevitz, Marcelo C.Tosin, Steven F. Durrant, Effects of the addition of helium on the synthesis of diamond films, Thin Solid Films 377-378(2000)182-187.
- [9] B.V. Derjaguin, D. Fedoseev, Ch 4 Izd, Nauka, Moscow, 1977.
- [10] R. Ressler, A.R. Badzian, T. Badzian, K. E. Spear, P.Bachmam, R. Roy, *From diamond-like carbon to diamond coatings*, Thin Solid Films, 153, (1987), 1.
- [11] F. G. Celli, Rev. Phys. Chem., 42, (1991), 643.
- [12] Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov, N. V. Suetin, S. V. Kostyuk, *Diamond growth enhancement in d.c. discharge CVD reactors. Effects of noble gas addition and pulsed mode application* Diamond and Related Materials 5, (1996), 964.

- [13] H. J. Ceragioli, Influência de gases nobres no crescimento de diamante e de nanoestruturas de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2001).
- [14] E. Meeks, R.J.Kee, D.S.Dandy and E.M.Coltrin, *Combustion and Flame*, 92, (1993), 144.
- [15] V. J. Trava Airoldi, B. N. Nóbrega, E. J. Corat, E. Del Bosco, N. F. Leite and V. Baranauskas, *Low temperature chemical vapour deposition of diamond on tungsten carbides using CF4 gas doping for machine tool applications*, *Vacuum*, 46, 5, (1995).
- [16] M. Asmann; J. Heberlein; and E. Pfernder, *A review of diamond CVD utilizing halogenated precursors*, *Diamond and Related Materials* 8, (1999), 1.
- [17] R. C. Mani; S. Sharma; M. K. Sunkara; J. Gullapalli; R. P. Baldwin; R. Rao; A. M. Rao; J. M. Cowley; *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, (2002), E32,
- [18] Y. T. Jan; H. C. Hsieh; C. F. Chen, *Fabrication of nano-size conic diamond arrays by bias assisted PCVD*, *Diamond Relat. Mater.*, 8, (1999),772.
- [19] K. H. Chen, D. M. Bhusari, J. R. Yang, S. T. Lin, T. Y. Wang, L. C. Chen, *Highly transparent nano-crystalline diamond films via substrate pretreatment and methane fraction optimization*, *Thin Solid Films* 332, (1998), 34.
- [20] A. F. Azevedo; E. J. Corat; N. F. Leite; N. G. Ferreira; V. J. Trava-Airoldi; *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 20, (2003), 753
- [21] A. Heiman; I. Gouzman; S. H. Christiansen; H. P. Strunk; G. Cometet; L. Hellner; G. Dujardin; R. Edrei; A. Hoffman; *Evolution and properties of nanodiamond films deposited by direct current glow discharge*, *J. Appl. Phys.* 89, (2001), 2622.

- [22] A. F. Azevedo, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, N. F. Leite, *Chemical vapor deposition diamond thin films growth on Ti6AL4V using the Surfatron system*, *Diamond Relat. Mater.*, *11*, (2002), 550.
- [23] D. M. Gruen; *MRS Bull.*, *26*, 771, (2001).
- [24] C. Zuiker, A. R. Krauss, D. M. Gruen, X. Pan, J. C. Li, R. Csencsits, A. Erdemir, C. Bindal, G. Fenske, *Physical and tribological properties of diamond films grown in argon-carbon plasmas*, *Thin Solid Films*, *270*, (1995), 154.
- [25] L. C. Hian; K. J. Grehan; C. H. Goeting; R. G. Comptom; J. S. Foord; F. Marken,; *Electroanalysis* *15*, 169, (2003).
- [26] L. C. Hian; K. J. Grehan; R. G. Compton; J. S. Foord; F. Marken; *J. Electrochem. Soc.* *150*, E59, (2003).
- [27] L. C. Hian, K. J. Grehan, R. G. Compton, J. S. Foord, F. Marken, *Influence of thin film properties on the electrochemical performance of diamond electrodes*, *Diamond Relat. Mater.* *12*, (2003), 590.
- [28] K. E. Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York (1994).
- [29] J. C. Angus, C. C. Hayman, *Science* *241*, 913 (1988).
- [30] S. Yugo, T. Kaimura, T. Muto, *Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition*, *Appl. Phys. Lett.* *58*(10), (1991), 1036.
- [31] K. Kurihara K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.* *62* (6), 437 (1988).

- [32] J. V. Busch, J. P. Dismukes, *Trends and market perspectives for CVD diamond*, *Diamond and Related Materials* 3, (1994), 295.
- [33] M. A. Cappelli, P. H. Paul, *An investigation of diamond film deposition in a premixed oxyacetylene flame*, *J. Appl. Phys.* 67 (5), (1990), 2596.
- [34] M. Frenklach, R. Kematich, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba, *Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase*, *J. Appl. Phys.* 66(1), (1989), 395.
- [35] D. C. Shin; B. V. Sarada; D. A. Tryk; A. Fujishima; *Anal. Chem.* 75, (2003), 530.
- [36] C. Terashima; T. N. Rao; B. V. Sarada; N. Spataru; A. Fujishima; *J. Electroanal. Chem.* 544, (2003), 65.
- [37] H. B. Martin; P. W. Morrison; *Electrochem. Solid State Lett.* 4, (2001), E17.
- [38] A. Manivannan; M. S. Seehra; A. Fujishima; *Fuel Process. Technol.*, 85, (2004), 513.
- [39] V. V. Dvorkin; N. N. Dzbanovskii; A. F. Pal; N. V. Suetin; A. Y. Yur'ev; P. Y. Detkov; *Use of Ultrafine-Dispersed Nanodiamond for Selective Deposition of Boron-Doped Diamond Films*, *Phys. Solid State*, 46, (2004), 729.
- [40] C. Gu, Z. Jin, C. Wang, G. Zou, Y. Sakamoto and M. Takaya, *Growth of (100) orientation diamond film deposited by MWPCVD methods using the gaseous mixtures of CH₄, CO and H₂*, *Diam. Rel. Mat.* 7,6 (1998) 765.
- [41] N. Jiang, S. Kujime, I. Ota, T. Inaoka, Y. Shintani, H. Makita, A. Hatta and A. Hiraki, *Growth and structural analysis of nano-diamond films deposited on Si substrates pretreated by various methods*, *J. Cryst. Growth* 218, 2-4 (2000) 265

[42] M. D. Whitfield, J. A. Savage and R. B. Jackman, *Nucleation and growth of diamond films on single crystal and polycrystalline tungsten substrates*, *Diam. Rel. Mat.* 9, 3-6 (2000) 262

[43] S.-H. Seo, T.-H. Lee and J.-S. Park, *Roughness control of polycrystalline diamond films grown by bias-enhanced microwave plasma-assisted CVD*, *Diam. Rel. Mat.* 12, 10-11 (2003) 1670

[44] O. A. Williams, R. B. Jackman, *Diamond growth on hot-filament chemically vapour-deposited diamond for surface conductive device applications*, *Diam. Rel. Mat.* 13 (2004) 166

[45] L. Wang, J. Lu, Q. Su, N. Wu, J. Liu, W. Shi and Y. Xia, *[100]-textured growth of polycrystalline diamond films on alumina substrates by microwave plasma chemical vapor deposition*, *Mat. Lett.*, In Press, Corrected Proof, (2006)

[46] V. Baranauskas, M. C. Tosin, A. C. Peterlevitz, H. J. Ceragioli and S. F. Durrant, *Microcrystalline diamond deposition on a porous silicon host matrix*, *Mat. Sci. Eng. B* 6, 6, (2000), 171.

[47] V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, M. C. Tosin, S. F. Durrant, *Effects of the addition of helium on the synthesis of diamond films*, *Thin Solid Films* 377-378, (2000), 182.

[48] A. Kromka, T. Danis, F. Balon, J. Janik and M. Vanecek, *Influence of nucleation parameters on growth of diamond thin films by hybrid hot filament CVD*, *Diam. Rel. Mat.* 12, 3-7, (2003), 356.

[49] C. Gu, Z. Jin, C. Wang, G. Zou, Y. Sakamoto and M. Takaya, *Growth of (100) orientation diamond film deposited by MWPCVD methods using the gaseous mixtures of CH₄, CO and H₂*, *Diam. Rel. Mat.*, 7, (1998), 765.

[50] N. Jiang, S. Kujime, I. Ota, T. Inaoka, Y. Shintani, H. Makita, A.Hatta and A.Hiraki, *Growth and structural analysis of nano-diamond films deposited on Si substrates pretreated by various methods*, J. Cryst. Growth, 218 2-4, (2000), 265.

[51] M. D. Whitfield, J. A. Savage and R. B. Jackman, *Nucleation and growth of diamond films on single crystal and polycrystalline tungsten substrates*, Diam. Rel. Mat. 9, 3-6, (2000), 262.

[52] S.H. Seo, T.-H. Lee and J.-S. Park, *Roughness control of polycrystalline diamond films grown by bias-enhanced microwave plasma-assisted CVD*, Diam. Rel. Mat., 12, (2003), 1670.

[53] O. A. Williams, R. B. Jackman, *Diamond growth on hot-filament chemically vapour-deposited diamond for surface conductive device applications*, Diam. Rel. Mat.13, (2004),166.

[54] . Wang, J. Lu, Q. Su, N. Wu, J. Liu, W. Shi and Y. Xia, *[100]-textured growth of polycrystalline diamond films on alumina substrates by microwave plasma chemical vapor deposition*, Mat. Lett., In Press, Corrected Proof, (2006).

[55] . H. D. Rebello, D. L. Straub and V. V. Subramaniam, *Diamond growth from a CO/CH₄ mixture by laser excitation of CO: Laser excited chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 72, (1992), 1133.

[56] J. H. D. Rebello, V. V. Subramaniam, T. S. Sudarshan, *Diamond growth by laser-driven reactions in a CO/H₂ mixture*, Appl. Phys. Lett. 62, (1993), 899.

[57] S. Kumar and M. Malhotra, *Growth of polycrystalline diamond films on stainless steel without external barrier layers using oxy-acetylene flame*, Diam. Rel. Mat. 7, (1998), 1043.

- [58] J. G. Buijnsters, F. M. van Bouwelen, J. J. Schermer, W. J. P. van Enkevort and J. J. ter Meulen, *Chemical vapour deposition of diamond on nitrided chromium using an oxyacetylene flame*, *Diam. Rel. Mat.* 9, (2000), 341.
- [59] V. G. Pereverzev, A. S. Pozharov, V. I. Konov, V. G. Ralchenko, H. Brecht, S. Metev and G. Sepold, *Improved DC arc-jet diamond deposition with a secondary downstream discharge*, *Diam. Rel. Mat.* 9, (2000), 373.
- [60] T. B. Huang, W. Z. Tang, F. X. Lu, N. Ali and J. Gracio, *Influence of plasma power over growth rate and grain size during diamond deposition using DC arc plasma jet CVD*, *Thin Solid Films*, 429, (2003), 108.
- [61] S. Sciortino, S. Lagomarsino, F. Pieralli, E. Borchini and E. Galvanetto, *Polycrystalline diamond synthesis by means of high power pulsed plasma glow discharge CVD*, *Diam. Rel. Mat.* 11, (2002), 573.
- [62] Y. Bai, Z. Jin, X. Lv, Z. Jiang, X. Han, J. Wang and H. Wu, *High rate growth of thick diamond films by high-current hot-cathode PCVD*, *J. Cryst. Growth* 280, (2005), 539.
- [63] B. B. Li, *Contribuição ao Crescimento e Caracterização do Diamante Dopado Visando Futuras Aplicações em Eletrônica*. Tese de doutorado, FEEC-UNICAMP (2000).

Capítulo III

Técnicas de Caracterização

Nos itens abaixo está apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras deste trabalho, que são: Espectroscopia de Espalhamento Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Emissão de Elétrons por Campo Elétrico.

3.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman

O efeito de espalhamento inelástico da luz pela matéria, seja sólida, líquida ou gasosa, foi descoberto e estudado, inicialmente, pelo cientista indiano Chandrasekhara Raman, que primeiro apresentou suas observações em 1928 [1]. Em 1930 ganhou o prêmio Nobel em física por esta descoberta. Devido à importância do efeito para o estudo de materiais, passou-se a chamar o espalhamento da luz de espalhamento Raman, ou efeito Raman. A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização das estruturas e qualidade dos filmes de diamante sintetizados, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina.

O efeito Raman ocorre pela interação entre os fótons incidentes e as frequências de vibração e rotação natural dos átomos da molécula em questão [2]. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado pode, no caso vibracional, ser diretamente relacionada com a força da ligação química específica entre os átomos da molécula.

Quando um fóton interage com uma molécula excitando-a de um nível de menor energia para um estado de maior energia, na relaxação podem ocorrer dois casos: no primeiro caso o fóton espalhado tem a mesma frequência do fóton incidente, e assim a molécula volta ao estado inicial; esse efeito é denominado de espalhamento Rayleigh. No segundo caso, o fóton espalhado possui energia diferente da incidente, ou seja, possui uma frequência diferente do que a do fóton incidente. Os fótons com energia menor dão origem aos picos Raman denominados de Stokes, enquanto os fótons espalhados que tem energia maior dão origem aos picos denominados de anti-Stokes.

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é muito interessante para o diamante, pois a sensibilidade para a grafite e formas amorfas, que são uns possíveis “contaminantes”, é cerca de 50 vezes maior que para o diamante, portanto podemos identificar o grau de impureza das amostras. Com essas informações podemos criar uma impressão digital espectroscópica para cada material, permitindo a identificação de cada espécie química presente.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo (FESEM)

A microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo foi utilizada para observar a morfologia superficial das amostras. Os mecanismos para a obtenção das imagens são complexos, mas os resultados são facilmente interpretados.

Em decorrência da excitação por um feixe de elétrons, que varre a amostra, alguns fenômenos podem ocorrer durante a interação deste feixe com a amostra como: aparecimento de luz visível (catodoluminescência), emissão de elétrons inelasticamente espalhados, elétrons transmitidos (no caso de amostras muito finas) e elasticamente espalhados, elétrons retro-espalhados, elétrons secundários e elétrons absorvidos e conduzidos pela amostra, que podem ser detectados por sensores específicos [3]. Uma das principais características da técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste na possibilidade de obtenção de uma imagem com aparência tridimensional. Isso é consequência da sua elevada profundidade de foco.

3.3 Emissão de elétrons por campo elétrico

O estudo da emissão de elétrons por efeito de campo foi iniciado em 1897 com R.W. Good [6]. Visto que a emissão de elétrons por um sólido é um processo que envolve tunelamento através de uma barreira de potencial, não se encontrou na época uma explicação satisfatória do fenômeno observado.

Há mais de 70 anos a equação de Fowler–Nordheim (FN) [7] tem sido usada para explicar e analisar a emissão de elétrons por campo elétrico (Field emission), ou simplesmente emissão de campo. Este é um fenômeno descrito por leis da mecânica quântica e consiste na passagem de elétrons através de uma barreira de potencial existente na superfície de todo corpo sólido, quando se aplica aí um campo elétrico (figura III-1a). A teoria de FN relaciona a densidade de corrente elétrica emitida com o campo elétrico externo aplicado à superfície emissora de elétrons, e mostra a influência de fatores sobre a capacidade de emissão de um sólido, tais como a função trabalho do material e a geometria local de sua superfície. Portanto, determina-se a probabilidade de um elétron com certa energia e momento perpendicular a barreira tunelar a mesma.

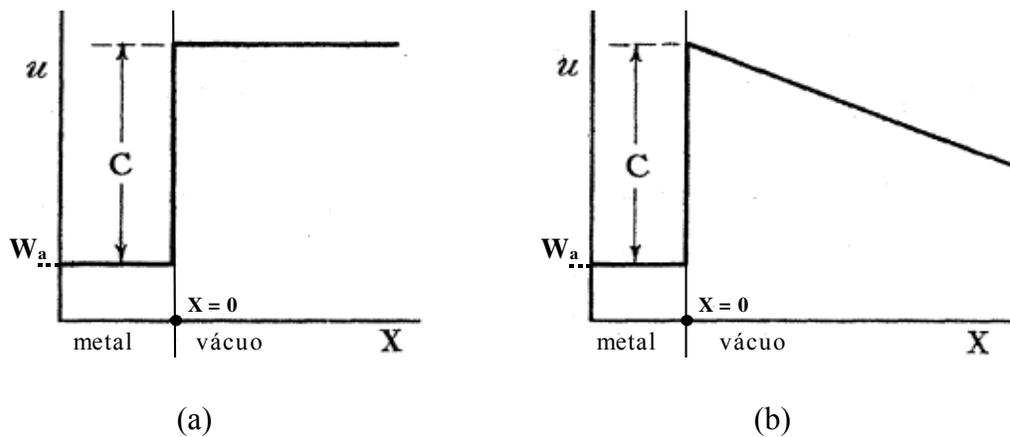


Figura III-1. (a) Interface (ideal) metal-vácuo com a barreira de potencial C .

(b) Barreira de potencial triangular, como resultado do campo elétrico aplicado.

A emissão de campo possui várias aplicações como fonte de elétrons em microscopia eletrônica, telas de vídeo, microeletrônica de vácuo, etc. No campo da eletrônica de vácuo a emissão de campo aparece como uma alternativa à emissão termiônica, com vantagens como maior eficiência, menor espalhamento dos elétrons emitidos, menor tempo de resposta e maior compacticidade. Algumas desvantagens podem ser as menores correntes por fonte de emissão, ou menor densidade de corrente do sistema como um todo.

Usando a teoria de emissão de campo com base nos metais, e com algumas considerações, pode ser desenvolvida a teoria de emissão para os semicondutores. O tratamento teórico da eletroemissão por semicondutores resulta em comportamento análogo aos metais [8]. A diferença entre metais e semicondutores está nas respectivas estruturas de bandas. Enquanto nos metais o nível de Fermi se encontra dentro da banda de condução, nos semicondutores ele está na região entre a banda de valência e a banda de condução, na chamada banda proibida ou gap. A emissão por campo a partir de materiais semicondutores é possível, tanto da banda de condução quanto da banda de valência. O equivalente à função trabalho para os semicondutores é a eletroafinidade, definida como a energia necessária para um elétron ir do fundo da banda de condução até o nível do vácuo.

Embora haja esforços no sentido de se aperfeiçoar o tratamento teórico de FN, com a introdução da presença de estados de superfície e a penetração do campo elétrico no interior do semicondutor [9,10], esta equação continua sendo amplamente empregada para descrever materiais diamantíferos. A dedução da equação de FN não será reproduzida aqui, uma vez que pode ser encontrada, em detalhes, nas referências [7, 11-14]. Algumas considerações gerais apenas serão apresentadas.

Através do diagrama de bandas de energia de um substrato tipo-n, podemos explicar o mecanismo de emissão de campo [15].

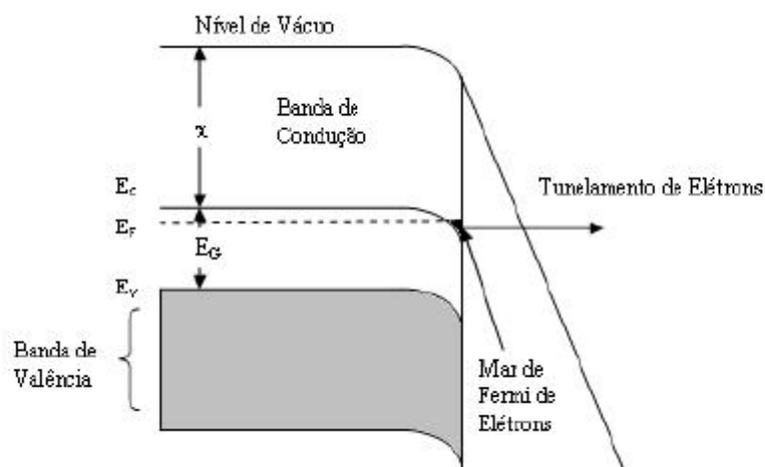


Figura III-2. Diagrama de bandas de energia simplificado de um semicondutor tipo-n [16].

Aplicando-se um campo elétrico a uma amostra, um fluxo de elétrons é estabelecido em direção à superfície. As bandas de energia se inclinam para baixo, ficando o nível de Fermi (EF) mais próximo da banda de condução (EC). Os estados de superfície vazios são preenchidos, portanto EF e EC se sobrepõem.

Na superfície há formação de uma concentração de elétrons ocupando a banda de condução e abaixo de EF (mar de Fermi de elétrons na superfície) [18]. Estes elétrons podem passar através da barreira de potencial para o vácuo, são emitidos a partir do mar de Fermi, onde a altura da barreira equivale a afinidade eletrônica (para o silício, $\chi = 4.05$ eV), que é a mínima energia necessária para o elétron do fundo da banda de condução sair do semiconductor para o vácuo.

Tendo em vista o modelo proposto para os semicondutores, utilizaremos a equação de FN de primeira ordem, para analisar os dados obtidos da caracterização elétrica do diamante dopado com boro, pela curva característica corrente-tensão (IxV). A equação relaciona densidade de corrente J e o campo elétrico na superfície do emissor F e à função trabalho do material ϕ ($\phi = \chi$) :

$$J(F) = \frac{AF^2}{\Phi} e^{\left(\frac{-B\Phi^{3/2}}{F}\right)} \quad [1]$$

$$[A = 1,54 \cdot 10^{-6} A \cdot eV \cdot V^{-2}, B = 6,83 \cdot 10^7 eV^{-3/2} Vcm^{-1}]$$

A equação [1] relaciona a grandeza macroscópica campo elétrico e a densidade de corrente (J). Na prática, é útil que a equação tenha as variáveis expressas em função da tensão aplicada entre os eletrodos (V) e corrente de emissão (I). Simplificando obtém-se:

$$I(V) = \alpha V^2 e^{(-\frac{b}{V})} \quad [2]$$

Na equação [2], “a” e “b” são fatores experimentais constantes.

$$I = \frac{i}{\alpha}, F = \beta V, \text{ ou } F = Y F_0 \left(F_0 = \frac{V}{D}\right) \quad [3]$$

Na equação [3], temos:

α - Área de emissão

β - Fator de campo

Y - Fator de enriquecimento de campo

D – Distância entre anodo e catodo

Se aplicarmos o logaritmo neperiano à equação [2] tem-se:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln a - \frac{b}{V} \quad [4]$$

Na equação [4] temos:

$$a = \frac{\alpha A \beta^2}{\Phi} \quad (i) \quad e \quad b = \frac{B \Phi^{3/2}}{\beta} \quad (ii)$$

Se “a” for considerado um fator constante, a equação [4] pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = K - b \left(\frac{1}{V}\right) \quad [5]$$

Na equação [5], adotando-se $K = \ln(a)$,

Essa equação descreve uma reta no gráfico de $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \times \left(\frac{1}{V}\right)$ (gráfico de FN), sendo utilizada para verificar se o fenômeno observado obedece ao modelo de emissão de campo por tunelamento de elétrons. Caso tracemos um gráfico de $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ em função de $\left(\frac{1}{V}\right)$, chegaremos numa reta com coeficiente angular negativo com módulo dado por “b”, se o fenômeno for de emissão de campo. Esse gráfico é também conhecido como gráfico de FN. A linearidade do gráfico de FN tem a vantagem de prover informação sobre o fator de campo β e área efetiva de emissão Ae . Sabendo-se as constantes A e B e conhecendo a função trabalho ϕ , β pode ser obtido da inclinação da reta do gráfico FN e usado para achar Ae da intersecção [17]. Além disto, sabe-se que β está relacionado aos aspectos geométricos dos emissores de elétrons, principalmente às dimensões da rugosidade superficial e a sua forma (arredondada, tipo dentes de serra, triangular, etc). Foi demonstrado em trabalhos publicados na literatura que, quanto mais afinada estiver a ponteira maior será β , e

conseqüentemente o campo elétrico na superfície emissora, para uma mesma tensão aplicada entre anodo-catodo [17].

III.4. Referências

- [1] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Indian J. Phys.*, 2 , (1928), 387.
- [2] C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature*, 121, (1928), 501.
- [3] T. G. Pochow., P. A. Tucker, *Introduction to microscopy by means of light, electrons, X Rays, or acoustics*, Plenum Press 2 ed (1994).
- [4] F. Wenner, *A method of measuring earth resistivity*, *Bulletin of the Bureau of Standards*, 12, (1916), 469.
- [5] L. Valdes, “*Proc.I.R.E.*”, 42,(1954),420.
- [6] R.H. Good and E.W. Müller, *Field Emission in Electron-Emission Gas Discharges*, *HandBuch der Physik*, Springer-Verlag, (1956).
- [7] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 119, (1928), 173.
- [8] R. Stratton, *Proc. Phys. Soc. (London)* B68, 746 (1955).
- [9] K. L. Jensen, “Improved Fowler-Nordheim Equation for Field Emission from Semiconductors“, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol.13, no.2, mar/apr, 516-521, (1995).
- [10] K. L. Jensen, “Electron Emission Theory and its Application: Fowler-Nordheim Equation and Beyond, *J. Vac. Sci. Technol. B*.21(4), (2003).
- [11] E.L Murphy, R. H. Good, *Phys. Rev.* 102, (1956), 1464.

- [12] A. Modinos, *Field, Thermionic and Secondary Electron Emission Spectroscopy*, Plenum, New York, (1984).
- [13] I. Brodie, C.A. Spindt, *Adv. Electr. Electron Phys.* 83, (1992),1.
- [14] J. W. Gadzuk, E. W. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* 45, (1973), 487.
- [15] M. Ding, G. Sha, and A. I. Akinwande, “Silicon Field Emission Arrays with Atomically Sharp Tips: Turn-On Voltage and the Effect of Tip Radius Distribution”, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol.49, no. 12, pp.2333-2341, (2002).
- [16] F. P. Lésnir, *Fabricação e caracterização elétrica de ponteiros de emissão de campo recobertas com filme fino DLC (Diamond Like Carbon)*. Tese de mestrado, FEEC-UNICAMP (2005).
- [17] M. Ding, G. Sha, and A. I. Akinwande, “Silicon Field Emission Arrays with Atomically Sharp Tips: Turn-On Voltage and the Effect of Tip Radius Distribution”, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol.49,12, (2002), 2333.
- [18] D. Hong, M. Aslam, M. Feldmann, and M. Olinger, “Simulations of Fabricated Field Emitter Structures”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12(2), (1994), 764.

Capítulo IV

Resultados obtidos

4.1 Introdução

No presente capítulo apresentamos os resultados de 3 amostras crescidas que foram selecionadas de um total de 35 amostras. As amostras apresentadas foram escolhidas principalmente por terem apresentado ótima homogeneidade do filme nanoestruturado. Além destas três amostras dopadas com boro apresentamos também os resultados de emissão eletrônica de uma amostra de nanodiamante sem dopagem, para finalidade de comparação.

Por serem capazes de operar em condições extremas, filmes de diamante dopados são considerados como materiais promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [1]. Especificamente, para aplicações de emissão eletrônica por campo elétrico, o diamante é um material interessante por apresentar afinidade eletrônica baixa ou mesmo negativa. Isto significa que pouca energia ou nenhuma energia é necessária para extrair elétrons da superfície para o vácuo. No entanto, a concentração de elétrons intrínsecos na banda de condução do diamante é muito baixa e é difícil dopar cristais de diamante com impurezas doadoras de elétrons para produzir diamante tipo-n. Além disso, mesmo com afinidade eletrônica favorável, diamantes cristalinos são pobres emissores de campo devido ao transporte de elétrons para a interface vácuo-diamante ser difícil [3].

Embora o diamante puro seja isolante elétrico, existem algumas maneiras de torná-lo um semicondutor como, por exemplo, realizando a implantação de íons (que é um

processo caro), ou através de dopagem [4]. Com a introdução de dopantes a condutividade elétrica pode ser aumentada através dos próprios grãos ou através dos contornos dos grãos, conforme esquematizado na figura IV-1.

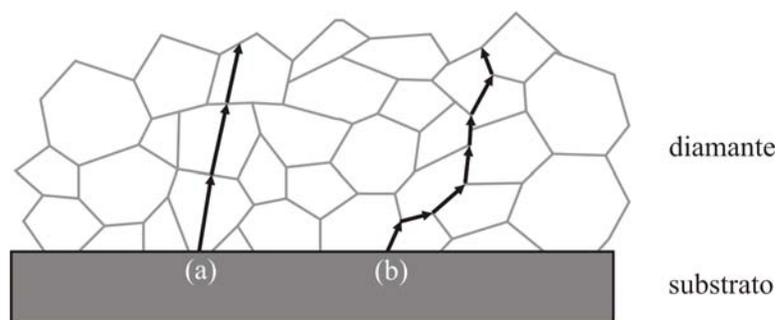


Figura IV-1. Esquema de dois mecanismos fundamentais de condutividade em um filme de diamante policristalino: pela estrutura cristalina do diamante (a) ou pelas bordas entre os grãos(b).

Para aumentar a emissão por campo é necessário aumentar a condutividade elétrica através do filme de diamante. Para tanto, ajudaria diminuir o tamanho dos grãos de diamante para a escala nanométrica, bem como maximizar a rede intergranular, com bordas de grãos defeituosos e alta condutividade eletrônica do carbono não diamantífero, para facilitar o transporte e injeção de elétrons para grãos de diamante localizados na interface com o vácuo.

Neste trabalho utilizamos como gás reactante uma mistura de hidrogênio, argônio e álcool etílico, sendo que neste último foi dissolvido boro, objetivando a síntese de diamante nanoestruturado dopado com boro. As imagens das superfícies dos filmes, obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo (FESEM), a caracterização feita por espectroscopia Raman, e as propriedades de emissão de campo das amostras estão apresentadas nos itens seguintes.

4.2 Procedimento Experimental

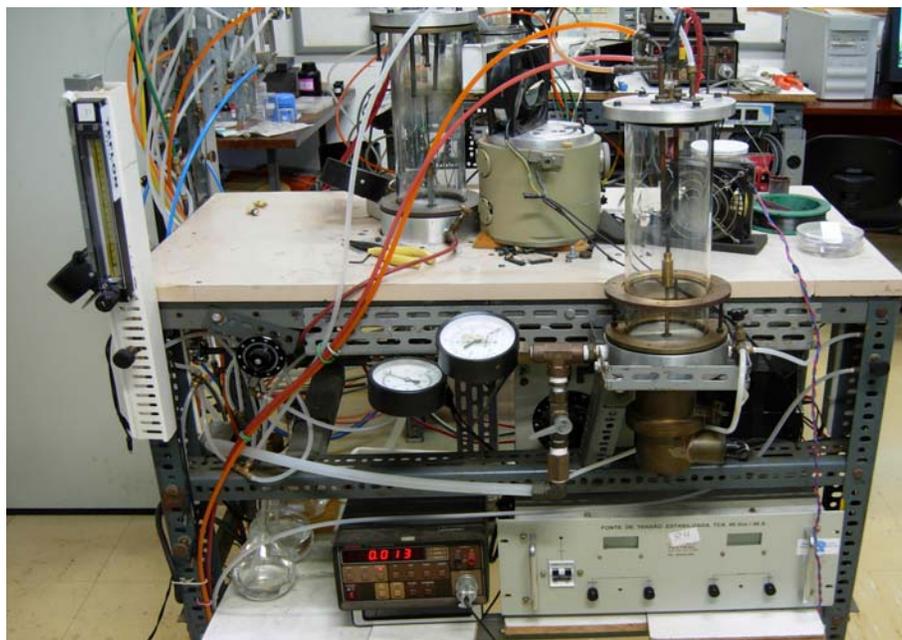
4.2.1 Parâmetros de crescimento

A deposição de filmes de nanodiamante foi realizada em um sistema CVD assistido por filamento quente mostrado na figura IV-1(a,b). O gás reactante consistiu de uma mistura de vapor de álcool etílico (C_2H_5OH) (0,5% vol. da mistura gasosa) arrastado pelo hidrogênio (29,5% vol.) e argônio (70% vol.). Uma parte do fluxo de hidrogênio foi dirigida para borbulhar no recipiente (um balão de borossilicato fechado) contendo o líquido orgânico, antes de ir ao reator. O boro, sob a forma de B_2O_3 , foi previamente dissolvido no álcool etílico do borbulhador. Espera-se, assim, que o boro e o vapor de etanol sejam arrastados pelo fluxo de hidrogênio para o reator. A concentração boro/carbono (B/C) na solução de etanol foi de 5000 ppm. Utilizamos fluxo total de gás igual a 100 sccm (centímetros cúbicos por minuto, em condições normais de pressão e temperatura) e pressão no reator de aproximadamente 20 Torr durante o crescimento. Foram usados substratos de silício (10 mm x 10 mm quadrado) de 0,7 mm de espessura. Antes da deposição dos filmes foi feito um pré-tratamento dos substratos, com semeadura de diamante, mergulhando-se os substratos em uma mistura coloidal de pó de diamante com partículas de 0,25 μm de diâmetro médio disperso em n-hexano por vibração ultrassônica, com o objetivo de aumentar a densidade de nucleação dos filmes de diamante no primeiro estágio de deposição [5]. Tempos de deposição de aproximadamente 7 horas foram usados para cada amostra. Foram realizados crescimentos a diferentes temperaturas. Mostrou-se que os filmes de diamante nanoestruturados mais uniformes foram obtidos à temperatura de aproximadamente 490°C, medido na parte inferior do substrato, pelo

termopar, em forma de vareta, que sustenta o porta-amostra e cuja extremidade toca a parte de trás do substrato. No presente trabalho estão apresentadas amostras que foram dopadas com boro (amostras A, B e C, as mais uniformes de todo o conjunto de amostras) e outra (amostra D) sem dopagem.



(a)



(b)

Figura IV-2. (a) Fotografia do reator de filamento quente em funcionamento.

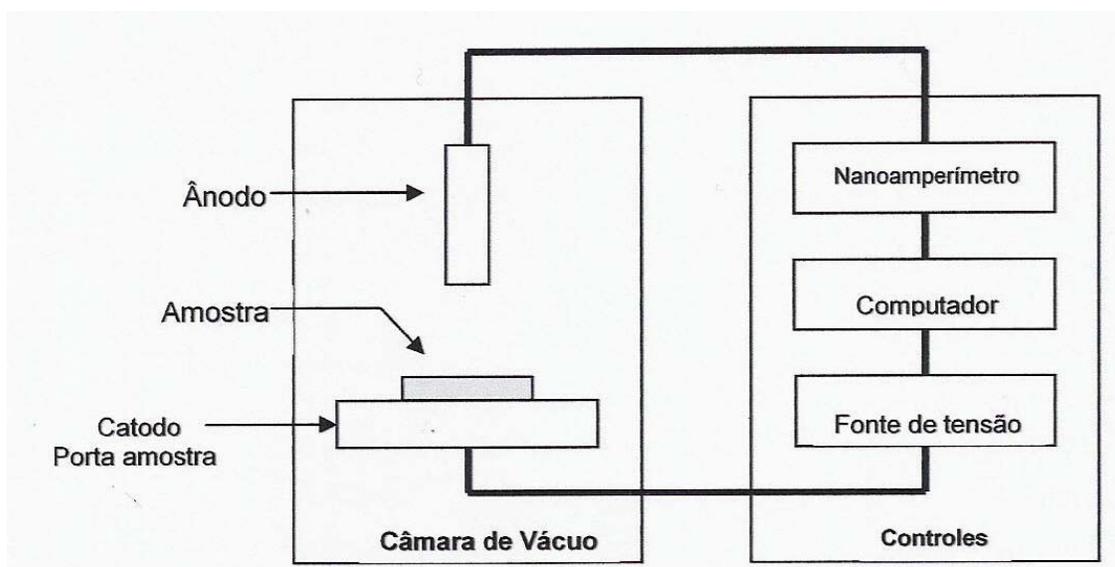
(b) Fotografia da bancada do reator de CVD de filamento quente utilizada nesta dissertação, com todos seus componentes.

Quanto à caracterização das amostras, a morfologia da superfície das amostras foi analisada por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo (FESEM) usando um instrumento JEOL JSM-6330F operando em 5 kV, 8 μ A . Os filmes foram caracterizados quanto a sua constituição e propriedades estruturais pela espectroscopia Raman em temperatura ambiente, utilizando um sistema Renishaw equipado com microscópio e um laser de argônio de 6mW como fonte de excitação, em $\lambda = 514.5$ nm.

A caracterização das propriedades de emissão de campo foi realizada em um sistema a vácuo, também disponível no laboratório, pelo controle da distância (d) e paralelismo entre anodo-catodo (amostra) usando um posicionador angular XYZ micrométrico. A medida de densidade de corrente versus campo elétrico (J-E) foi feita para distância $d = 980 \mu\text{m}$ em configuração de placas paralelas. Como ânodo, foi utilizado um eletrodo cilíndrico de cobre com diâmetro de 3,3mm colocado perpendicularmente a uma distância definida acima da superfície emissora da amostra.

O campo limiar (E_{th}) foi obtido como sendo o menor campo aplicado que permite uma corrente de emissão definida. Foram medidos campos limiares no diamante nanocristalino com valores de $E_{th} = 2,2 - 3 \text{ V}/\mu\text{m}$ [6-8], que são valores baixos para emissão de campo, chegando a ser igual a aproximadamente um décimo do valor encontrado para o diamante microcristalino.

O aparelho experimental no qual são realizadas as medidas de emissão de campo constitui-se de uma bomba mecânica, uma bomba difusora, a câmara de vácuo onde são instaladas as amostras e feitas as medidas, uma fonte de tensão de 0-2000V, um nanoamperímetro e medidores de pressão. Com os medidores Pirani e Penning mede-se, respectivamente, o pré-vácuo obtido pela bomba mecânica e o vácuo final para conduzir medições de emissão por campo [9, 10]. O vácuo final alcançado é da ordem de 10^{-6} mbar. Na área de refrigeração, nitrogênio líquido é utilizado para ajudar o trabalho da bomba difusora, auxilia o processo de vácuo, evita o aquecimento das paredes da câmara e diminuir a pressão residual, devido a sua baixíssima temperatura da armadilha. As amostras são coladas no porta-amostras com uma cola metálica de prata. O porta-amostras tem liberdade nos três eixos podendo inclusive ser inclinado. Na figura IV-3a está mostrado o esquema do sistema de medidas para emissão de campo. E na figura IV-3b vê-se uma fotografia do sistema de medidas de emissão.



(a)



(b)

Figura IV-3. (a) Esquema do sistema de medidas para os efeitos de emissão de campo.
(b) Fotografia do sistema de medidas de emissão de campo.

4.3 Resultados e Discussão

As amostras dopadas apresentadas foram crescidas em condições semelhantes, mantendo a mesma temperatura e tempo de deposição; variamos apenas o fluxo de hidrogênio (bolhas/minutos), o que causa uma maior ou menor injeção de carbono no reator. As condições de crescimento estão indicadas na tabela 1. De uma maneira geral, para se obter uma amostra de nanoestruturas de diamante uniforme, é bastante estreita a faixa de variação dos parâmetros que determinam o crescimento. Para podermos comparar as amostras dopadas A, B e C utilizamos também uma amostra, D, que foi crescida sem boro.

Tabela 1:

Parâmetros de crescimentos das amostras A, B e C.

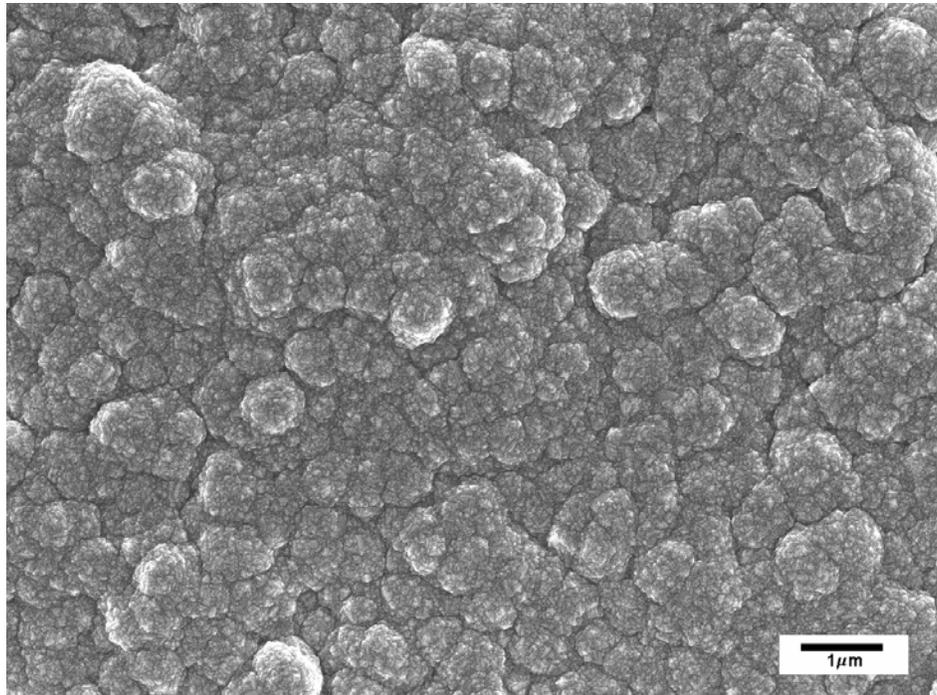
	Temperatura (°C)	Tempo de deposição (horas)	Fluxo de hidrogênio (bolhas/minuto)
Amostra A	~ 490	~ 7	40
Amostra B	~ 490	~ 7	70
Amostra C	~ 490	~ 7	80

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo

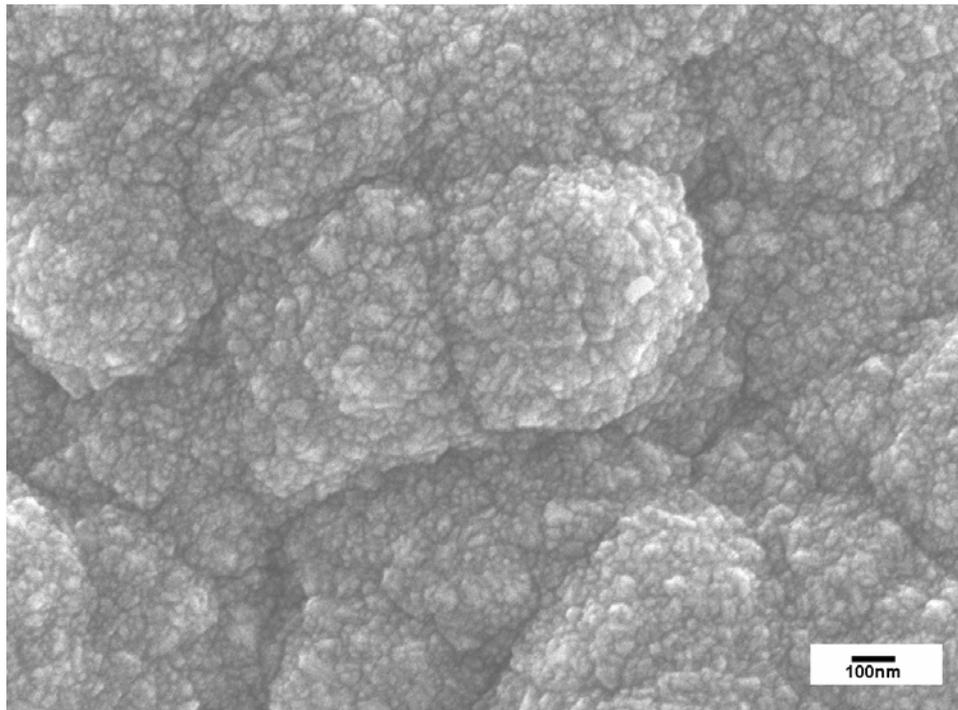
A microscopia eletrônica de varredura foi empregada, pois esta técnica permite analisar a morfologia com grande poder de ampliação. Uma visão mais localizada da morfologia dos grãos em escala nanométrica pode ser efetuada.

Análise da amostra A

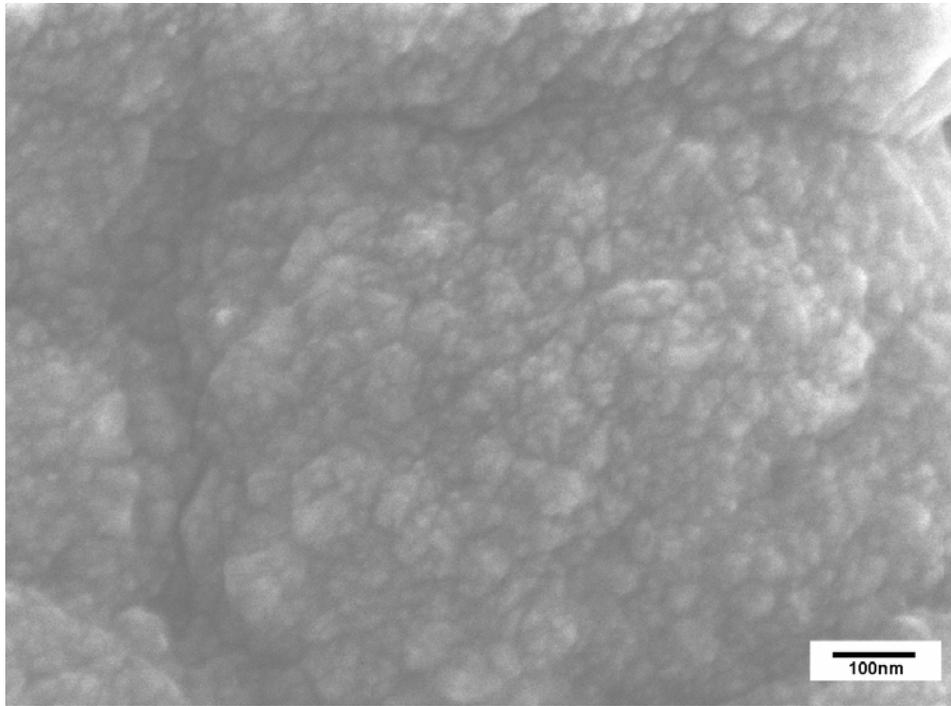
A seguir apresentamos as imagens da amostra A, de diamante nanocristalino dopado com boro durante o crescimento, em diferentes ampliações. A temperatura de crescimento no verso do substrato foi de aproximadamente 490°C. O fluxo de hidrogênio foi de 40 bolhas/min para amostra A e tempo de deposição igual a 7h.



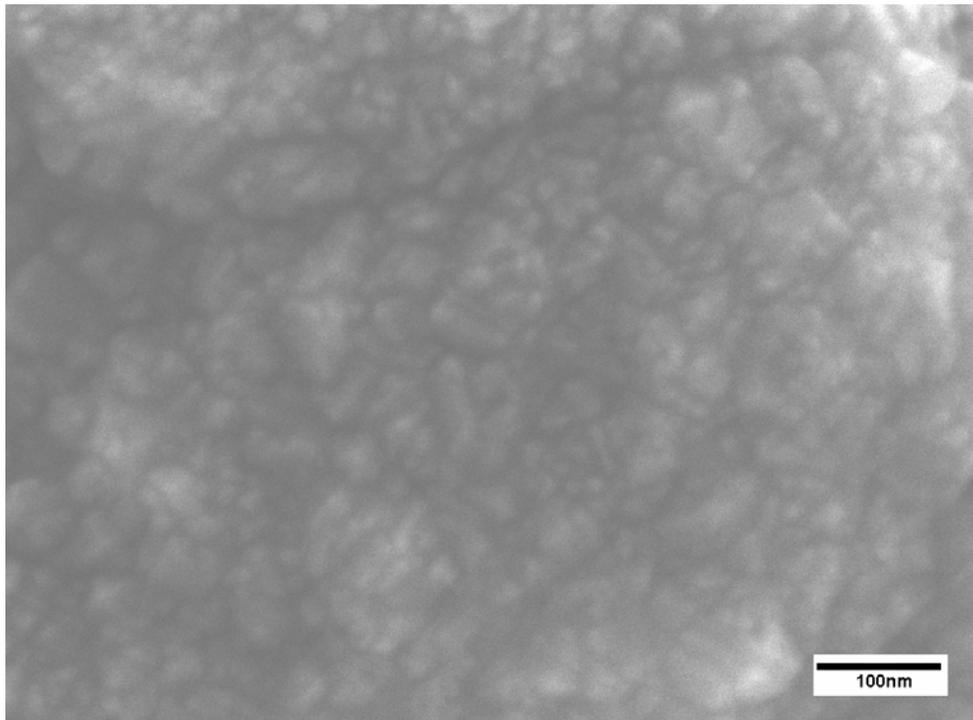
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV-4(a-d). Imagens da amostra A, obtidas por FESEM, de diamante nanocristalino dopado com boro: ampliações de (a) 10.000x, (b) 50.000x, (c) 100.000x, (d) 150.000x .

A Figura IV-4(a-d) mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de Emissão por Campo (FESEM) da amostra A, de diamante nanocristalino dopado com boro, em diferentes ampliações.

A morfologia observada na figura IV(a) é de agregados de forma característica arredondada menor do que 1 μm , formando um filme contínuo, mas com algumas rupturas. A imagem da figura (b) mostra que agregados semelhantes são formados por uma coalescência aparentemente aleatória de grãos nanocristalinos. Grãos de 10 a 50 nm podem ser identificados.

4.3.2 Espectroscopia Raman

Realizamos a espectroscopia Raman para as amostras estudadas, a fim de determinar a qualidade dos filmes de diamante nanocristalino dopados com boro.

A figura IV-4 mostra o espectro Raman obtido com laser de Ar de comprimento de onda de 514 nm. Este espectro é característico de filme de diamante nanocristalino de alta qualidade. O espectro apresenta picos em 1140 cm^{-1} , 1333 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} , os quais são esperados para diamante nanocristalino. O pico em aproximadamente 1333 cm^{-1} correspondente à ligação característica C-C sp^3 , perto do valor padrão do diamante natural (1332 cm^{-1}) [11]. Os picos em 1350 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} correspondem às bandas D e G do carbono desordenado.

O pico em 1140 cm^{-1} é freqüentemente usado como indicador de diamante nanocristalino de alta qualidade [12-13].

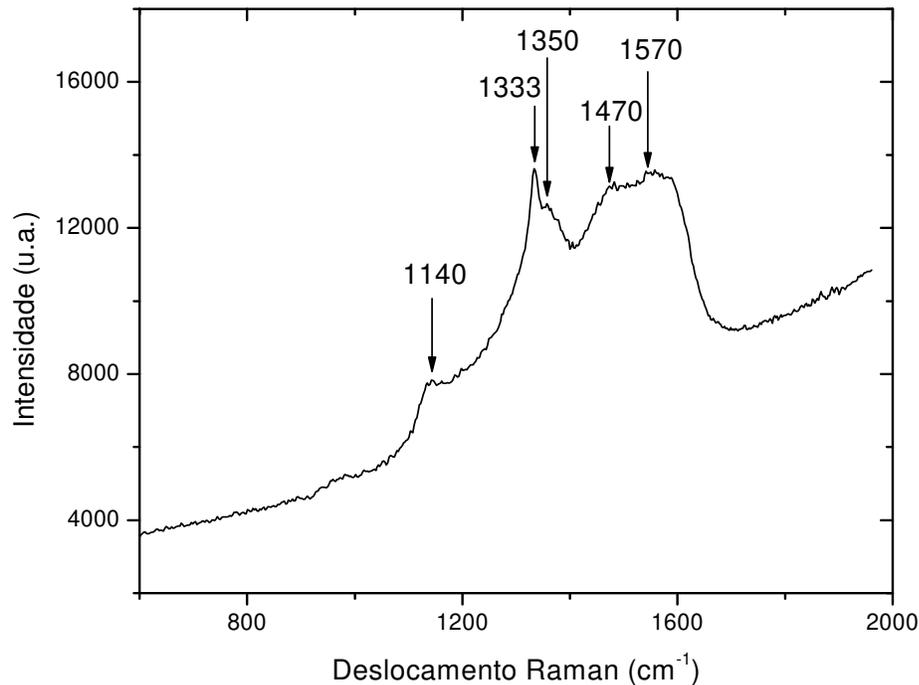


Figura IV-5. Espectro Raman de filme de diamante nanocristalino dopado com boro. Para excitação foi usado laser de Ar com comprimento de onda de 514.5 nm.

4.3.3. Medidas de emissão de elétrons por campo elétrico

Resultados de emissão eletrônica de diamante nanocristalino dopado com boro estão apresentados nas figuras IV-6,7,8. A figura IV-6 mostra a densidade de corrente de emissão versus campo elétrico (J-E) para uma distância fixa catodo-anodo de 980 μm . A figura IV-6 mostra a emissão de corrente (I) versus tensão (V) do gráfico de Fowler-Nordheim. A figura IV-7 apresenta a tensão limiar típica (V_{th}) versus a distância necessária para produzir uma densidade de corrente limiar de aproximadamente 120 nAcm^{-2} . O gráfico Fowler-Nordheim é linear, indicando que não há saturação de corrente de emissão nos maiores campos aplicados. O campo limiar típico (E_{th}) pode ser estimado do gráfico J-E (figura IV-6) ou do coeficiente angular da tensão limiar (V_{th}) versus a distância catodo-anodo figura IV-7. Os menores campos obtidos para as amostras foram de 1.6 – 2.4 $\text{V}/\mu\text{m}$.

Na figura IV-6 pode-se identificar o momento em que começa a emissão, que está na faixa de 1,6-1,8 V/ μm .

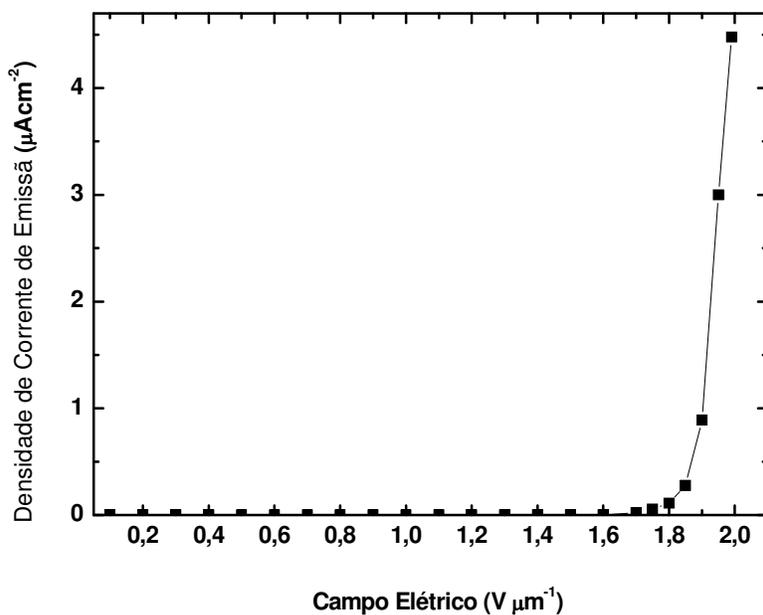


Figura IV-6. Densidade de corrente de emissão de campo (J) x campo elétrico, obtida de diamante nanocristalino dopado com boro.

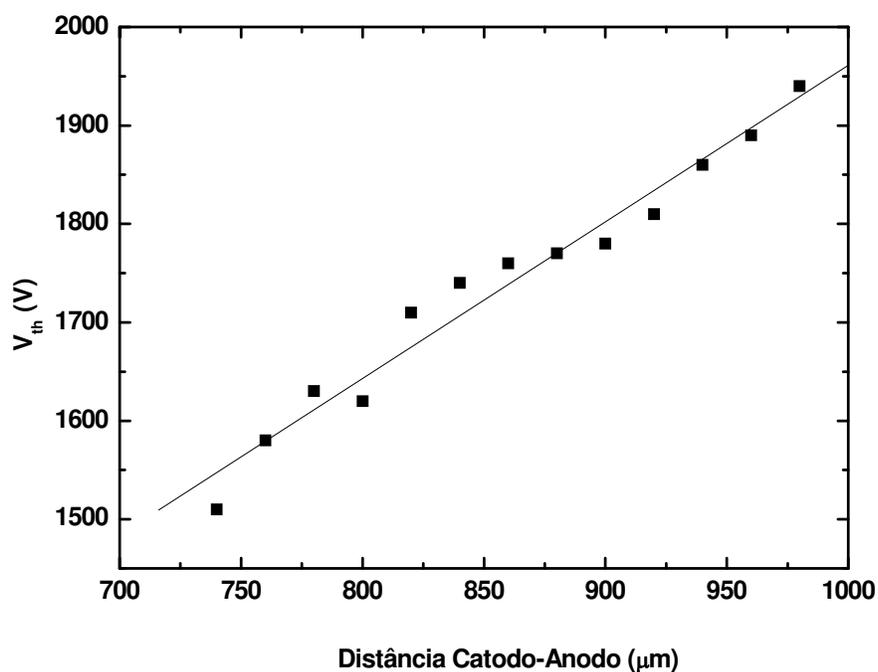


Figura IV-7. Tensão limiar (V_{th}) x distância catodo-anodo necessária para produzir uma densidade de corrente limiar de aproximadamente 120 nAcm^{-2} de diamante nanocristalino dopado com boro.

Para verificar que o material emissor em consideração pode ser descrito pelo modelo de FN, vê-se que a curva apresentada na figura IV-8 tende a aproximar de uma reta, assim constatando coerência quanto à aplicação deste modelo.

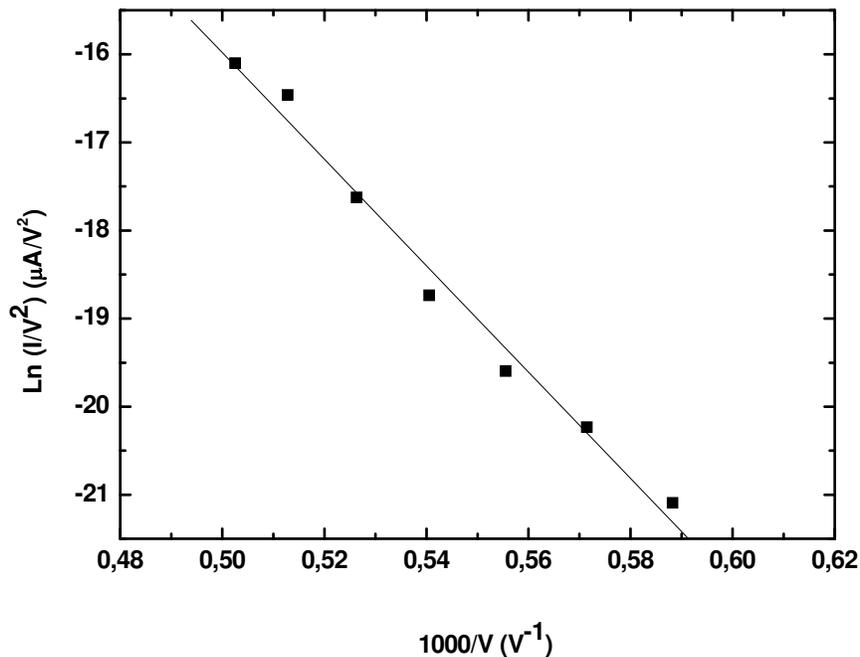


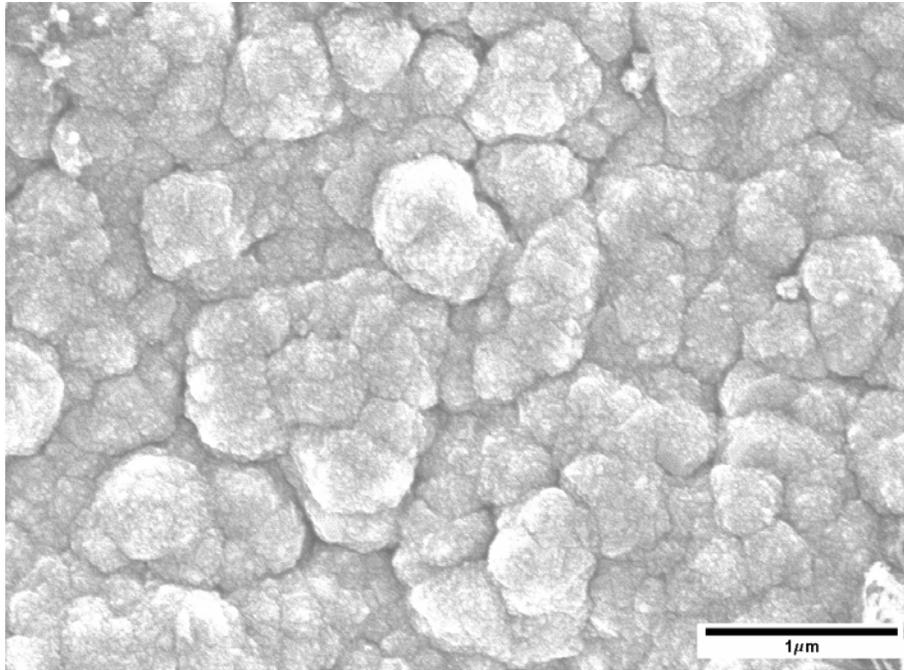
Figura IV-8. Corrente de emissão (I) do gráfico Fowler-Nordheim x tensão (V) apresentada por diamante nanocristalino dopado com boro.

Análise da amostra B

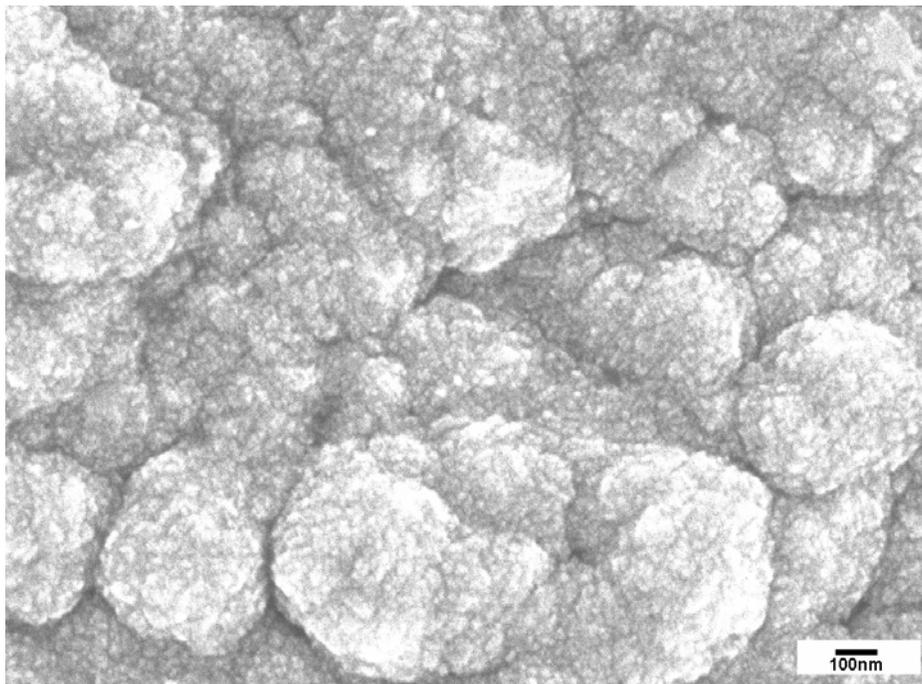
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo

A Figura IV-9 mostra imagens típicas de Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo de uma amostra de diamante nanocristalino dopado com boro em diferentes ampliações. Para esta amostra a temperatura na parte inferior do substrato e o

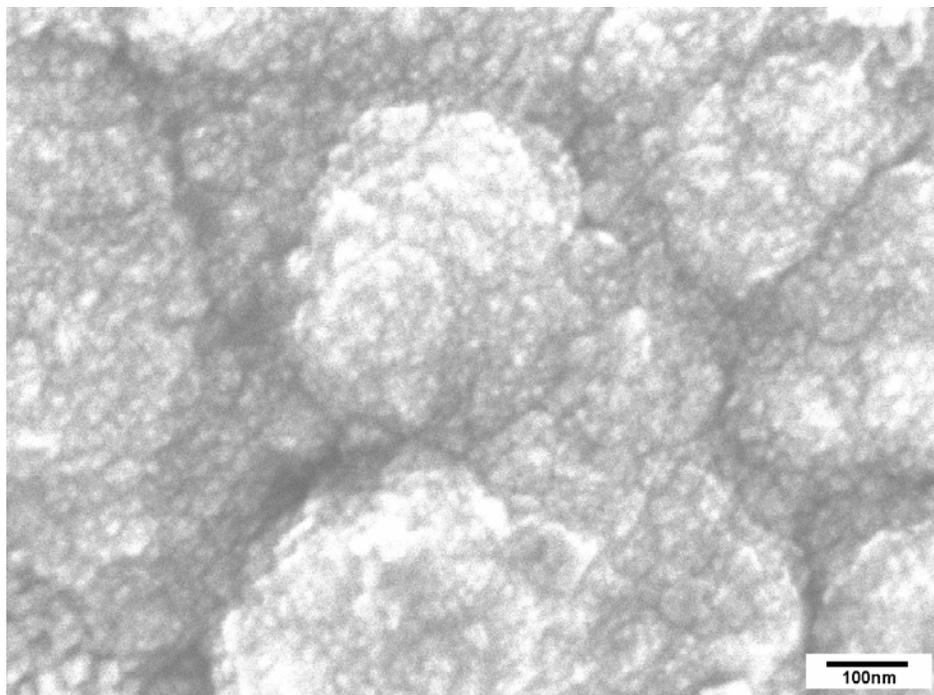
tempo de deposição foram mantidos iguais aos da amostra A, enquanto o fluxo de hidrogênio no borbulhador foi de 70 bolhas por minuto (75% maior do que na amostra A).



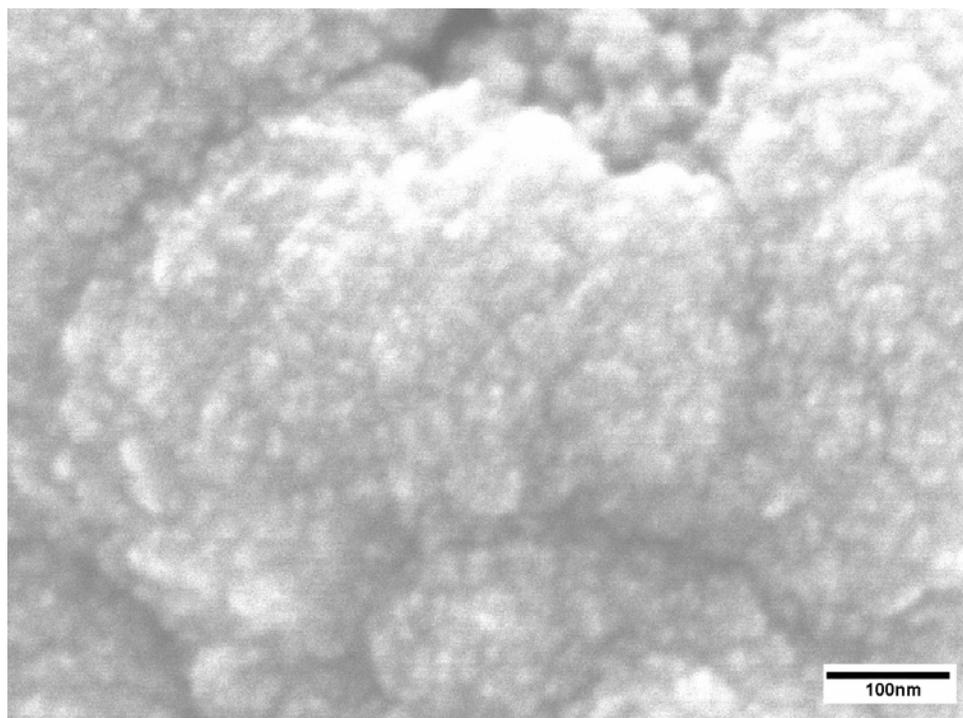
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV-9(a-d). Imagens obtidas por FESEM de uma amostra de diamante nanocristalino dopado com boro com ampliações de (a) 25.000x, (b) 50.000x, (c) 100.000x, (d)150.000x .

O aspecto geral da morfologia é do “tipo couve-flor” mostrando, bem definidamente, que as estruturas maiores são constituídas por grãos com dimensões em torno de uma ou duas dezenas de nanômetros.

4.3.5. Espectroscopia Raman

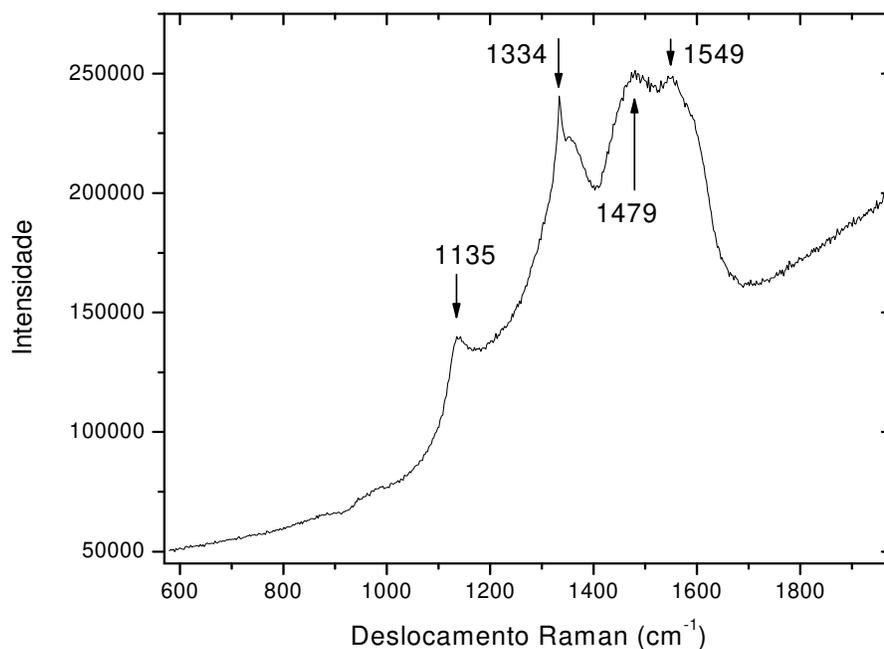


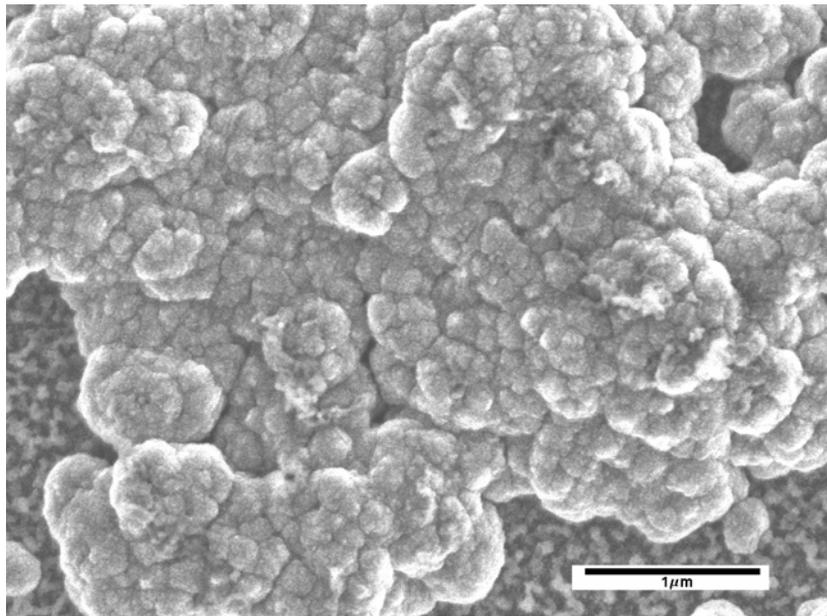
Figura IV-10. Espectro típico de Raman de filmes de diamante nanocristalino dopado com boro, usando para excitação um laser de Ar no comprimento de onda de 514,5 nm.

A figura IV-8 apresenta o espectro Raman obtido com laser de comprimento de onda de 514,5 nm, como citado anteriormente (figura IV-5); este espectro possui picos em 1135 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1479 cm^{-1} e 1549 cm^{-1} , os quais são esperados para diamante nanocristalino.

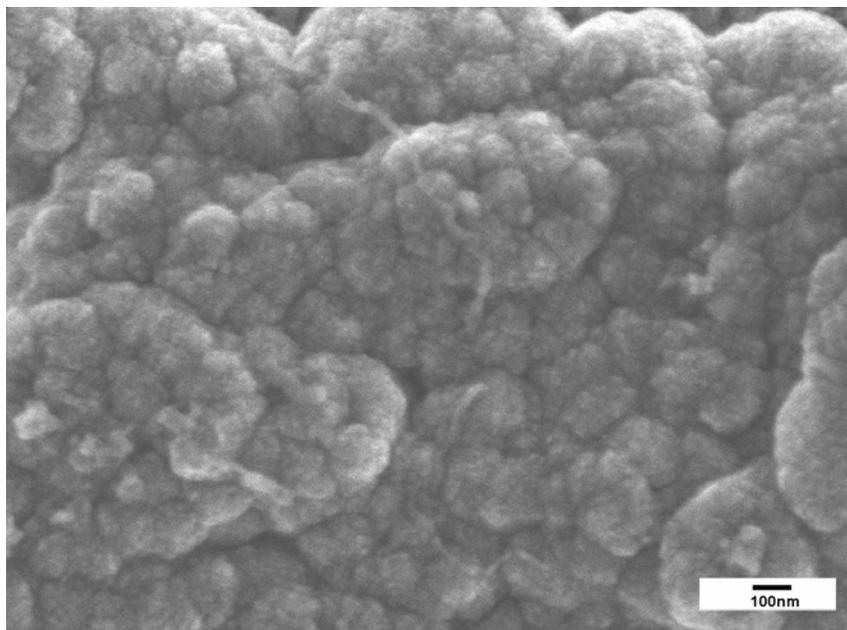
Análise da amostra C

4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo

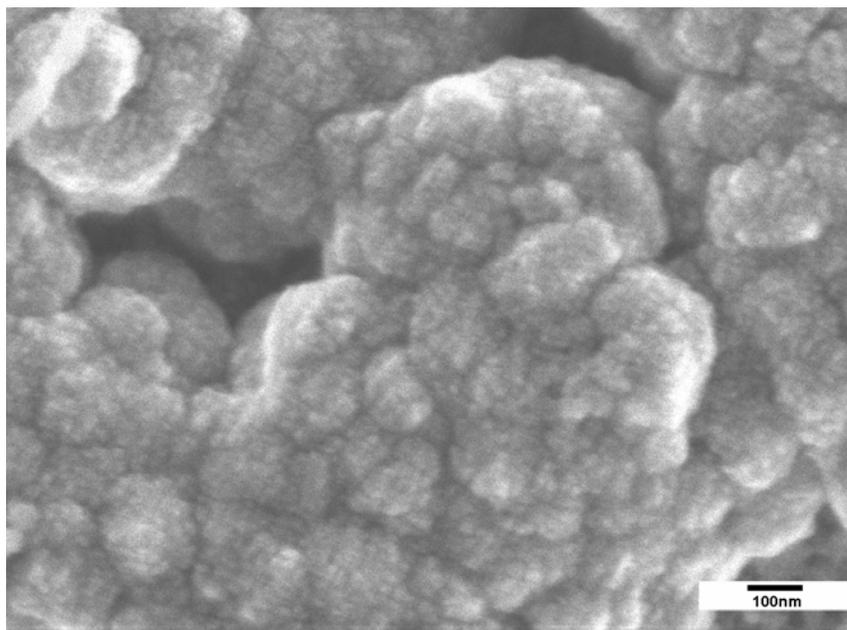
A Figura IV-11 mostra imagens típicas de Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão por Campo (FESEM) de uma amostra diamante nanocristalino dopado com boro em diferentes ampliações. Para esta amostra, C, a temperatura do substrato e o tempo de deposição foram mantidos com os mesmos valores que nas amostras A e B, enquanto o fluxo de hidrogênio no borbulhador foi de 80 bolhas por minuto, ou seja, 100% maior do que na amostra A.



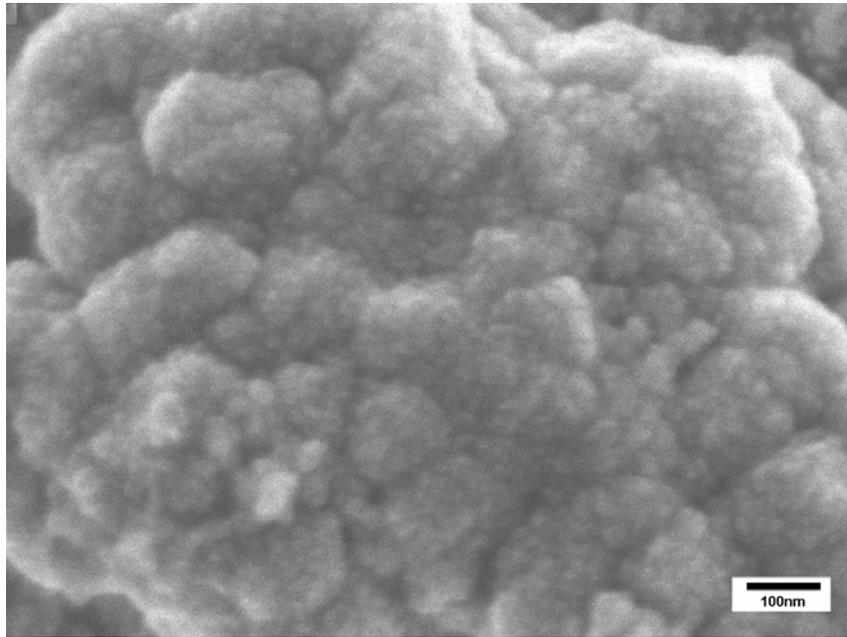
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV-11(a-d). Imagens obtidas por FESEM de uma amostra de diamante nanocristalino dopado com boro com ampliações de (a) 25.000x, (b) 50.000x, (c) 75.000x, (d) 100.000x

4.3.7 Espectroscopia Raman

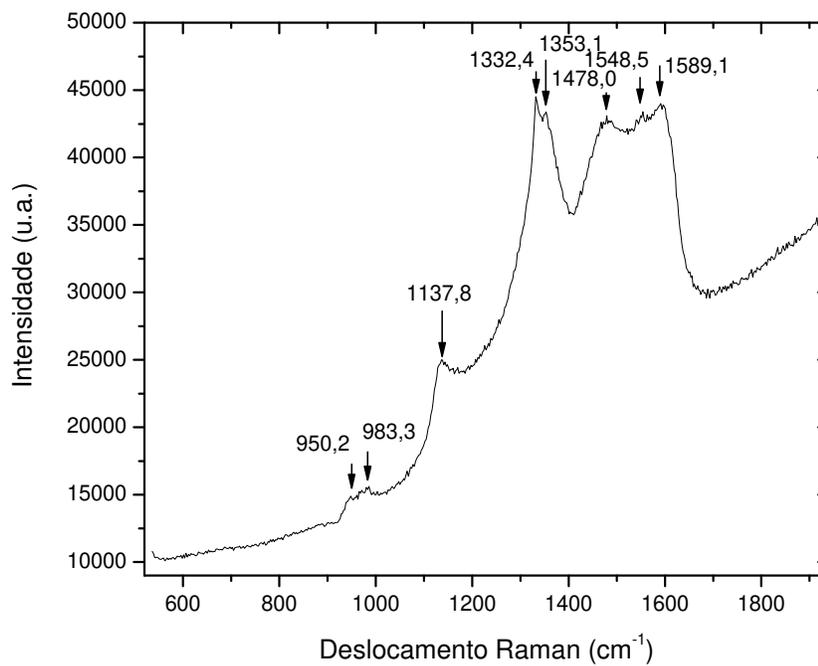


Figura IV-12. Espectro Raman típico do filme de diamante nanocristalino, dopado com boro, da amostra C, usando o laser de Ar com comprimento de onda de 514,5 nm.

Alguns novos picos surgiram nesse espectro. Segundo *Huang et al* [14], um pico por volta de 950 cm^{-1} , é um pico de segunda ordem do substrato de silício. Os picos centrados em $(1345 - 1355\text{ cm}^{-1})$ e $(1574 - 1590\text{ cm}^{-1})$ podem estar relacionados a formação de estruturas de DLC (Carbono tipo diamante) [15-16].

Análise da amostra D

4.3.8. Medidas de emissão de elétrons por campo elétrico

Os resultados da amostra D, aqui apresentados, são de diamante nanocristalino sem dopagem. Podemos ver pela figura IV-13 que a emissão eletrônica começa na faixa de $6,0 - 7,0\text{ V}/\mu\text{m}$.

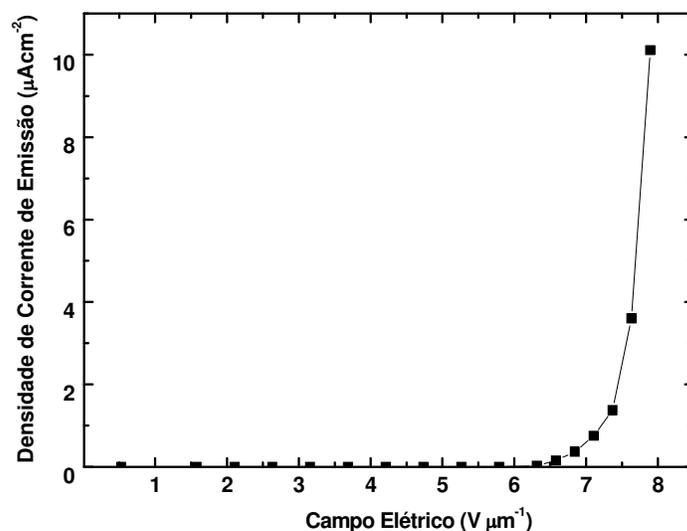


Figura IV-13. Densidade de corrente de emissão de campo (J) x campo elétrico, obtida de diamante nanocristalino sem boro.

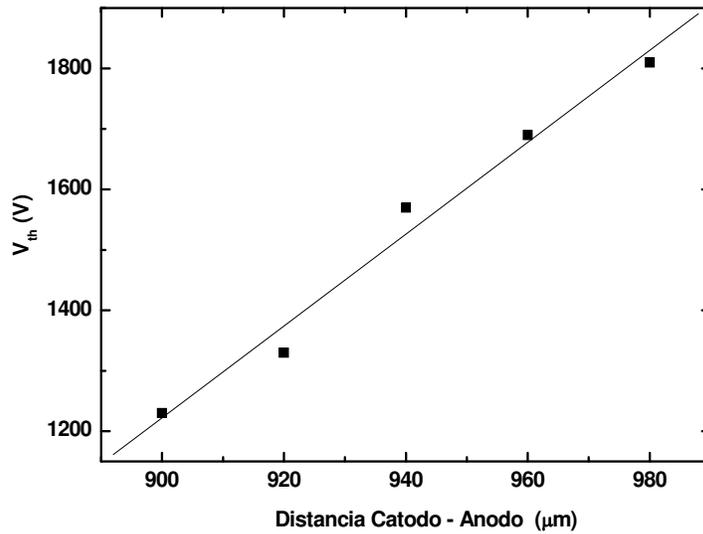


Figura IV-14. Tensão limiar (V_{th}) x distância catodo-anodo necessária para produzir uma densidade de corrente limiar de aproximadamente $0,41 \mu\text{Acm}^{-2}$ de diamante nanocristalino sem dopagem com boro.

Semelhantemente às amostras A, B e C a curva característica da amostra D, apresentada na figura IV-15, tende a uma reta, o que é coerente com o modelo de FN utilizado.

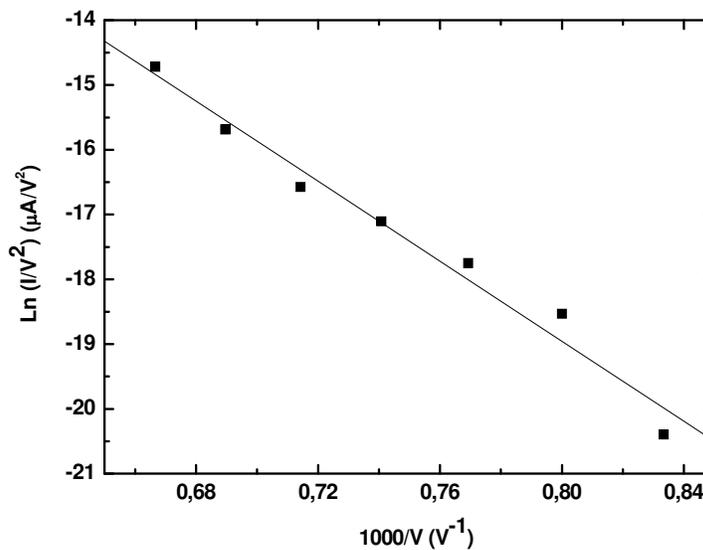


Figura IV-15. Corrente de emissão (I) do gráfico Fowler-Nordheim x tensão (V) apresentada por diamante nanocristalino sem dopagem com boro.

Para esta amostra o campo elétrico para emissão de elétrons ficou na faixa de 6,0 a 7,0 V/ μm . Comparando-se com as amostras de diamantes nanocristalino dopado com boro, (amostras A, B e C) que apresentaram emissão na faixa de 1.6 – 2.4 V/ μm , constata-se que a amostra sem boro requer um campo elétrico aproximadamente três vezes maior para ocorrer emissão do que as amostras crescidas com boro.

IV.3 Referências

- [1] Alexenko, A. E. and B. V. Spitsyn, *Diamond and Related Materials*, 1, (1992),705.
- [2] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, *Quantum photoyield of diamond (111) - A stable negative-affinity emitter*, *Phys. Rev. B*, 20, (1979), 624.
- [3] C.Bandis and B.B. Pate, *Simultaneous field emission an photoemission from diamond*, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996), 366.
- [4] Spear, H. E., Dismukes, J. P., *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, John Wiley & Sons, (1994).
- [5] R.C.M. Barros, E.J. Corat, N.G. Ferreira, T. M. Souza, V. J. Trava- Airoldi, N. F. Leite and , N.F. Leite and K. Iha, *Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement*, *Diam. Rel. Mater.* 5 (1996) 1323.
- [6] C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. Lake, M. E. Kordesch, *Cold Field Emission from CVD Diamond Films Observed in Emission Electron Microscopy*, *Electron. Lett.* 27 (1991) 1459.

- [7] S. G. Wang, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, Q. Wang, D. J. Yang, Q. Zhou, Q. F. Huang, Preparation and electron field emission properties of nano-diamond films, *Mat. Lett.* 56 (2002) 948.
- [8] S. G. Wang, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, Q. Zhou, Q. Wang, D. J. Yang, J. Q. Li, S. Z. Shanyong, Electron field emission enhancement effects of nano-diamond films, *Surf. Coat. Tech.* 167 (2003) 143
- [9] M. V. Amorim, Desenvolvimento experimental de uma câmara para medida de emissão de elétrons por cátodos frios, Tese de mestrado, Univ. Est. Campinas, FEEC, DSIF (2005)
- [10] R. F. Iannini, Projeto e construção de um medidor de corrente de elétrons emitidos no vácuo por campo elétrico para caracterização de catodos frios constituídos por nanotubos ou nanoestruturas, Tese de mestrado, Univ. Est. Campinas, FEEC, DSIF (2005)
- [11] V. Baranauskas, A. Peled, V. J. Trava-Airold, C.A.S. Lima, I. Doi and E.J. Corat, *Appl. Surf. Sci.* 79/80, (1994) 129.
- [12] Nemanich, R. J.; Glass, J. T.; Lucovsky, G.; Shroder, R. E. *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, (1988),1783.
- [13] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev.*, B 63 (2001) 121405R.
- [14] S.M. Huang, Z. Sun, Y.F.Lu, M.H.Hong, *Appl. Phys.*, A 74 (2002) 519.
- [15] R.J. Nemanich and S.A. Solin, *Phys. Rev B* 20 (1979) 392.
- [16] M. Yoshikawa, G. katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura , *Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy*, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2608.

Capítulo V

Conclusão

Nanocristais de diamante podem ser obtidos na forma de filmes sólidos pelo processo de Deposição Química a partir da Fase Vapor assistida por Filamento Quente. O reator normalmente otimizado para o crescimento de filmes de diamante microcristalino pode ser desbalanceado com um gás tampão como o argônio para incremento da re-nucleação e conseqüente diminuição dos grãos em crescimento. As condições para o crescimento dos nanodiamantes são bastante críticas pois uma re-nucleação intensa pode levar a completa amorfização da amostra. A adição de íons de boro durante o crescimento também pode agir como sítios de nucleações não diamantíferas. Dentro das condições de processo descritas nesta tese puderam ser obtidos grãos com dimensões na faixa de 10 a 100 nm. A micro-espectroscopia Raman confirmou a presença de ligações diamantíferas e sinais compatíveis com a resposta de nanodiamantes. Os campos elétricos para emissão de elétrons nas amostras com dopagem de boro ficaram na faixa de 1,6 a 2,4 V/ μm . Para a amostra de diamante nanocristalino sem dopagem com boro ficou na faixa de 6,0 a 7,0 V/ μm . Pouco se sabe sobre a estrutura intergranular dos filmes de nanodiamante. Qual é sua condutividade elétrica, o hidrogênio participa das ligações ou não, e o boro? Os campos elétricos de emissão obtidos têm bons valores para importantes aplicações práticas. Mas estes bons valores são devidos a dopagem dos grãos com boro ou a melhora da condutividade intergranular? As respostas às perguntas deste parágrafo são nossas sugestões para futuros trabalhos.