OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE MICROCRISTALINO DOPADO COM BORODEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATOS DE TITÂNIO PURO

Fernanda Lanzoni Migliorini
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil
flanzoni@las.inpe.br

Neila de Almeida Braga
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil
neila@las.inpe.br

Maurício Ribeiro Baldan
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil
baldan@las.inpe.br

Neidênei Gomes Ferreira
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil
neidenei@las.inpe.br

Resumo: *Foi realizado um estudo das propriedades morfológicas e estruturais de filmes de diamante dopados com boro, com diferentes níveis de dopagem, crescidos sobre substratos de Titânio (Ti). Os filmes foram depositados pela técnica da deposição química a partir da fase de vapor utilizando um reator de filamento quente. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman. Estas análises em conjunto evidenciaram a formação de filmes morfologicamente homogêneos, bem aderidos à superfície do Ti e caracterizados pelo controle da dopagem.*

Introdução

Filmes de diamante microcristalino ("Microcryatalline Diamond"– MCD), têm sido estudados como um novo material de potencial tecnológico, devido às suas propriedades únicas, como por exemplo, dureza mecânica, inércia química, condutividade elétrica e térmica, IR-transparência, e alta biocompatibilidade [1,2]. Como o diamante, o Titânio (Ti) tem sido estudado ao longo das últimas seis décadas como um material atrativo para aplicações estruturais e biomédicas. Devido suas excelentes propriedades físico-químicas, este material tem baixa massa específica, é dúctil e possui excelente resistência à corrosão, além de ser um material economicamente viável [3]. Assim, recobrindo-se o Ti com materiais como filmes de MCD pode-se melhorar estas propriedades e aumentar as suas aplicações nas áreas industrial, aeroespacial, biológica e eletroquímica.

A técnica mais utilizada para o crescimento de filmes de diamante sobre substratos de titânio é a deposição química a partir da fase de vapor ("Chemical Vapour Deposition"– CVD). O processo de crescimento de diamante (CVD) consiste na formação de hidrogênio atômico e radicais de hidrocarbonetos dentro de um reator em uma condição de não equilíbrio termodinâmico. Os átomos de carbono dos hidrocarbonetos assim produzidos incorporam-se à superfície metálica proporcionando o crescimento da rede cristalina do diamante [4,5]. As condições e mecanismos de

deposição do diamante sobre substratos de titânio representam um campo de estudos somente explorado nas últimas duas décadas e, portanto, ainda não saturado.

Uma possibilidade de aplicação dos filmes de diamante em substratos de Ti é a utilização destes como materiais eletródicos. Através do processo de dopagem, por exemplo, com boro ("Boron Doped Diamond"– BDD), pode-se dizer que este material funciona como um aceitador de elétrons, tornando o material com características de semicondutor a semi-metálico. A dopagem com boro tem alcançado bons resultados para aplicações como sensores, tanto em eletrônica do estado sólido como em sensores semicondutores eletroquímicos.

O estudo do controle da dopagem de filmes MCD tem sido realizado com a finalidade de desenvolver eletrodos semicondutores para serem utilizados em processos eletroquímicos. O controle da dopagem é um aspecto importante do trabalho, uma vez que permite a obtenção e o estudo dos filmes para se obter um eletrodo com um nível de dopagem ideal [6]. Neste contexto, são apresentados os resultados de filmes de diamante BDD altamente dopados, com densidade de portadores entre 10^{20} a 10^{21} átomos/cm^3. São discutidas as características morfológicas e estruturais dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X, bem como sua qualidade por espectroscopia de espalhamento Raman.

Parte experimental

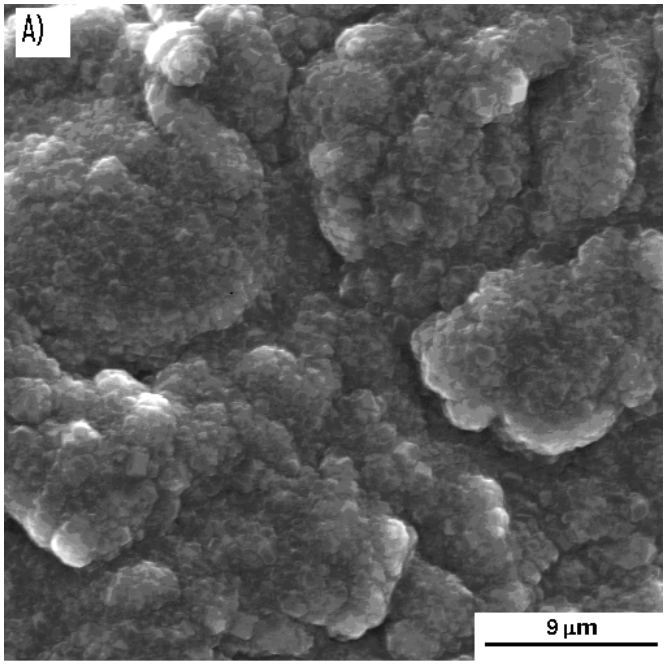
Os substratos utilizados neste trabalho consistem em chapas de Ti nas dimensões 2,5 x 2,5 cm. Os filmes de diamante foram crescidos utilizando a técnica CVD em reator de filamento quente. As condições de crescimento utilizadas foram: temperatura de 650 °C, concentração de metano de 2 % e de H_2 98% em um fluxo total dos gases de 200 sccm. A pressão no reator foi mantida em 40 Torr para um tempo de deposição de 7 h. Para melhorar a densidade de nucleação, foi realizado, um pré-tratamento da superfície do Ti, que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade. Na seqüência, a superfície foi limpa com acetona em banho de ultrassom e preparada para o crescimento por semeadura com pó de diamante (0,25 μm) suspenso em hexano. A distância entre o filamento e o substrato foi mantida em 5 mm. Através do termopar que toca a superfície do substrato foi possível medir a temperatura durante todo o crescimento. A variação da dopagem foi realizada pelo controle no fluxo de entrada, no reator, de uma solução de B_2O_3 dissolvido em metanol (30000 ppm), variando-se este fluxo em 100, 120 e 140 sccm que corresponde a uma densidade de portadores entre 10^{20} a 10^{21} átomos/cm^3. Para estudar a morfologia dos filmes foram realizadas análises por MEV em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310. A qualidade do filme foi observada em espectros Raman, registrados por um microscópio Renishaw 2000 trabalhando com um laser de argônio (514,5 nm). Através da difração de raios X foi possível observar as fases do diamante e do Ti.

Resultados e Discussões

O estudo da morfologia dos filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem foi realizado através da análise de micrografias obtidas via MEV. As imagens são apresentadas na Figura 1 e referem-se aos filmes BDD com as seguintes dopagens: Figura 1: A) 100 sccm, B) 120 sccm e C) 140 sccm. É importante ressaltar que para todas as amostras crescidas, verifica-se uma cobertura

total e homogênea do filme BDD ao longo de toda a amostra. O crescimento de diamante sobre substratos de Ti apresenta problemas relacionados com a diferença entre o coeficiente de expansão térmica destes dois materiais (Ti e diamante) e outros ainda, relacionados com a formação de fases intermediárias como o hidreto de titânio. Estes fatores em conjunto, fragilizam as amostras e são responsáveis pela formação de rachaduras e delaminações nos filmes de diamante [7]. Desta maneira o crescimento de diamante sobre substratos de Ti é, em si, um desafio, o qual se torna maior ainda em se tratando do crescimento de diamante em grandes áreas. Neste caso, os parâmetros experimentais devem ser bem estabelecidos a fim de propiciar uma taxa de nucleação e crescimento de diamante uniformes ao longo de toda a extensão da amostra. Neste trabalho, estes parâmetros foram extensamente estudados de forma que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos sem a presença de delaminações ou rachaduras conforme verificado nas imagens da Figura 1.

Outro aspecto a ser evidenciado na morfologia dos filmes BDD obtidos neste trabalho, é o fato destes filmes mostrarem uma pequena variação na morfologia superficial com o aumento do nível de dopagem pela diminuição do tamanho dos grãos. Este comportamento corrobora com os resultados observados por outros pesquisadores apresentados na literatura para filmes BDD depositados sobre substratos de silício. [8,9]. Não existem estudos na literatura corrente que explorem o crescimento de diamante dopado com boro com variação do nível de dopagem.



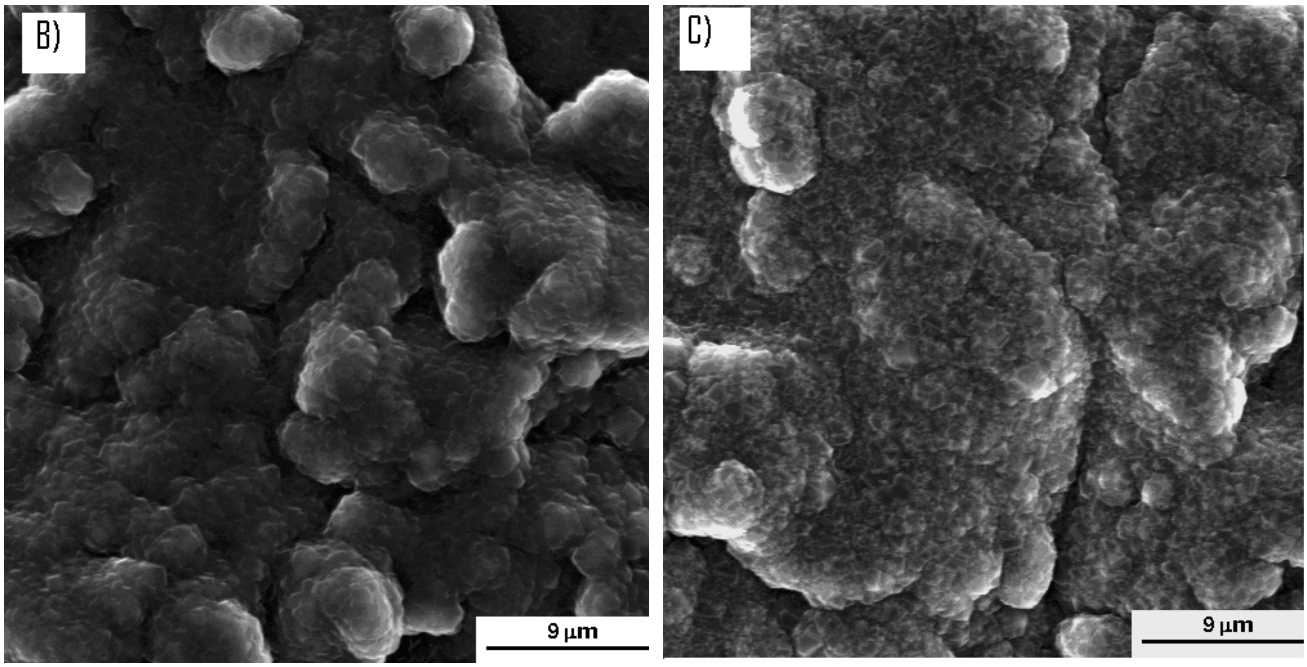


Figura 1: Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com diferentes níveis de dopagem: A) 100 sccm, B) 120 sccm, c) 140 sccm.

Os espectros de espalhamento Raman, para filmes de diamante com diferentes níveis de dopagem obtidos neste trabalho estão apresentados na Figura 2. Os resultados mostram a presença da linha característica do diamante em 1332 cm^{-1}. Foi observado também, que a partir de concentração mais elevadas de dopagem surge uma banda em 1200 cm^{-1}, que é devido à presença de uma concentração muito alta de boro na rede cristalina do diamante [8,10], a banda em torno de 1500 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações do tipo sp^2. Além das bandas já citadas, foi observado o aparecimento de uma banda em torno de 500 cm^{-1}, devido aos modos de vibração de pares de boro, o que pode causar alguma distorção na rede do diamante [11].

O espectro Raman de segunda ordem é em geral similar a densidade de estados vibracionais, com a freqüência dobrada, e no caso do diamante tem o pico mais intenso por volta de 2500 cm^{-1}, que é aproximadamente o dobro da posição do máximo da banda em 1200 cm^{-1}.

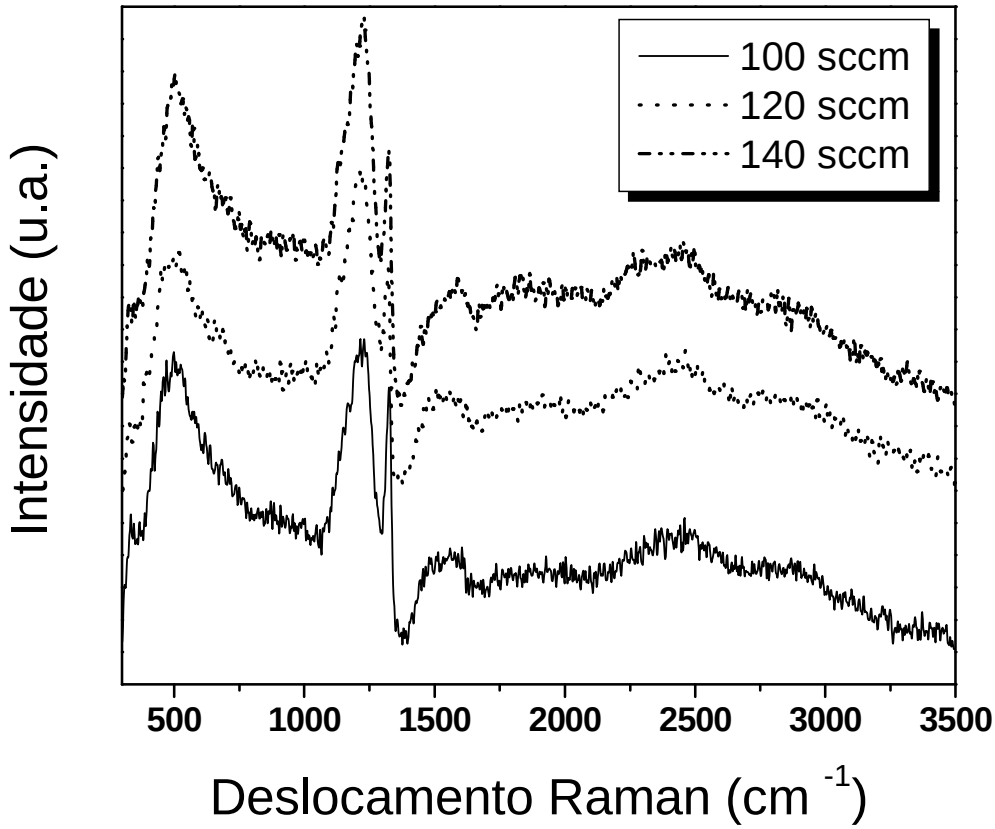


Figura 2: Espectros de espalhamento Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio em diferentes níveis de dopagem.

Os difratogramas de raios X obtidos neste trabalho foram coletados num ângulo de incidência de 1º ao longo da faixa de 30° a 100°. Estes difratogramas estão apresentados na Figura 3 para os filmes MCD com diferentes níveis de dopagem. Podem-se observar claramente os picos em 2θ correspondente a 44° e 75,5° das difrações dos raios X pelos planos cristalográficos (111) e (220) respectivamente da fase de carbono diamante, confirmando a presença de cristalinidade deste material [7]. Foi observado também a formação da fase TiC, relacionada aos picos (111), (200) e (220).

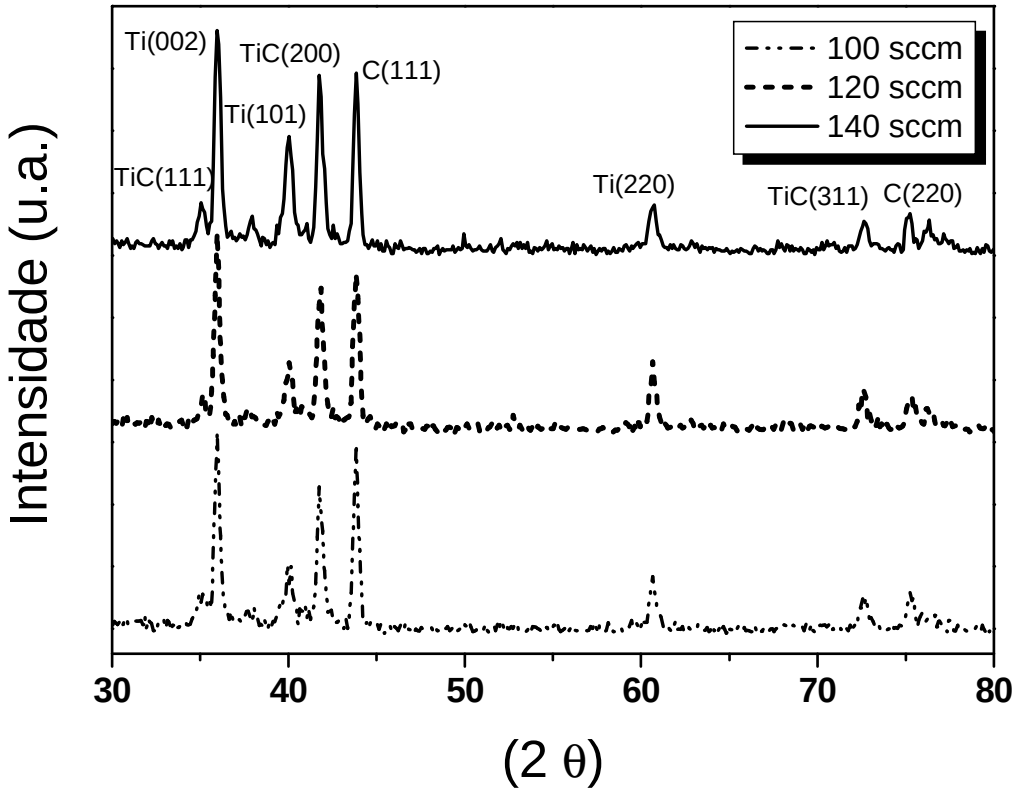


Figura 3: Espectros de raios X dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio em diferentes níveis de dopagem.

Conclusões

Mesmo com todos os desafios existentes para o crescimento em substratos de Ti e em grande área foram obtidos filmes de diamante bem aderidos, sem a presença de rachaduras ou delaminações. Através das análises de MEV, foi possível realizar um estudo sobre a morfologia, observando a formação de um filme policristalino com cristais bem facetados. As propriedades estruturais foram confirmadas através das análises de Raman, mostrando a dopagem do material, e de raios X, confirmando a orientação preferencial do diamante (111). Outra importante contribuição deste trabalho foi à produção de diamante depositado sobre substratos de titânio obtidos pela dopagem dos filmes com boro com controle da dopagem, o que motiva a sugestão do uso destes como materiais eletródicos.

Referências

[1] E.C. Almeida, A.F. Azevedo, M.R. Baldan, N.A. Braga, J.M. Rosolen, N.G. Ferreira, Chem. Phys. Lett. 438 (2007) 47.
[2] C.S. Abreu, M. Amaral, F.J. Oliveira, A.J.S. Fernandes, J.R. Gomes, R.F. Silva, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) 2024.
[3] G. Ryan, A. Pandit, D.P. Apatsidis, Biomaterials 27 (2006) 2651.

[4] P.W. MAY, Yu.A. MANKELEVICH. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and Modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size. Journal of Applied Physics, v. 101, n. 053115, p. 1-9, Mar. 2007.
[5] R.F. DAVIS. Diamond films and coatings: development, properties and applications. USA: Noyes Publications, 1993, 422 p.
[6] N.G. Ferreira. L.L.G. Silva, E.J. Corat,V.J. Trava-Airoldi, Diamond and Related Materials: Kinetics Study of Diamond Electrodes at Different Levels of Boron Doping as a Quasi- Reversible Systems.
[7] N.A. Braga,C.A.A. Cairo, E.C. Almeida, M.R. Baldan, N.G. Ferreira. Diamond e Related Materials: From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous purê titanium, 17 (2008) 1891-1896.
[8] R.J. Zhang, S.T. Lee, Y.W. Lam. Diamond Related Materials: Characterization of heavily boron-doped diamond films, 5, 1288 (1996).
[9] A.F. Azevedo, R.C. Mendes de Barros, S.H.P. Serrano, N.G. Ferreira. Surface & Coatings Technology: SEM and Raman analysis of boron-doped diamond coating on spherical textured substrates, 200 (2006) 5973-5977.
[10] L.L.G. Silva, N.G. Ferreira, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, K.Iha, Proceedings 196th Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu – Hawaii, October 17-22, Diamond VI – Page 518 (1999).
[11] P.W.May, W.J. Ludlow, M. Hannaway, P.J. Heard, J.A. Smith, K.N. Rosser. Diamond and Related Materials: Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, facetted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films, 17 (2008) 105-117.